

# Notas de Aula: Física para Biologia: PRELIMINAR

Nestor Caticha e Osame Kinouchi

15 de maio de 2008

## 0.1 Termodinâmica

”A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more varied the kinds of things that it relates and the more extended the area of its applicability. Therefore classical thermodynamics has made a deep impression on me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced, within the areas of the applicability of its basic concepts, will never be overthrown.-- Einstein (1949)

Quando <sup>1</sup> o número de variáveis necessárias para descrever um sistema (graus de liberdade) é muito grande, os métodos convencionais da Mecânica encontram dificuldades. Levar em conta os efeitos de muitas variáveis não é somente difícil como às vezes também pode ser desnecessário por não ser interessante. Para descrever a posição de um corpo sólido precisamos de poucas variáveis. Por exemplo podemos usar a posição de um ponto fixo nele (que poderia ser o centro de massa) e sua orientação relativa. Sua velocidade se refere a uma quantidade que descreve o sistema como um todo e não especificamente às velocidades de cada uma das moléculas que o constituem. Como consequência, no estudo de certos fenômenos mecânicos, o número fabuloso de graus de liberdade se reduz de forma efetiva a um número pequeno e portanto administrável. Podemos introduzir conceitos, para descrever este tipo de sistema, que são de grande utilidade ao estudar sistemas de partículas pontuais sem estrutura. Dentre eles, Energia é sem dúvida um dos mais importantes. Esta é uma grandeza definida através da combinação matemática de certas variáveis que apresenta certas características que a tornam interessante. Para nossa discussão, basta citar a propriedade de conservação. Isto é de grande importância não só teórica, mas também prática, pois uma vez calculada a energia, podemos fazer previsões para tempos futuros de forma muito simples.

Mas ao levar as idéias da mecânica de poucas partículas pontuais sem extensão, para sistemas macroscópicos, vemos que nem tudo é simples. Consideremos uma bola que rola em um plano horizontal. Inicialmente tem velocidade e portanto energia (cinética). Mas logo ela para. Para onde foi a energia? A resposta óbvia é que o atrito “dissipou” a energia. Se soubessemos o que é calor, poderíamos dizer que a “dissipação” gerou calor, como pode ser verificado pela medida da elevação da temperatura, conceito que poderíamos usar, caso soubessemos o que é. Podemos constatar que, se por um lado, do enorme número de graus de liberdade do sistema, alguns poucos graus efetivos servem para descrever as idéias típicas da mecânica <sup>2</sup>, por outro, estes conceitos não são suficientes. Temos a necessidade de introduzir outras variáveis para poder levar em conta os efeitos desse grande número de variáveis “esquecidas”.

Quantas variáveis novas serão necessárias para esta descrição completa? Em geral nem se sabe quantas, mas para alguns estados do sistema, esse número se reduz de forma drástica. Estes são os estados de equilíbrio. É uma observação experimental que um sistema isolado eventualmente atinge um estado que macroscopicamente não muda com o tempo. Não que as moléculas cessem o seu movimento, mas os valores médios das diversas quantidades de interesse, que descrevem propriedades do sistema como um todo, param de evoluir, estacionando no que podemos chamar de valores de equilíbrio. As propriedades e relações destas variáveis são necessárias para descrever o comportamento macroscópico da matéria, este é o campo de estudo da Termodinâmica.

A entropia é uma nova variável que deve ser introduzida para poder entender os estados de equilíbrio. O objetivo das próximas páginas é estudar suas propriedades. A partir de seu comportamento em várias situações poderemos desenvolver a intuição e portanto ser capazes de fazer previsões, pelo menos quantitativas do comportamento de muitos sistemas de interesse em física, engenharia, química e biologia. As idéias da termodinâmica de equilíbrio servem também como ponto de partida para estudar problemas tecnicamente muito mais difíceis relacionado com sistemas fora do equilíbrio e estruturas dissipativas.

---

<sup>1</sup>Devido à brevidade desta introdução e ao pouco uso de técnicas matemáticas, alguns aspectos aparecerão de forma pouco precisa. Em vários casos usaremos notas de rodapé para deixar isto claro.

<sup>2</sup>posição, velocidade, momento, momento angular, energia, etc.

