SEMANA UNIVERSITÁRIA
ISSN: 2447-6161

EQUIVALÊNCIAS ENTRE OS ENUNCIADOS DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Wellisson Pires Lima[1], Antonio Isael Paz Pires[2], Pedro Henrique Ferreira de Oliveira[3], Silvia Helena Roberto de Sena[4]

Resumo: A segunda lei da Termodinâmica geralmente é apresentada por três enunciados distintos, mas equivalentes: Enunciado de Kelvin (K), Enunciado de Clausius (C) e o Princípio do aumento da Entropia ($\Delta S \geq 0$). No entanto, a equivalência entre eles é pouco abordada e raramente demonstrada. Diante disso, este trabalho busca construir e fornecer uma discussão geral, clara, precisa e objetiva que mostre tais equivalências, corroborando para a completude da teoria termodinâmica no âmbito da segunda lei. Para este fim, em alguns casos é usada a demonstração por absurdo e, em outros, recorre-se a renomada desigualdade de Clausius, evitando, assim, utilizar o modelo de máquinas térmicas e refrigeradores, normalmente usados para tais demonstrações. Dessa forma, foram considerados os casos mais genéricos possíveis, onde tal generalidade é alcançada pela consideração de um sistema auxiliar responsável pelas trocas de calor e de trabalho. Ao fim, conclui-se que tal intuito foi alcançado sem o uso de técnicas matemáticas avançadas e nem mesmo um raciocínio lógico sofisticado. O que indica a grande utilidade que esse escrito tem, tanto para um melhor entendimento teórico da segunda lei, como também para o ensino desta, pois este apresenta o potencial de ser usado como recurso didático nos mais diversos cursos de Termodinâmica.

Palavras-chave: Termodinâmica. segunda lei. equivalências.

INTRODUÇÃO

A segunda lei da Termodinâmica possui grande valor tanto teórico quanto prático. Originou-se dos estudos das máquinas térmicas de Sadi Carnot e foi formulada por Rudolf Clausius em 1850 e por William Thomson (Lord Kelvin) em 1851.

No entanto, sua abordagem ainda não é unívoca, sendo apresentada, normalmente, por três enunciados distintos, cujas equivalências são apenas mencionadas, porém raramente discutidas. Tais formulações são: o enunciado de Kelvin (K), que estabelece ser "impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho" (NUSSENZVEIG, 2014, p. 250); o enunciado de Clausius (C), que garante ser "impossível realizar um processo cujo único efeito seja a transferência de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente" (Ibid., p. 251); e o Princípio do aumento da Entropia ($\Delta S \geq 0$), que assegura o fato da entropia do sistema global nunca diminuir, podendo aumentar em processos irreversíveis ou permanecer constante em processo reversíveis (CALLEN, 1985).

[1,2,3] Estudante. Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Instituto de Ciências Exatas e da Natureza, e-mail: wellissonfisica@gmail.com, isaelpeace@gmail.com, pedroh@aluno.unilab.edu.br.
[4] Docente. Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Instituto de Ciências Exatas e da Natureza, e-mail: silviahelena@unilab.edu.br.

ISSN: 2447-6161

Tal problema foi abordado por Fontana e Santos (2016), os quais concluíram que os livros-texto apenas apresentam os enunciados e raramente demonstram as equivalências entre eles, a exemplo de Nussenzveig (2014) que mostra a equivalência entre (K) e (C), mas deixa de provar as demais. Além disso, os autores se limitam a demonstrar todas as equivalências para o caso de equilíbrio térmico, perdendo, assim, a generalidade.

Diante disso, este escrito traz a demonstração das equivalências, objetivando divulgar uma discussão geral, clara e precisa que mostra a completude da teoria termodinâmica no âmbito da segunda lei.

METODOLOGIA

Para as demonstrações, serão usadas máquinas térmicas e refrigeradores genéricos. Além disso, algumas delas serão obtidas por *reductio ad absurdum*, onde se considera que uma proposição é verdadeira e chega-se a uma conclusão logicamente insustentável. E para a realização de outras, recorrer-se-á a renomada desigualdade de Clausius (NUSSENZVEIG, 2014, p. 266),

$$\oint_c \frac{đQ}{T} \leq 0. \tag{1}$$

Sobre a convenção adotada tanto para fluxo de calor quanto para trabalho, será considerado positivo tudo o que aumenta a energia interna do subsistema correspondente. E sobre a notação, Q_i significa a variação de calor no subsistema i e o W corresponde ao trabalho realizado pelo reservatório reversível de trabalho (do inglês, RWS).

