SEMANA UNIVERSITÁRIA
ISSN: 2447-6161

DEMONSTRAÇÃO DA DESIGUALDADE DE CLAUSIUS PELO TEOREMA DO MÁXIMO TRABALHO

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

Resumo: O que muito se observa na literatura científica é um amplo distanciamento entre as formulações axiomática e fenomenológica da Termodinâmica, de modo que suas conexões parecem inexistentes, o que pode levar, erroneamente, a crer que estas sejam duas teorias distintas. No entanto, há encontros que perpassam o objeto de domínio de uma e adentram à outra, abrindo diferentes portas para alcançar os mesmos resultados, de modo mais completo e fechado. Um dos resultados mais significativos de toda a teoria é a desigualdade ou teorema de Clausius (válida para qualquer processo reversível ou não, que evolua sobre qualquer caminho fechado na remoção de vínculos internos), que se apresenta formalmente em livros-texto através da análise de um conjunto de máquinas operantes em ciclos de Carnot, não garantindo, assim, a generalidade para a análise do problema. Com base nisso, a proposta deste trabalho é, portanto, inserir o Teorema do Máximo Trabalho (válido para qualquer sistema que evolua sob qualquer processo) e efetuar uma demonstração alternativa para a desigualdade de Clausius. Tal abordagem se mostra de grande importância para a compreensão da teoria, tendo, ainda, o potencial para ser empregado como material complementar em cursos de Física e/ou Ciências correlatas em nível de graduação.

Palavras-chave: Termodinâmica. desigualdade de Clausius. teorema do máximo trabalho.

INTRODUÇÃO

A Termodinâmica, em sua formulação fenomenológica se constitui de quatro leis fundamentais: i) a lei zero estabelece o equilíbrio térmico; ii) a primeira lei estabelece o calor como forma de energia; e iii) a segunda lei estabelece o princípio de crescimento da entropia de sistemas isolados e iv) a terceira lei, ou enunciado de Nernst, estabelece um limite para a entropia no zero absoluto. A segunda lei é a que distingue a termodinâmica das demais áreas da Física (OLIVEIRA, 2012). Mas de onde surge o conceito de entropia? O próprio conceito de calor foi algo muito discutido, sofrendo modificações substanciais a partir de novas evidências (NUSSENZVEIG, 2014; DOMINGOS e DOMINGOS, 2003). O conceito de entropia, por outro lado, como veremos ao longo deste texto, surgiu quase como uma necessidade matemática ao se obter uma quantidade que representaria uma nova função de estado (CLAUSIUS, 1879).

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

NEA ONNIM NO SUA, OHU
SEMANA UNIVERSITÁRIA
ISSN: 2447-6161
UNILAB Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira

Na literatura básica para disciplinas de Termodinâmica (CALLEN, 1985; NUSSENZVEIG, 2014; OLIVEIRA, 2012) de nível superior está presente um largo distanciamento entre as abordagens empregadas paras as discussões dos fenômenos termodinâmicos. Cada formalismo possui suas vantagens e desvantagens e cada um abre portas diferentes para se alcançar a compreensão do funcionamento dos sistemas de interesse.

Ao longo deste escrito, nós nos propomos a transpor as barreiras entre o formalismo axiomático (CALLEN, 1985) e o formalismo fenomenológico (NUSSENZVEIG, 2014), perpassando a teoria e construindo ideias que resultam em uma construção ainda mais geral da teoria. Para tanto, empregaremos o Teorema do Máximo Trabalho, o qual possui uma formulação geral, sem qualquer consideração particular sobre o tipo de sistema ou de processos.

Tão essencial quanto se construir e desenvolver uma teoria, é a capacidade de efetuar o diálogo entre suas diferentes abordagens, podendo até combiná-las em certos aspectos e obter resultados importantes, mesmo que já conhecidos de outra maneira. Nessa perspectiva o presente trabalho tem como objetivo realizar uma análise crítica e ao mesmo tempo didático-pedagógica da demonstração da Desigualdade de Clausius, enfatizando o Teorema do Máximo Trabalho e os postulados axiomáticos propostos por (CALLEN, 1985) e Tisza. Tal abordagem se mostra de grande importância para a compreensão da teoria, tendo, ainda, o potencial para ser empregado como material complementar em cursos de Física e/ou Ciências correlatas em nível de graduação.

