

Segunda Lei da Termodinâmica



①



1ª Lei não proíbe!

Deve existir uma nova lei que diga o sentido natural (espontâneo) de um processo entre dois estados A e B

O que se quer dizer é que "deve" \exists uma regra na Natureza que diga qd um processo ocorre espontânea/e.
Observação \rightarrow determinação da regra

Deve \exists algum parâmetro associado a cada estado que diga qd o processo é espontâneo.

2ª Lei

Nova variável de estado
ENTROPIA

Em um sistema isolado, qq processo ocorre com aumento ou igualdade na entropia do sistema

CLAUSIUS

2ª Lei

2

Sistema isolado



$$\Delta S \geq 0$$



Processo espontâneo ou natural
 $\Delta S > 0$

Sistema isolado



Estado de Equilíbrio

Condições de Equilíbrio

$$S_{\text{máx}}$$

"Princípio" de Carnot

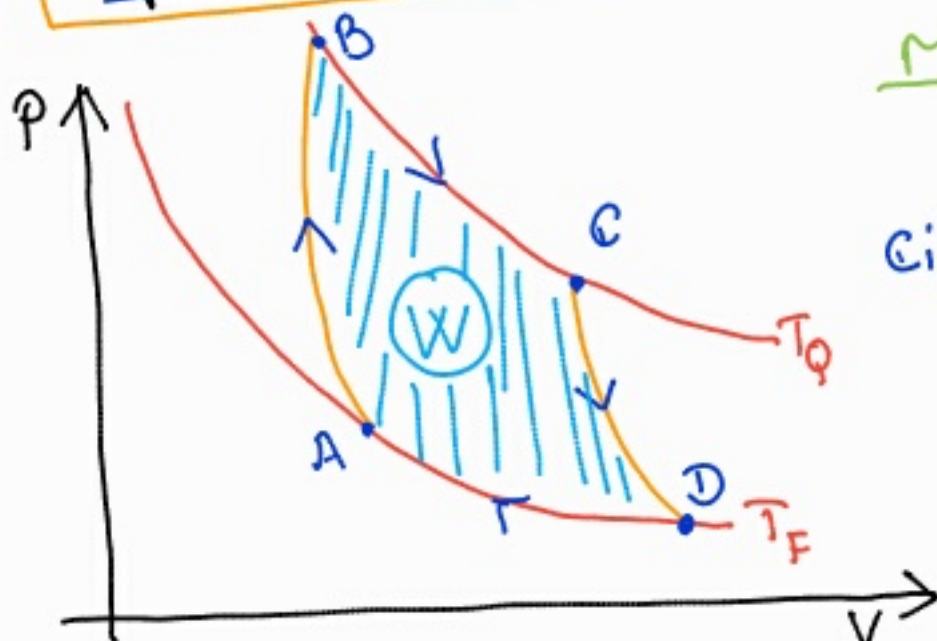


O rendimento de uma máquina de Carnot (operando em ciclos reversíveis) não depende da substância operante ou de qualquer característica do projeto da máquina, mas só da diferença de temperatura das reservatórias quente e fria.

para q
 $\Delta S = S - S_{\text{máx}} < 0$
 e nada ocorre espontaneamente

Máquina de Carnot

Ciclo de Carnot \Rightarrow $\begin{cases} 2 \text{ isotérmicas} \\ 2 \text{ adiabáticas} \end{cases}$



$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

$\eta \equiv$ rendimento

Teorema-1 $\Rightarrow \eta_{\text{canot}} \geq \eta$

Teorema-2 $\Rightarrow \eta_{\text{reversível}} = \eta_{\text{canot}}$

$\eta_{\text{canot}} = \eta_{\text{reversível}} > \eta_{\text{ineversível}}$

③

Temperatura termodinâmica $\Rightarrow \frac{|Q_F|}{|Q_Q|} = \frac{T_F}{T_Q} > 0 \Rightarrow \boxed{T > 0}$ ← Temperatura absoluta.
ou $T < 0$

