

## 24.4 – A Segunda Lei da Termodinâmica

A entropia de um sistema fechado nunca diminui:  
permanece constante em processos reversíveis e  
aumenta em processos irreversíveis

OU

“A entropia do universo tende a um máximo”  
*Rudolf Clausius, 24 de abril de 1865*

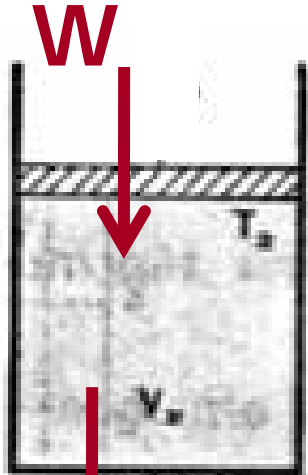


Rudolph Clausius  
(1822-1888)



"Globe in classroom, Chalmette neighborhood," New Orleans photo by Chris Jordan.

Vamos analisar a compressão isotérmica **reversível**:



Vamos supor  $V_f = V_i/2$

Varição de entropia do gás:  $\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}$

$$Q = -W = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nRT \ln 2 \quad (\text{isotérmico})$$

Assim:  $\Delta S_{gas} = -nR \ln 2 < 0$

A entropia do gás **diminui**. Isso viola a 2a Lei?  
Não, pois o gás **não é um sistema isolado**: está em contato térmico com o reservatório

Varição de entropia do reservatório:  $Q_{reservatorio} = -Q_{gas} > 0$

Assim:  $\Delta S_{reservatorio} = -\Delta S_{gas} = nR \ln 2$

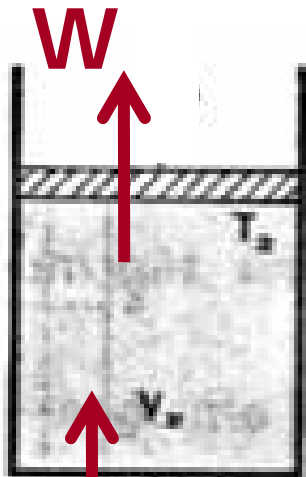
Varição de entropia do "universo" (gás + reservatório):

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{reservatorio} = 0 \quad (\text{processo reversível})$$

## 24.5 e 24.6 – Máquinas térmicas e refrigeradores

Enunciado de Kelvin da 2a. Lei: “Não é possível conceber um processo cujo único efeito é transformar calor completamente em trabalho”

Mas e o processo de expansão isotérmica de um gás???



$Q$

Reservatório a temperatura  $T$

Calor é transformado completamente em trabalho, mas este não é o único efeito: há também expansão do gás

Para que não haja nenhum outro efeito, dispositivo deve operar em um ciclo: máquina térmica

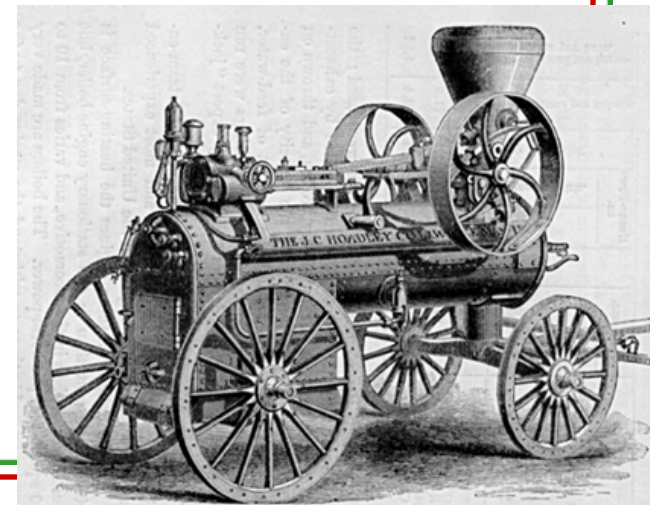
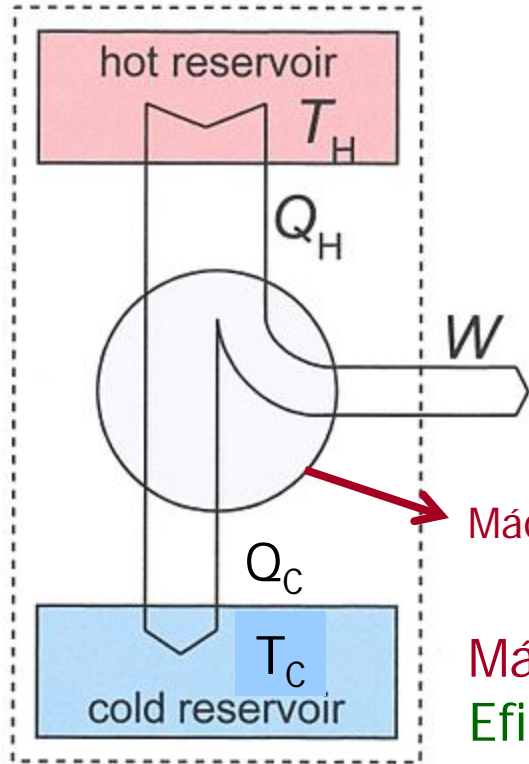