### 0.1.1 Calor e trabalho: Primeira Lei

A conservação da energia é uma idéia ao mesmo tempo elegante e útil, pois enquanto permite entender de forma clara e unificada um grande número de problemas, torna possíveis alguns cálculos que de outra forma seriam extremamente complicados.

Em várias ocasiões a história da ciência tem testemunhado experiências que inicialmente levaram à derrubada da lei de conservação da energia, só para que posteriormente, esta saísse fortalecida. Tipicamente, ocorre que o que se “perde” de energia pode ser identificado como energia de outro tipo que não tinha sido levada em conta. A conservação é recuperada ampliando o conceito de energia e notando que foi apenas uma “forma” de energia que não se conservou. Ao levar em conta todas as formas de energia relevantes, a transformação de um tipo para outro garante a conservação.

Não devemos ter a impressão que esta é uma lei que às vezes falha e então adicionamos um termo *ad hoc* para concertá-la. Cada “falha” tem sido atribuída a nova física e o ser resgatada, pela inclusão de um novo termo matemático que descreve essa nova física, correspondeu cada vez a um grande avanço no entendimento da natureza <sup>3</sup>.

Vamos definir energia de uma forma operacional. Isto significa que ao tentar esboçar uma definição não gastaremos muito esforço em detalhes que não digam respeito a como pode ser medida.

Tomaremos como fato a existência de estados de equilíbrio e de “paredes isolantes”. Um sistema dentro de uma caixa construída por paredes isolantes e fixas, após um certo tempo, atinge um estado de equilíbrio, que pode ser caracterizado totalmente pelo volume do sistema, o número de moles de cada componente químico e pela energia interna do sistema e é independente do mundo exterior à caixa.

Não estamos interessados em medidas absolutas de energia, mas sim nas diferenças entre as energias de diferentes estados de equilíbrio de um sistema. É importante notar que um estado de equilíbrio não depende da história de como o sistema foi preparado: não tem memória. Portanto a diferença de energia interna entre dois estados de equilíbrio não depende de como os estados são atingidos. Isto é importante, pois há em geral várias formas de, partindo de um sistema em um estado de equilíbrio, chegar a outro estado de equilíbrio. A diferença de energia não depende desse processo, mas somente dos estados inicial e final.

Suponhamos que a caixa que encerra o sistema seja agora expandida ou contraída lentamente de forma que o seu volume mude uma quantidade relativa muito pequena <sup>4</sup>. A única mudança de energia interna do sistema se deve a essa mudança de volume. Para realizar, digamos, essa contração, há que vencer uma pressão dentro da caixa  $P$ . A variação de energia é muito fácil de calcular usando idéias de mecânica:  $\Delta E = -P\Delta V$  <sup>5</sup>. O importante neste momento não é precisamente a forma que tem a variação de energia, mas o fato que pode ser medida com recursos da mecânica. E portanto, em princípio sabemos como fazê-lo.

O mais difícil é assumir que existem paredes isolantes. Em geral é muito difícil conseguir bom isolamento. É mais fácil admitir que existem paredes não isolantes. Dentro delas o estado de equilíbrio do sistema depende das condições externas. Suponhamos que coloquemos o sistema em uma caixa de paredes não isolantes. Levemos o sistema das mesmas condições iniciais para as mesmas condições

<sup>3</sup>Há motivos teóricos mais profundos que a (não desprezível) verificação experimental das idéias de conservação. As leis de conservação em física, que não são poucas, estão sempre relacionadas a alguma simetria da natureza. Podemos citar, além da energia, a conservação do momento, momento angular, carga elétrica etc. Significa que há um motivo para que uma certa combinação de variáveis mantenha o mesmo valor numérico e que não é simplesmente devido à sorte. Em particular, a conservação da energia esta relacionada com a imutabilidade das leis da física (invariância temporal das leis).

<sup>4</sup>A notação convencional:  $\Delta x$  significa a variação do valor de  $x$ . Note que  $\Delta$  não é um fator, mas um símbolo que denota diferenças.  $\Delta V$  é a mudança de volume, que passa de  $V$  para  $V + \Delta V$ .

