

4. A segunda lei da termodinâmica

Bernhard Lesche

A segunda lei da termodinâmica distingue o futuro do passado de um sistema termodinâmico. Ela declara que certos processos são irreversíveis. Colocando dois corpos em contato térmico feito por uma parede diatérmica, o fluxo de calor é sempre direcionado num certo sentido, que aproxima o sistema composto de um novo estado de equilíbrio termodinâmico. O sistema nunca se afasta deste estado sem ajuda externa. Neste capítulo introduziremos os conceitos de *reversibilidade* e *irreversibilidade* e formularemos a *segunda lei*. Começamos caracterizando o estado de equilíbrio de um sistema composto cujas partes são separadas por paredes diatérmicas.

4.1 A temperatura empírica

Bernhard Lesche

Sejam Σ_1 e Σ_2 dois sistemas que não contêm paredes adiabáticas internas, mas que são isolados do exterior por paredes adiabáticas e cada um está num estado de equilíbrio termodinâmico E_1 e E_2 respectivamente. Ao juntar os sistemas Σ_1 e Σ_2 substituindo a parede que os separa por uma parede diatérmica e rígida, podemos observar dois possíveis comportamentos do sistema composto: 1) o sistema $\Sigma_1 + \Sigma_2$ começa mudar seu estado ou 2) o sistema $\Sigma_1 + \Sigma_2$ está num estado de equilíbrio termodinâmico e não mostra nenhuma mudança. Se a possibilidade 2) for observada, dizemos " E_1 de Σ_1 e E_2 de Σ_2 têm a mesma temperatura". A relação "*ter a mesma temperatura*" é obviamente uma relação simétrica:

" E_1 de Σ_1 e E_2 de Σ_2 têm a mesma temperatura"



" E_2 de Σ_2 e E_1 de Σ_1 têm a mesma temperatura"

Fato experimental 1:

Experimentalmente podemos observar que a relação "*ter a mesma temperatura*" é também transitiva, isto é, se " E_1 de Σ_1 e E_2 de Σ_2 têm a mesma temperatura" e " E_2 de Σ_2 e E_3 de Σ_3 têm a mesma temperatura", então vale sempre " E_1 de Σ_1 e E_3 de Σ_3 têm a mesma temperatura". Este fato é às vezes chamado de *lei número zero da termodinâmica*.¹

A lei número zero da termodinâmica garante que se pode usar um sistema como um instrumento de medida para avaliar se dois outros corpos têm a mesma temperatura. Este instrumento de medida é chamado *termômetro*. Ao invés de escrever " E_1 de Σ_1 e E_2 de Σ_2 tem a mesma temperatura", vamos escrever $\theta(E_1) = \theta(E_2)$ onde θ , por enquanto, não é um número, mas simplesmente um símbolo para expressar a relação "*ter a mesma temperatura*". Podemos dizer que θ é uma característica da classe de estados que tem a mesma temperatura.

¹ A. Sommerfeld: Thermodynamis and Statistical Mechanics Lectures on Theoretical Physics Vol V Academic Press

Por enquanto temos um conceito de temperatura que permite avaliar apenas uma igualdade. Gostaríamos de poder comparar também temperaturas desiguais. Para isso vamos agora estudar os casos em que dois sistemas Σ_1 e Σ_2 com estados E_1 e E_2 , respectivamente, ao serem juntados com uma parede diatérmica não permanecem em equilíbrio. Faremos a junção sempre de uma forma que não envolva trabalho, mas apenas troca de calor. Experimentalmente podemos constatar o seguinte fato:

Fato experimental 2:

Se E_1 de Σ_1 e E_2 de Σ_2 **não** têm a mesma temperatura, observamos que para todo \tilde{E}_1 de $\tilde{\Sigma}_1$ que tem a mesma temperatura que E_1 de Σ_1 e para todo \tilde{E}_2 de $\tilde{\Sigma}_2$ que tem a mesma temperatura que E_2 de Σ_2 existe um fluxo de calor ao juntar $\tilde{\Sigma}_1$ com $\tilde{\Sigma}_2$ e este fluxo é sempre na mesma direção. Ou seja, ao juntarmos dois sistemas com temperaturas diferentes, observamos um fluxo de calor não nulo e a direção do fluxo de calor depende apenas das temperaturas dos sistemas nos seus estados. Este fato permite definir uma outra relação entre as temperaturas: escrevemos $\theta_1 < \theta_2$ se o fluxo de calor for do sistema 2 para o sistema 1. O fato de que para temperaturas desiguais sempre se observa um fluxo de calor ao juntar os sistemas implica que para quaisquer duas temperaturas θ_1 e θ_2 vale exatamente uma das três relações: ou $\theta_1 < \theta_2$, ou $\theta_2 < \theta_1$, ou $\theta_1 = \theta_2$.

Podemos observar ainda o:

Fato experimental 3: A relação $<$ é transitiva, isto é, se vale $\theta_1 < \theta_2$ e $\theta_2 < \theta_3$ sempre vale também $\theta_1 < \theta_3$, ou seja, Σ_1 e Σ_3 não podem ter as mesmas temperaturas e o fluxo de calor ao juntar Σ_1 com Σ_3 é necessariamente na direção 3 para 1.

A relação $<$ ordena os estados no sentido menor ou maior. Os fatos experimentais 1, 2 e 3 juntos são quase uma formulação completa da *segunda lei da termodinâmica*. Completaremos a formulação da segunda lei em outra seção. Nesta seção vamos ainda substituir a temperatura abstrata θ por alguma característica quantitativa dos estados. Estamos então procurando alguma função de estado τ tal que:

$$\theta_1 < \theta_2 \quad \Leftrightarrow \quad \tau_1 < \tau_2 \quad (4.1.1)$$

$$\theta_1 = \theta_2 \quad \Leftrightarrow \quad \tau_1 = \tau_2$$

É fácil encontrar este tipo de grandeza. Pode-se, por exemplo, tomar τ como a pressão de um certo fluido a volume constante ou o volume a pressão constante. Na maioria dos fluidos, obtém-se desta maneira uma função de estado τ que cumpre a condição (4.1.1). A resistividade elétrica de condutores também é usada frequentemente para se obterem escalas de temperatura. As características espectrais da radiação térmica de um corpo podem também ser usadas para definir uma escala de temperatura. As escalas de temperatura definidas de maneira arbitrária com a única condição de que satisfaçam a relação (4.1.1), são chamadas *temperaturas empíricas*. Naturalmente estes métodos não fornecem uma escala única e a relação entre duas escalas empíricas é geralmente complicada e não linear. Mais tarde mostraremos como a segunda lei da termodinâmica pode ser usada para definir uma escala única e privilegiada de temperatura.

Tendo escalas empíricas de temperatura, podemos comparar temperaturas de forma quantitativa. Isto significa que, para uma dada escala e um dado procedimento de medida, podemos julgar se duas temperaturas são muito ou pouco diferentes, comparando a diferença das temperaturas com a incerteza experimental. Neste sentido podemos agora falar em processos que mantêm a temperatura aproximadamente constante. Estamos em condições de definir a noção de *reservatório térmico*. Um reservatório térmico é um corpo que mantém sua temperatura aproximadamente constante mesmo se trocarmos calor com ele. É necessário que a distribuição da energia dentro do reservatório térmico aconteça muito mais rapidamente que a entrada ou saída de calor, de tal forma que possamos tratar o reservatório sempre como um sistema num estado de equilíbrio termodinâmico.

Vale ressaltar que temperatura é definida somente para sistemas em equilíbrio termodinâmico! No entanto, veremos na parte de termodinâmica fora de equilíbrio que muitas vezes é possível definir temperatura localmente dentro de um corpo que não se encontra em equilíbrio. Mas isto requer definições especiais.

4.2 Processos reversíveis

Bernhard Lesche

Chamaremos um processo de *reversível* se ele puder ser invertido de tal forma que o sistema e o ambiente do sistema percorram na inversão do processo todos os estados em ordem inversa como se fosse um filme que foi exibido de traz para frente. Para poder julgar se um processo é reversível, temos que definir qual parte do resto do universo é "o ambiente do sistema". Escolhendo como ambiente uma região grande demais, eliminaremos obviamente toda possibilidade de realizar processos reversíveis. Entende-se o conceito de reversibilidade da termodinâmica de maneira macroscopicamente quantitativa. Isto significa que tem-se que julgar se um processo é reversível, ou não, comparando os valores das coordenadas que descrevem os estados macroscópicos do sistema e do ambiente na ida e na volta do processo. Esta comparação quantitativa ocorre naturalmente com certo erro experimental. Se todas as características quantitativas da ida coincidem dentro da incerteza experimental com as da volta em ordem inversa podemos dizer que o processo era reversível dentro do erro experimental. Em termodinâmica não se usa reversibilidade de forma microscópica. Com *reversibilidade microscópica* queremos dizer um conceito de reversibilidade que exclui qualquer rastro de um processo no universo. Por exemplo, para que uma compressão de um gás seja microscopicamente reversível, teríamos que exigir que a tinta da caneta, que anotou no livro de laboratório que o gás sofreu uma compressão, volte para a caneta na hora da expansão, e que o fato de a compressão ter ocorrido deve-se apagar da nossa memória na hora da expansão. Este tipo de reversibilidade é importante para a discussão do processo de medida na mecânica quântica. Processos microscopicamente reversíveis são na prática realizáveis apenas com sistemas microscópicos. Pode-se quantificar a exatidão da reversibilidade deste gênero também de forma quantitativa usando os "operadores de densidade" da mecânica quântica. O conceito de reversibilidade usada em termodinâmica é muito menos exigente e permite registros permanentes do processo ocorrido.

Veremos agora com dois exemplos quais as condições necessárias para poder realizar processos reversíveis.

Consideremos uma compressão de um gás dentro de um cilindro com paredes adiabáticas. Neste processo tem que existir algum agente externo no ambiente do sistema que forneça o trabalho de compressão

$$W_{com} = \int_{l_1}^{l_2} F dl \quad (4.2.1)$$

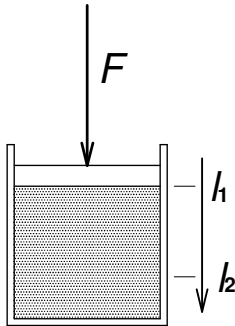


Fig. 4.1 Ilustração para a equação (4.2.1)

Para que este processo seja reversível, seria necessário que, numa subsequente expansão que levasse o pistão à posição original, o trabalho fosse $W_{exp} = -W_{com}$. Mas se registrarmos a força F durante estes processos como função da posição l do pistão, teremos geralmente $F_{exp} < F_{com}$ e conseqüentemente

$$-W_{exp} = -\int_{l_2}^{l_1} F_{exp} dl = \int_{l_1}^{l_2} F_{exp} dl < \int_{l_1}^{l_2} F_{com} dl = W_{com} \quad (4.2.2)$$

Então o processo geralmente será irreversível. A desigualdade $F_{exp} < F_{com}$ tem duas origens:

1) Se o êmbolo estivesse parado e o gás estivesse num estado de equilíbrio termodinâmico, atuaria a força AP sobre o êmbolo onde A é a área do êmbolo e P é a pressão de equilíbrio do gás. Esta força é provocada pelas inúmeras colisões das moléculas do gás com o êmbolo. Se se mover o êmbolo com uma velocidade $\dot{l} > 0$ para dentro do cilindro, as colisões terão velocidades relativas molécula-êmbolo aumentadas e também o número de colisões aumentará. Na expansão tem-se $\dot{l} < 0$ e as velocidades relativas de colisão diminuem e o número de colisões diminuirá em comparação com o caso do equilíbrio.

