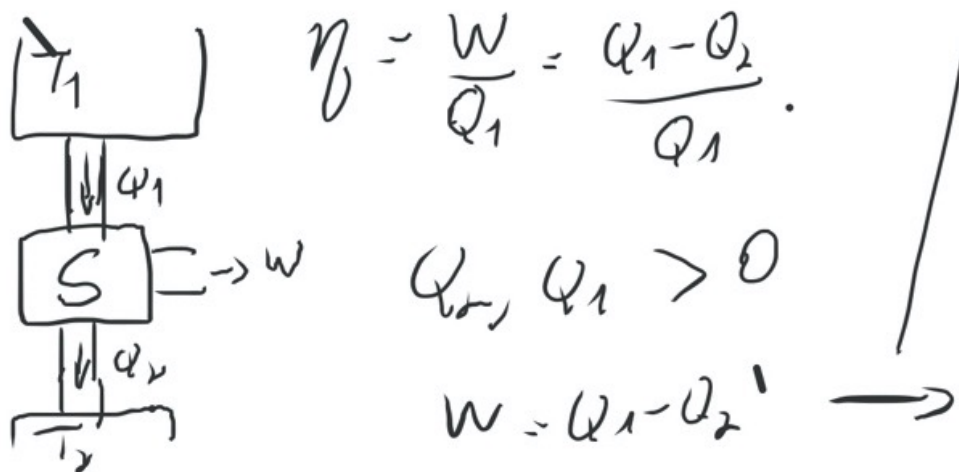


# Teorema de Clausius



# Máquina de Carnot

$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

↳ reversível

# Mudar a nomenclatura

$Q_i \rightarrow$  entra no sistema  $\rightarrow Q > 0$

$Q_s \rightarrow$  sai do sistema  $\rightarrow Q < 0$

$$Q_1 > 0, Q_2 < 0$$

$$W = Q_1 + Q_2$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

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

Ciclo de Carnot:

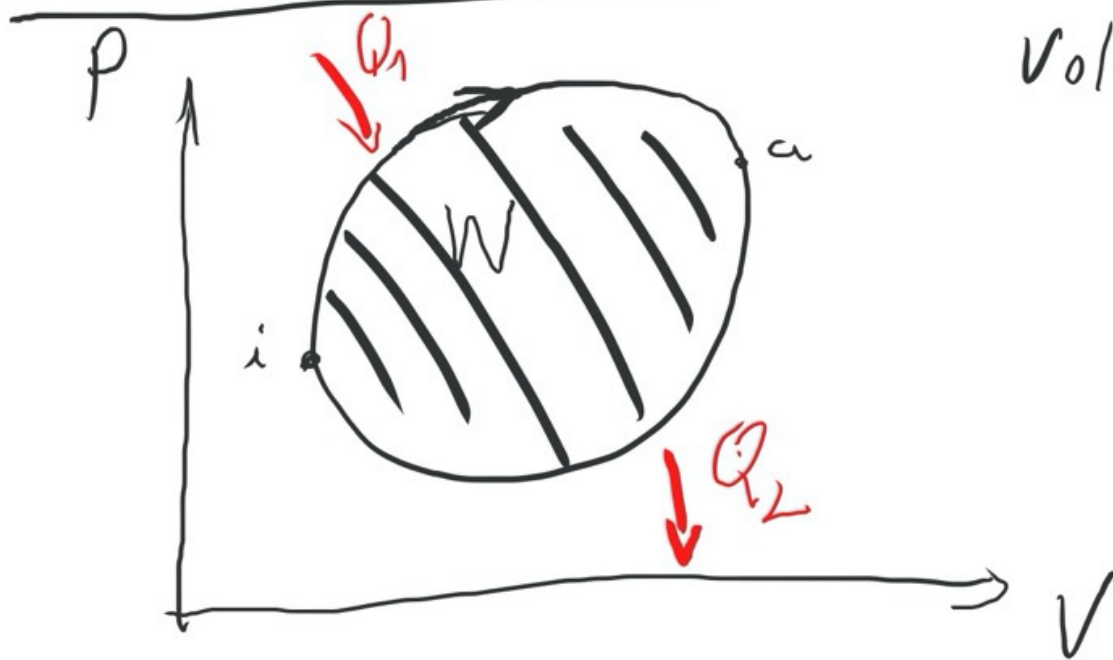
$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

