

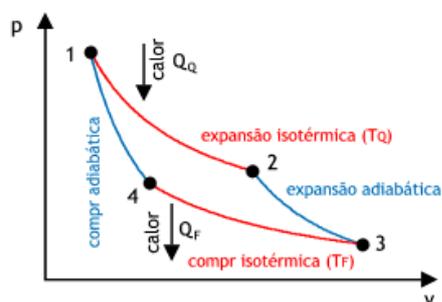
Clausius e a aplicação do “teorema da equivalência”

Em diferentes artigos, Clausius define uma função de estado que ao final denomina de *entropia*, pela similaridade com o termo ‘energia’, e devido a seu significado, ‘transformação’. Para entender como Clausius desenvolve esse conceito, é preciso ler vários de seus trabalhos, e percorrer um certo caminho que a termodinâmica aplicada a máquinas térmicas percorreu.

1. Ciclo de Carnot

O ciclo de Carnot é definido pelo próprio Carnot como o ciclo mais eficiente possível para transformar calor em trabalho. Por que? Carnot argumenta que o calor tende naturalmente a passar de um corpo quente para um corpo frio. Se utilizarmos esse calor que passa ‘do quente para o frio’ para realizarmos a maior quantidade de trabalho que for possível, então não vamos ‘perder’ trabalho com a passagem inútil de calor de um lado para o outro.

Sua eficiência deriva de **não transferir calor para o gás de trabalho** (aquele que se expande e se contrai no interior de um pistão) **sem a transformação completa do calor na realização de trabalho**. Para isso, o ciclo percorrido pelo gás de trabalho é constituído de isotermas (*todo* o calor absorvido vira trabalho) e de adiabáticas (sem nenhuma troca de calor, a energia interna do gás é consumida para a realização de trabalho).



2. Reversibilidade (ideal) e irreversibilidade (real)

Na discussão de Clausius, é muito importante distinguir processos reversíveis de processos irreversíveis. Uma imagem forte para o processo irreversível é aquele que pode ser visto no “filme de trás para diante”. Por exemplo, se virmos uma pequena poça d’água se transformar em um pedaço de gelo sobre a mesa da sala, saberemos que isso não é possível, e que o filme foi passado de trás p’ra diante. Na verdade, todos os processos reais são irreversíveis. O calor só vai de um corpo para o outro se o primeiro estiver mais quente. Portanto não existe fluxo de calor em um processo isotérico!! É preciso que o gás esteja mais frio do que o meio, para que o calor flua para ele. Somente num processo idealizado, inexistente, é que o calor vai de um lugar para outro, estando ambos a uma mesma temperatura. O processo reversível é uma criação de nossa mente, assim como são o deslizamento sem atrito, ou a queda livre de um corpo na atmosfera. Acontece que com essa idealização é possível calcular diferentes grandezas com mais facilidade.

3. Teorema da equivalência das transformações

Em trabalho de 1854, Clausius havia demonstrado seu “teorema da equivalência” das transformações, sem associar a ele uma descrição microscópica. No trabalho de 1862, ele retoma esse princípio, que enuncia novamente, para então dar a ele uma interpretação microscópica.

Vamos ver o que é o teorema da equivalência das transformações, retomado no trabalho de 1862. Primeiro, Clausius faz duas afirmações:

- Calor pode ser transformado em trabalho, e trabalho em calor, por um processo circular.
- Calor pode ser transferido de um reservatório a uma temperatura para um reservatório a outra temperatura, em processo circular.

Define então quantidades de transformação equivalentes:

- $\frac{Q}{T}$ é o valor equivalente da transformação na qual o calor Q é transformado em trabalho;
 - $Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ é o valor equivalente da transformação em que calor Q passa da temperatura T_1 para a temperatura T_2 .
- Em um processo circular **reversível**, temos

$$\oint d(\text{valor equivalente})|_{rev} = 0$$

Essa relação não é imediata, é preciso demonstrar. No ciclo de Carnot, por exemplo, composto por duas isotermas e duas adiabáticas (processos *sem troca de calor*), temos

$$\oint d(\text{valor equivalente})|_{rev} = \int_A^B \frac{dQ}{T_q} + \int_C^D \frac{dQ}{T_q} = \int_A^B \frac{pdV}{T_q} + \int_C^D \frac{pdV}{T_q} = nR \ln \left[\frac{V_B V_D}{V_A V_C} \right]$$

em que contribuem apenas as transformações isotérmicas, e $p = nRT/V$. Mas das transformações adiabáticas, sem troca de calor, podemos estabelecer relações entre volumes e temperaturas

$$dU = -pdV$$

$$\frac{3}{2} nRdT = -\frac{nRT}{V} dV$$

portanto

$$\frac{3}{2} \ln \left[\frac{T_f}{T_q} \right] = \ln \left[\frac{V_c}{V_B} \right]$$

e

$$\frac{3}{2} \ln \left[\frac{T_q}{T_f} \right] = \ln \left[\frac{V_A}{V_D} \right]$$

