

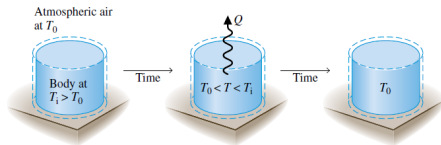
# Termodinâmica e Transferência de Calor 2022/2023

Aula nº5: Segunda Lei da Termodinâmica

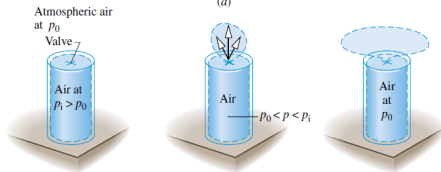
José M. Castanheira  
Departamento de Física, Universidade de Aveiro

5 de novembro de 2022

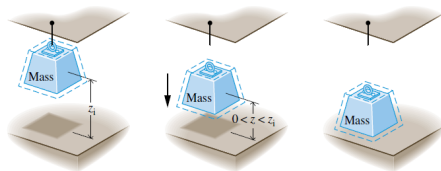
O que é que determina que um processo ocorra espontaneamente num sentido e não no sentido contrário?



(a)



(b)



(c)

Em cada caso considerado, a condição inicial do sistema pode ser restaurada, mas não de forma espontânea. Algum dispositivo será necessário para forçar (reverter) a transformação. Usando dispositivos apropriados, o corpo pode ser reaquecido à sua temperatura inicial, o ar pode ser bombeado da atmosfera e comprimido no recipiente, restaurado à sua pressão inicial, e a massa pode ser elevada à sua altura inicial. Também em cada caso, será necessário fornecer combustível ou energia eléctrica para que os dispositivos funcionem, de modo que resultará uma mudança permanente nas condições da vizinhança (ambiente) do sistema.

Em cada caso considerado, a condição inicial do sistema pode ser restaurada, mas não de forma espontânea. Algum dispositivo será necessário para forçar (reverter) a transformação. Usando dispositivos apropriados, o corpo pode ser reaquecido à sua temperatura inicial, o ar pode ser bombeado da atmosfera e comprimido no recipiente, restaurado à sua pressão inicial, e a massa pode ser elevada à sua altura inicial. Também em cada caso, será necessário fornecer combustível ou energia eléctrica para que os dispositivos funcionem, de modo que resultará uma mudança permanente nas condições da vizinhança (ambiente) do sistema.

A primeira lei da termodinâmica

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

por si só não permite prever a direcção preferida nem permite distinguir os processos que podem ocorrer daqueles que não podem ocorrer.

Em cada caso considerado, a condição inicial do sistema pode ser restaurada, mas não de forma espontânea. Algum dispositivo será necessário para forçar (reverter) a transformação. Usando dispositivos apropriados, o corpo pode ser reaquecido à sua temperatura inicial, o ar pode ser bombeado da atmosfera e comprimido no recipiente, restaurado à sua pressão inicial, e a massa pode ser elevada à sua altura inicial. Também em cada caso, será necessário fornecer combustível ou energia eléctrica para que os dispositivos funcionem, de modo que resultará uma mudança permanente nas condições da vizinhança (ambiente) do sistema.

A primeira lei da termodinâmica

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

por si só não permite prever a direcção preferida nem permite distinguir os processos que podem ocorrer daqueles que não podem ocorrer.

A distinção entre processo que podem ocorrer e processos que não podem ocorrer é feita pela [segunda lei da termodinâmica](#).

A segunda lei da termodinâmica e as deduções (corolários) que dela se podem obter têm muita utilidade implicações prática, nomeadamente:

1. prever a direcção dos processos.

A segunda lei da termodinâmica e as deduções (corolários) que dela se podem obter têm muita utilidade implicações prática, nomeadamente:

1. prever a direcção dos processos.
2. estabelecer condições de equilíbrio.

A segunda lei da termodinâmica e as deduções ([corolários](#)) que dela se podem obter têm muita utilidade implicações prática, nomeadamente:

1. prever a direcção dos processos.
2. estabelecer condições de equilíbrio.
3. determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e outras máquinas.



