

A Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica é essencialmente diferente da primeira lei, pois trata de uma questão sobre a qual a primeira lei nada diz, que é a da *direção* tomada por um processo natural.

Nem toda mudança física que ocorre em um sistema e que é consistente com o princípio da conservação da energia satisfaz também a condição adicional imposta pela segunda lei. Em outras palavras, para que a termodinâmica possa fazer uma descrição única dos fenômenos naturais outra lei da natureza teve que ser descoberta para ser adicionada à primeira lei. Esta outra lei é a que foi cristalizada com o nome de segunda lei da termodinâmica e é sobre ela que trata esta aula.

A segunda lei da termodinâmica foi formulada de diferentes maneiras por Clausius em 1850, por Kelvin em 1852 e, posteriormente, por outros cientistas. Mas as suas bases foram lançadas pelo menos 25 anos antes, em 1824, no livro do físico e engenheiro militar francês Sadi Carnot (1796-1832), intitulado “Reflexões sobre a força motriz do fogo e sobre as máquinas apropriadas para desenvolver essa força”.

Nesse livro, Carnot faz uma análise de máquinas térmicas e introduz vários conceitos que serão de importância fundamental para o desenvolvimento da termodinâmica, como o de ciclo termodinâmico e o de processo reversível.

Na sua análise, Carnot conclui que o fato experimental de que o calor sempre flui de um corpo a uma temperatura maior para um corpo a uma temperatura menor (e não vice-versa) é o responsável pela ineficiência das máquinas térmicas. Isto pode ser considerado como uma antecipação da segunda lei da termodinâmica.

Carnot, porém, não conseguiu levar adiante a sua análise e o principal motivo para isso é que ele ainda acreditava na teoria do calórico e considerava o calor como uma substância que podia ser conservada. Somente mais tarde, às vésperas da sua morte prematura de cólera em 1831, é que Carnot escreveu um manuscrito, que só foi publicado muito mais tarde, em que ele indicava que duvidava da teoria do calórico e achava que calor e trabalho mecânico deveriam ser equivalentes.

O livro de Carnot era, em algumas passagens, muito confuso e difícil de ser lido. Por causa disso, poucas pessoas se interessaram por ele.

Um dos poucos que o leram foi o também físico e engenheiro francês Benoît Clapeyron (1799-1864) que, em 1834, publicou um artigo no qual apresentou uma análise do ciclo de Carnot com o auxílio de representações gráficas¹ e de uma formulação matemática adequada. O artigo de Clapeyron foi importante porque foi através dele que Kelvin e Clausius tomaram conhecimento do trabalho de Carnot e puderam desenvolver a termodinâmica.

Carnot viveu em plena era da Revolução Industrial, fortemente impulsionada pela invenção da máquina a vapor. A primeira máquina a vapor foi inventada pelo serralheiro inglês Thomas Newcomen (1664-1729) em 1705 para mover bombas em minas de carvão (veja a figura abaixo).

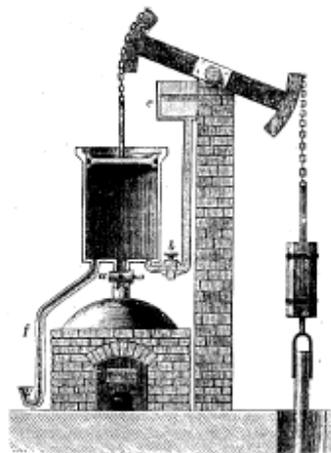


Figure 2.1: The Newcomen steam engine worked in a simple fashion. Steam generated in the boiler is admitted to the cylinder by opening the valve (a) and the weight of the other end of the arm pull the piston upward. The cylinder volume is filled and heated by the steam at atmospheric pressure. By closing the valve (a) and opening the valve (b) cold water is introduced into the cylinder. The steam condenses and cools thereby reducing the pressure in the cylinder so that the piston moves down pushed by the atmospheric pressure. The excess water runs out of the tube (f). When the cylinder has cooled down the cycle can start again. The maximum pressure difference that can be obtained is then given by the length of the tube (f) and the temperature of the surroundings.

¹ Clapeyron foi o primeiro a usar diagramas bidimensionais, como o diagrama P - V , para representar processos termodinâmicos.

O princípio de funcionamento da máquina de Newcomen é o seguinte: um cilindro recebe o vapor produzido pela queima do carvão por uma válvula. Na outra extremidade do cilindro há um pistão móvel que se movimenta para cima com a entrada do vapor quente. O movimento do pistão provoca o movimento da bomba. Após a expansão máxima, o vapor no interior do cilindro é resfriado pela entrada de água por outra válvula. O resfriamento do vapor diminui a pressão sobre o pistão, que começa a descer pelo efeito da pressão atmosférica.

A máquina de Newcomen foi aperfeiçoada pelo engenheiro escocês James Watt (1736-1819) que, em 1768, introduziu uma câmara condensadora, imersa em água fria, para onde o vapor era desviado após empurrar o pistão, sendo resfriado².

A máquina de Watt aumentou consideravelmente a eficiência da máquina de Newcomen, reduzindo a quantidade de carvão necessária para executar um dado trabalho e tornando a máquina a vapor viável economicamente. A partir daí a máquina a vapor se espalhou rapidamente pelo mundo, sendo usada em indústrias, estradas de ferro, agricultura e, mais tarde, para gerar eletricidade.

