

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>

AULA 12] 2^º LEI DA TERMODINÂMICA

No aula anterior vimos que $S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$

E vimos também como calcular esta entropia em processos reversíveis e não reversíveis.

REVERSÍVEIS

Transf. adiabática
 Transf. isotérmica
 Mudança de fase
 Gás ideal

} Em todos estes casos é necessário que uma fonte de reservatório externo forneça ou retire calor do sistema.

Processo. $dS_p = \frac{dQ}{T}$ $dS_R = -\frac{dS}{T} \Rightarrow \Delta S = \int dS_p + \int dS_R = 0$

\Rightarrow Para sistema reversível fechado: $\Delta S = 0$

IRREVERSÍVEIS

Expansão livre $\rightarrow dQ = dE_{int} = dW = 0$
 Condução de calor \rightarrow O sistema já é fechado

} $\Delta S > 0$

\Rightarrow 2º LEI DA TERMODINÂMICA: Para um sistema termicamente isolado $\Delta S \geq 0$

\Rightarrow Prova formal: teorema de clausius.

Exemplos:

Suponhamos que uma pedra a T_1 caia num reservatório a T_2 .
Aproximação:

$$T_1 = cte \quad \Rightarrow \Delta S_R = \frac{1}{T_2} \int dQ = \frac{\Delta Q}{T_2}$$

$$V_2 = cte$$

} $\Delta S \approx -\frac{\Delta Q}{T_{\text{MED}}} + \frac{\Delta Q}{T_2} > 0$

Pedra não é um gás;
Aproximação se $T_1 > T_2$ $\Rightarrow \Delta S_p \approx -\frac{\Delta Q}{T_{\text{MED}}}$

No caso de ser um líquido ou gás jogado num reservatório

$$dQ = nC_V dT + pdV$$

Para reservatórios

$$\Delta S \approx \frac{1}{T} \int dQ$$

Entropia total: $\Delta S = \Delta S_{gas} + \Delta S_{reservatório}$

ENTROPIA: INTERPRETAÇÃO MICROSCÓPICA \Rightarrow Boltzmann

Consideremos o caso de uma expansão livre. Por que o sistema não volta espontaneamente ao seu estado original?

\Rightarrow Macroestados \Rightarrow microestados mais prováveis é a direção seguida pela entropia. \Rightarrow que é a direção para atingir o equilíbrio térmico

seja um sistema de 2 partículas: $N = 2$

Macroestados: 

Microestados: $\Omega = N^{\circ}$ de microestados.

$$\boxed{00} \quad \Omega = 1 = \binom{2}{0} = \frac{2!}{2!0!} \Rightarrow P_{\Omega=1} = 1 \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{4}$$

$$\left. \begin{array}{c} \boxed{01} \\ \boxed{10} \end{array} \right\} \Omega = 2 = \binom{2}{1} = \frac{2!}{1!1!} \Rightarrow P_{\Omega=2} = 2 \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

$$\boxed{11} \quad \Omega = 1 = \binom{2}{2}$$

$$P_{\Omega=1} = 1 \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{4}$$

$$4 \text{ microestados no total: } P = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^N} \quad N \rightarrow N^{\circ} \text{ de partículas}$$

$$2 \rightarrow N^{\circ} \text{ de divisões da caixa.}$$

Para $N=4 \Rightarrow$ MOSTRAR TRANSPARENCIA

Sendo assim $P(n, N) = \binom{N}{n} \left(\frac{1}{2}\right)^N$

Sendo $\frac{1}{2^N}$ a probabilidade de um estado em particular.

com $N \approx 10^{23} \Rightarrow \frac{1}{2^N} \approx 0 \Rightarrow$ muito improvável de acontecer.

$$b \approx 10^{-3 \times 10^{26}}$$

Sendo assim: Boltzman propôs $S = k \ln \Omega$ $k = \text{cte de Boltzman}$.

de forma que

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln \left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right)$$

Para o caso de uma expansão livre:

$$\Omega_i = \left(\frac{V_i}{V_{in}} \right)^N = \left(\frac{V_f}{V_{in}} \right)^N$$

V_i é o volume inicial do recipiente
 V_{in} é o volume inicial ocupado por uma partícula.