A segunda lei da termodinâmica e as deduções (corolários) que dela se podem obter têm muita utilidade implicações prática, nomeadamente:

1. prever a direcção dos processos.
2. estabelecer condições de equilíbrio.
3. determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e outras máquinas.
4. avaliar quantitativamente os factores que limitam a performance das máquinas quando comparada com melhores resultados teóricos;

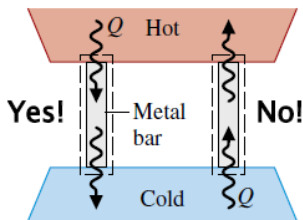
A segunda lei da termodinâmica e as deduções ([corolários](#)) que dela se podem obter têm muita utilidade implicações prática, nomeadamente:

1. prever a direcção dos processos.
2. estabelecer condições de equilíbrio.
3. determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e outras máquinas.
4. avaliar quantitativamente os factores que limitam a performance das máquinas quando comparada com melhores resultados teóricos;
5. definir uma escala de temperatura independente das propriedades de qualquer substância termométrica;

A segunda lei da termodinâmica e as deduções ([corolários](#)) que dela se podem obter têm muita utilidade implicações prática, nomeadamente:

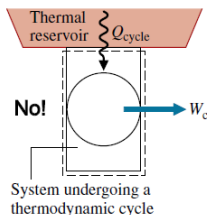
1. prever a direcção dos processos.
2. estabelecer condições de equilíbrio.
3. determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e outras máquinas.
4. avaliar quantitativamente os factores que limitam a performance das máquinas quando comparada com melhores resultados teóricos;
5. definir uma escala de temperatura independente das propriedades de qualquer substância termométrica;
6. desenvolver métodos para avaliar propriedades como  $u$  e  $h$  em termos de propriedades que são mais facilmente obtidas experimentalmente.

► Enunciado de Clausius



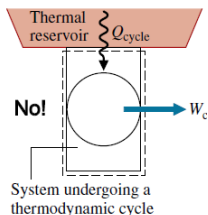
É impossível para qualquer sistema opere de tal forma que o único resultado seja uma transferência de energia por calor de um corpo mais frio para um mais quente.

## ► Enunciado de Kelvin-Planck



É impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de energia por trabalho à sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório de temperatura.

► Enunciado de Kelvin-Planck

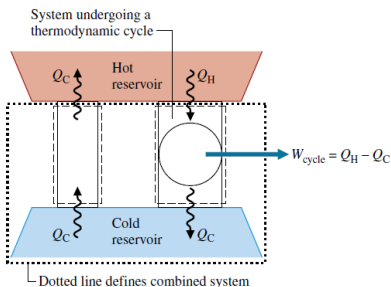


É impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de energia por trabalho à sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório de temperatura.

O enunciado de Kelvin-Planck pode traduzir-se matematicamente na equação

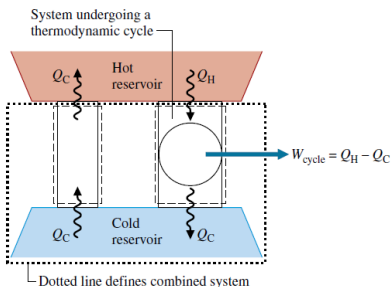
$$W_{\text{ciclo}} \leq 0 \quad (\text{com um único reservatório}) \quad (2)$$

► Equivalência dos enunciados de Clausius e de Kelvin-Planck para a segunda lei



É impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de energia por trabalho à sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório de temperatura.

► Equivalência dos enunciados de Clausius e de Kelvin-Planck para a segunda lei



É impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de energia por trabalho à sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório de temperatura.

O enunciado de Kelvin-Planck pode traduzir-se matematicamente na equação

$$W_{\text{ciclo}} \leq 0 \quad (\text{com um único reservatório}) \quad (3)$$



Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;
4. Mistura espontânea de matéria em diferentes composições ou estados;

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;
4. Mistura espontânea de matéria em diferentes composições ou estados;
5. Atrito - atrito de deslizamento, bem como atrito no escoamento de fluidos;

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;
4. Mistura espontânea de matéria em diferentes composições ou estados;
5. Atrito - atrito de deslizamento, bem como atrito no escoamento de fluidos;
6. Corrente eléctrica através de uma resistência;

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;
4. Mistura espontânea de matéria em diferentes composições ou estados;
5. Atrito - atrito de deslizamento, bem como atrito no escoamento de fluidos;
6. Corrente eléctrica através de uma resistência;
7. Magnetização ou polarização com histerese;



Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;
4. Mistura espontânea de matéria em diferentes composições ou estados;
5. Atrito - atrito de deslizamento, bem como atrito no escoamento de fluidos;
6. Corrente eléctrica através de uma resistência;
7. Magnetização ou polarização com histerese;
8. Deformação inelástica.