2) A força F tem que superar não apenas as forças que o gás exerce sobre o êmbolo, mas também forças de atrito entre êmbolo e cilindro. Esta força de atrito está sempre orientada contrariamente à velocidade e dará uma contribuição para a desigualdade $F_{exp} < F_{com}$.

Veremos agora como estas fontes de irreversibilidades podem ser eliminadas. A primeira fonte contribui com um $\Delta F^{(1)} = F_{con}^{(1)} - F_{exp}^{(1)}$ que é uma função da velocidade \dot{l} tal que $\Delta F^{(1)}(\dot{l} = 0) = 0$ já que tanto $F_{con}^{(1)}$ como $F_{exp}^{(1)}$ coincidem com o valor de equilíbrio AP quando $\dot{l} = 0$. Podemos, portanto, esperar que $\Delta F^{(1)}$ tenha uma expansão em potências de \dot{l} da forma $\Delta F^{(1)} = a\dot{l} + b\dot{l}^2 + c\dot{l}^3 + \dots$. A segunda fonte de irreversibilidade devido às forças de atrito pode ser escrita com uma expansão análoga $\Delta F^{(2)} = \tilde{a}\dot{l} + \tilde{b}\dot{l}^2 + \tilde{c}\dot{l}^3 + \dots$

deste que se evitem atritos entre sólidos. Pode-se evitar atrito entre sólidos colocando um fluido lubrificante entre pistão e cilindro. Somando as duas contribuições $\Delta F = \Delta F^{(1)} + \Delta F^{(2)} = A\dot{l} + B\dot{l}^2 + C\dot{l}^3 + \dots$ obtemos

$$W_{\text{exp}} + W_{\text{com}} = \int_{t_{\text{in}}}^{t_{\text{fim}}} (A\dot{l} + B\dot{l}^2 + C\dot{l}^3 + \dots) \dot{l} dt \quad (4.2.3)$$

Esta integral vai obviamente para zero se mandarmos $t_{\text{fim}} - t_{\text{in}}$ para infinito e a velocidade \dot{l} para zero na mesma proporção. Por exemplo, se escolhermos uma velocidade constante $\dot{l} = (l_2 - l_1) / (t_{\text{fim}} - t_{\text{in}})$ e se supormos que os coeficientes A, B, \dots sejam aproximadamente constantes obtemos

$$W_{\text{exp}} + W_{\text{com}} = A \frac{(l_2 - l_1)^2}{(t_{\text{fim}} - t_{\text{in}})} + B \frac{(l_2 - l_1)^3}{(t_{\text{fim}} - t_{\text{in}})^2} + C \frac{(l_2 - l_1)^4}{(t_{\text{fim}} - t_{\text{in}})^3} + \dots \rightarrow 0 \quad \text{para } (t_{\text{fim}} - t_{\text{in}}) \rightarrow \infty$$

Neste limite temos então um processo que pode² ser reversível.

Como um segundo exemplo, consideremos o aquecimento de um corpo. Suponhamos que o corpo Σ , que é o sistema, estivesse inicialmente em equilíbrio com um reservatório térmico frio de temperatura τ_f . Para elevar a temperatura de Σ até uma temperatura alta τ_q , separamos Σ do primeiro reservatório térmico e encostamos Σ num segundo reservatório de temperatura τ_q .

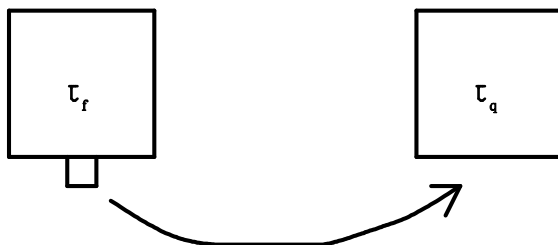


Fig. 4.2 Troca de calor irreversível

Este processo é irreversível mesmo se ele for feito lentamente³. Se invertermos o procedimento colocando Σ de volta em contato com o reservatório térmico frio, o sistema volta para seu estado inicial seguindo o caminho inverso. Mas o ambiente do sistema, que participou do processo, não volta a ser como antes: o reservatório térmico quente definitivamente perdeu uma quantidade de calor Q e o reservatório frio ganha a mesma quantidade de calor Q na inversão do processo.

Veremos agora como podemos aquecer Σ reversivelmente. Podemos acrescentar a quantidade de calor Q de forma parcelada em N parcelas iguais Q/N , usando reservatórios térmicos com temperaturas intermediárias $\tau_f < \tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_{N-1} < \tau_q$. O

²tomando todas as precauções restantes no ambiente do sistema e escolhendo um ambiente não grande demais.

³usando paredes diatérmicas entre Σ e o reservatório com baixa condutividade térmica

aquecimento seria feito separando Σ do primeiro reservatório térmico e encostando-o no reservatório 1 e depois no 2, no 3 etc. até chegar no reservatório de temperatura τ_q .

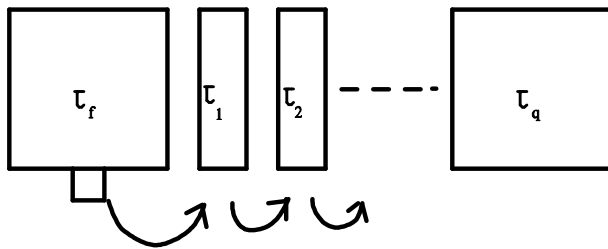


Fig. 4.3

Troca de calor quase-reversível

Se invertermos agora este procedimento, percorrendo todos os reservatórios em ordem inversa, os reservatórios 1,2, ... $N-1$ receberão de volta o calor Q/N que cederam na ida. Apenas o último reservatório com temperatura τ_q , perderia o calor Q/N de forma definitiva e o reservatório frio (τ_f) ganharia esta mesma quantidade de forma definitiva. Como a noção de reversibilidade em termodinâmica é macroscopicamente quantitativa, podemos tornar o processo reversível escolhendo N tão grande que Q/N desaparece dentro do erro experimental. Idealizando, isto é, considerando o limite de erro experimental nulo, podemos dizer que o processo se torna reversível no limite de $N \rightarrow \infty$. Neste limite as temperaturas dos reservatórios intermediários que colocamos em contato térmico com o sistema têm sempre a mesma temperatura que o sistema.

Vejam agora quais as características em comum dos dois exemplos: em ambos os exemplos os processos têm que ser executados de forma tão lenta que o sistema siga uma seqüência contínua de estados de equilíbrio termodinâmico e que tenha que ficar permanentemente em equilíbrio com seu ambiente.

Se o sistema está em equilíbrio com seu ambiente poder-se-ia perguntar: por que o processo avança? A resposta é: o processo na verdade não avança, pois um processo reversível é um caso limite que leva um tempo infinito. Pessoas com interesses práticos poderiam neste ponto perder o interesse pela termodinâmica. Para que interessam processos que levam um tempo infinito? Mas podemos consolar estas pessoas pragmáticas com dois argumentos: 1) os processos reversíveis darão limitações importantes para os processos reais e 2) processos reais que acontecem em frações de segundos podem chegar surpreendentemente perto do caso limite reversível. Por exemplo, as compressões do ar numa onda sonora que levam tipicamente uma milésima parte de um segundo são tão reversíveis que é extremamente difícil detectar sua irreversibilidade experimentalmente. Vamos ainda descrever, para os pragmáticos, como o processo de aquecimento reversível pode ser feito na prática sem ter que manipular milhares de reservatórios térmicos. Trata-se de um procedimento de extrema importância na indústria. O procedimento é conhecido com o nome de *troca de calor contra corrente*. A tarefa é aquecer um fluido frio de temperatura τ_f até uma temperatura próxima de τ_q e ao mesmo tempo esfriar um fluido quente de temperatura τ_q até uma temperatura próxima de τ_f . Queremos realizar esta tarefa com um trabalho desprezivelmente pequeno. A solução é deixar fluir os fluidos lentamente em sentidos opostos num sistema de tubos coaxiais que têm uma parede diatérmica no tubo interior e

uma parede adiabática como casca externa. O que o fluido que era originalmente frio sofre no percurso da tubulação é o processo da figura (4.3).

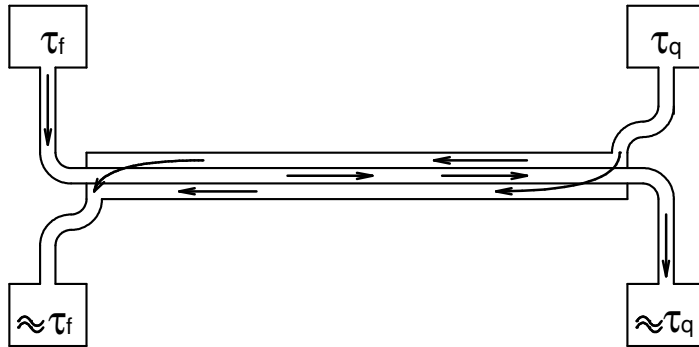


Fig. 4.4 Troca de calor quase-reversível efetuado num processo contracorrente.

4.3 A forma diferencial do trabalho reversível

Bernhard Lesche

Deixando as preocupações dos pragmáticos de lado, voltaremos para o desenvolvimento da teoria. Consideremos agora um processo que além de ser reversível é infinitesimal. Isto significa que o estado inicial E e o estado final diferem apenas por um vetor de deslocamento infinitesimal \vec{a} . Como o processo é reversível, ele é necessariamente quase-estático e tem uma representação de curva no espaço dos estados de equilíbrio. Para definir o processo completamente, temos que especificar este caminho. Vamos exigir que esta curva seja uma reta no espaço tangente de E . O trabalho infinitesimal realizado neste processo depende do vetor \vec{a} . Como \vec{a} era infinitesimal, podemos (e devemos) desprezar toda parte não linear nesta dependência. Então o trabalho reversível depende linearmente de \vec{a} . Esta dependência define um vetor dual $\bar{W}(E)$ para cada ponto E que descreve os trabalhos realizados em processos reversíveis e infinitesimais que começam em E .

$$\begin{aligned} \bar{W}(E)[\vec{a}] = \text{trabalho infinitesimal realizado num processo reversível que} \\ \text{começa no estado } E \text{ e prossegue numa reta ao longo do} \quad (4.3.1) \\ \text{vetor infinitesimal } \vec{a} \end{aligned}$$

\bar{W} é um campo de vetores duais, ou seja, uma forma diferencial. Chamá-la-emos de *forma diferencial do trabalho reversível*. Para um processo reversível finito com caminho C , obtemos o trabalho W realizado no processo integrando a forma diferencial do trabalho reversível sobre o caminho C

$$W = \int_C \bar{W} \quad (4.3.2)$$

Com a equação (4.3.1), podemos agora definir também a *forma diferencial do calor reversível*

$$\bar{Q} = dU - \bar{W} \quad (4.3.3)$$

de tal forma que o calor transmitido para o sistema durante um processo reversível com caminho C seja dado por

$$Q = \int_C \bar{Q} \quad (4.3.4)$$

Para tratar da termodinâmica de um dado sistema é fundamental conhecer a forma diferencial do trabalho reversível para este sistema. Trataremos aqui de algumas classes de sistemas.

