

7-Reversibilidade e a Escala Kelvin de Temperatura

1 Reversibilidade e Irreversibilidade

Em termodinâmica, trabalho é um conceito macroscópico. Objetos ou reservatórios que interagem com o sistema constituem as vizinhanças locais do sistema. As vizinhanças locais são portanto aquelas regiões da vizinhança que interagem *diretamente* com o sistema. Outros equipamentos e reservatórios que são acessíveis e que *podem* interagir com o sistema constituem as *vizinhanças auxiliares* do sistema, ou o *resto do universo*. A palavra “universo” em termodinâmica é apenas um termo técnico, sendo usada sem nenhuma implicação cósmica ou celestial. O universo significa apenas uma porção finita da natureza consistindo do sistema e das vizinhanças que podem interagir com o sistema.

Consideremos agora um processo no qual (1) o sistema passa do estado inicial i ao estado final f ; (2) o sistema interage com um objeto de modo que esse é movido com a realização de W unidades de trabalho; e (3) uma transferência de calor Q ocorre do sistema para a série de reservatórios com os quais ele se encontra em contato. Se, ao final do processo, o sistema pode voltar ao estado inicial i , bem como o objeto, e os reservatórios podem transferir de volta a mesma quantidade de calor Q , sem produzir quaisquer outras modificações em qualquer equipamento mecânico ou reservatório no universo, o processo original é chamado *reversível*. Em outras palavras, *um processo reversível é aquele que ocorre de tal forma que, após sua conclusão, o sistema e as vizinhanças locais podem ser restituídos a seus estados iniciais, sem produzir qualquer modificação no resto do universo*. Um processo que não satisfaz esse requerimento bastante restritivo é chamado *irreversível*.

Uma questão que surge é se os processos naturais são reversíveis ou não. Veremos que é uma consequência da segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais são irreversíveis. Considerando exemplos de processos naturais e examinando as características desses processos que são responsáveis por sua irreversibilidade, seremos capazes de estabelecer as condições para que um processo possa ocorrer de forma reversível.

2 Irreversibilidade Mecânica Externa

Existe uma grande classe de processos envolvendo a transformação isotérmica de trabalho através de um sistema (que permanece inalterado) em energia interna de um reservatório. Esse tipo de processo é mostrado esquematicamente

na figura 1 e é ilustrado pelos exemplos abaixo:

1. Agitação irregular de um líquido viscoso em contato com um reservatório.
2. Um líquido em rotação ou em vibração que atinge o repouso em contato com um reservatório.
3. Deformação inelástica de um sólido em contato com um reservatório.
4. Transferência de eletricidade através de um resistor em contato com um reservatório.
5. Histerese magnética de um material em contato com um reservatório.

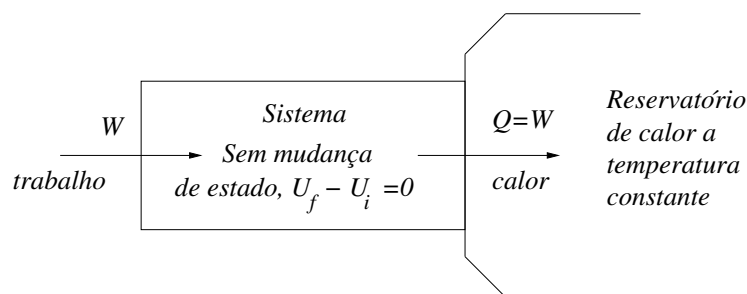


Fig. 1. Transformação isotérmica de trabalho através de um sistema.

Para que o sistema e suas vizinhanças locais voltassem a seus estados iniciais sem produzir alterações em qualquer lugar, Q unidades de calor teriam que ser extraídas do reservatório e convertidas completamente em calor. Como isso envolve uma violação da segunda lei, todos os processos do tipo acima são irreversíveis.

Outro conjunto de processos envolve a transformação adiabática de trabalho em energia interna de um sistema. Isso é esquematizado na figura 2 e é ilustrado pelos exemplos abaixo, semelhantes à lista anterior:

1. Agitação irregular de um líquido viscoso isolado termicamente.
2. Um líquido em rotação ou em vibração isolado termicamente que atinge o repouso.
3. Deformação inelástica de um sólido isolado termicamente.
4. Transferência de eletricidade através de um resistor isolado termicamente.
5. Histerese magnética de um material isolado termicamente.

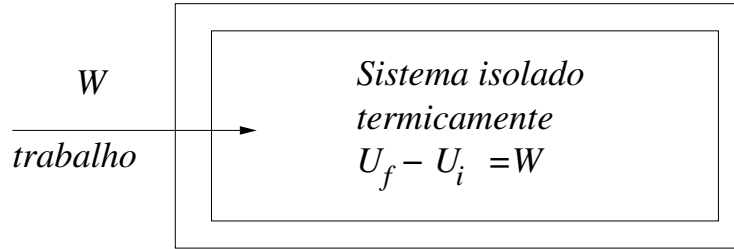


Fig. 2. Transformação adiabática de trabalho em energia interna de um sistema.

Um processo desse tipo é acompanhado por uma elevação da temperatura do sistema de T_i a T_f , por exemplo. Para que o sistema e suas vizinhanças locais voltem a seus estados iniciais sem produzir modificações em qualquer outro local, a energia interna do sistema deve decrescer pela extração de $U_f - U_i$ unidades de calor, abaixando a temperatura de T_f a T_i , e esse calor deve ser completamente convertido em trabalho. Como isso viola a segunda lei, todos os processos acima são irreversíveis.

A transformação de trabalho em energia interna de um sistema ou de um reservatório ocorre portanto pela ação de fenômenos como viscosidade, fricção, inelasticidade, resistência elétrica e histerese magnética. Esses efeitos são conhecidos como *efeitos dissipativos*, e dizemos que o trabalho foi dissipado. Processos envolvendo a dissipação de trabalho em energia interna apresentam *irreversibilidade mecânica externa*. É uma experiência comum que efeitos dissipativos, em particular fricção, estão sempre presentes em equipamentos. A fricção pode ser reduzida consideravelmente por lubrificação conveniente, mas a experiência mostra que nunca pode ser removida completamente. Se isso fosse possível, um equipamento poderia operar continuamente sem violar nenhuma das duas leis da termodinâmica. Um movimento contínuo dessa espécie é chamado *movimento perpétuo do terceiro tipo*.