$T_1 \rightarrow$  quente

$T_2 \rightarrow$  fria

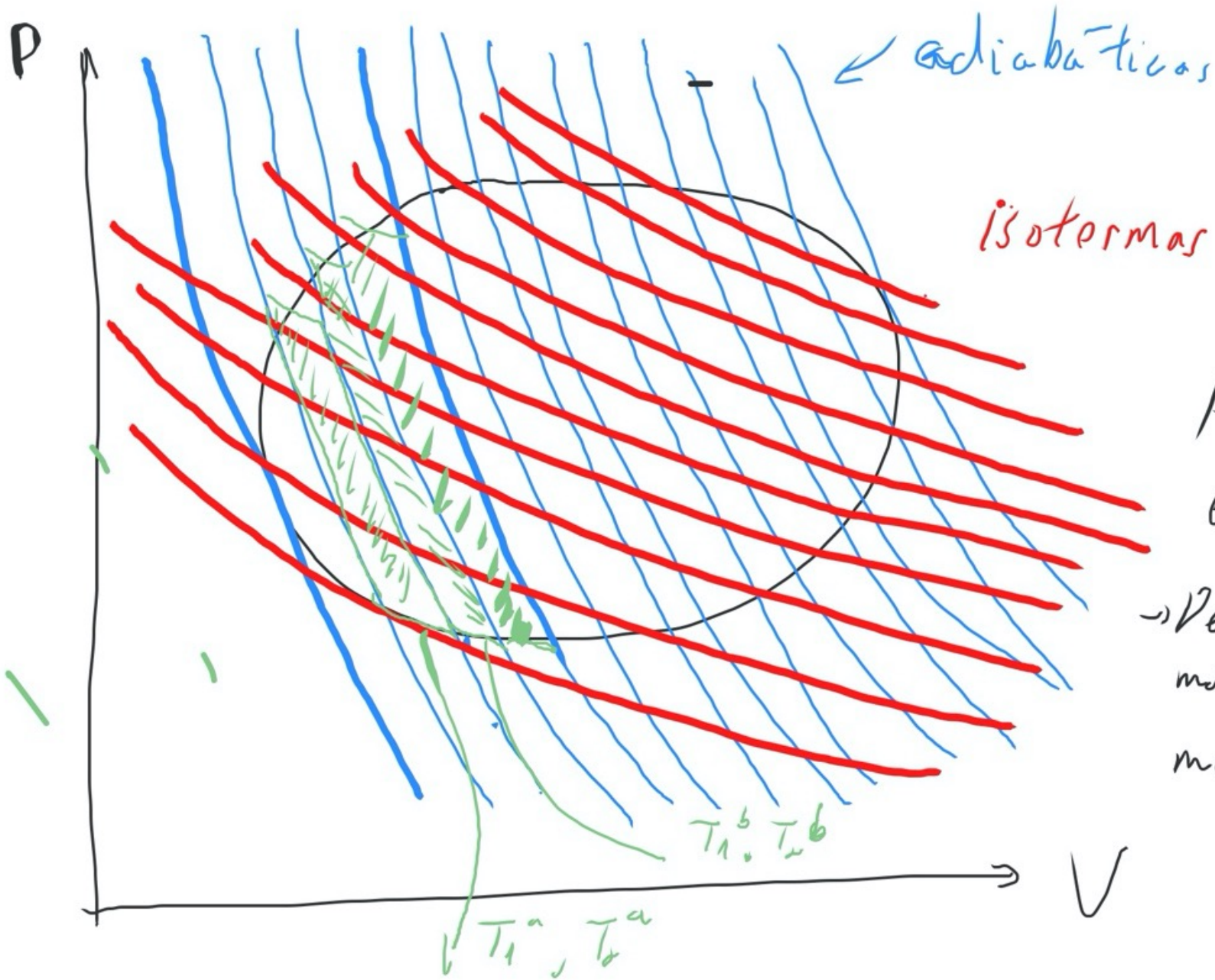


É para uma outra máquina?



Volta à condição inicial

É reversível?



