



# Termodinâmica e Estrutura da Matéria

## Aula 7 – 2ª Lei da Termodinâmica

**Carlos A. Santos Silva**

Professor Associado Convidado

Cátedra WS – Energia

Departamento de Física

[carlos.santos.silva@tecnico.ulisboa.pt](mailto:carlos.santos.silva@tecnico.ulisboa.pt)



# Sumário

- Máquinas térmicas
- Processos espontâneos
- 2ª Lei da termodinâmica
- Processos irreversíveis

# MÁQUINAS TÉRMICAS

# Definição

- Uma máquina/motor térmica é um sistema que converte calor em trabalho
  1. Recebe calor de uma fonte quente
  2. Converte parte do calor em trabalho
  3. Rejeita o restante calor para um reservatório térmico
  4. Opera em ciclo

**Motores de combustão também são máquinas térmicas que funcionam em ciclo**

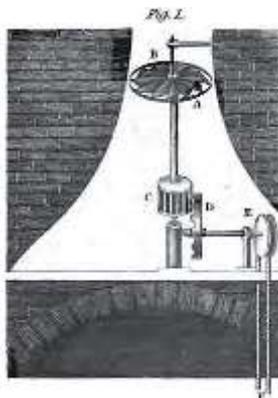


# Breve história



Architonnerre,

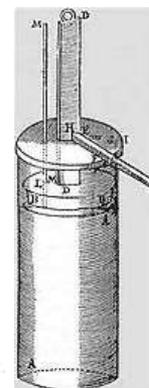
Leonardo da Vinci (1500)



Turbina a vapor para espeto  
Taqi al-Din(1551)



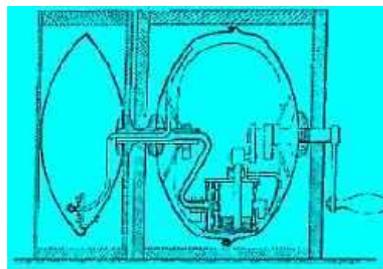
Panela de pressão  
Denis Papin (1671)



Bomba água  
Thomas Savery (1698)



Máquina a vapor  
James Watt (1712)



1ª máquina frigorífica  
William Cullen (1748)



1ª frigorífico  
Oliver Evans (1805)

# Reservatório Térmico

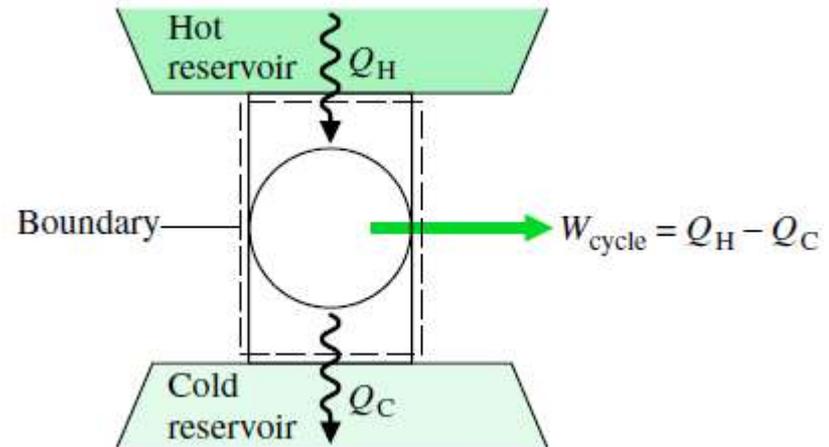
- Sistema (ideal) que mantém a sua temperatura mesmo quando absorve ou perde calor
  - Atmosfera
  - Lagos e oceanos
  - Grande caldeira
  - Sistema de duas fases
    - As propriedades extensivas podem mudar, ainda que a temperatura se mantenha