3 Irreversibilidade Mecânica Interna

Os importantes processos naturais abaixo envolvem a transformação de energia interna de um sistema em energia mecânica e novamente em energia interna:

1. Um gás ideal se expandindo no vácuo (expansão livre).
2. Gás passando por uma porosidade (processo de estrangulamento).
3. Movimento brusco de um fio esticado após ter sido cortado.

4. Colapso de um filme superficial.

Consideremos a expansão livre. Não ocorrem interações, logo não há vizinhanças locais. O único efeito é a mudança de estado de uma gás ideal de um volume V_i e temperatura T para um volume maior V_f e mesma temperatura T . Para que o gás retorne ao seu estado inicial, deve ser comprimido isotermicamente até o volume V_i . Se a compressão ocorre quase-estaticamente e não há fricção entre o pistão e o cilindro, uma quantidade de trabalho W deveria ser feita por algum equipamento mecânico externo, e uma quantidade igual de calor teria de fluir do gás para um reservatório à temperatura T . Se o equipamento mecânico e o reservatório devem permanecer inalterados, o calor teria que ser extraído do reservatório e convertido completamente em trabalho. Como isso viola a segunda lei, o processo é irreversível.

Processos do tipo acima apresentam *irreversibilidade mecânica interna*.

4 Irreversibilidade Térmica Interna e Externa

Consideremos os seguintes processos envolvendo uma transferência de calor entre um sistema e um reservatório em virtude de uma diferença de temperatura *finita*:

1. Condução ou radiação de calor de um sistema para um reservatório mais frio.
2. Condução ou radiação de calor através de um sistema (que permanece inalterado) de um reservatório quente para um frio.

Ao final de um processo desse tipo, para que o sistema e suas vizinhanças locais voltem aos seus estados iniciais sem produzir modificações em qualquer outro local, calor deveria ser transferido por meio de um equipamento de um reservatório frio para um quente. Como isso viola a segunda lei (o enunciado de Clausius), todos os processos do tipo acima são irreversíveis. Esses processos apresentam *irreversibilidade térmica externa*.

Um processo envolvendo transferência de calor entre partes do sistema devido a não-uniformidades de temperatura é também irreversível de acordo com o enunciado de Clausius da segunda lei. Esse tipo de processo envolve irreversibilidade térmica interna.

5 Irreversibilidade Química

Alguns dos processos mais interessantes que ocorrem na natureza envolvem uma variação espontânea na estrutura interna, composição química, densidade, forma cristalina, etc. Alguns exemplos importantes são citados abaixo.

Formação de novos constituintes químicos:

1. Todas as reações químicas.

Mistura de duas substâncias diferentes:

2. Difusão de dois gases inertes ideais diferentes.
3. Mistura de álcool e água.

Variação brusca de fase:

4. Congelamento de líquido super-resfriado.
5. Condensação de vapor supersaturado.

Transporte de matéria entre fases em contato:

6. Solução de sólido em água.
7. Osmose.

Processos como esses são os mais difíceis de serem estudados e necessitam de métodos especiais. Esses métodos constituem o que se chama de termodinâmica química. A difusão de dois gases ideais inertes diferentes é equivalente a duas expansões livres independentes. Como uma expansão livre é irreversível, segue que a difusão é irreversível. Teremos que aceitar por enquanto que todos os processos acima são irreversíveis. Alguns deles serão vistos em maior detalhe posteriormente. Processos que envolvem uma variação espontânea de estrutura química, densidade, fase, etc., exibem *irreversibilidade química*.

6 Condições para Reversibilidade

A maioria dos processos que ocorrem na natureza estão incluídos entre os tipos gerais listados anteriormente. Processos biológicos, como divisão celular, crescimento de tecidos, etc., também estão incluídos. Se consideramos todas as interações que ocorrem nos processos biológicos, esses processos são irre-

versíveis. É uma consequência direta da segunda lei da termodinâmica que *todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis*.

Ao investigarmos os vários tipos de processos naturais vemos que todos envolvem um ou ambos dos seguintes aspectos:

1. As condições para equilíbrio mecânico, térmico, ou químico, portanto equilíbrio termodinâmico, não são satisfeitas.
2. Efeitos dissipativos, como viscosidade, fricção, inelasticidade, resistência elétrica, e histerese magnética, estão presentes.

Para um processo ser reversível, não deve possuir essas características. Se um processo ocorre de forma quase-estática, o sistema passa por estados de equilíbrio termodinâmico, que podem ser percorridos tanto em uma direção como na direção oposta. Se não existem efeitos dissipativos, todo o trabalho feito pelo sistema durante um processo em uma direção pode ser feito sobre o sistema durante o processo inverso. Concluimos portanto que um processo será reversível se (1) ocorre de forma quase-estática e (2) não é acompanhado por efeitos dissipativos.

Essas duas condições são impossíveis de ser satisfeitas de maneira perfeita, logo um processo reversível é uma abstração, muito útil para cálculos teóricos, mas sem qualquer realidade. Nesse sentido, ao admitirmos processos reversíveis em termodinâmica fazemos algo semelhante ao procedimento em mecânica, quando consideramos cordas sem massa, polias sem atrito, e massas puntiformes.

Definimos um reservatório de calor como um corpo com massa muito grande, capaz de absorver ou rejeitar uma quantidade ilimitada de calor sem sofrer mudanças apreciáveis em suas coordenadas termodinâmicas. As mudanças que ocorrem são tão lentas e pequenas que efeitos dissipativos nunca aparecem. *Portanto, quando calor entra ou sai de um reservatório, as mudanças que ocorrem no reservatório são as mesmas que ocorreriam se a mesma quantidade de calor fosse transferida reversivelmente.*

É possível em laboratório aproximar as condições necessárias para a ocorrência de processos reversíveis. Por exemplo, um gás em um cilindro equipado com um pistão bem lubrificado, que expande muito lentamente contra uma força oposta, exercida por um objeto suspenso de uma polia sem atrito ou uma mola elástica, sofre aproximadamente um processo reversível. As mesmas considerações se aplicam a um fio esticado e um filme superficial.

