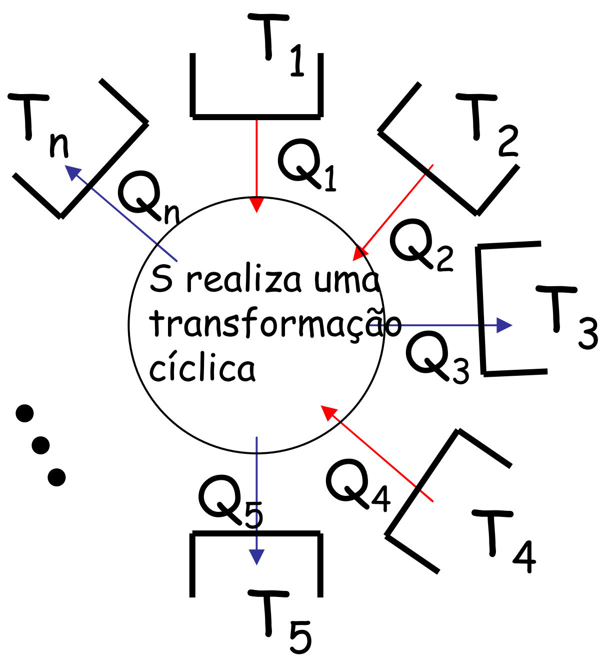
Enunciado do Teorema de Clausius

- **S** é um sistema termodinâmico que realiza uma **transformação cíclica;**
- $\mathbf{Q_1}$, $\mathbf{Q_2}$, ..., $\mathbf{Q_n}$ são as quantidades de calor trocadas entre S e **n** fontes de calor às temperaturas $\mathbf{T_1}$, $\mathbf{T_2}$, ...$\mathbf{T_n}$, respectivamente;
- $Q_i > 0$, se S recebe calor; $Q_i < 0$ se S perde calor



$$\boxed{\sum_{\substack{i=1 \\ ciclo}}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0}$$

$$\boxed{\sum_{\substack{i=1 \\ ciclo}}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0}$$

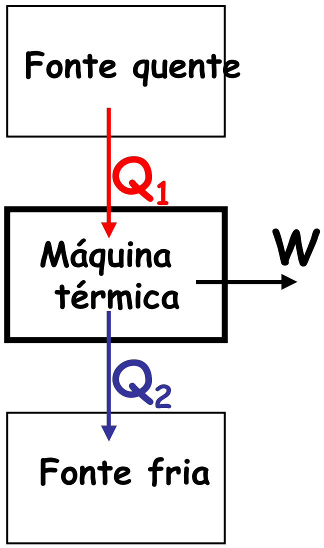
A soma dos **calores recebidos ou cedidos pelo sistema S, tomados com os respectivos sinais**, e divididos pelas **temperaturas absolutas das fontes de calor** que os cederam ou receberam, é sempre negativa ou nula, i.e.,

A igualdade na expressão anterior só se verifica se os processos que constituem o ciclo forem **todos reversíveis**.

No caso de o sistema ser posto em contacto com um **número infinito de fontes de calor**, com cada uma das quais o sistema troca um calor infinitesimal **dQ**, então a Igualdade e Desigualdade de Clausius tomam a forma:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T_{fonte}} \leq 0}$$

Nota: caso das máquinas térmicas



Para uma máquina que utilize apenas 2 fontes de calor e que não seja reversível:

rendimento da máquina de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{|Q_1|}{|Q_2|} > \frac{T_1}{T_2}$$

Logo,

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0}$$

i) **Ciclo reversível**: pode ser percorrido num ou noutro sentido sem que se alterem os valores numéricos dos calores (e trabalhos) trocados, apenas os seus sinais algébricos.

$$\oint \frac{\delta Q_d}{T_{fonte}} \leq 0$$ Para o ciclo percorrido num certo sentido, d

$$\oint \frac{\delta Q_e}{T_{fonte}} \leq 0$$ Para o ciclo percorrido no sentido inverso, e

$$\delta Q_e = -\delta Q_d \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \oint \frac{\delta Q_d}{T_{fonte}} \leq 0 \\ \oint \frac{\delta Q_d}{T_{fonte}} \geq 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q_d}{T_{fonte}} = 0$$

Além disso, para que cada transferência de calor seja reversível, T_{fonte} = T onde T é a temperatura do sistema.