# Eficiência da máquina térmica

- A eficiência de uma máquina térmica é

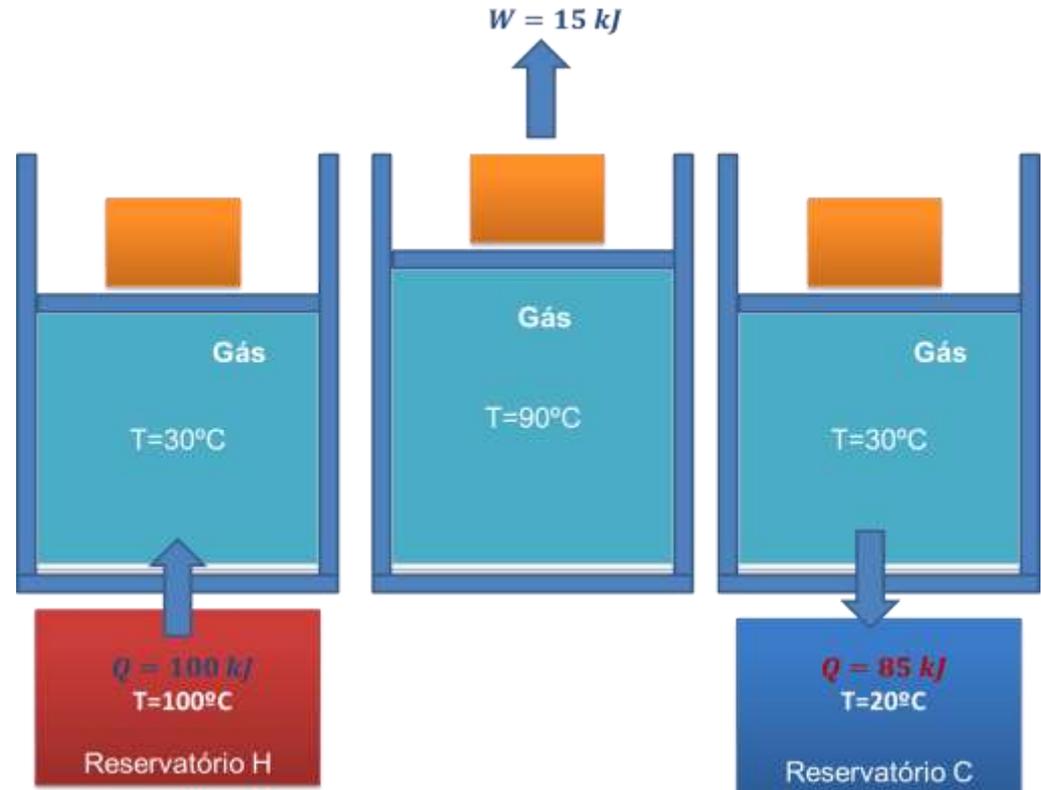
$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

- Pela 2ª lei da termodinâmica, a eficiência tem sempre de ser menor que 100%, qualquer que sejam as condições



# Podemos aproveitar o $Q_C$ ?

- Não é possível recuperar o calor, pois o reservatório que cede o calor e o reservatório que absorve têm de ser diferentes!



# Bomba de calor e Frigoríficos

- Máquinas que transferem calor de um sistema a uma temperatura inferior para outro sistema a uma temperatura superior através do consumo de trabalho
  - Bomba de calor: manter um sistema quente
  - Frigorífico: manter um sistema frio

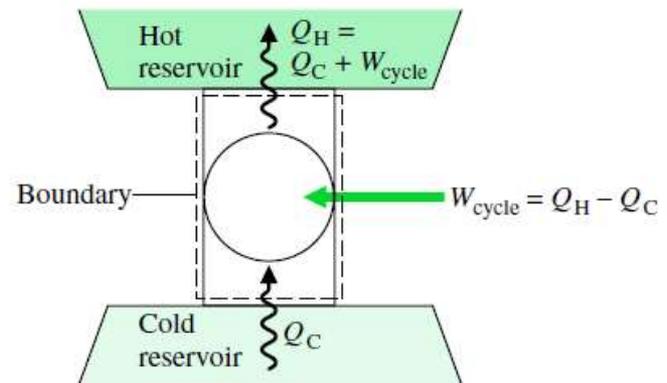
# Eficiência da bomba de calor e frigorífico

- A eficiência de uma bomba de calor é

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W_{ciclo}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$$

- A eficiência de um frigorífico é

$$COP_F = \frac{Q_C}{W_{ciclo}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$$