METODOLOGIA

Um dos resultados mais expressivos teoricamente obtidos pela formulação axiomática da Termodinâmica é o Teorema do Máximo Trabalho (TMT), ferramenta essencial para a demonstração aqui proposta. O TMT exprime uma relação de máximo trabalho e mínima energia para um processo na evolução de um sistema termodinâmico qualquer. De modo sucinto imagine um subsistema (SUB) que pode transferir ou receber energia de dois tipos: i) em forma de calor através do Reservatório Reversível de Calor (*Reversible Heat Source* – RHS); ii) em forma de trabalho mecânico através do Reservatório Reversível de Trabalho (*Reversible Work Source* – RWS). Para um sistema fechado o balanço de energia total é

$$dU_{SUB} + d'Q_{RHS} + d'W_{RWS} = 0, \tag{1}$$

uma vez que RHS possui paredes fixas ($d'W_{RhS} = 0$) e RWS possui paredes adiabáticas ($d'Q_{RWS} = 0$). Por outro lado sabe-se pela lógica essencial que $dS = dS_{SUB} + dS_{RHS} + dS_{RWS} \geq 0$. Como $dS_{RHS} = d'Q_{RHS}/T_{RHS}$, ao aplicar a primeira lei da termodinâmica e reorganizar os termos obtemos

NEA ONNIM NO SUA, OHU
SEMANA UNIVERSITÁRIA
UNILAB Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
ISSN: 2447-6161

$$d'W_{RWS} \leq T_{RHS} dS_{SUB} - dU_{SUB}. \tag{2}$$

A desigualdade acima é válida para quaisquer processos onde seja possível, ou não, a troca de energia tanto na realização de trabalho mecânico como pelo fluxo de calor de um subsistema à outrem. Esta relação para o trabalho armazenado pelo RWS nos diz seu máximo é atingido na igualdade, o que corresponde à uma premissa de $dS = 0$, o que só ocorre em processos totalmente reversíveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora a consideração do uso de máquinas trabalhando em ciclos não seja da maior das generalizações para a Termodinâmica (BRAGA, 1998) as máquinas térmicas são instrumentos idealizados que abrem grandes possibilidades para uma generalização suficientemente ampla sobre a conversão de energia fornecida na forma de calor em trabalho mecânico útil. Tomemos então uma máquina térmica em um sistema fechado que opere sobre o Ciclo de Carnot em processos totalmente reversíveis, isto implica que a energia interna total é uma constante, isto é $\oint dU = 0$. Para satisfazer isto então o calor fornecido ao sistema é convertido em trabalho líquido e, portanto $W_T = -(Q_1 + Q_2)$. Embora estejamos aplicando isto à máquinas térmicas operantes em ciclos de Carnot é preciso enfatizar que este fenômeno reside no âmago de qualquer sistema termodinâmico fechado, sendo corroborado pelo primeiro Princípio da Teoria Mecânica do Calor (CLAUSIUS, 1879, p. 23) nos diz que *"in all cases where work is produced by heat, a quantity of heat is consumed proportional to the work done; and inversely, by the expenditure of the same amount of work the same quantity of heat may be produced"*.

A partir deste princípio obtemos a expressão para a eficiência da máquina térmica como a razão do trabalho obtido pelo calor fornecido para gerar este trabalho

$$\epsilon_e \equiv -\frac{W_T}{Q_f} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{3}$$

Se aplicarmos o TMT à este caso, obteremos que

$$d'W_{RWS}^{máx} = T_c \frac{d'Q_h}{T_h} - d'Q_h = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right)(-d'Q_1), \tag{4}$$

permitindo, então, que a definição de eficiência possua um contraponto relacionando às temperaturas. No entanto, as definições devem ser equivalentes e, portanto

$$\frac{Q_1}{T_h} + \frac{Q_2}{T_c} = \sum \frac{Q^r}{T} = 0. \tag{5}$$

A equação acima, tida como algo puramente experimental (NUSSENZVEIG, 2014) nos diz que uma quantidade definida pela razão do fluxo de calor, que ocorre a uma dada temperatura fixa em processos isotérmicos da Máquina de Carnot, e a sua respectiva temperatura se conserva. Como generalizar isto para qualquer processo reversível qualquer? A solução, proposta por

