

Reversibilidade e teorema do trabalho máximo

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Reversibilidade e irreversibilidade

Para descrever e caracterizar estados termodinâmicos e então lidar com processos, é mister definir um espaço de configuração termodinâmico. De uma forma simples, o espaço de configuração (ou configuracional) termodinâmico é um espaço abstrato cujos eixos correspondem à entropia e aos parâmetros extensivos do sistema. A equação fundamental do sistema, $S = S(U, V, \{N_i\})$, define uma superfície no espaço configuracional termodinâmico, como mostrado pela Fig. (1). Observe que a figura (1)(a) obedece ao requerimento que $(1/T) = (\partial S/\partial U)_{V, \{N_i\}} > 0$ e que U seja uma função unívoca de $S, V, \{N_i\}$. Por definição, cada ponto na superfície corresponde a um estado de equilíbrio e um caminho nesta superfície é uma sucessão de estados de equilíbrio. Uma curva formada por esses pontos, como a (1)(b) é chamada de *locus* ou processo quase-estático. Processos

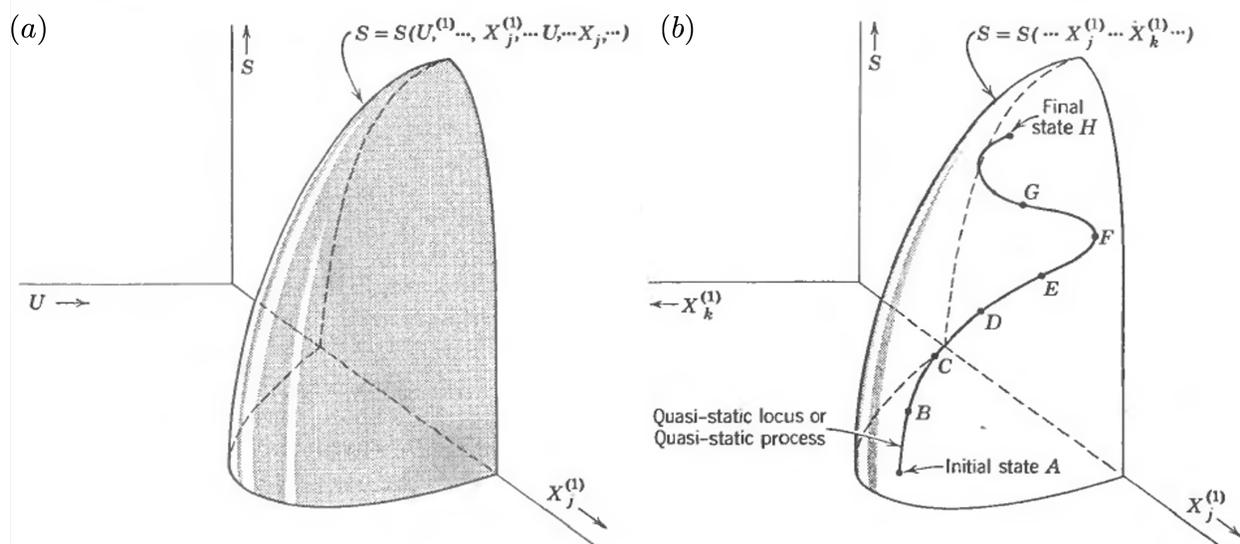


Figura 1: Superfície no espaço configuracional termodinâmico definida por $S = S(U, V, \{N_i\})$. Em (b) temos a um caminho representando um processo quase-estático.

quase-estáticos, como o representado na figura (1)(b), são fenômenos idealizados e bem distintos de processos reais, pois não envolvem considerações como relaxação, velocidades e tempo. Apesar de um processo real ser, na realidade, uma sucessão de estados de equilíbrio e de não-equilíbrio, podemos usar pontos específicos de um *locus* quase-estático para representar os estados de equilíbrio ao longo do processo. Por exemplo, se o sistema de interesse estiver no estado A da (1)(b), podemos remover uma restrição de forma que ele evolua para o estado B. O sistema “desaparece” de A e “aparece” em B, passando por uma série de estados fora do equilíbrio que não são contemplados na superfície $S = S(U, V, \{N_i\})$. O mesmo pode ser dito de transformações reais que conectem os demais pontos marcados na curva.

