

# Física do calor

F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

[edisciplinas.if.usp.br](http://edisciplinas.if.usp.br)



Roy Lichtenstein

# Capítulo 10

## Segunda Lei da Termodinâmica



# 1ª Lei da Termodinâmica

Conservação da energia

$$Q = \Delta U + W_{i \rightarrow f}$$

Todos os processos "lentos" seriam reversíveis !

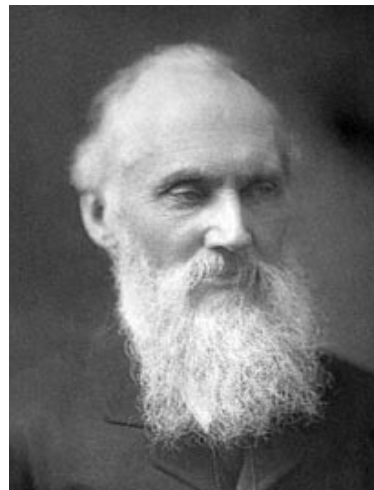
Na vida real nunca vemos  
"o filme passar de trás para diante"

Existe uma "flecha do tempo"

Essa história começa no século XIX...



R. Clausius



Lord Kelvin



N. Sadi Carnot

Teoria da máquina a vapor

## 2º Lei: enunciado de Kelvin

**(K):** *É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.*

(num ciclo)

## 2º Lei: enunciado de Clausius

**(C)** *É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.*

$$Q_1 = W + Q_2$$

$Q_1$  e  $Q_2$   
são positivos

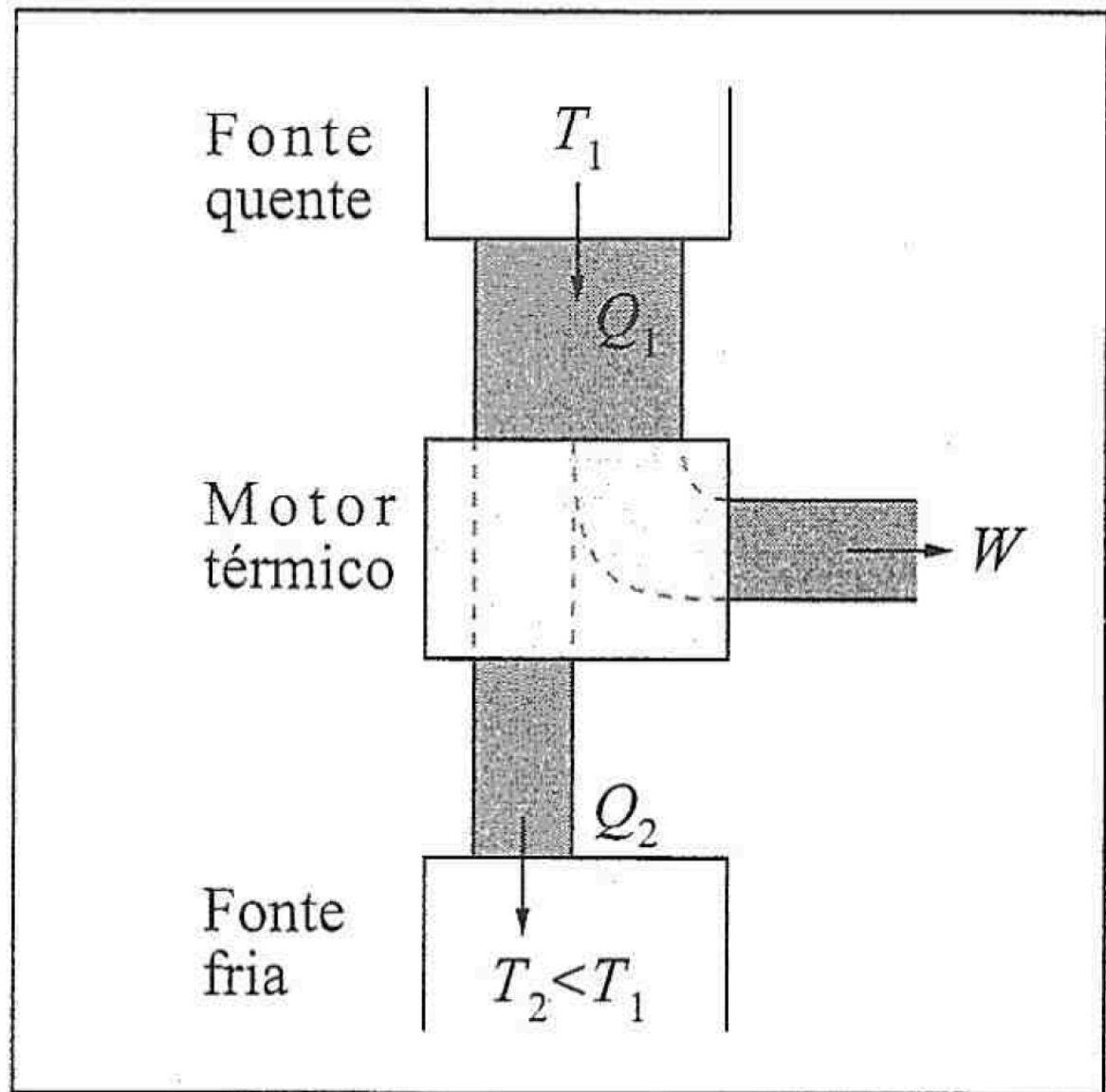


Figura 10.2 — Motor térmico

O “investimento” em energia térmica fornecida é representado por  $Q_1$  (custo de carvão para aquecer a caldeira da máquina a vapor, por exemplo). O “trabalho útil” fornecido é  $W$ . O calor  $Q_2$  é um “sub-produto” não aproveitado (na máquina a vapor, é dissipado na atmosfera ou na água de resfriamento do condensador). Logo, é natural definir o rendimento (ou eficiência) do motor térmico por

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{Trabalho fornecido}}{\text{Calor consumido}}$$

Qual é o rendimento máximo de um motor térmico ?



N. Sadi Carnot



# Teorema de Carnot

"Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter um rendimento superior ao de uma máquina de Carnot"

Todas as máquinas de Carnot que operem entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento



N. Sadi Carnot

# Notação

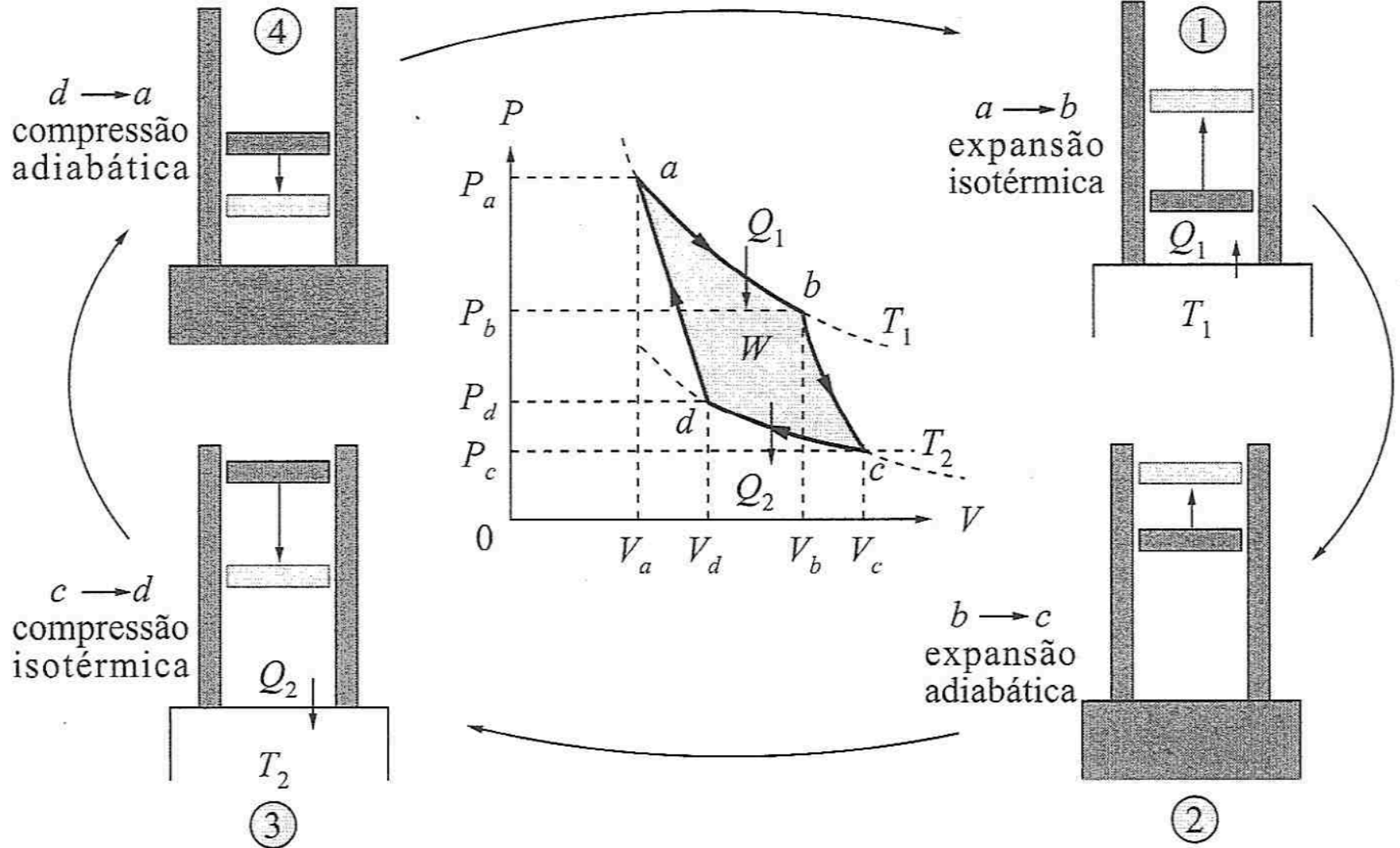
$$W = Q_1 - Q_2$$

$Q_1$  é recebido pelo sistema é positivo

$Q_2$  é liberado dos sistema é **positivo**  
pois o sinal já foi levado em conta !