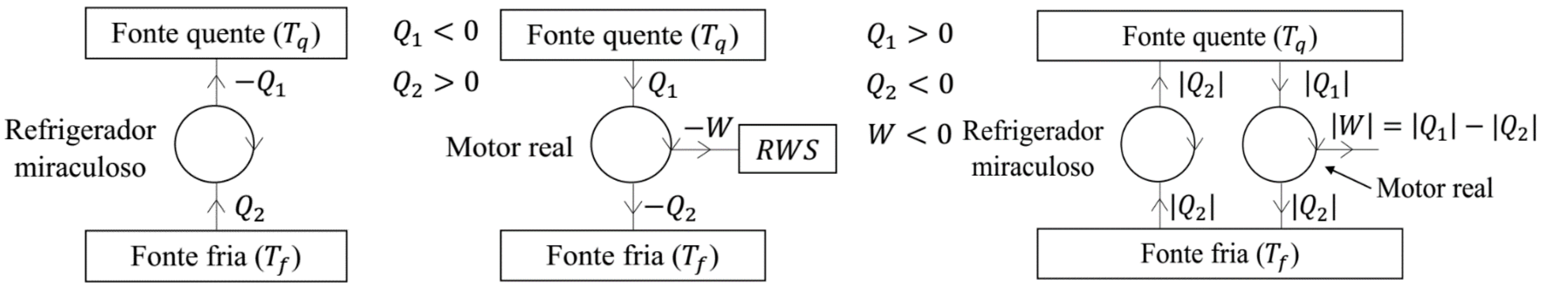
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de fornecer ao leitor uma visão completa das equivalências, será recapitulado inicialmente a demonstração da equivalência entre (K) e (C), apresentada por Nussenzveig (2014). Mas isso será feito em termos da notação e convenção proposta.

Primeiramente será mostrado que (K) implica (C) por *reductio ad absurdum*. Fazendo isso, considere que (K) não implica (C). Assim, é possível ter um refrigerador miraculoso (Fig. 1a) que pode ser acoplado a um motor real (Fig.1b), como representado na Fig. 1c. Mas fazendo isso, note que o calor Q_2 entregue a fonte fria pelo motor real é posto novamente na fonte quente pelo refrigerador miraculoso, fazendo com que tal sistema apresente a conversão de uma quantidade de calor, $|Q_1| - |Q_2|$, totalmente em trabalho como um processo único. Isso torna o sistema global um motor miraculoso que viola (K), indo de encontro a premissa inicial. De modo que, se (K) for satisfeito, (C) também deve ser, ou seja, (K) implica (C).

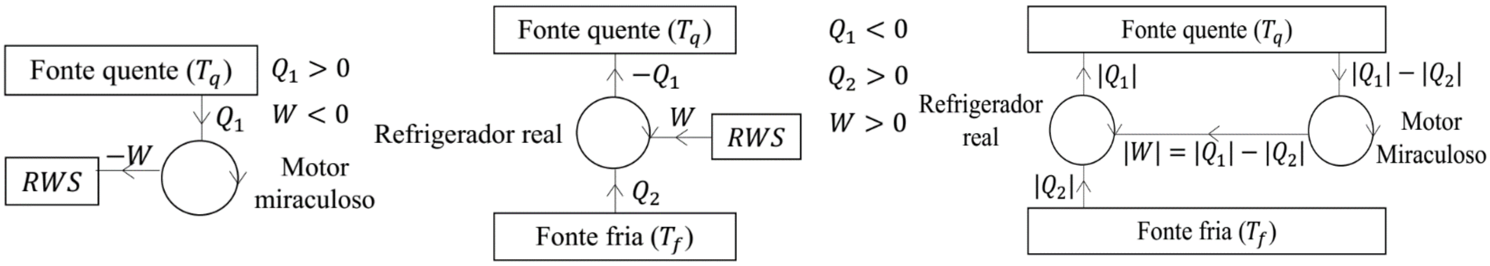
Nea Onnim No Sua, Ohu
SEMANA UNIVERSITÁRIA
ISSN: 2447-6161
UNILAB
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira

FIGURA 1 – (a) Refrigerador miraculoso. (b) Motor real. (c) Representação que (K) ⇒ (C).