Área total  
 é equivalente  
 → decompor a  
 máquina em  $n$   
 máquinas de Carnot

$$\frac{Q_1^a}{T_1^a} + \frac{Q_2^a}{T_2^a} = 0 \quad , \quad \sum_{i=1}^n \left( \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right) = 0$$

Se eu represento o processo por múltiplas máquinas de

Carnot



$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_i = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{j=1}^{2n} \frac{Q_j}{T_j} = 0$$

$2 \times n$  termos

$2n$  fontes distintas

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

em um processo reversível

a integral independe da rota  
a toda s diferencial inexatos

Teorema de Clausius: No processo reversível

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \rightarrow 2^{\text{a}} \text{ lei da Termodinâmica}$$

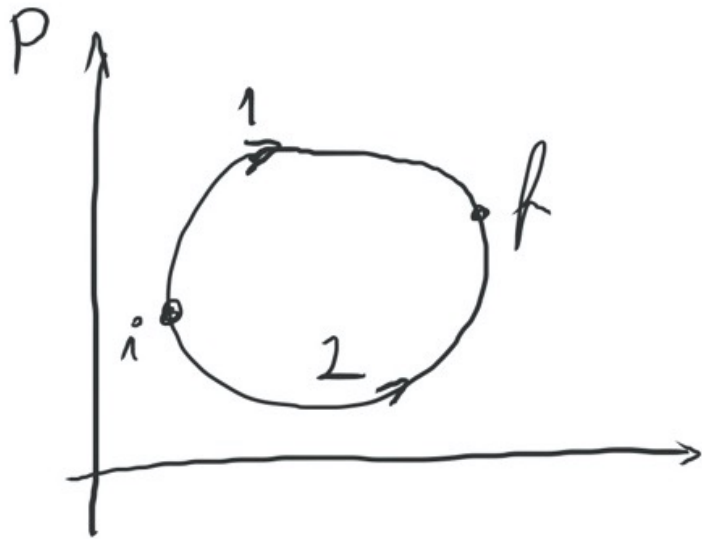
$$\eta \leq \eta_0 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

1<sup>o</sup> lei da Termodinâmica:  $dU = d'Q - PdV$

$\hookrightarrow$  Função de estado

$U(T) \Rightarrow$  energia interna do sistema

$U(P, V) = U(P, T) = U(V, T) = U(T) \rightarrow$  conserva em um ciclo



$$\int_i^f \frac{d'Q_1}{T} + \int_f^i \frac{d'Q_2}{T} = 0 = \oint \frac{d'Q}{T}$$

$$\int_i^f \frac{1}{T} d'Q_1 = \int_i^f \frac{1}{T} d'Q_2 \rightarrow \text{independe da rota}$$

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{1}{T} d'Q_R \rightarrow \text{reversível}$$

$S \rightarrow$  função de estado  $\rightarrow$  Transformação  
Entropia

Fluido  
homogêneo

$$S \rightarrow S = S(P, V) = S(P, T) = S(V, T)$$

Variacões infinitesimais de entropia

$$dS = \frac{d'Q_R}{T}$$

$$dU = d'Q - P dV$$

$$d'Q_R = dU + P dV$$

Clausius  $\rightarrow$  Entropia  $\rightarrow$  Reversível  $\rightarrow \oint dS = 0$

Exemplos: I) Transformação adiabática:  $d'Q_R = 0$

$$\Delta S = S_f - S_i = 0 \rightarrow \text{transformação}$$

↑  
isentrópica

•  $S = \text{cte}$

II) Transição de Fase:  $\Delta Q = m \cdot \ell$

↳ calor latente (necessário à transformação)

$$\Delta S = \int_i^f \frac{1}{T} d'Q_R = \frac{1}{T} \int_i^f d'Q_R = \frac{\Delta Q_R}{T} = \frac{m \ell}{T}$$

Mgels  
 $\ell = 79,6 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$



$$\Delta S = m \cdot 79,6 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot \frac{1}{273 \text{ K}} = \frac{79,6 \cdot 10^3}{273} \cdot \frac{\text{cal}}{\text{K}} \approx 292 \frac{\text{cal}}{\text{K}} = 1220 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$m = 1 \text{ kg}$