Para chegarmos a conclusões sobre os estados de equilíbrio de sistemas termodinâmicos, às vezes é necessário escolhermos algum tipo de processo pelo qual o sistema passa através desses estados. Admitir que o processo é apenas

quase-estático pode não ser suficiente, pois se efeitos dissipativos estão presentes pode haver fluxo de calor ou mudanças de energia interna de sistemas vizinhos, que podem limitar a validade do argumento. Para garantir que estados de equilíbrio do sistema são *os únicos* considerados, sem a presença de efeitos dissipativos, é útil admitir o conceito de *processo reversível*, mesmo que possa ser uma hipótese drástica algumas vezes.

7 Existência de Superfícies Adiabáticas Reversíveis

Até agora a única consequência da segunda lei da termodinâmica que obtivemos é a irreversibilidade dos processos naturais, espontâneos. Para desenvolver outras consequências, é usual prosseguirmos por uma de duas linhas: o método da engenharia, devido a Carnot, Kelvin, e Clausius; e o método axiomático, devido ao matemático grego C. Caratheodory. O método de engenharia é baseado nos enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius da segunda lei. Começamos definindo um ciclo reversível bastante simples chamado *ciclo de Carnot*, e provando que uma máquina operando nesse ciclo entre dois reservatórios a temperaturas diferentes, é mais eficiente que qualquer outra máquina operando entre os mesmos dois reservatórios. Após provarmos que todas as máquinas de Carnot operando entre os mesmos dois reservatórios têm a mesma eficiência, independente da substância de trabalho que sofre o ciclo, a escala de temperatura Kelvin é definida como sendo independente das propriedades de qualquer tipo particular de termômetro. Derivamos então o *teorema de Clausius*, e dele a existência da função entropia. O método de engenharia de desenvolver as consequências dos enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius da segunda lei é rigoroso e geral.

Na primeira década do século XX Caratheodory, em substituição dos enunciados de Kelvin-Planck e Clausius da segunda lei, apresentou este axioma:

Na vizinhança (arbitrária) de qualquer estado de equilíbrio de um sistema de qualquer número de coordenadas termodinâmicas, existem estados que não podem ser alcançados (são inacessíveis) por processos adiabáticos reversíveis.

Caratheodory mostrou como derivar a escala Kelvin de temperatura desse axioma e como derivar qualquer outra consequência do método de engenharia. Físicos como Born, Ehrenfest, Landé e outros, reconheceram a importância do trabalho de Caratheodory, mas como a matemática envolvida é muito mais difícil do que a necessária para as manipulações simples com máquinas e refrigeradores, outros físicos demoraram um pouco a adotar seus métodos. Mais recentemente, principalmente devido às atividades de Pippard, Turner, Landsberg, e Sears, o formalismo matemático de Caratheodory foi consideravelmente

simplificado, a agora parece que *o próprio axioma pode ser dispensado por completo*. Todas as consequências do axioma de Caratheodory seguem diretamente do enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei.

Consideremos um sistema descrito por cinco coordenadas termodinâmicas: a temperatura empírica t , medida em *qualquer* escala; duas forças generalizadas Y Y' ; e dois deslocamentos generalizados correspondentes X e X' . Para um sistema desse tipo a primeira lei é

$$\delta Q = dU + Y dX + Y' dX',$$

e porquê existem duas equações de estado, apenas três das coordenadas são independentes. Escolhemos por exemplo U , X e X' . Escolhemos um sistema com três coordenadas independentes por dois motivos: (1) podemos construir gráficos em três dimensões simples, e (2) todas as conclusões com respeito às propriedades matemáticas da diferencial δQ serão válidas para sistemas com *mais ou menos* do que três variáveis independentes.

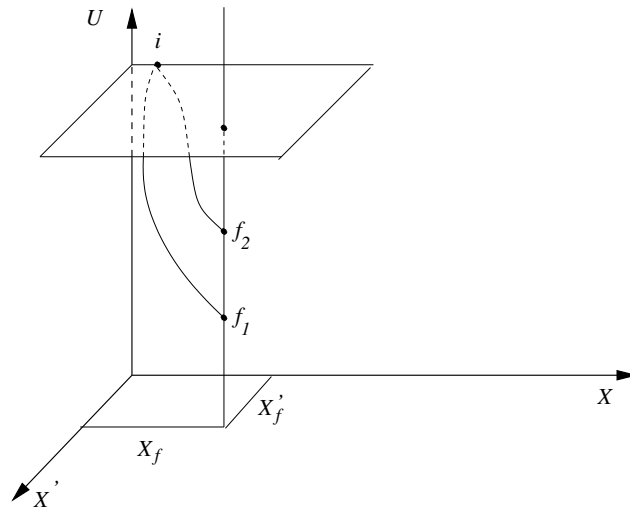


Fig. 3. Ambos os estados f_1 e f_2 , sobre uma linha de X e X' constantes, *não podem* ser alcançados por processos adiabáticos reversíveis desde i .

