



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física
Mestrado Profissional em Ensino de Física
Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física



Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

IV. A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica

Marcos Moura
&
Carlos Eduardo Aguiar

Material instrucional associado à dissertação de mestrado de Marcos Moura, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

IV. A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica

Marcos Moura

Carlos Eduardo Aguiar

Neste módulo, estudaremos mais dois resultados importantes da termodinâmica. Primeiramente, ampliando a discussão sobre troca de calor feita no módulo II, mostraremos como pode-se demonstrar a *desigualdade de Clausius*. Em seguida, discutiremos a *identidade termodinâmica* e sua relação com a primeira lei e a desigualdade de Clausius.

1 Desigualdade de Clausius

A discussão sobre a variação de entropia numa troca de calor entre dois reservatórios térmicos, feita no módulo II, nos mostrou que a definição termodinâmica de temperatura implica no enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica. Podemos também considerar o que ocorre quando a troca de calor se dá entre um reservatório térmico R e um sistema finito A , como representado na figura 1. O sistema A , diferentemente do reservatório R , pode realizar trabalho e passar por variações de temperatura. Vamos supor que A realiza trabalho sobre um terceiro sistema, X , cuja entropia não muda nesse processo (a entropia de A , no entanto, pode ser modificada). Por exemplo, X pode ser uma massa que é erguida ou baixada lentamente.

Considerando que o reservatório térmico cede uma quantidade de calor Q para o corpo A e que este realiza um trabalho W sobre o sistema X , podemos

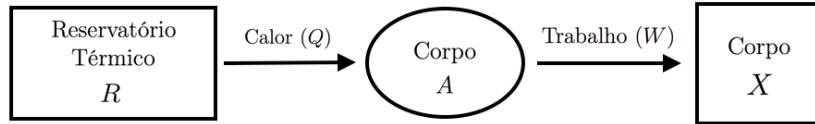


Figura 1: Um corpo A que troca calor com um reservatório térmico R e realiza trabalho sobre um sistema X .

escrever que a variação de entropia total é

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_R + \Delta S_A + \Delta S_X.$$

A variação da entropia de X é, por hipótese, nula ($\Delta S_X = 0$). Já a variação de entropia do reservatório térmico é dada por

$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T_R}.$$

Como entropia de um sistema isolado nunca diminui ($\Delta S_{Total} \geq 0$), podemos escrever que

$$-\frac{Q}{T_R} + \Delta S_A \geq 0.$$

Assim, para um sistema que recebe calor de uma fonte, podemos escrever que sua variação de entropia é

$$\Delta S_A \geq \frac{Q}{T_R}. \quad (1)$$

Esse resultado é conhecido como desigualdade de Clausius.

Se a troca de calor ocorrer de forma reversível, teremos $\Delta S_{Total} = 0$. Isso

implica em

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_R} \quad (\text{processo reversível}).$$

É útil analisar esta equação do ponto de vista das variáveis termodinâmicas do sistema A . Para valores muito pequenos do calor trocado e do trabalho realizado no processo reversível, podemos supor que o processo se dá em duas etapas: I e II. Na primeira (I), o calor Q é transferido do reservatório R para o sistema A sem que haja realização de trabalho e variação do volume de A . Na etapa II não há transferência de calor e A realiza trabalho sobre X e tem seu volume alterado. Essas duas etapas estão representadas na figura 2; note que em cada etapa o corpo A interage com apenas um dos sistemas auxiliares, ou R ou X .

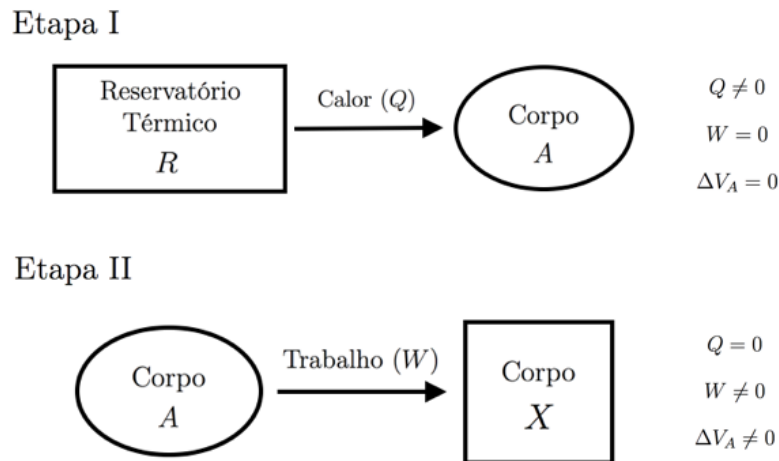


Figura 2: Divisão do processo mostrado na figura 1 em duas etapas. Na primeira o corpo A interage apenas com o reservatório térmico R , mantendo o volume constante. Na segunda, A interage apenas com o sistema X , realizando trabalho.