² Watt teve a sorte de ser amigo de alguns professores da Universidade de Glasgow – dentre os quais Joseph Black (o mesmo do calor latente e do calor específico) –, que permitiram que ele construísse uma oficina dentro da universidade. Foi nessa oficina que ele, além de construir equipamentos para a universidade, desenvolveu o primeiro protótipo de sua máquina a vapor.

Dada a sua importância, vários engenheiros trabalharam no aperfeiçoamento da máquina a vapor tentando melhorar sua eficiência, mas esses trabalhos eram basicamente empíricos e careciam de uma base física e matemática mais sólida.

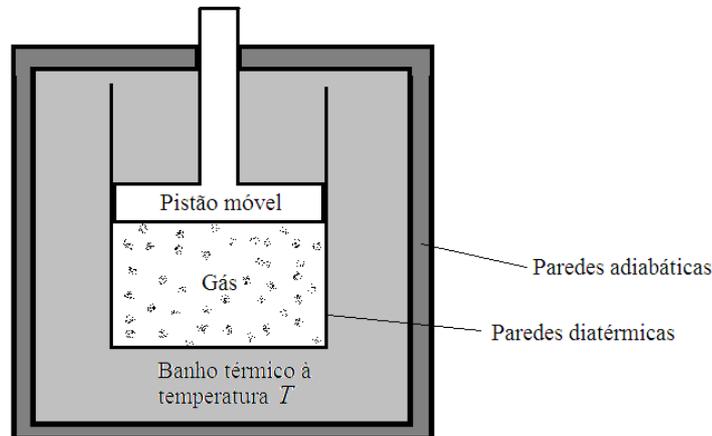
O objetivo de Carnot em seu trabalho era tentar construir uma teoria *científica* para as máquinas a vapor que permitisse responder à seguinte questão: O poder motor do calor é limitado ou ilimitado?

Em suas próprias palavras: *Uma questão que tem sido levantada muitas vezes é se o poder motor do calor é ilimitado. Se os melhoramentos possíveis na eficiência das máquinas a vapor têm um limite que se pode prever — um limite que a natureza das coisas não vai permitir que seja ultrapassado por qualquer meio; ou se, pelo contrário, esses melhoramentos poderão ser feitos indefinidamente.*

Em termos concretos, o objetivo de Carnot era saber qual a máxima quantidade de trabalho mecânico que poderia ser obtida a partir de uma dada quantidade de calor.

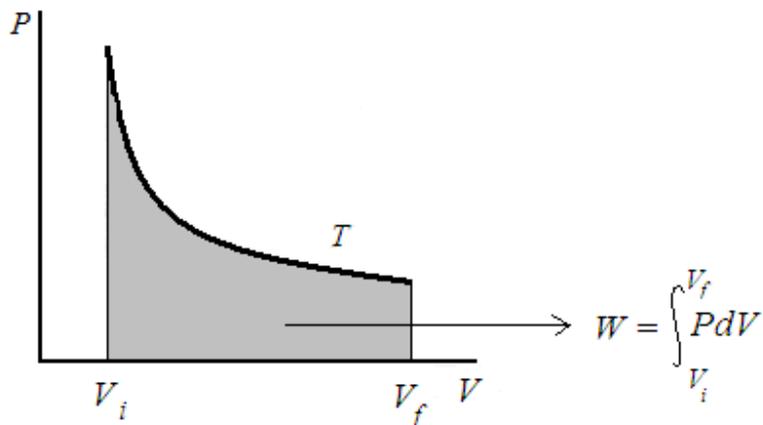
Embora em seu livro Carnot tenha feito uma análise de uma máquina térmica geral, vamos considerar aqui como caso concreto

de máquina térmica o cilindro acoplado a um pistão móvel com um gás em seu interior (veja abaixo).



O cilindro está em contato térmico com um reservatório à temperatura T que fornece uma quantidade de calor q para o gás em seu interior, o qual se expande movimentando o pistão para cima e realizando um trabalho w .

Como a temperatura é constante ao longo do processo, o trabalho feito pode ser calculado como a área abaixo da curva isotérmica que representa o processo no diagrama P - V (veja a figura abaixo).



Supondo que o gás no interior do cilindro é um gás ideal, a sua energia interna depende apenas da temperatura, $U = U(T)$, o que implica que a energia interna permanece constante ao longo do processo de expansão isotérmica do gás, isto é $\Delta U = 0$.

Sendo assim, a primeira lei da termodinâmica nos dá que,

$$\Delta U = q - w = 0 \Rightarrow q = w, \quad (1)$$

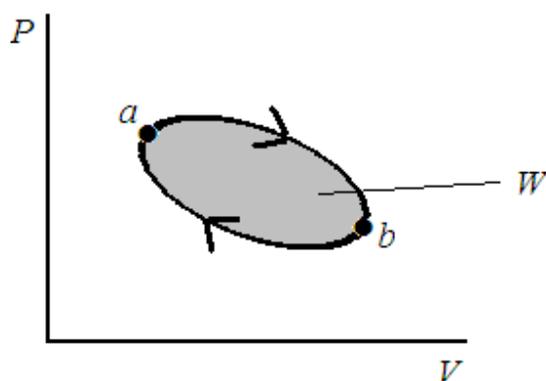
ou seja, todo o calor fornecido pelo reservatório ao gás é transformado em trabalho.