A identificação de $-pdV$ com o trabalho mecânico e TdS com a transferência de calor é válida

somente para processos quase-estáticos. Inicialmente pode se ter a impressão que a entropia não obedece à Segunda Lei da Termodinâmica, que sabemos ser representada por:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta q}{T} \leq 0. \quad (1)$$

A integral será igual a zero somente quando o calor for trocado reversivelmente:

$$\oint \frac{\delta q_{\text{reversível}}}{T} = 0, \quad (2)$$

o que obedece às propriedades das funções de estado. Considere um sistema fechado que é levado a passar por uma sequência de estados A, B, \dots, H em um locus quase-estático (Fig. (1)(b)). Se o sistema fechado está em A e uma restrição interna é removida, ele irá para B se, e somente se, o estado B tiver a entropia máxima entre todos os novos estados acessíveis. Note que B necessariamente tem entropia maior que A e o caminho AB tem direcionalidade, indo de A (menor entropia) para B (maior entropia). Esse processo, não tendo estados intermediários de equilíbrio, é **irreversível**. Processos reversíveis são processos quase-estáticos que ocorrem em um *locus* quase-estático isoentrópico.

2 Tempos de relaxação e irreversibilidade

Conforme vimos em aulas passadas, as propriedades termodinâmicas macroscópicas estão relacionadas a propriedades microscópicas. **As flutuações térmicas que um sistema sofre são relacionadas a quão rapidamente o sistema se aproxima do equilíbrio.** Considere uma molécula de soluto se movendo em solvente em que as moléculas de solvente têm dimensões bem menores que a do soluto. De forma geral, a trajetória da moléculas de soluto seria obtida a partir da resolução da segunda lei de Newton levando em consideração a fricção com o solvente:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\xi \mathbf{v}, \quad (3)$$

onde ξ é o coeficiente de fricção do solvente. Em todos os momentos, entretanto, o soluto é bombardeado por partículas de solvente se movendo em todas as dimensões. Para representar bem a molécula, devemos incluir uma força cuja intensidade e direção são aleatórias para representar as colisões com o solvente. Assim:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\xi \mathbf{v} + \mathbf{F}(t), \quad (4)$$

onde $\mathbf{F}(t)$ é a força flutuante atuando sobre a molécula de soluto. A equação (4) é conhecida como **equação de Langevin** e é uma equação estocástica relacionada ao **movimento browniano**. Como $\mathbf{F}(t)$ no equilíbrio atua em todas as direções, seu valor médio é zero:

$$\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0. \quad (5)$$

Sabendo disso, podemos inferir a rapidez com a qual o sistema se aproxima do equilíbrio estudando a função de correlação no tempo. Considere a velocidade inicial da partícula $\mathbf{v}(0)$ e multiplique pela velocidade no tempo t , $\mathbf{v}(t)$. Se tomarmos a média do ensemble (veja aula sobre distribuição de Boltzmann) considerando várias colisões, temos $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$, chamada de função de autocorrelação da velocidade.

A função de autocorrelação da velocidade nos diz quão rapidamente a partícula “esquece” sua velocidade inicial devido aos movimentos aleatórios do mundo microscópico. Quando t é pequeno, a velocidade da partícula estará quase inalterada e $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle \approx \langle \mathbf{v}^2(0) \rangle$. Contudo, quando t é grande, o movimento browniano garante que $\mathbf{v}(t)$ esteja não-correlacionado a $\mathbf{v}(0)$, então $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle \approx 0$. Vamos usar a Eq. (4) para calcular a função de autocorrelação da velocidade:

$$m \left\langle \mathbf{v}(0) \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \right\rangle = -\xi \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle + \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{F}(t) \rangle, \quad (6)$$

Como a força flutuante não está correlacionada a velocidade inicial, $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{F}(t) \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \rangle \langle \mathbf{F}(t) \rangle$. Pela equação (5), então, o segundo termo da Eq. (6) deve ser zero e:

$$m \left\langle \mathbf{v}(0) \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \right\rangle = -\xi \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle \iff \left\langle \mathbf{v}(0) \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \right\rangle = \frac{-\xi}{m} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle. \quad (7)$$

Como $\mathbf{v}(0)$ é constante:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle = \frac{-\xi}{m} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle. \quad (8)$$

A equação (8) é facilmente integrada para encontrar a função de autocorrelação da velocidade:

$$\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle = \langle \mathbf{v}^2(0) \rangle e^{-\xi t/m}. \quad (9)$$

A quantidade $m/\xi = \tau_c$ é chamado de **tempo de correlação** e é o tempo requerido para que a velocidade atinja $1/e$ do seu valor inicial. Quanto maior for τ_c , maior é a capacidade do sistema em reter sua memória por mais tempo, implicando que o sistema pode se mover em direção ao equilíbrio mais lentamente quando perturbado.

