

2ª Lei e entropia,

Refs.: Caps. 4 e 5, Adkins

Caps. 5-7, Lemons

Caps. 4-6, Sears

Introdução,

- Lembrar 1ª Lei: extensão do princípio de conservação de energia p/ sistemas onde $\dot{Q}$ troca de calor: calor como uma forma de energia

↳ restrições processos sistema é submetido: ou c/ conservação de energia;

entretanto, há processos ou c/ 1ª Lei mas que não podem ser realizados

Ex.: consideramos corpos 1 e 2, temperaturas iniciais $T_1 \neq T_2$; após contato térmico:

(i) poderíamos, em princípio, observar T_1 e $T_2 \rightarrow \infty$:

ou c/ 1ª Lei, entretanto

(ii) observação: $T_1 = T_2 = T$ após equilíbrio térmico

(53.1)

pode ser visto como sentido natural

processo ~ caracter irreversível processo

• Vimos que: trabalho pode ser convertido em calor;

próxima etapa: consideramos processo inverso: $Q \rightarrow W$

1ª Lei: estabelece Q e W como formas de energia

mas não fornece: detalhes processo conversão $Q \rightarrow W$

e/ou eficiência " " " (53.2)

Eqs. (53.1) e (53.2) $\rightarrow$ ideia 2ª Lei:

expressar a irreversibilidade de um processo e/ou

limitar a eficiência processo conversão $Q \rightarrow W$. (54.1)

inicial: reservatório térmico,

Eqs. (45.2) e (45.3): $C_V = \frac{dQ_V}{dT}$: cap. térmica a V cte

$C_P = \frac{dQ_P}{dT}$: cap. térmica a p cte

$\hookrightarrow$ p/ ambos tipos processos, temos que

$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$: calor transferido p/ sistema

hipótese: C : cte p/ intervalo temperatura

$\hookrightarrow Q = C(T_2 - T_1)$. (54.2)

Eq. (54.2): comparar sistemas A e B tais que $C_A > C_B$;

p/ mesmo $Q \rightarrow (\Delta T)_A < (\Delta T)_B$

$\hookrightarrow$ Def. reservatório térmico: sistema cuja capacidade térmica

$C \rightarrow +\infty$ (54.3)

notar: Q transferido p/ reservatório térmico $\rightarrow \Delta T \approx 0$

ou sistema em contato térmico c/ reservatório térmico:

transferência Q via processo isotérmico.

Obs.: próxima etapa, conceitos

reservatório térmico mais quente w.r.t. sistema/máquina

" " " frio

Processos cíclicos e máquinas térmicas

ideia: introduzir dispositivo que converte $Q \rightarrow W$.

- um ciclo é uma série/conjunto de processos tal que ao final o estado final do sistema =

= " inicial " " (55.1)

- uma máquina térmica é um dispositivo constituído pelo sistema e um mecanismo que submete o sistema a um determinado ciclo.

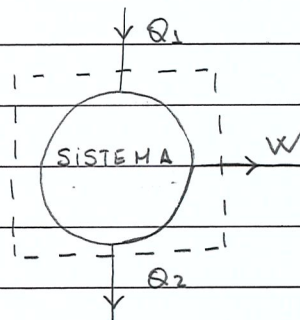
(55.2)

nesse caso: sistema = substância de trabalho

característica: calor absorvido e liberado pelo sistema durante partes do ciclo

esquemáticamente:

máquina
térmica



(55.3)

- Como estado final = estado inicial p/ processo cíclico

$$\hookrightarrow \Delta U = U_f - U_i = 0$$

$$\hookrightarrow \text{pelo 1.º Lei (28.1)}: \Delta U = Q + W = 0 \rightarrow W = -Q \quad (55.4)$$

entretanto, p/ máquina térmica, vamos considerar

$$W = Q = Q_1 - Q_2$$

: cuidado

(55.5)

notação

importante: Eq. (55.4): sinais considerados, i.e., $Q > 0$ ou $Q < 0$
e $W > 0$ ou $W < 0$, de acordo com a convenção (29.2);

Eq. (55.5): $W > 0$ e $Q > 0$

$\epsilon \rightarrow$ indica sentido transferência energia:

: veja Sec. 4.4, Lemons. (56.1)

é interessante definir a eficiência de máquina térmica:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (56.2)$$

W produzido/negativado em 1 ciclo
calor absorvido " " "

$$\text{Eq. (55.5): } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (56.3)$$

$\hookrightarrow$ go to pg. 56.3

→ o chamado ciclo de Carnot é um ciclo constituído por 4 processos distintos:

(i) processo isotérmico e reversível da subst. de trabalho
a temperatura θ_1 c/ absorção calor Q_1 :

sistema estado A $\rightarrow$ estado B;

(ii) processo adiabático e reversível da subst. de trabalho,
sistema temperatura $\theta_1 \rightarrow$ temperatura θ_2 :

sistema estado B $\rightarrow$ estado C;

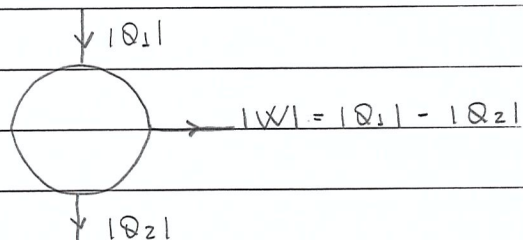
(iii) processo isotérmico e reversível da subst. de trabalho
a temperatura θ_2 c/ liberação calor Q_2 :

sistema estado C $\rightarrow$ estado D;

(iv) processo adiabático e reversível da subst. de trabalho,
sistema temperatura $\theta_2 \rightarrow$ temperatura θ_1 :

sistema estado D $\rightarrow$ estado A.

Obs.: notação Sears e Zemansky p/ máquinas térmicas



$$\hookrightarrow \eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad (56.4)$$

$\hookrightarrow$ go to pg. 56

Ex. 1: ciclo de Carnot p/ gás ideal.

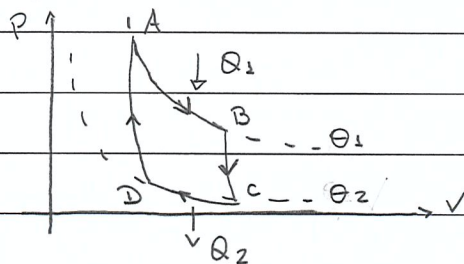
• processo isotérmico: $pV = \text{cte}$, pois eq de estado (9.2):

$$pV = nRT$$

• processo adiabático: $pV^{\gamma} = \text{cte}$: Eq. (52.3)

$$\gamma = C_p/C_v$$

↳ diagrama p-V:



$$\theta_1 > \theta_2$$

(57.1)

notas: processos A → B e B → C : expansão gás, W realizado pelo sistema

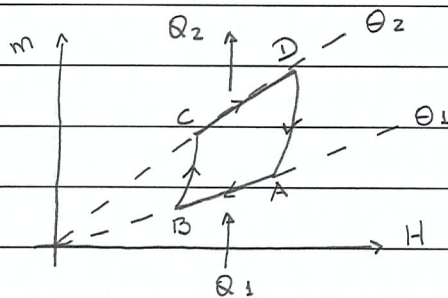
processos C → D e D → A : compressão gás, W realizado sob sistema:

: veja Eq. (32.2)

Ex. 2: ciclo de Carnot p/ um paramagneto,

hipótese: sistema descrito lei de Curie,

$$\text{Eq. (42.5): } \vec{m} = \frac{C}{T} \vec{H} \rightarrow \text{isotermas} = \text{retas!}$$



$$\theta_1 > \theta_2$$

(57.2)

• p/ um ciclo: W líquido realizado pelo sistema:

$$W = - \int_i \oint X_i dx_i \quad : \text{compara Eq. (32.1)} \quad (58.1)$$

notas $\uparrow$ $\uparrow$ "deslocamento" conjugado
força

single!

p/ sistema descrito apenas por variáveis X e x

$\hookrightarrow$ Eq. (58.1): área definida ciclo no diagrama $X-x$.