Até aqui, a eficiência deste processo é total (100 %), mas devemos nos perguntar, como fez Carnot, se este é um processo que pode continuar indefinidamente. A resposta é não. Se o gás continuar se expandindo e realizando trabalho, vai chegar uma hora em que o pistão chegará ao fim do cilindro e não poderá mais se mover. Para que o sistema composto pelo cilindro, pistão e gás possa ser considerado uma *máquina*, isto é, algo capaz de realizar trabalho de uma forma contínua, é necessário que o pistão retorne à situação inicial para que uma nova expansão do gás o movimente e mais trabalho seja realizado.

Portanto, é necessário que após a expansão do gás e que ele ocupe o volume total do cilindro, o gás seja comprimido até retornar ao

volume inicial. Ou seja, é necessário que o sistema opere de forma *cíclica*. Se, a cada ciclo de operação, o sistema realizar um trabalho W e ele operar continuamente a uma taxa de n ciclos por segundo, a quantidade de trabalho feita por segundo, ou potência do sistema, será dada por nW .

Um ciclo termodinâmico pode ser representado em um diagrama P - V como na figura abaixo.

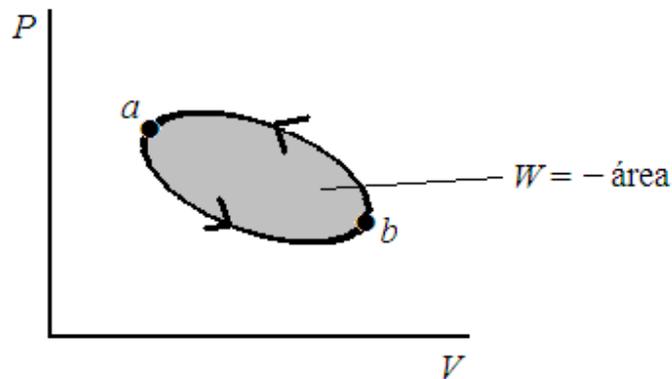


A figura mostra um ciclo operando continuamente entre os pontos a e b no sentido horário. Quando o sistema vai de a para b ele se expande e realiza trabalho mecânico. Quando o sistema vai de b para a completando o ciclo, trabalho é feito sobre ele. O trabalho total feito pelo sistema durante um ciclo é dado pela área pintada no interior do ciclo. Este trabalho é positivo.

Como no final do ciclo o sistema retorna ao estado inicial, a variação da sua energia interna é nula: $\Delta U = 0$.

Isto implica que ao trabalho total W feito pelo sistema no fim de um ciclo está associada uma quantidade líquida de calor absorvida pelo sistema dada por $Q = W$.

O ciclo mostrado acima é um ciclo reversível, ou seja, ele pode ser operado no modo reverso. Para isto, basta inverter os sentidos das setas na figura fazendo o sentido do movimento ser o sentido anti-horário (veja a figura a seguir).



Agora o ciclo continua operando entre os mesmos dois pontos, a e b , só que no sentido anti-horário. Quando o sistema vai de b para a ele se contrai e recebe trabalho mecânico para tal. Já quando o sistema vai de a para b completando o ciclo ele se expande e realiza trabalho. O trabalho total feito pelo sistema durante o ciclo é dado pelo negativo da área pintada no interior do ciclo. Como este trabalho é negativo, isto indica que, de forma líquida, trabalho foi feito sobre o sistema ao final do ciclo.

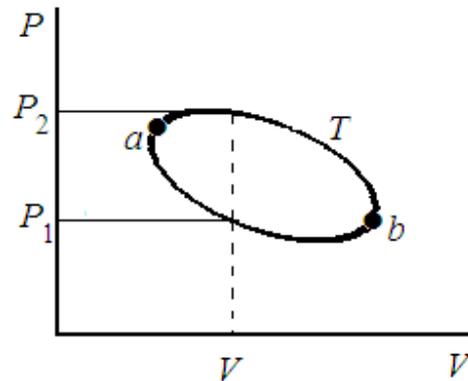
Como $\Delta U = 0$ ao fim do ciclo, temos novamente que $Q = W$. Só que agora, como W é negativo, Q também é negativo. Isto implica que a quantidade líquida de calor trocada pelo sistema durante o ciclo é negativa, ou seja, o sistema perdeu calor.

Esta análise nos diz que um sistema operando de forma cíclica e reversível pode, dependendo do sentido do ciclo, executar dois tipos de tarefas.

Quando o ciclo opera no sentido horário, o sistema absorve calor do ambiente e realiza trabalho sobre ele: ele é um **motor**.

Quando o ciclo opera no sentido anti-horário, trabalho é feito sobre o sistema e ele perde calor para o ambiente: o sistema atua como um **refrigerador**.

Ao analisar máquinas trabalhando de forma cíclica, Carnot percebeu que um sistema não pode operar ciclicamente a uma *única* temperatura. De fato, imagine que um ciclo como o da figura abaixo pudesse estar sempre à mesma temperatura T . Então, para dados valores fixos de T e V teríamos dois valores possíveis de P (veja a figura abaixo). Isto é incompatível com a equação de estado de um gás ideal, $PV = nRT$, e, portanto, é impossível.