Um conceito análogo ao de tempo de correlação é o de **tempo de relaxação**, τ , definido como a taxa em que as restrições em um sistema podem ser relaxadas à medida que um sistema se aproxima de um *locus* quase-estático. Processos cujo tempo é menor que o tempo de relaxação τ de um sistema não são quase-estáticos enquanto aqueles que ocorrem em tempos maiores que τ são aproximadamente quase-estáticos. Processos reversíveis e quase-estáticos, que envolvem um caminho ao longo da superfície $S = S(U, V, N)$, necessariamente devem ser infinitamente lentos para serem caracterizados como tal. Na ausência de tempo infinito para caminhar entre dois estados, usam-se processos irreversíveis para mudar de estado. A interpretação física de processos irreversíveis é direta: todo processo físico causa pequenas turbulências que caracterizam estados fora do equilíbrio. Se um processo quase-estático exige tempo infinitamente longo para evitar essas turbulências, processos irreversíveis sempre envolvem geração de entropia a mais associada às pequenas turbulências que ocorrem ao longo do caminho, implicando que a entropia sempre cresce, como sugere a Segunda Lei da Termodinâmica (Eq. (10)):

$$dS \geq 0 \quad (10)$$

3 Teorema do trabalho máximo

A propensão de sistemas físicos a aumentar a sua entropia pode ser canalizada para a realização de trabalho. Considere um sistema para ser levado de um estado inicial A para um estado final B . Considere, também, dois sistemas auxiliares: um para qual trabalho pode ser transferido e outro para qual calor pode ser transferido (Fig. (2)). O **teorema do trabalho máximo** diz que:

Teorema do Trabalho Máximo: Para todos os processos levando um sistema de um estado inicial para um estado final, o trabalho entregue será máximo (e o calor mínimo) para um processo reversível.

O sistema para o qual o trabalho é depositado é chamado de **fonte de trabalho reversível (FTR)**:

FTR: Fontes de trabalho reversível são definidas como sistemas revestidos por paredes adiabáticas, impermeáveis e rígidas, caracterizadas por tempos de relaxação suficientemente curtos para que todos os processos que ocorrem em si sejam essencialmente quase-estáticos.

O repositório onde calor é entregue é chamado de **fonte de calor reversível (FCR)**:

FCR: Fontes de calor reversível são definidas como sistemas revestidos por paredes adiabáticas, impermeáveis e rígidas, caracterizadas por tempos de relaxação suficientemente curtos para que todos os processos que ocorrem em si sejam essencialmente quase-estáticos.

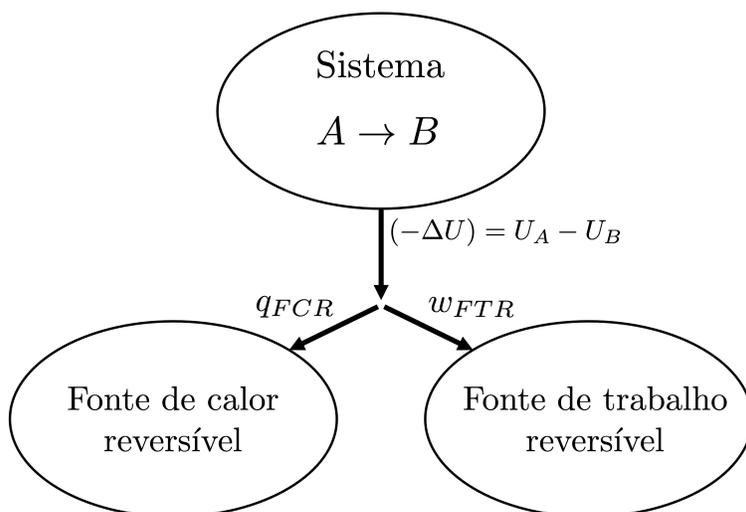


Figura 2: Processo de trabalho máximo. O trabalho entregue w_{FTR} é máximo, o calor entregue q_{FCR} é mínimo se o processo for reversível e a variação de entropia total – considerando os três subsistemas – é $\Delta S_{total} = 0$.

