

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

O teorema de Clausius

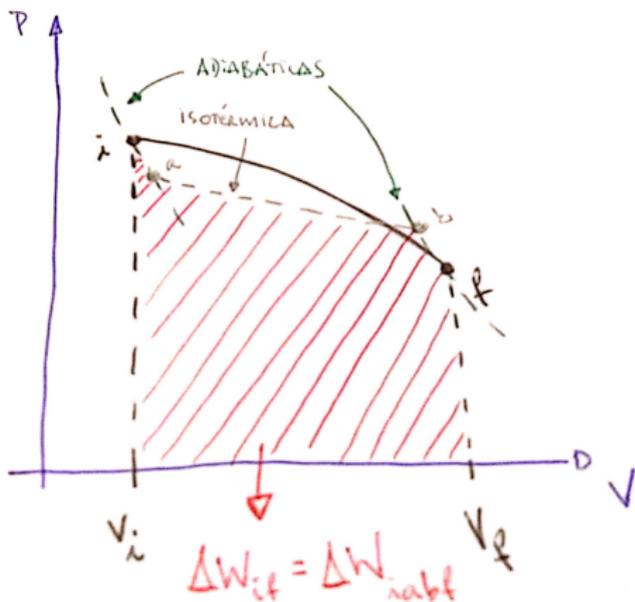
- Máquina térmica executa um ciclo entre dois reservatórios

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

- Vamos agora tratar sempre Q como a quantidade de calor fornecido ao sistema. Assim, na expressão anterior podemos fazer $Q_2 \rightarrow -Q_2$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \underbrace{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}}_{\text{num ciclo de Carnot reversível}} \equiv \sum \frac{Q}{T} = 0$$

- Vamos considerar somente um trecho do caminho C . Pelos pontos i e f consideramos que passam duas curvas que representam processos adiabáticos. A curva $a \rightarrow b$ representa um processo isotérmico. Isso tudo é tal que a área abaixo do caminho C é igual a área abaixo do caminho $iabf$.



- Sendo assim, o trabalho feito ao longo dos dois caminhos é o mesmo

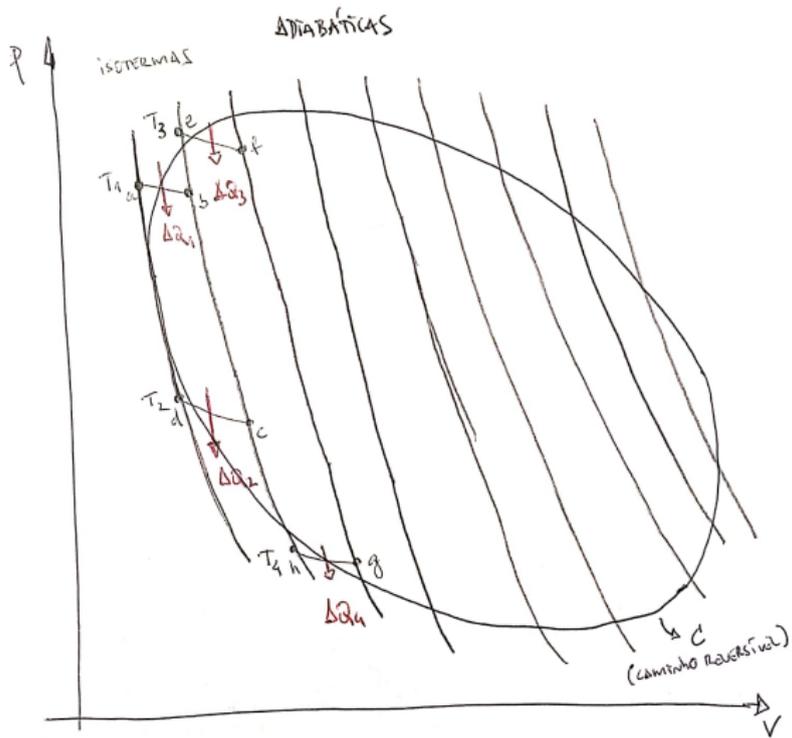
$$\Delta W_{if} = \Delta W_{iabf}$$

- Como a variação de energia interna, $\Delta U = U_f - U_i$, é a mesma ao longo dos dois caminhos (porque só depende dos pontos i e f), temos que $\Delta Q_{if} = \Delta U + \Delta W_{if}$ e $\Delta Q_{iabf} = \Delta U + \Delta W_{iabf}$. Logo $\Delta Q_{if} = \Delta Q_{iabf}$
- Como nos trechos adiabáticos $i \rightarrow a$ e $b \rightarrow f$ não há transferência de calor, $\Delta Q_{ia} = \Delta Q_{bf} = 0$. Portanto,

$$\Delta Q_{ab} = \Delta Q_{if}$$

Calor transferido em if é o mesmo que em ab .