(a) (b) (c)

FIGURA 2 – (a) Motor miraculoso. (b) Refrigerador real. (c) Representação que (C) ⇒ (K).



(a) (b) (c)

Para provar o sentido contrário, admite-se que (C) não implica (K). Se isso é verdade, um motor miraculoso (Fig. 2a) pode ser acoplado a um refrigerador real (Fig. 2b), como representado na Fig. 2c. Desse modo, é possível fazer com que o trabalho entregue ao refrigerador real seja igual à quantidade de calor, $|Q_1| - |Q_2|$ a mais que é entregue a fonte quente em relação a que é extraída da fonte fria Q_2. Com isso, o sistema global comporta-se como um refrigerador miraculoso que extrai Q_2 da fonte fria e o entrega totalmente à fonte quente como processo único, que é um absurdo, pois viola (C), o qual foi tomado como premissa. Logo, se (C) é verdade, (K) também deve ser, de modo que (C) implica (K). Então, tem-se, matematicamente, que (C) ⇔ (K).

Analogamente, para provar que o princípio do crescimento da entropia ($\Delta S \geq 0$) equivale a (K), primeiramente será demonstrado que $\Delta S \geq 0$ implica (K). Ainda por *reductio ad absurdum*, considere um motor miraculoso (Fig. 2a), cuja variação de entropia total pode ser expressa por

$$\Delta S = \Delta S_q + \Delta S_{AUX} + \Delta S_{RWS}. \qquad (2)$$

Onde ΔS_q, ΔS_{AUX} e ΔS_{RWS} são, respectivamente, as variações de entropia da fonte quente, do sistema auxiliar e do RWS. Mas por suposição, o sistema auxiliar possui estados inicial e final iguais, ou seja, $\Delta S_{AUX} = 0$. E como o RWS e a fonte quente são reservatórios reversíveis,

$$\Delta S = \int \frac{đQ_q}{T_q} + \int \frac{đQ_{RWS}}{T_{RWS}} = \frac{Q_q}{T_q}. \qquad (3)$$

Onde também foi usado o fato da fonte quente ser um reservatório térmico (T_q constante) e do RWS ter paredes adiabáticas ($đQ_{RWS} = 0$).

Agora, é fácil ver pela Fig. 1b que $Q_q = -Q_1$, ou seja, a variação de calor da fonte quente é em módulo igual a variação de calor recebido pelo sistema auxiliar. E como $Q_1 > 0$,

$$\Delta S = -\frac{|Q_1|}{T_q}. \tag{4}$$

Onde $T_q > 0$ e $|Q_1| > 0$, de modo que $\Delta S < 0$. O que é um absurdo. Conclui-se então que se (K) é violado, então o princípio de crescimento da entropia também o é.

Para provar efetivamente que (K) implica ($\Delta S \geq 0$), tome um motor real (Fig. 1b) e faça o balanço total da variação total de entropia. Veja que esta é a Eq. 2 acrescida da variação da entropia da fonte fria (ΔS_f),

$$\Delta S = \Delta S_q + \Delta S_{AUX} + \Delta S_{RWS} + \Delta S_f. \tag{5}$$

Mas como visto, $\Delta S_{AUX} = \Delta S_{RWS} = 0$. E como a fonte fria também é um reservatório térmico, pode-se escrever a Eq. 5 analogamente à Eq. 3, obtendo

$$\Delta S = \int \frac{đQ_q}{T_q} + \int \frac{đQ_f}{T_f} = \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_1}{T_q} - \frac{Q_2}{T_f} = -\frac{|Q_1|}{T_q} + \frac{|Q_2|}{T_f}. \tag{6}$$

Já que pela Fig. 1b é possível ver que $Q_q = -Q_1$ e $Q_f = -Q_2$ e além disso $Q_1 > 0$ e $Q_2 < 0$.