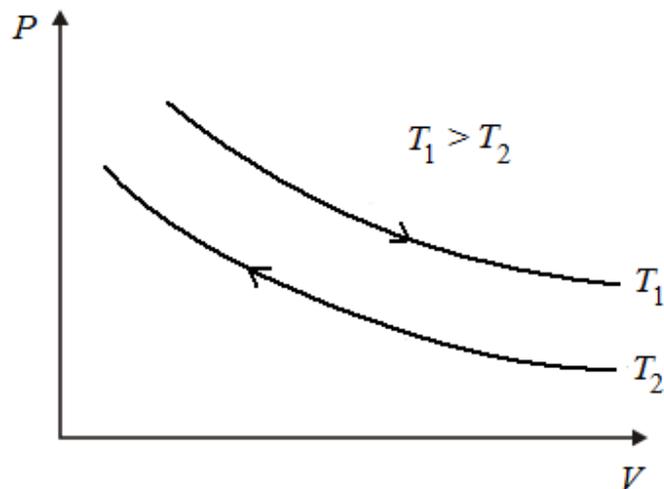
Carnot concluiu que para que exista trabalho feito em um ciclo é necessário que exista uma *diferença de temperatura* entre partes do ciclo.

O menor número de partes de um ciclo entre as quais há uma diferença de temperatura é dois: uma parte operando a uma temperatura mais alta e a outra parte operando a uma temperatura mais baixa.

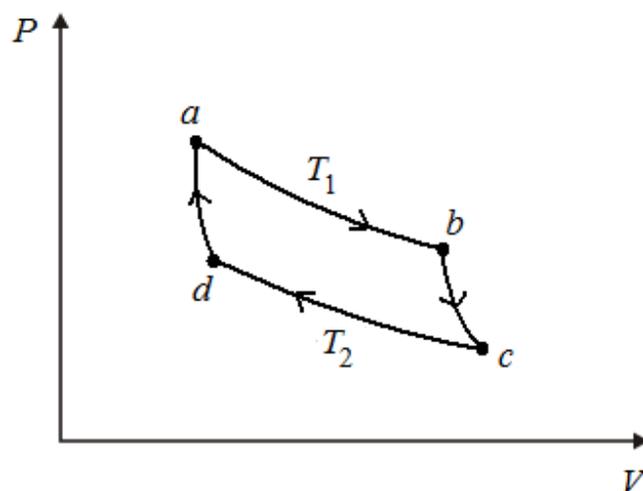
Isto implica que podemos pensar que o sistema opera de forma cíclica entre dois reservatórios térmicos a temperaturas T_1 e T_2 , com $T_1 > T_2$.

Quando o sistema opera como um motor, isto é, no sentido horário, na parte do ciclo em que ele está em contato térmico com o reservatório à temperatura T_1 ele se expande de forma isotérmica realizando trabalho.

Já na parte do ciclo em que ele está em contato térmico com o reservatório à temperatura T_2 , ele é comprimido de forma isotérmica pela realização de trabalho sobre ele (veja a figura abaixo; note que em um diagrama P - V as isotermas de temperaturas mais altas estão acima das isotermas de temperaturas mais baixas).



Falta agora propor algum tipo de processo para ligar as duas partes isotérmicas e completar o ciclo. Carnot propôs que as duas isotermas fossem ligadas por curvas adiabáticas, como na figura abaixo.



Entre os estados indicados por a e b , o sistema realiza uma expansão isotérmica à temperatura T_1 . A partir de b , o sistema continua se expandindo, mas sem trocar calor com o ambiente, isto é, de uma forma adiabática. Nesta expansão adiabática, ele se resfria até atingir a temperatura T_2 (estado c). Ao atingir essa temperatura, o sistema entra de novo em contato com um reservatório térmico e agora trabalho é feito sobre ele de maneira a comprimi-lo isotermicamente até que ele atinja o estado d . Deste estado ele retorna ao estado inicial a de uma forma adiabática, continuando a se comprimir sem trocar calor com o ambiente.

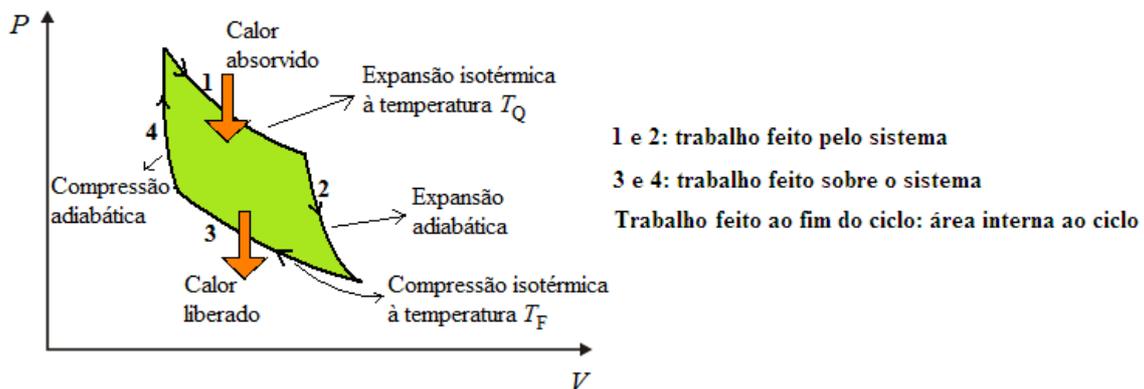
Este é o ciclo de Carnot, proposto por ele em 1824 como um modelo de máquina térmica. O ciclo é reversível, de maneira que pode ser operado no sentido inverso ao mostrado aqui, em cujo caso ele seria um refrigerador.