FIG. 116.—The Portable Steam-Engine, 1873.

**Máquina térmica:** Recebe calor de uma fonte quente, realiza trabalho e rejeita calor para uma fonte fria



Em um ciclo:  $\Delta E_{\text{int}} = 0 \Rightarrow |Q| = |W|$

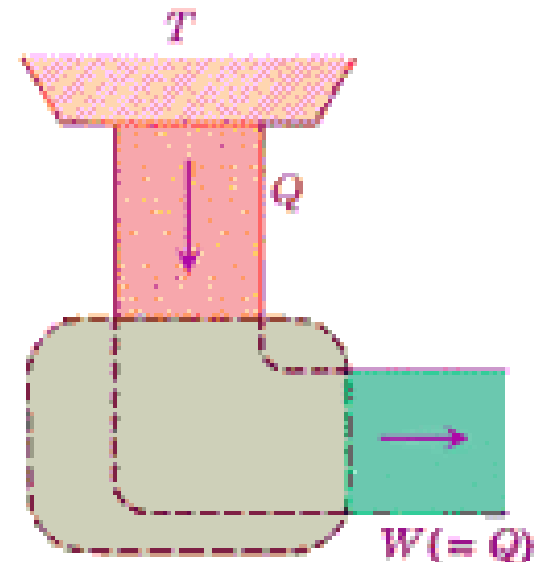
$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

Eficiência:  $e = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$

Máquina

Máquina térmica perfeita:  
Eficiência de 100%

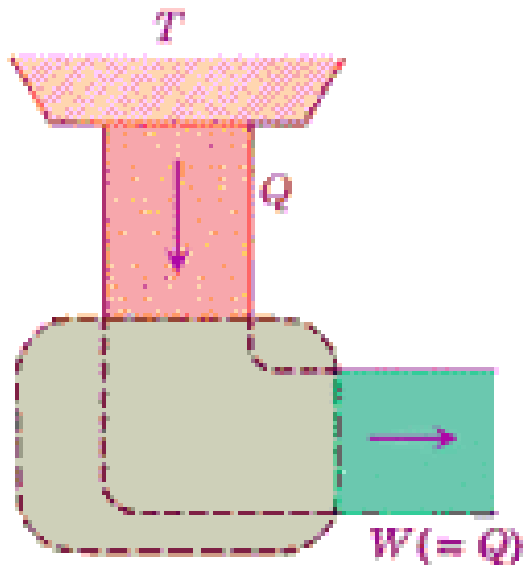
$$|Q_H| = |W|$$



**2ª Lei:** Não existem máquinas térmicas perfeitas

Equivalência entre os enunciados da 2a. Lei: cálculo da variação de entropia em um ciclo de uma máquina perfeita

