Trabalho escrito - 2ª Lei da Termodinâmica

João Cordeiro 53688
José Lopes 52878
João Olívia 52875
Ernesto González 52857

Conteúdo

1 Introdução

Este trabalho foi concebido com o intuito de fazer parte da avalição na disciplina de Termodinâmica e Teoria Cinética, no 1º semestre do ano letivo 2019-2020 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Realiza-se uma abordagem introdutória à 2ª Lei da Termodinâmica e explora-se também o conceito de entropia, que está fortemente associado à mesma. Pretendeu-se tornar claros os temas tratados - nomeadamente a entropia -, uma vez que costumam ser reconhecidos pelos alunos como pouco intuitivos do ponto de vista concetual.

Uma abordagem sucinta, mas que toca em todos os assuntos propostos e necessários para a compreensão, numa primeira fase, da 2ª Lei da Termodinâmica e as suas consequências.

Os Autores.

2 Postulados da Segunda Lei

Iniciamos por apresentar dois postulados que traduzem a segunda lei da termodinâmica.

2.1 Postulados de Clausius e Kelvin

A segunda lei da termodinâmica pode ser formulada de maneiras diferentes tendo em conta a abordagem que se tem. A partir de uma abordagem relativa à direção do fluxo natural da energia, em particular sob a forma de calor, tem-se o postulado que foi enunciado por **Clausius**:

"É impossível construir uma máquina que, operando segundo um ciclo, não produza outros efeitos para além da transferência de energia térmica de um reservatório[1] a temperatura T_1 para um reservatório a temperatura T_2, com $T_2 > T_1$ ".

[1] *Entenda-se por **reservatório** um corpo suficientemente grande, de tal maneira que a sua temperatura não sofre alteração, quer lhe seja introduzida ou retirada energia na forma de calor.*

Isto evidencia a direção natural do calor (fluxo de energia térmica) de um corpo a temperatura maior para um corpo a temperatura menor. Para um **sistema isolado** o processo contrário nunca ocorre.

A partir de uma abordagem relativa à conversão de energia nas suas diferentes formas, em particular entre energia térmica e mecância, tem-se o postulado que foi enunciado por **Kelvin**:

*"É impossível construir uma máquina que, operando segundo um ciclo, não produza outros efeitos para além de conversão **completa** de energia térmica em energia mecânica".*

Estes dois postulados são equivalentes e como consequência atingir-se-á uma definição de uma grandeza física que será introduzida formalmente mais à frente; a entropia. Antes de se provar a equivalência dos postulados, iremos introduzir o conceito de máquina térmica e necessitaremos de explorar o ciclo de Carnot, que será utilizado na prova.

2.2 Máquina de Carnot

De modo a possibilitar a análise da conversão de calor em trabalho, e vice-versa, introduzimos a noção de **máquina térmica**. De agora em diante, sempre que for referida **máquina térmica** entenda-se um dispositivo ou conjunto destes que realizam um processo cíclico no qual se dá a conversão de calor em trabalho.

Uma vez que pretendemos estudar a conversão de calor em trabalho e de trabalho em calor é necessário que o processo efetuado pelo motor seja cíclico de modo a possibilitar uma execução contínua do mesmo, algo que inevitavelmente implica a constância da energia fornecida pela máquina por unidade de tempo (potência constante).

Uma máquina térmica deste tipo é a máquina de Carnot cujo processo efetuado se conhece como Ciclo de Carnot. O ciclo referido, representado na Figura 2, é constituído por duas adiabáticas e duas isotérmicas, todas elas reversíveis, para um gás ideal.

A montagem da máquina térmica, esquematizada na Figura 1, é obtida através do posicionamento do motor (ex.: êmbolo) entre dois reservatórios, um a temperatura superior e outro, perdoe a redundância, inferior, T_2 e T_1, respetivamente.