• Obs.: como processos (i)-(iv) são reversíveis

$\hookrightarrow$ ciclo de Carnot é reversível.

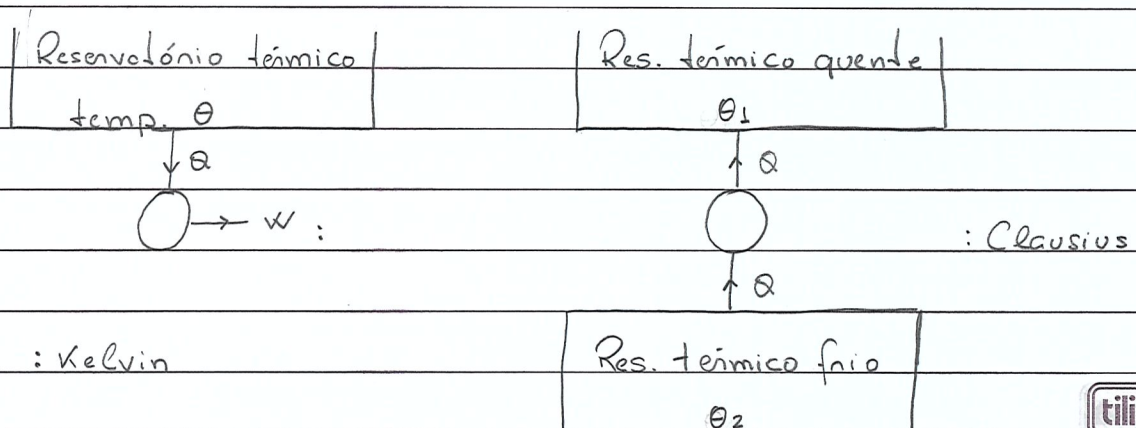
Enunciados 2ª Lei.

• Kelvin: $\nexists$ processo cujo único resultado é a completa conversão de calor em trabalho. (58.2)

• Clausius: $\nexists$ processo cujo único resultado é transferir calor de um corpo mais frio p/ um corpo mais quente. (58.3)

Obs.: notas denota "único" e compara c/ Eq. (54.1).

esquemáticamente: processos não permitidos:



• verifica-se que os dois enunciados são equivalentes;
procedimento utilizado: hipótese: enunciado (1) not ok

$\hookrightarrow$ " (2) " " !

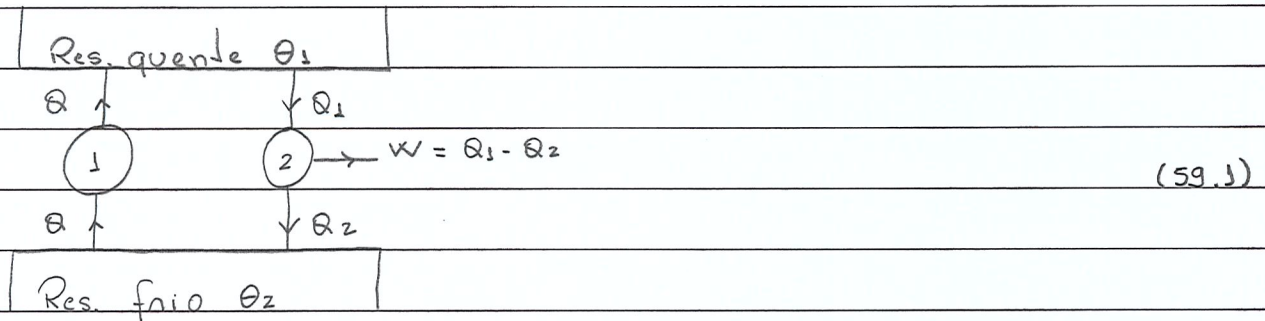
vamos verificar que: se Clausius not ok

$\hookrightarrow$ Kelvin " "

considerar:

máquina 1: not ok c/ Clausius: hipótese

e " 2: ok c/ ambos enunciados



hipótese: em um ciclo Δt ,

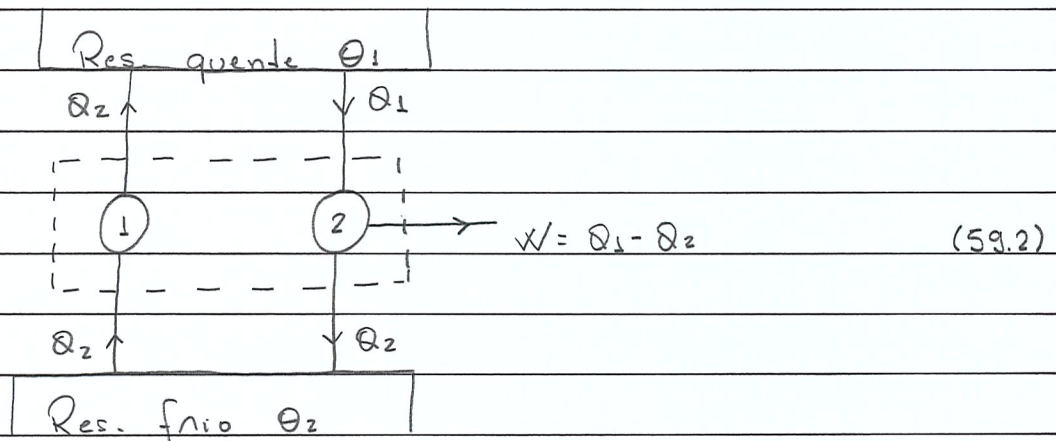
máquina 1 transfere $Q = Q_2$ do reservatório frio θ_2

p/ " quente θ_1

e " 2 absorve Q_1 do reservatório quente θ_1 ,

transfere Q_2 p/ " frio θ_2

e realiza trabalho $W = Q_1 - Q_2$



considerar: sistema composto 1 + 2 definido pela
linha tracejada,

nesse caso, sistema composto absorve $(Q_1 - Q_2)$ do reservatório quente e apenas realiza trabalho $W = Q_1 - Q_2$:

: not OK c/ Kelvin!