III) Fluido incompressível (sem variação de volume)

$$T_i \rightarrow T_f, \quad V_i = V_f \quad dQ = C \cdot dT$$

$$\Delta S = C \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} dT = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = S_f - S_i = C(\ln T_f - \ln T_i)$$

$$C \ln T_f - S_f = C \ln T_i - S_i$$

$$\boxed{S(T) = C \cdot \ln T + \text{constante}}$$

# Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{d'Q_R}{T} = \frac{1}{T} \underbrace{(d'Q_R)}_{\text{irrevers.}} = \frac{1}{T} (dU + PdV)$$

Gás ideal:  $dU = C_V(T) \cdot dT$  ;  $PV = RT$   
(1 mol)  $V \cdot dP + P \cdot dV = R dT$

$$S(V, T) \quad dS = \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{T} dV = \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

$$S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)}{T} dT + R \ln(V_f/V_i)$$

———— exotas ————

Caso específico  $C_v(T) = C_v$

$$S_f - S_i = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$= C_v (\ln T_f - \ln T_i) + R (\ln V_f - \ln V_i)$$

$$\Rightarrow S(V, T) = C_v \ln T + R \ln V + cte \rightarrow \text{Funções}$$

$$U(T) = C_v \cdot T + cte \rightarrow \text{de estado}$$

1 mol.

$n$  moles  $\rightarrow$

$$S(V, T) = n \cdot C_v \ln T + n R \ln V + cte.$$

Funções extensivas

$$U(T) = n C_v \cdot T + cte.$$

Grandezas extensivas  $\rightarrow V, U, S$

Grandezas intensivas  $\rightarrow T, P$

$S(V, T)$

---

$S(P, T)$   $P dV + V dP = R dT$  ;  $P dV = R dT - V dP$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} = \frac{C_V dT}{T} - \frac{V dP}{T} + \frac{R dT}{T}$$

$$= (C_V + R) \frac{dT}{T} - \frac{V dP}{T} = \frac{C_P}{T} dT - R \frac{dP}{P}$$

$PV = RT \rightarrow \frac{R}{P}$

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} R \frac{dP}{P}$$

$$\text{I.e. } C_p(T) = C_p$$

$$S_f - S_i = C_p \ln(T_f/T_i) - R \ln(P_f/P_i)$$

$$S(P, V) = C_p \ln T - R \ln P + \underline{\text{cte}}$$

$$S \rightarrow \text{Função de } (P, V) \quad S(V, T) = C_v \ln T + R \ln V + \text{cte}$$

$PV = RT$

$$S(P, V) = C_v \ln\left(\frac{PV}{R}\right) + R \ln V + \text{cte}$$

$$= C_v \ln P + C_v \ln V - \underbrace{C_v \ln R}_{\text{cte}} + R \ln V + \text{cte}$$

$$= C_v \ln P + \underbrace{(C_v + R)}_{C_p} \ln V + \text{cte}$$

$$= C_v \ln P + C_p \ln V + \text{cte} = C_v \left( \ln P + \underbrace{\frac{C_p}{C_v}}_{\gamma} \ln V \right) + \text{cte}$$

$$= C_v \left( \ln P + \ln V^\gamma \right) + \text{cte} = \underline{C_v \ln (P \cdot V^\gamma) + \text{cte}}$$

$$S(P, V) = C_V \ln(P \cdot V^n) + \text{cte}$$

Adiabático  $P \cdot V^n = \text{cte}$

$$\boxed{S_f = S_i} = C_V \ln(P \cdot V^n) + \text{cte}$$

Mensagem de Hoje : Entropia é função de estado

$$\oint \frac{d'Q_R}{T} = 0 \rightarrow \text{Clausius} ; S_f - S_i = \int_i^f \frac{d'Q_R}{T} \quad \nearrow \text{reversível}$$

irreversibilidade?

# Termodinâmica: Descrição Macroscópica.

→ Variáveis de estado

→ Fluido  $P, T, V$

extensivo

→  $n$   
parâmetro

intensivos

↳ homogêneo  
partes homogêneas

quantidade  
de  
matéria  
(moles)