Gás ideal $\Rightarrow Q_{\text{ideal}} \propto T$

Desigualdade de Clausius $\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$ e $\oint \frac{dQ_{\text{irrevers}}}{T} < 0$

$\frac{dQ}{T}$ é um diferencial exata \Rightarrow

$ds := \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$

$\Delta S := \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$

Como $\frac{dQ_{rev}}{T} > \frac{dQ_{irrev}}{T}$

(4)



$$ds \geq \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$$

Entropia específica $\Rightarrow s := \frac{S}{N}$ ou $s := \frac{S}{m}$ ou $s := \frac{S}{m}$

Entropia \rightarrow propriedade que mede a potencialidade de utilização da energia, sem como a perda dessa capacidade nos processos termodinâmicos.

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}; \quad 1 - \frac{T_F}{T_Q} \geq \frac{|W|}{|Q_Q|},$$

$$|W| \leq \left(1 - \frac{T_F}{T_Q}\right) |Q_Q| \Rightarrow |W_{max}| = \left(1 - \frac{T_F}{T_Q}\right) |Q_Q|$$

Processos Reversíveis $\Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$

5

i) Adiabático $\rightarrow \boxed{\Delta S_{adiab} = 0}$

ii) Isobárico $\rightarrow \Delta S = \int \frac{d_p Q}{T} = \int n c_p \frac{dT}{T} = n c_p \int \frac{dT}{T}$

$$\boxed{\Delta S_{isobárico} = n c_p \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}} \right)}$$

iii) Isotérmico $\rightarrow \Delta S = \int \frac{d_T Q}{T} = \frac{1}{T} \int d_T Q$

$$\boxed{\Delta S_{isotérmico} = \frac{Q_{isotérmico}}{T}}$$

iv) Isocórico $\rightarrow \Delta S = \int \frac{d_v Q}{T} = \int \frac{n c_v dT}{T} = n c_v \int \frac{dT}{T}$

$$\boxed{\Delta S_{isocórico} = n c_v \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}} \right)}$$

Gás ideal

6

$$1^{\text{a}} \text{ lei} \Rightarrow \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

Equação de estado $\Rightarrow PV = nRT$

$dU = n C_v dT$, para qq processo do gás ideal

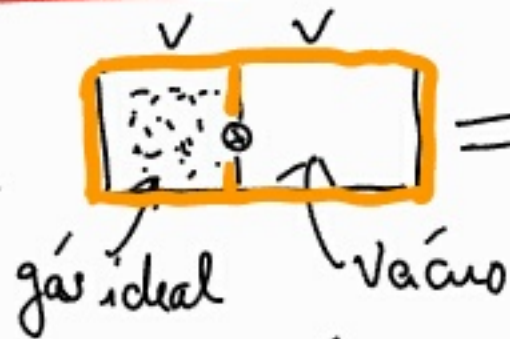
$$dS = n C_v \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

$$\int dS = n C_v \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{\text{gás ideal}} = n C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Processos irreversíveis

i) Expansão livre



7

Processo irreversível

$$Q = 0 ; W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \xrightarrow{\text{gás ideal}} \Delta T = 0$$