Obs.: é possível mostrar que se Kelvin not OK

↳ Celsius " " (veja pg. 67.1)

Obs.:

• 1ª Lei não permite o moto contínuo de 1ª espécie, pois a
(perpetual motion 1ª kind)

conservação de energia $\rightarrow$ máquina não pode operar continuamente e criar sua própria energia;

• 2ª Lei não permite o moto contínuo de 2ª espécie, pois uma
(perpetual motion 2ª kind)

máquina não pode operar continuamente utilizando energia de um único reservatório (Kelvin).

• sobre a relação entre os conceitos "mais quente"/"mais frio" e temperatura,

Lembrar Lei zero: conceito de temperatura definido via situação de equilíbrio térmico entre dois sistemas

≡

conceitos mais quente e mais frio definidos via sentido fluxo de calor entre 2 sistemas colocados em contato térmico;

nesse caso, assumimos que se temp. corpo mais quente θ_1

é " " " " frio θ_2

↳ $\theta_1 > \theta_2$;

entretanto, 2ª Lei permite verificar essa associação:

veja Sec. 4.4, Adkins p/ detalhes.

Teorema de Carnot,

• 1ª etapa p/ estabelecer relação entre a 2ª lei e o conceito de temperatura termodinâmica.

• enunciado: uma máquina térmica que opere entre dois reservatórios térmicos não pode apresentar uma eficiência maior do que uma máquina de Carnot que opere entre os mesmos dois reservatórios (6.1.1)

• Demonstração: procedimento similar àquela utilizado p/ verificar a equivalência entre enunciados Kelvin e Clausius da 2ª lei;

vamos verificar que: se teo. Carnot not ok
↳ Clausius " " "

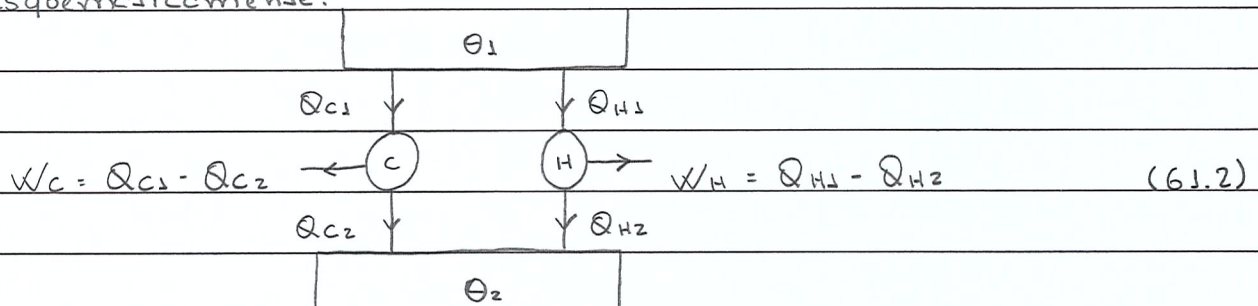
considerar:

máquina Carnot C, operando entre reservatórios térmicos θ_1 e θ_2

" hipotética H, " " " " θ_1 e θ_2

c/ $\theta_1 > \theta_2$

esquemáticamente:

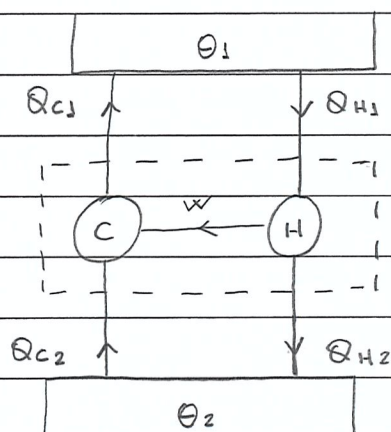


Eq. (56.2): $\eta_C = W_C / Q_{C1}$ e $\eta_H = W_H / Q_{H1}$

hipótese: $\eta_H > \eta_C$: not ok c/ teo Carnot

como máquina de Carnot é reversível, podemos inverter seu sentido de operação e, em particular, escolher

$$W_C = W_H = W;$$



(62.1)

$$W_C = W_H \rightarrow Q_{C1} - Q_{C2} = Q_{H1} - Q_{H2} \rightarrow Q_{C1} - Q_{H1} = Q_{C2} - Q_{H2}$$

$$\text{como } \eta_H > \eta_C \rightarrow \frac{W_H}{Q_{H1}} = \frac{W}{Q_{H1}} > \frac{W}{Q_{C1}} = \frac{W_C}{Q_{C1}} \rightarrow Q_{C1} > Q_{H1}$$

$$\hookrightarrow Q_{C1} - Q_{H1} > 0$$

$$\text{e } Q_{C2} - Q_{H2} > 0$$

considerar: sistema composto C e H definido pela linha tracejada;

nesse caso: $Q_{C2} - Q_{H2} > 0$ é retirado do reservatório frio θ_2 e $Q_{C1} - Q_{H1} = Q_{C2} - Q_{H2} > 0$ é transferido p/ o reservatório quente θ_1

e nenhum trabalho é realizado pelo sistema:

NOT OK c/ Clausius!

considerar: máquina hipotética H substituída por uma
" reversível R em (61.2);

$$\text{teo. Carnot} \rightarrow \eta_C \geq \eta_R$$

(62.2)

como a máquina R é reversível $\rightarrow$ podemos realizar substituições em (62.1):

$$H \rightarrow R$$

$$C \leftrightarrow R$$

$\rightarrow$ nesse caso, aplicando procedimento de demonstração do teo. de Carnot $\rightarrow \eta_R \geq \eta_C$ (63.1)

Eqs. (62.2) e (63.1) $\rightarrow \eta_C = \eta_R$!

$\rightarrow$ Conclução: todas as máquinas reversíveis que operam entre os mesmos dois reservatórios térmicos apresentam a mesma eficiência. (63.2)

• Como a única variável necessária p/ descrever o reservatório térmico é a temperatura θ

Eq. (63.2) $\rightarrow$ eficiência de $\forall$ máquina térmica reversível deve depender apenas das temperaturas dos reservatórios;

$$\text{Eq. (63.3): } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2) : \text{função universal} \quad (63.3)$$

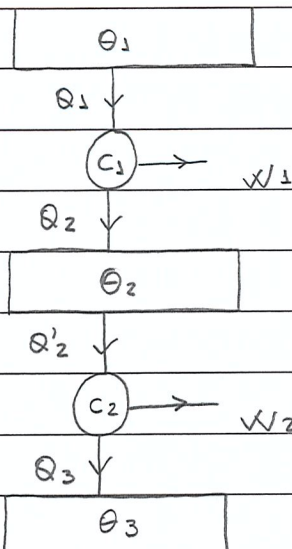
• notas conclusão: destaque p/ máquinas térmicas reversíveis que trocam calor c/ apenas 2 reservatórios; máquina de Carnot é a máquina mais simples que apresente essas características.