1) Fluidos simples

Chamaremos um fluido de simples se ele não participa de reações químicas e não se separa (dentro da região do espaço de estados considerado) em fases diferentes. Por definição, um fluido não suporta forças de cisalhamento numa situação de equilíbrio estático. Como um processo reversível é necessariamente quase-estático e as forças atuantes têm que ser iguais às forças de equilíbrio do fluido, podemos nos restringir às forças de pressão de equilíbrio, às forças de tensão superficial de equilíbrio e às forças de longo alcance. Para começar com exemplos simples vamos primeiramente excluir também forças de longo alcance. Neste caso, a pressão é espacialmente constante tendo um único valor P no fluido. Se a matéria adjacente do sistema for uniforme, a tensão superficial terá um único valor γ também. Neste caso, a forma diferencial do trabalho reversível é

$$\bar{W} = -P dV + \gamma dA \quad (4.3.5)$$

onde V é o volume do fluido e A é a área da superfície do fluido. No caso em que a superfície total do fluido é dividida em k superfícies com substâncias adjacentes diferentes, podemos determinar uma tensão superficial diferente γ_i para cada superfície i e a forma diferencial do trabalho reversível é

$$\bar{W} = -P dV + \sum_{i=1}^k \gamma_i dA_i \quad (4.3.6)$$

Se o volume V for muito maior que o produto da área A de superfície pelo diâmetro das moléculas do fluido, a parcela causada pelas tensões superficiais é desprezível em comparação com o trabalho volumétrico. Neste caso \bar{W} se reduz a

$$\bar{W} = -P dV \quad (4.3.7)$$

Na presença de forças de longo alcance, temos que adotar uma descrição de teoria de campos para o fluido. Sabemos, por exemplo, que a pressão no fundo de uma piscina é maior que na superfície. Temos que descrever a pressão e outras grandezas como funções da posição; $P = P(\vec{r})$. Com isso o número de parâmetros macroscópicos será grande (a todo rigor infinitamente grande). Porém a resolução espacial necessária, em geral, será tão baixa que o número de parâmetros macroscópicos é ainda muitíssimo menor que o número de graus microscópicos de liberdade. Por exemplo, obtemos uma descrição bem satisfatória da água numa piscina atribuindo valores de pressão e densidade de centímetro em centímetro. Isto daria para uma piscina de 30m x 20m x 10 m uns 6×10^9 valores de densidade e pressão. Este é ainda um número minúsculo se comparado com os 2×10^{32} moléculas de água nesta piscina. Para descrevermos a configuração do fluido, podemos imaginar que marquemos os elementos de massa do fluido pelas suas posições \vec{r} numa

dada configuração de referência. Podemos descrever uma configuração genérica por um campo de deslocamentos $\vec{\xi}(\vec{r})$ de tal forma que a posição do elemento de massa que estava em \vec{r} na referência agora está em $\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})$. Podemos descrever as forças de longo alcance por um campo de densidade de força $\vec{f} = \vec{f}(\vec{r})$. No equilíbrio vale $\vec{f} = \text{grad } P$. As forças de curto alcance exercidas pela matéria adjacente ao sistema no equilíbrio têm a forma $-P d\vec{S}$ onde $d\vec{S}$ é o elemento de superfície orientado para fora do sistema. Desprezando trabalhos de tensão superficial, teríamos então a forma diferencial do trabalho reversível

$$\bar{W}_{total} = \iiint_{V[\xi]} \vec{f}(\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})) \cdot d\vec{\xi}(\vec{r}) dV - \iint_{S[\xi]} P(\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})) d\vec{\xi}(\vec{r}) \cdot d\vec{S} \quad (4.3.8)$$

onde as integrais são tomadas sobre o volume e a superfície do sistema na configuração ξ . Mas a primeira parcela, que envolve a densidade de força de longo alcance, é apenas trabalho que contribui para alterações da energia mecânica do sistema. Para a contabilidade da energia interna interessa apenas a segunda parte e utilizaremos somente esta como forma diferencial de trabalho reversível:

$$\bar{W} = -\iint_{S[\xi]} P(\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})) d\vec{\xi}(\vec{r}) \cdot d\vec{S} \quad (4.3.9)$$

Em experiências de laboratório a pressão é tipicamente da ordem de uma pressão atmosférica e para sistemas não muito grandes a variação da pressão causada pelo campo gravitacional (da parte mais baixa do sistema até a parte mais alta) é normalmente muito pequena em comparação com a pressão total. Desta forma podemos muitas vezes usar a equação simples (4.3.7).

2) Sólidos

Em sólidos podem existir forças de cisalhamento mesmo numa situação de equilíbrio estático. No lugar da pressão temos que usar o negativo do tensor de tensões. O análogo da eq. (4.3.8) seria

$$\bar{W}_{total} = \iiint_{V[\xi]} \vec{f}(\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})) \cdot d\vec{\xi}(\vec{r}) dV + \iint_{S[\xi]} d\vec{\xi}(\vec{r}) \cdot \sigma(\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})) \cdot d\vec{S} \quad (4.3.10)$$

e a equação análoga da (4.3.9) seria

$$\bar{W} = +\iint_{S[\xi]} d\vec{\xi}(\vec{r}) \cdot \sigma(\vec{r} + \vec{\xi}(\vec{r})) \cdot d\vec{S} \quad (4.3.11)$$

Nestas equações o produto escalar duplo $\vec{a} \cdot \sigma \cdot \vec{b}$ significa $\sum_{k,j=1}^3 a_k \sigma_{kj} b_j$.

3) Trabalho de magnetização

Para tornar o processo de magnetização de uma amostra reversível, é também necessário executar este processo infinitamente lento. Uma magnetização rápida levaria à indução de correntes elétricas e à emissão de ondas eletromagnéticas e ambos os fenômenos teriam componentes irreversíveis. Mesmo mudando o campo externo que magnetiza a amostra lentamente, temos que excluir amostras ferromagnéticas. Para estas amostras o processo de magnetização é geralmente irreversível como podemos notar pelo aparecimento de uma histerese. A principal origem da irreversibilidade nas substâncias ferromagnéticas é o avanço rápido e repentino das paredes de Bloch (saltos de Barkhausen) que separam os domínios de Weiss. Mesmo com cristais ferromagnéticos tão pequenos que não existam separações em vários domínios, a mudança da magnetização é irreversível porque ela é geralmente rápida e acompanhada de emissão de ondas eletromagnéticas. Vamos então excluir aqui substâncias ferromagnéticas. Voltaremos à termodinâmica de ferromagnéticos só depois de ter visto a terceira lei da termodinâmica.

Na sessão 3 escrevemos o trabalho magnético como

$$W_{M\ total} = \iiint_{V_0} \int_{t_{in.}}^{t_{fim}} \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B}(t, \vec{r}) - \vec{M}(t, \vec{r}) \right) \cdot \frac{\partial \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t} dt dV \quad (4.3.12)$$

Nesta fórmula temos que escolher o volume de integração V_0 um tanto maior que o volume V_A da amostra, pois a amostra magnetizada cria um campo ao redor dela que contém energia também. Temos que escolher V_0 tão grande que o campo da amostra fique desprezível fora de V_0 . Para criar a magnetização, aplicamos um campo externo \vec{B}_0 . A contribuição ao trabalho que serve apenas para modificar a energia do campo externo dentro do volume V_0 é geralmente desconsiderada na contabilidade dos trabalhos. Em lugar da equação (4.3.12), usamos então

$$W_M = \iiint_{V_0} \int_{t_{in.}}^{t_{fim}} \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B}(t, \vec{r}) - \vec{M}(t, \vec{r}) \right) \cdot \frac{\partial \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t} dt dV - \iiint_{V_0} \int_{t_{in.}}^{t_{fim}} \frac{1}{\mu_0} \vec{B}_0(t, \vec{r}) \cdot \frac{\partial \vec{B}_0(t, \vec{r})}{\partial t} dt dV \quad (4.3.13)$$

A subtração da energia do campo externo é parecida com a subtração das parcelas de trabalho que modificam apenas a energia mecânica de um fluido ou sólido. Mostraremos no apêndice do capítulo 4 que W_M para uma mudança infinitesimal $\vec{B}_0(t_{fim}) = \vec{B}_0(t_{in.}) + \delta \vec{B}_0$, $\vec{M}(t_{fim}) = \vec{M}(t_{in.}) + \delta \vec{M}$ e executada de forma quase estática se reduz a

$$W_M = \iiint_{V_A} \vec{B}_0(t_{in.}, \vec{r}) \cdot \delta \vec{M}(\vec{r}) dV \quad (4.3.14)$$

Nesta fórmula integra-se apenas sobre o volume da amostra e não mais sobre o espaço onde o campo magnético sofre alterações pela amostra. Esta é a grande vantagem da subtração da parcela do campo externo, ou seja, o termo que diferencia as equações (4.3.13) e (4.3.12). Somente com esta subtração podemos reduzir a integral a um volume em que tudo é bem mais fácil de conhecer. Poder-se-ia questionar esta liberdade de subtrair isto e aquilo do trabalho. Mas devemos considerar que a energia interna sofre uma subtração correspondente e não há estrutura interna ligada ao campo externo \vec{B}_0 . Não existe, portanto, uma termodinâmica associada à energia do campo externo.

Da equação (4.3.14) concluímos que a forma diferencial do trabalho reversível de magnetização é

$$\bar{W}_M = \iiint_{V_A} \vec{B}_0(t_{in}, \vec{r}) \cdot d\vec{M}(\vec{r}) dV \quad (4.3.15)$$

Se \vec{B}_0 e \vec{M} forem homogêneos, esta forma diferencial se reduz a

$$\bar{W} = \vec{B}_0 \cdot d\vec{M} \quad (4.3.16)$$

onde \vec{M} é o momento magnético total da amostra. Podemos simplificar esta forma ainda mais escolhendo uma geometria tal que \vec{B}_0 e \vec{M} sempre serão colineares. Neste caso podemos descrever ambas as grandezas em termos de uma componente na direção do campo.

$$\bar{W} = B_0 \cdot dM \quad (4.3.17)$$

4) Trabalho de polarização

Para aplicar um campo elétrico a uma amostra sem causar processos irreversíveis, é necessário evitar correntes elétricas dissipativas. Em dielétricos esta condição é válida. De forma análoga ao caso da magnetização pode-se mostrar que a forma diferencial do trabalho reversível de polarização é

$$\bar{W} = -\iiint_{V_A} \vec{P}(t_{in}, \vec{r}) \cdot d\vec{E}_0 dV \quad (4.3.18)$$

onde E_0 é o campo elétrico externamente aplicado e a integral é tomada sobre o volume da amostra.

5) Trabalho de Joule numa célula eletroquímica

Para que um processo que envolve transporte de carga elétrica seja reversível, temos que transportar a carga tão lentamente que a corrente elétrica correspondente seja praticamente nula. A lei de Ohm na presença de uma força eletromotriz é $I = (V + \mathcal{E})/R$ onde V é a voltagem (integral do campo elétrico) e \mathcal{E} é a força eletromotriz presente na amostra. A condição necessária para reversibilidade é $V = -\mathcal{E}$. O trabalho reversível numa transferência de uma carga infinitesimal δC é então $W = -\mathcal{E} \delta C$ onde \mathcal{E} é o valor de equilíbrio da força eletromotriz. Na célula eletroquímica esta transferência é acompanhada de uma reação química que avançaria correspondentemente por um δN onde N é um parâmetro descrevendo o avanço da reação. Este parâmetro é definido de tal forma que a variação dos números de mol das espécies químicas A_k da reação $\sum_k \nu_k A_k \leftrightarrow 0$ com coeficientes estequiométricos ν_k é dado por $\delta N_k = \nu_k \delta N$. A carga transferida δC é proporcional ao δN com uma constante típica da reação química. Usualmente esta constante é escrita como zF onde F é a constante de Faraday ($F = N_A e = (9,64953 \pm 0,00016) \cdot 10^4 \text{ As/mol}$) e z é uma constante característica da reação. Com isso temos a forma diferencial do trabalho reversível

$$\bar{W} = -zF \mathcal{E} dN \quad (4.3.19)$$

Num sistema real a forma diferencial do trabalho reversível pode ser uma soma de uma parte mecânica (fórmulas (4.3.5)-(4.3.11)) com uma parte eletromagnética (fórmulas (4.3.14)-(4.3.19)). Generalizando podemos escrever a forma diferencial do trabalho reversível como

$$\bar{W} = \sum_k w_k dX_k \quad (4.3.20)$$

com coordenadas X_k dadas pela mecânica e eletrodinâmica do sistema. As X_k são chamadas *variáveis de trabalho*. Mais tarde veremos que todas variáveis de trabalho não formam ainda um sistema completo de coordenadas termodinâmicas para um sistema.