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exactamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

É uma consequência de segunda lei da termodinâmica que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis. Exemplos de processos irreversíveis incluem:

1. Transferência de calor entre sistemas com uma diferença de temperatura finita;
2. Expansão livre de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
3. Reacção química espontânea;
4. Mistura espontânea de matéria em diferentes composições ou estados;
5. Atrito - atrito de deslizamento, bem como atrito no escoamento de fluidos;
6. Corrente eléctrica através de uma resistência;
7. Magnetização ou polarização com histerese;
8. Deformação inelástica.

Um processo é reversível se o sistema e a vizinhança puderem retornar aos seus estados iniciais.

Um processo é reversível se o sistema e a vizinhança puderem retornar aos seus estados iniciais.

Um processo será reversível quando: (1) for realizado quase estaticamente; e (2) não for acompanhado por quaisquer efeitos dissipativos.

Um processo é reversível se o sistema e a vizinhança puderem retornar aos seus estados iniciais.

Um processo será reversível quando: (1) for realizado quase estaticamente; e (2) não for acompanhado por quaisquer efeitos dissipativos.

Portanto um processo reversível é um caso limite de processos em que todos os efeitos irreversíveis tendem para zero e o sistema varia entre o estado inicial e o estado final por uma sucessão infinita de estados de equilíbrio.

Um processo é reversível se o sistema e a vizinhança puderem retornar aos seus estados iniciais.

Um processo será reversível quando: (1) for realizado quase estaticamente; e (2) não for acompanhado por quaisquer efeitos dissipativos.

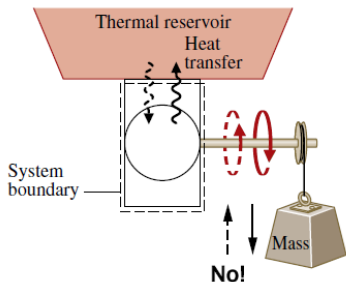
Portanto um processo reversível é um caso limite de processos em que todos os efeitos irreversíveis tendem para zero e o sistema varia entre o estado inicial e o estado final por uma sucessão infinita de estados de equilíbrio.

Na prática é impossível satisfazer perfeitamente as condições (1) e (2), e, como é óbvio, um processo reversível é uma abstracção ideal, extremamente útil para cálculos teóricos (como veremos), mas totalmente desprovida de realidade. Neste sentido, a suposição de um processo reversível na termodinâmica assemelha-se às aproximações feitas com muita frequência na mecânica, como as que se referem a cordas sem peso, roldanas sem atrito e massas pontuais.

A expressão matemática do enunciado de Kelvin-Planck da 2ª lei pode decompor-se entre processos irreversíveis e processos reversíveis.

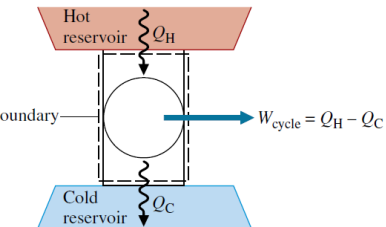
A expressão matemática do enunciado de Kelvin-Planck da 2ª lei pode decompor-se entre processos irreversíveis e processos reversíveis.

► Forma analítica do enunciado de Kelvin-Planck:



$$W_{\text{ciclo}} \leq 0 \quad \begin{cases} < 0 : & \text{irrevesibilidade} \\ = 0 : & \text{reversibilidade} \end{cases} \quad (4)$$





► A eficiência (ou rendimento) de uma máquina térmica é dada pela razão entre o trabalho,  $W_{\text{ciclo}}$ , desenvolvido num ciclo e o calor,  $Q_H$ , recebido de um reservatório quente:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \quad (5)$$

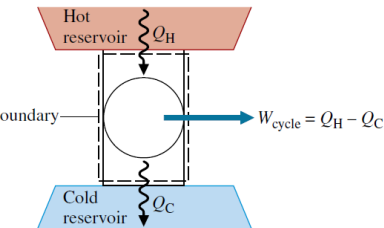
onde  $Q_C$  é o calor transferido para um reservatório frio.



A eficiência (ou rendimento) de uma máquina térmica é dada pela razão entre o trabalho,  $W_{\text{ciclo}}$ , desenvolvido num ciclo e o calor,  $Q_H$ , recebido de um reservatório quente:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \quad (5)$$

onde  $Q_C$  é o calor transferido para um reservatório frio.



### Corolários de Carnot:

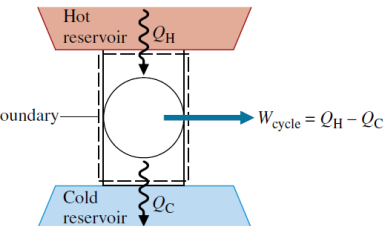
1. A eficiência térmica de um ciclo de potência irreversível, realizado entre dois reservatórios térmicos, é sempre menor que a eficiência térmica de um ciclo de potência reversível realizado entre os mesmos reservatórios térmicos.