• Eq. (63.3): permite definir o conceito de temperatura termodinâmica;

considerar:

máquina Carnot C_1 , operação entre reservatórios θ_1 e θ_2

" " C_2 , " " " " θ_2 e θ_3



(64.1)

hipótese: $Q'_2 = Q_2$

Eq. (63.3) : $\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2)$: p/ máquina C_1

(64.2)

e $\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3)$: " " C_2

como $Q'_2 = Q_2$, podemos considerar o sistema composto C_1 e C_2
 " uma máquina Carnot (reversível), operando entre
 reservatórios térmicos θ_1 e θ_3 :

: Eq. (63.3) : $\frac{\theta_1}{\theta_3} = f(\theta_1, \theta_3)$

(64.3)

$\hookrightarrow$ Eqs. (64.2) e (64.3) : $f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_3)$

(64.4)

como R.H.S. (64.4) independe $\theta_2 \rightarrow$ Eq. (64.4) ok somente se

$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\Phi(\theta_1)}{\Phi(\theta_2)}$; $\Phi(\theta)$: função universal

ou

$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Phi(\theta_1)}{\Phi(\theta_2)}$

(64.5)

Eq. (64.5) : depende apenas conceito (geral) m.cq. térmica reversível
 não " detalhes máquina

$\hookrightarrow$ podemos considerar $T = \text{cte } \Phi(\theta)$

$$L \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} : \text{Def. temperatura termodinâmica, i.e.,} \quad (65.1)$$

a razão entre as temperaturas termodinâmicas de dois reservatórios térmicos é igual à razão entre calores trocados entre os dois reservatórios e uma máquina térmica reversível que opere entre os reservatórios.

- Lembra: temperatura empírica (21.4) ~ propriedades térmicas (particulares) termômetro;
comparar (65.1) ~ associada com o elemento máquina térmica reversível (geral)

- Obs.: vamos verificar que (posteriori): variável temperatura contida na eq. de estado gás ideal = temp. termodinâmica!

- Eqs. (56.3) e (65.1):

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} : \text{eficiência máquina térmica reversível, op. entre reservatórios térmicos temps. } T_1 \text{ e } T_2 \quad (65.2)$$

- Obs.: nas discussões acima, foi considerado que um processo adiabático reversível é unicamente definido;
p/ um sistema descrito por apenas 2 variáveis,
é possível verificar esse fato, veja Sec. 4.7, Adkins;
p/ caso geral, é necessário o conceito de entropia.

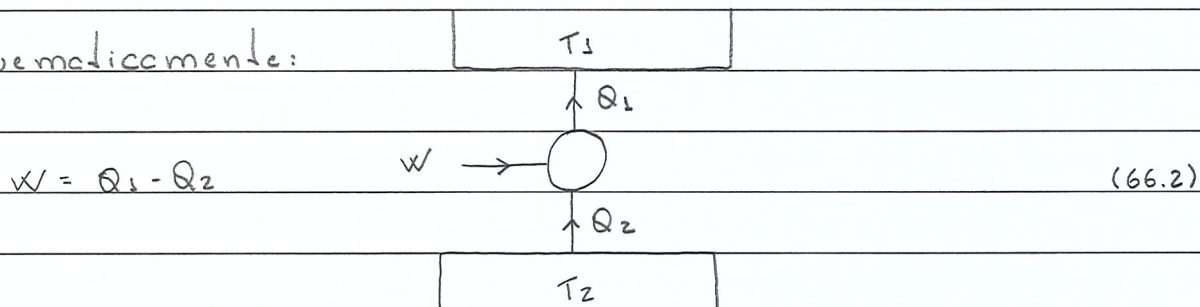
(65.3)

Refrigeradores e bombas de calor.

Def.: dispositivo que transfere continuamente calor de
um reservatório mais frio p/
" " " quente

(66.1)

esquematicamente:



(66.2)

de fato, essa ideia foi utilizada nas discussões anteriores,
veja Fig. (62.1): máquina de Carnot (reversível),
operação sentido inverso.

Refrigerador: dispositivo que transfere calor de um corpo frio
p/ um corpo quente a fim de manter a temperatura do
corpo frio.

(66.3)

nesse caso, é interessante introduzir a quantidade p/ caracterizar
refrigerador:

$$\eta_R = \frac{Q_2}{W} : \text{eficiência ou figura de mérito} \quad (66.4)$$

em particular, p/ refrigerador ideal que utiliza m.c. Carnot:

$$\eta_R = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (66.5)$$

Bomba de calor: dispositivo que transfere calor de um corpo frio p/ um corpo quente a fim de manter a temperatura do corpo quente. (67.1)

nesse caso, define-se:

$$\eta = \frac{Q_1}{W} : \text{eficiência} \quad (67.2)$$

em particular, p/ bomba ideal que utiliza eq. Carnot:

$$\eta_p = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{T_1 - T_2 + T_2}{T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} = 1 + \eta_a \quad (67.3)$$

↳ go to pg. 67.1

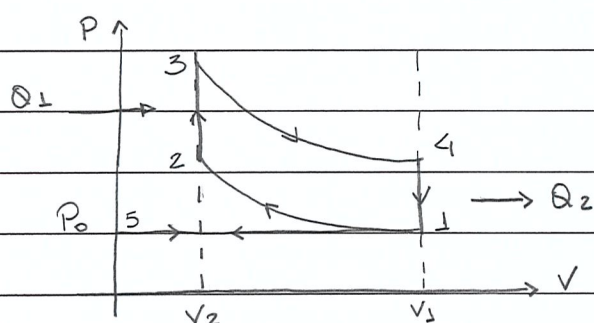
Sobre máquinas térmicas reais,

- em geral ~ ciclos irreversíveis
- descrição: ciclo máquina $\approx$ ciclo ideal reversível

Ex.: consideramos: máquina térmica,

substância de trabalho: ar (gás ideal)

operação: ciclo Otto;



: Air standard Otto cycle

notas: $T_3 > T_2$ e $T_4 > T_1$

1 $\rightarrow$ 2 e 3 $\rightarrow$ 4 : processos adiabáticos reversíveis

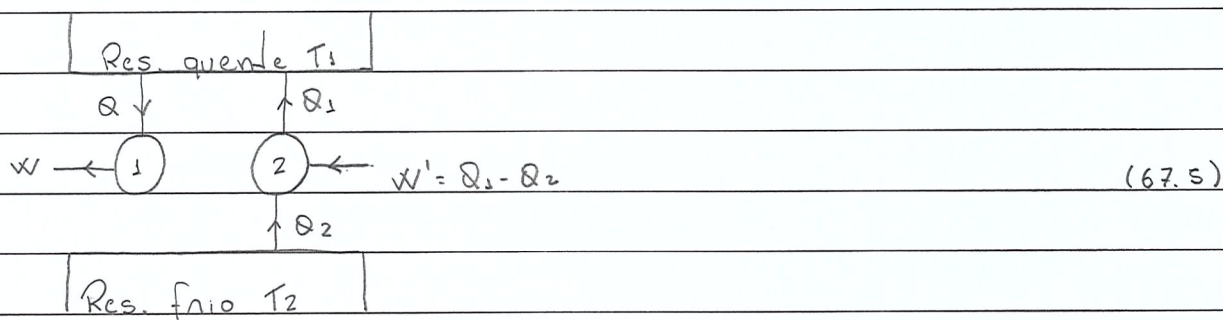
Obs.: Eq. (67.4) $\approx$ motor a combustão: veja Sec. 4.9, Adkins.