Na primeira etapa (I), onde apenas calor é trocado ($\Delta U_A = Q$) e o volume é constante ($\Delta V_A = 0$), temos da definição termodinâmica de temperatura

que a variação da entropia de A é

$$\Delta S_A^{(I)} = \frac{Q}{T_A},$$

onde T_A é a temperatura inicial do corpo A . Como apenas R e A estão envolvidos nesta etapa a variação de entropia do sistema total, $\Delta S_{Total}^{(I)}$ será igual à mudança de entropia do sistema $R + A$, dada por

$$\Delta S_{R+A}^{(I)} = \frac{Q}{T_A} - \frac{Q}{T_R}.$$

Para que o processo completo I+II seja reversível, a etapa I também deve ser reversível, ou seja, $\Delta S_{R+A}^{(I)} = 0$ e, portanto,

$$T_A = T_R.$$

Assim, uma troca de calor só é reversível se ocorrer entre sistemas de mesma temperatura (ou seja, em equilíbrio térmico). É claro que se T_A for exatamente igual a T_R não haverá troca de calor ($Q = 0$). Uma troca de calor reversível corresponde, na verdade, ao caso limite em que a diferença de temperaturas tende a zero.

Na segunda etapa (II), o sistema A só interage com X , realizando trabalho e sofrendo variação de volume. Nessa etapa, a variação da entropia total corresponderá à do sistema $A + X$

$$\Delta S_{A+X}^{(II)} = \Delta S_A^{(II)} + \Delta S_X = \Delta S_A^{(II)},$$

já que $\Delta S_X = 0$. Assim como na primeira etapa, a transformação II deve ser reversível para que o processo completo I+II também o seja. Portanto,

$$\Delta S_{A+X}^{(II)} = \Delta S_A^{(II)} = 0.$$

Como a variação da entropia de A no processo completo será a soma das

variações nas etapas I e II, temos finalmente que, *num processo reversível*,

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_A}. \quad (2)$$

2 A Identidade Termodinâmica

Até aqui exploramos dois resultados poderosos, que associam as definições de temperatura e pressão ao conceito de entropia. No entanto, de maneira geral, a aplicação desses resultados foi voltada a processos nos quais o volume ou a energia interna permaneciam constantes. No primeiro caso, com volume constante, aplicamos frequentemente a equação da definição termodinâmica da temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U}. \quad (3)$$

Já com a energia interna constante, vimos que é muito útil aplicarmos a definição termodinâmica de pressão:

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (4)$$

Como tratar um sistema que possui energia e volume variáveis (supondo que o número de partículas continua fixo)? Para compreender como combinar as equações (3) e (4), vamos considerar um sistema que sofre pequenas variações do volume (ΔV) e da energia interna (ΔU), concomitantemente. A variação da entropia pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, a energia interna varia, enquanto o volume permanece constante. Em seguida, consideramos a variação de volume com energia interna fixa. A variação de entropia será a soma das variações em cada etapa

$$\Delta S = (\Delta S)_V + (\Delta S)_U, \quad (5)$$

onde os índices V e U referem-se a transformações com volume e energia constante. Usando as equações (3) e (4) encontramos

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \frac{p\Delta V}{T},$$

que pode ser escrita como

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V, \quad (6)$$

uma equação conhecida como *identidade termodinâmica*.

Num processo reversível, já vimos (equação 2) que

$$Q_{rev} = T\Delta S, \quad (7)$$

onde escrevemos o calor trocado como Q_{rev} para enfatizar a reversibilidade da troca. Com esse resultado, podemos comparar a primeira lei da termodinâmica, $\Delta U = Q - W$, à identidade termodinâmica (6) e obter que o trabalho realizado num processo reversível é

$$W_{rev} = p\Delta V. \quad (8)$$

É interessante notar que, sem a introdução da temperatura no denominador da definição de pressão (??), a expressão para o trabalho não seria $W_{rev} = p\Delta V$. Esta é uma justificativa mais sólida que o argumento dimensional para a introdução desse denominador.