4.4 Enunciados de Clausius e Kelvin da segunda lei da termodinâmica

Bernhard Lesche

Na secção 4.1 vimos que a direção do fluxo de calor em experiências que põem corpos em contato térmico define uma ordem total das temperaturas. Nestas experiências permitimos apenas troca de calor e excluimos qualquer tipo de trabalho. O enunciado de Clausius da *segunda lei* generaliza a situação permitindo experiências que envolvam trabalho intermediário. Com trabalho intermediário queremos dizer que o trabalho líquido do processo tem que ser zero. O resultado líquido do processo é novamente uma pura transferência de calor. O enunciado de Clausius diz que, mesmo permitindo trabalho intermediário, o fluxo de calor nunca pode ser do corpo mais frio para o corpo mais quente.

Enunciado de Clausius:

Não existe processo cujo único efeito líquido seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Nesta frase usamos as expressões "mais quente" e "mais frio". Isto significa que implícitas no enunciado de Clausius estão as três observações experimentais, Fato experimental 1-3 da secção 4.1. Elas fazem parte substancial da segunda lei⁴. É também importante notar a condição de se ter a transferência de calor como único efeito líquido. Existem naturalmente processos que transferem calor de um corpo frio para um corpo quente, mas estes efetuam outras mudanças. Por exemplo, uma geladeira executa este tipo de processo. Mas a geladeira consome energia e não tem apenas o efeito líquido da retirada de calor do interior dela. Uma forma simplificada do enunciado de Clausius é: "não existe geladeira milagrosa".

A segunda lei da termodinâmica declara que certos processos são irreversíveis. Da formulação de Clausius, podemos concluir logo que uma transferência de calor num contato térmico entre dois corpos de temperaturas diferentes é irreversível; a inversão deste processo é proibida pelo enunciado de Clausius. Para outros tipos de processos irreversíveis é mais fácil provar sua irreversibilidade com formas diferentes, mas equivalentes, da

⁴ Por esta razão o termo "lei zero da termodinâmica" não é muito apropriado.

segunda lei. Uma outra forma que historicamente teve sua origem no estudo de máquinas térmicas é o

Enunciado de Kelvin:

Não existe processo cujo único efeito líquido é remover calor de um corpo e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

A condição “cujo único efeito” é importante. A segunda lei não proíbe, por exemplo, de transformar calor inteiramente em trabalho numa expansão de um gás. Este processo realmente existe, mas o gás fica com um volume maior no estado final de tal forma que a condição de efeito único não é satisfeita. Com este enunciado é, por exemplo, fácil mostrar que uma expansão livre (sem trabalho) de um gás é irreversível. (Deixamos esta demonstração como exercício). Preocupar-nos-emos agora com a demonstração da equivalência dos dois enunciados. Faremos isso apenas para o caso mais simples em que os corpos mencionados nos enunciados sejam reservatórios térmicos. Instrumento essencial da demonstração da equivalência dos enunciados serão máquinas térmicas cíclicas e bombas de calor cíclicas. Estas máquinas cíclicas são sistemas termodinâmicos que executam um processo cíclico. Isto quer dizer que o estado final da máquina é idêntico ao estado inicial. O processo envolve trocas de calor com reservatórios térmicos e trocas de trabalho com algum agente. Na análise destes processos não é a priori claro qual objeto é o sistema e qual é o ambiente. Podemos considerar tanto a máquina quanto algum reservatório térmico como o sistema. Por este motivo adotaremos para a análise das máquinas cíclicas a seguinte convenção de sinais para calor e trabalho: cada análise de máquina cíclica será acompanhada por um fluxograma de energias e um fluxo de energia indicado no fluxograma é considerado maior que zero se a energia fluir na direção da seta do fluxograma. Para poder distinguir as quantidades de calor e trabalho que obedecem a esta convenção de sinal, escreveremos calor e trabalho nestas análises como \tilde{Q} e \tilde{W} . Nos fluxogramas representaremos a máquina por uma elipse e reservatórios térmicos por retângulos com uma indicação de temperatura onde τ_f e τ_q serão usados para temperaturas fria e quente respectivamente. O enunciado de Clausius afirma que uma bomba do tipo da Figura 4.5

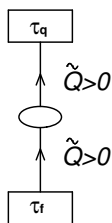


Fig. 4.5 "Bomba de calor milagrosa"

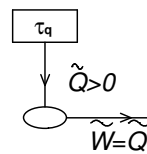


Fig. 4.6 "Máquina térmica milagrosa"

não existe, e o enunciado de Kelvin afirma que uma máquina térmica do tipo da Figura 4.6 não existe. Note, no entanto, que ambas estas máquinas existem com $\tilde{Q} < 0$. Também, sabemos que máquinas e bombas do seguinte tipo existem:

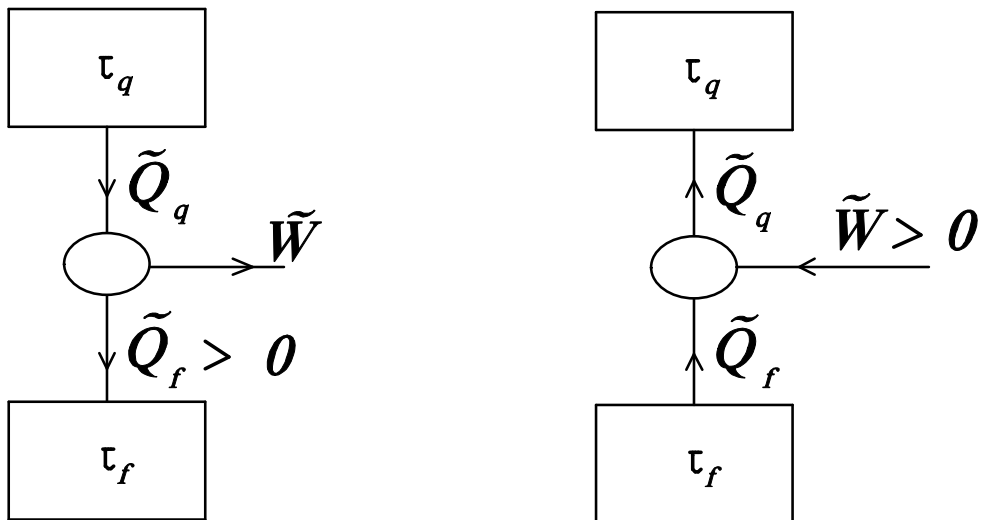


Fig. 4.7 Máquina térmica e bomba de calor real.

Notamos também que é fácil adaptar os tamanhos dos ciclos das máquinas (ou das bombas) para ter um \tilde{W} ou um \tilde{Q}_q ou um \tilde{Q}_f de um dado tamanho. Isto pode ser feito deixando várias máquinas trabalharem paralelamente e considerando o conjunto todo como uma única máquina. Com estas ferramentas podemos agora demonstrar a equivalência dos enunciados de Clausius (**C**) e de Kelvin (**K**).

Primeiramente mostramos **C** \Rightarrow **K**. Se **K** não fosse válido, poder-se-ia construir uma máquina M como aquela da figura 4.6 . Combinando esta máquina com uma bomba de calor B cujo tamanho de ciclo é adaptado de forma que o trabalho necessário num ciclo de B seja igual ao trabalho fornecido num ciclo de M , obtém-se uma nova bomba B' de calor que é indicada com a elipse grande na figura 4.8. Mas esta bomba não pode existir se o enunciado de Clausius for válido. Então vale **C** \Rightarrow **K**.

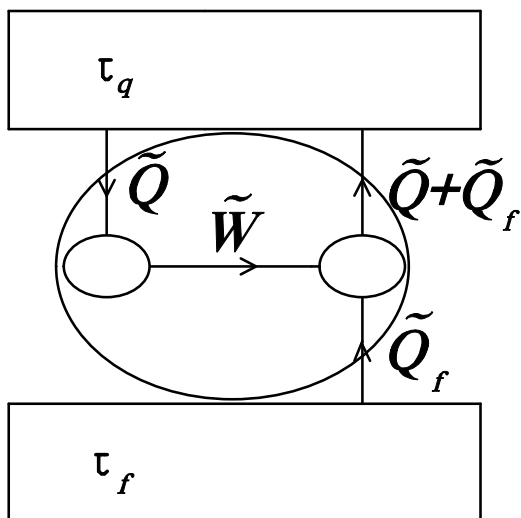


Fig. 4.8 "Bomba de calor milagrosa" feita com uma "máquina de calor milagrosa" e uma bomba de calor real.

Agora mostramos $\mathbf{K} \Rightarrow \mathbf{C}$. Se \mathbf{C} não fosse válido, poder-se-ia construir uma bomba de calor do tipo da figura 4.5. Pode-se combinar esta bomba de calor B com uma máquina térmica comum M , de tal forma que o calor Q_f liberado por M num ciclo seria igual ao calor bombeado por B num ciclo. Mas com isso ter-se-ia construído uma máquina proibida pelo enunciado de Kelvin. Então vale $\mathbf{K} \Rightarrow \mathbf{C}$. Na figura 4.9 esta máquina corresponde à elipse grande.

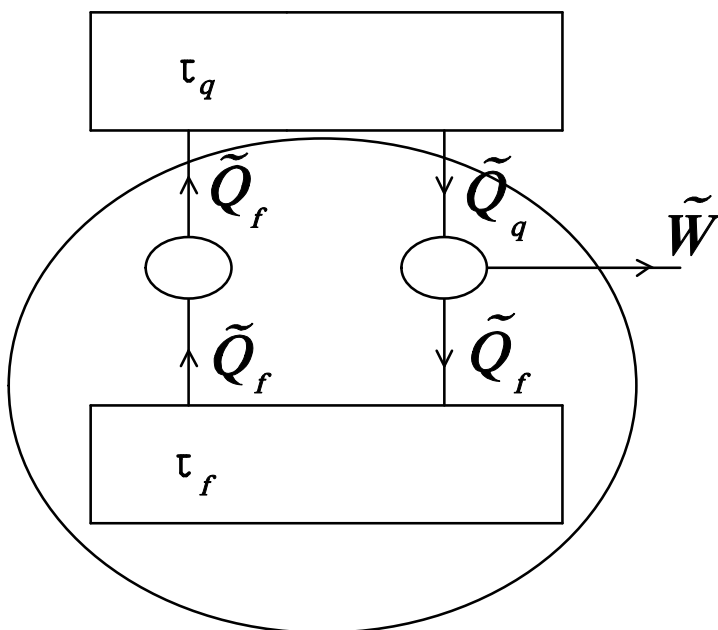


Fig. 4.9 "Máquina térmica milagrosa" feita com uma "bomba de calor milagrosa" e uma máquina térmica real.