Após a introdução do conceito de refrigeração, é possível verificar que: Se Kelvin not OK

↳ Clausius " "

considerar: máquina 1: not OK c/ Kelvin: hipótese

= refrigeração 2: OK c/ ambos enunciados



hipótese: em um ciclo Δt ,

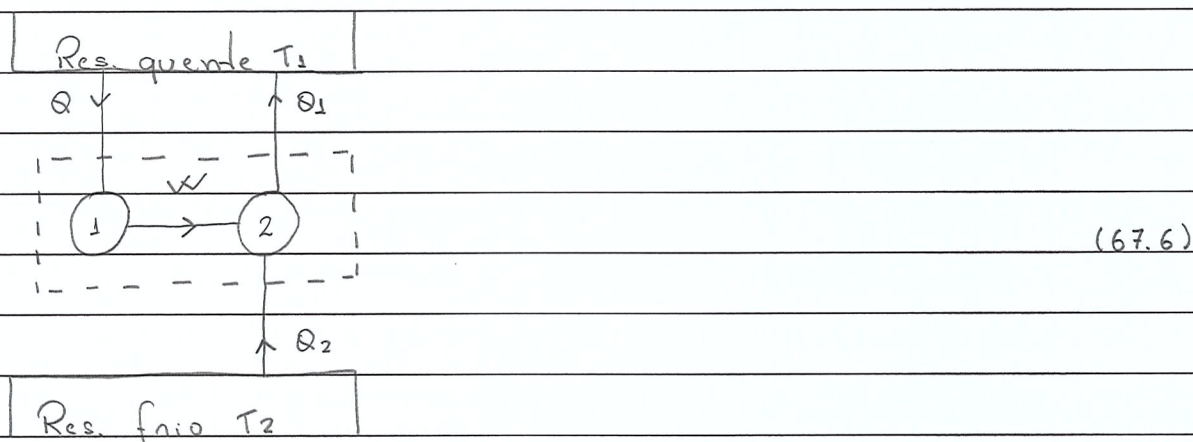
máquina 1 absorve Q do reservatório quente T_1

realiza trabalho $W = Q$

e refrigeração 2 absorve Q_2 do reservatório frio T_2

recebe trabalho $W = W' = Q$

transfere $Q_1 = W + Q_2$ p/ o res. quente T_1



considerar: sistema composto 1+2 definido pela linha tracejada;

nesse caso, sistema absorve Q_2 do reservatório frio

e apenas transfere $Q_1 - Q = Q + Q_2 - Q = Q_2$ p/ o

reservatório quente: not OK c/ Clausius!

ideia: determinar eficiência máquina Leimica;

notas: não é necessário considerar processo $5 \rightarrow 1$ e $1 \rightarrow 5$.

• processo isocórico $2 \rightarrow 3$:

Eq. (45.2): $C_V = \frac{dQ_V}{dT}$ hipótese: $C_V = \text{cte}$ p/ processo

$$\hookrightarrow Q_1 = \int_{T_2}^{T_3} C_V dT = C_V (T_3 - T_2) > 0 : Q_K$$

• processo isocórico $4 \rightarrow 1$:

em princípio: $Q_2 = \int_{T_4}^{T_1} C_V dT = C_V (T_1 - T_4) < 0$,

entretanto, como é necessário considerar $Q_2 > 0$

$$\hookrightarrow Q_2 = C_V (T_4 - T_1)$$

$$\hookrightarrow \text{Eq. (56.3)}: \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (68.1)$$

• Eq. (52.4): $TV^{r-1} = \text{cte}$: p/ processo adiabático
reversível gás ideal

$$\hookrightarrow \text{processo } 1 \rightarrow 2: T_1 V_1^{r-1} = T_2 V_2^{r-1}$$

$$\text{" } 3 \rightarrow 4: T_4 V_4^{r-1} = T_3 V_3^{r-1}$$

$$\hookrightarrow (T_4 - T_1) V_1^{r-1} = (T_3 - T_2) V_2^{r-1}$$

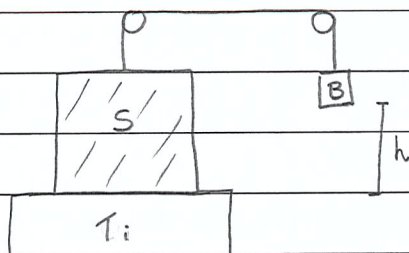
$$\text{Eq. (68.1)}: \eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{r-1} = 1 - \frac{1}{r^{r-1}} : \text{eficiência ciclo Otto} \quad (68.2)$$

onde $r = \frac{V_1}{V_2}$: razão de compressão
ou expansão

Obs.: p/ exemplos máquinas térmicas reais, veja
secs. 6.2 - 6.5. Zemansky

sobre a Def. 1 (Stearns) processo reversível, Eq. (12.1):
um processo reversível é tal que o sistema pode ser
restituído ao seu estado inicial s/ alterações
líquidas no meio

considerar: sistema S , corpo B
e conjunto de reservatórios térmicos Θ_i



: veja, e.g., Fig. 4.2,
Zemansky

hipótese: - W realizado sob ou pelo sistema é completamente
descrito pela altura corpo B e
- Q absorvido ou eliminado pelo sistema via
contato térmico reservatórios térmicos T_i

nesse caso: conj. reservatórios térmicos Θ_i
e corpo B = meio (local surroundings)

considerar processo sistema estado inicial $i \rightarrow$ estado final f ;
nesse caso, altura corpo B : $h_i \rightarrow h_f$ } : únicas
e Q transferido $\Theta_i \rightarrow S$ } alterações
meio!

o processo será reversível se:

sistema retorna ao estado inicial i

e corpo B retorna a uma h_i : meio retorna
 Q transferido $S \rightarrow \emptyset$: estado inicial,

i.e., não há alterações líquidas nas condições
do meio qdo processo é revertido.

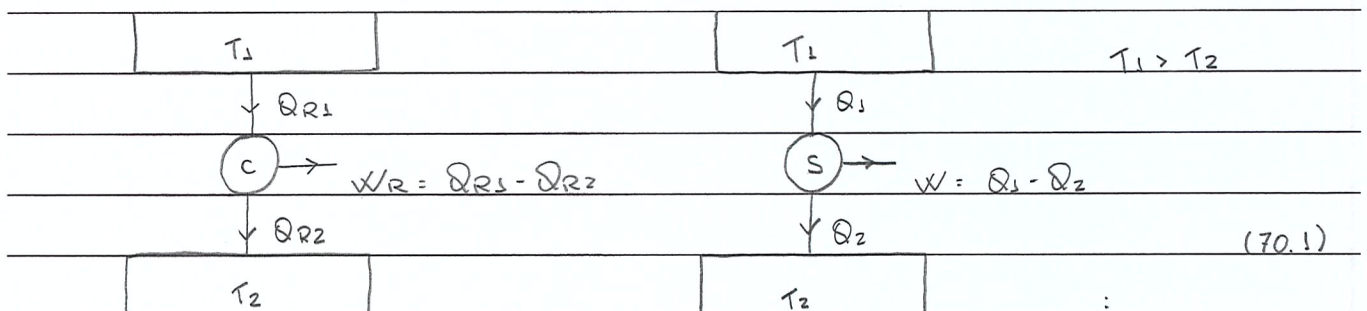
Teorema de Clausius.