$$|Q_H| = |W|$$



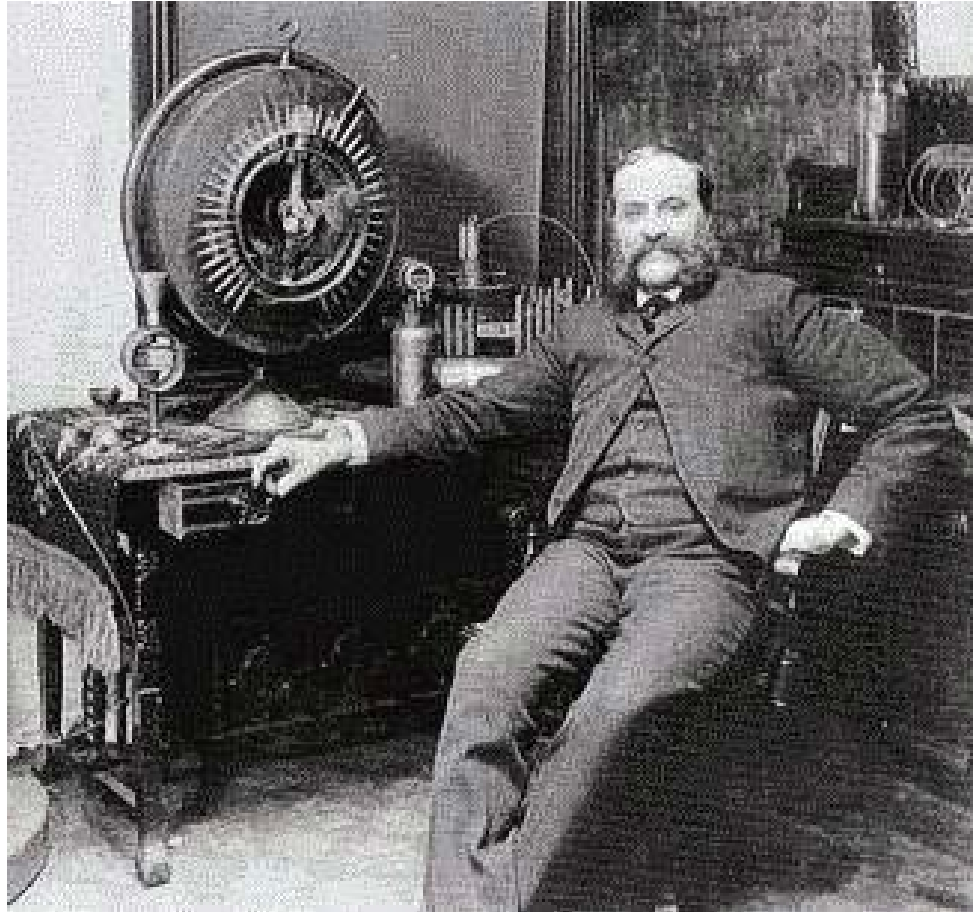
$$\Delta S_{maquina} = 0 \quad (\text{em um ciclo})$$

$$\Delta S_{reservatorio} = -\frac{|Q_H|}{T} < 0$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{maquina} + \Delta S_{reservatorio} < 0$$

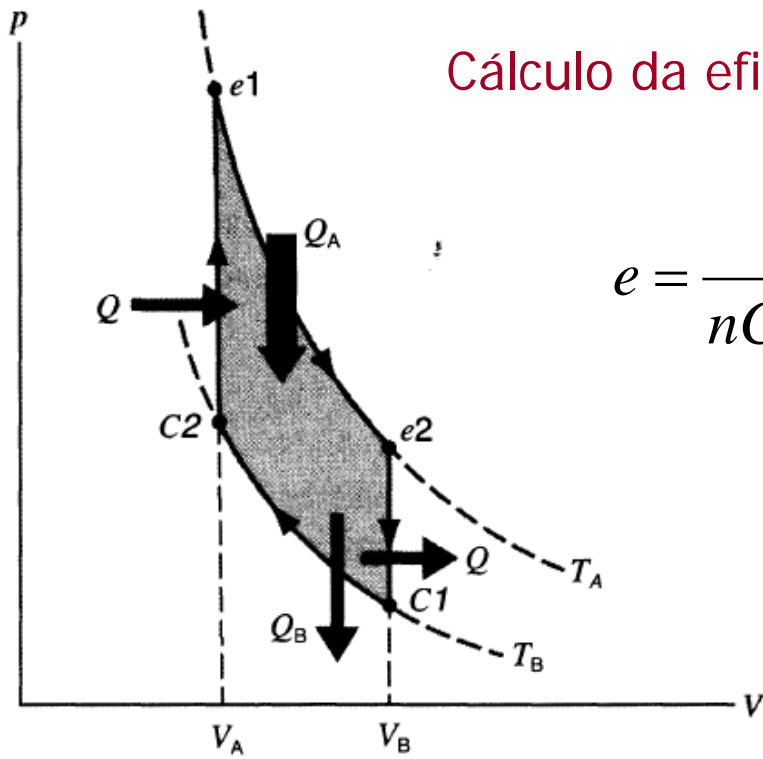
(viola o enunciado da 2a. Lei pelo princípio da entropia)