4.5 Ciclo de Carnot e escala de temperatura absoluta

Bernhard Lesche

Na secção anterior vimos que não existe uma máquina térmica que trabalhe ciclicamente e que remova calor de um corpo e produza uma quantidade equivalente de trabalho. Qualquer máquina cíclica que usa um reservatório térmico como fonte de energia necessariamente

devolve calor para outros reservatórios. Portanto, o rendimento de qualquer motor térmico definido como quociente do trabalho fornecido e o calor absorvido da fonte de energia é necessariamente menor que um . Então é uma pergunta natural de se fazer: qual é o melhor rendimento possível de uma máquina? Carnot respondeu esta pergunta para o caso mais simples e mais importante de uma máquina que interage com apenas dois reservatórios térmicos. Sejam dois reservatórios térmicos dados com temperaturas τ_q e τ_f sendo $\tau_q > \tau_f$. A figura 4.10 mostra uma máquina cíclica trabalhando entre estes reservatórios. O rendimento η da máquina é definido como

$$\eta = \frac{\tilde{W}}{\tilde{Q}_q} \quad (4.5.1)$$

onde \tilde{Q}_q , \tilde{Q}_f e \tilde{W} são definidos na figura 4.10.

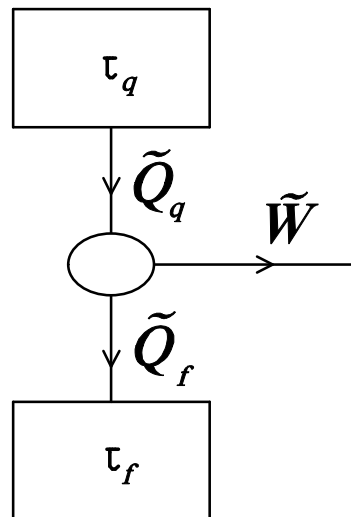


Fig. 4.10 Definição de fluxos de energia para a equação (4.5.1).

Fenômenos como atrito prejudicam obviamente o bom rendimento de uma máquina. Por outro lado, atrito é uma fonte de irreversibilidade. A ideia de Carnot era, então, que se podia esperar o melhor rendimento possível de uma máquina que trabalhasse reversivelmente. Isto é de fato verdade.

Teorema de Carnot:

O rendimento de qualquer máquina cíclica que trabalha entre as temperaturas τ_q e τ_f é menor ou igual ao rendimento de uma máquina cíclica que trabalha reversivelmente entre as temperaturas τ_q e τ_f .

Demonstração:

Seja M uma máquina que trabalhe entre as temperaturas τ_q e τ_f e que absorva o calor \tilde{Q}_q^M da fonte quente e forneça o trabalho \tilde{W} . Vamos comparar esta máquina com uma máquina reversível C (máquina de Carnot) e vamos ajustar os tamanhos dos ciclos de tal

forma que C forneça o trabalho \tilde{W} também. A figura 4.11 mostra a "competição" das duas máquinas.

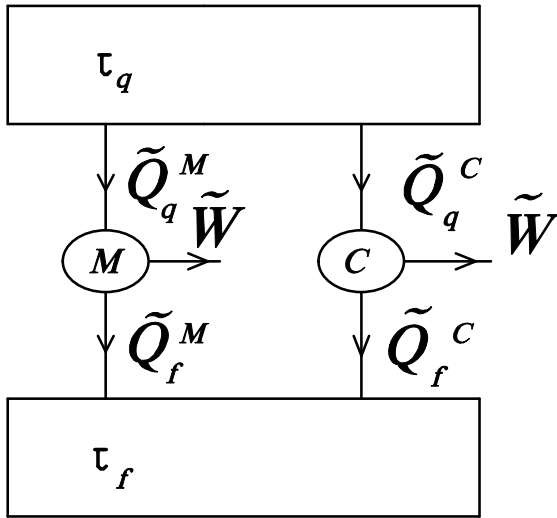


Fig. 4.11 Competição das máquinas M e C

A questão é qual das duas máquinas consegue fornecer \tilde{W} com menos calor absorvido pela fonte quente. Seja \tilde{Q}_q^C o calor absorvido pela máquina de Carnot. Temos que mostrar que $\tilde{Q}_q^M \geq \tilde{Q}_q^C$. A única informação que temos a nossa disposição para esta demonstração é que a máquina C é reversível. Então vamos inverter o ciclo de C . Invertendo o ciclo de C , tornamos a máquina C numa bomba de calor C' . Podemos agora acoplar a máquina M à máquina C' .

Como podemos ver pela figura 4.12, o processo resultante é uma pura transferência de calor entre os reservatórios térmicos. Segundo o enunciado de Clausius esta transferência só pode ter o sentido da fonte quente para a fonte fria. Então concluímos $\tilde{Q}_q^M - \tilde{Q}_q^C \geq 0$ e então $\tilde{Q}_q^M \geq \tilde{Q}_q^C$.

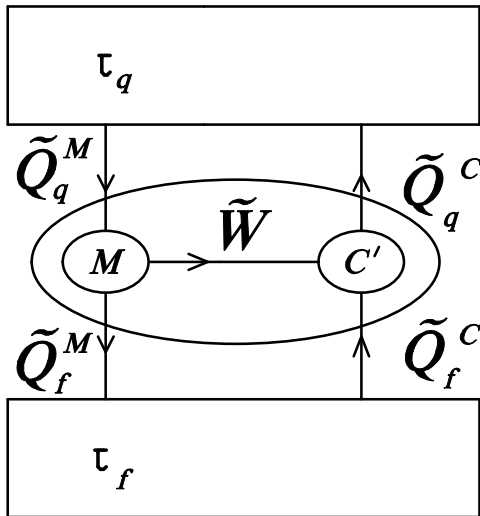


Fig. 4.12 Demonstração do teorema de Carnot

É notável que não precisamos saber nenhum detalhe do funcionamento da máquina C para esta demonstração. (No entanto, é muito recomendável elaborar os detalhes de um ciclo de Carnot como exercício). De fato podemos concluir do teorema que o rendimento de uma máquina de Carnot não pode depender dos detalhes de seu funcionamento. Temos a seguinte consequência do teorema:

Corolário de Carnot:

Quaisquer máquinas cíclicas e reversíveis que trabalham entre o mesmo par de temperaturas τ_q e τ_f têm o mesmo rendimento.

Demonstração:

Sejam C_1 e C_2 duas máquinas cíclicas e reversíveis que trabalham entre as temperaturas τ_q e τ_f . Como C_1 é uma máquina de Carnot, temos, com o teorema de Carnot, $\eta^{C_2} \leq \eta^{C_1}$.

Mas como C_2 é também uma máquina de Carnot, temos, com o teorema de Carnot, $\eta^{C_2} \geq \eta^{C_1}$. Então segue $\eta^{C_2} = \eta^{C_1}$.

Esta consequência do teorema de Carnot é de suma importância. Ela significa que o rendimento η^C de uma máquina de Carnot pode ser só uma função das temperaturas τ_q e τ_f . Temos

$$\eta^C = \frac{\tilde{W}^C}{\tilde{Q}_q^C} = \frac{\tilde{Q}_q^C - \tilde{Q}_f^C}{\tilde{Q}_q^C} = 1 - \frac{\tilde{Q}_f^C}{\tilde{Q}_q^C} \quad (4.5.2).$$

Então existe uma função f tal que para qualquer máquina de Carnot que trabalha com as temperaturas τ_q e τ_f vale

$$f(\tau_q, \tau_f) = \frac{\tilde{Q}_q^C}{\tilde{Q}_f^C} \quad (4.5.3).$$

A forma explícita desta função depende naturalmente da escala empírica τ usada. Mas uma característica desta função podemos determinar mesmo não conhecendo a escala usada. Para descobrir esta propriedade da função f , vamos combinar uma máquina de Carnot que trabalha entre as temperaturas τ_q e τ_m com uma, igualmente reversível, que trabalha entre τ_m e τ_f . Ajustamos os tamanhos dos ciclos tal que $\tilde{Q}_m^1 = \tilde{Q}_m^2$ (compare a figura 4.13).

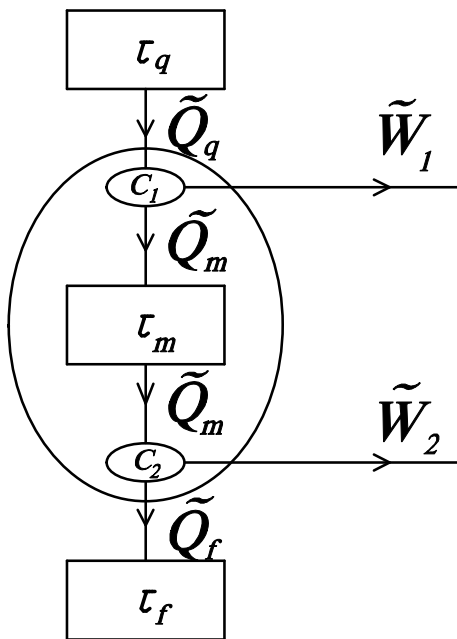


Fig. 4.13

Desta forma o reservatório de temperatura τ_m volta ao seu estado inicial após um ciclo de trabalho das máquinas. Com isso, tudo que está dentro da elipse grande da figura 4.13 é novamente uma máquina cíclica. Além disso, esta máquina é também reversível. Então vale a equação (4.5.3) para as três máquinas da figura 4.13.

Temos então

$$f(\tau_q, \tau_m) = \frac{\tilde{Q}_q}{\tilde{Q}_m} \quad f(\tau_m, \tau_f) = \frac{\tilde{Q}_m}{\tilde{Q}_f} \quad f(\tau_q, \tau_f) = \frac{\tilde{Q}_q}{\tilde{Q}_f} \quad (4.5.4).$$

Dividindo a terceira equação pela segunda e substituindo a primeira obtemos

$$f(\tau_q, \tau_m) = \frac{f(\tau_q, \tau_f)}{f(\tau_m, \tau_f)} \quad (4.5.5).$$

Para um τ_f fixo podemos agora definir uma nova função da temperatura $T(\tau) = f(\tau, \tau_f)\kappa$, onde κ é uma constante que terá o papel de uma unidade desta nova grandeza. Veremos que T pode ser usado como escala de temperatura. Para isso temos que mostrar que $T(\tau) = f(\tau, \tau_f)\kappa$ é uma função estritamente monotonamente crescente de τ . O rendimento de uma máquina de Carnot que trabalha entre as temperaturas τ e τ_f é

$$\eta(\tau, \tau_f) = 1 - \frac{1}{f(\tau, \tau_f)} = 1 - \frac{T(\tau_f)}{T(\tau)} \quad (4.5.6).$$

Portanto, mostrar que $T(\tau)$ é estritamente monotonamente crescente é equivalente a mostrar que $\eta(\tau, \tau_f)$ como função de τ é estritamente monotonamente crescente. Para isso acoplamos uma máquina de Carnot que trabalha entre τ_1 e τ_f a uma máquina de Carnot invertida (bomba de calor de Carnot) que trabalha entre τ_2 e τ_f e ajustamos os tamanhos dos ciclos como está indicado na figura 4.14.⁵

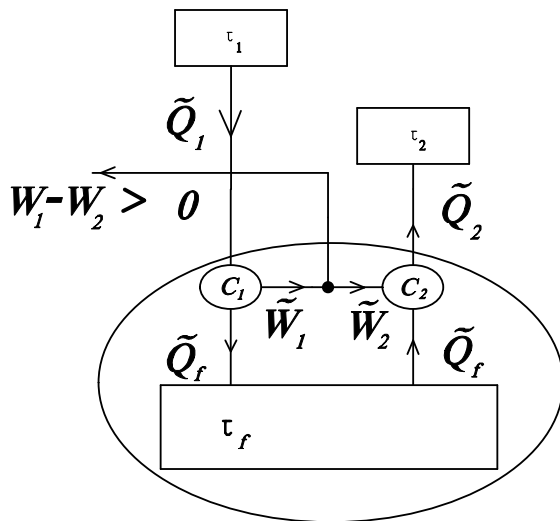


Fig. 4.14 Demonstração que a função T é estritamente monotonamente crescente.