Na figura 3, as três variáveis independentes U , X e X' estão ao longo dos eixos retangulares, e um estado de equilíbrio inicial i arbitrário é indicado. Seja f_1 um estado de equilíbrio que o sistema pode alcançar por meio de um processo reversível adiabático. Por f_1 traçamos uma linha vertical, para a qual os valores de X e X' são constantes. Seja f_2 outro estado de equilíbrio sobre essa linha vertical. Vamos provar agora que *ambos os estados f_1 e f_2 não podem ser alcançados por processos adiabáticos reversíveis* desde o estado i . Admitimos primeiro que é possível para o sistema passar ao longo de qualquer uma das duas trajetórias adiabáticas reversíveis $i \rightarrow f_1$ ou $i \rightarrow f_2$. Fazemos o sistema partir de i , alcançar f_1 , e então f_2 , retornando para i por $f_2 \rightarrow i$, a

qual, sendo uma trajetória reversível, pode ser percorrida em qualquer direção. Como f_2 está acima de f_1 , o sistema sofre um *aumento* de energia com X e X' constantes, e nenhum trabalho é feito. Segue da primeira lei que *deve ter sido absorvido calor* Q no processo $f_1 \rightarrow f_2$. Nos processos adiabáticos reversíveis, no entanto, nenhum calor é transferido mas *trabalho* W é feito. No ciclo completo $i f_1 f_2 i$, não há variação de energia, logo $Q = W$. O sistema portanto executou um ciclo no qual o único efeito é a absorção de calor e a conversão desse calor completamente em trabalho. Como viola o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei, segue que *ambos* f_1 e f_2 não podem ser alcançados por processos adiabáticos reversíveis. *Apenas um ponto sobre a linha de X e X' constantes pode ser alcançado por um processo adiabático reversível desde i .*

Para uma linha diferente (diferentes X_f e X'_f) existirá um outro único ponto acessível desde i por um processo adiabático reversível, e assim por diante. *O lugar geométrico de todos os pontos acessíveis desde i por processos adiabáticos reversíveis é um espaço uma dimensão menor do que três; esses pontos estão em um espaço bi-dimensional.* Se o sistema fosse descrito por quatro coordenadas independentes, os estados acessíveis desde qualquer estado de equilíbrio i por processos adiabáticos reversíveis estariam em uma hipersuperfície de três dimensões, e assim por diante.

É mais conveniente prosseguir escolhendo como uma das variáveis independentes a temperatura empírica t em lugar da energia interna U . Pois, para um dado estado i , vimos que uma superfície adiabática reversível deve existir no espaço UXX' , logo essa superfície deve existir também no espaço tXX' , embora sua forma possa ser muito diferente.

Com um sistema de três coordenadas independentes t , X e X' , a superfície adiabática reversível contendo todos os estados de equilíbrio acessíveis desde i por processos adiabáticos reversíveis pode ser expressa pela equação

$$\sigma(t, X, X') = \text{constante}, \quad (1)$$

em que σ representa uma função ainda indeterminada. Superfícies correspondentes a outros estados iniciais são representadas por diferentes valores da constante.

Superfícies adiabáticas reversíveis não podem se interceptar, caso contrário poderíamos passar de um estado de equilíbrio inicial i na curva de interseção para dois estados finais diferentes f_1 e f_2 , tendo os mesmos valores de X_f e X'_f (figura 4). Vimos que isso é impossível.

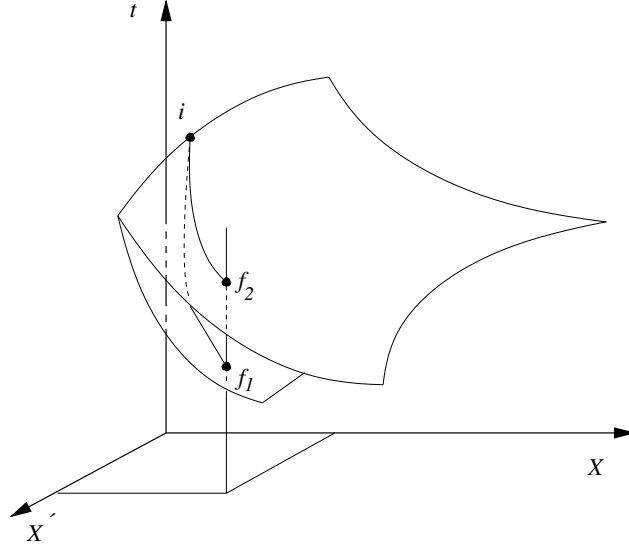


Fig. 4. Se duas superfícies adiabáticas reversíveis pudessem se interceptar, então seria possível violar a segunda lei da termodinâmica executando o ciclo $i f_1 f_2 i$.

8 Integrabilidade de δQ

Enfatizamos que δW e δQ são diferenciais inexatas; *não* existem funções W e Q representando o trabalho e o calor de um corpo, respectivamente. Quando um sistema pode ser descrito por duas coordenadas termodinâmicas independentes, como uma temperatura t (em qualquer escala) e um deslocamento generalizado X , então se Y é a força generalizada,

$$\delta Q = dU + Y dX.$$

Considerando U como uma função de t e X , obtemos

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_X dt + \left[Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_t \right] dx,$$

em que $(\partial U/\partial t)_X$, Y e $(\partial U/\partial X)_t$ são funções conhecidas de t e X . Um processo reversível adiabático para esse sistema é representado pela equação

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_X dt + \left[Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_t \right] dx = 0. \quad (2)$$

Resolvendo para dt/dX , temos

$$\left(\frac{\partial t}{\partial X}\right)_{ad} = -\frac{Y + (\partial U/\partial X)_t}{(\partial U/\partial t)_X}.$$

O membro direito da equação acima é conhecido como um função de t e X , e portanto a derivada dt/dX , representando a inclinação de uma adiábica em um diagrama tX , é conhecida em todos os pontos. A equação (2) tem assim uma solução consistindo de uma família de curvas, e a curva através de qualquer ponto pode ser escrita como

$$\sigma(t, X) = \text{constante}.$$

Um conjunto de curvas é obtido quando diferentes valores são atribuídos à constante. *A existência da família de curvas $\sigma(t, X) = \text{constante}$, representando processos reversíveis adiabáticos, segue do fato de que existem apenas duas coordenadas independentes, e não de qualquer lei da física.*

Quando três ou mais coordenadas independentes são necessárias para descrever um sistema, a situação é muito diferente. A segunda lei da termodinâmica é *necessária* para podermos concluir que

Através de qualquer estado inicial arbitrário, todos os processos reversíveis adiabáticos se encontram sobre uma superfície, e processos reversíveis adiabáticos através de outros estados iniciais determinam uma família de superfícies que não se interceptam.