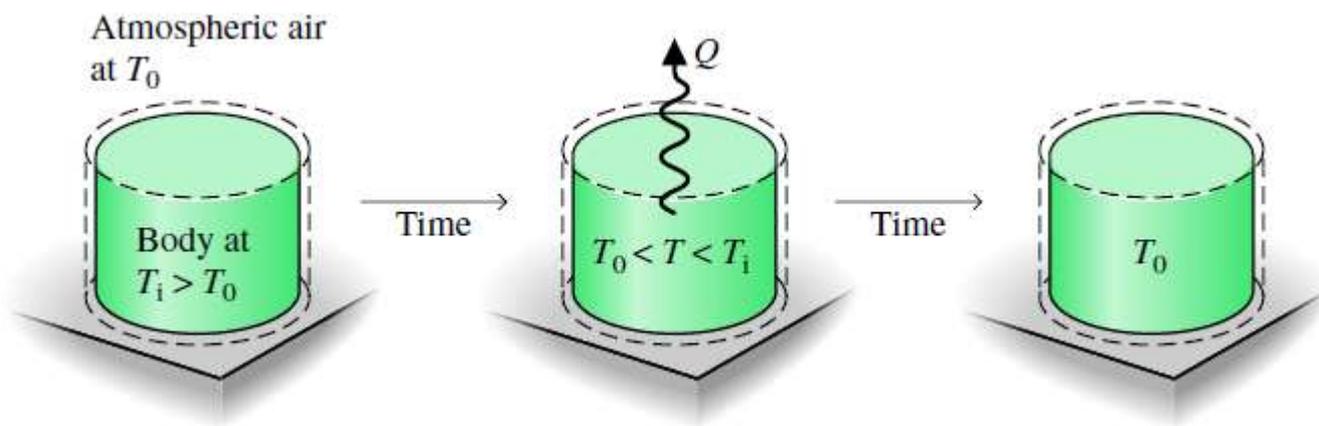
$$COP_{BC} = 1 + COP_F$$

$COP_F = EER$ : Relação Eficiência Energética

# PROCESSOS ESPONTÂNEOS

# Transferência de calor

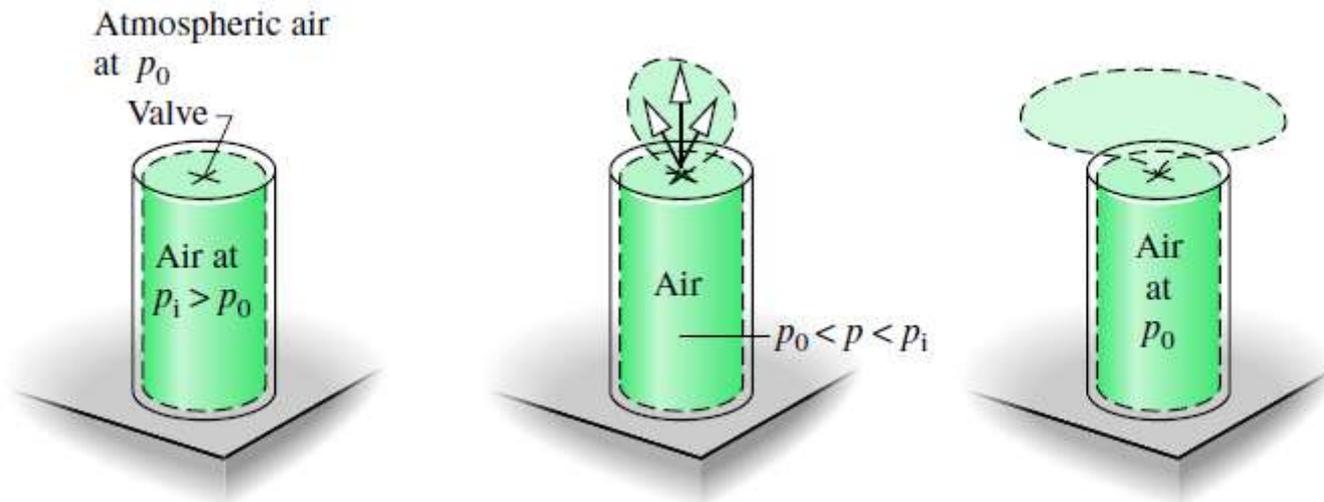
- Um sistema com uma temperatura superior à temperatura ambiente irá arrefecer até estar à temperatura ambiente
- Isto está de acordo com a 1ª lei da Termodinâmica
  - A diminuição da energia interna do sistema é igual ao incremento na energia interna do exterior