Observe que ambos FTR e FCR devem ter propriedades idênticas para serem considerados fontes reversíveis. Considere dois processos, cada qual causando a mesma variação de energia ΔU e mesma variação de entropia ΔS no sistema principal (veja Fig. (2)), que depende apenas dos estados inicial e final, A e B . Os dois processos apenas diferem na alocação da diferença de energia, $-\Delta U$ entre a FCR e a FTR ($-\Delta U = w_{FTR} + q_{FCR}$). O processo que entregar o maior trabalho possível à FTR entrega a menor quantidade possível de calor a FCR e causa o menor aumento possível de entropia da FCR e, portanto, do sistema inteiro. O mínimo absoluto de ΔS_{total} para todos os processos é obtido por qualquer processo reversível, para os quais $\Delta S_{total} = 0$.

Resumindo: a conservação da energia exige que $\Delta U + w_{FTR} + q_{FCR} = 0$. Como ΔU é fixo e depende somente dos estados inicial e final, A e B , maximizar w_{FTR} implica em minimizar q_{FCR} . Isso é conseguido minimizando a entropia final da FCR, S_{FCR}^{final} (lembre-se que S_{FCR} cresce monotonicamente com calor positivo q_{FCR}). O S_{FCR}^{final} mínimo é obtido pelo ΔS_{total} mínimo ou por $\Delta S_{total} = 0$.

Matematicamente isso se expressa de forma simples. O princípio da conservação da energia exige que:

$$dU + \delta q_{FCR} + \delta w_{FTR} = 0 \quad (11)$$

e o princípio da entropia máxima requer:

$$\begin{aligned} dS_{tot} = dS + dS_{FCR} &\geq 0 \implies \\ dS + \frac{\delta q_{FCR}}{T_{FCR}} &\geq 0 \iff T_{FCR}dS + \delta q_{FCR} \geq 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Substituindo a Eq. (11) na Eq. (12), segue-se que:

$$\delta w_{FTR} \leq T_{FCR}dS - dU. \quad (13)$$

Sabemos os termos da direita de Eq. (13) porque são as variações de entropia e energia da transformação $A \rightarrow B$. O trabalho será máximo nas igualdades nas Eqs. (12) e (13) e pode ser encontrado a partir da Eq. (13) e da identidade $dU = \delta q + \delta w$:

$$\delta w_{FTR}^{\text{máximo}} = \left[1 - \left(\frac{T_{FCR}}{T}\right)\right](-\delta q) + (-\delta w), \quad (14)$$

isto é, em um processo infinitesimal, o trabalho máximo que pode ser entregue a fonte de calor reversível é a soma do trabalho $-\delta w$ diretamente extraído do sistema de interesse e de uma fração $(1 - T_{FCR}/T)$ do calor δq diretamente extraídos do subsistema de interesse. A fração do calor que pode ser convertida em trabalho em um processo infinitesimal, $(1 - T_{FCR}/T)$, é chamado de eficiência de máquina termodinâmica:

$$\eta = \left[1 - \left(\frac{T_{FCR}}{T}\right)\right] \quad (15)$$

Em uma forma integrada, o princípio da conservação da energia se torna:

$$\Delta U_{\text{sistema}} + q_{FCR} + w_{FTR} = 0 \quad (16)$$

A condição de reversibilidade, então, se torna:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{\text{sistema}} + \int \frac{\delta q_{FCR}}{T_{FCR}} = 0. \quad (17)$$

A integral em Eq. (17) pode ser calculada se conhecermos a capacidade calorífica da FCR, $C_V^{FCR} = (\delta q_{FCR}/dT)$. A partir de C_V também podemos estimar $q_{FCR} = \int C_V dT$. Substituindo q_{FCR} na equação (16), encontramos w_{FTR} .