Consideremos um sistema cujas coordenadas são a temperatura empírica t , duas forças generalizadas Y e Y' , e dois deslocamentos generalizados X e X' . A primeira lei é expressa pela equação

$$\bar{d}Q = dU + Y dX + Y' dX', \quad (3)$$

com U , Y e Y' funções de t , X e X' . Como o espaço tXX' é subdividido em uma família de superfícies reversíveis adiabáticas que não se interceptam,

$$\sigma(t, X, X') = \text{constante},$$

em que a constante pode tomar diversos valores $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, qualquer ponto nesse espaço pode ser determinado especificando o valor de σ juntamente com X e X' , portanto podemos considerar a função energia interna U , bem como Y e Y' , como funções de σ , X e X' . Então,

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial U}{\partial X} dX + \frac{\partial U}{\partial X'} dX',$$

e

$$\dot{d} Q = \frac{\partial U}{\partial \sigma} d\sigma + \left(Y + \frac{\partial U}{\partial X} \right) dX + \left(Y' + \frac{\partial U}{\partial X'} \right) dX'. \quad (4)$$

Como as coordenadas σ , X e X' são variáveis independentes, esta equação deve ser verdadeira para todos os valores de $d\sigma$, dX e dX' . Suponhamos que $d\sigma$ e dX são nulos. Como a condição $d\sigma = 0$ (ou $\sigma = \text{constante}$) define um processo adiabático, no qual $\dot{d} Q = 0$, devemos ter o coeficiente de dX' nulo. Se supomos $d\sigma$ e dX' nulos, pelo mesmo tipo de raciocínio concluímos que o coeficiente de dX deve ser nulo. Segue que, para que as três coordenadas σ , X e X' sejam independentes, e também para que tenhamos $\dot{d} Q = 0$ sempre que $d\sigma = 0$, a equação para $\dot{d} Q$ deve reduzir-se à forma

$$\dot{d} Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} d\sigma \right)_{X, X'}. \quad (5)$$

Se *definimos* uma função λ por

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'}, \quad (6)$$

obtemos o resultado

$$\dot{d} Q = \lambda d\sigma. \quad (7)$$

De acordo com sua definição, λ é uma função de σ , X e X' . Como σ é uma função de t , X e X' , podemos eliminar X' , por exemplo, obtendo λ como uma função de t , σ e X .

Vemos da equação (7) que a função $1/\lambda$ é um fator integrante, de modo que, ao multiplicarmos $\dot{d} Q$ por $1/\lambda$ obtemos uma diferencial exata $d\sigma$. Um infinitesimal do tipo

$$P dx + Q dy + R dz + \dots,$$

conhecido como *forma diferencial linear* ou *expressão Pfaffiana*, quando envolve três ou mais variáveis independentes, em geral *não* admite um fator integrante. *É apenas devido à existência da segunda lei que a forma diferencial para $\dot{d} Q$ referente a um sistema físico com qualquer número de coordenadas independentes possui um fator integrante.*

Duas superfícies reversíveis adiabáticas infinitesimalmente próximas são mostradas na figura 5. Uma superfície é caracterizada por um valor constante da função σ , e a outra por um valor ligeiramente diferente $\sigma + d\sigma$. Em qualquer processo

representado por uma curva *sobre* qualquer uma das duas superfícies $dQ = 0$. Quando um processo é representado por uma curva *conectando* as duas superfícies, contudo, calor $dQ = \lambda d\sigma$ é transferido. Todas as curvas ligando as duas superfícies representam processos com o mesmo $d\sigma$, *mas os valores de λ são diferentes*.

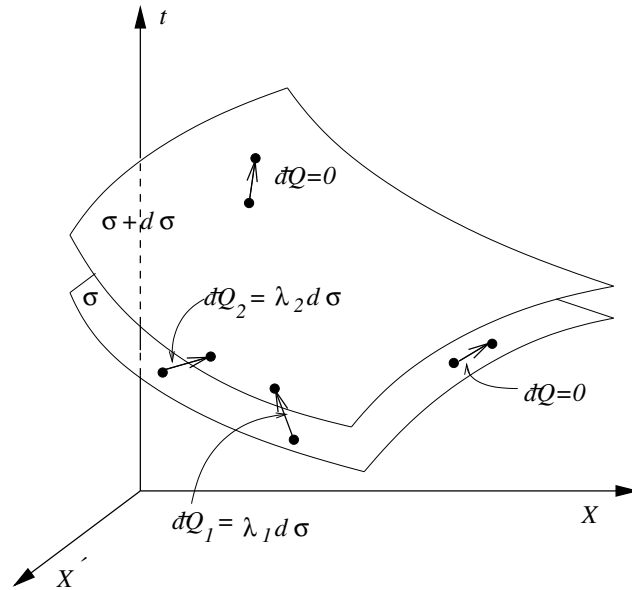


Fig. 5. Duas superfícies reversíveis adiabáticas, infinitesimalmente próximas. Quando o processo é representado por uma curva conectando as duas superfícies, calor $dQ = \lambda d\sigma$ é transferido.

9 O Significado Físico de λ

Os diversos processos infinitesimais que podem ser escolhidos, para ligar as duas superfícies reversíveis adiabáticas vizinhas, mostradas na figura 5, envolvem a mesma variação de σ , mas ocorrem com diferentes valores de λ , porque λ é uma função de t , σ e X . Para encontrarmos a dependência de λ com a temperatura, precisamos lembrar o conceito fundamental de temperatura como sendo a propriedade de um sistema que determina o equilíbrio térmico entre ele e um outro sistema. Consideremos dois sistemas, cada um com três variáveis independentes (para maior generalidade), em contato através de uma parede diatérmica, como mostrado esquematicamente na figura 6. Os dois sistemas estão sempre, por hipótese, em equilíbrio térmico, com uma temperatura comum t , e juntos constituem um sistema composto com cinco coordenadas independentes.