A energia térmica entra e sai somente nas curvas isotérmicas uma vez que não há calor durante as adiabáticas. Q_{entra} (Energia térmica proveniente do reservatório 2: à temperatura T_2) entra no sistema durante a expansão $A \to B$, e Q_{sai} (Energia térmica transferida para o reservatório 1: à temperatura T_1) abandona o sistema durante a compressão $C \to D$

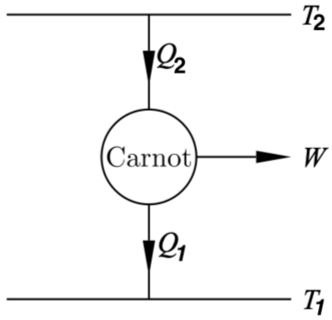

Figura 1. Diagrama da máquina de Carnot

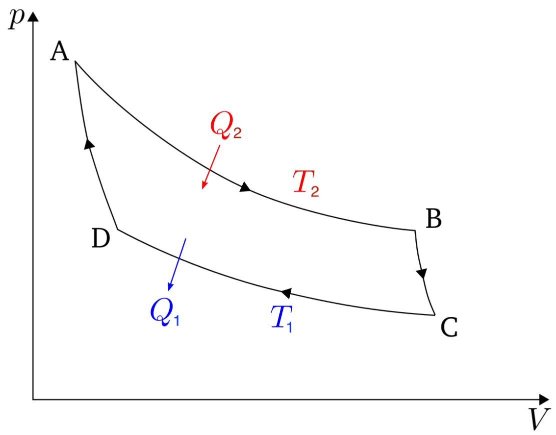

Figura 2. Representação gráfica do ciclo de Carnot com pressão em função do volume, para um gás ideal.

Uma vez que o processo é cíclico, a variação de energia interna (função de estado) ao percorrer o ciclo é nula. Desta forma o trabalho produzido pelo motor é dado pela equação:

$$W = Q_{entra} - Q_{sai} \tag{2.1}$$

Um dos parâmetros fundamentais na descrição de qualquer máquina é o seu **rendimento**. O **rendimento**, neste caso rendimento energético, é definido como o quociente entre a energia útil e a energia fornecida ao motor para o seu funcionamento. Entenda-se por energia útil, toda a energia que será convertida para o propósito em causa.

No caso da máquina de Carnot é do nosso interesse converter energia térmica em energia mecânica. Tem-se então que a energia fornecida é a energia térmica proveniente do reservatório 2, Q_{entra} e a energia útil será a energia mecânica que a máquina será capaz de exercer, que corresponde ao trabalho W. O rendimento é então dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_{entra}} \tag{2.2}$$

Uma vez que o rendimento é dado pela operação anterior, onde tanto o denominador como o numerador têm unidades de energia, este não tem unidades sendo que pode ser visto como uma medida da eficácia da máquina em causa.

Prossigamos à **análise do ciclo de Carnot**:
Nas isotérmicas, tratando-se de um gás ideal, temos $dU = C_V dT$. Por definição de isotérmica, vem $dT = 0 \Longrightarrow dU = 0$. Assim, pela primeira lei,

$$dU = đQ + đW \Longrightarrow đQ = -đW \Longrightarrow đQ = pdV. \tag{2.3}$$

Isotérmica $A \to B$ a temperatura T_2.

$$Q_{A\to B} = \int_{V_A}^{V_B} pdV = Nk_B T_2\, log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0 \tag{2.4}$$

Isotérmica $C \to D$ a temperatura T_1.

$$Q_{C\to D} = \int_{V_C}^{V_D} pdV = Nk_B T_1\, log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0 \tag{2.5}$$

Adiabática B $\to C$ vem, por definição de adiabática,

$$Q_{B\to C} = 0 \tag{2.6}$$

Adiabática D $\to A$ vem, também, por definição de adiabática,

$$Q_{D\to A} = 0 \tag{2.7}$$

Nas adiabáticas temos ainda,

$$\left.\begin{aligned} T_2 V_B^{\gamma-1} &= T_1 V_C^{\gamma-1} \\ T_2 V_A^{\gamma-1} &= T_1 V_D^{\gamma-1} \end{aligned}\right\} \Longrightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \tag{2.8}$$

Atendendo a que $Q_2 = Q_{A\to B}$ e $Q_1 = Q_{C\to D}$ vem,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Nk_B T_2\, log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{Nk_B T_1\, log\left(\frac{V_D}{V_C}\right)} \Longleftrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}\frac{V_B}{V_A}\frac{V_C}{V_D}. \tag{2.9}$$

Como, por (2.8),

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \tag{2.10}$$

(2.9) pode ser rescrita como

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{2.11}$$

2.3 Teorema de Carnot

Existem muitas outras máquinas térmicas, mas apresentou-se aqui a Máquina de Carnot porque esta apresenta uma característica fundamental que a destaca. Esta característica é apresentada no seguinte teorema.