<sup>5</sup>A mudança de energia interna, já que as paredes são isolantes, se deve somente à ação da força que desloca as paredes da caixa. Suponha por simplicidade, que o sistema tem a forma de um cilindro de seção  $A$ , com um êmbolo, de maneira que a mudança de volume ocorre por deslocamento da posição do êmbolo. A força  $F$  que causa o deslocamento  $\Delta X$  esta realizando um trabalho  $W_F$  dado por

$$W_F = F\Delta X = \frac{F}{A}A\Delta X = P\Delta V \quad (1)$$

A pressão é a razão entre a força e a área do êmbolo. A variação de volume é a área pelo deslocamento. Este é o trabalho *realizado SOBRE* o sistema. A variação da energia é portanto,  $\Delta E = -P\Delta V$  que pode ser descrito como o trabalho *realizado PELO* sistema.

finais da experiência anterior. A variação da energia interna é exatamente a mesma. Mas muito possivelmente o trabalho necessário não é o mesmo. A diferença entre as duas experiências está em que na segunda as paredes permitem o transporte de energia de fora para dentro, ou vice versa. Essa quantidade de energia que entrou ou deixou o sistema recebe o nome de CALOR. Podemos ainda medir a quantidade de trabalho necessária e portanto, como sabemos a diferença de energia  $\Delta E$  podemos medir o calor ( $Q$ ) envolvido no processo. Ou seja

$$\Delta E = W + Q. \quad (2)$$

Esta equação significa que para ir de um estado de equilíbrio inicial para outro devemos adicionar uma certa quantidade de energia. Esta pode ter duas contribuições, uma parte da energia necessária pode vir na forma de calor, enquanto que outra pode ser na forma de trabalho <sup>6</sup>. A equação acima é um enunciado matemático da idéia de conservação de energia. A variação de energia de um sistema é a soma de quanta energia entra ou sai, tanto na forma de trabalho como calor. Se um sistema esta isolado, então sua energia não mudará. Este resultado é de tal importância que tem associado a ele o *status* de lei.

**Primeira lei da Termodinâmica: A energia se conserva.** Isto significa que em um sistema isolado a energia se conserva enquanto que num sistema não isolado a variação da energia é uma medida da quantidade de energia que entrou ou saiu na forma de calor e/ou trabalho.

A introdução do conceito de calor permite a restauração da conservação de energia mesmo que haja “dissipação”. Calor e trabalho são duas formas diferentes de descrever processos que mudam a energia de um sistema. A clássica experiência de Joule mostrou a equivalência entre as duas formas, podendo uma certa quantidade de trabalho ser transformado (dissipado) em calor.

A partir de esta lei podemos fazer muitas previsões sobre a ocorrência ou não de processos. Por exemplo, é muito fácil perceber que uma reação química não pode ocorrer em dadas condições, pois violaria a condição de conservação. Mas há certos processos que, embora satisfaçam todos os vínculos de conservação de energia impostos pela primeira lei, não ocorrem. Ou seja conservar energia é uma condição necessária mas certamente não suficiente para que ocorra uma certa reação ou processo. O motivo porque uma reação que é permitida por conservação, acontece ou não na prática, nos leva a uma lei fundamental que é o tópico da próxima seção.

### 0.1.2 Entropia: a Segunda Lei

Imaginemos a cena de um filme: pedaços de uma jarra quebrada no chão se erguem na direção da cabeça do mocinho, se juntam, e a jarra inteira se dirige para a mão do mocinho.

Rapidamente vemos que há alguma coisa errada <sup>7</sup>. Com “certeza” a cena foi projetada de trás para frente. Mas olhemos esta cena com mais cuidado. Uma segunda câmera a filmou através de um microscópio de grande aumento, de forma que possamos ver o que acontece com moléculas individuais. Olhando para algumas delas somente, não somos mais capazes de notar a inversão do sentido do filme.

A irreversibilidade é uma característica presente nos processos do dia a dia. Mas as leis microscópicas não carregam essa assimetria. Uma pergunta fundamental é : como, a partir de leis microscópicas reversíveis (invariantes ante a inversão do sentido do tempo) podemos ter fenômenos irreversíveis?