1. *Sistema principal.* As três coordenadas independentes são t , X e X' , e as

superfícies reversíveis adiabáticas são especificadas por diferentes valores da função σ de t , X e X' . Quando calor δQ é transferido, σ muda por $d\sigma$, e $\delta Q = \lambda d\sigma$, com λ uma função de t , σ e X ,

$$\begin{aligned} &\sigma(t, X, X'), \\ &\lambda(t, \sigma, X). \end{aligned}$$

2. *Sistema de referência.* As três coordenadas independentes são t , \hat{X} e \hat{X}' , e as superfícies reversíveis adiabáticas são especificadas por diferentes valores da função $\hat{\sigma}$ de t , \hat{X} e \hat{X}' . Quando calor $\delta \hat{Q}$ é transferido, $\hat{\sigma}$ muda por $d\hat{\sigma}$, e $\delta \hat{Q} = \hat{\lambda} d\hat{\sigma}$, com $\hat{\lambda}$ uma função de t , $\hat{\sigma}$ e \hat{X} ,

$$\begin{aligned} &\hat{\sigma}(t, \hat{X}, \hat{X}'), \\ &\hat{\lambda}(t, \hat{\sigma}, \hat{X}). \end{aligned}$$

3. *Sistema composto.* As cinco coordenadas independentes são t , X , X' , \hat{X} e \hat{X}' , e as superfícies reversíveis adiabáticas são especificadas por diferentes valores da função σ_s dessas variáveis independentes,

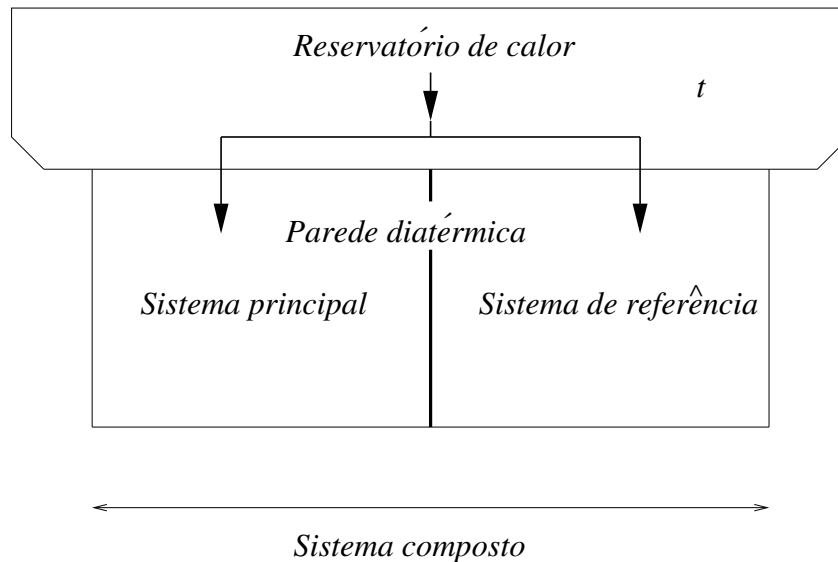


Fig. 6. Dois sistemas em equilíbrio térmico, constituindo um sistema composto recebendo calor de um reservatório térmico.

Usando a equação para σ do sistema principal, podemos expressar X' em termos de t , σ e X . Da mesma forma, usando a equação para $\hat{\sigma}$ do sistema de referência, \hat{X}' pode ser expresso em termos de t , $\hat{\sigma}$ e \hat{X} . As quantidades X' e \hat{X}' podem assim ser eliminadas da expressão para σ_s do sistema composto, e σ_s pode ser considerada uma função de t , σ , $\hat{\sigma}$, X e \hat{X} . Para um processo

infinitesimal entre duas hipersuperfícies reversíveis adiabáticas vizinhas, especificadas por σ_s e $\sigma_s + d\sigma_s$, o calor transferido é $\vec{d}Q_s = \lambda_s d\sigma_s$, em que λ_s é também uma função de $t, \sigma, \hat{\sigma}, X$ e \hat{X} . Temos

$$d\sigma_s = \frac{\partial \sigma_s}{\partial t} dt + \frac{\partial \sigma_s}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial \sigma_s}{\partial \hat{\sigma}} d\hat{\sigma} + \frac{\partial \sigma_s}{\partial X} dX + \frac{\partial \sigma_s}{\partial \hat{X}} d\hat{X}. \quad (8)$$

Suponhamos agora que, em um processo reversível, há uma transferência de calor $\vec{d}Q_s$ entre o sistema composto e um reservatório externo, com calores $\vec{d}Q$ e $\vec{d}\hat{Q}$ sendo transferidos. Então,

$$\vec{d}Q_s = \vec{d}Q + \vec{d}\hat{Q},$$

e

$$\lambda_s d\sigma_s = \lambda d\sigma + \hat{\lambda} d\hat{\sigma},$$

ou

$$d\sigma_s = \frac{\lambda}{\lambda_s} d\sigma + \frac{\hat{\lambda}}{\lambda_s} d\hat{\sigma}. \quad (9)$$

Comparando as duas expressões para $d\sigma_s$ dadas em (8) e (9), obtemos

$$\frac{\partial \sigma_s}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_s}{\partial X} = 0, \quad \text{e} \quad \frac{\partial \sigma_s}{\partial \hat{X}} = 0;$$

portanto σ_s não depende de t, X ou \hat{X} , mas somente de σ e $\hat{\sigma}$. Isto é,

$$\sigma_s = \sigma_s(\sigma, \hat{\sigma}). \quad (10)$$

Comparando novamente as duas expressões, vemos que

$$\frac{\lambda}{\lambda_s} = \frac{\partial \sigma_s}{\partial \sigma} \quad \text{e} \quad \frac{\hat{\lambda}}{\lambda_s} = \frac{\partial \sigma_s}{\partial \hat{\sigma}}; \quad (11)$$

as duas razões λ/λ_s e $\hat{\lambda}/\lambda_s$ são também independentes de t, X e \hat{X} . Essas duas razões dependem apenas dos σ 's, mas cada λ *separadamente deve depender também da temperatura*. [De fato, se λ dependesse apenas de σ , então $\vec{d}Q = \lambda d\sigma$, $\vec{d}Q$ seria igual a $f(\sigma) d\sigma$, que é uma diferencial exata!] Para que cada λ dependa da temperatura, e ao mesmo tempo as razões dos λ 's dependam apenas dos σ 's, os λ 's *devem* ter a seguinte estrutura,

$$\begin{aligned}
\lambda &= \varphi(t) f(\sigma), \\
\hat{\lambda} &= \varphi(t) \hat{f}(\hat{\sigma}), \\
\lambda_s &= \varphi(t) g(\sigma, \hat{\sigma}).
\end{aligned}
\tag{12}$$

Também devemos ter λ não dependente de X , e $\hat{\lambda}$ não dependente de \hat{X} , pois λ/λ_s e $\hat{\lambda}/\lambda_s$ devem ser funções dos σ 's apenas.

