

**Notas de aula**  
**Física Geral 2 - F 228**

**Odilon D. D. Couto Jr.**

Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP  
Departamento de Física da Matéria Condensada

<http://sites.ifi.unicamp.br/odilon>

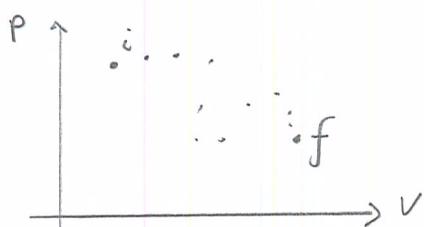
## 2<sup>a</sup> LEI DA TERMODINÂMICA

i) Para entender melhor a 2<sup>a</sup> Lei é importante entendermos a diferença entre processos reversíveis e não reversíveis.

Um exemplo de processo irreversível é a expansão livre, onde apenas i e f estão definidos no diagrama P-V.

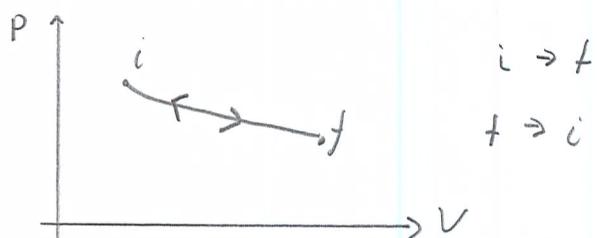
O importante é saber que sempre se poderá encontrar um processo reversível com os mesmos estados i e f.

Exp. LIVRE  $\rightarrow$  IRREVERSÍVEL



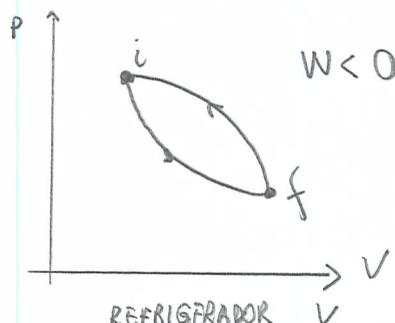
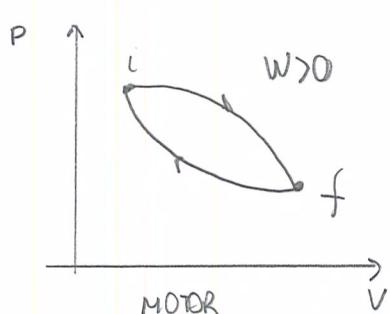
PROC. ADIABÁTICOS TAMBÉM SÃO IRREVERSÍVEIS

Exp. ISOTÉRMICA  $\rightarrow$  REVERSÍVEL



ii) Também estamos interessados nos conceitos de máquinas térmicas, pois é daí que tiraremos muitas das nossas conclusões sobre a 2<sup>a</sup> lei.

● Numa máquina é essencial o conceito de traçado.

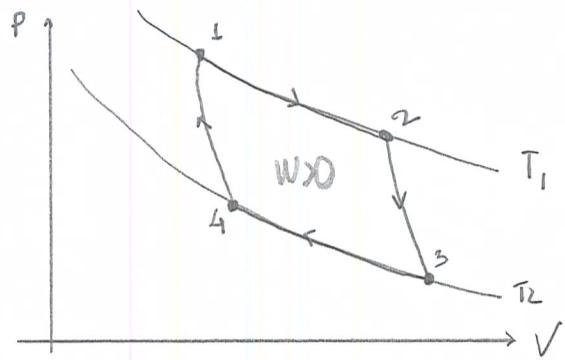


As linhas das figuras acima não representam processos reversíveis, pois não há equações de estados associadas a elas.

Como fazer então um ciclo reversível?

## CICLO DE CARNOT

Vamos analisar com cuidado o ciclo idealizado por Carnot em 1824.



$$T_1 > T_2$$

$$1 \rightarrow 2: \text{ISOTÉRMICO} : P = uRT/V$$

$$2 \rightarrow 3: \text{ADIABÁTICO} : P = CV^{-\gamma} \Rightarrow \gamma > 1$$

$$3 \rightarrow 4: \text{ISOTÉRMICO}$$

$$4 \rightarrow 1: \text{ADIABÁTICO}$$

Vamos analisar o ciclo:

1 → 2

$$\Rightarrow \Delta E_{int}^{12} = 0 \Rightarrow Q_{12} = W_{12} > 0 \Rightarrow \text{calor absorvido}$$

2 → 3

$$\Rightarrow Q_{23} = 0 \Rightarrow \Delta E_{int}^{23} = -W_{23} < 0 \Rightarrow \text{sistema resfria}$$

3 → 4

$$\Rightarrow \Delta E_{int}^{34} = 0 \Rightarrow Q_{34} = W_{34} < 0 \Rightarrow \text{calor cedido}$$

4 → 1

$$\Rightarrow Q_{41} = 0 \Rightarrow \Delta E_{int}^{41} = -W_{41} > 0 \Rightarrow \text{sistema esquente}$$

} Apesar de etapas onde há troca de calor.