O que distingue duas configurações de um sistema que faz com que de uma, espontaneamente, se possa atingir a outra, enquanto que o contrário não pode acontecer? Certamente a resposta não está relacionada com a conservação da energia. Nas duas configurações a energia é a mesma. Mas a resposta esta intimamente ligada à energia. Não à sua quantidade, mas à maneira como está distribuída entre o grande número de componentes microscópicos do sistema macroscópico. Esta distribuição pode ser caracterizada quantitativamente. Esta é a função da idéia de **entropia**: caracterizar a distribuição de energia entre os diferentes componentes de um sistema. De forma mais vaga, caracterizar o grau de desordem da energia.

---

<sup>6</sup> Usamos a palavra adição como sinónimo de variação, isto é pode representar tanto um aumento quanto uma diminuição da energia interna do sistema.

<sup>7</sup> sem falar na violência...

O caso mais óbvio onde vemos irreversibilidade é quando colocamos um objeto “quente” em contato (térmico) com outro “frio”. O mais frio fica um pouco mais quente, enquanto que o mais quente, um pouco mais frio. Há evolução até que os dois ficam igualmente frios ou quentes. Do ponto de vista de conservação de energia dizemos que houve transferência de energia do mais quente para o mais frio na forma de calor. Baseados nisso podemos calcular qual será o novo estado de equilíbrio. Nunca porém vemos dois corpos em equilíbrio que espontaneamente começam, um a esfriar e o outro a esquentar. O que significa quente e frio? Todos temos uma idéia, mais ou menos precisa disso. Podemos definir uma escala de temperaturas a partir de um conjunto de sistemas ordenados de acordo com o sentido de transferência de calor caso fossem colocados em contato. Cada corpo então recebe um número que indica a sua posição na fila. Chamamos esse número de temperatura. Uma escala de temperatura assim definida é chamada de secundária.

Outras escalas podem ser definidas. Algumas propriedades físicas<sup>8</sup> dependem da temperatura e podem, ao ser medidas, indicar a temperatura do sistema. Assim calibramos um termômetro. Para ser mais específicos podemos pensar, por exemplo, em um termômetro feito de gás (ideal). Mantendo fixo o volume  $V$  onde se encontra uma quantidade de gás conhecida ( $n$  moles) e medindo a pressão  $P$  que exerce nas paredes do recipiente, calculamos a temperatura  $T$  usando<sup>9</sup>:

$$T = \frac{PV}{nR}, \quad (3)$$

onde  $R$  é uma constante que simplesmente estabelece como convenção a razão entre as unidades de temperatura e energia. Definiremos mais tarde a escala termodinâmica de temperatura a partir da análise de certos processos. Por agora, basta dizer que sabemos determinar se um corpo está a uma temperatura mais alta que o outro ou não.

Há várias formas de enunciar a segunda lei. A tentativa de expressar a mesma coisa de várias maneiras leva a um melhor entendimento do que estamos tentando dizer. A forma mais simples já foi enunciada: **Não há nenhum processo que ocorra de forma espontânea de maneira que o único resultado seja a transferência de energia de um corpo mais frio para um mais quente**<sup>10</sup>

Qual é a diferença entre um corpo quando está a uma temperatura baixa de quando está a outra, mais alta? Podemos elevar a temperatura pela adição de calor ou seja aumentando a energia interna do corpo. Mas microscopicamente, qual é a diferença? As moléculas, quando mais frias, têm velocidades médias menores que quando quentes.

Mas o que acontece se a adição de energia for tal que só aumenta a velocidade de uma parte das moléculas? Podemos chamar essa energia ordenada, em oposição a energia desordenada entre todos os graus de liberdade. O sistema evoluirá até que essa diferença não seja perceptível. Eventualmente, as moléculas inicialmente favorecidas e as outras terão velocidades iguais do ponto de vista estatístico. O corpo estará então em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura mais alta. O resultado final não depende de como introduzimos a energia. Mesmo que a adição de energia tenha sido feita de maneira ordenada ela acaba distribuída entre todos os graus de liberdade, portanto acaba desordenando-se.

Podemos tentar enunciar a segunda lei de uma forma intuitiva dizendo que **um processo em que o único resultado seja o de aumentar a ordem do universo (ou de um sistema isolado) não ocorre**<sup>11</sup>. Ou seja, o universo, ou um sistema **isolado** não fica mais ordenado de forma espontânea.