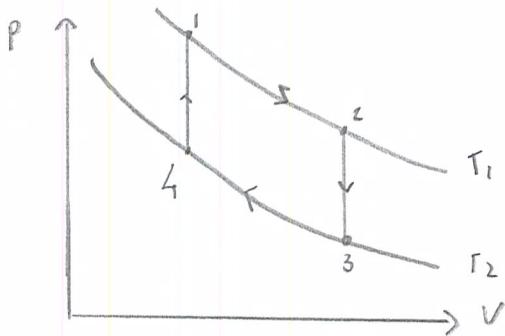
$$\Rightarrow \frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^N = \left(\frac{\frac{V_f}{V_{in}}}{\frac{V_i}{V_{in}}} \right)^N = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^N$$

$$\Rightarrow \Delta S = k N \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

lanciando que $R = k N_A$ e $v = \frac{N}{N_A}$

$$\Delta S = v R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \Rightarrow \text{resultado obtido para expansão isostática}$$

MAQUINA DE STIRLING



1 → 2: Isotermia $\Rightarrow \Delta E_{12} = 0$

$$Q_{12} = W_{12} = nR T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Analogamente 3 → 4

$$Q_{34} = W_{34} = nR T_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$\text{Mas } V_2 = V_3 \text{ e } V_1 = V_4$$

● $Q_{34} = -nR T_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Para os processos isovolumétricos: $Q_{23} = \Delta E_{INT}^{23} = nC_V(T_1 - T_2) < 0$

$$Q_{41} = \Delta E_{INT}^{41} = nC_V(T_2 - T_1) = -Q_{23}$$

Sendo assim: $W = Q_{12} + Q_{34}$

$$\Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|Q_{12}|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

\Rightarrow igual ao de uma máquina de Carnot

\Rightarrow ARRUMAR: TEM QUE CONSIDERAR PROCESSO 41 no rendimento.

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_{12}}{T_1} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$dS_{23} = \frac{dQ_{23}}{T} = nC_V \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{23} = nC_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

ENTROPIA E 2º LEI

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

$$\Rightarrow \text{Ciclo: } \Delta S_{\text{GAS}} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

PROCESSOS REVERSÍVEIS

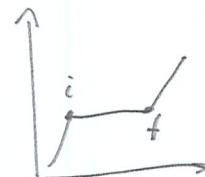
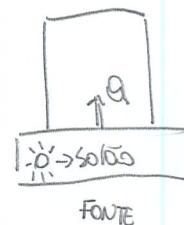
$$\Rightarrow \text{Proc. ADIABÁTICO} \Rightarrow dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

$$\Rightarrow \text{Transf. exó. : } \Delta S_{\text{GAS}} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{wL}{T} > 0 \quad \Delta S_{\text{SISTEMA}} = \Delta S_{\text{GAS}} + \Delta S_{\text{FONTE}}$$

$$\Delta S_{\text{FONTE}} = -\Delta S_{\text{GAS}} \Rightarrow \Delta S_{\text{SISTEMA}} = 0$$

Processo reversível.

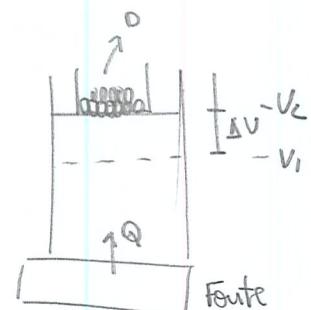
→ Sairiam calor fornecido pela fonte.



$$\Rightarrow \text{GÁS IDEAL : } dQ = dE_{int} + dW = nC_v dT + p dV$$

$$\text{Seja uma transf. ISOTERMICA : } dE_{int} = 0 \Rightarrow dQ = p dV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{p dV}{T} = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$



Processo reversível:

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S' = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0 \Rightarrow \Delta S + \Delta S' = 0 \Rightarrow \text{processo reversível.}$$

ISOVOLUMÉTRICA

$$dQ = nC_v dT \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} = nC_v \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad T_f > T_i \Rightarrow \Delta S > 0$$

CASO GERAL

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \boxed{\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

↳ Ex. de estados.