O ciclo de Carnot é completamente geral, independente dos sistemas físicos usados como reservatórios térmicos e da substância que absorve e perde calor e realiza trabalho. Vamos chamar esta substância aqui de *substância de trabalho*.

Em seu livro, Carnot argumentou que, dados dois reservatórios térmicos a temperaturas diferentes, nenhuma máquina térmica

operando entre os dois reservatórios poderia ser mais eficiente do que a máquina operando conforme o ciclo proposto por ele e de forma reversível. Esta conclusão, conhecida como *princípio de Carnot*, está correta, mas só foi provada matematicamente mais de vinte anos depois por Kelvin e Clausius.

Para calcular a eficiência do ciclo de Carnot, vamos considerar o ciclo operando no sentido horário, como uma máquina térmica (veja abaixo).



O ciclo consiste de quatro processos: o processo 1 é uma expansão isotérmica à temperatura do reservatório mais quente, T_Q ; o processo 2 é uma expansão adiabática em que o sistema não troca calor com o ambiente; o processo 3 é uma compressão isotérmica à temperatura do reservatório frio, T_F ; e o processo 4 é uma compressão adiabática sem troca de calor com o ambiente.

O trabalho total (líquido) feito pelo sistema ao fim do ciclo é dado pela área dentro do ciclo. Vamos designar este trabalho por w . Esse trabalho é positivo.

Durante o processo 1, o sistema absorve uma quantidade de calor q_1 do reservatório quente. No processo 3 o sistema perde uma quantidade de calor q_2 para o reservatório frio.

O calor q_2 trocado entre o sistema e o reservatório frio é negativo, pois ele é um calor *liberado* pelo sistema. Porém, aqui estaremos interessados apenas no *módulo* dessa grandeza, que pode ser escrito como $|q_2|$. A quantidade *líquida* de calor absorvida pelo sistema durante o ciclo é dada pela diferença entre o calor absorvido durante o processo 1 e o calor liberado durante o processo 2:

$$q = q_1 - |q_2|. \quad (2)$$

Ao fim do ciclo o sistema retorna ao estado inicial. Portanto, a variação da sua energia interna é nula: $\Delta U = 0$. Aplicando a primeira lei da termodinâmica a este processo,

$$\begin{aligned} \Delta U = 0 &= q - w \Rightarrow q = w \Rightarrow \\ &\Rightarrow w = q_1 - |q_2| \quad . \end{aligned} \quad (3)$$

O trabalho feito em um ciclo é igual à diferença entre o calor recebido no processo 1 e o calor liberado no processo 2.

A eficiência e (ou rendimento) do ciclo é definida como a razão entre o trabalho feito e o calor que teve que ser fornecido ao sistema durante o ciclo. O calor que teve que ser fornecido ao sistema é apenas o calor q_1 . Portanto,

$$e = \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - |q_2|}{q_1} = 1 - \frac{|q_2|}{q_1} . \quad (4)$$

A equação acima mostra que a eficiência só pode valer 1, correspondendo a 100% de eficiência, se a quantidade de calor $|q_2|$ liberada pelo sistema para o reservatório mais frio for nula.

É curioso que nem Carnot, que propôs o ciclo, nem Clapeyron, que o formulou matematicamente, tenham conseguido chegar à expressão acima para a eficiência. O cálculo feito acima para a eficiência do ciclo de Carnot só foi feito por Kelvin, em 1848, vinte e quatro anos após a publicação do livro de Carnot.

O motivo pelo qual Carnot e Clapeyron não deduziram a expressão (4) é que eles acreditavam na teoria do calórico, que supunha que o calor é um fluido material que se conserva. Desta forma, quando Clapeyron tratou matematicamente o ciclo de Carnot ele supôs que todo o calor fornecido pelo reservatório quente continuava a existir após a realização do trabalho e era inteiramente rejeitado para o reservatório frio.

Ou seja, ele assumiu que $|q_2| = q_1$. Isto estaria correto se o calor fosse uma substância como a água, por exemplo, que pode ser usada para mover uma roda d'água quando cai de uma altura h , mas não se perde, ou melhor, não se transforma no processo (o que ocorre é que a energia cinética da água, que foi adquirida pela transformação da energia potencial gravitacional inicial da água em energia cinética, é transferida para a roda fazendo com que ela se mova; mas isto é o princípio da conservação da energia, que não era conhecido por Carnot e Clapeyron).

A equação (4) para a eficiência do ciclo de Carnot pode ser reescrita apenas em termos das temperaturas T_Q e T_F dos dois reservatórios. Para mostrar isso, vamos considerar que no processo 1 o gás se expande do volume V_A para o volume V_B , no processo 2 ele se expande de V_B para V_C , no processo 3 ele é comprimido de V_C para V_D e no processo 4 ele é comprimido de V_D para V_A .

O processo 1 é um processo isotérmico. Portanto, o trabalho feito é dado por (equação 19 da aula passada):

$$w_{AB} = nRT_Q \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right). \quad (5)$$

Este trabalho pode ser igualado ao calor absorvido do reservatório quente porque a energia interna do sistema (um gás ideal) não varia durante o processo isotérmico,

$$q_1 = nRT_Q \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right). \quad (6)$$

Da mesma forma, o trabalho feito sobre o sistema no processo isotérmico 3 é (note que este trabalho é negativo e proporcional a $\ln(V_D/V_C)$, que é um número negativo igual a $-\ln(V_C/V_D)$, pois V_C é maior que V_D):

$$|w_{CD}| = |q_2| = nRT_F \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right). \quad (7)$$

Dividindo a equação (7) pela (6):

$$\frac{|q_2|}{q_1} = \frac{T_F \ln(V_C/V_D)}{T_Q \ln(V_B/V_A)}. \quad (8)$$

Para obtermos a expressão que queremos, temos que encontrar uma maneira de escrever a razão entre os logaritmos acima apenas em função das temperaturas. Isto pode ser feito usando as equações para os processos adiabáticos 2 e 4.