1<sup>ª</sup> lei

|

Calor  $\leftrightarrow$  Trabalho

## Funções de Estado:

Energia interna:  $U$

$$dU = d'Q - P \cdot dV$$

↑  
calor recebido

↘ trabalho  
realizado



Função de Estado: Entalpia  $H = U + PV$

$$dH = d'Q + V \cdot dP$$

$$\hookrightarrow dH = dU + \underbrace{P dV}_{d'Q} + V \cdot dP$$

Entropia:  $S$  ;  $dS = \frac{d'Q_R}{T}$

$d'Q_R \rightarrow$  processo reversível

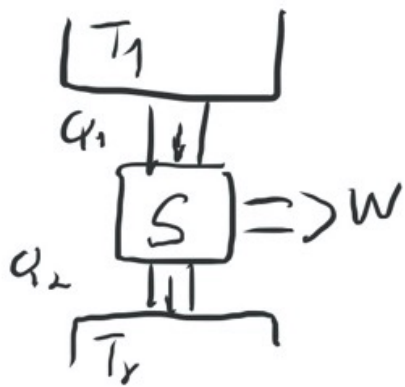
$U, H, S \rightarrow$  Funções de variáveis de estado  $(P, V, T)$

$$U(T)$$

$$H(P, V) = H(P, T) = H(V, T)$$

$$S(P, V) = S(P, T) = S(V, T)$$

# Teorema de Clausius



$Q \rightarrow$  calor recebida por S

$$W = Q_1 + Q_2$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

Melhor máquina entre  $T_1$  e  $T_2 \rightarrow$  Carnot

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

Máquina Qualquer  $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

## 2ª Lei da Termodinâmica

$$\eta \leq \eta_c$$

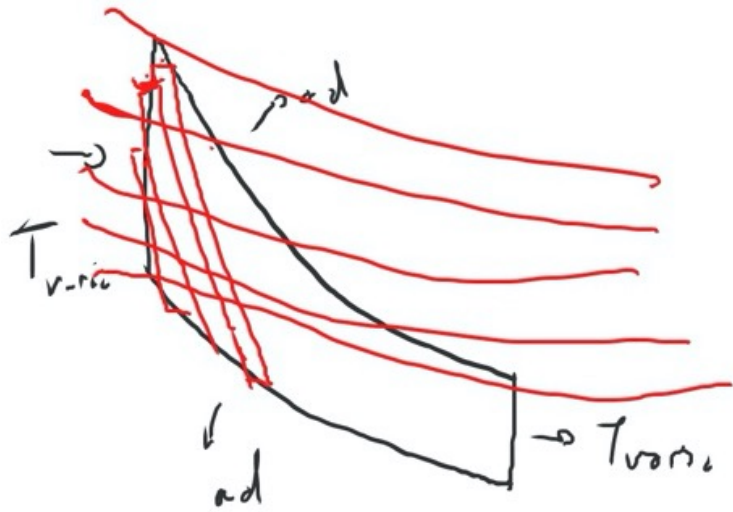
$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \quad \begin{array}{l} (Q_2 < 0) \\ (Q_1 > 0) \end{array}$$

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

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{\substack{\text{ciclo} \\ 2 \text{ temp}}} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Ciclo de Otto  $\rightarrow$  Faticado em isoterms e adiabáticas



$$\sum_n \frac{d'Q}{T} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

caso de Carnot

Reversível  $\oint \frac{d'Q_R}{T} = 0$

Entropia é função de estado

$\rightarrow$  descrito por processos reversíveis

Como ficam nos processos irreversíveis?

Ciclo Fechado

Proc. Reversível

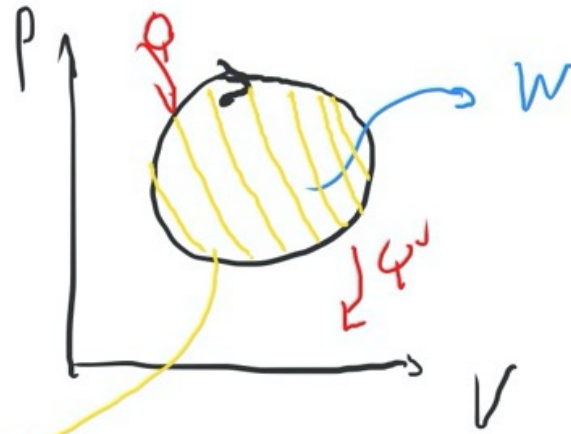
↳ Máquinas de Carnot

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

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \rightarrow \oint \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