⇒ Ter fonte controlável ajuda na "reversibilidade".

O fato de processos irreversíveis também significa:

$$\Delta S_{it} + \Delta S_{fc} = 0 \Rightarrow \text{ciclo}$$

$$\Delta S_{it}^{GAS} + \Delta S_{FONTE} = 0 \Rightarrow \text{Sempre que o processo for irreversível.}$$

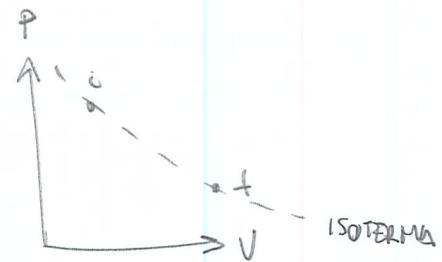
PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

Exp. livre: $\Delta S = S_f - S_i$

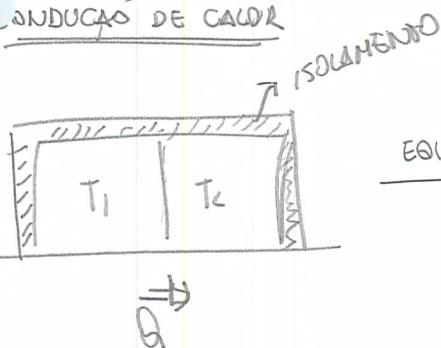


$$\Delta S_{EL} = \Delta S_{ISOTERMA} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$

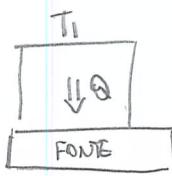
SISTEMA ISOLADO



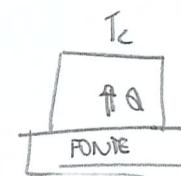
CONDUTÃO DE CALOR



EQUIVALENTE →



$$T_1 \rightarrow T_f$$



$$T_2 \rightarrow T_f$$

⇒ SISTEMA ISOLADO

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

$$\text{Neste caso: } V = \text{cte}$$

$$\Rightarrow dQ_1 = nC_V dT \Rightarrow \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_1}{T} = nC_V \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow dQ_2 = nC_V dT \Rightarrow \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_2}{T} = nC_V \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_V \ln\left[\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right] = nC_V \ln\left[\frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2}{4T_1 T_2}\right] > 0$$

$\Delta S \geq 0$ LEI DA TERMODINÂMICA

⇒ Para um SISTEMA ISOLADO :

FECHADO

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

$\Delta S = 0 \Rightarrow \text{REVERSÍVEIS}$

$\Delta S > 0 \Rightarrow \text{IRREVERSÍVEIS}$

num processo, entropia indica a direção na qual um processo deve ocorrer.

⇒ SETA DO TEMPO.

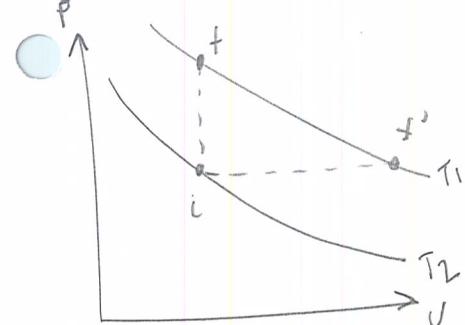
⇒ Calor fluir do corpo frio para quente não viola 1^º lei, mas viola a 2^º.