Teorema de Carnot: É impossivel construir uma máquina térmica que, operando segundo um ciclo, entre dois reservatórios de temperaturas T_1 e T_2 com $T_2 > T_1$, seja mais eficiente que uma máquina de Carnot .

Prova-se de seguida o **Teorema de Carnot** com auxílio do **postulado de Clausius**.

A sua prova será realizada por *redução ao absurdo*.

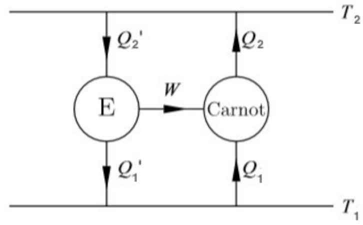

Figura 3. Sistema composto pela máquina E e pela máquina de Carnot invertida, designada apenas por Carnot por simplificação.

Prova: Tome-se por hipótese, **E** como uma máquina qualquer mais eficiente do que a **máquina de Carnot**, i.e. $\eta_E > \eta_{Carnot}$. Visto que o ciclo de Carnot é **reversivel** pode conceber-se uma máquina que funcione em sentido inverso, isto é, a energia térmica flui do reservatório a temperatura mais baixa (T_1) para o reservatório a temperatura mais elevada (T_2).

Considere-se um sistema em que se liga a máquina E à máquina de carnot invertida, como se encontra representado na figura 3. Assim, como por hipótese, $\eta_E > \eta_{Carnot}$, temos que:

$$\frac{W}{Q_2'} > \frac{W}{Q_2} \implies Q_2' < Q_2 \tag{2.12}$$

Aplica-se a 1ª Lei da Termodinâmca à máquina E:

$Q_2' - W - Q_1' = 0 \implies W = Q_2' - Q_1'$

Aplica-se a 1ª Lei da Termodinâmca à máquina de Carnot invertida:

$W + Q_1 - Q_2 = 0 \implies W = Q_2 - Q_1$

Obtém-se assim:

$W = Q_2' - Q_1' = Q_2 - Q_1 \Leftrightarrow Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1'$

Tem-se $Q_2 - Q_2' > 0$, pela equação (2.3) e por isso $Q_1 - Q_1' > 0$.

A expressão $Q_2 - Q_2'$ é o balanço da energia térmica **para** o reservatório T_2. A expressão $Q_1 - Q_1'$ é o balanço de energia térmica que **sai** de T_1.

Como as duas expressões são positivas e iguais, o sistema combinado simplesmente transfere energia térmica do reservatório a T_1 para o reservatório a T_2.

Isto viola o postulado de Clausius da segunda lei e por isso o motor E **não pode** existir!

Fim da Prova.

Como a máquina de Carnot assenta em processos reversíveis, que na prática são impossíveis (são apenas uma idealização teórica) e o seu rendimento é máximo, surge o seguinte resultado apresentado como corolário deste teorema.

Corolário: Todas as máquinas que assentam em processos reversíveis apresentam o mesmo rendimento que a máquina de Carnot.

O rendimento da máquina de Carnot é máximo e no entanto é inferior a 100%. O que isto significa é que, é impossível converter energia tanto quanto se queira sem se ter associado um processo de "dissipação"ou dispersão (distribuição) da mesma. De certa forma as conversões de energia têm um certo custo energético. Tome-se, por exemplo, a analogia: de cada vez que passamos numa portagem é-nos cobrado um certo valor monetário. A passagem na portagem corresponde a uma conversão de energia (passar de um lado para o outro; de um estado para outro) e o custo representa a "dissipação energética"associada à conversão.

Isto por si só é uma formulação da 2ª lei da termodinâmica! Juntamos assim o teorema de Carnot aos postulados de Clausius e Kelvin como uma formulação da segunda lei da termodinâmica.