Aparentemente isso não impediu a busca pelos chamados “motos perpétuos”...



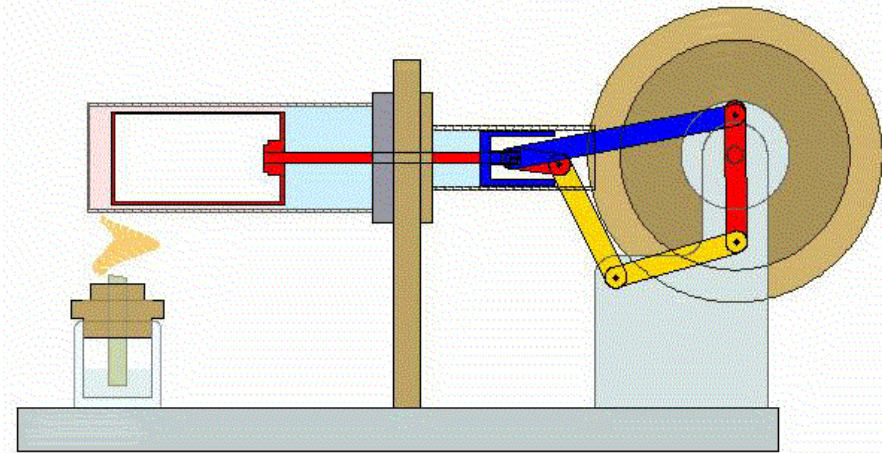
Visite o museu (virtual) das máquinas que não funcionam:  
<http://www.lhup.edu/%7Edsimanek/museum/unwork.htm>

## Exemplo: Máquina de Stirling (operando com um gás ideal)



Cálculo da eficiência (quadro-negro):

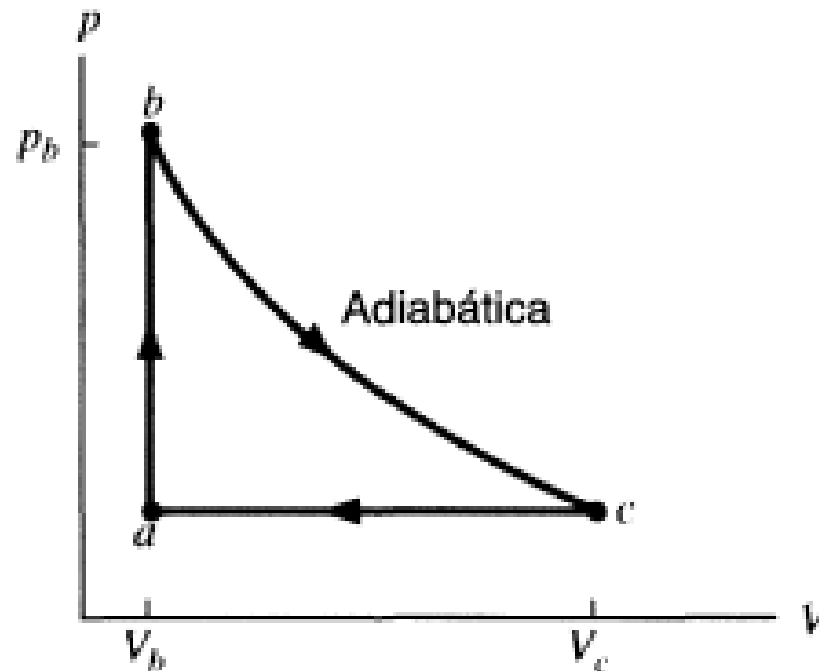
$$e = \frac{nR(T_A - T_B) \ln(V_B/V_A)}{nC_V(T_A - T_B) + nRT_A \ln(V_B/V_A)}$$