A eficiência (ou rendimento) de uma máquina térmica é dada pela razão entre o trabalho,  $W_{\text{ciclo}}$ , desenvolvido num ciclo e o calor,  $Q_H$ , recebido de um reservatório quente:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \quad (5)$$

onde  $Q_C$  é o calor transferido para um reservatório frio.

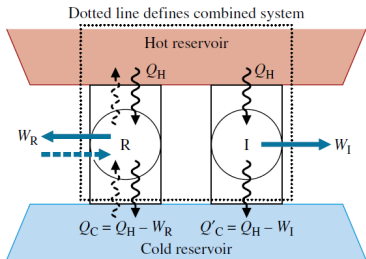


### Corolários de Carnot:

1. A eficiência térmica de um ciclo de potência irreversível, realizado entre dois reservatórios térmicos, é sempre menor que a eficiência térmica de um ciclo de potência reversível realizado entre os mesmos reservatórios térmicos.
2. Todos os ciclos de potência reversíveis, que se realizem entre os mesmos dois reservatórios térmicos, têm a mesma eficiência térmica.

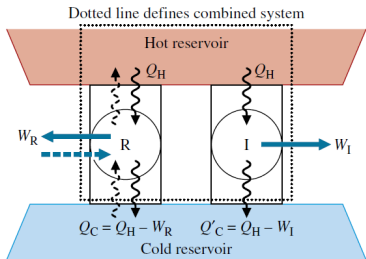
## ► Demonstração dos corolários de Carnot

A figura representa um ciclo reversível R e um ciclo irreversível realizados entre os mesmos reservatórios térmicos. Os dois ciclos recebem a mesma quantidade de calor  $Q_H$  da fonte quente.



## ► Demonstração dos corolários de Carnot

A figura representa um ciclo reversível R e um ciclo irreversível realizados entre os mesmos reservatórios térmicos. Os dois ciclos recebem a mesma quantidade de calor  $Q_H$  da fonte quente.

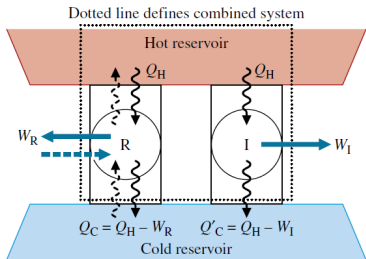


Revertendo o ciclo reversível, o sistema conjunto, definido pela linha a ponteeado, realiza um ciclo recebendo o calor  $Q = Q_C - Q'_C$  de um único reservatório térmico. Atendendo a que o ciclo conjunto é irreversível porque uma das partes é irreversível, o trabalho total satisfaz a condição

$$W_I - W_R < 0 \quad \Leftrightarrow \quad W_I - W_R. \quad (6)$$

## ► Demonstração dos corolários de Carnot

A figura representa um ciclo reversível R e um ciclo irreversível realizados entre os mesmos reservatórios térmicos. Os dois ciclos recebem a mesma quantidade de calor  $Q_H$  da fonte quente.

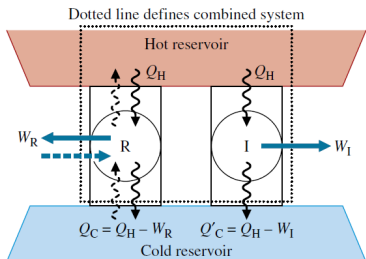


Revertendo o ciclo reversível, o sistema conjunto, definido pela linha a ponteadado, realiza um ciclo recebendo o calor  $Q = Q_C - Q'_C$  de um único reservatório térmico. Atendendo a que o ciclo conjunto é irreversível porque uma das parte é irreversível, o trabalho total satisfaz a condição

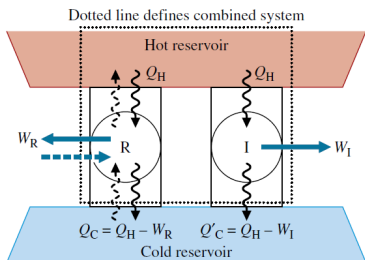
$$W_I - W_R < 0 \quad \Leftrightarrow \quad W_I - W_R. \quad (6)$$

Como  $Q_H$  é o mesmo para os dois ciclos,

$$\eta_I < \eta_R. \quad (7)$$



- **Demonstração dos corolários de Carnot**
- A demonstração do segundo corolário de Carnot é semelhante à demonstração do primeiro, mas substituindo o ciclo irreversível por um ciclo reversível de um sistema (substância) diferente da do ciclo reversível da esquerda da figura.



