

Facilitando a Compreensão da Segunda Lei da Termodinâmica

Towards Better Understanding of the Second Law of Thermodynamics

P.M.C. de Oliveira e K. Dechoum

Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Av. Litorânea s/n 24210-340, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil

Recebido em 24 de junho, 2003. Aceito em 10 de outubro, 2003.

A idéia central desse artigo é chamar a atenção para o uso do diagrama $T \times S$ na descrição das máquinas térmicas reversíveis. Este diagrama mostra-se extremamente adequado e eficaz no ensino da segunda lei da termodinâmica, segundo a formulação de Kelvin. Os pares conjugados (PV) ou (TS) são equivalentes na descrição termodinâmica dos processos reversíveis, no entanto uma escolha mostra-se mais apropriada que a outra quando se pretende salientar a universalidade dessa lei e não restringir a análise a uma substância de operação específica como é o gás ideal.

The central idea of this article is to call attention for the use of the $T \times S$ diagram in the description of reversible heat engines. This diagram is an extremely suitable and efficient way for teaching the second law of thermodynamics, following the Kelvin formulation. The conjugated pairs (PV) or (TS) are equivalent in the description of the reversible thermodynamic processes, however one choice is more appropriate than the other when one intends to point out the universality of this law and not to restrict the analysis to a specific operating substance like the ideal gas.

1 Introdução

A segunda lei da termodinâmica é uma das construções intelectuais mais intrigantes de todos os tempos. Desde suas primeiras formulações no século XIX, tem sido fonte de discussões acaloradas entre cientistas das mais variadas origens, nos mais variados ramos das ciências. Apesar de seu foco ser os sistemas macroscópicos, algumas vezes tem sido abusivamente “aplicada” até mesmo a fenômenos sociais, gerando interpretações que poderíamos classificar, no mínimo, como perigosas. No final do século XIX, décadas depois das primeiras idéias de Carnot, Boltzmann introduziu uma interpretação probabilística para a segunda lei, o que aumentou explosivamente o material disponível para a já polêmica discussão do tema. Em meados do século XX, colocou-se mais “lenha na fogueira” com o advento da teoria da informação introduzida por Shannon. Na última década, no estudo dos chamados sistemas complexos, o mesmo tema ganha mais uma vertente[1].

Do ponto de vista macroscópico, a segunda lei da termodinâmica pode ser entendida como uma lei de evolução no sentido de definir a seta do tempo. Ela define processos reversíveis que ocorrem em um universo em constante equilíbrio, e processos irreversíveis onde o universo evolui de maneira a “degradar-se”, isto é, de maneira tal que durante a evolução a energia útil disponível no universo será sempre menor que no instante anterior. Energia útil significa energia que pode ser convertida em trabalho e a medida da degradação da energia útil ou do grau de irreversibilidade do processo é feita através da variação da entropia do universo.

O termo “universo”, neste contexto, deve ser interpretado como um enorme porém finito sistema isolado, dentro do qual se encontra o sistema muito menor onde ocorrem os citados processos reversíveis ou irreversíveis.

A segunda lei da termodinâmica implica que a variação da entropia do universo após algum processo será sempre maior ou igual a zero. O caso da igualdade ocorre em processos reversíveis, que é a única situação onde a termodinâmica admite reversão temporal nos mesmos moldes que a mecânica microscópica, já que esses processos ocorrem com deslocamentos sucessivos e quase-estáticos dos estados de equilíbrio do sistema acoplado ao resto do universo de maneira a manter constante a entropia total.

Dentre as várias formulações da segunda lei da termodinâmica, todas elas equivalentes, a que discutiremos aqui será a formulada por Kelvin e que pode ser enunciada da seguinte forma: *não há nenhum processo no qual calor é extraído de uma fonte e convertido inteiramente em trabalho útil, sem nenhuma outra consequência para o resto do universo.*

O termo “sem nenhuma outra consequência” indica que o sistema deve restabelecer o estado original, ou seja, o processo deve ser reversível e portanto está se falando de processos cíclicos e a formulação de Kelvin poderia ser enunciada assim: *não há nenhuma máquina térmica operando ciclicamente capaz de remover calor de um reservatório e convertê-lo integralmente em trabalho.* Desse enunciado segue o seguinte corolário, conhecido como teorema de Carnot: *nenhuma máquina térmica que opere entre duas fontes diferentes de calor pode ter rendimento superior ao de uma*

máquina de Carnot.