Referindo-nos agora ao sistema principal como representativo de qualquer sistema com qualquer número de coordenadas independentes, temos, da primeira linha da equação acima,

$$\vec{d} Q = \varphi(t) f(\sigma) d\sigma. \tag{13}$$

Como $f(\sigma) d\sigma$ é uma diferencial exata, a quantidade $1/\varphi(t)$ é *uma fator integrante para $\vec{d} Q$* . É de fato uma circunstância extraordinária não apenas que existe um fator integrante para $\vec{d} Q$ de qualquer sistema, mas *que esse fator integrante é uma função da temperatura apenas e é a mesma função para todos os sistemas!* Esse caráter universal de $\varphi(t)$ possibilita-nos definir uma *temperatura absoluta*.

O fato que um sistema de *duas* variáveis independentes tem um $\vec{d} Q$ que sempre admite uma fator integrante independente da segunda lei é interessante, mas *sua importância em física* não é estabelecida até mostrarmos que o fator integrante é uma função da temperatura *apenas*, e que é a *mesma* função para todos os sistemas.

10 A Escala Kelvin de Temperatura

Consideremos para um sistema de três variáveis independentes t , X e X' , duas superfícies isotérmicas e duas superfícies adiabáticas, reversíveis, como mostra a figura 7. Suponhamos uma transferência reversível isotérmica de calor Q entre o sistema e um reservatório a temperatura t , de modo que o sistema parte de um estado b , sobre uma superfície reversível adiabática caracterizada pelo valor σ_I , para outro estado c , sobre outra superfície reversível adiabática caracterizada pelo valor σ_{II} . Como $\vec{d} Q = \varphi(t) f(\sigma) d\sigma$, eq.(13), temos

$$Q = \varphi(t) \int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma) d\sigma, \quad (t \text{ constante}).$$

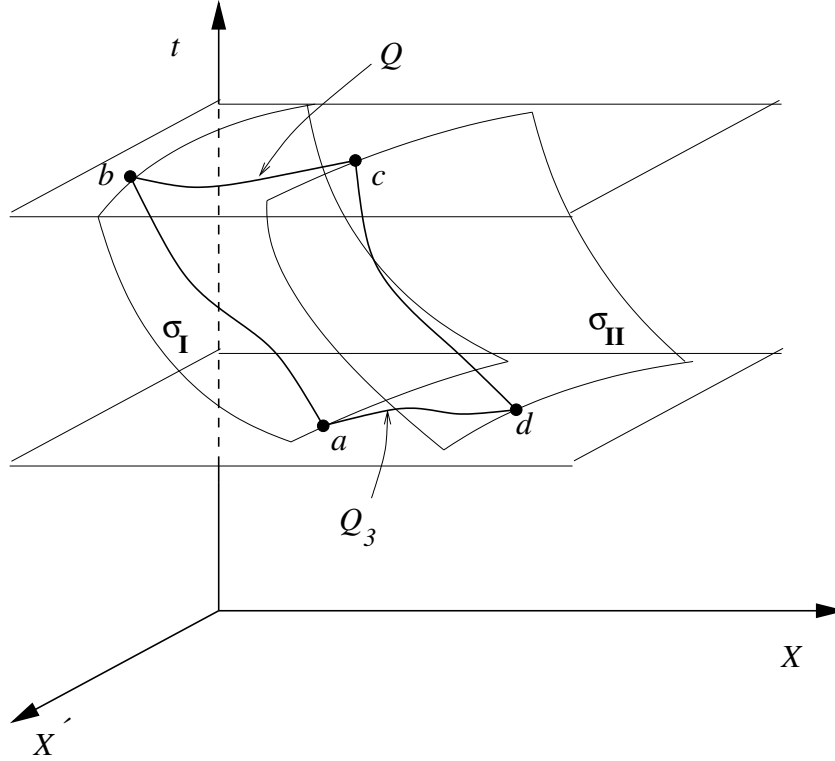


Fig. 7. Duas transferências de calor isotérmicas, Q a temperatura t de b a c , e Q_3 a temperatura t_3 de a a d , entre as mesmas duas superfícies adiabáticas reversíveis σ_I e σ_{II} . O ciclo $abcd$ é um ciclo de Carnot.

Para qualquer processo reversível isotérmico $a \rightarrow d$ a mesma temperatura t_3 entre as mesmas duas superfícies reversíveis adiabáticas, o calor Q_3 é

$$Q_3 = \varphi(t_3) \int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma) d\sigma, \quad (t_3 \text{ constante}).$$

A razão entre Q e Q_3 é

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\varphi(t)}{\varphi(t_3)} = \frac{\text{uma função da temperatura em que } Q \text{ é transferido}}{\text{a mesma função da temperatura em que } Q_3 \text{ é transferido}};$$

portanto definimos a razão de duas temperaturas Kelvin T/T_3 pela relação

$$\frac{Q \text{ entre } \sigma_I \text{ e } \sigma_{II} \text{ a temperatura } t}{Q_3 \text{ entre } \sigma_I \text{ e } \sigma_{II} \text{ a temperatura } t_3} = \frac{\varphi(T)}{\varphi(T_3)}. \quad (14)$$

Portanto, duas temperaturas na escala Kelvin estão entre si na mesma razão que os calores transferidos entre as mesmas duas superfícies reversíveis adiabáticas nessas duas temperaturas. A escala Kelvin de temperatura é independente das

características peculiares de qualquer substância particular. Ela possui assim exatamente o que falta na escala de gás ideal.