**A energia interna do exterior não diminui para que o corpo retome a temperatura inicial de forma espontânea!**

# Expansão de gás

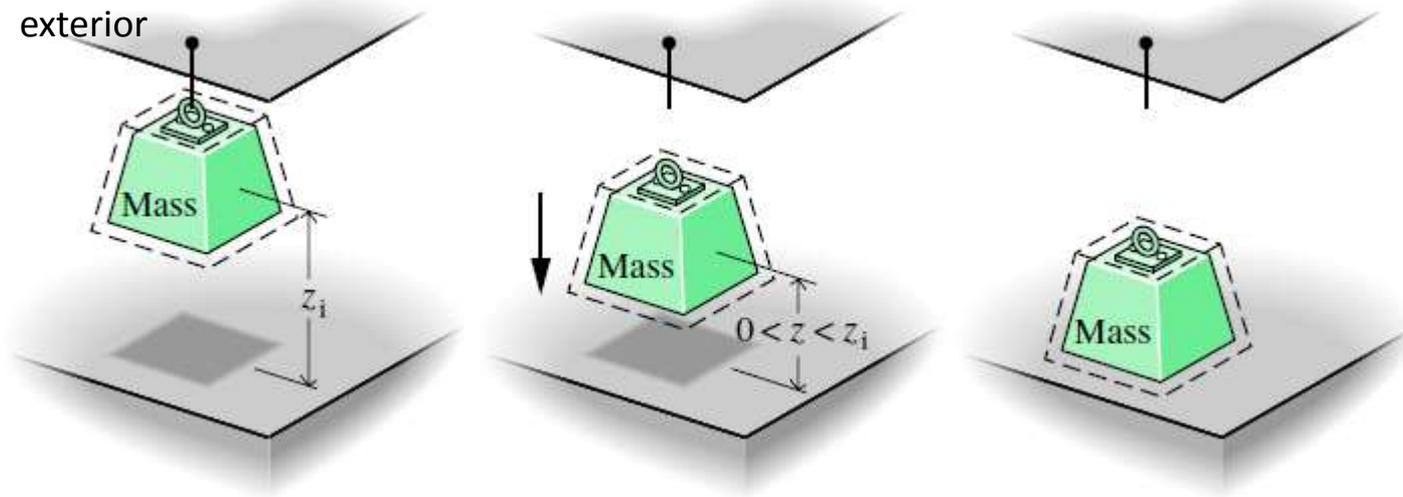
- Um recipiente fechado com um gás a uma pressão superior à atmosférica quando é aberto irá libertar o gás para o exterior até a pressão do recipiente ficar igual à pressão atmosférica
- Isto está de acordo com a 1ª lei da Termodinâmica



**O ar não volta a entrar no recipiente para retomar a pressão inicial de forma espontânea!**

# Queda de um corpo livre

- Um corpo suspenso a uma determinada altura é largado e ao cair no chão, a sua energia cinética é transformada em energia interna que é libertada sob a forma de calor para o exterior
- Isto está de acordo com a 1ª lei da Termodinâmica
  - A diminuição da energia interna do sistema é igual ao incremento na energia interna do exterior



**A massa não retoma à posição inicial por diminuição da energia interna do exterior**

# Observação

- Em todos os casos anteriores, a condição inicial do sistema pode ser reposta, mas não de forma espontânea
  - Seria necessário recorrer a sistemas auxiliares
    - Resistência elétrica
    - Compressor
    - Máquina de elevação de cargas
  - Estes sistemas necessitariam de consumir uma forma de energia do exterior para respeitar a 1ª lei da termodinâmica
- Nem todos os processos que verificam a 1ª lei da termodinâmica existem na natureza