Primeros, podemos calcular a variação da energia interna durante o processo 2 → 3

$$\text{NO CICLO: } \Delta E_{int} = 0$$

$$2 \rightarrow 3 \Rightarrow \Delta E_{int}^{23} = -W_{23} = -\frac{1}{1-\gamma} (P_3 V_3 - P_2 V_2) = -\Delta E_{int}^{12}$$

Vamos agora calcular o calor injetado a partir da fonte quente:

$$Q_{12} = W_{12} = \int_1^2 P dV = uRT_1 \int \frac{dV}{V} = uRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

O calor trocado com a fonte fixa é:

$$Q_{34} = W_{34} = \int_s p dV = nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

Nos processos adiabáticos:  $TV^{n-1} = C$

$$\left. \begin{array}{l} T_1 V_2^{n-1} = T_2 V_3^{n-1} \\ T_2 V_4^{n-1} = T_1 V_1^{n-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_3^{n-1}}{V_2^{n-1}} = \frac{V_4^{n-1}}{V_1^{n-1}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{-1}$$

⇒  $\frac{Q_{12}}{T_1} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -\frac{Q_{34}}{T_2}$

⇒ Chamando  $Q_{12} = Q_1$  e  $Q_{34} = Q_2$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \text{Vamos deixar } |Q_2| \text{ por cima.}$$

A eficiência do motor (ciclo):

○  $\eta = \frac{|W|}{|Q_{11}|} \quad \text{Mas} \quad |W| = |Q_1| - |Q_2|$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_{11}|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

i) A eficiência do ciclo depende apenas das temperaturas nas quais o ciclo é realizado.

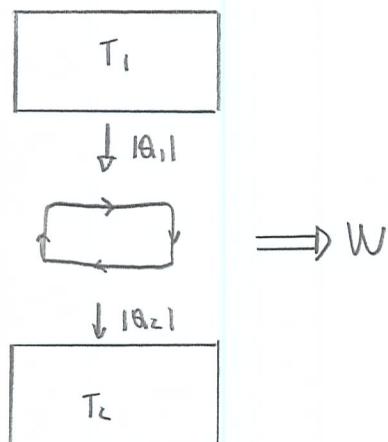
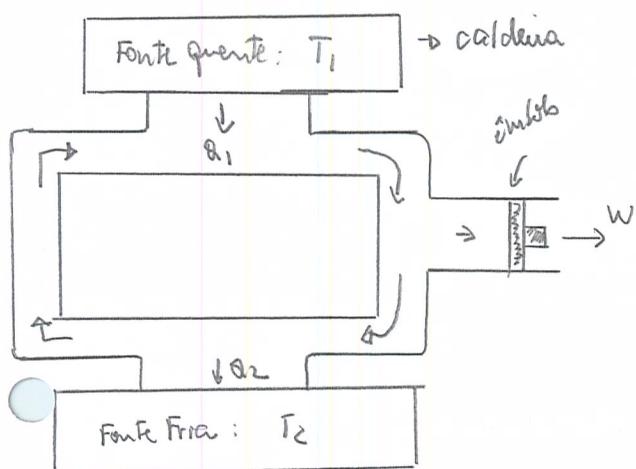
ii) Se  $Q_2 = T_2 = 0 \rightarrow$  Não há ciclo

⇒ Não é possível se construir um motor onde todo o calor  $Q_1$  seja transformado em trabalho.