2.4 Equivalência dos Postulados

Proceda-se agora à demonstração da equivalência dos postulados de Clausius e Kelvin expostos na secção 2.1. Considere-se a proposição seguinte:

Proposição 1. A violação do postulado de Kelvin implica a violação do postulado de Clausius.

Prova Considere-se que o postulado de Kelvin é violado, ou seja, considere-se uma máquina que, segundo um processo cíclico, converte totalmente uma certa quantidade de energia térmica em energia mecânica. O sistema recebe uma quantidade de energia sob a forma de calor e converte em energia que sai do sistema sob forma de trabalho.

Considere-se também uma máquina de Carnot invertida, ou seja, onde o sistema recebe agora uma quantidade de energia sob a forma de trabalho e outra sob a forma de calor, convertendo ambas numa quantidade de energia igual sob a forma de calor. Pode-se ligar ambas as máquinas como evidenciado pela Figura 4.

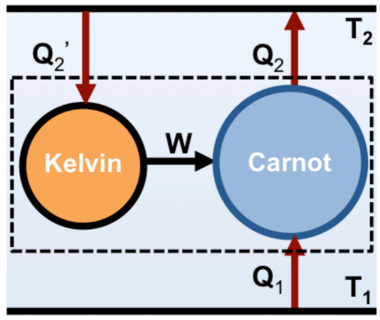

Figura 4. Sistema composto pela máquina de Carnot invertida e pela máquina que viola o postulado de Kelvin.

Pela Primeira Lei da Termodinâmica, aplicada respetivamente à máquina que viola Kelvin e à máquina de Carnot invertida, vem

$$Q_2^{'} - W = 0 \iff Q_2^{'} = W \tag{2.13}$$

e

$$W + Q_1 - Q_2 = 0 \iff W = Q_2 - Q_1 \tag{2.14}$$

A quantidade W é igual em ambas as abordagens, pelo que

$$Q_2^{'} = Q_2 - Q_1 \iff Q_1 = Q_2 - Q_2^{'}$$

Figura 5. Representação simplificada do sistema da figura 4.

A quantidade do lado direito da equação representa um balanço de energia que entra para o reservatório a temperatura T_2, e que, portanto, representa um balanço de energia que sai do sistema combinado considerado. A equação estabelece uma relação entre este balanço com o balanço de energia que entra no sistema através do reservatório a temperatura T_1. Tem-se então uma máquina cujo resultado é transferir totalmente uma quantidade de energia térmica de um reservatório a temperatura T_1 para um reservatório a temperatura T_2, com $T_2 > T_1$. Ou seja, tal máquina viola o postulado de Clausius.

Considere-se agora a seguinte proposição:

Proposição 2. A violação do postulado de Clausius implica a violação do postulado de Kelvin.

Prova

Considere-se que o postulado de Clausius é violado, ou seja, considere-se uma máquina que, segundo um processo cíclico, transfere, na totalidade, uma quantidade de energia térmica de um reservatório a temperatura T_1 para um reservatório a temperatura T_2, com $T_2 > T_1$. Considere-se também uma máquina de Carnot usual. Pode-se ligar ambas as máquinas como evidenciado pela Figura 5. Pela Primeira Lei da Termodinâmica, aplicada

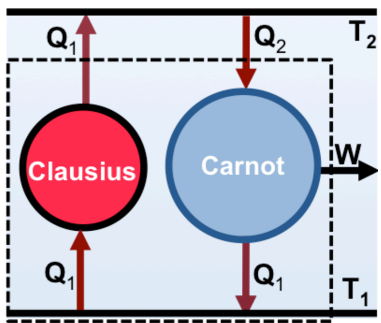

Figura 6. Sistema composto pela máquina de Carnot invertida e pela máquina que viola o postulado de Clausius.

à máquina de Carnot, vem que

$$Q_2 - W - Q_1 = 0 \iff W = Q_2 - Q_1 \tag{2.15}$$

O sistema troca, com o reservatório a temperatura T_1, uma mesma quantidade de energia sob a forma de calor, Q_1. Ora entra no sistema, ora este a cede ao reservatório. Globalmente, no sistema combinado, esta quantidade não é considerada (ver figura 4).