O que está dentro da elipse grande da figura 4.14 é novamente uma máquina de Carnot. Se $\tau_1 > \tau_2$ esta máquina tem um rendimento maior que zero. Isto é,

$$\tilde{W}_1 > \tilde{W}_2 \quad (4.5.7)$$

⁵ Estamos tacitamente supondo $\tau_1, \tau_2 > \tau_f$. Deixamos a análise do caso geral como exercício.

(compare a figura 4.14). A condição de ajuste dos tamanhos dos ciclos que deixa o reservatório τ_f no estado inicial após um ciclo é

$$\tilde{Q}_1 - \tilde{W}_1 = \tilde{Q}_2 - \tilde{W}_2 \quad (4.5.8).$$

Dividindo (4.5.8) por (4.5.7) obtemos

$$\frac{\tilde{Q}_1 - \tilde{W}_1}{\tilde{W}_1} < \frac{\tilde{Q}_2 - \tilde{W}_2}{\tilde{W}_2} \quad (4.5.9).$$

De (4.5.9) segue $\frac{\tilde{Q}_1}{\tilde{W}_1} < \frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{W}_2}$ e $\frac{\tilde{W}_1}{\tilde{Q}_1} > \frac{\tilde{W}_2}{\tilde{Q}_2}$ (quot erat demonstrandum).

Sendo $T(\tau) = f(\tau, \tau_f) \kappa$ uma função estritamente monotonamente crescente, podemos usar T como uma nova escala de temperatura que não dependerá de qualquer particularidade de substâncias, mas que é absoluta. A única arbitrariedade nesta escala de temperatura reside na escolha da temperatura τ_f e na escolha da constante κ . Pela equação (4.5.5) podemos ver que uma mudança na escolha de τ_f equivale a uma mudança de um fator multiplicativo na escala de temperatura. Esta arbitrariedade é bem-vinda; ela pode ser absorvida na escolha de uma unidade de temperatura. Com a temperatura absoluta T , podemos escrever o rendimento de uma máquina de Carnot na forma simples

$$\eta(T_q, T_f) = \frac{T_q - T_f}{T_q} \quad (4.5.10)$$

e as equações 4.24 e 4.26 podemos juntar na seguinte forma:

$$\frac{\tilde{Q}_q^c}{T_q} = \frac{\tilde{Q}_f^c}{T_f} \quad (4.5.11).$$

Para medir uma temperatura desconhecida T na escala absoluta, podemos construir uma máquina de Carnot que trabalhe entre a temperatura T e uma temperatura de referência T_{ref} bem reproduzível. A definição oficial da escala "Kelvin" usa como temperatura de referência o ponto triplo da água⁶ e atribui a este ponto a temperatura $T_{ref} = 273,16 \text{ K}$ (K= Kelvin). A temperatura T obtemos então com a equação (4.5.11) medindo as quantidades de calor \tilde{Q}^c e \tilde{Q}_{ref}^c no Ciclo de Carnot:

$$T = 273,16 \text{ K} \frac{\tilde{Q}^c}{\tilde{Q}_{ref}^c} \quad (4.5.12)$$

Esta escala de temperatura absoluta difere fundamentalmente de outras escalas de outras grandezas físicas. Se marcarmos, por exemplo, no espaço um *ponto zero* a partir do qual medimos a coordenada x da posição de um objeto, obtemos uma escala com a seguinte

⁶ Ponto no qual água líquida está em equilíbrio com gelo e água gasosa.

característica: se a marcação do ponto zero tiver uma imprecisão de 1mm, todas as coordenadas x terão pelo menos uma imprecisão de 1mm. Na escala das temperaturas a situação é diferente: mesmo tendo uma imprecisão de, digamos, 0,01 K na determinação do ponto triplo da água, podemos, em princípio, medir uma temperatura de 0,001 K com uma incerteza de apenas $0,001 K \cdot \frac{0,01}{273,16} \approx 0,3 \cdot 10^{-7} K$ (supondo que possamos medir \tilde{Q} e \tilde{Q}_{ref} com incertezas desprezíveis). Como podemos ver pela equação 4.33, a escala é na verdade uma escala multiplicativa. Seria no fundo mais adequado definir a temperatura da seguinte forma:

$$\tilde{T} = \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \quad (4.5.13).$$

Esta escala seria análoga às diversas outras escalas que temos na física no sentido de ser uma escala aditiva. Apesar de ser teoricamente a escala mais apropriada, ela não é usada na prática. Mas o fato de que a escala \tilde{T} seria no fundo a mais apropriada deixa suspeitar que o ponto $T = 0$ da escala absoluta não pertence ao espaço dos estados. De fato todo sistema conhecido tem um comportamento que impede atingir a temperatura $T = 0$. Além do mais um reservatório de temperatura $T = 0$ poderia ser usado para violar o enunciado de Kelvin com uma máquina de Carnot trabalhando com este reservatório térmico.

4.6 O teorema de Clausius e a entropia

Bernhard Lesche

Na secção anterior introduzimos a temperatura absoluta e vimos que para uma máquina de Carnot vale a equação (4.5.11):

$$\frac{\tilde{Q}_q^c}{T_q} = \frac{\tilde{Q}_f^c}{T_f} \quad (4.5.11).$$

Considerando a máquina como o sistema termodinâmico e voltando à convenção de sinais relativa ao sistema ($\tilde{Q}_q^c = Q_q^c$, $\tilde{Q}_f^c = -Q_f^c$) podemos escrever esta equação na seguinte forma:

$$\frac{Q_q^c}{T_q} + \frac{Q_f^c}{T_f} = 0 \quad (4.6.1).$$

A equação (4.6.1) vale para processos cíclicos, reversíveis e que interagem com dois reservatórios térmicos. Vamos agora generalizar esta equação para qualquer tipo de processo cíclico.

Seja Σ um sistema termodinâmico. Com Σ executamos um processo cíclico que começa num estado de equilíbrio E e termina neste mesmo estado. Durante o processo, Σ pode

percorrer estados fora do equilíbrio. Especialmente Σ não precisa ter temperaturas bem definidas durante o processo. No processo haverá trocas de calor com certos corpos que geralmente também não terão temperaturas bem definidas. Mas vamos supor que é possível determinar temperaturas de finas camadas de superfície adjacentes a Σ durante a troca de calor. Para o sistema Σ nada mudará se substituirmos os corpos de troca de calor por reservatórios térmicos com temperaturas bem definidas se suas temperaturas forem iguais às temperaturas das superfícies mencionadas. Podemos, então, imaginar que durante o processo um grande número de reservatórios térmicos R_1, R_2, \dots, R_N é colocado em contato com o sistema. Estes contatos térmicos podem formar uma sequência rápida e também podem encostar vários reservatórios com temperaturas diferentes ao mesmo tempo e em partes diferentes da superfície de Σ . Para podermos avaliar as quantidades de calor trocadas de alguma forma, vamos envolver todos estes reservatórios térmicos num grande processo cíclico. Para isso vamos repor exatamente cada quantidade de calor trocado com cada R_k através de máquinas cíclicas reversíveis C_1, C_2, \dots, C_N . A máquina C_k trabalha entre o reservatório R_k e um reservatório R_0 que é comum a todas as máquinas C_1, C_2, \dots, C_N . A figura 4.15 mostra este arranjo. Pelo enunciado de Kelvin da segunda lei sabemos que o trabalho fornecido pelo ciclo total, que é indicado com a elipse grande, não pode ser positivo:

$$\left(\sum_{k=1}^N \tilde{W}_k \right) - W_\Sigma = \sum_{k=1}^N \tilde{Q}_k^0 \leq 0 \quad (4.6.2).$$

Por outro lado podemos aplicar a equação (4.5.11) para cada uma das máquinas C_1, C_2, \dots, C_N .

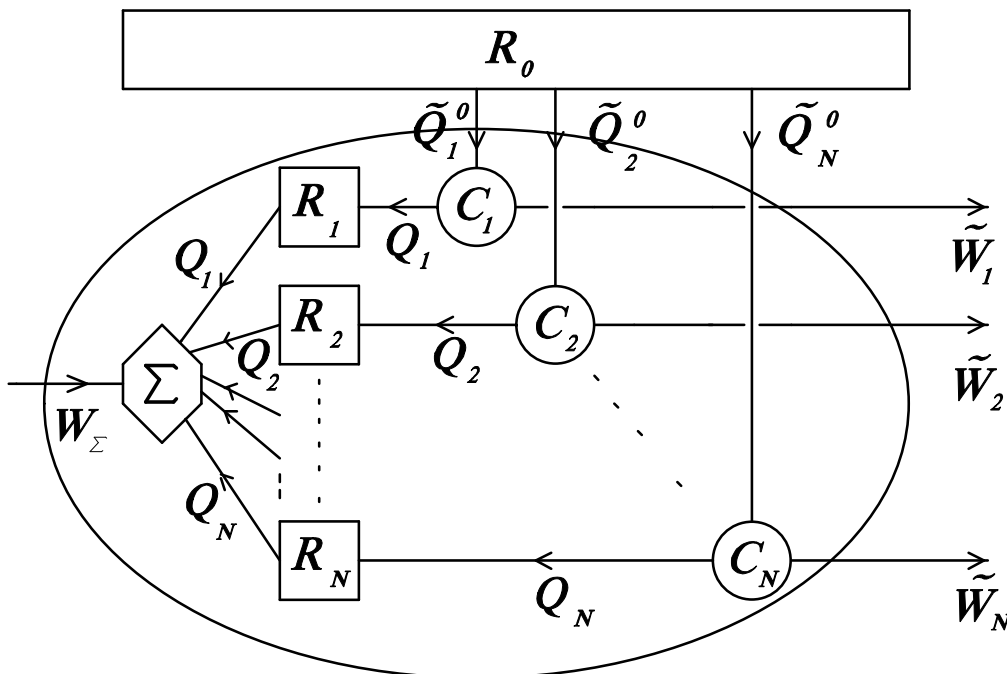


Fig. 4.15

Obtemos então

$$\sum_{k=1}^N \tilde{Q}_k^0 = \sum_{k=1}^N T_0 \frac{Q_k}{T_k} \quad (4.6.3).$$

Como as temperaturas absolutas foram definidas como grandezas positivas temos $T_0 > 0$ e podemos concluir da desigualdade (4.6.2) que

$$\boxed{\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} \leq 0} \quad (4.6.4)$$

Este resultado é o *teorema de Clausius*.