Assim,

$$\oint d(\text{valor equivalente})|_{rev} = nR \ln \left[\frac{V_B V_D}{V_A V_C} \right] = \frac{3}{2} \ln \left[\frac{T_q T_f}{T_f T_q} \right] = 0$$

➤ Outra forma de mostrar isso é utilizando a 1ª lei da termodinâmica:

$$\oint d(\text{valor equivalente})|_{rev} = \oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dU - pdV}{T} = \frac{3}{2} nR \ln \left[\frac{T_f}{T_i} \right] + nR \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right] = 0,$$

se $f = i$.

Essas relações permitem definir uma variável de estado S , definida em termos de uma diferença, **para processos reversíveis**, dada por

$$dS_{rev} \equiv \frac{dQ}{T}.$$

No processo **irreversível**, real, nunca é possível **transformar todo o calor em trabalho**, e sempre haverá uma passagem de calor de uma temperatura mais alta para uma temperatura mais baixa, portanto, no ciclo real, teremos

$$\oint d(\text{valor equivalente})|_{irrev} = 0 \\ + (\text{valor equivalente das transferências de calor irreversíveis})$$

O sinal do *valor equivalente das transferências de calor irreversíveis* pode ser estabelecido, se pensarmos que na transformação isotérmica com o reservatório quente, o gás tem que estar a uma temperatura menor do que o reservatório, para que o calor passe. O inverso ocorre na transformação em que o gás libera calor para o reservatório frio. Portanto

$$\oint d(\text{valor equivalente})|_{rev} \\ = \int_A^{B,irrev} \frac{dQ}{T} + \int_C^{D,irrev} \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{\frac{3}{2} nR dT + pdV}{T} + \int_C^D \frac{\frac{3}{2} nR dT + pdV}{T} \\ = nR \ln \left[\frac{V_B V_D}{V_A V_C} \right] + \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_q}{T_A} + \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_f}{T_C} \\ = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_q T_f}{T_A T_C} < 0$$

pois

$$\ln \frac{T_q T_f}{T_A T_C} = \ln \frac{T_q}{T_q - \delta} \frac{T_f}{T_f + \delta'} \approx \ln \left\{ \frac{T_q T_f}{T_q T_f} \frac{1}{\left(1 - \frac{\delta}{T_q}\right) \left(1 + \frac{\delta'}{T_f}\right)} \right\} \approx \\ \ln \left(1 + \frac{\delta}{T_q} - \frac{\delta'}{T_f} \right) \approx \delta \frac{T_f - T_q}{T_q T_f} < 0$$

valor equivalente das transferências de calor irreversível < 0

ou

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

portanto,

$$\oint \frac{dQ}{T} < \oint dS = 0,$$

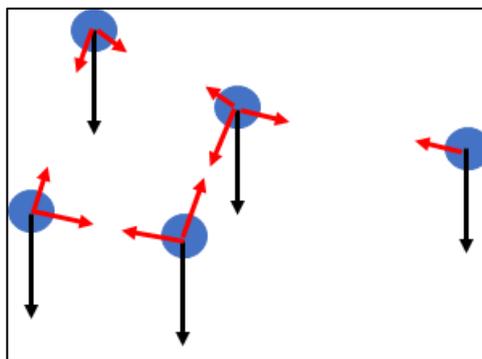
ou ainda

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

Um exemplo dessa situação é a expansão livre, na qual a entropia aumenta sem que haja qualquer acréscimo de calor.

4. O que significam os termos “trabalho interno” e “trabalho externo”?

Forças externas e forças internas Imagine um sistema de N partículas. Em cada uma das partículas podem estar agindo forças externas (do campo gravitacional, por exemplo), como também forças internas. A figura abaixo representa essa situação para N=5. As setas em **preto** representam uma **força externa** (gravitacional ou elétrica, por exemplo). As **setas em vermelho** representam **forças internas**, isto é, **entre as partículas**.