Se a entropia mede desordem, então podemos enunciar de uma terceira forma: **um processo, onde a entropia de um sistema isolado diminui, não pode ocorrer.**

Não ganhamos muito com essas definições a não ser que saibamos um pouco mais sobre a entropia. Como sempre em física, uma variável só adquire um *status* aceitável, se vier acompanhada de uma prescrição de como pode ser medida. Para poder defini-la matematicamente devemos pensar um pouco mais.

<sup>8</sup>por exemplo: comprimento ou volume, condutividade elétrica, pressão, cor, etc.

<sup>9</sup>A equação de estado dos gases ideais,  $PV = nRT$ , com  $T$  a temperatura absoluta, é melhor aproximada a baixas pressões, mas pode ser usada para definir uma escala de temperatura (não absoluta) para pressões mais altas.

<sup>10</sup>Este enunciado pode parecer circular dada a definição da escala secundária de temperatura, mas essa não é uma escala fundamental. Em termos da escala termodinâmica ou mesmo da definida pelo termômetro de gás ideal não há problema.

<sup>11</sup>Não estamos sendo precisos sobre como medir a desordem. Também pode-se fazer a ressalva de que um gás apresenta uma simetria mais alta que um sólido e portanto, para alguns, não pode ser chamado de mais desordenado.

Até agora sabemos que a variação de entropia depende de quanto calor é adicionado ao sistema. Suponhamos que o sistema está a baixa temperatura, e portanto, bastante ordenado. Uma pequena adição de calor fará uma grande diferença na desordem, enquanto que se for adicionada, a mesma quantidade de calor a um sistema já desordenado (alta temperatura) esta mudança passaria quase despercebida, pois o desordenaria relativamente pouco. A variação da entropia acarretada pela adição de uma certa quantidade de calor depende, portanto, da temperatura a que foi feita a transferência. Se a quantidade de energia adicionada na forma de calor for muito pequena, a temperatura do corpo não apresentará nenhuma mudança significativa. Definimos então a variação da entropia por

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (4)$$

Sabemos medir quantidade de calor absorvido ou liberado, também sabemos medir a temperatura, portanto podemos medir a variação de entropia. Se definirmos o valor da entropia para um estado de equilíbrio de um sistema, podemos medir a entropia de qualquer outro estado de equilíbrio. Isto não é muito diferente de escolher a água em equilíbrio com o gelo a pressão atmosférica e atribuir-lhe a temperatura 0 ( graus Celsius). Poderíamos portanto também atribuir-lhe um valor para a entropia<sup>12</sup>. Uma vez que uma quantidade pode ser medida começa a ser menos estranha.

Vejam, do ponto de vista da entropia, o que acontece quando dois corpos a diferentes temperaturas são colocados em contato térmico. Por conservação de energia (primeira lei) a soma das energias dos dois corpos antes é igual a soma das energias depois de reestabelecido o equilíbrio térmico. Portanto o que o corpo quente perde de calor é o mesmo que o corpo frio ganha. Mas a perda de calor ocorre a temperatura mais alta que o ganho de calor, portanto a diminuição da entropia, do corpo que está esfriando, é em valor absoluto (módulo) menor que o ganho de entropia do corpo que está esquentando. Ocorre um processo de aumento global de entropia do universo composto pelos dois corpos. Consideramos, neste exemplo, o conjunto dos dois corpos como isolado do resto do universo. Mas cada corpo por separado não pode ser considerado isolado, pois está em contato com o outro. É extremamente importante notar que, embora tenha ocorrido um aumento de entropia no sistema isolado, houve a diminuição de entropia do sistema que estava inicialmente a temperatura mais alta. Ao ter a sua temperatura abaixada, ficou mais ordenado. Portanto **a segunda lei da termodinâmica não exclui a possibilidade de que ocorram processos espontaneamente onde ocorre a diminuição da entropia de um subsistema, sempre que globalmente a entropia não diminua.**

Para entender melhor a segunda lei a enunciaremos ainda de outras formas equivalentes. Para tanto consideremos uma máquina termodinâmica. Esta é um sistema que pode ser usado para extrair trabalho de um outro sistema. Podemos trabalhar de forma abstrata, ou ter em mente uma máquina a vapor, que extrai calor de uma caldeira e o utiliza para produzir trabalho para impulsionar uma locomotiva, ou uma fábrica. Mas não só máquinas de interesse para os engenheiros são abarcadas pelas idéias da termodinâmica. Podemos pensar que estamos estudando as limitações de uma mitocôndria que vai usar energia liberada por uma reação química para poder realizar “trabalho” que pode ser usado para sintetizar uma molécula a partir de reagentes que não o conseguiriam de forma espontânea.