Devemos notar que as temperaturas que aparecem não são temperaturas do sistema, mas temperaturas dos reservatórios térmicos usados durante o processo. A situação é diferente se o processo for um processo reversível. Uma troca de calor reversível é entre corpos de temperaturas iguais e neste caso as temperaturas envolvidas serão do sistema. Primeiramente trataremos de um sistema sem paredes adiabáticas internas. Neste caso existe apenas uma grandeza-temperatura do sistema em estados de equilíbrio. Se o sistema fosse subdividido em partes separadas por paredes adiabáticas, teríamos uma temperatura para cada parte. Devemos lembrar que um processo reversível é o caso-limite de uma seqüência de processos reais. Temos neste limite

$$\lim_{\text{reversível}} \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} = \oint_C \frac{\bar{Q}}{T} \quad (4.6.5),$$

onde a integral é tomada sobre o caminho descrito pelo o processo. Para processos reversíveis C , a desigualdade(4.6.4) implica então em

$$\oint_C \frac{\bar{Q}}{T} \leq 0 \quad (4.6.6).$$

Nesta desigualdade T descreve as temperaturas do sistema durante o processo C . Como o processo C era reversível, existe também o processo inverso $-C$. Para o processo inverso tem que valer também

$$\oint_{-C} \frac{\bar{Q}}{T} \leq 0 \quad (4.6.7)$$

Por outro lado temos

$$\oint_{-C} \frac{\bar{Q}}{T} = -\oint_C \frac{\bar{Q}}{T} \quad (4.6.8).$$

Então vale para processos reversíveis e cíclicos

$$\boxed{\oint_C \frac{\bar{Q}}{T} = 0} \quad (4.6.9).$$

Desta igualdade podemos imediatamente concluir que, para qualquer processo reversível (não cíclico), a integral sobre o caminho A que descreve o processo $\int_A \frac{\bar{Q}}{T}$ depende apenas dos pontos inicial e final do caminho, mas não dos detalhes do caminho. Já que um segundo caminho B com os mesmos pontos iniciais e finais que A poderia ser combinado com A para formar um caminho fechado $C = A - B$ para o qual vale a equação (4.6.9). Temos então como consequência do teorema de Clausius:

Com a integral de caminho $\int \bar{Q} / T$ podemos definir uma função de estado S tal que

$$S(E) = S(E_{ref}) + \int_{E_{ref}}^E \frac{\bar{Q}}{T} \quad (4.6.10).$$

Esta equação define S até uma constante aditiva que corresponde à escolha do valor $S(E_{ref})$. A função S é chamada de *entropia*⁷. Podemos formular esta consequência também em forma diferencial: dividindo a forma diferencial do calor reversível entre a temperatura absoluta, obtemos a diferencial de uma função

$$dS = \frac{\bar{Q}}{T} \quad (4.6.11).$$

Se o sistema tivesse k partições separadas por paredes adiabáticas, as partições poderiam ter temperaturas T_1, T_2, \dots, T_k diferentes. Neste caso teríamos no lugar das equações (4.6.9), (4.6.10) e (4.6.11)

$$\oint_c \sum_{l=1}^k \frac{\bar{Q}_l}{T_l} = 0, \quad S(E) = S(E_{ref}) + \int_{E_{ref}}^E \sum_{l=1}^k \frac{\bar{Q}_l}{T_l}, \quad dS = \sum_{l=1}^k \frac{\bar{Q}_l}{T_l} \quad (4.6.12),$$

onde \bar{Q}_l é a forma diferencial de calor reversível da partição número l . Aplicando a definição de entropia (4.6.10) para cada partição e chamado o valor da entropia da l -ésima partição de S_l , obtemos da (4.6.12) que a entropia do sistema composto é

$$S = \sum_{l=1}^k S_l \quad (4.6.13).$$

Agora vamos deduzir uma outra consequência da desigualdade de Clausius que envolve a entropia. Faremos algum processo que leve o sistema de um estado inicial E_{in} até um estado final E_{fin} . Para podermos aplicar o teorema de Clausius, temos que voltar para o estado inicial. Faremos esta volta de forma reversível. O teorema de Clausius implica então

⁷ Nome inventado por Clausius. Este nome tem a raiz grega *εντροπία* (*εν*= em, *τροπή* = mudança). A palavra foi formada de tal forma que se pareça com *energia*. É difícil entender o que Clausius tinha na mente quando escolheu “em mudança” como nome para esta grandeza.

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + \int_{E_{fim}}^{E_{in}} \frac{\bar{Q}}{T} \leq 0 \quad (4.6.14),$$

onde o somatório é tomado sobre o primeiro processo $E_{in} \rightarrow E_{fim}$. Com a definição da entropia obtemos então

$$\boxed{\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq S_{fim} - S_{in}} \quad (4.6.15).$$

Especialmente obtemos para o caso que o processo $E_{in} \rightarrow E_{fim}$ for adiabático, $S_{in} \leq S_{fim}$.
Num processo adiabático a entropia não pode diminuir.

$$\boxed{S_{fim} \geq S_{in} \quad \text{para processos adiabáticos}} \quad (4.6.16)$$

Esta lei expressa novamente a irreversibilidade de certos processos. Neste caso a classe de processos é dada pelos processos adiabáticos. Se a entropia num processo adiabático aumentou, ele é necessariamente irreversível.

Imaginamos agora uma caixa de paredes adiabáticas e rígidas longe de toda influência de forças externas. Toda mudança de funções de estado de um sistema termodinâmico dentro desta caixa seria então gerada pelo próprio sistema sem ajuda externa. Podemos dizer que nestas condições a energia interna do sistema tem que ficar constante. Temos uma lei de conservação de energia. Mas a entropia do sistema pode crescer. Não vale uma lei de conservação de entropia, mas uma lei que proíbe a destruição da entropia. Apenas para processos reversíveis podemos ter a certeza que a entropia é conservada. Imaginamos agora dentro da caixa rígida e adiabática um sistema composto de um subsistema Σ e um outro subsistema chamado ambiente de Σ . Σ e o ambiente de Σ são separados por uma parede diatérmica que não deixa passar matéria. Um processo reversível que transfere calor do ambiente de Σ para Σ conserva a entropia do sistema composto e transfere entropia do ambiente de Σ para o sistema Σ segundo a equação (4.6.10).

Frequentemente estudaremos sistemas compostos de subsistemas. Imaginamos agora dois sistemas Σ_1 e Σ_2 e vamos supor primeiramente que eles estão espacialmente separados sem nenhuma interação entre eles. Neste caso temos, pela definição (4.6.12) da entropia, que a entropia do sistema composto Σ_1 e Σ_2 é a soma das entropias de Σ_1 e Σ_2 desde que escolhemos o valor da entropia do estado de referência como a soma dos valores de referência dos subsistemas; $S(E_{1,ref}, E_{2,ref}) = S(E_{1,ref}) + S(E_{2,ref})$:

$$S(E_1, E_2) = S(E_1) + S(E_2) \quad (\text{para sistemas separados}) \quad (4.6.17)$$

Agora estudaremos o caso de dois sistemas Σ_1 e Σ_2 em interação. Podemos geralmente fazer a descrição macroscópica dos estados de equilíbrio termodinâmico do sistema composto $\Sigma_1 \otimes \Sigma_2$ descrevendo os estados de equilíbrio termodinâmico E_1 e E_2 dos subsistemas Σ_1 e Σ_2 . Muitos sistemas compostos têm a seguinte propriedade: os subsistemas Σ_1 e Σ_2 podem ser separados cuidadosamente de tal forma que os estados E_1

e E_2 não mudem e este processo de separação seja reversível e não envolva transferências de calor. Vamos chamar este tipo de sistema “*sistema separável*”. Da definição de entropia e a equação (4.6.17) segue então

$$S(E_1, E_2) = S(E_1) + S(E_2) \quad (\text{para sistemas separáveis}) \quad (4.6.18).$$

4.7 Interpretação microscópica da entropia

Bernhard Lesche

O presente livro de termodinâmica se destina somente à parte fenomenológica. Mas a entropia e sua interpretação microscópica são tão importantes que faremos aqui uma pequena exceção. Isto se justifica também porque a definição fenomenológica não fornece uma idéia intuitiva da entropia.

A interpretação microscópica da entropia foi desenvolvida pelo Físico Ludwig Boltzmann. Boltzmann defendeu a visão atomística da matéria. Quando se adota a hipótese de que a matéria é composta de um enorme número de pequenas partículas, é claro que um dado estado macroscópico de um objeto pode ter muitas configurações microscópicas diferentes que darão o mesmo aspecto macroscópico. Por exemplo, um mol de certo gás dentro de um cilindro num estado de equilíbrio termodinâmico que se caracteriza por um volume V e uma pressão P corresponde a $\mathcal{N} = 6 \times 10^{23}$ minúsculas partículas voando no espaço de volume V de forma desordenada. É claro que estas partículas podem voar de muitas maneiras diferentes sem alterar o aspecto de equilíbrio com volume V e pressão P . As $3\mathcal{N} = 3 \times 6 \times 10^{23}$ coordenadas e as $3\mathcal{N}$ componentes de velocidades das \mathcal{N} partículas descrevem um estado do sistema do ponto de vista microscópico. Vamos chamar este conceito de estado de *microestado*. Por outro lado a informação que o sistema está em equilíbrio térmico e possui volume V e pressão P constitui um *macroestado*.

Seja $W(E)$ o número de microestados para um dado macroestado E . A palavra “número” não seria adequada, do ponto de vista da mecânica clássica. Pois, na mecânica clássica os estados podem variar continuamente e não há como contá-los. Classicamente teríamos que falar de um volume $W(E)$ no espaço de $6\mathcal{N} = 2 \times 3 \times 6 \times 10^{23}$ dimensões. Hoje sabemos que devemos utilizar a mecânica quântica para descrever os átomos e neste caso a palavra “número” é bastante adequada porque de fato se trata de estados discretos. Podemos pensar nestes estados quânticos como células de tamanho $\hbar^{3\mathcal{N}}$ ($\hbar = h/2\pi$, $h =$ constante de Planck $= 6,6 \times 10^{-34}$ Js) no espaço de momenta e posições das partículas. Os números $W(E)$ são enormes, tipicamente algo da ordem de

$$W(E) \approx (10^{23})^{(10^{23})} \quad (4.7.1).$$

Estes números não são somente enormes; suas variações também são enormes. Quando compararmos dois macroestados E_1 e E_2 ligeiramente diferentes, tipicamente os volumes (ou números) $W(E_1)$ e $W(E_2)$ são tão diferentes que valem

$$W(E_1)/W(E_2) \approx (10^{23})^{(10^{23})} \quad \text{ou} \quad W(E_1)/W(E_2) \approx (10^{23})^{-(10^{23})} \quad (4.7.2).$$

Este fato, que é uma mera consequência matemática da geometria em espaços de alta dimensionalidade, dá uma bela explicação da irreversibilidade de certos processos termodinâmicos. Todo motorista de carro sabe que é muito mais difícil entrar numa pequena vaga de estacionamento do que sair dela. Partindo de um volume pequeno é fácil acertar num volume grande. O inverso é difícil. Esta assimetria resulta na irreversibilidade.