[http://web.mit.edu/2.670/www/spotlight\\_2005/engine\\_anim.html](http://web.mit.edu/2.670/www/spotlight_2005/engine_anim.html)

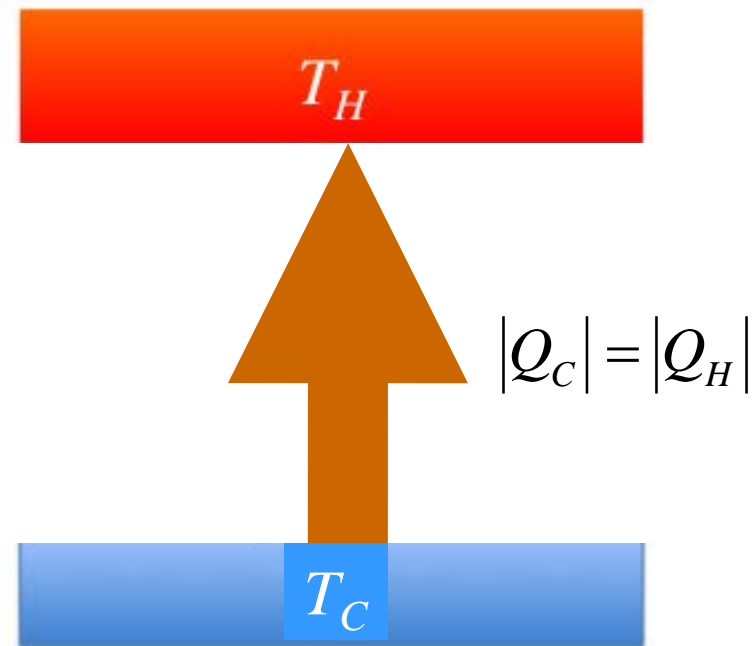
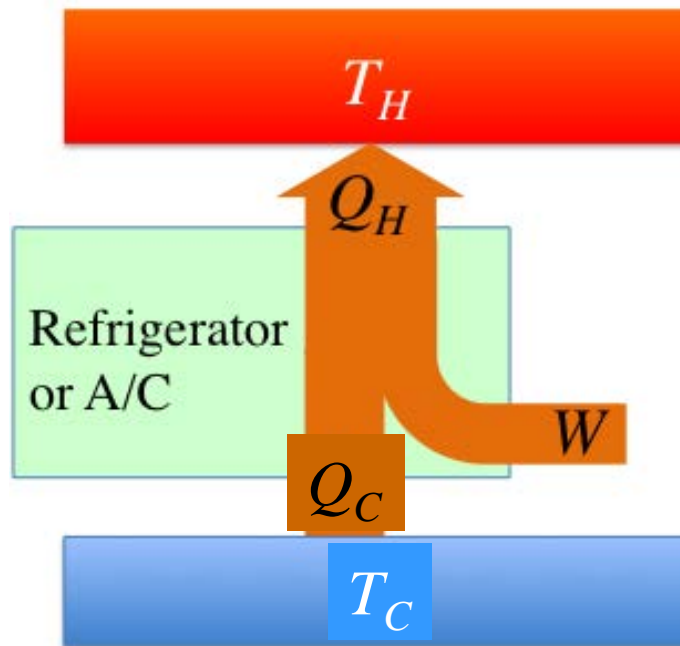
Dois moles

8. ~~Duas moléculas~~ de um gás ideal monoatômico passam pelo ciclo mostrado na Fig. 24-24. O processo  $bc$  é uma expansão adiabática reversível. Também,  $p_b = 10,4 \text{ atm}$ ,  $V_b = 1,22 \text{ m}^3$  e  $V_c = 9,13 \text{ m}^3$ . Calcule (a) o calor adicionado ao gás, (b) o calor que deixa o gás, (c) o trabalho resultante realizado pelo gás e (d) a eficiência do ciclo.