# O que a 1ª lei da termodinâmica não explica

- Os sistemas tendem a evoluir sempre de forma espontânea para um estado de equilíbrio com o exterior
- A 1ª Lei, como lei de balanço, não nos dá informação sobre a direção “preferida” (espontânea) dos processos
- É necessário mais informação para determinar o estado final de equilíbrio

– **2ª lei da termodinâmica**

# Porque precisamos da 2ª lei

- Prever a direção dos processos
  - Uma indicação da *qualidade* da energia
- Estabelecer as condições de equilíbrio
- *Determinar o limite teórico da performance dos ciclos termodinâmicos*

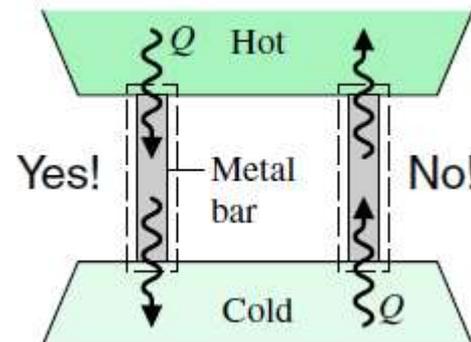
**Um processo não ocorre a não ser que respeite  
a 1ª e a 2ª leis das termodinâmica!**

# 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

# Postulado de Clausius



- Se o calor é transferido de um corpo A para um corpo B de forma espontânea, então o fluxo inverso não é possível
- *Um sistema não pode operar se a única variação de energia fosse de um corpo mais frio para um corpo mais quente*

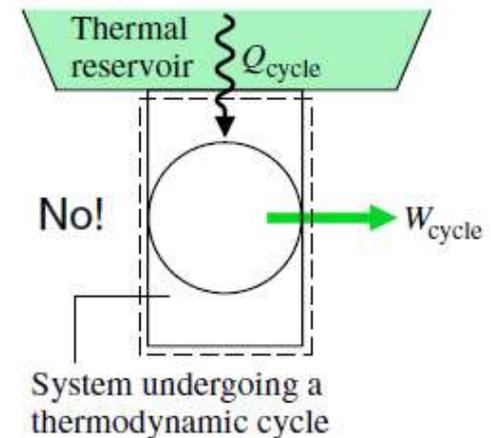




# Postulado de Kelvin-Planck



- É impossível construir uma máquina térmica que operando num ciclo, consiga extrair uma quantidade de calor de uma fonte e a transforme totalmente em trabalho
- *Não existem máquinas térmicas com 100% de eficiência*

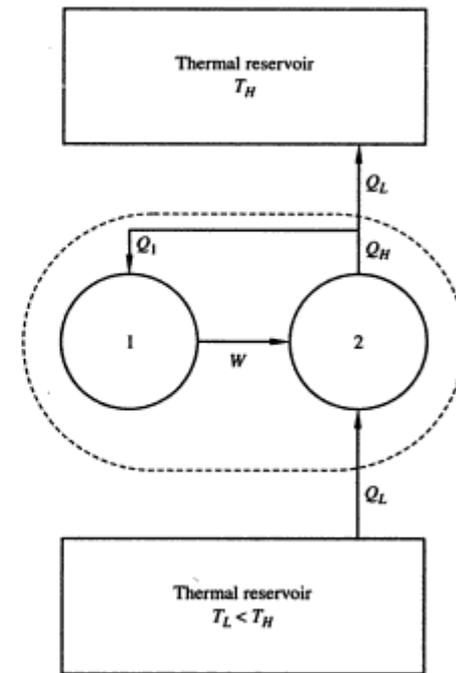
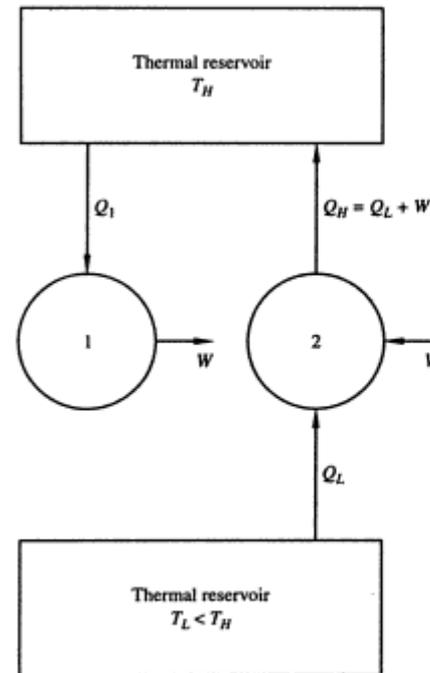