Expansão livre
gás ideal

Troca por

Processo isotérmico Reversível

$$\rightarrow 0 = Q_{\text{isoterm}} - W_{\text{isoterm}}$$

\Downarrow

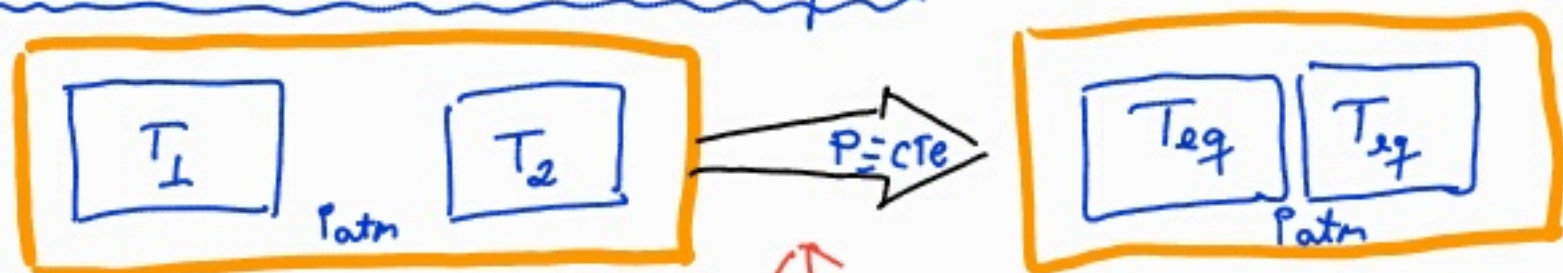
$$\Delta S = \frac{W_{\text{isoterm}}}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Se $V_1 = V$ e $V_2 = 2V$ então

$$\Delta S = nR \ln(2)$$

ii) Troca de calor entre dois corpos



8

Processo isobárico reversível $\Leftarrow \{P = cte\}$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ_1^{rev}}{T} = m_1 c_{p1} \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1}\right)$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ_2^{rev}}{T} = m_2 c_{p2} \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_2}\right)$$

$$m_1 c_{p1} (T_{eq} - T_1) + m_2 c_{p2} (T_{eq} - T_2) = 0; \quad T_{eq} = \frac{m_1 c_{p1} T_1 + m_2 c_{p2} T_2}{(m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2})}$$

Se $m_1 = m_2 = m$ e $c_{p1} = c_{p2} = c \Rightarrow \boxed{T_{eq} = \frac{T_1 + T_2}{2}}$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_{univ} = m c_p \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right) + m c_p \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2}\right) = m c_p \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\right]$$

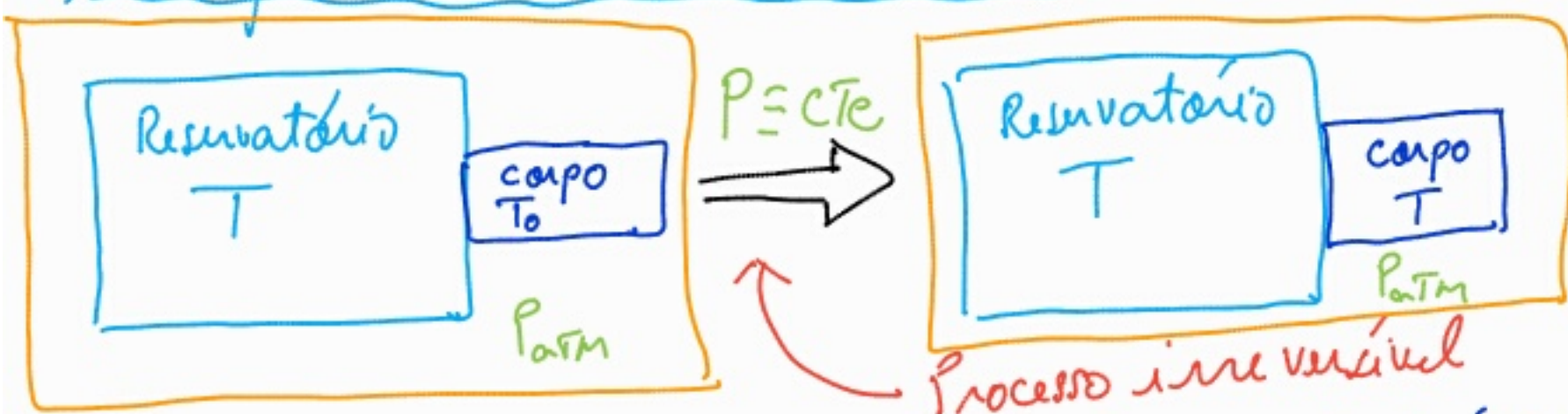
$$\Delta S_{univ} = m c_p \ln\left[\frac{T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2 + 2T_1 T_2 - 2T_1 T_2}{4T_1 T_2}\right]$$

$$\Delta S_{univ} = m c_p \ln\left[1 + \frac{(T_2 - T_1)^2}{4T_1 T_2}\right] \geq 0$$