Essa maneira de formular a segunda lei da termodinâmica e seu corolário esconde, muitas vezes, a profundidade de seu conteúdo e suas decorrências, devido à necessidade de se definir com precisão uma série de termos usados no seu enunciado como, por exemplo, processos, estados e reversibilidade, em cuja definição está a essência dessa formulação.

As máquinas térmicas reversíveis têm como finalidade gerar trabalho mecânico a partir de pelo menos duas fontes de calor em temperaturas diferentes. A cada ciclo de operação, uma quantidade de calor é retirada da fonte quente e parte rejeitada à fonte fria, essa última necessária para se estabelecer o ciclo. A reversão consiste na possibilidade de se usar a mesma quantidade de trabalho anteriormente gerado em uma máquina operando um ciclo revertido, um refrigerador, permitindo assim que o calor rejeitado na fonte fria retorne à fonte quente, criando-se assim uma volta ao estado original do universo.

A máquina térmica ideal é a de Carnot por estar associada, por assim dizer, a um princípio variacional, e por ser a máquina que maximiza os ganhos, ou seja, o trabalho que pode ser extraído sem alterar a entropia do universo. A máquina de Carnot tem um atributo a mais sobre qualquer outra máquina reversível por fixar um limite à rentabilidade, quer dizer, há um limite máximo por ciclo para extração de trabalho sem comprometer a reversibilidade do processo, sem degradar energia útil.

A intenção deste trabalho[2] é mostrar que o ensino da segunda lei da termodinâmica, seguindo as construções lógicas que caracterizam o seu enunciado original por Clausius e Kelvin, torna-se muito mais claro quando se usa para descrever as máquinas térmicas um diagrama $(T \times S)$, o que não substitui todas as construções baseadas no diagrama $(P \times V)$ que o estudante se depara antes da aprendizagem do conceito de entropia. Portanto, este texto sugere uma complementação à forma tradicional do ensino da segunda lei da termodinâmica.

No que segue, faremos uma breve exposição acerca da máquina de Carnot segundo os livros-texto tradicionais, limitando-nos ao caso específico do gás ideal e, em seguida, mostraremos como os resultados obtidos podem ser generalizados para qualquer substância de operação usando o diagrama da temperatura em função da entropia, ressaltando assim os aspectos universais da segunda lei da termodinâmica.

2 A máquina de Carnot

Do ponto de vista teórico, uma pergunta se coloca naturalmente: como a transformação cíclica de calor em trabalho não pode ser completa, qual seria o máximo rendimento permitido? Carnot, pioneiro no estudo deste assunto, descreveu um ciclo que define este rendimento máximo

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1)$$

em função das temperaturas absolutas T_1 da fonte quente, e T_2 da fria. O raciocínio para a definição do ciclo de Carnot é

muito simples. O primeiro passo do ciclo consiste em manter o dispositivo em *equilíbrio térmico* com a fonte quente enquanto o vapor se expande de um estado comprimido **A** até outro estado expandido **B**, e realiza trabalho mecânico. Durante todo este passo, o vapor é mantido a *mesma* temperatura T_1 da fonte que fornece calor. O equilíbrio térmico é necessário em função da máxima eficiência desejada. Caso contrário, se a temperatura do vapor fosse menor, o processo seria irreversível e comprometeria o rendimento. Portanto, no primeiro passo do ciclo de Carnot o dispositivo absorve calor da fonte quente num processo *isotérmico*.