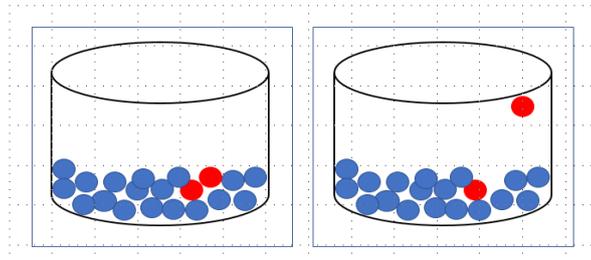


Qual a origem das forças internas? No caso de moléculas neutras, como as do ar, por exemplo? Todos os átomos ou moléculas se atraem entre si. É isso que explica porque qualquer substância gasosa condensa, ou que qualquer substância líquida evapora, em alguma temperatura e pressão. Além disso, é um fato experimental que, durante a evaporação, a temperatura se mantém constante. Como entender isso, do ponto de vista microscópico?

Durante a ebulição, a substância (água na panela, por exemplo), recebe calor, e, no entanto, o termômetro mergulhado na mesma (na água) não acusa aumento de temperatura. Em São Paulo, a temperatura da água fervendo se mantém em cerca de 97° C. Mas o que ocorre com as moléculas quando a água começa a ferver? Se a temperatura não aumenta, isso significa

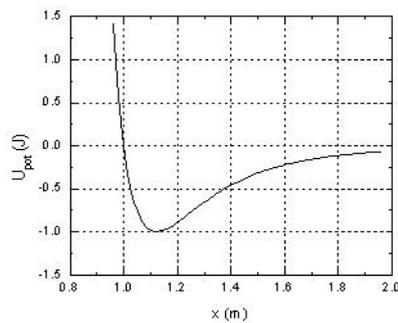
que a energia térmica está indo para “outro lugar”: qual? Uma possibilidade é pensar no aumento de distância entre as moléculas que “ficam na água” e as moléculas que “subiram”. Se há uma atração entre elas, isso significa que a energia potencial das moléculas que se afastam entre si aumenta!

Imagine uma molécula que estava na água, e que se desprende e se distancia dela acima da panela:



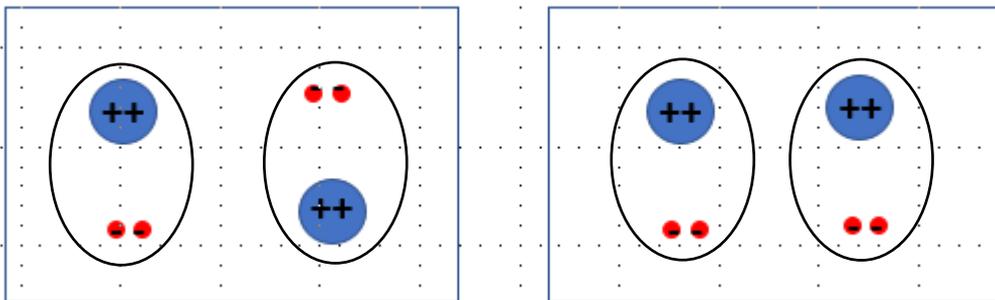
Se dois corpos que se atraem se afastam, sua energia potencial aumenta.

A energia potencial de um par de moléculas neutras em função da distância entre as duas costuma ser semelhante ao da figura abaixo:



No mínimo da energia potencial, a força entre as moléculas é nula. À esquerda do mínimo, a energia potencial aumenta, se as partículas se aproximam, significando que a força é repulsiva. Essa parte repulsiva advém da superposição das nuvens eletrônicas, caso as moléculas se aproximem demais. Do outro lado do mínimo, à direita, se as moléculas se aproximam, a energia potencial diminui, indicando que a força é atrativa. A força atrativa entre moléculas existe porque as moléculas possuem partes positivas (núcleos dos átomos) e partes negativas (nuvens eletrônicas). Dependendo da disposição das cargas positiva e negativa, os átomos ou moléculas se atraem. Por causa de efeitos quânticos, a atração predomina.

exemplo: duas moléculas de hélio se atraem (esquerda) ou se repelem (direita)



Voltando ao caso do par de moléculas ‘vermelhas’ da água na panela, vemos que a energia potencial do par aumentou, quando uma delas ‘sai’ da água.