- Portanto, dado um processo reversível em que a temperatura pode mudar de uma maneira qualquer, sempre é possível encontrar um caminho reversível entre os mesmos dois estados que consistem em uma adiabática, seguida de uma isoterma, seguida de outra adiabática, de tal forma que o calor transferido durante a porção isoterma é o mesmo que o transferido durante o processo original.



- Vamos considerar dois processos isotérmicos: ab à temperatura T_1 em que se absorve o calor ΔQ_1 e cd à temperatura T_2 em que se fornece o calor ΔQ_2 . Como esses dois processos são limitados pelas mesmas duas adiabáticas, temos um ciclo de Carnot operando entre $abcd$. Por isso, podemos escrever

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

- Para as isotermas ef e gh também temos duas adiabáticas e um ciclo de Carnot. Logo

$$\frac{\Delta Q_3}{T_3} + \frac{\Delta Q_4}{T_4} = 0$$

- Se continuarmos fazendo isso para todo par de isotermas limitadas por duas adiabáticas e somarmos todas as equações teremos

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_3} + \frac{\Delta Q_4}{T_4} + \dots = \sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

- Agora vamos imaginar o ciclo dividido em um número muito grande de adiabáticas. Se conectarmos essas adiabáticas por pequenas isotermas como descrito, poderemos nos aproximar do caminho C original. Quando os processos isotérmicos se tornam infinitesimais ($\Delta Q \rightarrow dQ$) a razão dQ/T para uma isoterma entre duas adiabáticas fica igual a razão dQ/T de um trecho infinitesimal do ciclo original limitado pelas mesmas duas adiabáticas. Neste limite podemos dizer que para qualquer processo (ciclo) reversível

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0 \quad (C \text{ reversível})$$

Esse é o teorema de Clausius.

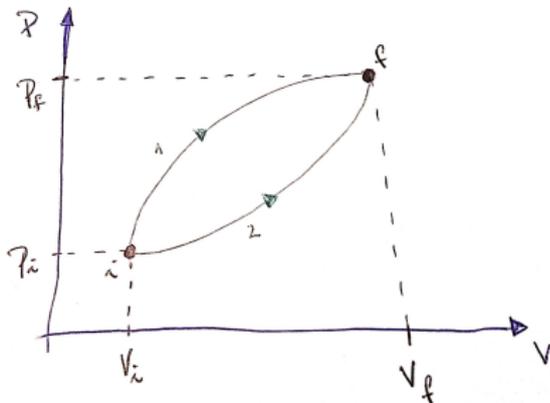
- Para um caminho C irreversível teremos

$$\oint_C \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (C \text{ irreversível})$$

Essa é a desigualdade de Clausius.

Entropia: Processos reversíveis

- Teorema de Clausius \Rightarrow Nova função de estado associada a um estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema \rightarrow **ENTROPIA!**
 - 1a lei da Termodinâmica $\Rightarrow U =$ função de estado
 - 2a lei da Termodinâmica \Rightarrow Entropia = função de estado
- $\delta Q_R =$ trocas de calor infinitésimas ao longo dos caminhos 1 e 2 (caminhos quaisquer). Ambos caminhos reversíveis.



Digitalizado com CamScanner

- Do teorema de Clausius

$$\int_{i,(1)}^f \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{f,(2)}^i \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Ciclo reversível: indo por 1 e voltando por 2.

- Entretanto

$$\int_{f,(2)}^i \frac{\delta Q_R}{T} = - \int_{i,(2)}^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

ou seja,

$$\int_{i,(1)}^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{i,(2)}^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

As integrais têm o mesmo valor para todos os caminhos reversíveis que ligam estados de equilíbrio termodinâmico i e f .

- Analogia com a energia potencial da mecânica e com a energia interna:

⇒ **Função de estado do sistema definida a menos de uma constante arbitrária**

- Integral só depende dos extremos i e f . Escolhendo um estado inicial padrão ⇒ Função de estado depende somente de f (estado de equilíbrio termodinâmico do sistema para o qual queremos calcular o valor da função). **Mudar i equivale a adicionar uma constante aos valores da função.**

- Assim

$$\int_i^f \frac{\bar{d}Q_R}{T} = S_f - S_i$$

S = entropia.

- Para um fluido homogêneo: $S = S(P, V)$; $S = S(P, T)$; $S = S(V, T)$
- Se $\Delta S = S_f - S_i$ for infinitesimal

$$dS = \frac{\bar{d}Q_R}{T}$$

Casos particulares:

- (I) Transformação adiabática reversível

$$\bar{d}Q_R = 0 \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = 0$$

Entropia não muda numa transformação adiabática reversível
= Transformação isentrópica.