Os outros três passos adicionais do ciclo de Carnot cumprem a função de restabelecer o estado inicial **A** do dispositivo, para que o processo possa se repetir indefinidamente. Desta forma, o vapor já expandido deve ser comprimido de volta. Obviamente, não faria sentido realizar esta volta seguindo o mesmo caminho da ida, ou seja, comprimir o vapor mantendo-o novamente em equilíbrio térmico a temperatura T_1 : a reversibilidade do processo mostra que, neste caso, teríamos que realizar sobre o vapor o mesmo trabalho que ele havia nos fornecido, e o calor recebido seria devolvido à fonte quente. Portanto, com o intuito de não gastarmos todo o trabalho já realizado neste processo de volta, mas apenas parte dele, deveremos primeiramente resfriar o vapor, *antes* de colocá-lo em contato térmico com a fonte fria. Repare que, caso o vapor ainda quente fosse diretamente colocado em contato térmico com a fonte fria, o processo de transferência de calor seria irreversível, e novamente o rendimento estaria comprometido. Melhor, então, é realizar este resfriamento do estado **B** a temperatura T_1 até o estado **C** a temperatura T_2 isolando termicamente o vapor, impedindo-o de trocar calor com o meio ambiente, num resfriamento *adiabático*.

Antes de passarmos ao próximo passo do ciclo de Carnot, cabe ainda um importante comentário sobre os anteriores. A grandeza termodinâmica fundamental para a segunda lei é a *entropia* S . Ela é definida indiretamente através de uma pequena variação

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

num processo *reversível* qualquer. Como se trata de uma variação infinitesimal, a temperatura T do sistema pode ser considerada uma só, sem variações. O calor dQ trocado entre o sistema e o meio ambiente também é infinitesimal. Caso o sistema receba calor do meio ambiente (dQ positivo), a entropia S do sistema aumenta, caso contrário, diminui. Para processos reversíveis finitos (não infinitesimais), a variação ΔS da entropia pode ser obtida pela integração da equação (2),

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} . \quad (3)$$

Esta tarefa matemática pode não ser fácil, dependendo de como varia a temperatura T ao longo do caminho de integração. Em alguns casos trata-se de um exercício trivial, como no primeiro passo do ciclo de Carnot, em que a temperatura T_1 se mantém constante e pode ser colocada em evidência na integração, cujo resultado é simplesmente o calor total Q_1 absorvido pelo vapor da fonte quente, ou

seja, o preço energético que se paga ao dispositivo para que ele nos forneça trabalho mecânico. Neste caso, da equação (3), podemos expressar este preço como

$$Q_1 = T_1 \Delta S = T_1(S_B - S_A) \quad (4)$$

em função da variação de entropia $\Delta S = S_B - S_A$ sofrida pelo vapor ao expandir-se à temperatura T_1 . Mais trivial ainda é o resultado da integração (3) no caso do segundo passo do ciclo de Carnot: simplesmente não há variação alguma da entropia do vapor, porque o calor trocado é nulo. Da mesma forma que a temperatura T_1 se mantém constante durante o primeiro passo do ciclo de Carnot, a entropia $S_C = S_B$ não varia na transformação adiabática de resfriamento desde a temperatura T_1 da fonte quente até a temperatura T_2 da fonte fria. Portanto, o segundo passo do ciclo de Carnot é uma transformação *isoentrópica*.

Após este longo comentário, passemos ao terceiro passo do ciclo de Carnot, em que o vapor comprime-se de volta desde o estado **C** até outro **D** convenientemente escolhido de forma que sua entropia coincida com o valor final (ou inicial), isto é, $S_D = S_A$. Durante toda esta compressão, o dispositivo é mantido em equilíbrio térmico à temperatura T_2 , enquanto uma quantidade de calor

$$Q_2 = T_2(S_D - S_C) = -T_2 \Delta S \quad (5)$$

passa do vapor para a fonte fria (melhor, talvez, seria usar o termo “sorvedouro” frio). Este é o calor desperdiçado, negativo do ponto de vista do vapor, cujo valor absoluto é menor do que o calor Q_1 anteriormente absorvido da fonte quente. Portanto, temos um saldo positivo

$$W = |Q_1| - |Q_2| = Q_1 + Q_2 = (T_1 - T_2) \Delta S \quad (6)$$

que corresponde ao trabalho útil que o dispositivo efetivamente nos oferece. Este terceiro passo do ciclo de Carnot restabelece a entropia inicial do sistema, numa compressão *isotérmica*.