ISSN: 2447-6161

Clausius (1879) se resume a particionar uma curva reversível em adiabáticas e isotermas, formando um conjunto de máquinas de Carnot em ciclos fechados entre si, de modo que no limite de infinitas máquinas térmicas operando em conjunto, obtemos a primeira parte da Desigualdade de Clausius

$$\oint_C \frac{d'Q^r}{T} = 0. \tag{6}$$

Observe que se tomarmos um sistema termodinâmico que possa evoluir reversivelmente de um estado i para um estado f, por um determinado caminho 1, então existe um caminho 2 que leva o sistema de f para i. Ao aplicarmos a primeira parte da Desigualdade de Clausius veremos que a quantidade $\frac{d'Q}{T}$ é integrada igualmente independentemente do caminho, sendo, portanto, o diferencial de uma função exata, a qual designaremos de entropia e representaremos pela letra S, ou seja, $dS = \frac{d'Q}{T}$. Além disso, se integrarmos em um sistema fechado obteremos

$$\Delta S = 0 \tag{7}$$

O trabalho que a máquina executa sobre o RWS é negativo por definição, de modo que para uma máquina térmica reversível será obtido uma quantia $-(W^r)$ e para a máquina térmica irreversível será obtida uma quantidade $-(W^i)$. Pelo TMT temos a seguinte desigualdade $(-W^i) < (-W^r)$, de modo que $W^i > W^r$. Para sistemas fechados onde a energia total é mantida constante, a única forma de obtermos a mesma quantidade de trabalho é se a quantidade de calor fornecida inicialmente não for a mesma, de modo que a seguinte desigualdade $Q^r > Q^i$ é obedecida. Isto implica que

$$\int_A^B \frac{d'Q^r}{T} > \int_A^B \frac{d'Q^i}{T}. \tag{8}$$

A equação acima não fornece uma desigualdade entre a variação de entropia em cada sistema, uma vez que a variação de entropia só é definida pela razão entre fluxo de calor e temperatura para processos reversíveis. Ao adicionarmos a contribuição reversível de $C \rightarrow D$, obteremos,

$$\oint \frac{d'Q^r}{T} > \oint \frac{d'Q^i}{T} \Rightarrow \oint \frac{d'Q^i}{T} < 0. \tag{9}$$

A expressão acima é, portanto, a segunda parte da chamada Desigualdade de Clausius. Desse modo, se combinarmos as Eqs. (6) e (9) teremos

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \tag{10}$$

A Desigualdade de Clausius mantém uma relação que abrange qualquer sistema termodinâmico que evolua de um estado inicial a um final (ciclicamente) por quaisquer caminhos ou percursos, sejam estes reversíveis ou não.

ISSN: 2447-6161

Consideremos um sistema fechado que possa evoluir de um estado *i* para um estado final *f* por um caminho irreversível (*I*), e possa retornar de *f* para *i* por um caminho reversível (*R*). Deste modo, ao aplicar a Desigualdade de Clausius, obtemos

$$\int_i^f \frac{d'Q^i}{T} + \int_f^i \frac{d'Q^r}{T} < 0. \tag{11}$$

Veja, no entanto, que o segundo termo é o negativo da variação da entropia. Além disso, se tomarmos o sistema termicamente isolado, então $d'Q^i = 0$ e, portanto

$$\Delta S > 0, \tag{12}$$

o que nos leva, ao combinar as Eqs. (7) e (12) à chamada lógica essencial (CALLEN, 1985)

$$\Delta S \geq 0. \tag{13}$$

Portanto, um sistema termodinâmico em equilíbrio, evolui de tal modo que os valores assumidos pelos parâmetros extensivos após a remoção dos vínculos internos são tais que maximizam a entropia no próximo estado de equilíbrio.

CONCLUSÕES

Ao longo deste trabalho foi possível discutir um teorema intimamente relacionado à 2ª Lei da Termodinâmica, sendo portanto uma das formas de se enunciá-la, inserindo um elemento inovador à ela, o Teorema do Máximo Trabalho, permitindo uma construção substancialmente mais formal e objetiva do problema geral. Os resultados obtidos ao longo dessa discussão abrem possibilidades para o intercâmbio entre as formulações axiomática e fenomenológica da Termodinâmica, comumente apresentadas sem qualquer correlação imediata, gerando portanto um material com potencialidades para a complementação de disciplinas de Termodinâmica de nível superior em cursos de Física e/ou Ciências correlatas.

REFERÊNCIAS

BRAGA, J. P. A formulação ab-initio da segunda lei da termodinâmica. In: **Química Nova**, v 21, n 4. São Paulo, 1998.

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

CLAUSIUS, R. **The Mechanical Theory of Heat**. London: Macmillan, 1879.

DOMINGOS, J. J. D.; DOMINGOS, T. M. D. **Termodinâmica**. Portugal: Instituto Superior Técnico, 2003.

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

OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. 2 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2012.