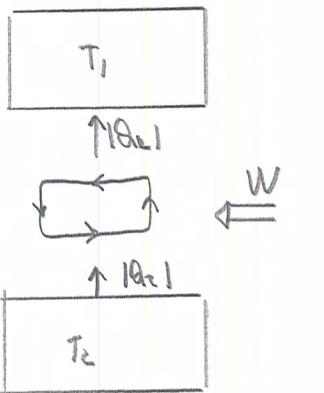
$$\text{iii) Seja } S_1 = \frac{Q_1}{T_1} \text{ e } S_2 = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{no ciclo} \quad S_1 + S_2 = 0$$

Realizações e representações de um motor de Carnot:

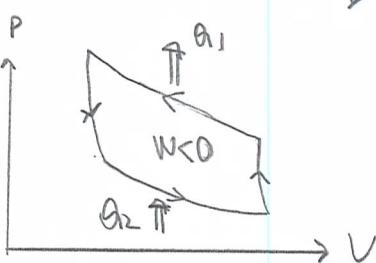
ESQUEMATICAMENTE



Um refrigerador de Carnot opera de forma semelhante, mas realizando o ciclo na direção contrária:



Neste caso  $W < 0$   $\Rightarrow$  Retira-se calor  $Q_2$  da fonte fria  
 $\Rightarrow$  Transmite-se  $Q_1$  à fonte quente



$\Rightarrow$  Gera dura  
 $\Rightarrow$  composta.

Definição de desempenho:

$$K = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{1}{\frac{|Q_1|}{|Q_2|} - 1} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$\Rightarrow T_1 \approx T_2 \Rightarrow K$  é alto.

## ENTROPIA

Vamos olhar com mais cuidado para o resultado iii:  $\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_2} = 0$

Vamos definir a entropia do sistema:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

$\rightarrow T$  sempre em Kelvin

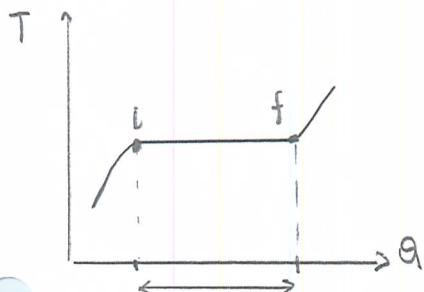
Para o ciclo reversível:  $\Delta S = S_f - S_i = 0$

————— // —————

### Casos particulares (REVERSÍVEIS)

1) Transformação adiabática:  $dQ=0 \Rightarrow \Delta S=0$

2) Mudança de fase:  $T = c\ln$



$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{mL}{T}$$

Aqua-gelo:  $\Delta S = 1220 \text{ J/K}$

3) Gás ideal:

Pela 1ª lei:  $dQ = dE_{int} + dW$

$$dQ = nC_v dT + p dV$$

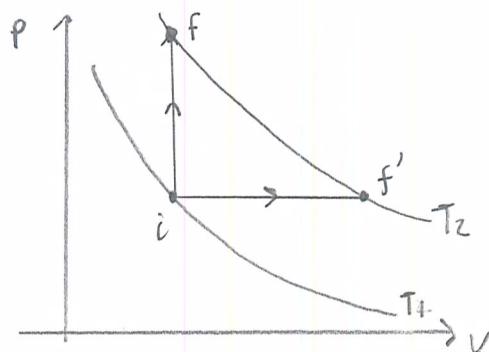
$$dS = \frac{dQ}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Em particular a ENTROPIA  
para a rea una função  
de estado:  
 $S = nC_v \ln T + nR \ln V + cte$

$S \propto$  massa do sistema

$$\Rightarrow S_f - S_i = nC_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

4) Podemos também comparar a variação da entropia em diferentes processos envolvendo a mesma diferença de temperatura.



$$\text{De } i \rightarrow f : V = \text{cte}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = n C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\text{Para } i \rightarrow f' : p = \text{cte.}$$

$$\Delta S' = n C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + n R (V_2 - V_1) > \Delta S$$

### ENTROPIA EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

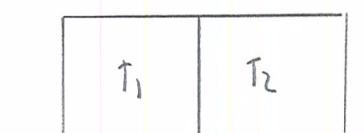
A variação da entropia só depende os estados i e f. Portanto, para calcular a variação da entropia de um processo irreversível temos que encontrar um reversível equivalente.

1) Expansão livre:

Equivalente  $\Rightarrow$  isotermas

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = n R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

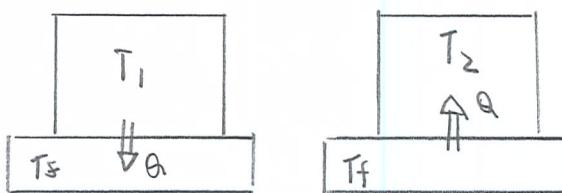
2) Condução de calor:  $T_1 > T_2$



Se a massa e calor específico são os mesmos:

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Equivalente:



Sendo assim:  $dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = dQ \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] > 0 \Rightarrow$  produz calor na água.