Para completar o ciclo, falta restabelecer a temperatura inicial T_1 , e para tanto basta novamente manter o vapor em isolamento térmico de forma que ele não troque calor com o meio ambiente, mantendo constante sua entropia. O quarto e último passo do ciclo de Carnot é, portanto, um aquecimento *adiabático* ou *isoentrópico*.

Completado o ciclo, podemos fazer o balanço energético final: Pagou-se um preço calórico Q_1 definido pela equação (4), e obteve-se um trabalho líquido W determinado pela equação (6). O rendimento é a razão entre estas duas quantidades, o que se recebe dividido pelo que se paga, demonstrando a equação (1).

Mesmo tomando apenas o caso particular do gás ideal, com o intuito de simplificar os cálculos, este resultado é mostrado em geral de forma muito mais trabalhosa. O diagrama pressão versus volume, neste caso, é mostrado na figura 1, em que as curvas **AB** e **CD** são descritas por equações do tipo $pV = \text{const}$, e as outras duas **BC** e **DA** por equações do tipo $pV^\gamma = \text{const}$, onde γ é um expoente que depende do tipo de moléculas (mono, diatômica, etc) do gás, o que por si só já constitui um complicador adicional

que nada tem a ver com a segunda lei da termodinâmica. Para se obter o resultado da equação (1) ainda é necessário, primeiro, ajustar as quatro constantes para que as quatro extremidades **A**, **B**, **C** e **D** das quatro curvas coincidam. Depois, deve-se fazer as integrações das quatro curvas, isto é, determinar as áreas abaixo de cada uma delas na figura 1, que correspondem aos trabalhos mecânicos realizados pelo gás em cada passo. Finalmente, faz-se o balanço energético total do ciclo. O resultado final, caso não se cometa nenhum engano nessa série tediosa de manipulações matemáticas, é evidentemente o mesmo da equação (1).

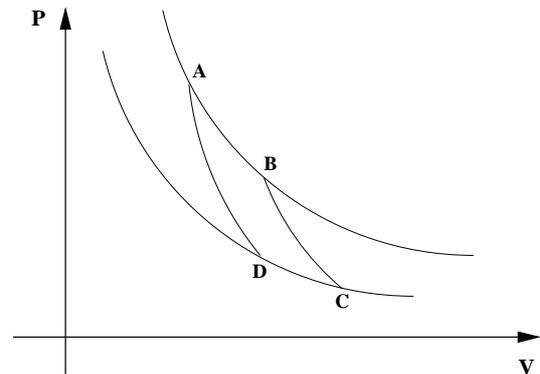


Figura 1. Representação do ciclo de Carnot no diagrama $P \times V$.

3 O diagrama $T \times S$

O mesmo ciclo pode ser representado por outros diagramas utilizando para isso duas variáveis de estado conjugadas. Em particular, a representação (TS) mostra-se adequada já que em cada etapa do ciclo de Carnot uma dessas variáveis mantém-se explicitamente constante.

A figura 2 é muito mais simpática e sem restrição ao gás ideal: ao contrário, assim como a segunda lei da termodinâmica, vale para qualquer sistema. O balanço energético pode ser feito por simples inspeção visual, obtendo-se diretamente o rendimento: a área do retângulo menor **ABCD**, que representa o trabalho útil, dividida pela área do retângulo maior **ABEF**, que representa o calor total fornecido ao dispositivo. É uma aplicação simples da equação (3), resumindo todo o raciocínio dos parágrafos anteriores. Surpreendentemente, este diagrama temperatura versus entropia não frequenta muito os livros didáticos. Há o exercício 13 da referência[3], outra menção na referência[4], e não muito mais do que isto. Duas exceções: uma é a referência[5] que apresenta uma sequência de exercícios propostos na mesma linha do raciocínio aqui apresentado, e a outra é a referência[6]. Durante o desenvolvimento deste texto tivemos acesso a um *preprint*[7], onde os autores fazem um tratamento bastante similar ao aqui exposto.