Agora, a chave para finalizar tal demonstração é a desigualdade de Clausius (Eq. 1), que ao ser aplicada ao processo do sistema auxiliar, que é cíclico, fornece

$$\oint_C \frac{đQ}{T} = \frac{Q_1}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} = \frac{|Q_1|}{T_q} - \frac{|Q_2|}{T_f} \leq 0 \Rightarrow -\frac{|Q_1|}{T_q} + \frac{|Q_2|}{T_f} \geq 0. \tag{7}$$

Substituindo então a Eq. 7 na Eq. 6, é obtido $\Delta S \geq 0$. Ou seja, se (K) é satisfeito, necessariamente $\Delta S \geq 0$. De modo que (K) implica $\Delta S \geq 0$. Logo, $\Delta S \geq 0$ equivale a (K).

Analogamente pode-se mostrar que $\Delta S \geq 0$ equivale a (C). Primeiramente, considere um refrigerador miraculoso (Fig. 2a), cuja variação de entropia total é

$$\Delta S = \Delta S_q + \Delta S_{AUX} + \Delta S_f. \tag{8}$$

Note que $\Delta S_{AUX} = 0$ e as fontes quente e fria são reservatórios térmicos, assim

$$\Delta S = \int \frac{đQ_q}{T_q} = \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_1}{T_q} - \frac{Q_2}{T_f} = \frac{|Q_1|}{T_q} - \frac{|Q_2|}{T_f}. \tag{9}$$

Isso, porque pela Fig. 1b, $Q_q = -Q_1$ e $Q_f = -Q_2$. E além disso, $Q_1 < 0$ e $Q_2 > 0$.

Por outro lado, perceba pela Fig. 1a que $|Q_1| = |Q_2| \equiv |Q|$. Desse modo,

$$\Delta S = |Q| \left(\frac{1}{T_q} - \frac{1}{T_f} \right). \tag{10}$$

ISSN: 2447-6161

Mas como $T_q > T_f$, e $|Q| > 0$, a Eq. 10 resulta $\Delta S < 0$. O que é um absurdo. Logo, se (C) é violado, o princípio de crescimento da entropia também o é.

Agora, para mostrar que a validade de (C) implica no crescimento da entropia do sistema fechado, faça a variação total de entropia de um refrigerador real (Fig. 2b). Fazendo isso obtêm-se a Eq. 8 mais a variação de entropia do RWS (ΔS_{RWS}),

$$\Delta S = \Delta S_q + \Delta S_{AUX} + \Delta S_f + \Delta S_{RWS}. \qquad (11)$$

No entanto, como o RWS é uma fonte reversível e possui paredes adiabáticas, $\Delta S_{RWS} = \int đQ_{RWS}/T_{RWS} = 0$. Além disso, $\Delta S_{AUX} = 0$. E como as fontes fria e quente são reservatórios térmicos, a Eq. 15 torna-se igual a Eq. 9. Mas nesse caso $|Q_1| \neq |Q_2|$, devido a contribuição do trabalho fornecido $|W|$. Assim, deve-se aplicar novamente a desigualdade de Clausius (Eq. 1) para o sistema auxiliar, obtendo

$$\oint_C \frac{đQ}{T} = \int \frac{đQ_1}{T_q} + \int \frac{đQ_2}{T_f} = -\frac{|Q_1|}{T_q} + \frac{|Q_2|}{T_f} \leq 0 \Rightarrow \frac{|Q_1|}{T_q} - \frac{|Q_2|}{T_f} \geq 0. \qquad (12)$$

Com isso, pela Eq. 12, a Eq. 9, aplicada a esse caso, resulta $\Delta S \geq 0$. Ou seja, se (C) é satisfeito, necessariamente o princípio de aumento da Entropia é válido, de modo que (C) implica $\Delta S \geq 0$. Logo, $\Delta S \geq 0$ equivale a (C).

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível mostrar as equivalências entre os três enunciados da segunda lei da Termodinâmica de forma geral, clara, simples e objetiva, não sendo necessário o uso de técnicas matemáticas avançadas e nem mesmo um raciocínio lógico sofisticado. Assim, o presente trabalho contribui para o ensino da segunda lei, podendo ser usado com recurso didático, uma vez que possibilita a melhor compreensão da mesma.

AGRADECIMENTOS

À UNILAB, como um todo, pelo ambiente criativo e amigável que proporciona.

REFERÊNCIAS

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley e Sons, 1985.

FONTANA, R.D.B.; SANTOS, I. A. Os enunciados da segunda lei da termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 38, n. 1, 1311, 2016. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11173812110>.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica:** Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor. 5 ed. São Paulo: Blucher, 2014.