O lado direito da equação anterior corresponde a um balanço da energia térmica que entra no sistema, pelo reservatório a temperatura T_2. Pela equação, este balanço é igual ao trabalho que o sistema exerce. Pelas considerações tomadas (e recorrendo ainda à figura 4), conclui-se que se tem uma máquina cujo resultado é converter uma certa quantidade de energia térmica totalmente em energia mecânica. Ou seja, tal máquina viola o postulado de Kelvin.

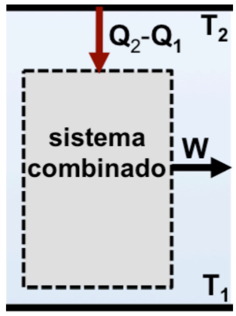

Figura 7. Representação simplificada do sistema da figura 6.

Fica demonstrada, assim, a equivalênncia dos postulados de Kelvin e Clausius da Segunda Lei da Termodinâmica.

3 Entropia

O tempo corre num sentido. O sentido em que uma janela de vidro se desfaz em cacos. O sentido em que um carro é esmagado contra uma parede. O sentido em que os biliões de células nos nossos corpos envelhecem. Reconhecemos processos que naturalmente ocorrem num certo sentido – processos irreversíveis. Para entender a irreversibilidade destes processos vamos introduzir um novo conceito termodinâmico – a **entropia**. Para tal, vamos começar por abordar processos reversíveis e definir este conceito para os mesmo. De seguida apresentar-se-á o Teorema de Clausius que generaliza esta ideia.

3.1 Processos reversíveis

De uma maneira simplificada, um processo reversível é um processo que, depois de levar um sistema de um estado inicial a um estado final, este pode retomar as suas propriedades originais.
Generalizando, um processo é reversível se for feita uma mudança infinitesimal de uma propriedade. Se, por exemplo, fizermos uma compressão infinitesimal de um gás baixando o pistão de uma distância dy aplicando força no topo do pistão, e se de seguida, deixarmos de aplicar essa força, o sistema e a vizinhança recuperam espontaneamente o estado inicial. Na realidade, um processo reversível leva um tempo infinito a ocorrer. Na prática, não existem processos reversíveis. O que existem são processos quasi-estáticos.
Num processo quasi-estático, a mudança entre estados é feita muito lentamente relativamente ao tempo de relaxação[2] do sistema.
Voltando ao nosso exemplo, se fizermos uma compressão Δy a densidade das partículas de gás próximo da superfície do pistão aumenta – o sistema deixa de estar em equilíbrio. O sistema relaxa de novo para o equilíbrio, havendo um deslocamento de partículas para o *bulk*[3]. Logo, de forma a termos um processo quasi-estático, as mudanças devem ser lentas e o tempo entre mudanças deve ser da ordem do tempo de relaxação, permitindo-nos evoluir o sistema por um contínuo de estados de equilíbrio.

[2] *Tempo que o sistema demora a equilibrar*

[3] *Volume separado da superfície*

Definição 3.2 Um processo termodinâmico reversível é um processo termodinâmico que faz evoluir um sistema termodinâmico de um estado de equilíbrio inicial a outro estado de equilíbrio final através de infinitos estados de equilíbrio.

Já introduzimos um ciclo que assenta em processos reversíveis: o Ciclo de Carnot. Sabemos que num ciclo de Carnot, passando do estado inicial 1 para o estado final 2,

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \iff \frac{Q_2}{T_2} + \left(-\frac{Q_1}{T_1}\right) = 0 \tag{3.1}$$

Para o ciclo inteiro,

$$\sum_{ciclo} \frac{Q^{rev}}{T} = 0 \tag{3.2}$$

Tome-se que este ciclo é composto por N ciclos iguais, como está representado na Figura 8. Pode escrever-se a equação anterior como

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{ciclo\, i} \frac{Q^{rev}}{T} \right) = 0 \tag{3.3}$$