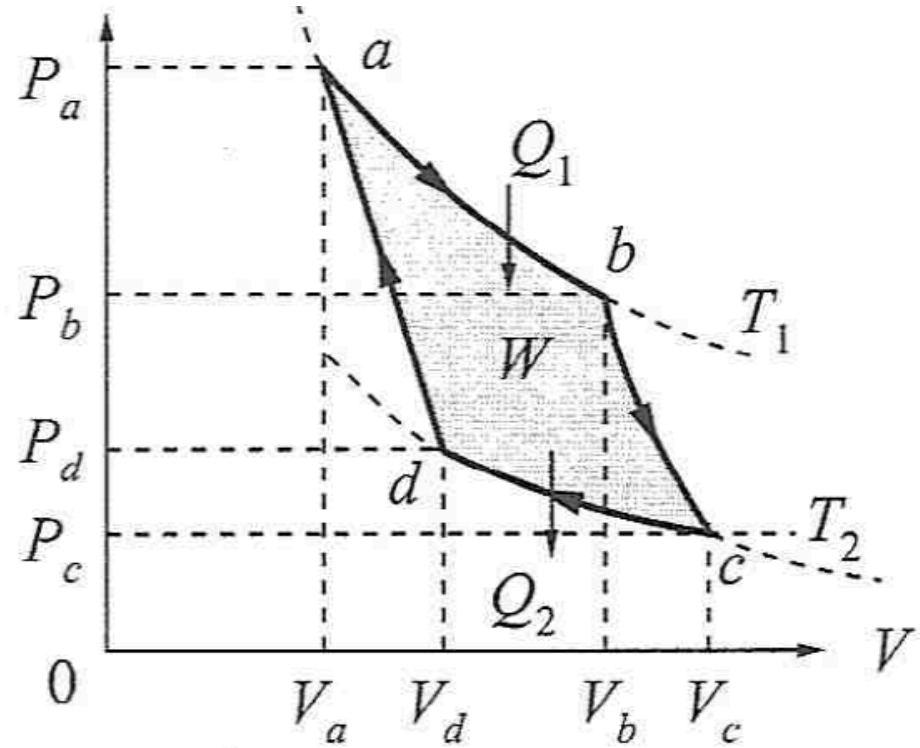
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

# Ciclo de Carnot



# Rendimento no Ciclo de Carnot

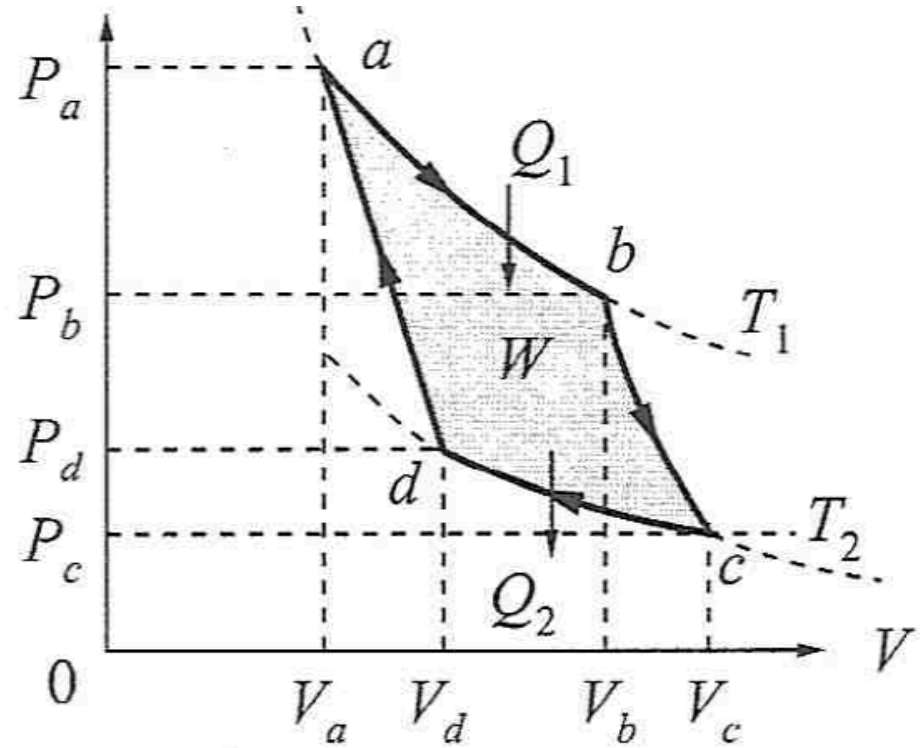
a → b (proc. isotérmico)



# Rendimento no Ciclo de Carnot

a → b (proc. isotérmico)

$$Q_1 = W_1 + \Delta U_1$$

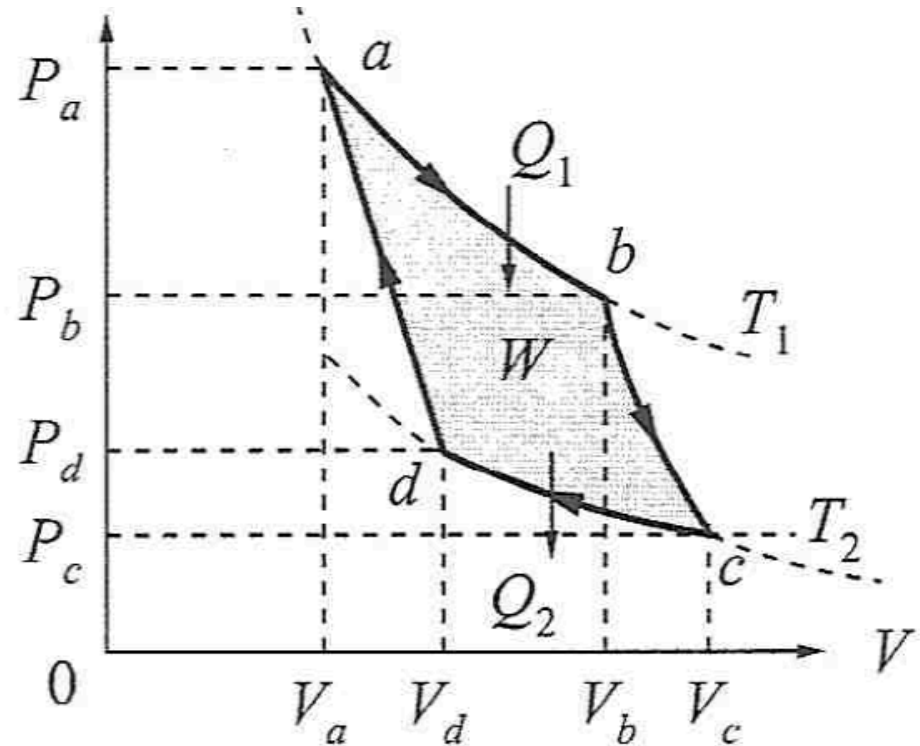


# Rendimento no Ciclo de Carnot

$a \rightarrow b$  (proc. isotérmico)

$$Q_1 = W_1 + \Delta U_1$$

$$T_1 = \text{const} \rightarrow \Delta U_1 = 0$$



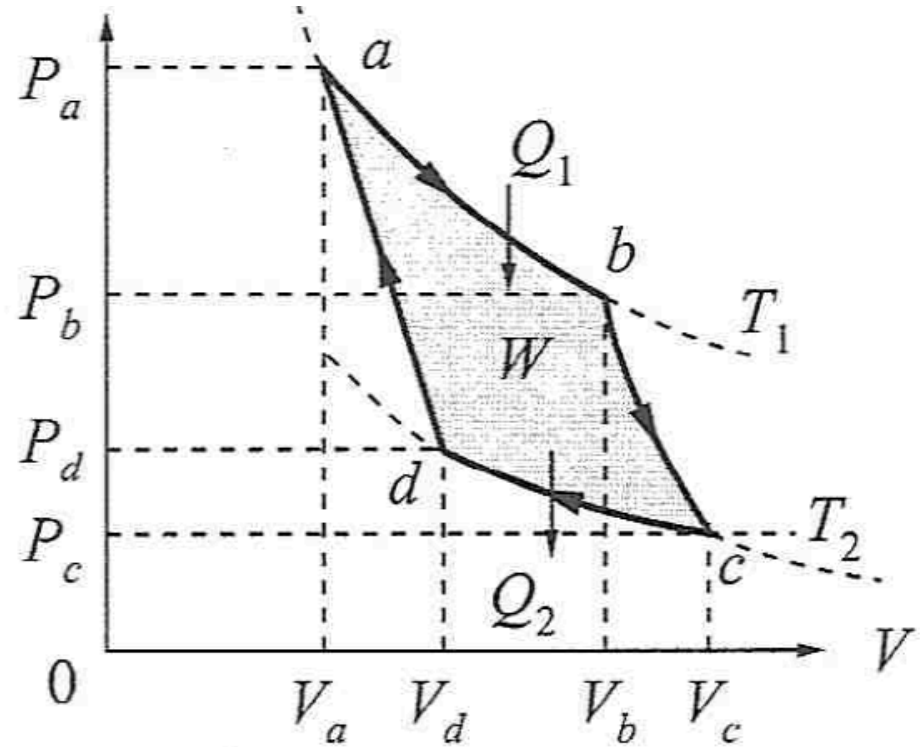
# Rendimento no Ciclo de Carnot

a → b (proc. isotérmico)

$$Q_1 = W_1 + \Delta U_1$$

$$T_1 = \text{const} \rightarrow \Delta U_1 = 0$$

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_a}^{V_b} p dV$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

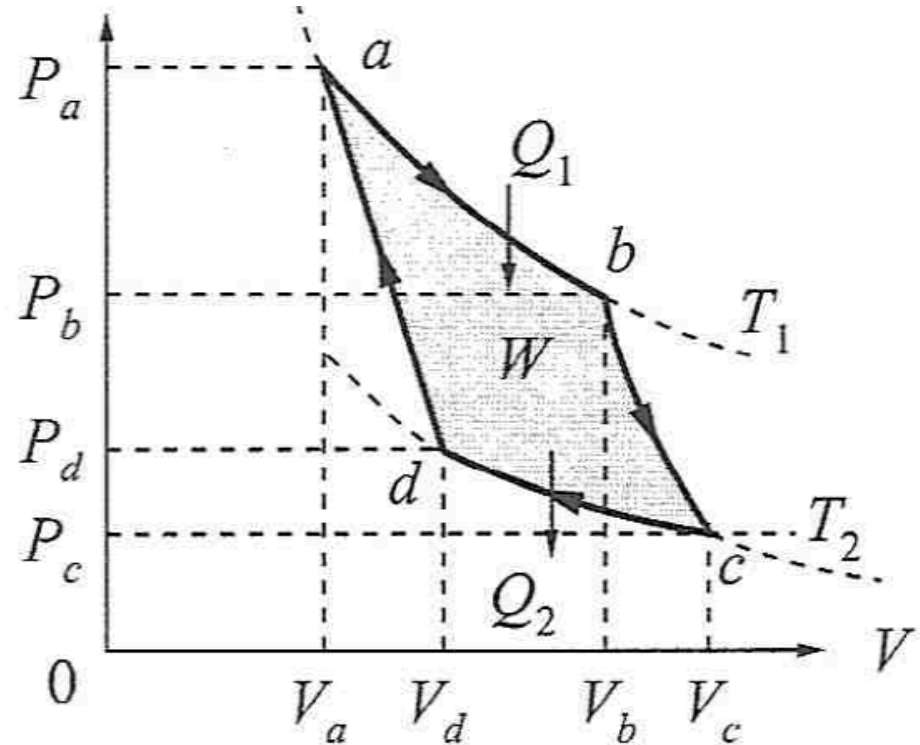
a → b (proc. isotérmico)

$$Q_1 = W_1 + \Delta U_1$$

$$T_1 = \text{const} \rightarrow \Delta U_1 = 0$$

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_a}^{V_b} p dV$$

$$= \int_{V_a}^{V_b} \frac{n R T_1}{V} dV$$





# Rendimento no Ciclo de Carnot

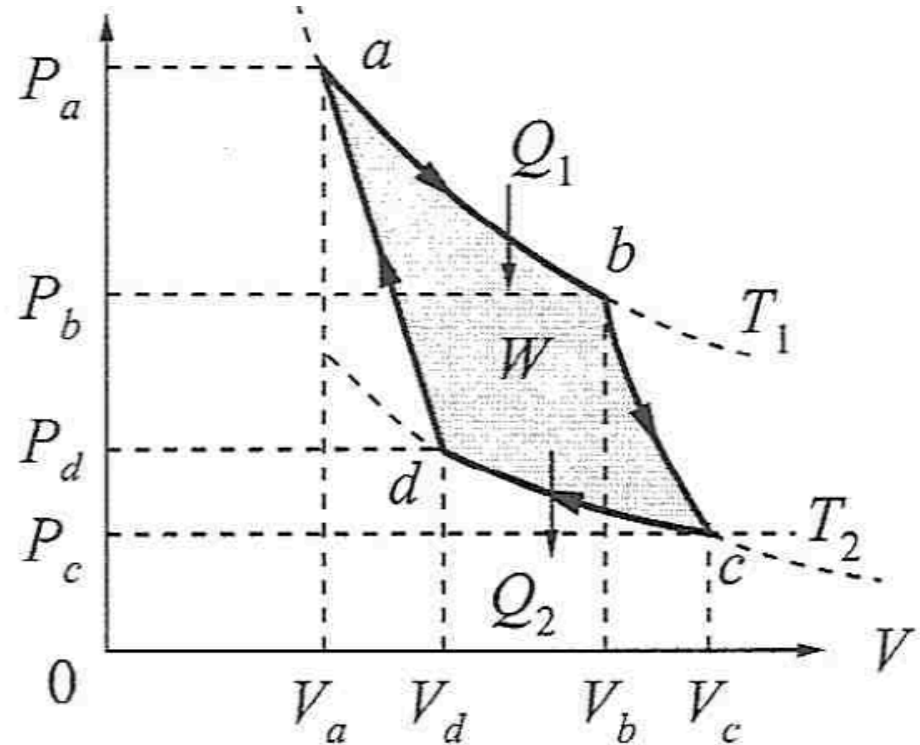
a → b (proc. isotérmico)