- (II) Variação da entropia numa transição de fases
⇒ Transição de fase (por exemplo vaporização): Temperatura constante, pressão constante → Até que toda massa m da substância tenha vaporizado.
- Se T é a temperatura de transição (ponto de ebulição) à pressão considerada, a transição será feita como um processo isotérmico reversível = Calor transferido por um reservatório térmico à temperatura T :

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f \bar{d}Q_R = \frac{\Delta Q_R}{T}$$

- Calor latente ℓ = quantidade de calor por unidade de massa necessária para efetuar a transição.

$$m \Rightarrow \Delta Q_R = m\ell \Rightarrow \Delta S = \frac{m\ell}{T}$$

- (III) Fluido incompressível, sem dilatação
 - Fluido incompressível = Volume constante
 - Temperatura varia de T_1 a T_2 .
 - $\Delta S = ?$
- Capacidade térmica $C = \text{cte} \Rightarrow V = \text{cte}, P = \text{cte}$ para $T \in [T_i, T_f] \Rightarrow dQ_R = C dT$.
- Processo reversível: Variações infinitesimais de temperatura.

$$\Delta S = S_f - S_i = C \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

ou, nesse caso

$$S = C \ln T + \text{constante}$$

- (IV) Entropia de um gás ideal: Entropia molar = Entropia / mol = s
- Da 1a lei para um fluido sob ação de uma transformação reversível

$$\bar{d}Q_R = dU + P dV$$

mas

$$dS = \frac{\bar{d}Q_R}{T}$$

Assim

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

para qualquer fluido.

- Para um mol de gás ideal

$$dU = c_v(T) dT$$

c_v = capacidade térmica molar a volume constante.

- Da equação de estado do gás ideal (1 mol):

$$P V = R T \Rightarrow P = \frac{R T}{V}$$
$$\frac{P dV}{T} = \frac{R dV}{V}$$
$$P dV + V dP = R dT$$

- Mostre que para a entropia molar de um gás ideal é dada por
 - $s(V, T) = c_v \ln T + R \ln V + \text{constante}$ ($c_v = \text{cte}$)
 - $s(P, T) = c_p \ln T - R \ln P + \text{constante}$ ($c_p = \text{cte}$)
 - $s(P, V) = c_v \ln (p v^\gamma) + \text{constante}$ (Processo isentrópico)

Variação da entropia em processos irreversíveis

- Para calcular a $S_f - S_i$ é preciso imaginar um processo reversível que leve de i a $f \Rightarrow dQ_R =$ Troca de calor num processo reversível à temperatura T .
- ΔS do sistema para um processo reversível é igual a ΔS do sistema para um processo irreversível?
- (i) Expansão livre:
 - $V_i \rightarrow V_f (> V_i)$
 - $\Delta W = 0$ (trabalho externo)
 - $\Delta Q = 0$ (recipiente de paredes adiabáticas)
 - $\Rightarrow \Delta U = 0$
- Infinitesimal
 - $dQ = 0$
 - $dW = 0$ (irreversível)
 - $dU = -dW + dQ = 0$
 - mas $P dV > 0 \Rightarrow dW_R = P dV$

- $\Delta S = S_f - S_i = ? \Rightarrow$ Devemos imaginar uma expansão reversível de V_i a V_f na qual $\Delta U = U_f - U_i = 0$.
- Para um gás ideal isto equivale a $\Delta T = 0 \Rightarrow$ expansão isotérmica reversível

$$\Delta S(T, V) = S_f - S_i = NR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

- Note que
 - $dQ_R = TdS > 0$ (expansão isotérmica reversível)
 - $dQ = 0$ (expansão livre)

- (ii) Condução de calor: Dois corpos com temperaturas $T_1 > T_2$, colocados em contato térmico dentro de um recipiente de paredes adiabáticas. Calor flui de 1 para 2 irreversivelmente.

→Variação infinitesimal:

- $-\delta Q_R$ = Quantidade de calor removida reversivelmente do reservatório à T_1 .
- δQ_R = Quantidade de calor transferido reversivelmente para o reservatório à T_2 .
- $\Rightarrow dS = -\frac{\delta Q_R}{T_1} + \frac{\delta Q_R}{T_2} = \delta Q_R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$
- Dois corpos de mesma massa e mesmo calor específico c

$$T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

- Então $T_1 \xrightarrow{\text{baixa}} T_f$ e $T_2 \xrightarrow{\text{eleva}} T_f$ por um processo reversível.

- Como $dQ_R = mcdT$:

$$\begin{aligned}\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_R}{T} \\ &= mc \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + mc \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ &= mc \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \right] \\ &= mc \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) \\ &= 2mc \ln \left(\frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \right)\end{aligned}$$

- Logo

$$\Delta S = 2mc \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right]$$