Vimos na aula passada (equação 44) que em um processo adiabático em um gás ideal,

$$PV^\gamma = \text{constante} , \quad (9)$$

onde $\gamma = c_p/c_v$. Substituindo nesta equação a equação de estado do gás ideal, $P = nRT/V$,

$$nRT \frac{V^\gamma}{V} = \text{constante} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{constante} . \quad (10)$$

Aplicando esta condição aos processos adiabáticos 2 e 4:

$$T_Q V_B^{\gamma-1} = T_F V_C^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad T_Q V_A^{\gamma-1} = T_F V_D^{\gamma-1} . \quad (11)$$

Dividindo a equação da esquerda pela da direita:

$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} . \quad (12)$$

Esta igualdade implica que $\ln(V_C/V_D) = \ln(V_B/V_A)$, que substituída na equação para a razão entre o calor liberado para o reservatório frio e o calor absorvido do reservatório quente nos dá,

$$\frac{|q_2|}{q_1} = \frac{T_F}{T_Q} . \quad (13)$$

Substituindo esta expressão na equação da eficiência da máquina de Carnot, chegamos a

$$e = 1 - \frac{T_F}{T_Q} . \quad (14)$$

A eficiência de um ciclo de Carnot para um gás ideal é função apenas da razão entre as temperaturas do reservatório frio e do reservatório quente.

Quando Kelvin obteve esta relação, ele percebeu que ela poderia ser usada para se definir uma escala absoluta de temperatura, que não fizesse referência a qualquer material usado para medir temperatura. Isto porque as propriedades do ciclo de Carnot são independentes da substância de trabalho sendo usada. Esta escala é conhecida atualmente como escala de temperatura absoluta, ou escala Kelvin.

Para se determinar a temperatura de uma substância qualquer usando essa escala deve-se proceder da seguinte maneira: (1) coloca-se essa substância como a substância de trabalho do ciclo de Carnot; (2) um dos reservatórios térmicos está a uma temperatura de referência T_{ref} e o outro está à temperatura T que se quer medir; (3) durante o ciclo, mede-se o calor q_{ref} absorvido ou liberado pela substância quando ela estiver em equilíbrio térmico com o reservatório à temperatura T_{ref} e o calor q absorvido ou liberado quando ela estiver em contato com o reservatório à temperatura T ; (4) após as medidas feitas, a temperatura T é obtida usando-se a relação $q/q_{\text{ref}} = T/T_{\text{ref}}$:

$$T = T_{\text{ref}} \frac{q}{q_{\text{ref}}} . \quad (15)$$

Por convenção, a temperatura de referência para a escala Kelvin é a temperatura na qual podem coexistir em equilíbrio gelo, água líquida e vapor d'água, um estado conhecido como **ponto triplo da água**.

O valor atribuído para esta temperatura de referência é arbitrário. Segundo convenção internacional o seu valor é de 273,16 K.

A escala Celsius de temperatura que usamos no dia-a-dia utiliza intervalos entre os seus graus de mesma magnitude que a escala Kelvin. Porém, o seu valor medido para o ponto triplo da água à pressão de 1 atm é de 0,01°C. Isto implica que a conversão entre uma temperatura em graus Celsius e uma temperatura em graus Kelvin é dada por:

$$T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15 .$$

A fórmula para a eficiência do ciclo de Carnot mostra que ela só pode ser igual a 1 se a temperatura do reservatório frio for de 0 K. Se isto fosse possível, qualquer máquina de Carnot operando entre um reservatório quente a uma temperatura T_Q e um reservatório frio a $T_F = 0$ converteria todo o calor q recebido do reservatório quente em trabalho.

Usando esta idéia, Kelvin definiu o zero absoluto da seguinte maneira:

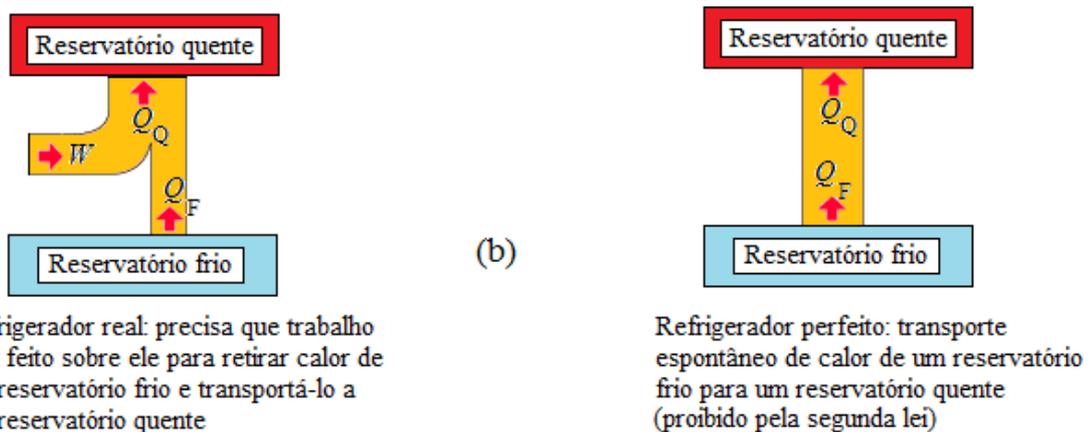
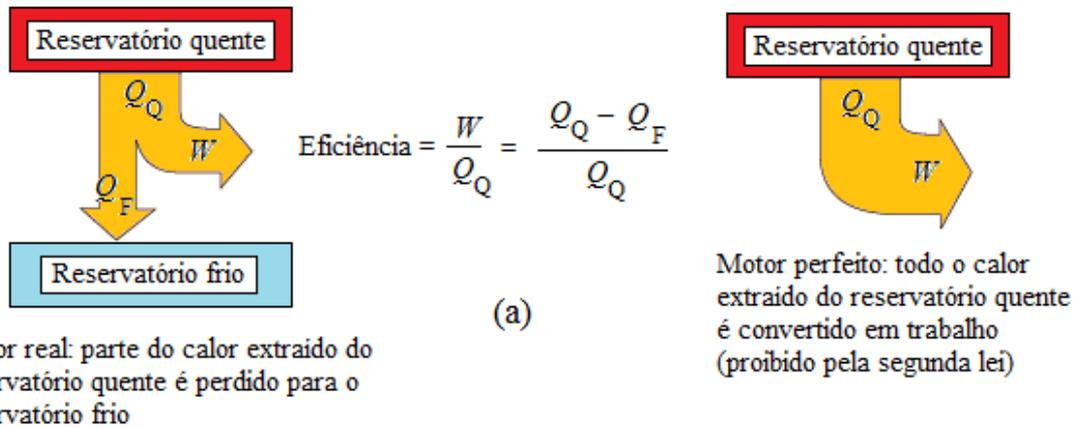
O zero absoluto é a temperatura de um reservatório em contato com o qual uma máquina de Carnot não perde calor.

Experimentalmente, não é possível atingir o zero absoluto. Em 1995, os físicos norte-americanos Eric Cornell (1961-) e Carl Wieman (1951-) conseguiram “congelar” átomos, usando lasers e campos magnéticos, a uma temperatura da ordem de 10^{-9} K. Esta é a temperatura mais baixa que já se conseguiu em laboratório (acredita-se que ela é a mais baixa jamais produzida em toda a história do universo) e eles ganharam o prêmio Nobel de física de 2001 por isso.

O que eles conseguiram com o “congelamento” dos átomos foi criar pela primeira vez um estado da matéria conhecido como *condensado de Bose-Einstein*. Para saber mais detalhes sobre isto, consulte o site <http://jilawwww.colorado.edu/bec/>.

O fato de que se pode chegar perto do zero absoluto de temperatura, mas nunca atingi-lo é conhecido como a **terceira lei da termodinâmica**.

Voltemos agora à segunda lei, que ainda não foi enunciada. As primeiras formulações da segunda lei da termodinâmica foram feitas por Clausius e Kelvin a partir das suas análises do ciclo de Carnot. Para entendê-las, vejamos os diagramas a seguir para o ciclo de Carnot sendo usado (a) como um motor, e (b) como um refrigerador.



A primeira figura mostra um ciclo de Carnot sendo usado como um motor. Como a sua eficiência não é 100%, parte do calor absorvido do reservatório quente é liberada para o reservatório frio. Este é um fato experimental.

Ele foi expresso pela primeira vez por Kelvin em 1851 e refinado posteriormente pelo físico alemão Max Planck (1858-1947), resultando no chamado enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica:

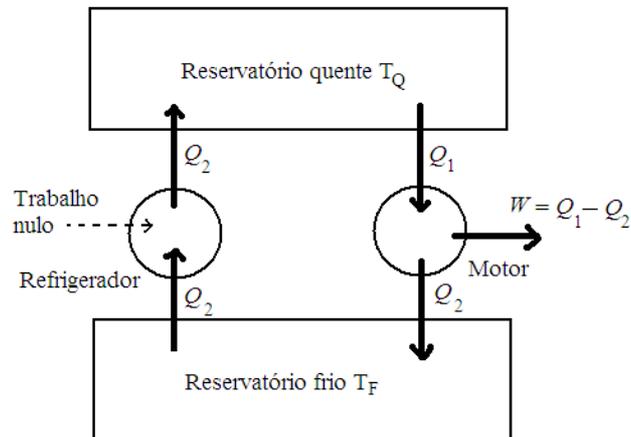
Nenhum processo pode ter como único efeito a retirada de calor de uma fonte a uma temperatura fixa e a realização de um trabalho equivalente.

A segunda figura mostra um ciclo de Carnot sendo usado como um refrigerador. No ciclo de refrigeração, é necessário que se faça trabalho sobre o sistema para que este leve calor do reservatório frio para o quente. Este também é um fato experimental e foi reconhecido pela primeira vez por Clausius em 1850. O enunciado de Clausius da segunda lei da termodinâmica foi a primeira formulação dela na história:

Nenhum processo pode ter como único efeito transferir calor de um corpo para outro a uma temperatura mais elevada que a dele.