$$Q_1 = W_1 + \Delta U_1$$

$$T_1 = \text{const} \rightarrow \Delta U_1 = 0$$

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_a}^{V_b} p dV$$

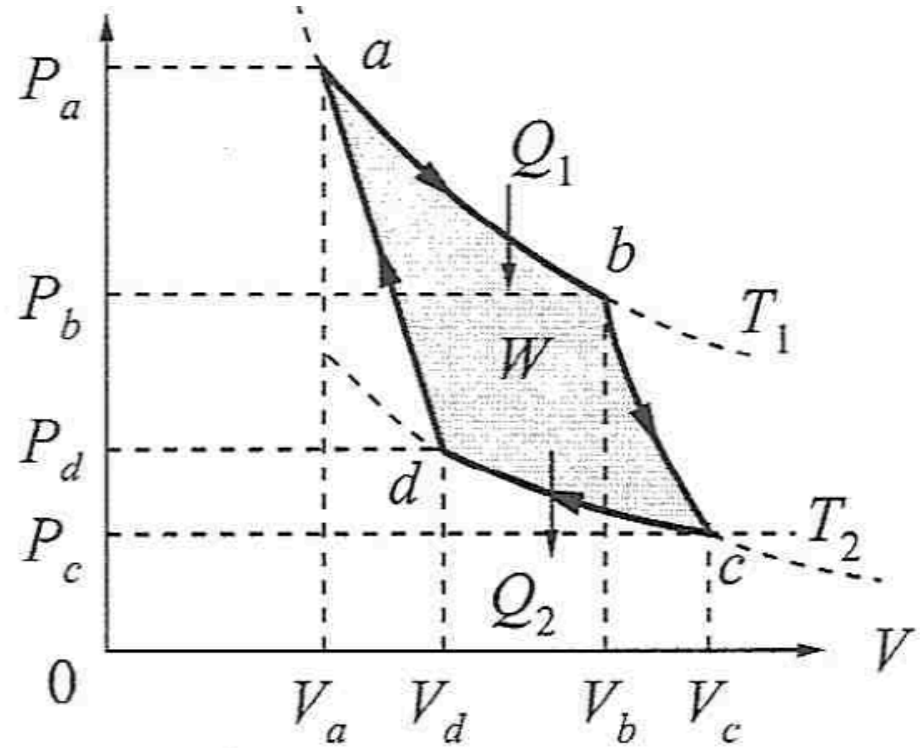
$$= \int_{V_a}^{V_b} \frac{n R T_1}{V} dV$$



$$Q_1 = n R T_1 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

# Rendimento no Ciclo de Carnot

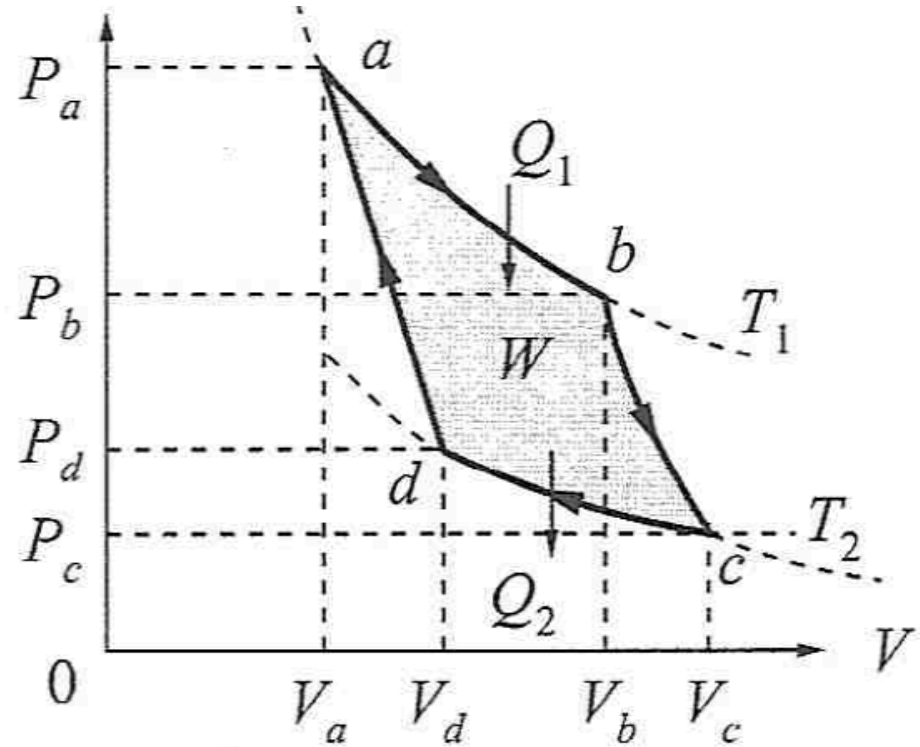
b → c (proc. adiabático)



# Rendimento no Ciclo de Carnot

b → c (proc. adiabático)

$$Q_{bc} = W_{bc} + \Delta U_{bc}$$

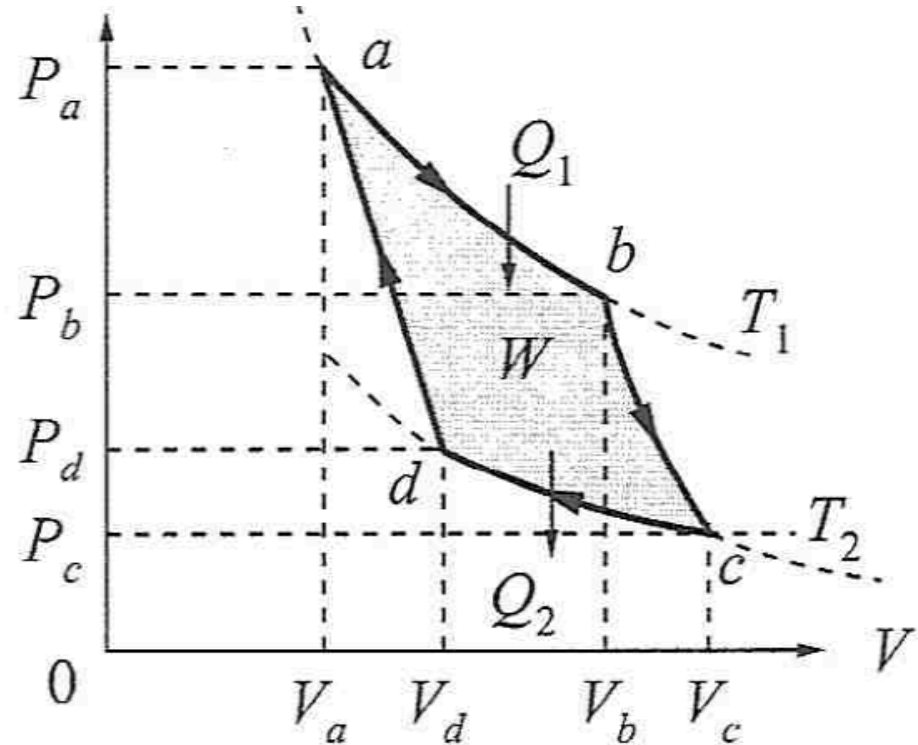


# Rendimento no Ciclo de Carnot

b → c (proc. adiabático)

$$Q_{bc} = W_{bc} + \Delta U_{bc}$$

$$Q_{bc} = 0 \rightarrow W_{bc} = -\Delta U_{bc}$$



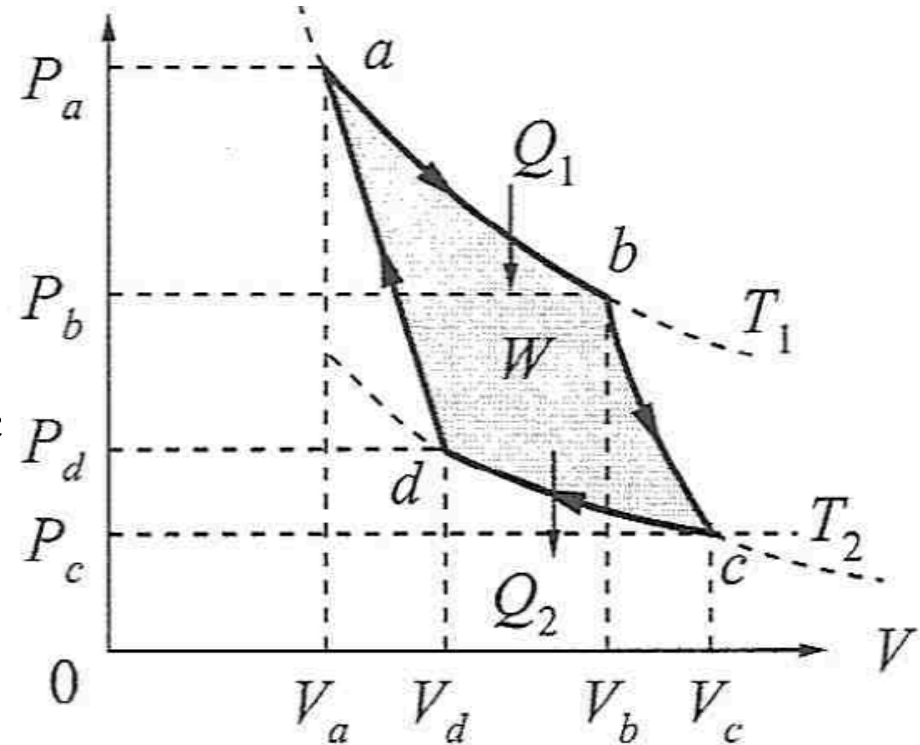
# Rendimento no Ciclo de Carnot

b → c (proc. adiabático)

$$Q_{bc} = W_{bc} + \Delta U_{bc}$$

$$Q_{bc} = 0 \rightarrow W_{bc} = -\Delta U_{bc}$$

$$W_{bc} = \int_{V_b}^{V_c} p dV$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