Se a FCR for um **reservatório térmico**, isto é, uma fonte de calor reversível tão grande que qualquer transferência de calor não altere a temperatura do reservatório, então o problema se torna mais simples ainda. A equação (17) é simplificada para:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \frac{q_{reservatório}}{T_{reservatório}} = 0 \quad (18)$$

enquanto o w_{FTR} se torna:

$$w_{FTR} = T_{reservatório} \Delta S_{sistema} - \Delta U_{sistema}. \quad (19)$$

4 Motores, refrigeradores e o ciclo de Carnot

Na seção anterior, nós estudamos um processo reversível infinitesimal entre um sistema “quente”, uma FCR “fria” e uma FTR:

$$(\delta q_h + \delta w_h) + \delta q_c + \delta w_{FTR} = 0, \quad (20)$$

onde $dU = \delta q_h + \delta w_h$ é a variação de energia interna do sistema “quente” (*hot*), δq_c é o calor transferido para a FCR “fria” (*cold*). Como o processo é reversível, $dS_{total} = 0$, logo:

$$dS_h + \frac{\delta q_c}{T_c} = 0, \quad (21)$$

onde S_h é a entropia do sistema “quente” e T_c é a temperatura da fonte de calor reversível “fria”. Motores (ou máquinas termodinâmicas) são sistemas de interesse de aplicação imediata. Neles, um “subsistema quente” (fornalha, caldeira etc) está conectado a uma FCR “fria” (atmosfera, lago, rio). A medida da performance do motor é η dado pela equação (15), isto é, a fração do calor retornado do sistema quente que é convertido em trabalho:

$$\eta = \frac{\delta w_{FCR}}{-\delta q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}, \quad (22)$$

onde T_h é a temperatura do sistema e T_c é a temperatura da FCR (reservatório). A eficiência máxima, como pode ser empreendido da Eq. (22), somente é possível se a temperatura da fonte fria for zero. Refrigeradores são máquinas termodinâmicas que operam em modo reverso, retirando calor do sistema com auxílio de uma quantidade de trabalho (elétrico, químico etc) para despejar o calor na atmosfera. A eficiência de um refrigerador é dado pela razão do calor removido do refrigerador e trabalho gasto:

$$\eta_r = \frac{-\delta q_c}{-\delta w_{FTR}} = \frac{T_c}{T_h - T_c}. \quad (23)$$

Uma máquina térmica bastante interessante é a máquina de Carnot, em que um sistema gasoso é submetido a uma série de processos de expansão e contração que culminam no mesmo estado inicial, isto é, um caminho cíclico, fechado. O ciclo depende de dois reservatórios térmicos, um quente e um frio, e o gás em questão, tendo quatro passos:

1. o gás, inicialmente na temperatura do reservatório quente, T_h , é colocado em contato com tal reservatório e com a FTR, sendo submetido a uma expansão isotérmica. Nesta etapa, um fluxo de calor ocorre da fonte quente para o gás e uma transferência de trabalho ocorre do gás para a FTR. Pela primeira lei, $\Delta U = w + q \implies q = -w$.

2. O gás, em contato somente com a FTR, é adiabaticamente expandido até que sua temperatura se torne a temperatura do reservatório frio (fonte fria). Mais trabalho realizado sobre a FTR e, pela primeira lei, $\Delta U = w$.
3. O gás é isotermicamente comprimido enquanto em contato com a FTR e a fonte fria. A compressão é feita até a que a entropia atinja seu valor inicial. Durante esse processo, a FTR realiza trabalho sobre o gás e há transferência de calor para o reservatório frio.
4. O gás é comprimido adiabaticamente e recebe trabalho da FTR. A compressão leva o gás para o seu estado inicial e o ciclo se completa. A sua entropia, mais uma vez, é mantida constante.

Um exemplo natural de um fenômeno físico que se assemelha muito a um ciclo de Carnot são furacões. Considere um balão de ar:

1. Inicialmente, o ar do balão recebe calor da superfície do oceano, um reservatório térmico de temperatura T_h , e se expande de um volume V_A para um volume $V_B = V_A \exp(q_h/NRT_h)$.
2. Como o balão se expandiu, sua densidade diminui, o que o leva a subir na atmosfera – o ar quente sobe pelo “olho do furacão”. Isso ocorre rapidamente, aproximadamente de forma adiabática. O balão sobe até a altitude correspondente à densidade do balão. Como a troca de calor é praticamente nula, o trabalho é feito às custas da energia interna e a temperatura cai de T_h para T_c .
3. Em altitude altas, o balão perde calor isotermicamente na temperatura T_c e se contrai. A densidade do balão aumenta, por consequência da contração do volume e começa a cair em direção à Terra.
4. O balão cai rapidamente em direção ao nível do mar/solo, aproximadamente de forma adiabática, de volta para as condições iniciais. Com a contração, a temperatura aumenta novamente para a temperatura T_h e o ciclo pode se repetir.