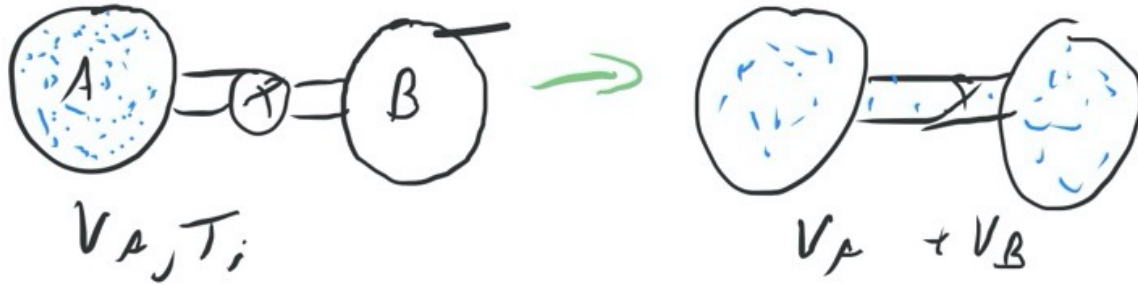
Máquinas imperfeitas

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$



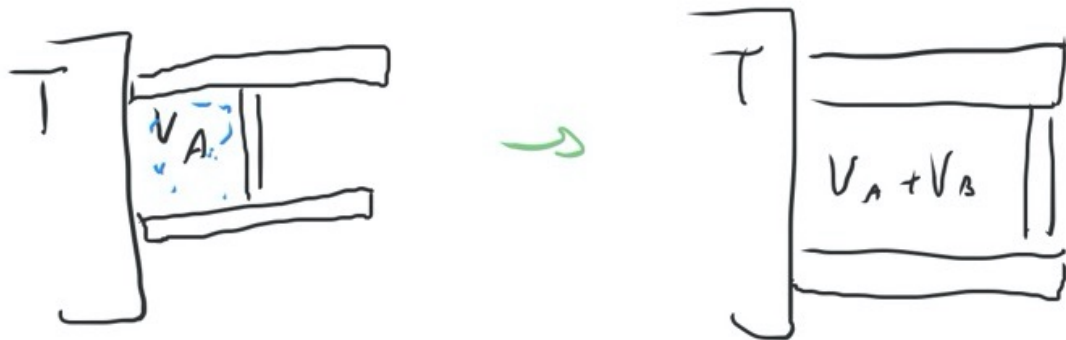
# Variaco de Entropia:

Expansão livre  $\rightarrow$  irreversvel



$$dW = 0$$
$$dQ = 0$$
$$\Delta U = 0$$
$$dS = ?$$

Expansão semelhante



Expansão isotrmica

$$pV = nRT$$

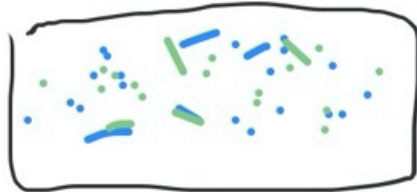
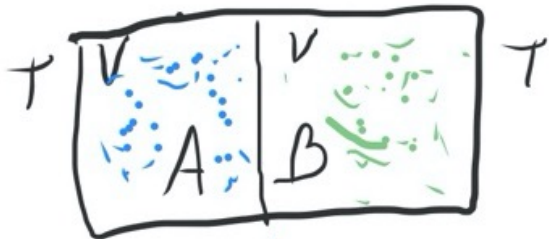
$$\Delta U = 0$$
$$\Delta Q = W$$
$$W = \int P \cdot dV$$
$$= nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$
$$W = nR \cdot T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$
$$\Delta Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{nRT}{VT} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \begin{matrix} \checkmark \text{reversible} \\ > 0 \\ \sim \text{irreversible} \end{matrix}$$

$$dQ = P dV$$

$$dU = dQ - P dV \rightarrow dQ_R = dU + P dV$$

Diffusão de um gás em outro

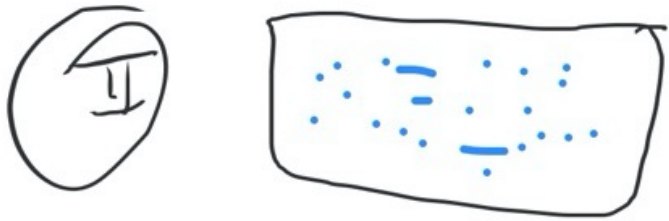
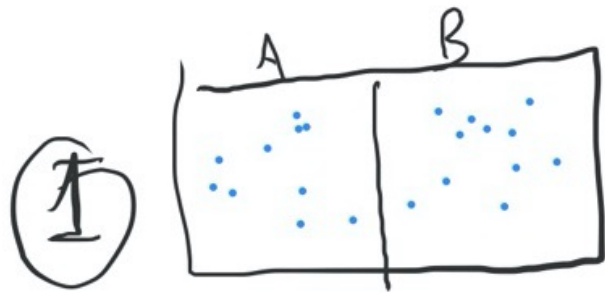