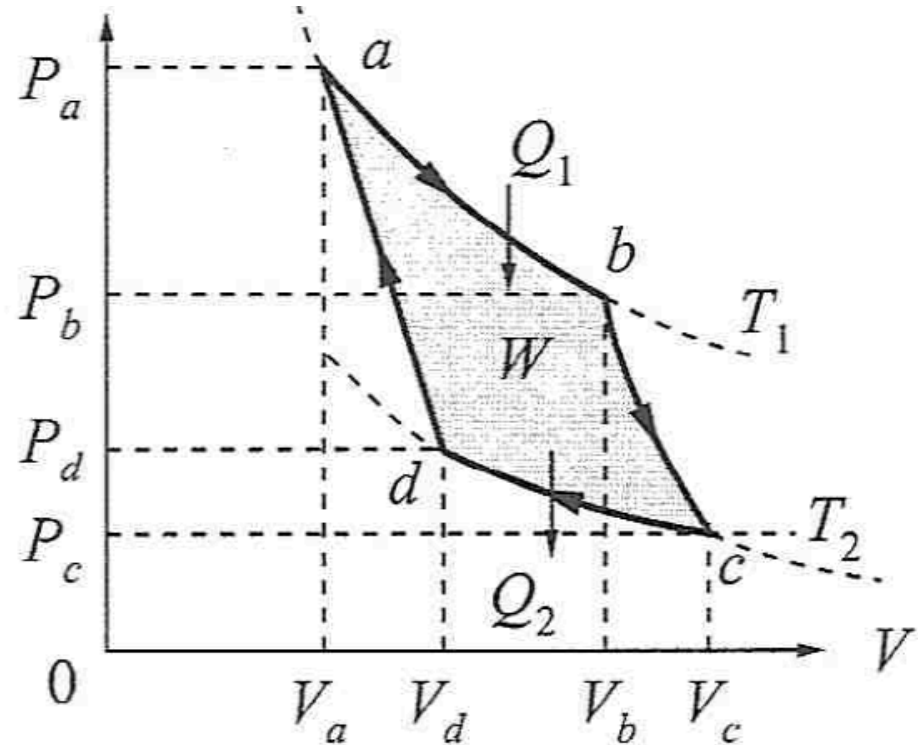
b → c (proc. adiabático)

$$Q_{bc} = W_{bc} + \Delta U_{bc}$$

$$Q_{bc} = 0 \rightarrow W_{bc} = -\Delta U_{bc}$$

$$W_{bc} = \int_{V_b}^{V_c} p dV$$

$$p = \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma}$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

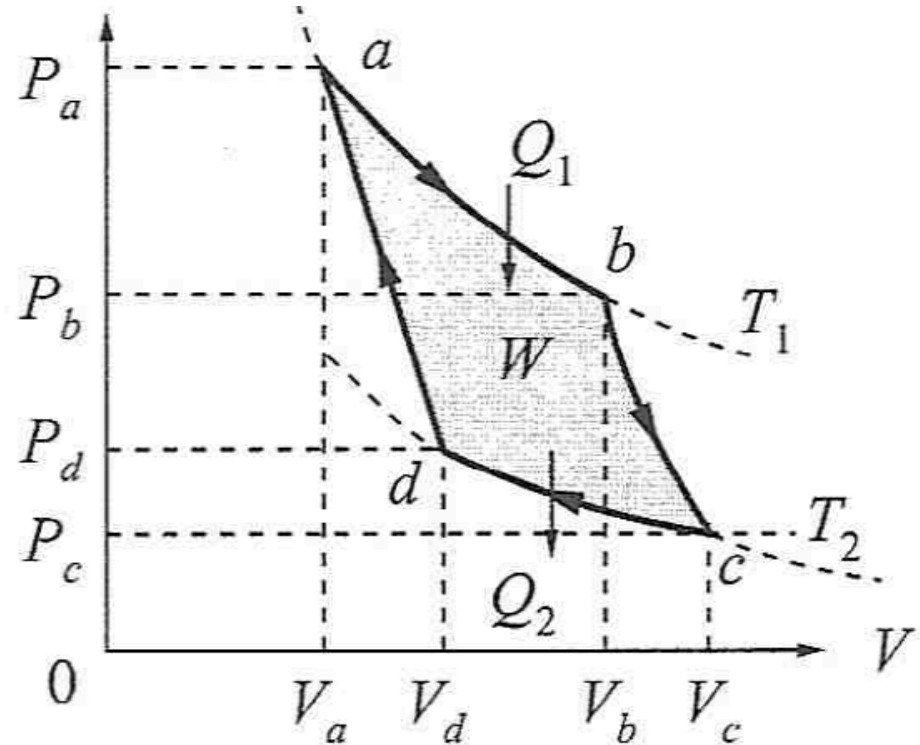
b → c (proc. adiabático)

$$Q_{bc} = W_{bc} + \Delta U_{bc}$$

$$Q_{bc} = 0 \rightarrow W_{bc} = -\Delta U_{bc}$$

$$W_{bc} = \int_{V_b}^{V_c} p dV$$

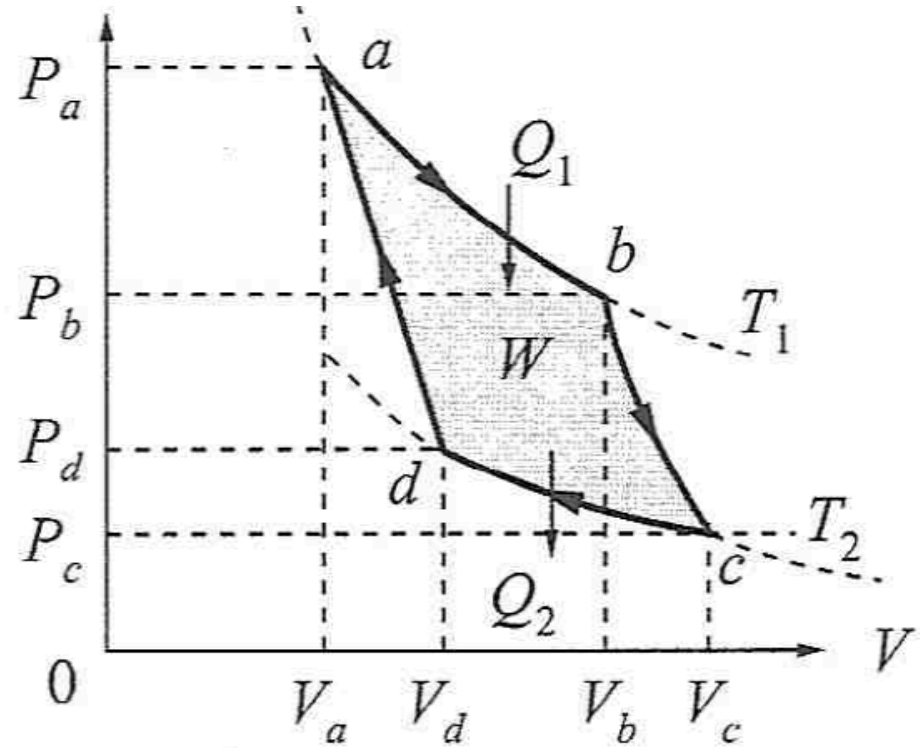
$$p = \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma}$$



$$W_{bc} = \int_{V_b}^{V_c} \frac{p_b V_b^\gamma}{V^\gamma} dV$$

# Rendimento no Ciclo de Carnot

$c \rightarrow d$  (proc. isotérmico)

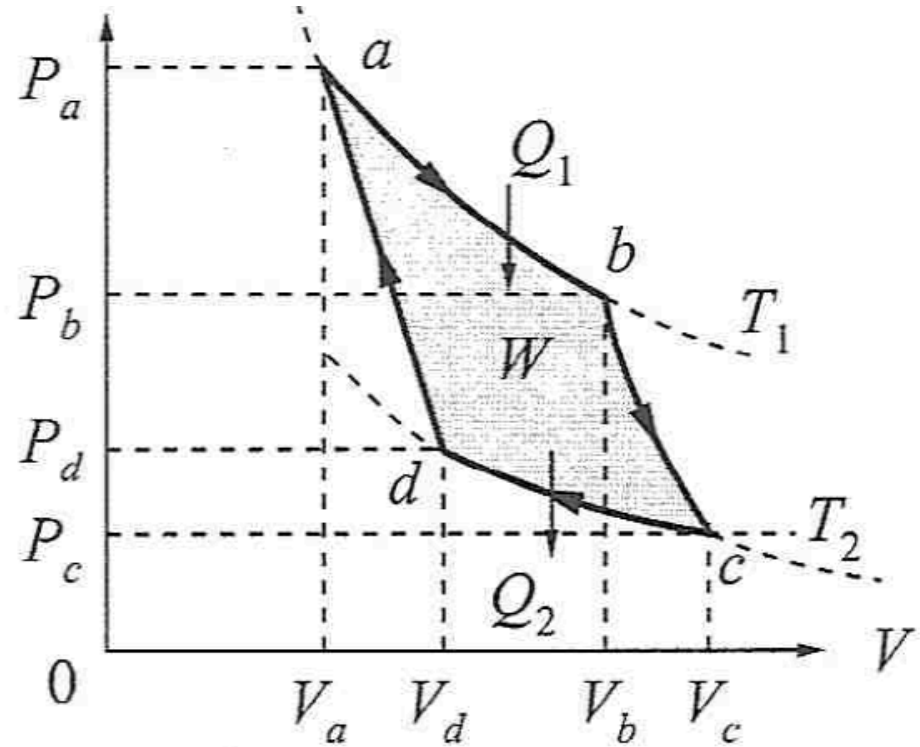




# Rendimento no Ciclo de Carnot

$c \rightarrow d$  (proc. isotérmico)

$$Q_2 = W_2 + \Delta U_2$$

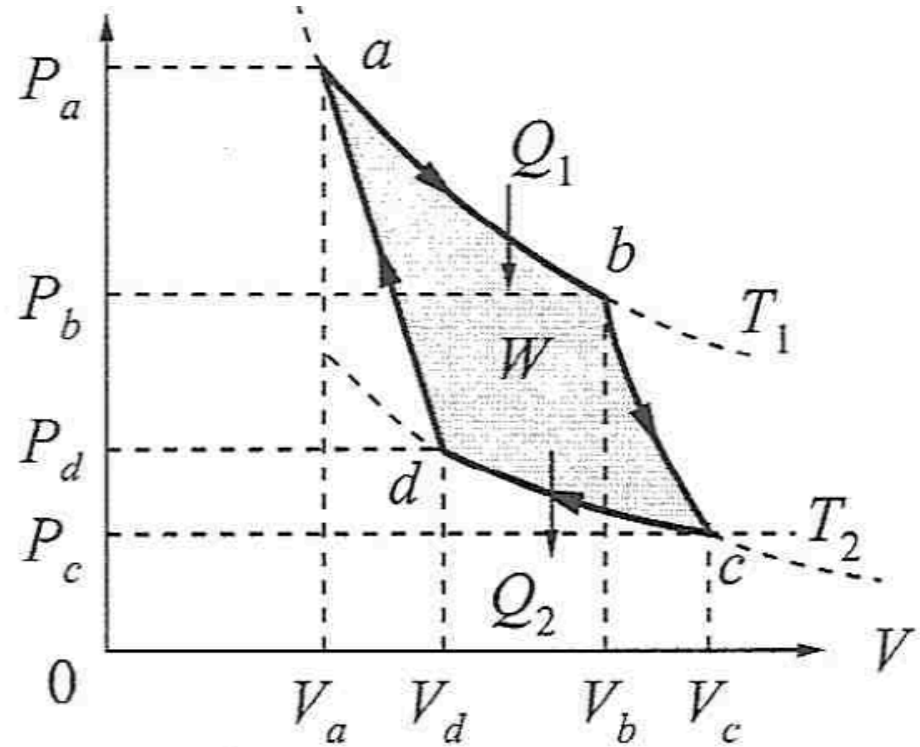


# Rendimento no Ciclo de Carnot

$c \rightarrow d$  (proc. isotérmico)