# Equivalência entre os dois postulados

- Demonstra-se que, apesar de diferentes, ambos os postulados são válidos e equivalem-se
  - Se o postulado de Kelvin-Planck for violado, o de Clausius também é;
  - Se o postulado de Clausius for violado, o de Kelvin-Planck também é;

# Violação do postulado de Kelvin-Planck

- Vamos assumir que na máquina 1 é possível converter todo o calor ( $Q_1$ ) em trabalho ( $W$ ) de forma cíclica
- Vamos assumir que na máquina 2, é possível consumir trabalho  $w$  para extrair calor da fonte fria ( $Q_L$ ) e depositar na fonte quente ( $Q_H$ )

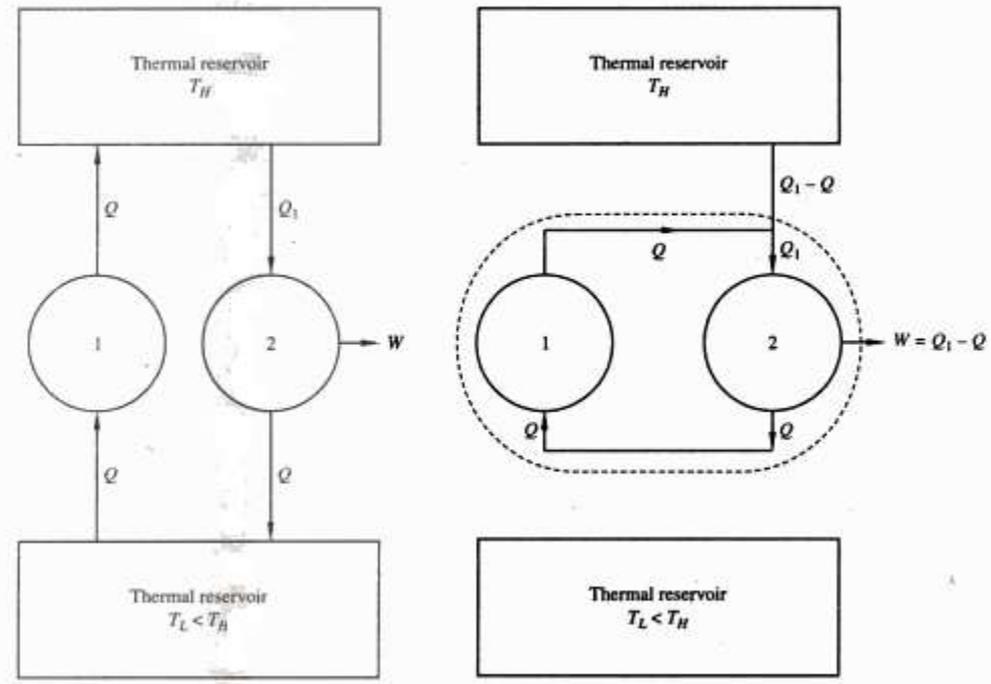


- Se juntarmos os 2 dispositivos, estamos a dizer que para passar calor da fonte fria para a fonte quente, é necessário realizar trabalho

**Violação do postulado de Clausius!**

# Violação do postulado de Clausius

- Vamos assumir que na máquina 1 é possível converter extrair calor ( $Q$ ) da fonte fria para a quente
- Vamos assumir que na máquina 2, é possível consumir produzir trabalho  $W$  a partir da absorção de calor ( $Q_1$ ) da fonte quente e libertando calor ( $Q$ ) na fonte fria, tal que  $W=Q_1-Q$



- Se juntarmos os 2 dispositivos, estamos a dizer que o trabalho produzido pela maquina 2 era igual ao balanço do calor extraída da fonte quente

**Violação do postulado de Kelvin-Planck!**

# PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

# Definição

- Um processo é irreversível se não for possível restaurar os estados iniciais do sistema e do exterior depois do processo ocorrer
  - Um sistema que sofre um processo irreversível pode voltar ao estado inicial
    - Contudo, o exterior não pode, vai evoluir ainda para outro estado!