Será possível encontrar um mecanismo tal que todo o calor extraído de um sistema possa ser usado para realizar trabalho? A beleza da resposta está em que não precisamos estudar mecanismos específicos para formulá-la. A resposta é não. Vimos que há mudança de entropia associada à trocas de energia na forma de calor. Qual é a variação da entropia quando há realização de trabalho? Consideremos um pistão em expansão, realizando trabalho. O movimento coletivo (organizado) das moléculas em uma direção preferencial é responsável pelo trabalho. O trabalho é uma forma ordenada de energia, não carrega portanto entropia. Se todo o calor retirado de um sistema por uma máquina térmica fosse transformado em trabalho, haveria uma redução de entropia do sistema e essa redução não seria compensada por um aumento em outro lugar. Haveria uma redução global de entropia: isto não ocorre, de acordo com a segunda lei. Portanto, mais um enunciado da segunda lei, que foi inicialmente colocado por Kelvin:

---

<sup>12</sup>Não será necessário fazer isso por dois motivos, um, estaremos interessados primordialmente em variações de entropia, dois, se esse não for o caso, há uma terceira lei que fixa o valor da entropia, a zero graus absoluto (Kelvin), igual a zero. Como esta lei diz respeito a temperaturas onde não ocorrem processos biológicos interessantes, não a estudaremos.

**um processo cujo único resultado seja extrair calor de um sistema e transformá-lo totalmente em trabalho é impossível**<sup>13</sup>.

Se nem todo o calor é transformado em trabalho, alguma parte da energia extraída deve ser gasta na forma de calor. Por conservação de energia, o energia desperdiçada na forma de calor mais a energia usada na forma de trabalho devem ser iguais à energia extraída na forma de calor. Portanto em valor absoluto o calor desperdiçado deve ser menor que o calor retirado. Este deve causar um aumento de entropia que compensa a diminuição da entropia causada pela retirada inicial de calor. Portanto o calor desperdiçado deve ser emitido para um terceiro sistema a temperatura mais baixa.

De maneira mais fácil, podemos expressar isto matematicamente. Seja  $Q_1$  o calor extraído de um sistema a temperatura  $T_a$  (alta). Chamaremos  $W$  o trabalho realizado pela máquina e  $Q_2$  o calor desperdiçado, ou seja liberado para um outro sistema a temperatura  $T_b$  (baixa). Para o sistema a  $T_a$  a variação da entropia  $\Delta S_1$  é negativa, pois o sistema perde calor e isso representa um aumento da sua ordem.

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_a}. \quad (5)$$

Para o sistema inicialmente<sup>14</sup> a  $T_b$  a variação de entropia  $\Delta S_2$  é positiva, pois ele recebe calor, aumentando a sua desordem:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_b} \quad (6)$$

A conservação da energia (primeira lei) relaciona as três energias envolvidas no problema (Ver figura 1):

$$0 = \Delta E_{total} = Q_2 + W - Q_1, \quad (7)$$

ou seja,  $Q_1 = W + Q_2$ , enquanto que a segunda lei nos diz que a variação total<sup>15</sup> de entropia não pode ser negativa;

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0. \quad (8)$$

Expressando  $Q_2$  em termos do trabalho realizado e do calor extraído,  $Q_2 = Q_1 - W$  vemos que

$$-\frac{Q_1}{T_a} + \frac{Q_1 - W}{T_b} \geq 0 \quad (9)$$

$$W \leq Q_1 \left(1 - \frac{T_b}{T_a}\right) \quad (10)$$

e o trabalho máximo que é possível extrair fica limitado:

$$W_{MAX} = Q_1 \left(1 - \frac{T_b}{T_a}\right) \quad (11)$$

Podemos definir a eficiência máxima  $\eta$ , como uma medida da razão entre a energia que a máquina consegue gerar na forma de trabalho e a energia que foi preciso gastar (calor extraído):

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_b}{T_a} \quad (12)$$

O enunciado de Kelvin é portanto equivalente a dizer que **não existe uma máquina térmica que tenha eficiência 1**.