Uma vez que um sistema entrou num volume $W(E_2)$ que é $(10^{23})^{(10^{23})}$ vezes maior que o volume $W(E_1)$ de um estado original E_1 , a chance de voltar para o volume $W(E_1)$ é desprezivelmente pequena. Estas ideias sugerem que há uma relação entre entropia e $W(E)$. É fácil adivinhar qual deve ser a relação. Para sistemas compostos de várias partes separadas, a entropia do sistema total é a soma das entropias das partes

$$S = \sum_{l=1}^k S_l \quad (4.7.3)$$

Por outro lado os números de microestados têm um comportamento multiplicativo:

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot \dots \cdot W_k \quad (4.7.4)$$

Então deve valer a seguinte relação entre número de microestados e entropia:

$$S(E) \sim \ln W(E) \quad (4.7.5)$$

A constante de proporcionalidade é naturalmente determinada pelas unidades usadas. Com temperaturas medidas em Kelvin, a unidade da entropia é Joule/ Kelvin. Poder-se-ia adotar uma escala termodinâmica de temperatura que expressa as temperaturas em termos de energias. Do ponto de vista de um teórico isto seria bem racional. Desta forma poderíamos arranjar a escala de temperatura de tal forma que a (4.7.5) se transforme simplesmente numa igualdade; $S(E) = \ln W(E)$. Mas, para os fins práticos, é melhor o uso do Kelvin e neste caso temos

$$S(E) = k_B \ln W(E) \quad (4.7.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann

$$k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (4.7.7)$$

que é relacionada com a constante dos gases perfeitos $R = 8,314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$k_B = R \times (1 \text{ partícula}) = 8,314510 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{\text{partícula}}{\text{mol}} = 8,314510 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1}{6,0221367 \times 10^{23}} \quad (4.7.8)$$

e com o número de Avogadro

$$N_A = \frac{\text{mol}}{\text{partícula}} = 6,0221367 \times 10^{23} \quad (4.7.9).$$

Num processo adiabático irreversível, o sistema sai de um pequeno volume $W(E_{inicial})$ e entra num volume muito maior $W(E_{final})$. Isto corresponde à produção de entropia. Quando o processo não for adiabático, pode haver, além de produção de entropia, fluxos de entropia entre ambiente A e sistema Σ . Para entender bem estes fluxos de entropia, vamos estudar especialmente os processos reversíveis. Nestes não há produção de entropia e toda mudança de entropia é causada pelo transporte entre ambiente e sistema.

Para esta análise vamos imaginar que o ambiente do sistema esteja encapsulado em paredes adiabáticas. Então sabemos que com processos reversíveis a entropia do sistema total, isto é, sistema Σ mais ambiente A , se conserva. Toda mudança da entropia de Σ tem uma contrapartida de sinal oposto no ambiente A . Se o processo reversível não envolver troca de calor entre Σ e A a entropia de Σ fica constante. Somente quando o processo reversível envolve troca de calor há mudança de entropia de Σ . De fato da equação (4.6.11) podemos concluir que a entropia transportada e o calor transportado reversivelmente são proporcionais. A constante de proporcionalidade é o inverso da temperatura.

$$\delta S = \frac{1}{T} Q^{rev.} \quad (4.7.10),$$

ou inversamente

$$Q^{rev.} = T \delta S \quad (4.7.11)$$

Com (4.7.6) podemos escrever a (4.7.11) em termos de aumento relativo do número de microestados:

$$Q^{rev.} = k_B T \frac{\delta W}{W} \quad (4.7.12).$$

Esta equação combina com uma interpretação do calor como energia transportada por graus microscópicos de liberdade. Como não temos meios de acompanhar estes processos microscópicos, é evidente que tal fluxo de energia é acompanhado por um fluxo de falta de informação sobre o verdadeiro microestado. Isto resulta numa variação do número $W(E)$.

4.8 Apêndice do capítulo 4: A forma diferencial de trabalho de magnetização

Para facilitar os cálculos é conveniente introduzir os campos auxiliares $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$ e

$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$. Com estes campos as equações de Maxwell têm a forma

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4.8.1)$$

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad (4.8.2)$$

$$\text{rot } \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (4.8.3)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (4.8.4)$$

onde \vec{j} e ρ são a densidade de corrente livre e a densidade de carga livre (livre = não ligada em moléculas). A equação (4.3.13) toma a forma

$$\begin{aligned} W_M &= \iiint_{V_0} \int_{t_{in}}^{t_{fim}} \left\{ \vec{H}(\vec{r}, t) \cdot \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{H}_0(\vec{r}, t) \cdot \frac{\partial \vec{B}_0(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\} dt dV \\ &\equiv \iiint_{V_0} \int_{t_{in}}^{t_{fim}} G dt dV \end{aligned} \quad (4.8.5)$$

com

$$G(\vec{r}, t) = \left\{ \vec{H}(\vec{r}, t) \cdot \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{H}_0(\vec{r}, t) \cdot \frac{\partial \vec{B}_0(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\} \quad (4.8.6).$$

Somando e subtraindo nesta expressão um $\vec{H}_0 \cdot \partial \vec{B} / \partial t$, obtemos

$$\begin{aligned} G &= (\vec{H} - \vec{H}_0) \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{B}_0 \cdot \frac{\partial (\vec{H} - \vec{H}_0)}{\partial t} + \vec{B}_0 \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \\ &\equiv K + \vec{B}_0 \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.8.7)$$

com

$$K = (\vec{H} - \vec{H}_0) \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{B}_0 \cdot \frac{\partial (\vec{H} - \vec{H}_0)}{\partial t} \quad (4.8.8).$$

Para chegarmos na (4.8.7) usamos $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0$.

Vamos mostrar que a integral do termo K é zero desde que o processo seja feito de forma infinitamente lenta obedecendo a certas condições. Cada um dos dois termos na expressão

K tem um fator cuja divergência é zero. Vamos analisar o rotacional do outro fator. Com a equação de Maxwell (4.8.1) temos

$$\text{rot}(\vec{H} - \vec{H}_0) = \vec{j} - \vec{j}_0 + \frac{\partial(\vec{D} - \vec{D}_0)}{\partial t} \quad (4.8.9).$$

Evidentemente temos que evitar correntes elétricas para tornar o processo reversível. Então não podemos admitir campos elétricos permanentes durante o processo a não ser que exista uma força eletromotriz que anule a densidade de corrente ou que a amostra seja um isolante perfeito. Vamos excluir o caso da força eletromotriz da nossa consideração, pois as amostras magnéticas geralmente não são fontes elétricas. Geralmente podemos supor a lei de Ohm $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ para amostras deste tipo. Se a condutividade σ do material for zero a contribuição das densidades de corrente na equação (4.8.9) não causa nenhum problema. Se $\sigma \neq 0$ teremos correntes mesmo sem campos elétricos estáticos. Pois, durante o processo, temos $\partial \vec{B} / \partial t \neq 0$ e com isto aparecem correntes induzidas. Estas correntes certamente vão para zero pelo menos como $(t_{fm} - t_{in})^{-1}$ já que a origem delas reside na derivada temporal do campo magnético. O outro termo $\partial(\vec{D} - \vec{D}_0) / \partial t$ evidentemente tem também esta propriedade. Mostramos então que o rotacional de $\vec{H} - \vec{H}_0$ é pequeno da ordem de $(t_{fm} - t_{in})^{-1}$.

Com o teorema de Helmholtz, sabemos que todo campo vetorial \vec{F} duas vezes diferenciável que decai no infinito pelo menos como $1/r$ pode ser decomposto num campo sem rotação e outro sem divergência:

$$\vec{F} = \nabla \Phi + \nabla \times \vec{A} \quad (4.8.10)$$

onde $\nabla \Phi$ é determinado pela divergência de \vec{F} e $\nabla \times \vec{A}$ é determinado pelo rotacional de \vec{F} :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\text{div} \vec{F}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (4.8.11)$$

e

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\text{rot} \vec{F}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (4.8.12)$$

Podemos aplicar este teorema para o campo $\vec{H} - \vec{H}_0$:

$$\vec{H} - \vec{H}_0 = \nabla \Phi + \nabla \times \vec{A} \quad (4.8.13)$$

Como o rotacional de $\vec{H} - \vec{H}_0$ é pequeno da ordem $(t_{fm} - t_{in})^{-1}$, podemos afirmar que $\nabla \times \vec{A}$ é pequeno da ordem $(t_{fm} - t_{in})^{-1}$. Podemos agora inserir a representação (4.8.13) na expressão de K (equação (4.8.8)):

$$\begin{aligned}
K &= (\nabla\Phi + \nabla \times \vec{A}) \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{B}_0 \cdot \frac{\partial(-\nabla\Phi + \nabla \times \vec{A})}{\partial t} = \\
&= \underbrace{(\nabla\Phi) \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}}_{d)} + \underbrace{\vec{B}_0 \cdot \nabla \frac{\partial \Phi}{\partial t}}_{c)} + \underbrace{(\nabla \times \vec{A}) \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}}_{b)} + \underbrace{\vec{B}_0 \cdot \frac{\partial(\nabla \times \vec{A})}{\partial t}}_{a)}
\end{aligned} \tag{4.8.14}$$

Os termos a) e b) são claramente pequenos da ordem $(t_{fim} - t_{in})^{-2}$ e a integral temporal destas contribuições vai para zero no limite $(t_{fim} - t_{in}) \rightarrow \infty$. Para a análise dos termos c) e d) podemos usar o fato que $\text{div } \vec{B} = \text{div } \vec{B}_0 = 0$. Temos

$$\begin{aligned}
\iiint_{V_0} \vec{B}_0 \cdot \nabla \frac{\partial \Phi}{\partial t} d^3\vec{r} &= \iiint_{V_0} \text{div} \left(\vec{B}_0 \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) d^3\vec{r} = \\
&= \oiint_{\partial V_0} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \vec{B}_0 \cdot d\vec{S}
\end{aligned} \tag{4.8.15}$$

Supostamente o volume V_0 foi escolhido tão grande que na superfície ∂V_0 não haja mais influência apreciável dos campos gerados pela amostra magnética. Então nesta superfície temos $\vec{H} - \vec{H}_0 = 0$. Com a equação (4.8.13) segue então que nesta superfície as derivadas espaciais de Φ são pequenas da ordem $(t_{fim} - t_{in})^{-1}$. Termos espacialmente constantes em Φ podemos excluir deste campo. Como na (4.8.15) entra uma derivada temporal de Φ , concluímos que a contribuição do termo c), quando integrado no tempo, vai para zero no limite $(t_{fim} - t_{in}) \rightarrow \infty$. Com o termo d) podemos argumentar de forma análoga:

$$\begin{aligned}
\iiint_{V_0} (\nabla\Phi) \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} d^3\vec{r} &= \iiint_{V_0} \text{div} \left(\Phi \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) d^3\vec{r} = \\
&= \oiint_{\partial V_0} \Phi \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S}
\end{aligned} \tag{4.8.16}$$

A integral temporal disso obviamente vai também para zero no limite $(t_{fim} - t_{in}) \rightarrow \infty$. Pois Φ é da ordem $(t_{fim} - t_{in})^{-1}$ na superfície ∂V_0 e o outro termo $\partial \vec{B} / \partial t$ também.

Outros tipos de trabalho como o trabalho de Joule são zero no limite $(t_{fim} - t_{in}) \rightarrow \infty$, pois tanto o campo elétrico induzido como as correntes induzidas são da ordem $(t_{fim} - t_{in})^{-1}$.

Para um processo de magnetização quase estático, temos então

$$W_M = \iiint_{V_0} \int_{t_{in}}^{t_{fin}} \vec{B}_0 \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} dt d^3\vec{r} \quad (4.8.17).$$

Num processo infinitesimal podemos substituir o campo $B_0(t)$ na integração temporal pelo campo $B_0(t_{in})$ e podemos efetuar a integração temporal:

$$W_M = \iiint_{V_0} \vec{B}_0(\vec{r}, t_{in}) \cdot \delta \vec{M}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.8.18),$$

onde $\delta \vec{M}(\vec{r}) = \vec{M}(\vec{r}, t_{fin}) - \vec{M}(\vec{r}, t_{in})$. Obviamente $\delta \vec{M}(\vec{r})$ é diferente de zero somente no volume da amostra. Por esta razão não muda nada se integrarmos apenas sobre o volume da amostra:

$$W_M = \iiint_{\underbrace{V_0}_{V_A}} \vec{B}_0(\vec{r}, t_{in}) \cdot \delta \vec{M}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.8.19).$$

Esta valiosa redução do volume de integração $V_0 \rightarrow V_A$ só foi possível por causa da subtração da energia do campo externo.