A variação total

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ}{T} \quad \text{Se o volume é constante} \Rightarrow dQ = nC_V dT$$

$$\Delta S = nC_V \left[ \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \right] = nC_V \left[ \ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} \right] = nC_V \ln \left[ \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right]$$

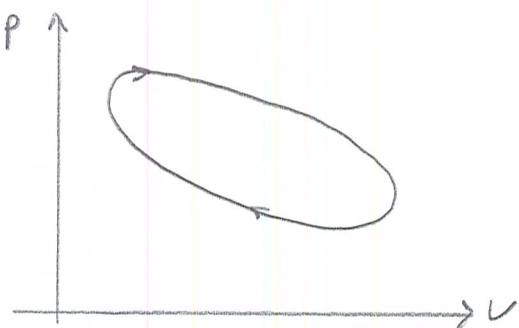
Mas  $T_f^2 = \frac{1}{4} [T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2]$

$$\Rightarrow \Delta S = nC_V \ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2T_1^2 + T_1 T_2 + 2T_2^2}{T_1 T_2} \right) \right] > 0$$

$\Rightarrow$  É assim que acontece a transmissão de calor de um corpo frio para um quente.

### DESIGUALDADE DE CLAUSIUS

O teorema de Clausius nos diz que, para qualquer ciclo, vale a desigualdade

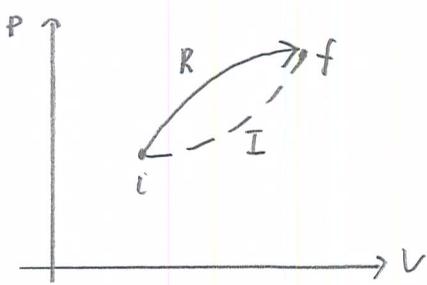


$$\int_C \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\int_C \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \text{processo reversível}$$

$$\int_C \frac{dQ}{T} < 0 \Rightarrow \text{irreversível}$$

Agora consideremos um processo anel húmido no diagrama PV.



A linha pontilhada é o processo irreversível

No ciclo:

$$\int_{I,i}^f \frac{dQ}{T} + \int_{R,f}^i \frac{dQ}{T} = \int_{I,i}^f \frac{dQ}{T} - \int_{R,i}^f \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\Rightarrow \int_{I,i}^f \frac{dQ}{T} - \Delta S \leq 0 \quad \Rightarrow \Delta S \geq \int_{I,i}^f \frac{dQ}{T}$$

- Se o sistema isolado:  $dQ=0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$ . Isso nos leva à formulação:

### L<sup>a</sup> LEI DA TERMODINÂMICA

Se um processo ocorre num sistema isolado, a entropia permanece constante para processos reversíveis e aumenta para processos irreversíveis. ELA NUNCA DIMINUI.

$$\Delta S \geq 0$$

⇒ Isso está de acordo com

i) Exp. adiabática

ii) Troca de calor entre corpo quente e corpo frio.

Para calor fluir de  $T_F$  para  $T_Q \Rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow$  viola L<sup>a</sup> lei.

⇒ Seta do tempo

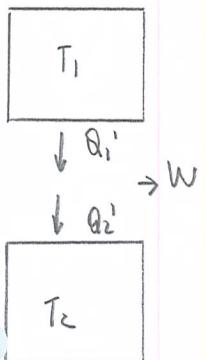
⇒ Xícara quente

⇒ Reações químicas

A 2º lei tem implicações diretas em vários fenômenos

Voltaremos a examinar o ciclo de Carnot.

Suponha que temos um ciclo irreversível cuja eficiência seja maior que a de Carnot, operando entre  $T_1$  e  $T_2$ .



$$W = |Q_1'| - |Q_2'| \Rightarrow \eta_I = 1 - \frac{|Q_2'|}{|Q_1'|} > 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{|Q_2'|}{|Q_1'|} < \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow -\frac{Q_2'}{Q_1'} < \frac{T_2}{T_1}$$

$$-\frac{Q_2'}{T_2} < \frac{Q_1'}{T_1} \Rightarrow 0 < \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} > 0$$

$\Rightarrow$  Contraria o teorema de Clausius.  $\Rightarrow$  Viola a 2º lei.

Sendo assim: CICLO DE CARNOT É AQUELE QUE NOS DÁ A MAIOR EFICIÊNCIA