O enunciado apresentado anteriormente: não é possível que ocorra um processo onde a única consequência seja a extração de calor de um corpo frio e a sua liberação a um corpo quente, é devido a Clausius, e equivale a dizer que **não existe uma máquina térmica que funcione como um**

<sup>13</sup>A necessidade de que o processo seja cíclico está implícita no enunciado. Se a única mudança é essa, todos os outros parâmetros devem acabar com os mesmos valores.

<sup>14</sup>Podemos, embora não seja necessário, considerar que o calor é extraído ou liberado para sistemas muito maiores que a máquina térmica, de forma que sua temperatura não se altera significativamente. Chamamos esses sistemas de reservatórios térmicos.

<sup>15</sup>A entropia é uma quantidade *extensiva* ou aditiva: o valor total é igual à soma das entropias dos subconjuntos. A energia, volume, número de moles também são extensivas. A pressão, temperatura e potencial químico são exemplos de quantidades *intensivas*, pois seu valor, para o sistema é igual ao dos subsistemas em equilíbrio.

**refrigerador ideal.** Para que um refrigerador funcione é necessário que se forneça energia na forma de trabalho. Consideremos uma máquina térmica que deve extrair calor  $Q_2$  do sistema a baixa temperatura  $T_b$ . A entropia desse sistema diminui,  $\Delta S_2 = -Q_2/T_b$ . Alguma coisa a mais deve acontecer para compensar a diminuição de entropia. Podemos jogar esse calor para um sistema a temperatura mais baixa levando a um aumento global da entropia. Temos então uma geladeira de piquenique: colocamos gelo para esfriar a comida dentro da caixa de isopor. Mas eventualmente esse sistema baixas temperaturas esquentará. Essa geladeira não funciona para sempre. Queremos uma geladeira que funcione durante tempos muito maiores que a duração de um piquenique.

A quantidade de calor extraída  $Q_2$  pode ser liberada para um sistema a alta temperatura, obviamente o ganho de entropia não é suficiente. É necessário liberar mais calor para a fonte a alta temperatura. Para conseguir produzir entropia precisamos fornecer energia na forma de trabalho para o refrigerador. A variação total de entropia, que é a soma das variações de cada sistema, deve ser maior ou igual a zero:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0. \quad (13)$$

onde  $\Delta S_1 = Q_1/T_a$  e  $\Delta S_2 = -Q_2/T_b$ .

A conservação de energia nos diz que (Ver figura 2.)

$$0 = \Delta E_{total} = Q_1 - W - Q_2 \quad (14)$$

Portanto  $Q_1 = W + Q_2$ , então

$$\frac{Q_1}{T_a} + \frac{-Q_2}{T_b} \geq 0. \quad (15)$$

posse ser escrito, ao eliminar o calor jogado fora no reservatório a alta temperatura em favor das quantidades de interesse,  $Q_2$  o calor extraído do sistema a temperatura baixa, e o trabalho necessário  $W$ ,

$$\frac{W + Q_2}{T_a} + \frac{-Q_2}{T_b} \geq 0. \quad (16)$$

ou

$$Q_2 \leq W \frac{T_b}{T_a - T_b} \quad (17)$$

A eficiência  $\eta_R$  agora é definida de forma diferente. Estamos interessados em saber qual é a razão entre a quantidade de calor extraído e quanto trabalho foi necessário para consegui-lo.

$$\eta_R \equiv \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_b}{T_a - T_b} \quad (18)$$

A eficiência assim definida pode ser maior do que 1. É possível extrair muito calor da fonte “fria” com consumo baixo de trabalho se a diferença de temperaturas não for muito grande.