Se a temperatura T_3 é tomada arbitrariamente como o ponto triplo da água (o ponto fixo padrão) e fixada em 273.16 K, então a temperatura Kelvin é definida por

$$T = 273.16 K \frac{Q}{Q_3}, \quad (15)$$

(entre as mesmas duas superfícies reversíveis adiabáticas).

Para medirmos uma temperatura Kelvin, devemos portanto medir ou calcular os calores trocados na temperatura desconhecida e na temperatura do ponto triplo da água durante processos reversíveis isotérmicos entre as mesmas duas superfícies reversíveis adiabáticas. Comparando essa equação com a correspondente para a temperatura de gás ideal,

$$T_{\text{escala de gás ideal}} = 273.16 K \frac{\lim (pV)}{\lim (pV)_3},$$

vemos que, na escala Kelvin, Q faz o papel de uma “propriedade termométrica”. Isso não corresponde, contudo, à coordenada de um termômetro escolhido arbitrariamente, pois Q/Q_3 é independente da natureza do sistema.

Da eq.(15) vemos que o calor transferido isotermicamente entre duas superfícies reversíveis adiabáticas decresce se a temperatura decresce. Inversamente, quanto menor Q , menor a temperatura T correspondente. O menor valor possível de Q é zero, e a temperatura T correspondente é o zero absoluto. Assim, *se um sistema sofre um processo reversível isotérmico entre duas superfícies reversíveis adiabáticas sem transferência de calor, a temperatura na qual esse processo ocorre é chamada de zero absoluto.*

Observemos que a definição de zero absoluto é válida para todas as substâncias e portanto independente das propriedades peculiares de qualquer substância arbitrária. Além disso, a definição é em termos de conceitos puramente macroscópicos. Nenhuma referência é feita a moléculas ou a energia molecular. A questão de acessibilidade experimental do zero absoluto será discutida posteriormente.

11 Igualdade da Temperatura de Gás Ideal e da Temperatura Kelvin

Discutimos sistemas com três ou mais coordenadas por generalidade, mas os sistemas mais frequentemente encontrados em aplicações práticas da ter-

modinâmica possuem apenas duas variáveis independentes. Nesse caso, superfícies reversíveis isotérmicas e adiabáticas degeneram em curvas no plano como as mostradas no diagrama $T_i V$ de um gás ideal na figura 8, em que T_i é a temperatura na escala de gás ideal.

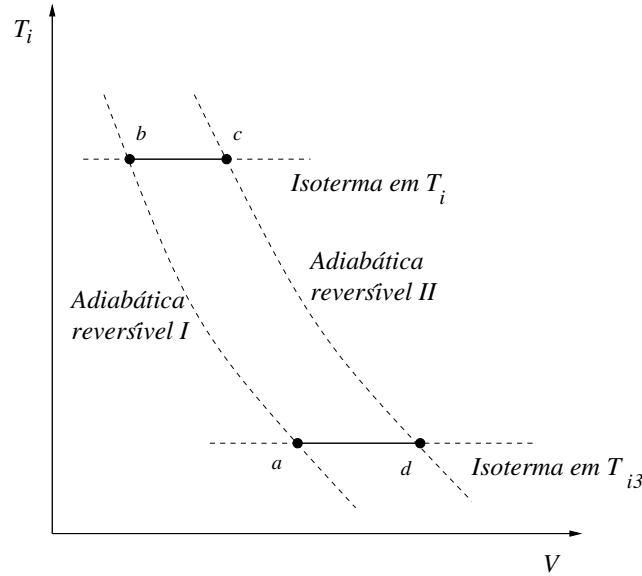


Fig. 8. Duas isotermas, em T_i e T_{i3} , entre duas superfícies reversíveis adiabáticas de um gás ideal; $abcd$ é um ciclo de Carnot.

Para qualquer processo reversível infinitesimal de um gás ideal, a primeira lei pode ser escrita como

$$\vec{d} Q = C_V dT_i + p dV.$$

Quando aplicamos essa equação ao processo isotérmico $b \rightarrow c$, o calor transferido é

$$Q = \int_{V_c}^{V_b} p dV = n R T_i \ln \frac{V_c}{V_b}.$$

Da mesma forma, para o processo isotérmico $a \rightarrow d$, o calor transferido é

Quando aplicamos essa equação ao processo isotérmico $b \rightarrow c$, o calor transferido é

$$Q_3 = n R T_{i3} \ln \frac{V_d}{V_a}.$$

Portanto,

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{T_i \ln(V_c/V_b)}{T_{i3} \ln(V_d/V_a)}.$$

Como o processo $a \rightarrow b$ é adiabático, podemos escrever para qualquer porção infinitesimal,

$$C_V dT_i = -p dV = -\frac{nRT_i}{V} dV.$$

Integrando de a a b , obtemos

$$\frac{1}{nR} \int_{T_{i3}}^{T_i} C_V \frac{dT_i}{T_i} = \ln \frac{V_a}{V_b}.$$

Da mesma forma, para o processo adiabático $d \rightarrow c$,

$$\frac{1}{nR} \int_{T_{i3}}^{T_i} C_V \frac{dT_i}{T_i} = \ln \frac{V_d}{V_c}.$$

Portanto,

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c},$$

e

$$\ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a},$$

e obtemos, finalmente,

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{T_i}{T_{i3}}.$$

Contudo, como a escala de temperatura Kelvin é definida pela mesma equação, temos

$$\frac{T_i}{T_{i3}} = \frac{T}{T_3}.$$

Se T_i e T referem-se a qualquer temperatura e se T_{i3} e T_3 referem-se a temperatura do ponto triplo da água,

$$T_{i3} = T_3 = 273.16^\circ K,$$

e

$$T_i = T. \tag{16}$$

A temperatura Kelvin é assim numericamente igual à temperatura de gás ideal e, no domínio apropriado, pode ser medida com um termômetro de gás.