> 0

$= 0 \text{ d } T_1 = T_2$

iii) Transferência irreversível de calor de um reservatório



9

Corpo $\Rightarrow \Delta V_{ol} \neq 0$ e $P = cte$ $\xrightarrow{\text{TROCAR por}}$ Processo isobárico Reversível

$$\Delta S_{\text{corpo}} = m c_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

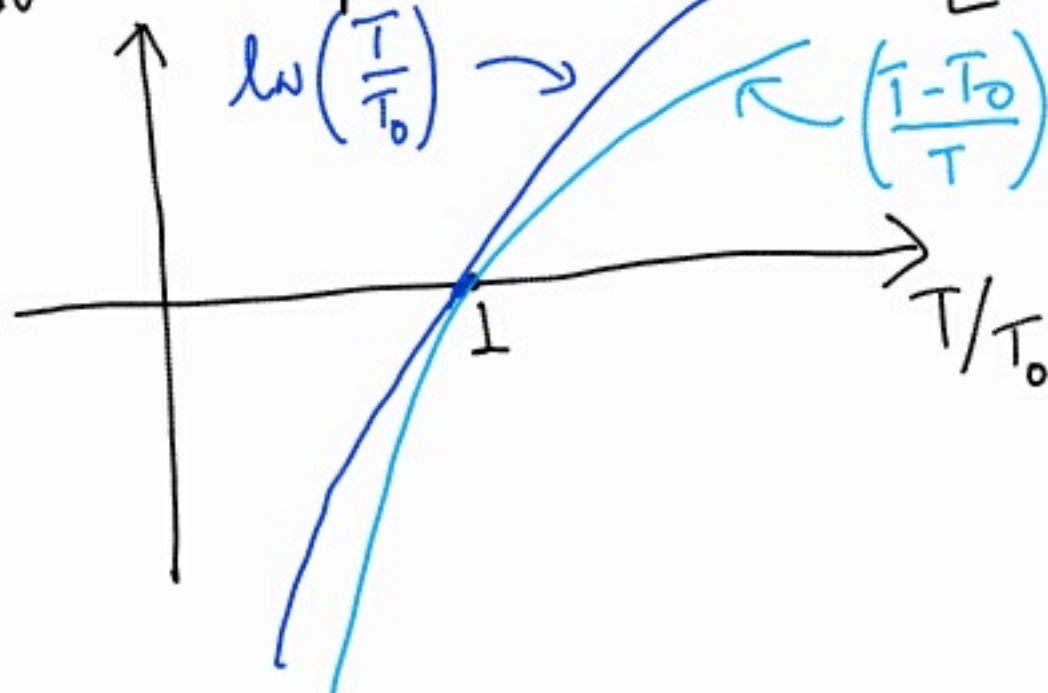
Reservatório $\xrightarrow{\text{TROCAR por}}$ Processo isotérmico reversível

$$\Delta S_{\text{res}} = \frac{Q_{\text{res}}}{T}$$

$$Q_{\text{corpo}} + Q_{\text{res}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{res}} = - \frac{m c_p (T - T_0)}{T}, < 0 \text{ se } T > T_0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{corpo}} + \Delta S_{\text{res}} = m c_p \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{(T - T_0)}{T} \right]$$



$$\Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} \geq 0$$

$$= 0 \text{ se } T = T_0$$