Se aumentarmos o número de ciclos N de forma a que $N \to +\infty$, então as transferências de energia térmica associadas a cada ciclo tornam-se inifitesimais e o somatório escreve-se agora como um integral sobre uma curva fechada (ciclo)

$$\oint_L \frac{đQ^{rev}}{T} = 0 \tag{3.4}$$

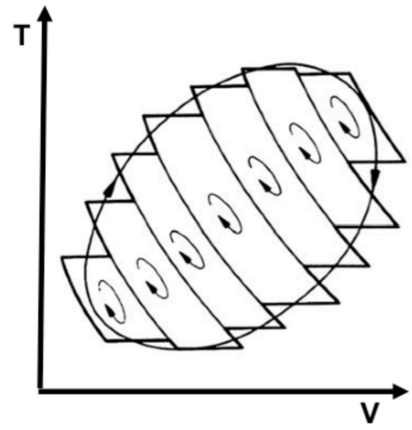

Figura 8. Ciclo composto por N ciclos de Carnot

Este resultado implica que o integral $\int_{AB} \frac{đQ^{rev}}{T} = 0$ entre quaisquer dois pontos $A = (V_A, T_A)$ e $B = (V_B, T_B)$ é independente do caminho (ver figura 9), uma vez que para dois caminhos γ_1 e γ_2, com extremidades em A e B, temos que

$$\int_{AB} \frac{đQ^{rev}_{\gamma_1}}{T} + \int_{BA} \frac{đQ^{rev}_{\gamma_2}}{T} = 0 \iff \int_{AB} \frac{đQ^{rev}_{\gamma_1}}{T} = \int_{AB} \frac{đQ^{rev}_{\gamma_2}}{T} \tag{3.5}$$

Para qualquer processo reversível entre os pontos A e B o integral $\int_{AB} \frac{đQ^{rev}}{T}$ define uma nova **função de estado** que designamos por entropia e representamos pela letra S:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} \frac{đQ^{rev}}{T} \tag{3.6}$$

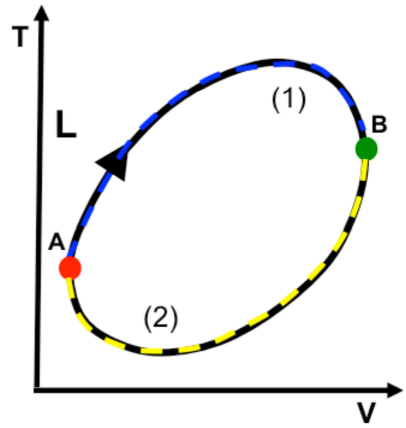

Figura 9. Para um ciclo reversível, o integral de A para B por (1) é igual ao integral de A para B por (2).

Para uma variação infinitesimal da entropia a equação acima pode reescrever-se como

$$dS = \frac{đQ^{rev}}{T} \iff đQ^{rev} = T\, dS. \tag{3.7}$$

3.2 Teorema de Clausius

Pretendemos agora generalizar a definição de entropia para um processo qualquer, em particular para um processo irreversível, e para um sistema qualquer, sem ser necessariamente o gás ideal. Vimos que para o ciclo de Carnot tem-se de (2.9) que

$$\oint_L \frac{đQ^{rev}}{T} = 0. \tag{3.8}$$

O ciclo de Carnot é uma ferramenta teórica e interessa-nos tirar conclusões acerca do estado de máquinas reais.

Considere-se um ciclo A dividido em várias porções na qual há um fluxo infinitesimal positivo (*para* o sistema) de energia térmica $đQ_i$. A energia térmica é transferida para o sistema a partir de um reservatório que se encontra à temperatura T_i (ver figura 10.a).

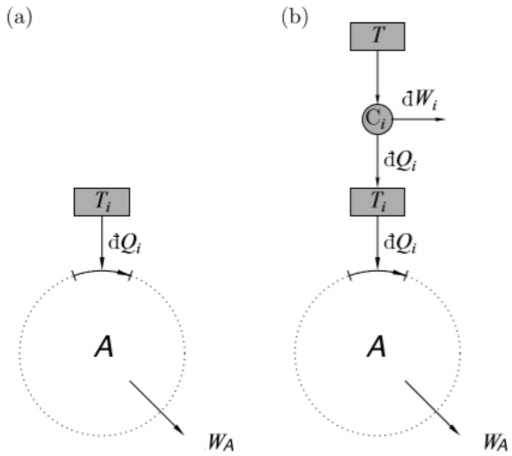

Figura 10. Ciclo A dividido em pequenas porções às quais estão ligadas sucessivas máquinas de Carnot com T_i's diferentes. Cria-se assim um gradiente de temperatura associado a um processo irreversível.