Um enunciado mais prático da segunda lei da termodinâmica é a desigualdade

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (7)$$

que generaliza a equação (2), para processos *irreversíveis*, que correspondem ao caso em que a igualdade é violada (dS é *estritamente* maior do que dQ/T). Quando tal processo ocorre num ambiente fechado, sem interação com o resto do universo (por exemplo, quando se acende um fósforo num quarto isolado), a entropia sempre aumenta. Qualquer processo irreversível faz a entropia do universo aumentar, jamais diminuir, o que dá um sentido preferencial à fluência do tempo, sempre do passado para o futuro, jamais ao contrário. Esta observação tem conseqüências importantíssimas, tanto do ponto de vista prático quanto filosófico e, em geral, está no centro das acaloradas discussões que a segunda lei da termodinâmica levanta.

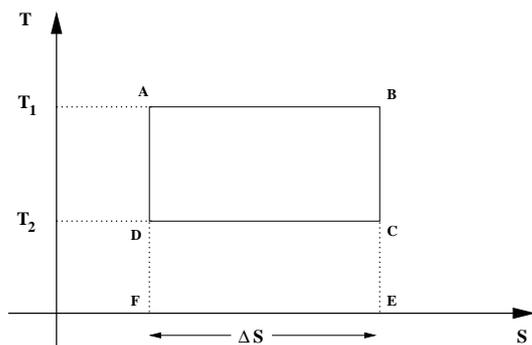


Figura 2. Representação do ciclo de Carnot no diagrama $T \times S$.

Pode-se mostrar, ainda com base na figura 2, o já citado corolário da segunda lei da termodinâmica: *qualquer outro ciclo diferente do de Carnot, operando entre as mesmas temperaturas, terá um rendimento menor.*

Para mostrar a validade desse enunciado vamos nos fixar na figura 3. Das duas máquinas representadas na figura, uma opera um ciclo de Carnot entre T_{max} e T_{min} e a outra representa uma máquina genérica operando ciclicamente entre T_{max} e T_{min} , porém passando por infinitos reservatórios intermediários que garantem a reversibilidade do processo.

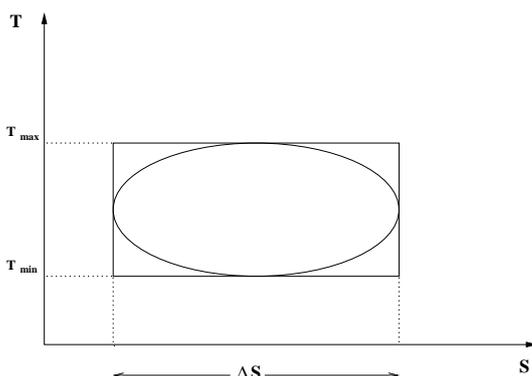


Figura 3. O ciclo de Carnot (retangular) e um ciclo genérico representados no diagrama $T \times S$.

O rendimento de qualquer máquina reversível será dado por

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \tag{8}$$

Da figura 3 vê-se claramente que o rendimento da máquina genérica

$$\eta = \frac{\text{Área do ciclo genérico}}{\text{Área do ciclo de Carnot}} < \frac{\text{Área do retângulo}}{\text{Área do retângulo}}$$

é menor que o da máquina de Carnot.

Ao passar da área do retângulo que representa o ciclo de Carnot para a área que delimita o ciclo genérico, retiram-se os quatro cantos próximos aos vértices, no caso do numerador. Como apenas dois destes mesmos cantos são retirados do denominador, a desigualdade acima torna-se evidente, já que $\eta \leq 1$. É interessante ainda observar neste gráfico que os dois cantos superiores limitados pelo ciclo de Carnot e o ciclo genérico representam a quantidade de calor que poderia ter sido extraída da fonte quente e convertido em trabalho, sem comprometer a reversibilidade do ciclo. Da mesma maneira, os dois cantos inferiores representam o excesso de calor rejeitado à fonte fria e que também poderia ter sido transformado em trabalho.