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0}$$

Igualdade de Clausius, válida para um ciclo reversível

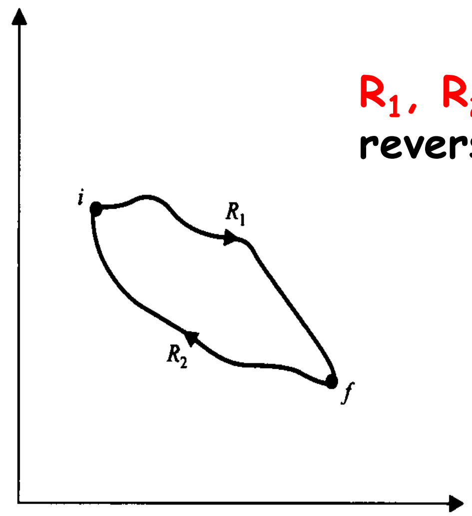
ii) **<u>Ciclo irreversível</u>**: pelo menos um dos processos que constituem o ciclo deu-se irreversivelmente. Pode acontecer, por exemplo, que na troca de calor com a fonte i $\mathbf{T_i} \neq \mathbf{T}$. Nesse caso deve ser $\mathbf{T_i}$ a aparecer na desigualdade de Clausius.

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}} < 0}$$

<u>Desigualdade de Clausius</u>, válida para um <u>ciclo irreversível</u>

A entropia como função de estado

Processos reversíveis:



R_1, R_2 $\rightarrow$ caminhos (processos) reversíveis

Igualdade de Clausius

$\downarrow$

$$\boxed{\oint_{R_1R_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{i\,R_1}^{f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{f\,R_2}^{i} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0}$$

$$\int_{i\,R_1}^{f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{i\,R_2}^{f} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$ $\rightarrow$ **Integral independente do caminho**

$\Downarrow$

Entropia, S

$$\boxed{S_f - S_i = \int_{i\,R}^{f} \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$$

qualquer que seja o caminho <u>reversível</u> R

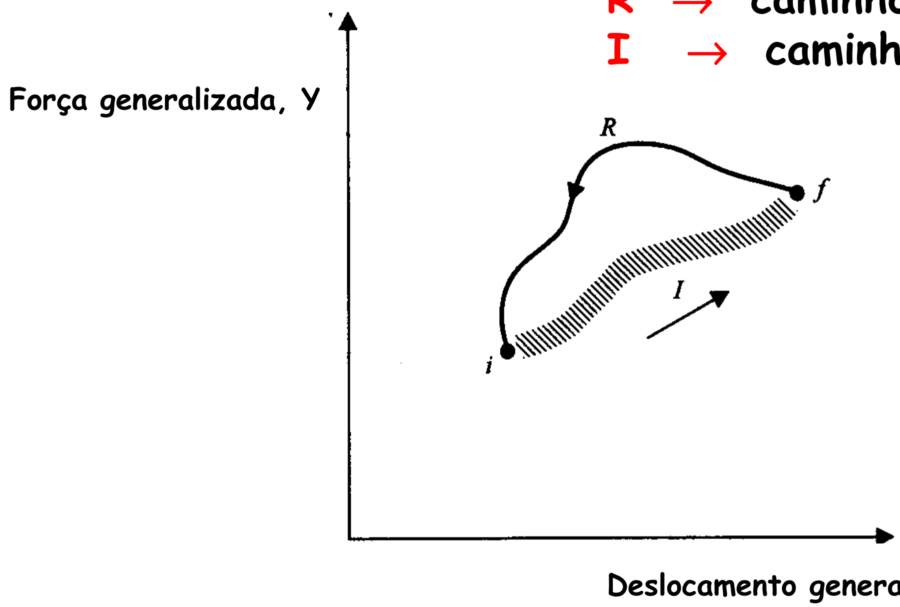
Variação infinitesimal de entropia:

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}$$

1/T é o factor integrante de δQ_{rev}

Processos irreversíveis:

R $\rightarrow$ caminho reversível
I $\rightarrow$ caminho irreversível



Desigualdade de Clausius

$\downarrow$

$$\oint_{IR} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}} = \int_{I\ i}^{f} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}} + \underbrace{\int_{R\ f}^{i} \frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{S_i - S_f} < 0$$

$$\boxed{S_f - S_i > \int_{I\ i}^{f} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}}}$$

Processos infinitesimais:

$$\boxed{dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}}}$$

Princípio da Não Diminuição da Entropia

Processos reversíveis

$$\underbrace{S_f - S_i}_{\Delta S} = \int_{R\ i}^{f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad ; \delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

Processos irreversíveis

$$\underbrace{S_f - S_i}_{\Delta S} > \int_{I\ i}^{f} \frac{\delta Q_{irrev}}{T} \quad ; \delta Q_{irrev} = 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

Logo, num processo adiabático qualquer

Princípio da não diminuição da entropia ou Lei do aumento da entropia

$$\boxed{\Delta S_{adiab} \geq 0}$$

Processos infinitesimais: $dS_{adiab} \geq 0$