O que são o trabalho externo e o trabalho interno? Vamos separar os dois tipos de trabalho, através da definição matemática de trabalho.

Se considerarmos o pequeno deslocamento $d\vec{r}_j$ que a molécula efetua em um certo intervalo de tempo dt , podemos escrever que o trabalho realizado pelas forças que atuam na molécula j é dado por

$$dW_j = \left(\vec{F}_{ext,j} + \sum_{k \neq j} \vec{F}_{ext,kj} \right) \cdot d\vec{r}_j.$$

O trabalho externo realizado sobre a molécula j é

$$dW_{j,ext} = \vec{F}_{ext,j} \cdot d\vec{r}_j,$$

e o trabalho interno sobre a molécula j é dado por

$$dW_{int,j} = \sum_{k \neq j} \vec{F}_{int,kj} \cdot d\vec{r}_j.$$

trabalho externo total O trabalho externo total é a soma sobre os trabalhos externos realizados sobre cada uma das partículas $j = 1, \dots, N$, isto é

$$dW_{ext} = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ext,j} \cdot d\vec{r}_j.$$

Se a força externa é a força gravitacional- $mg\hat{z}$, o trabalho externo é igual a menos a variação da energia potencial gravitacional do sistema, pois

$$dE_{pot} = - \sum_{j=1}^N mg(-\hat{z}) \cdot d\vec{r}_j.$$

Se a força externa é devida às paredes da caixa que contém as N partículas, então podemos escrever

$$dW_{ext} = -pdV.$$

Trabalho interno total O trabalho das forças internas também está relacionado com a variação de uma energia potencial, mas, nesse caso, a energia potencial é eletromagnética, e não gravitacional. A variação da energia potencial de um par de moléculas é

$$dE_{pot \text{ par } kj} = -[\vec{F}_{jk} \cdot d\vec{r}_j + \vec{F}_{kj} \cdot d\vec{r}_k] = -[\vec{F}_{jk} \cdot d\vec{r}_j + (-\vec{F}_{jk}) \cdot d\vec{r}_k] = -\vec{F}_{jk} \cdot (d\vec{r}_j - d\vec{r}_k),$$

onde utilizamos a 3ª lei de Newton para a ação e a reação, isto é, $\vec{F}_{kj} = -\vec{F}_{jk}$.

A variação total da energia potencial num intervalo de tempo dt , em que todas as partículas se deslocam de um $d\vec{r}_j$, é dada pela soma sobre todos os pares jk :

$$dE_{pot} = - \sum_{\text{pares } jk} \vec{F}_{jk} \cdot (d\vec{r}_j - d\vec{r}_k).$$

A mesma operação utilizada no cálculo do trabalho total, leva a

$$dW_{int} = \sum_{j=1}^N dW_{int,j} = \sum_{j=1}^N \left[\sum_{k \neq j} \vec{F}_{int,kj} \cdot d\vec{r}_j \right] = \sum_{\text{pares } jk} \vec{F}_{jk} \cdot d(\vec{r}_j - \vec{r}_k).$$

Você pode se convencer da última passagem, escrevendo explicitamente essa soma para $N = 2$ e para $N = 3$.

5. Calor contido no corpo e função desagregação

Quantidade de calor contida no corpo pode ser identificada com a parte da energia cinética na energia interna, dH

1ª lei e trabalho (interno e externo) AdL

$$dQ = dH + AdL$$

$$AdL = dW_{ext} + dW_{int} = -pdV + dE_{pot}$$

$$dQ = (dE_{cin} + dE_{pot}) - pdV = dE_{int} - pdV$$

Grau de desagregação do corpo Z

Desagregação do gás > desagregação do líquido > desagregação do sólido

$$AdL = TdZ$$

Hipótese forte: o trabalho é proporcional ao produto da variação da desagregação e a temperatura - para a mesma variação de desagregação, o trabalho é maior, se a temperatura é maior. Mas podemos pensar que, para o gás ideal, uma mesma variação infinitesimal de volume isotérmica dV representa maior trabalho, se a temperatura é maior!

$$dW = pdV = \frac{nRT}{V} dV$$

Portanto

$$dQ = dH + TdZ,$$

Ou

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} + dZ,$$