Vemos portanto que esse diagrama permite de forma inequívoca “visualizar” a formulação de Kelvin da segunda lei da termodinâmica sem termos que fazer nenhuma hipótese adicional a respeito da substância que opera o ciclo, podendo levar a complicações desnecessárias.

Na verdade o enunciado do teorema de Carnot apresentado pela grande maioria dos livros-texto faz referência a máquinas que operam entre apenas duas fontes de calor. Mas como a máquina de Carnot é a única máquina reversível capaz de operar um ciclo entre apenas duas fontes de calor, cada uma com sua temperatura fixa, a demonstração desse teorema faz-se de forma trivial. O que apresentamos aqui é uma forma estendida deste teorema ou generalizada a situações onde a temperatura da fonte quente varia, passando por um máximo T_1 , e a da fonte fria também varia, passando por um mínimo T_2 . Pudemos assim comparar o rendimento da máquina de Carnot com qualquer outra máquina operando na faixa de temperaturas entre T_1 e T_2 e mostramos que o teorema de Carnot continua válido.

4 Conclusões

De acordo com o que foi exposto, vemos que há enormes ganhos didáticos no ensino da segunda lei da termodinâmica quando se usa o diagrama adequado.

A grande virtude do diagrama $T \times S$ é mostrar explicitamente quantidades como calor retirado, calor rejeitado e trabalho realizado num ciclo termodinâmico. Não só o ciclo de Carnot e seu papel na formulação de segunda lei da termodinâmica tornam-se óbvios mas também o rendimento de qualquer máquina térmica reversível é visualizado claramente.

No entanto, apesar do interesse teórico desse diagrama ele tem um interesse prático menor, uma vez que entropia não é facilmente mensurável como são as grandezas como temperatura, pressão e volume, limitando portanto o acompanhamento do ciclo percorrido pela substância de operação num processo concreto.

Como comentário final, vale insistir que a máquina de Carnot é a única máquina térmica reversível capaz de operar um ciclo com apenas dois reservatórios de calor, cada um com sua temperatura fixa, e no entanto a máquina de Carnot, dentre todas as máquinas reversíveis, é a que fornece maior rendimento. Qualquer outro ciclo reversível terá um rendimento menor que o ciclo de Carnot. Esta é, em essência, a proposição de Kelvin para a segunda lei da termodinâmica: nem mesmo o mais eficiente dos processos cíclicos, o de Carnot, permite transformar calor integralmente em trabalho. Alimentando a interminável polêmica em torno do assunto, poder-se-ia analisar a hipótese de uma fonte fria a temperatura $T_1 = 0$, que contradiria este enunciado. Como este texto tem fim, deixaremos esta análise e seus desdobramentos para o leitor.

Agradecimentos

A Jorge Sá Martins e Alfredo Gontijo de Oliveira por uma leitura crítica do manuscrito e ao árbitro cujos comentários permitiram tornar o texto mais claro.

Referências

- [1] G. Parisi, *Complex Systems: a Physicist's Viewpoint*, xxx.lanl.gov, COND-MAT/0205296 (2002).
- [2] O tema foi apresentado por um dos autores (PMCO), sob o título *A 2ª Lei da Termodinâmica para o 2º Grau*, na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, em Campinas (1982).
- [3] H.M. Nussenzweig, *Curso de Física Básica*, Editora Edgard Blücher, volume 2, capítulo 10 3ª edição (1996).
- [4] R.M. Eisberg e L.S. Lerner, *Física: Fundamentos e Aplicações*, Editora McGraw-Hill, volume 2, capítulo 19 (1983).
- [5] Alaor Chaves, *Física*, Reichmann e Affonso Editores, volume 4, capítulo 38 (2001).
- [6] Julio Güémes, Carlos Fiolhais e Manuel Fiolhais, *Fundamentos de Termodinâmica do Equilíbrio*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1998).
- [7] A. Pinto, M. Fiolhais and J. Güémes, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, *preprint* (2003).