## Refrigerador: Máquina térmica operando em sentido reverso



Coeficiente de desempenho:  $K = \frac{|Q_C|}{|W|}$

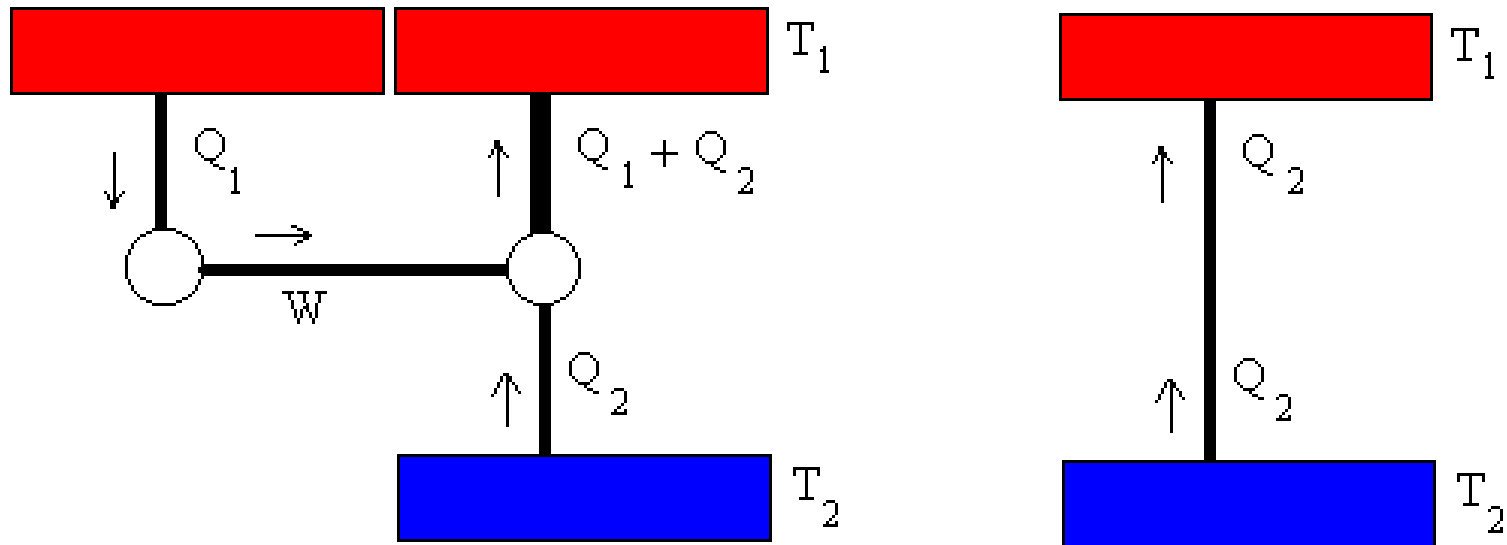
Refrigerador perfeito

Enunciado de Clausius da 2a. Lei: "Não é possível conceber um processo cujo único efeito é transferir calor de um corpo frio para um corpo quente" (ou "não existem refrigeradores perfeitos")

Equivalência entre os enunciados de Clausius e Kelvin:

- (1) Não existem máquinas térmicas perfeitas
- (2) Não existem refrigeradores perfeitos

Mostraremos que se (1) for violado, (2) também será:



Máquina perfeita alimentando um refrigerador real = refrigerador perfeito!

- 23.** Para fabricar gelo, um congelador extrai 185 kJ de calor a  $-12,0^{\circ}\text{C}$ . O congelador tem um coeficiente de desempenho de 5,70. A temperatura ambiente é de  $26,0^{\circ}\text{C}$ . (a) Quanto calor é fornecido à sala? (b) Quanto trabalho é necessário para fazer funcionar o congelador?
- 9.** Um mol de um gás ideal monoatômico, inicialmente a um volume de 10 L e uma temperatura de 300 K, é aquecido a volume constante até a temperatura de 600 K, sofre uma expansão isotérmica até a sua pressão inicial e, finalmente, é comprimido isobaricamente (isto é, a pressão constante) até o volume, pressão e temperatura originais. (a) Calcule a entrada de calor no sistema durante um ciclo. (b) Quanto trabalho resultante é realizado pelo gás durante um ciclo? (c) Qual é a eficiência deste ciclo?