$$Q_2 = W_2 + \Delta U_2$$

$$T_2 = \text{const} \rightarrow \Delta U_2 = 0$$



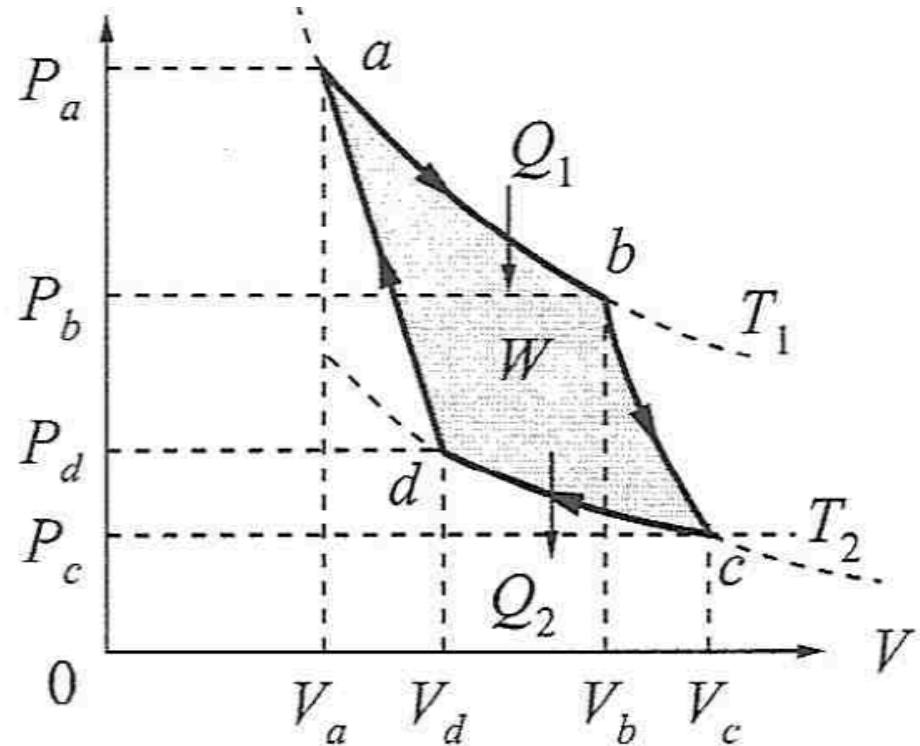
# Rendimento no Ciclo de Carnot

$c \rightarrow d$  (proc. isotérmico)

$$Q_2 = W_2 + \Delta U_2$$

$$T_2 = \text{const} \rightarrow \Delta U_2 = 0$$

$$Q_2 = W_2 = \int_{V_c}^{V_d} p dV$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

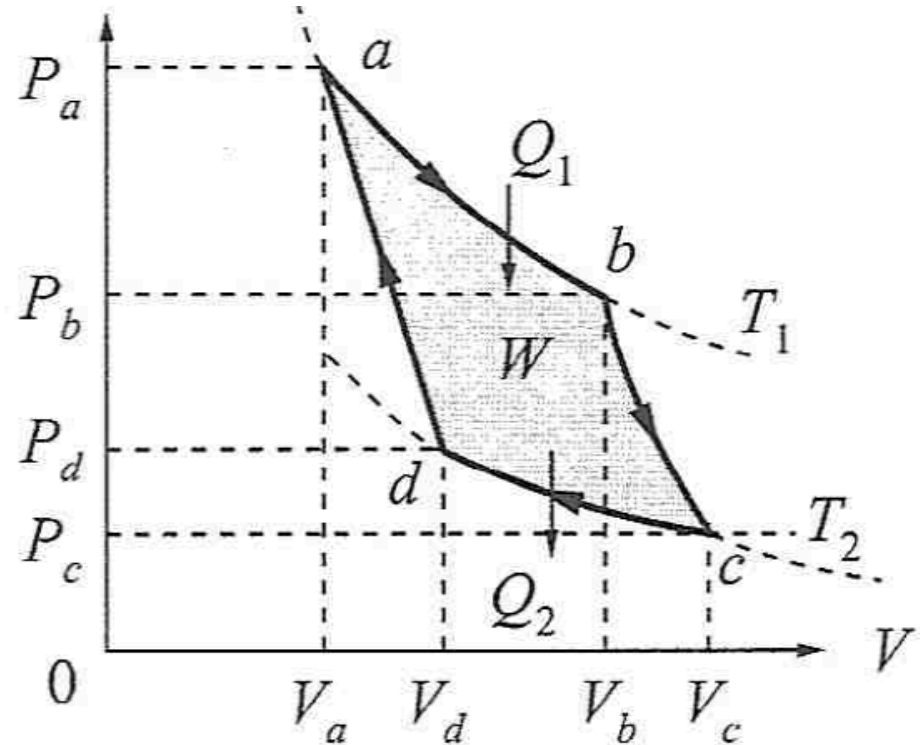
$c \rightarrow d$  (proc. isotérmico)

$$Q_2 = W_2 + \Delta U_2$$

$$T_2 = \text{const} \rightarrow \Delta U_2 = 0$$

$$Q_2 = W_2 = \int_{V_c}^{V_d} p dV$$

$$= \int_{V_c}^{V_d} \frac{n R T_2}{V} dV$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

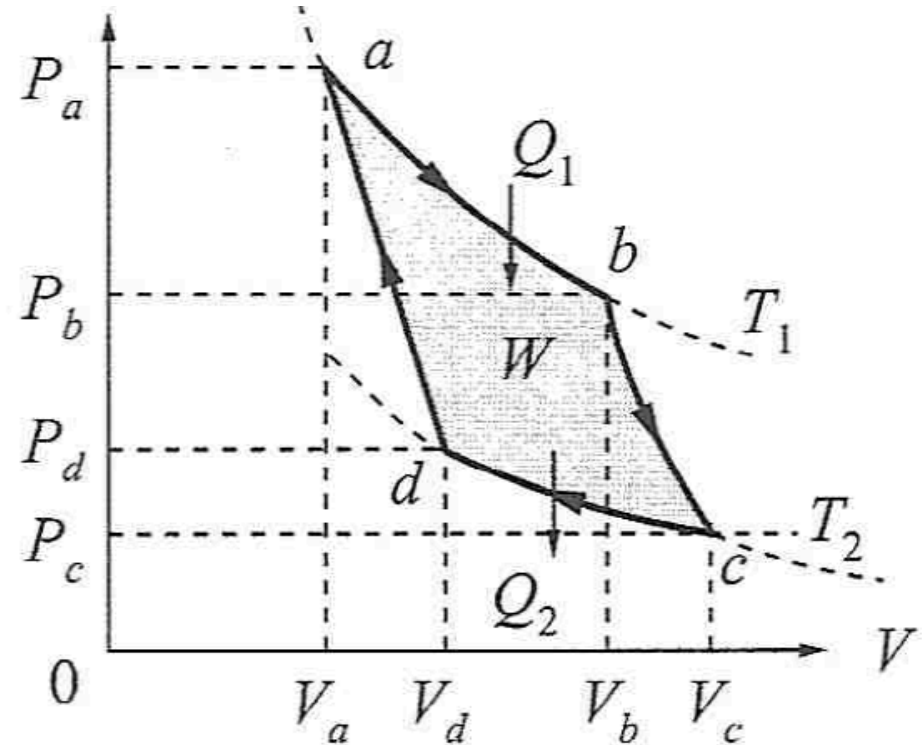
$c \rightarrow d$  (proc. isotérmico)

$$Q_2 = W_2 + \Delta U_2$$

$$T_2 = \text{const} \rightarrow \Delta U_2 = 0$$

$$Q_2 = W_2 = \int_{V_c}^{V_d} p dV$$

$$= \int_{V_c}^{V_d} \frac{n R T_2}{V} dV$$



$$Q_2 = n R T_2 \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Em módulo:

$$Q_2 = n R T_2 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

# Gás ideal num processo adiabático

# Gás ideal num processo adiabático

$$p V^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \textit{constante}$$



# Gás ideal num processo adiabático

$$p V^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \textit{constante}$$

$$p V = n R T$$

# Gás ideal num processo adiabático

$$p V^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \textit{constante}$$

$$p V = n R T \quad \longrightarrow \quad p = \frac{n R T}{V}$$

# Gás ideal num processo adiabático

$$p V^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \textit{constante}$$

$$p V = n R T \quad \longrightarrow \quad p = \frac{n R T}{V}$$

$$\frac{n R T}{V} V^\gamma = \textit{constante}$$

# Gás ideal num processo adiabático

$$p V^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \textit{constante}$$

$$p V = n R T \quad \longrightarrow \quad p = \frac{n R T}{V}$$

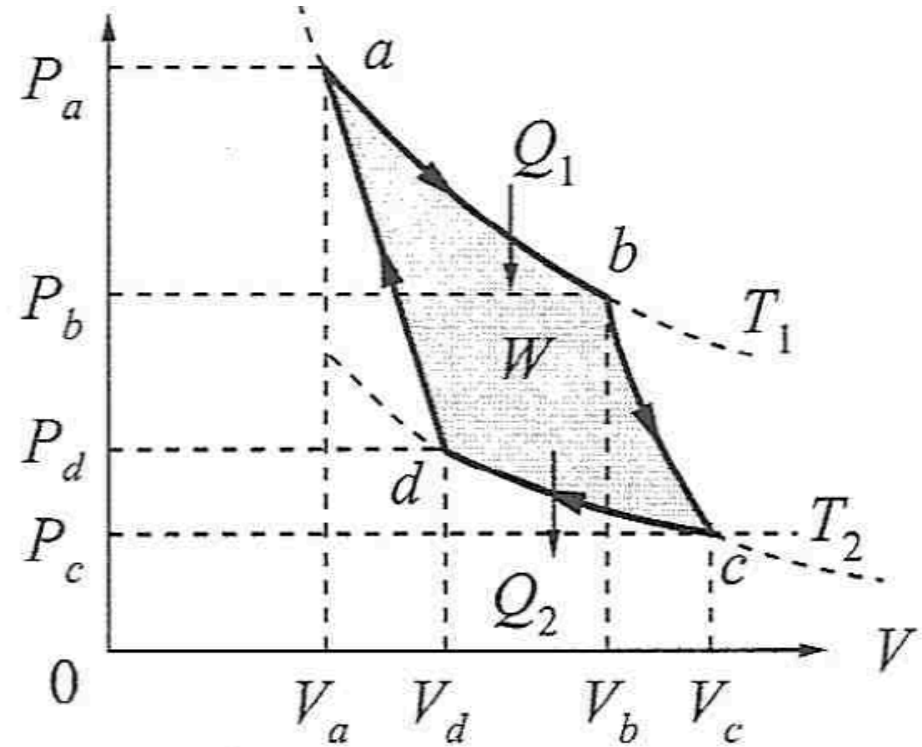
$$\frac{n R T}{V} V^\gamma = \textit{constante}$$

$$T V^{\gamma-1} = \textit{constante}$$

# Rendimento no Ciclo de Carnot

b → c (proc. adiabático)

d → a (proc. adiabático)