⇒ Reações químicas.

OUTROS EXEMPLOS

~ ~

① Se os estados finais são diferentes ΔS também será.



$$i \rightarrow f: V = cte \Rightarrow \Delta S = n C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$i \rightarrow f': P = cte \Rightarrow \Delta S' = n C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) + p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta S' > \Delta S$$

② Suponhamos que uma pedra a T_1 caiu num reservatório a $T_2 \Rightarrow$ IRREVERSÍVEL

$$\text{Reservatório: } T_2 = cte \Rightarrow \Delta S_R = \frac{1}{T_2} \int dQ = \frac{\Delta Q}{T_2}$$
$$V_2 = cte$$

$$\Rightarrow \Delta S_p \approx -\frac{\Delta Q}{T_E} \quad T_E = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_R + \Delta S_p = \Delta Q \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_E} \right] \quad T_E > T_2 \Rightarrow \boxed{\Delta S > 0}$$

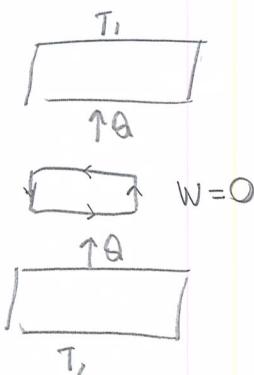
③ Líquido jogado num reservatório:

$$dQ_L = n C_V dT + p dV$$

$$\Delta S_R = \frac{1}{T_R} \int dQ \Rightarrow \Delta S = \Delta S_L + \Delta S_R > 0$$

2^a LEI E MÁQUINA DE CARNOT

1) Suponhamos que tenhamos uma máquina perfeita. Seja um refrigerador que tire Q e joga \dot{Q} na fonte quente.

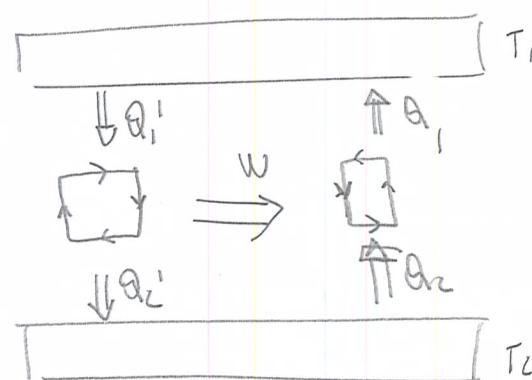


Como o gás opera um ciclo: $\Delta S_{GAS} = 0$

$$\Delta S_{FONTE} = -\frac{Q}{T_L} + \frac{Q}{T_1} \quad T_1 > T_C \Rightarrow \Delta S_{FONTE} < 0 \Rightarrow \text{Viola 2^a Lei}$$

\Rightarrow Refrigerador deve ser ligado à tomada.

2) Suponhamos que existe uma máquina com rendimento maior que uma máquina de Carnot. Vamos acoplá-la a um refrigerador de carros.



$$W' > W$$

$$\Rightarrow \frac{|W|}{|Q_1'|} > \frac{|W|}{|Q_1|} \Rightarrow |Q_1| > |Q_1'|$$

Mas

$$W = |Q_1| - |Q_2| = |Q_1| - |Q_2'|$$

$$\Rightarrow |Q_1| - |Q_1'| = |Q_2| - |Q_2'| > 0$$

$\underbrace{|Q_1|}_{\substack{\text{calor jogado} \\ \text{na fonte} \\ \text{quente}}}$ $\underbrace{|Q_2'|}_{\substack{\text{calor retirado} \\ \text{da} \\ \text{fonte fria}}}$



Máquina perfeita tem gasto de trabalho

\Rightarrow Viola a 2^a lei.

\Rightarrow Rendimento de qualquer máquina térmica $<$ rendimento de uma máquina de Carnot operando entre as mesmas temperaturas.