Lembrar teorema de Carnot (61.1): p/ máquinas térmicas que operem
entre 2 reservatórios térmicos (trocas de calor realizadas
qdo sistemas em contato térmico c/ os reservatórios), temos que:

$$\eta \leq \eta_{REV}$$

↑ eficiência máquina reversível de Carnot

em detalhes.



: notar: ambas as máquinas operem entre os mesmos
reservatórios térmicos T_1 e T_2

$$\eta \leq \eta_{REV} \rightarrow 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{Q_{R2}}{Q_{R1}} \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q_{R2}}{Q_{R1}} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Eq. (65.2)}$$

$$L \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 : \text{nesse caso,} \quad (71.1)$$

$Q_1 > 0 \text{ e } Q_2 > 0$

utilizando a convenção (29.2), Eq. (71.1) pode ser escrita como

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (71.2)$$

pois como $Q_1 > 0$ é transferido p/ sistema (máquina)

" $Q_2 < 0$ " liberado " " "

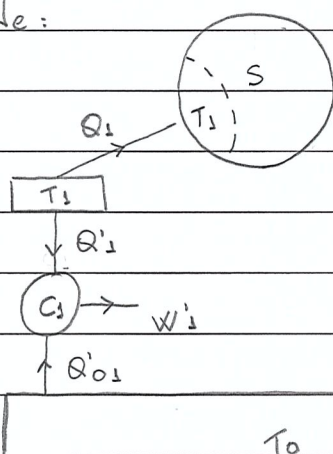
• verifica-se que Eq. (71.2) pode ser generalizada p/ uma máquina complexa que executa um ciclo arbitrário, inclusive irreversível:

• Dem.:

ideia: Q trocado entre sistema S e reservatório térmico T_0 feito via um conjunto de (pequenas) máquinas de Carnot C_i e reservatórios térmicos T_i ;

nesse caso, o processo de transf. de calor é reversível;

esquemáticamente:



: cuidadosa notação

Q_1, Q'_1, Q'_{01}, W :

todos considerados;

$\rightarrow$: sentido

positivo

notas: calor Q_1 transferido p/ sistema S via contato térmico S e reservatório térmico T_1 ;

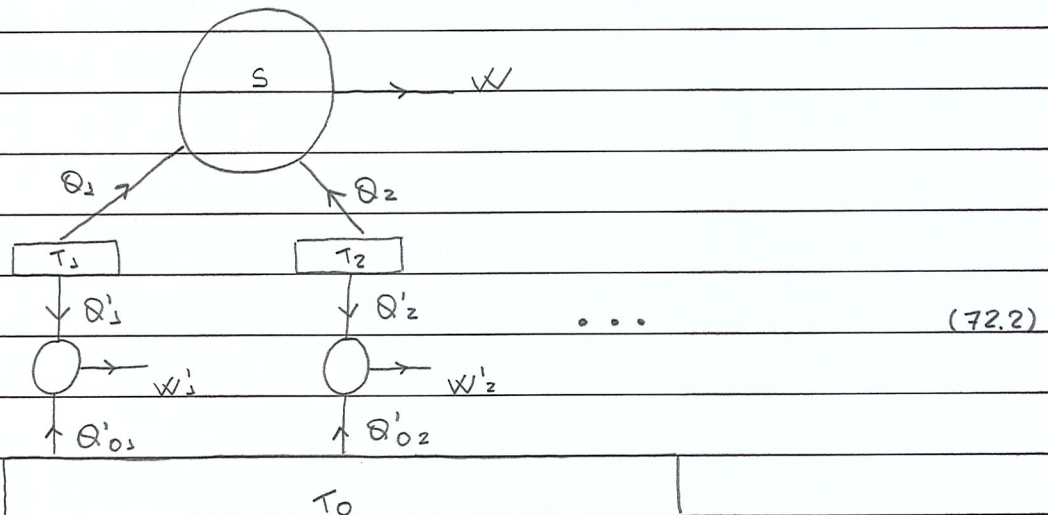
T_1 não é necessariamente a temperatura do sistema, mas temperatura tal que Q_1 é transferido

hipótese: máquina C_1 ajustada de modo que $Q_1 = -Q'_1$, i.e.,
reservatório térmico T_1 apenas transfere Q_1 !

pr máquina C_1 , Eq. (71.2): $\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_{01}}{T_0} \stackrel{\text{maq. reversível}}{=} 0$

$$\hookrightarrow Q'_{01} = -T_0 \frac{Q'_1}{T_1} = T_0 \frac{Q_1}{T_1} \quad (72.1)$$

pr operação da máquina complexa S , é necessário considerarmos
um conjunto de máquinas de Carnot $C_1, C_2, \dots$ e reservatórios
térmicos $T_1, T_2, \dots$



$\hookrightarrow \sum_i Q'_{0i}$: calor (líquido) transferido pelo res. térmico T_0

$W + \sum_i W'_i$: trabalho (líquido) produzido pelo sistema
 $S \oplus$ máquinas C_i

pela 1ª Lei (28.1), temos que [lembrar convenção (29.2)]

$$\underbrace{\sum_i Q'_{0i} + W + \sum_i W'_i}_{\equiv W_T} = 0 \quad : \quad \text{pr } \frac{1}{2} \text{ ciclo operação do sistema } S \oplus \text{ maq. } C_i$$

$$\text{ou } \sum_i Q'_{0i} = -W_T$$

notas: se (i) W realizado pelo sistema $\rightarrow W/T < 0$

e se (ii) " " sob " $\rightarrow W/T > 0$,

entretanto, (i) not ou a enunciado Kelvin da 2ª Lei:

sistema $S \oplus$ mcq C_i recebe calor $\sum_i Q_i$ e apenas converte em W !

$$\hookrightarrow W/T > 0 \oplus \text{Eq. (72.3)} : \sum_i Q_i \leq 0$$

$$[\text{Eq. (72.1)}] \rightarrow T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \text{ pois } T_0 > 0;$$

considerando $\#$ mcqs. $C_i \rightarrow +\infty$, temos que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{p/ ciclo arbitrário;} \quad (73.1)$$

em particular, p/ máquina complexa S que execute um ciclo reversível, considerando a operação em um sentido inverso, verifica-se que

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0 \quad \text{Eq. (73.1)} \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0, \text{ p/ ciclo reversível} \quad (73.2)$$

$\hookrightarrow$ Teorema de Clausius: p/ um ciclo (fechado) arbitrário, temos que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (73.3)$$

onde a igualdade é válida apenas p/ um ciclo reversível.

novamente: T não é necessariamente a temperatura do sistema, mas a temperatura de que o calor é transferido p/ o sistema.