Este reservatório faz parte de uma máquina de Carnot(ver figura 10.b). Assuma-se agora que, em cada porção do ciclo A está associada uma máquina de Carnot de tal modo que os resevatórios em contacto com as sucessivas porções se encontram a diferentes temperaturas. A consequência disto é que ao longo do ciclo cria-se um gradiente de temperatura, que é o oposto de uma diferença infinitesimal. Ou seja, origina-se um fluxo de energia térmica associado a um processo irreversível.

Aplicando a 1ª lei à máquina de Carnot

$$đQ - đW_i - đQ_i = 0 \implies đQ = đW_i + đQ_i \tag{3.9}$$

onde dQ é o calor do reservatório T para a máquina de Carnot.

Por outro lado, numa máquina de Carnot tem-se por (2.9) que

$$\frac{đQ_2}{T_2} = \frac{đQ_1}{T_1} \iff \frac{đQ}{T_2} = \frac{đQ_i}{T_i} \iff \frac{đW_i + đQ_i}{T_2} = \frac{đQ_i}{T_i} \implies đW_i = đQ_i(\frac{T_2}{T_i} - 1) \tag{3.10}$$

Para o ciclo A completo o balanço do trabalho vem

$$W = W_A + \sum_{cicloA} đW_i \tag{3.11}$$

Mas tem-se que

$$W_A = \sum_{cicloA} đQ_i. \tag{3.12}$$

Então vem

$$W = \sum_{cicloA} (đQ_i + đQ_i(\frac{T_2}{T_i} - 1)) \iff W = \sum_{cicloA} (đQ_i + \frac{đQ_i T_2}{T_i} - đQ_i) \iff$$

$$\iff W = T_2 \sum_{cicloA} \frac{đQ_i}{T_i} \iff W = Q \tag{3.13}$$

onde na última passagem se usou mais uma vez o resultado (2.9). Tem-se então que o sistema combinado, composto pelas várias máquinas de Carnot ligadas ao ciclo A, converte totalmente energia térmica em energia mecânica. Mas tal viola o postulado de Kelvin! De maneira a garantir que tal não ocorre no nosso ciclo A, impõe-se a condição de que o trabalho do sistema combinado é menor ou igual a zero

$$W_{ciclo} = W_A + \sum_{ciclo} đW_i \leq 0. \tag{3.14}$$

Daqui vem

$$T \sum_{ciclo} \frac{đQ_i}{T_i} \leq 0 \tag{3.15}$$

Para um ciclo A dividido em porções infinitesimais, ou seja contínuo, pode escrever-se o somatório como um integral

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0, \tag{3.16}$$

que é conhecida como a **desigualdade de Clausius**.

Teorema de Clausius: Para qualquer ciclo fechado, $\oint \frac{đQ}{T} \leq 0$, onde a igualdade surge para o processo reversível.

Para um último resultado, tome-se a figura 11, onde estão representados dois processos,um irreversível (1) e um reversível(2) entre os pontos A e B.

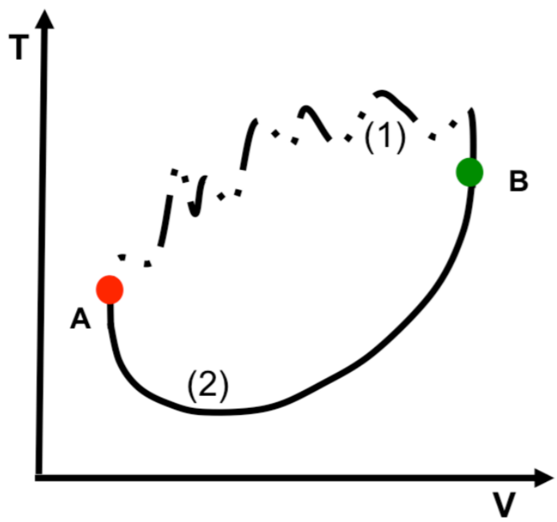

Figura 11. Dois processos entre A e B ,um irreversível (1) e um reversível(2).