$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

exp. livre

$$\Delta S_A = nR \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = nR \ln 2 = \Delta S_B$$

$$\Delta S = 2nR \ln 2 > 0$$



Paradoxo de Gibbs

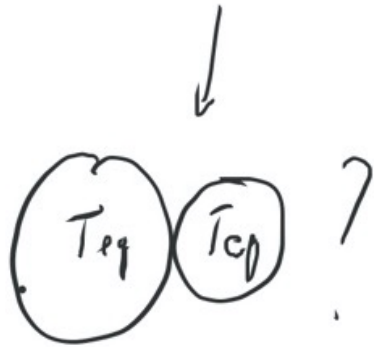
$$\Downarrow \Delta S = 2nR \ln 2 ?$$

$N \rightarrow \infty \rightarrow$  ①  $\rightarrow$  ② indistinguíveis  
 $A \leftrightarrow B \rightarrow$  indistinguíveis

$$\Delta S = 0$$



# Condução de Calor



$$M_1 c_1 = M_2 c_2 = C$$

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = -\frac{d'Q_R}{T_1} + \frac{d'Q_R}{T_2} \\ &= d'Q_R \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = d'Q_R \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) > 0 \end{aligned}$$

Processo reversível

$$\Delta S_1 = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = mC \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mC \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \left[ \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right) \right]$$

$$\Delta S = C \cdot \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) = 2C \ln \left( \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \right)$$

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

média aritmética

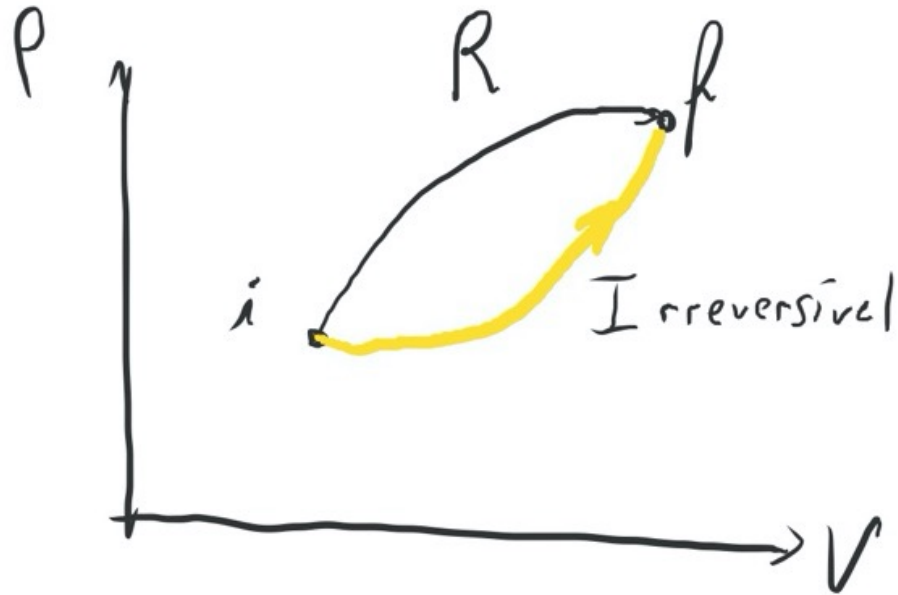
$$\Delta S = 2C \ln \left( \frac{T_1 + T_2 / 2}{\sqrt{T_1 T_2}} \right) \geq 0$$

média geométrica

$$\frac{T_1 + T_2}{2} \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

igualdade em  $T_1 = T_2$

# Princípio de Aumento de Entropia



$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

$$-\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} + \int_i^f \frac{d'Q_I}{T} \leq 0$$