Obs.: Eq. (73.3): importante p/ tratamento processos irreversíveis.

Entropia

Def.: p/ um processo reversível infinitesimal, a variação de entropia ds é dada por

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_{REV}}{T} \quad (74.1)$$

p/ enfatizam que o processo deve ser reversível

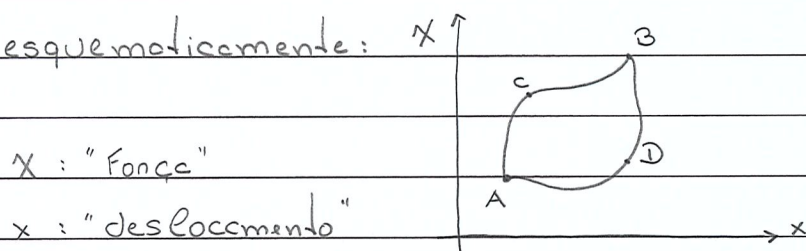
↳ p/ processo reversível finito, sistema estado 1 → estado 2:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{REV}}{T} \quad (74.2)$$

• vamos verificar que a entropia S é uma função de estado,

considerar: processo cíclico, reversível e arbitrário;

esquemáticamente:



: estados

A, B, C e D

X : "Força"

x : "deslocamento"

[veja tabela (6.1)]

Teo. de Clausius (73.3) e Eq. (74.2):

$$0 = \oint_{ACBDA} \frac{dQ_{REV}}{T} = \oint_{ACBDA} ds \quad (74.3)$$

podemos reescrever (74.3) como

$$\oint_{ACBDA} ds = \int_{ACB} ds + \int_{BDA} ds = 0 \Rightarrow \int_{ACB} ds = - \int_{BDA} ds = \int_{ADB} ds$$

Eq. (74.2) $\rightarrow S_B - S_A = \int_{ACB} ds = \int_{ADB} ds$, i.e.,

$\int_A^B ds$: independe do processo / processo reversível entre estados A e B

$\hookrightarrow$ entropia S é uma função de estado : veja Eqs. (17.2) e (17.3)

$\hookrightarrow ds$: diferencial exata e $1/T$: fator de integração : veja pg. 18

• consideramos sistema descrito por n graus de liberdade :
como S é uma função de estado

$\hookrightarrow S$ escrita em termos n graus de liberdade ;
em particular, condição $S = \text{cte}$ define uma superfície de entropia cte no espaço n dimensional :

= processo isentrópico : veja pg. 14.1

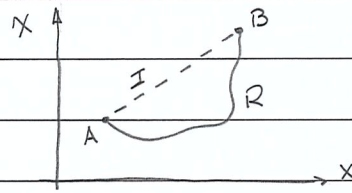
: $\exists$ e unicidade processo isentrópico p/ sistema descrito por n graus de liberdade : veja Obs. (65.3)

Entropia e processos irreversíveis,

• Eq. (74.1) : relação entre S e o calor trocado apenas em processos reversíveis ;
próxima etapa : verificamos a relação entre S e Q em processos irreversíveis.

• consideramos sistema estados A e B,
processo reversível R
e " irreversível I ;
processos $R \oplus I$ = ciclo irreversível

esquematicamente:



Teo. de Clausius (73.3) p/ o ciclo inneversível:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0;$$

podemos escrever:

$$\int_{A,I}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B,R}^A \frac{dQ_{REV}}{T} = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\hookrightarrow \int_{A,I}^B \frac{dQ}{T} \leq - \int_{B,R}^A \frac{dQ_{REV}}{T} = \int_{A,R}^B \frac{dQ_{REV}}{T} \stackrel{\text{Eq. (74.2)}}{=} S_B - S_A$$

(76.1)

$$\hookrightarrow S_B - S_A \geq \int_{A,I}^B \frac{dQ}{T} \text{ ou } dS \geq \frac{dQ}{T}, \text{ p/ processo infinitesimal inneversível}$$

$$\text{Eqs. (74.1) e (76.1): } dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (76.2)$$

p/ o processo infinitesimal, onde a igualdade é válida apenas p/ processos neversíveis;

Lembrar: significado temperatura T na Eq. (76.2)!

• notas: p/ sistema termicamente isolado, temos que

$$dQ = 0 \quad \text{Eq. (76.2)} \rightarrow dS \geq 0;$$

como essa relação é válida p/ sistema isolado, podemos afirmar que:

a entropia de um sistema isolado nunca diminui (76.3)

• Consequências Eq. (76.3):

(1) considerar sistema isolado e processo de relaxação
sistema $\rightarrow$ estado de equilíbrio;

Eq. (76.3) $\rightarrow$ estado de equilíbrio $\sim$ estado de entropia máxima.

(2) "seta do tempo";

Lembrar mecânica clássica: p/ sistema descrito pela hamiltoniana:

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

verifica-se que: se $\vec{r}(t)$: solução eq. de movimento

$$\hookrightarrow \vec{r}_{REV}(t) = \vec{r}(-t): \quad " \quad " \quad " \quad " \quad ;$$

de fato, sob inversão temporal $t \rightarrow -t$, temos que

$$\vec{p} \rightarrow -\vec{p} \rightarrow H(-\vec{p}, \vec{r}) = H(\vec{p}, \vec{r}).$$

• Eq. (76.3): processos termodinâmicos não são temporalmente reversíveis, assimétrica $\sim$ limitações impostas pela 2ª Lei;

de fato, Eq. (76.3) indica sentido de uma sequência natural de eventos: sentido aumento entropia

$\uparrow$
indicação: sistema isolado!

"seta do tempo" $\sim$ sistema isolado não está em equilíbrio termodinâmico!

Entropia e a 1ª Lei,

Lembrar 1ª Lei: introdução da função de estado energia interna U ;
p/ um processo infinitesimal, Eq. (29.1):

$$dU = \delta Q + \delta W$$

considerar, e.g., sistema hidrostático e um processo infinitesimal
reversível; temos que

$$\text{Eq. (33.1)}: \delta W = -p dv \quad \text{e} \quad \text{Eq. (74.1)}: \delta Q = T ds$$

$$\hookrightarrow dU = \delta Q + \delta W = T ds - p dv : \text{p/ processos infinitesimais (78.1)} \\ \text{e reversíveis}$$

notar Eq. (78.1): escreva apenas em termos de diferenciais exatos
ou " " " " " " funções de estado

$$\hookrightarrow \Delta U = \int dU \text{ pode ser determinado via (78.1) p/ } \forall \text{ processo;}$$

em particular, Eq. (78.1) permite determinar ΔU p/ um processo
irreversível: nesse caso, é necessário considerar um
processo reversível entre estados inicial e
final p/ o cálculo!