# Irreversibilidades

- Transferência de calor através de uma diferença finita de temperaturas
- Expansão livre de um gás ou líquido a baixa pressão
- Reação química espontânea
- Atrito
- Passagem de corrente elétrica através de uma resistência
- Magnetização ou polarização com histerese
- Deformação inelástica

**Todos os processos físicos são irreversíveis!**

# Irreversibilidade do atrito

- Considere o processo a) em que um bloco que desliza pelo plano inclinado até parar

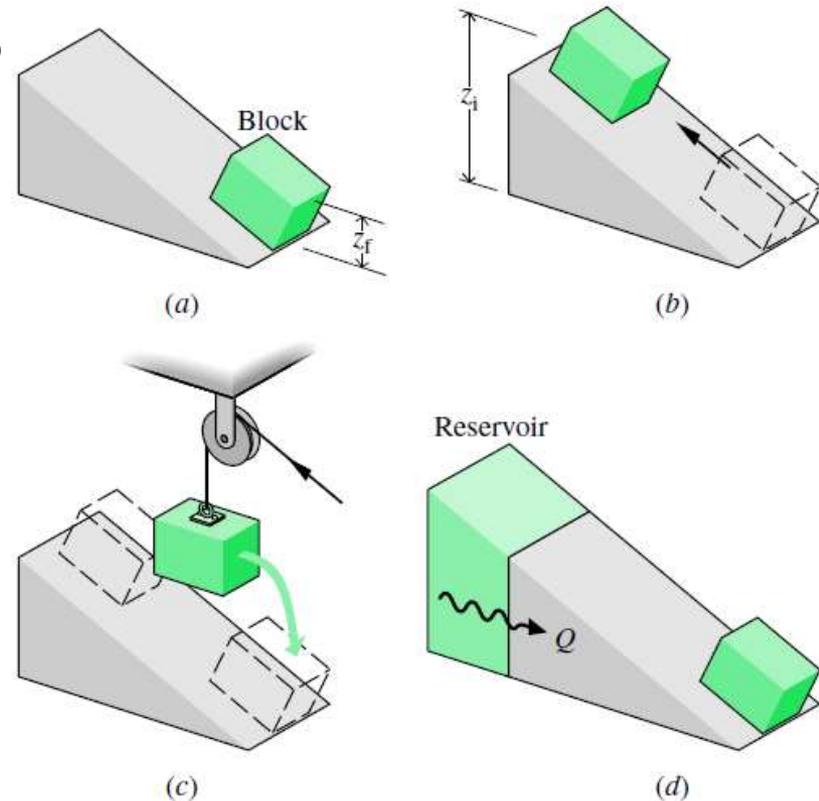
- Balanço de energia:

$$U_f - U_i + mg(z_f - z_i) + \cancel{KE_f} - \cancel{KE_i} = \cancel{Q} - \cancel{W}$$

$$U_f - U_i = mg(z_i - z_f)$$

- Considere agora que o ciclo

- b): o bloco sobe
- c): o bloco volta a descer por ação de uma roldana através do trabalho  $W = mg(z_f - z_i)$
- d): a energia interna final é aumentada por transferência de calor de um reservatório  $Q = U_f - U_i$



**- O ciclo tem que  $W=Q$ , o que viola o postulado de Kelvin-Planck**  
**- Sendo c) e d) processos possíveis, é o processo b) que é impossível**

# Processos reversíveis

- Existem alguns processos que podem ser aproximados a reversíveis
  - Pêndulo a oscilar no vácuo e atrito reduzido no *pivot*
  - Gás comprimido e expandido adiabaticamente num cilindro com atrito reduzido, por pequenas variações na pressão exterior