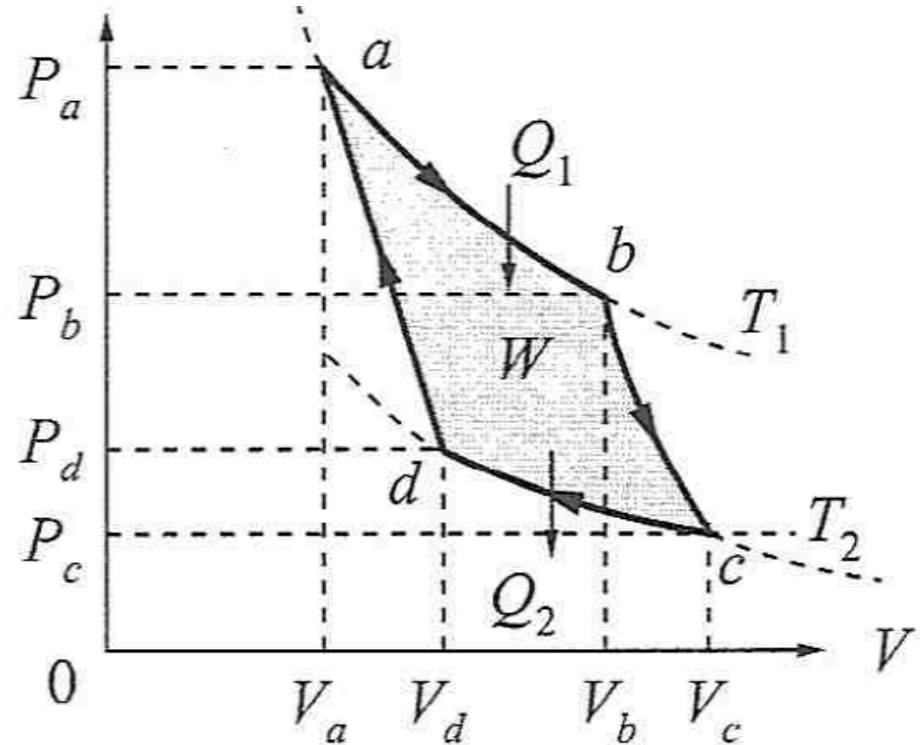
# Rendimento no Ciclo de Carnot

b → c (proc. adiabático)

d → a (proc. adiabático)

$$V_b^{\gamma-1} T_1 = V_c^{\gamma-1} T_2$$

$$V_a^{\gamma-1} T_1 = V_d^{\gamma-1} T_2$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

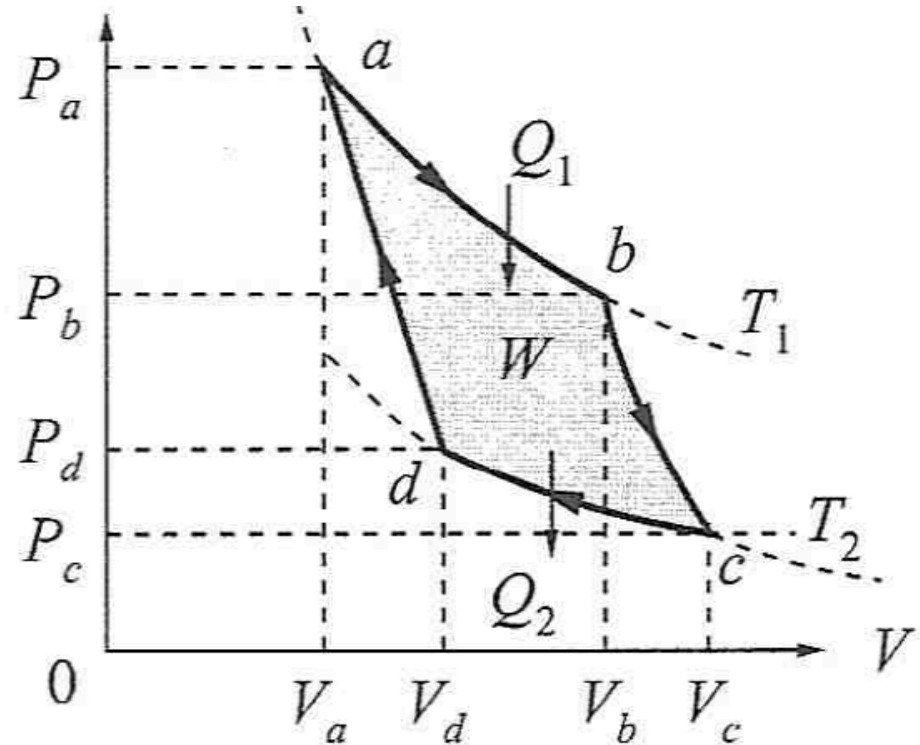
b → c (proc. adiabático)

d → a (proc. adiabático)

$$V_b^{\gamma-1} T_1 = V_c^{\gamma-1} T_2$$

$$V_a^{\gamma-1} T_1 = V_d^{\gamma-1} T_2$$

$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$



# Rendimento no Ciclo de Carnot

b → c (proc. adiabático)

d → a (proc. adiabático)

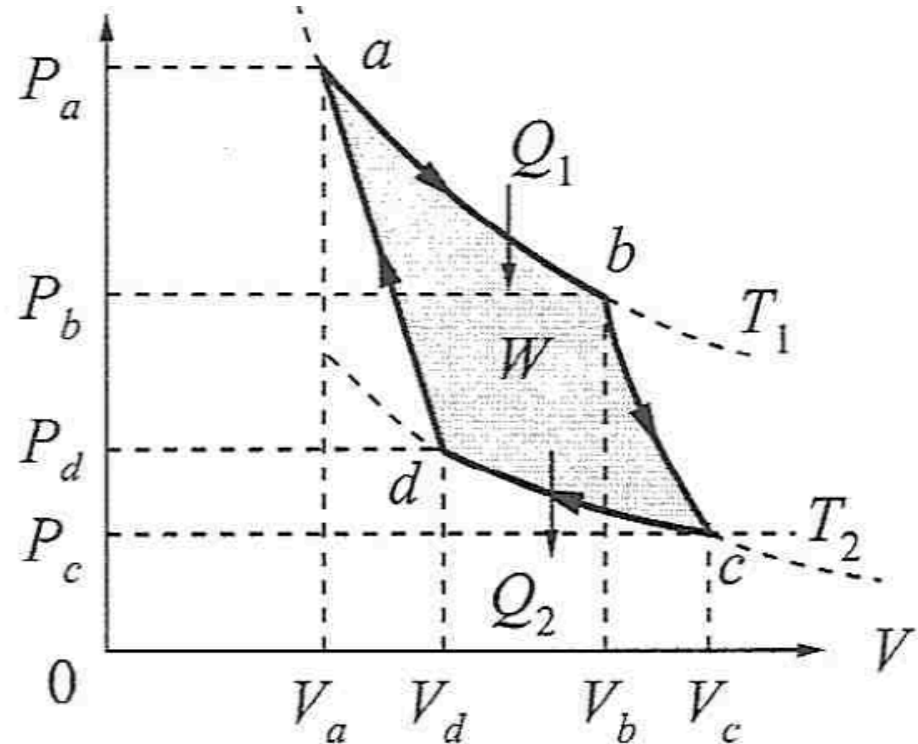
$$V_b^{\gamma-1} T_1 = V_c^{\gamma-1} T_2$$

$$V_a^{\gamma-1} T_1 = V_d^{\gamma-1} T_2$$

$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$



$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$





$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$



$$\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$



$$\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$



$$\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



$$Q_2 = n R T_2 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$Q_1 = n R T_1 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$



$$\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



$$Q_2 = n R T_2 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$Q_1 = n R T_1 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$



$$\ln \frac{V_b}{V_a} = \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



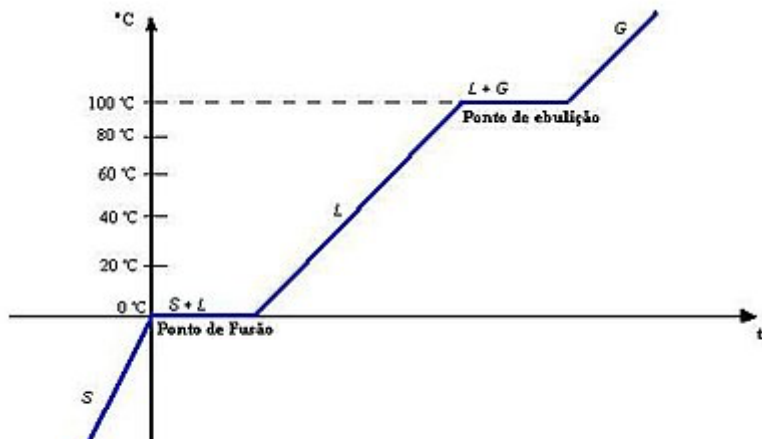
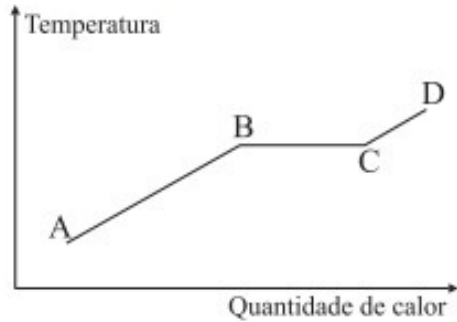
$$Q_2 = n R T_2 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$Q_1 = n R T_1 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

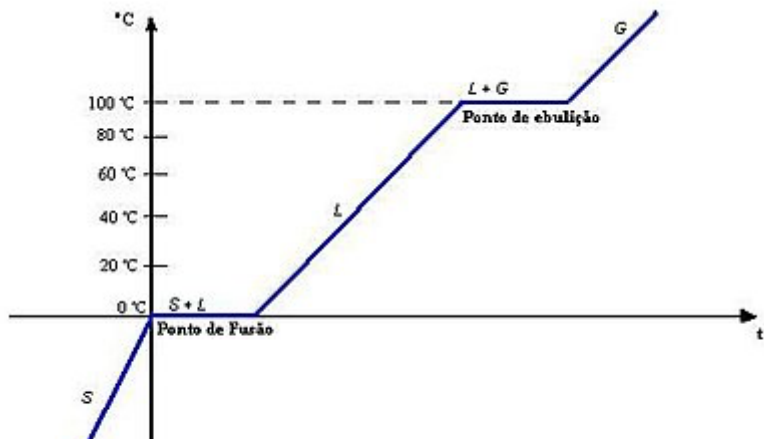
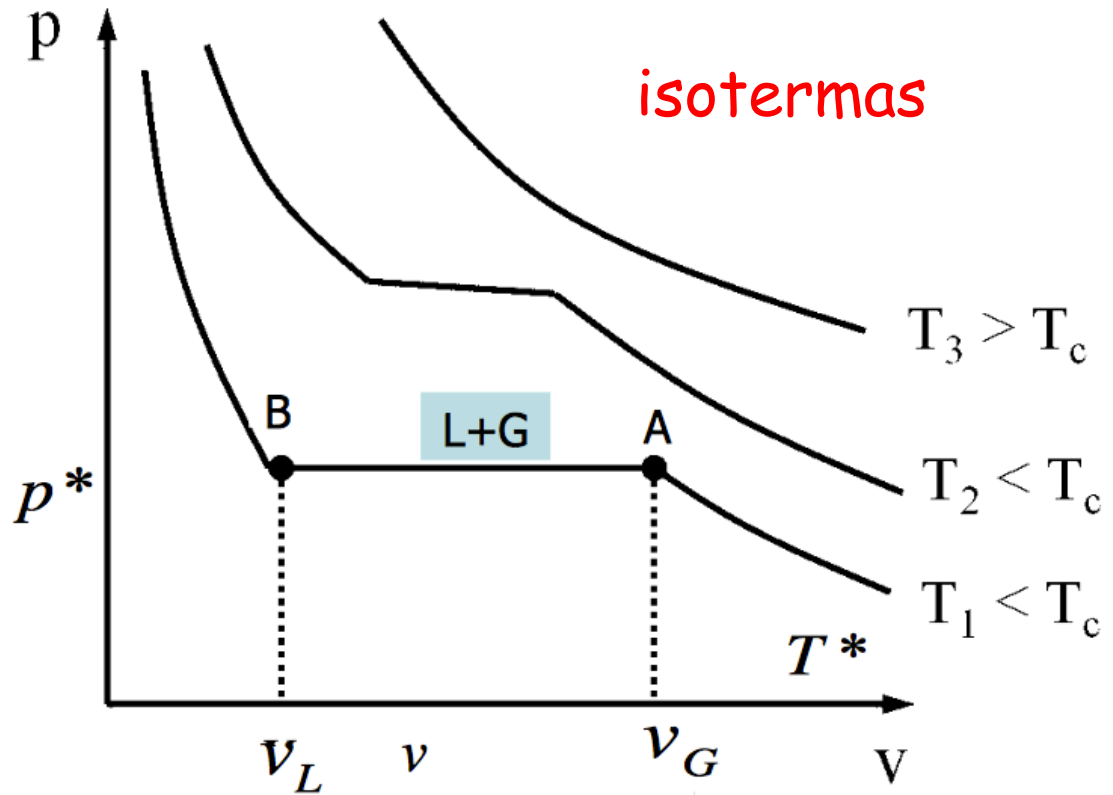
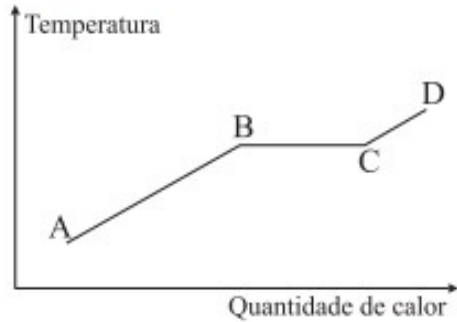
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# Ciclo de Carnot com mudança de fase