Estes resultados dizem sobre o trabalho máximo que pode ser extraído por uma máquina térmica operando entre dois reservatórios a temperaturas  $T_a$  e  $T_b$ , ou o trabalho mínimo que deve ser fornecido a um refrigerador para que possa extrair uma certa quantidade de calor da fonte fria. Eles não dizem respeito a mecanismos específicos de como realmente fazê-lo. Na sua grande generalidade reside o seu poder. Com base neles vemos porque há necessidade de “desperdiçar” energia no processo de respiração, na exaustão de um carro ou para fazer funcionar uma geladeira ou ar condicionado.

### 0.1.3 O Ciclo de Carnot

Descrevemos a seguir uma máquina térmica (teórica) que funciona com eficiência máxima. Considere um sistema que percorre o caminho termodinâmico mostrado na figura 3<sup>16</sup>. Um gás, por exemplo, dentro de um cilindro que pode ser colocado em contato térmico com um reservatório a temperatura

<sup>16</sup>A velocidade com que o caminho é percorrido deve ser, na prática, muito baixa para que o sistema esteja ‘sempre’ em equilíbrio termodinâmico (Quasi-estático)

alta  $T_a$  ou com outro a temperatura baixa  $T_b$ , ou ainda pode ser isolado termicamente é usado para construir máquina de Carnot. Para simplicidade olharemos para o caso particular em que o gás é ideal.

O ciclo de Carnot consiste em um caminho dividido em quatro partes:

- **A-B** Processo Isotérmico : o gás se expande de  $V_a$  até  $V_b$  a temperatura constante  $T_a$ . O sistema realiza trabalho positivo  $W_{AB}$ , que pode ser efetivamente usado para impulsionar algum outro sistema (e.g. locomotiva). A energia do gás não se altera pois absorve calor do reservatório:

$$\Delta E = 0 = Q_{AB} - W_{AB} \quad (19)$$

A energia do gás não muda, mas o gás pode se desordenar mais, pois está em um volume maior: a entropia aumenta.

- **B-C** Expansão adiabática <sup>17</sup> O cilindro é isolado e se expande até  $V_c$ . Devido ao isolamento não entra calor dentro do cilindro e a sua entropia se mantém constante. O sistema ainda realiza trabalho  $W_{BC}$  mas como não absorve calor o trabalho é feito às custas de sua energia interna, que portanto diminui:

$$\Delta E = -W_{BC} \quad (20)$$

O processo adiabático: a entropia não muda.

- **C-D** Contração isotérmica: começa a volta do pistão. O sistema é colocado em contato com o reservatório a baixa temperatura e contraído até  $V_d$ . É necessário que se faça certa quantidade de trabalho sobre o gás para conseguir a contração. O trabalho no entanto não aumenta a energia interna do gás porque há liberação de calor para a fonte fria:

$$\Delta E = 0 = W_{CD} - Q_{CD} \quad (21)$$

O gás não muda de energia, mais fica mais ordenado pois o volume diminui: a entropia diminui.

- **D-A** Contração adiabática: o sistema é termicamente isolado e contraído até retornar ao ponto de partida. Não há troca de calor com nenhum sistema e a energia do gás aumenta.

$$\Delta E = W_{DA} \quad (22)$$

A entropia não muda.

**Exercício** Verifique que no plano Entropia-Temperatura o ciclo de Carnot é dado pela figura 4.

Note que a área do ciclo, tanto no diagrama no espaço P-V ou S-T é o trabalho total realizado pela máquina.

O trabalho total realizado é

$$W_T = W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} \quad (23)$$

Por conservação de energia

$$0 = W_T + Q_{CD} - Q_{AB} \quad (24)$$

Portanto a eficiência da máquina de Carnot que é o trabalho realizado dividido pelo custo (quanto calor foi extraído da fonte a alta temperatura) é

$$\eta_{carnot} = \frac{W_T}{Q_{AB}} = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} \quad (25)$$

Um termômetro pode ser calibrado pela quantidade de trabalho que uma máquina de Carnot pode extrair de um reservatório a temperatura desconhecida se soubermos a temperatura baixa e as quantidades de calor extraídas e liberadas. Podemos definir <sup>18</sup> a temperatura termodinâmica absoluta por

$$T = T_b \frac{Q_{AB}}{Q_{CD}} \quad (26)$$

<sup>17</sup>Adiabática ou isoentrópica: não há mudança da entropia.

<sup>18</sup>Não vamos entrar em detalhes. Ver e.g. Callen: Thermodynamics