Volta ida

$$\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} = \Delta S$$

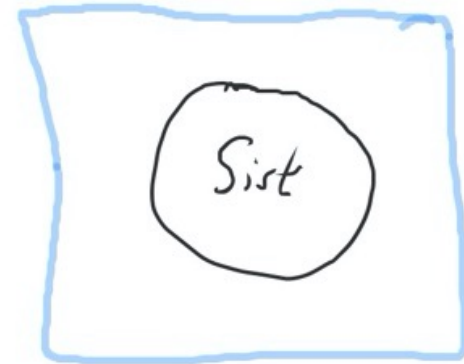
$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{d'Q_I}{T} \rightarrow dS \geq \frac{d'Q}{T} \rightarrow T \cdot dS \geq d'Q$$

$T \cdot dS \geq d'Q \rightarrow$  limite superior para  $d'Q$

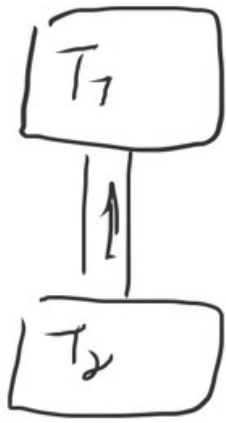
$\Rightarrow$  Sistema isolado  $d'Q = 0$

$$\Delta S \geq 0$$

$\rightarrow$  a entropia global apenas aumenta



Princípio do Aumento de entropia  $\rightarrow$  Sistema isolado ("universo")



$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_2} + \frac{\Delta Q}{T_1} = \Delta Q \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) > 0$$

$$= \Delta S_2 + \Delta S_1$$

$$T_2 > T_1$$

$T_2 < T_1 \rightarrow$  viola  $\Delta S > 0$

viola Enunciado de Kelvin  
(2ª lei)

Princípio do aumento de entropia

↕  
2ª lei da Termodinâmica

# Interpretação do Aumento de entropia

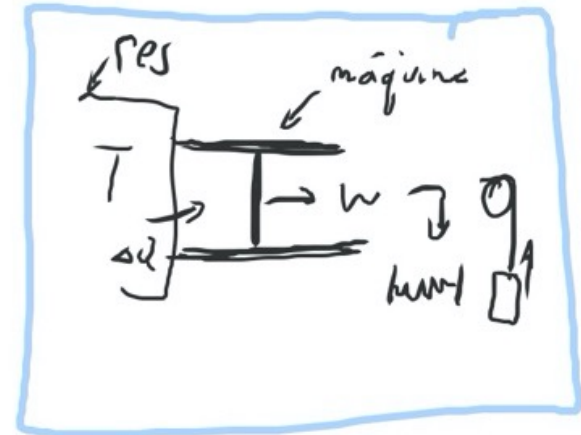
$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

Expansão isotérmica

$$W = n R T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{\text{máq}}^R + \Delta S_{\text{res}}^B = 0$$

$$\frac{\Delta Q}{T} - \frac{\Delta Q}{T}$$



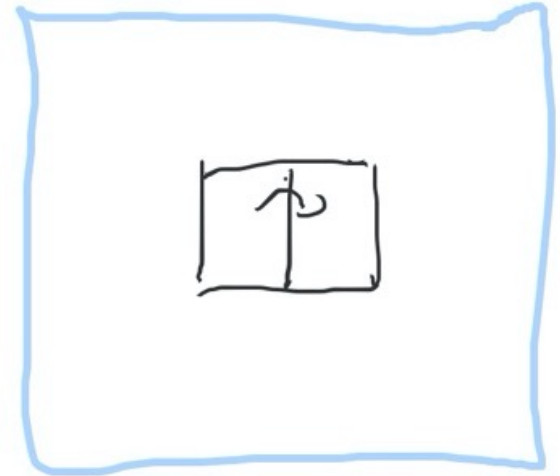
Calor transferido  
↓  
trabalho realizado

Expansão livre

$$\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_{\text{meq.}}^R + \Delta S_{\text{viz.}}$$

↓                      ↓

$$\frac{\Delta Q}{T} + 0 > 0$$



Trabalho perdido  $\underline{W_{if}} = \Delta Q = T \cdot \Delta S_{\text{sist}} > 0$

↓  
perda capacidade de reverter o processo

Reprodução de energia → informação