Pelo Teorema de Clausius

$$\int_A^B \frac{đQ_1}{T} + \int_B^A \frac{đQ_2^{rev}}{T} \leq 0$$

$$\Longleftrightarrow \int_A^B \frac{đQ_1}{T} \leq \int_A^B \frac{đQ_1}{T} \leq 0 \tag{3.17}$$

Recorde-se a definição de entropia de (3.7) donde vem que

$$dS = \frac{đQ^{rev}}{T} \geq \frac{đQ}{T} \tag{3.18}$$

Considerando um sistema isolado, ou seja $đQ = 0$ então tem-se que

$$dS \geq 0 \tag{3.19}$$

Este resultado permite concluir que num sistema isolado o estado de equilíbrio do mesmo corresponde a um valor máximo da entropia. Um sistema isolado vai evoluir no sentido de aumentar a sua entropia. A igualdade em (3.19) corresponde a processos reversíveis. Se se considerar o Universo como um sistema isolado então a entropia do Universo tende para um máximo.

Em física, sistemas onde exista conservação de energia são aqueles que mais interesse despertam do ponto de vista do estudo . À luz do que apresentámos neste trabalho somos capazes de entender minimamente porque é que temos associada uma direção do tempo, e uma direção contrária, de certa forma "proibida". A entropia está então associada a uma distribuição da energia pelos componentes de um sistema. Não basta que um processo seja possível do ponto de vista da quantidade de energia envolvida, mas também da distribuição da mesma pelo sistema durante o processo de transformação da energia. Por exemplo, o ar de uma sala não se concentra todo no canto de uma sala, de uma forma espontânea apesar de tal ser energeticamente possível (a energia do sistema sala+ar conserva-se).

A entropia é um fator de peso a contabilizar numa abordagem à evolução de sistemas de um ponto de vista da energia e das transformações que esta sofre. E como tudo no Universo é energia e tudo é mutável, a entropia aumentará por cada mudança que formos capazes de introduzir no mesmo. Que este trabalho tenha aumentado a entropia.

4 Resumo do capítulo

Postulado de Clausius É impossível construir uma máquina que, operando segundo um ciclo, não produza outros efeitos para além da transferência de energia térmica de um reservatório a temperatura T_1 para um reservatório a temperatura T_2, com $T_2 > T_1$.

Postulado de Kelvin É impossível construir uma máquina que, operando segundo um ciclo, não produza outros efeitos para além de conversão **completa** de energia térmica em energia mecânica.

A violação do postulado de Kelvin implica a violação do postulado de Clausius. Analogamente, a violação do postulado de Clausius implica a violação do postulado de Kelvin.

Máquina térmica dispositivo ou conjunto de dispositivos que realizam um processo cíclico em que se converte calor em trabalho. O rendimento deste dispositivo é

$$\eta = \frac{\text{energia que obtemos}}{\text{energia que fornecemos}}.$$

Numa máquina térmica ideal não há desperdício de energia. A **máquina de Carnot** é uma máquina ideal que segue o ciclo de Carnot. O seu rendimento é dado por

$$\eta = \frac{W}{Q_{entra}}.$$

Num ciclo de Carnot que vai do estado inicial 1 para o estado final 2, temos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

em que Q_2 é o calor que sai, Q_1 é o calor que entra, T_2 é a temperatura final e T_1 a inicial, com $T_1 < T_2$.

Teorema de Carnot É impossivel construir uma máquina térmica que, operando segundo um ciclo, entre dois reservatórios de temperaturas T_1 e T_2 com $T_2 > T_1$, seja mais eciente que uma máquina de Carnot.

Processo termodinâmico reversível processo termodinâmico que faz evoluir um sistema termodinâmico de um estado de equilíbrio inicial a outro estado de equilíbrio final através de infinitos estados de equilíbrio.

Teorema de Clausius Para qualquer ciclo fechado, $\oint \frac{đQ}{T} \leq 0$, onde a igualdade surge para o processo reversível.

Entropia S é uma função de estado do sistema. O resultado da entropia aqui apresentado afirma que, num sistema isolado e num processo irreversível, a entropia tende para um valor máximo.