Pode-se mostrar que os dois enunciados são equivalentes. Para fazer isto, deve-se mostrar que a contradição de um enunciado implica na contradição do outro e vice-versa.

Vamos mostrar aqui que a contradição do enunciado de Clausius contradiz o enunciado de Kelvin-Planck (veja a figura abaixo) e deixar como exercício a demonstração de que a contradição do enunciado de Kelvin-Planck implica na contradição do enunciado de Clausius.



Na figura acima temos, do lado esquerdo, um refrigerador perfeito. Ele retira uma quantidade de calor Q_2 do reservatório frio e a transfere integralmente para o reservatório quente, sem que seja feito trabalho sobre ele. Portanto, ele contradiz o enunciado de Clausius da segunda lei da termodinâmica.

Do lado direito, temos um motor que opera conforme o enunciado de Kelvin-Planck. Ele retira uma quantidade de calor Q_1 do reservatório quente, realiza um trabalho w e libera uma quantidade de calor Q_2 para o reservatório frio.

O conjunto das duas máquinas térmicas viola o enunciado de Kelvin-Planck, pois como o calor Q_2 liberado pelo motor da direita para o reservatório frio volta completamente para o reservatório quente pela ação do refrigerador perfeito, o que o *conjunto* das duas máquinas faz é retirar uma quantidade de calor $Q_1 - Q_2$ do

reservatório quente e transformá-la inteiramente em trabalho $W = Q_1 - Q_2$.

Falta provar ainda a afirmação de Carnot em seu livro, segundo o qual nenhuma máquina térmica que opere entre um reservatório quente e um reservatório frio pode ter rendimento maior que o de um ciclo de Carnot. Este é o atualmente chamado *teorema de Carnot*. Como dissemos acima, a prova foi feita tanto por Kelvin como por Clausius.

Antes de fazer a prova matemática, podemos entender fisicamente o teorema de Carnot lembrando que o ciclo de Carnot é *reversível*. Isto significa que os processos de retirada e transferência de calor com os reservatórios a temperaturas T_Q e T_F são *infinitamente lentos* e é por isso que eles podem ser tomados como isotérmicos. Na prática, qualquer máquina térmica real leva tempos *finitos* para realizar trocas de calor e isto faz com que as máquinas reais sejam *irreversíveis*.

Sendo irreversíveis, não podemos supor que as trajetórias dos sistemas reais no diagrama P - V passam sempre por estados de equilíbrio. Em função disso, podemos imaginar que durante os processos de expansão e contração de um sistema real aparecem

fluxos de calor devido a gradientes de temperatura entre partes do sistema e os reservatórios. Esses fluxos extras de calor (podemos chamá-los de *perdas extras de calor*) reduzem a eficiência de uma máquina térmica real em relação à de um ciclo reversível de Carnot.

Para provar o teorema de Carnot, suponhamos a existência de duas máquinas térmicas cíclicas operando entre dois reservatórios térmicos a temperaturas T_Q e T_F . Vamos supor que uma delas é reversível (ciclo de Carnot) e a outra é irreversível. Vamos também supor que quando as duas máquinas funcionam como motores elas realizam o mesmo trabalho W .

A eficiência da máquina reversível é, pela equação (4):

$$e_R = \frac{W}{Q_{QR}} = \frac{Q_{QR} - Q_{FR}}{Q_{QR}} = 1 - \frac{Q_{FR}}{Q_{QR}}, \quad (16)$$

onde Q_{QR} e Q_{FR} são, respectivamente, as quantidades (as magnitudes) de calor trocadas com os reservatórios quente e frio de forma reversível.

A eficiência da máquina irreversível é:

$$e_I = \frac{W}{Q_{QI}} = \frac{Q_{QI} - Q_{FI}}{Q_{QI}} = 1 - \frac{Q_{FI}}{Q_{QI}}, \quad (17)$$

onde Q_{QI} e Q_{FI} são, respectivamente, os calores trocados com os reservatórios quente e frio de forma irreversível.

Suponhamos que $e_I > e_R$, o que contradiria o teorema de Carnot. Como W é o mesmo para as duas máquinas, esta suposição implica que $Q_{QI} < Q_{QR}$. Também temos que,

$$W = Q_{QI} - Q_{FI} = Q_{QR} - Q_{FR} \Rightarrow Q_{QR} - Q_{QI} = Q_{FR} - Q_{FI} > 0.$$

Ou seja, se a máquina irreversível for mais eficiente que a máquina reversível, as quantidades de calor trocadas por ela com os reservatórios quente e frio são sempre menores que as quantidades respectivas trocadas pela máquina reversível.

Isto implica que a máquina irreversível, atuando como um motor, poderia ser acoplada à máquina reversível atuando como um refrigerador. A diferença entre o calor absorvido pela máquina reversível do reservatório frio e o calor liberado pela máquina irreversível para o mesmo reservatório, $Q_{FR} - Q_{FI}$, seria absorvida “de graça” pela máquina reversível. Ela então seria transportada sem realização de trabalho ao reservatório quente. Isto viola o enunciado de Clausius da segunda lei e, portanto, é impossível. Logo:

$$e_I \leq e_R. \quad (18)$$

As duas formas de enunciar a segunda lei da termodinâmica mostradas aqui estão formuladas em termos de máquinas térmicas. Na próxima aula, veremos como ela pode ser enunciada em termos de uma grandeza física fundamental, independente de referências a motores e refrigeradores.