# Ciclo de Carnot com mudança de fase

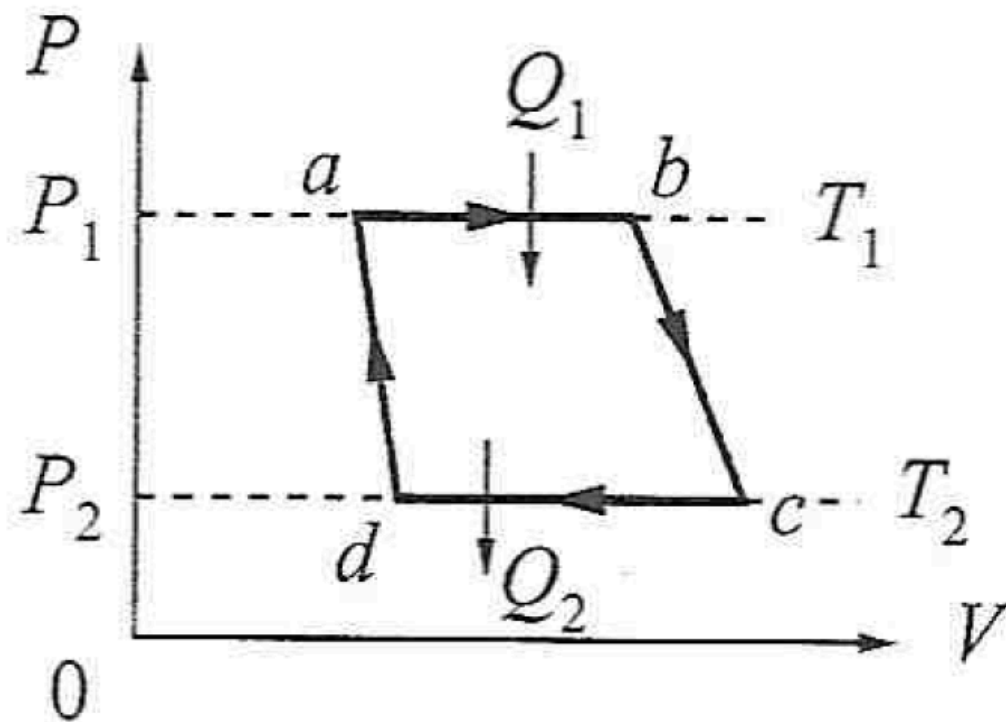




# Ciclo de Carnot com mudança de fase

Líquido para gás (vaporização):  
pressão e temperatura constantes

Gás para líquido (liquefação):  
pressão e temperatura constantes



# Teorema de Clausius

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Voltamos para a convenção normal de sinais:  $Q_2 \rightarrow -Q_2$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Voltamos para a convenção normal de sinais:  $Q_2 \rightarrow -Q_2$

$$-\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

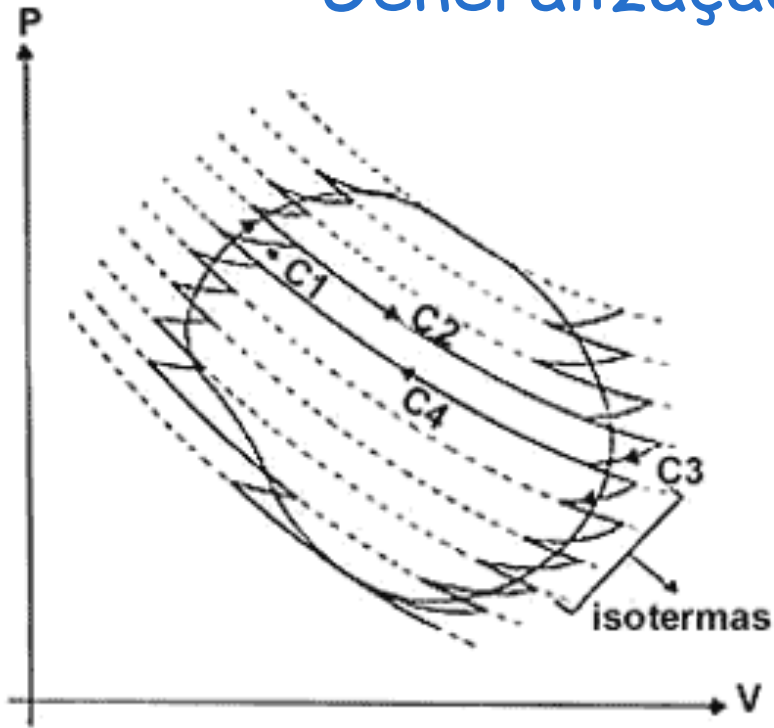
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Voltamos para a convenção normal de sinais:  $Q_2 \rightarrow -Q_2$

$$-\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

# Generalização do. Ciclo de Carnot



$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Num ciclo de processos reversíveis vale:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Teorema  
de Clausius



# Primeira aparição da entropia

do grego: transformação

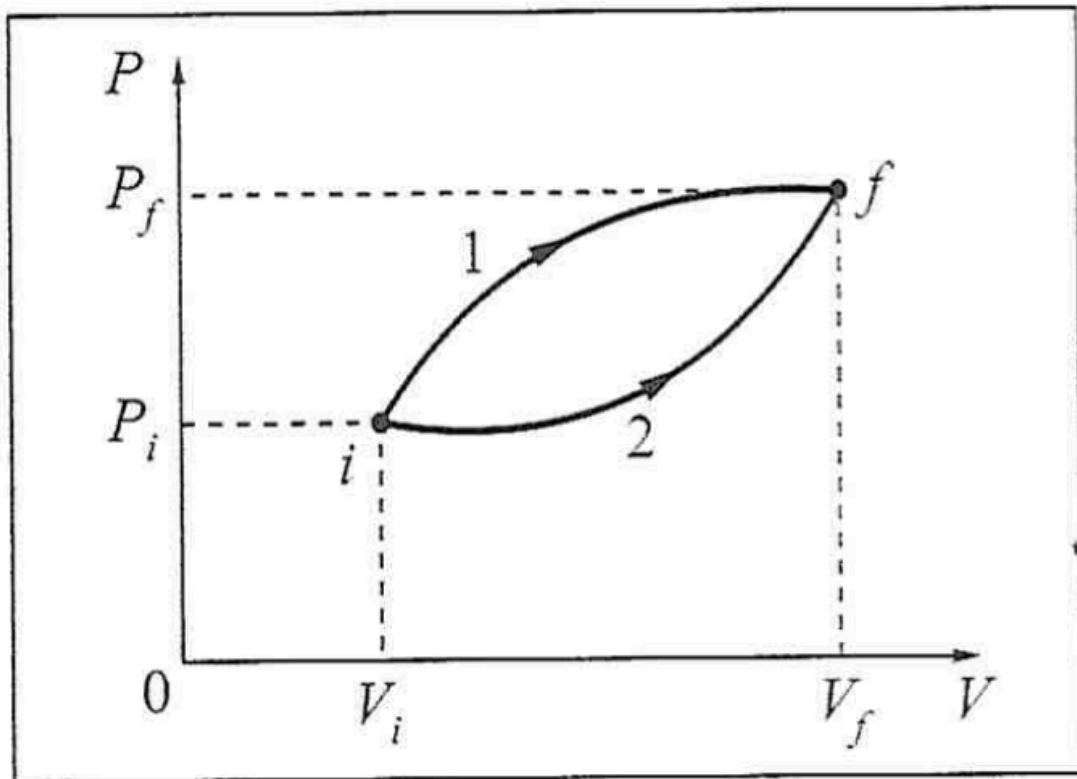


Figura 10.17 — Caminhos reversíveis

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

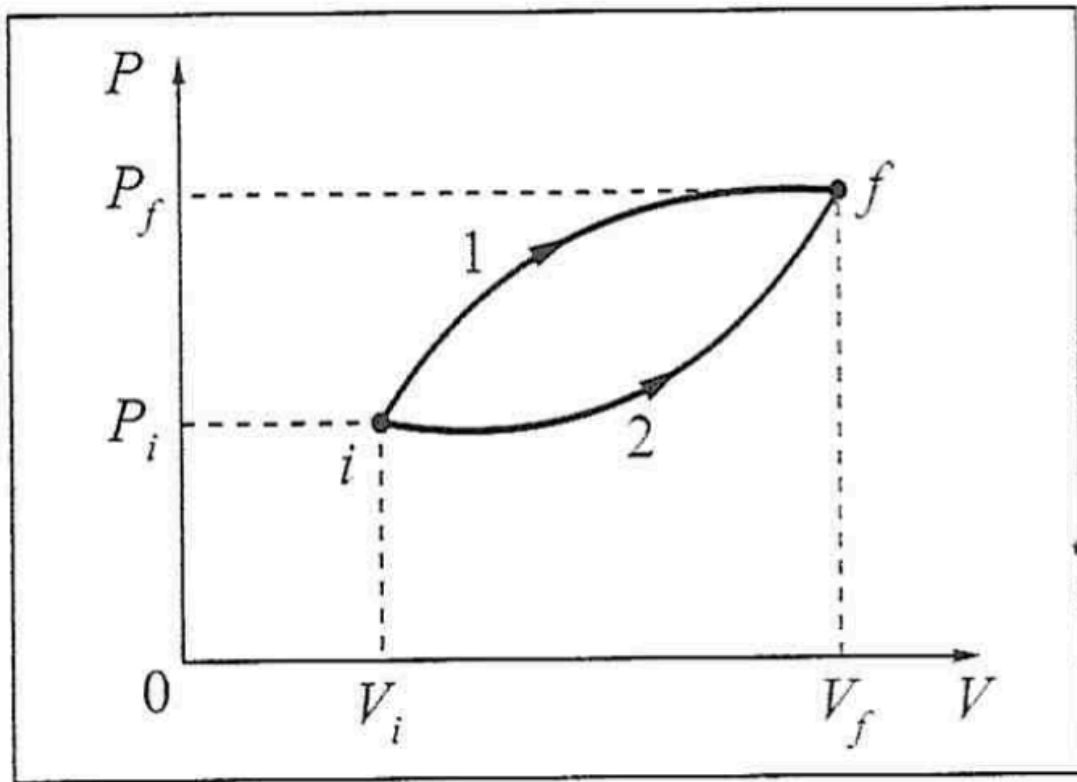


Figura 10.17 — Caminhos reversíveis

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$$(1) \int_i^f \frac{d'Q_R}{T} + (2) \int_f^i \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