• notar: p/ processos irreversíveis, Eq. (76.2): $\delta Q \leq T ds$;

$\hookrightarrow$ igualdade em (78.1) OK se $\delta W \geq -p dv$:

: OK, pois se há dissipação no sistema $\rightarrow W > W_{\text{REVERSÍVEL}}$

• caso geral Eq. (78.1):

$$dU = T ds + \sum_i X_i dx_i : \text{veja Eq. (32.1) e (78.2)} \\ \text{tabela (6.1)}$$

comparação entre 1º e 2º termos Eq. (78.2): permite identificação:
entropia S : variável extensiva

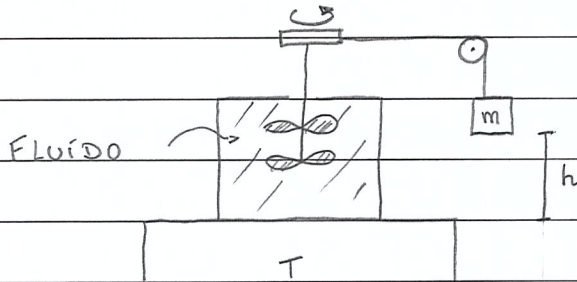
$\text{e temperatura } T$: " intensiva conjugada.

Ex.: Geração de entropia.

considerar: fluido e cilindro volume fixo.

corpo massa m .

reservatório térmico T .



ideia: determinar ΔS fluido, reservatório e sistema composto
p/ processo: movimento queda livre massa m .

• Fluido: como p, V e T des durante o processo

$$\hookrightarrow U \text{ e } S = \text{des} \rightarrow \Delta S^F = S_F^F - S_i^F = 0$$

movimento $m \rightarrow$ não há trabalho realizado
sob fluido;

$$\text{Eq. (28.1)}: \Delta U = Q + W = Q + mgh = 0$$

$\hookrightarrow Q = -mgh$: calor transferido fluido p/ reservatório via processo reversível.

• Reservatório: $W = 0$ e $Q = +mgh$

como transferência calor via processo reversível.

$$\text{Eq. (74.2)}: S_F^R - S_i^R = \int_i^f \frac{dQ_{REV}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{REV} = \frac{1}{T} mgh$$

• Fluido $\oplus$ reservatório: $S = S^F + S^R$: OK, pois entropia é
uma variável extensiva;

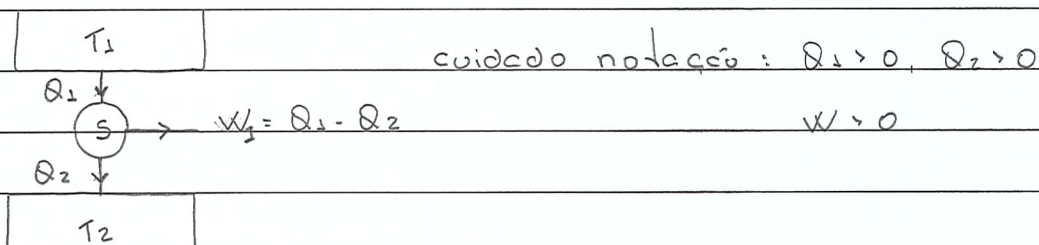
(79.1)

$$\hookrightarrow \Delta S = S_f - S_i = \Delta S^F + \Delta S^R = \frac{mgh}{T} \text{ ou } S_f > S_i$$

Ex.: Degradação de energia,

considerar: máquina térmica ineficiente

e reservatórios térmicos T_1 e T_2 ; $T_1 > T_2$;



ideia: determinar ΔS p/ sistema composto em 1 ciclo;

• máquina S: $\Delta S_{MAB} = 0$, pois executa processo cíclico

• reservatório T_1 : libera calor Q_1 ;

considerando transf. Q_1 via processo reversível,

$$\text{Eq. (74.2): } \Delta S_1 = S_{1,f} - S_{1,i} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{REV}}{T} = -\frac{Q_1}{T_1}$$

• reservatório T_2 : recebe calor Q_2 ; $\rightarrow \Delta S_2 = +\frac{Q_2}{T_2}$

$\rightarrow$ p/ sistema composto $S \oplus T_1 \oplus T_2$:

$$\Delta S = \Delta S_{MAB} + \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

como $W_1 = Q_1 - Q_2$: W produzido máq via processo

ineficiente

$$\rightarrow \Delta S = \frac{Q_1 - W_1}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{W_1}{T_2} + Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

como sistema composto = sistema isolado e

processo ineficiente Eq. (76.3) $\rightarrow \Delta S > 0$

notam: $T_2 \Delta S = -W_I + Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) > 0$ (81.1)

W_R : W produzido por uma maq.
de Carnot reversível que
opere entre reservatórios
térmicos T_1 e T_2 : Eq. (65.2)

$\hookrightarrow W_R > W_I$: introdução processos irreversíveis

$\hookrightarrow$ diminuição do trabalho útil que poderia ser
obtido a partir de Q_1 : degradação de
energia

$\hookrightarrow$ aumento entropia $\sim$ processo irreversível: medida da
degradação de energia.

Ex.: gás ideal.

Lembran Eq. (52.15): $\delta Q = C_p dT - V dp$

$\hookrightarrow$ Eq. (74.1): $dS = \frac{\delta Q_{REV}}{T} = \frac{C_p dT}{T} - \frac{V}{T} dp$

consideram: estado de referência n , descrito por T_n, p_n, V_n, S_n
" arbitrário " " " T, p, V, S

$\hookrightarrow \Delta S = S - S_n = \int_{T_n}^T \frac{C_p dT'}{T'} - \int_{p_n}^P \frac{V}{T} dp'$

como eq. de estado (52.11): $pV = nRT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$

$\hookrightarrow \Delta S = S - S_n = \int_{T_n}^T \frac{C_p dT'}{T'} - nR \int_{p_n}^P \frac{dp'}{p'}$

em geral, $C_p = C_p(T)$ (veja pg. 52.5); entretanto, vamos
considerar $C_p = c_p$

$$\hookrightarrow \Delta S = C_p \int_{T_n}^T \frac{dT'}{T'} - nR \int_{P_n}^P \frac{dp'}{P'} = C_p \ln \frac{T}{T_n} - nR \ln \frac{P}{P_n}$$

$$\text{ou } S - S_n = C_p \ln \frac{T}{T_n} - nR \ln \frac{P}{P_n}$$

$$\text{ou } S = C_p \ln T - nR \ln P + (S_n - C_p \ln T_n + nR \ln P_n)$$

$$\equiv S_0 = \text{cte}$$

alternativa:

$$S = \int dS = \int C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$= C_p \ln T - nR \ln P + S_0 \quad (82.1)$$

↑ cte de integração ~ escolha (arbitrária)
estado de referência!

de fato, Eq. (74.1): definição ΔS , não S !

alternativa Eq. (82.1): considerando Eq. (52.12): $dQ = C_v dT + p dv$

$$\hookrightarrow dS = \frac{dQ_{\text{REV}}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} p dv = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}$$

↑ verifiquemos!

$$\hookrightarrow S = \int dS = \int C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}$$

$$S = \int C_v \frac{dT}{T} + nR \ln v + S_0 \quad (82.2)$$