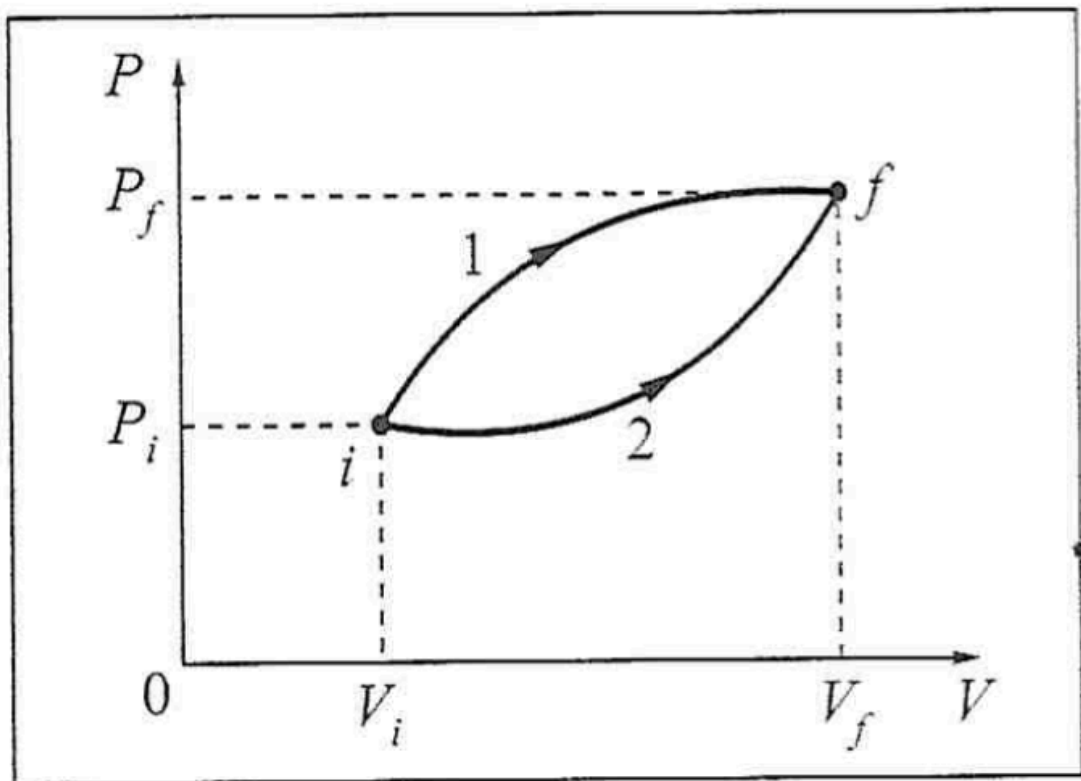


Figura 10.17 — Caminhos reversíveis

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{(1) i}^f \frac{d'Q_R}{T} + \int_{(2) f}^i \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

$$\int_{(2) f}^i \frac{d'Q_R}{T} = - \int_{(2) i}^f \frac{d'Q_R}{T}$$

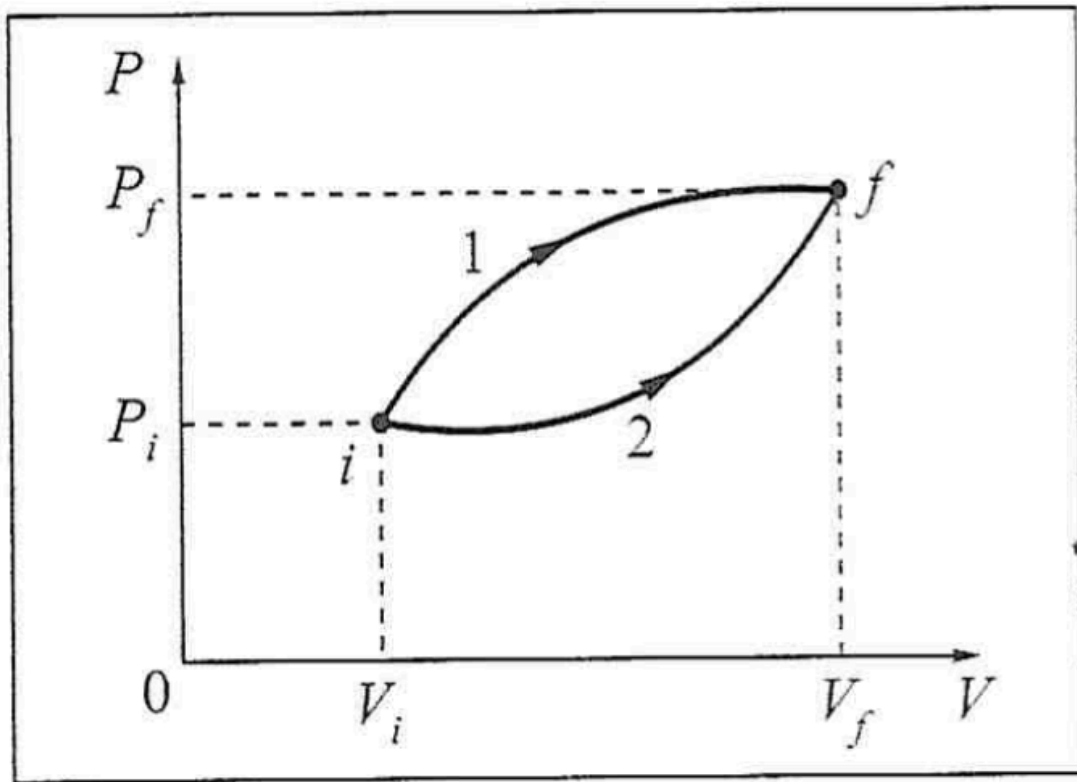


Figura 10.17 — Caminhos reversíveis

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{(1) i}^f \frac{d'Q_R}{T} + \int_{(2) f}^i \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

$$\int_{(2) f}^i \frac{d'Q_R}{T} = - \int_{(2) i}^f \frac{d'Q_R}{T}$$

$$\int_{(1) i}^f \frac{d'Q_R}{T} = \int_{(2) i}^f \frac{d'Q_R}{T}$$

Não depende  
do caminho !

Nova variável de estado

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

$S$  = entropia

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

# Casos Particulares

Transformação adiabática reversível:

$$dQ = 0 \rightarrow dS = 0$$

Transformação isentrópica

# Exercícios do Capítulo 9



## 2ª Lei: "não tem almoço grátis"

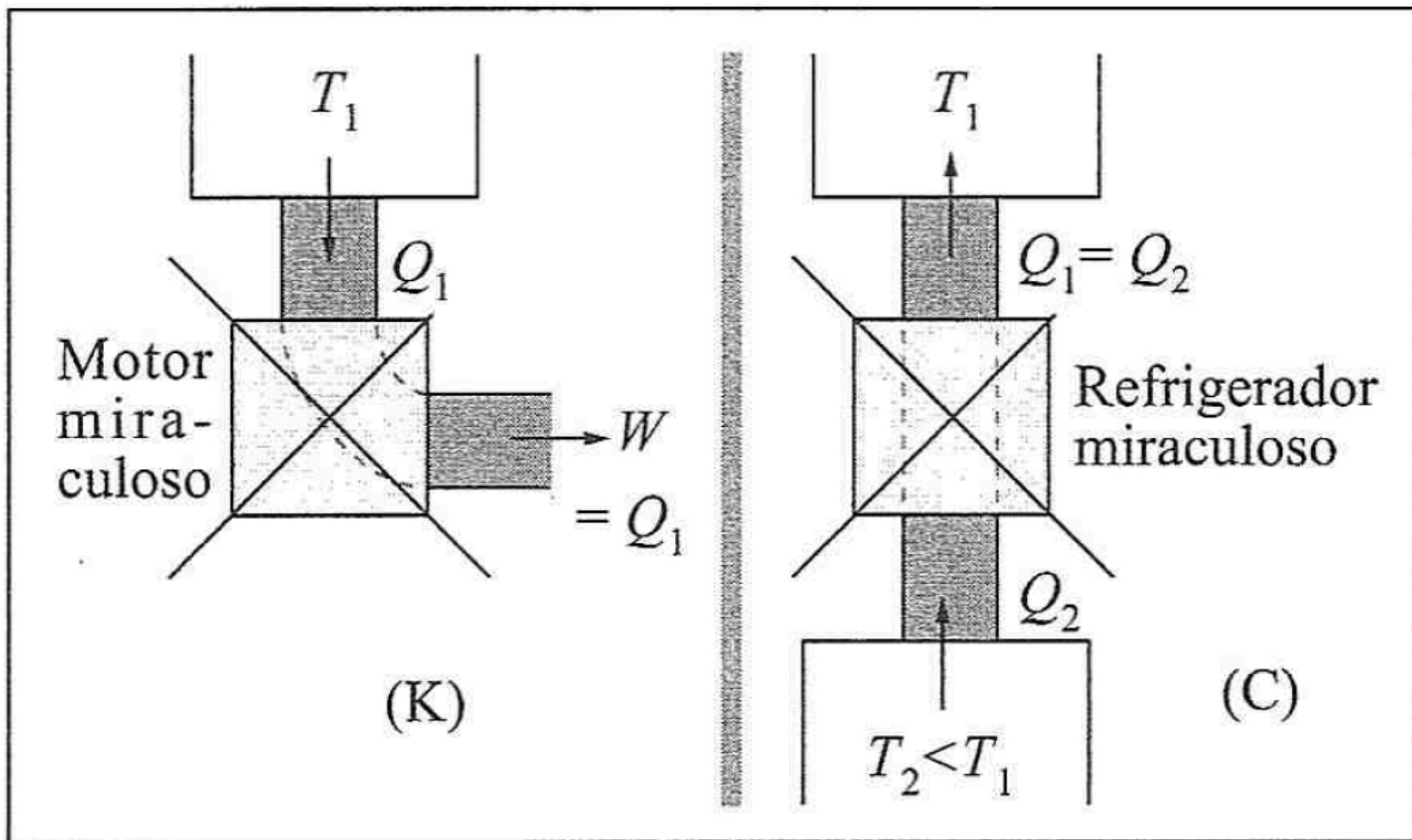


Figura 10.5 — Motor e refrigerador miraculosos

# Fim



**Exemplo:** Suponhamos que a caldeira de uma máquina a vapor esteja a  $180^{\circ}\text{C}$  ( $T_1 \approx 453\text{ K}$ ) e que o vapor escape diretamente na atmosfera, conforme acontece numa locomotiva a vapor. Isto significa que a pressão de vapor  $P_2$  na Fig. 10.13 é igual à pressão atmosférica, à qual a temperatura de ebulição da água é de  $100^{\circ}\text{C}$ , de modo que  $T_2 \approx 373\text{ K}$ . Pela (10.5.13), o rendimento máximo ideal seria

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \approx \frac{80}{453} \approx 0,18$$

ou seja, de cada 100 calorias geradas na caldeira, somente 18 *no máximo* estariam produzindo trabalho útil. Na prática, o rendimento atingido seria pouco mais da metade deste valor.

A vantagem do condensador numa máquina a vapor é não somente evitar que o vapor se perca na atmosfera, permitindo reciclá-lo em circuito fechado, mas também permitir que ele seja resfriado (por exemplo, por água corrente, numa serpentina) a uma temperatura  $T_2$  próxima da temperatura ambiente,  $T_2 \sim 300\text{ K}$ . Isto aumenta o rendimento ideal, no exemplo acima, para

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \approx \frac{153}{453} \approx 0,33$$

ou seja, permite quase duplicá-lo.



OH, JEFF...  
I LOVE  
YOU, TOO...  
BUT...

# Motor térmico: máquina a vapor

$$W = Q_1 - Q_2$$