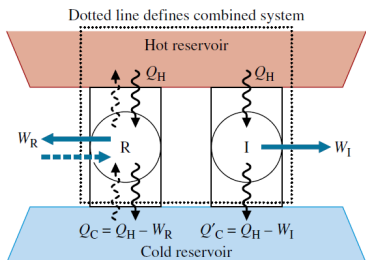
### ► Demonstração dos corolários de Carnot

A demonstração do segundo corolário de Carnot é semelhante à demonstração do primeiro, mas substituindo o ciclo irreversível por um ciclo reversível de um sistema (substância) diferente da do ciclo reversível da esquerda da figura.

Nesse caso

$$W_{R_{\text{left}}} - W_{R_{\text{right}}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad W_{R_{\text{left}}} = W_{R_{\text{right}}} \quad (8)$$





### ► Demonstração dos corolários de Carnot

A demonstração do segundo corolário de Carnot é semelhante à demonstração do primeiro, mas substituindo o ciclo irreversível por um ciclo reversível de um sistema (substância) diferente da do ciclo reversível da esquerda da figura.

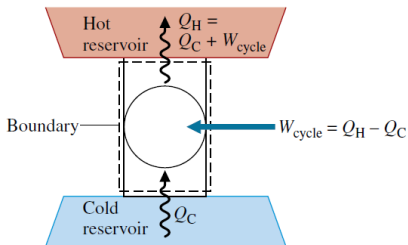
Nesse caso

$$W_{R_{\text{left}}} - W_{R_{\text{right}}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad W_{R_{\text{left}}} = W_{R_{\text{right}}} \quad (8)$$

Como  $Q_H$  é o mesmo para os dois ciclos,

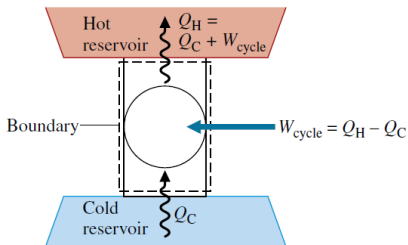
$$\eta_{R_{\text{left}}} = \eta_{R_{\text{right}}} \quad (9)$$

- Ciclos de refrigeração e de aquecimento (frigoríficos e bombas de calor)



Os corolários de Carnot também podem ser formulados para a **eficiência de ciclos de refrigeração** (frigoríficos)

$$\beta = \frac{Q_C}{W_{\text{ciclo}}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \quad (10)$$



► Ciclos de refrigeração e de aquecimento (frigoríficos e bombas de calor)

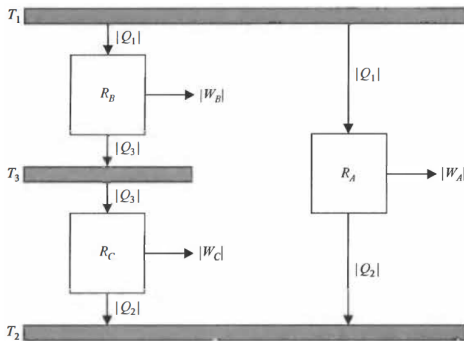
Os corolários de Carnot também podem ser formulados para a **eficiência de ciclos de refrigeração** (frigoríficos)

$$\beta = \frac{Q_C}{W_{\text{ciclo}}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \quad (10)$$

e para a **eficiência ciclos de aquecimento** (bombas de calor)

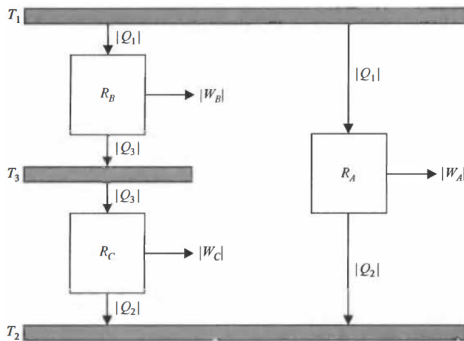
$$\gamma = \frac{Q_H}{W_{\text{ciclo}}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} \quad (11)$$

## ► Escala termodinâmica de temperatura



A figura ao lado representa três sistemas  $A$ ,  $B$  e  $C$ , que realizam ciclos reversíveis entre os reservatórios térmicos  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ . As transferências de calor ocorrem nos sentidos indicados pelas setas.

► Escala termodinâmica de temperatura

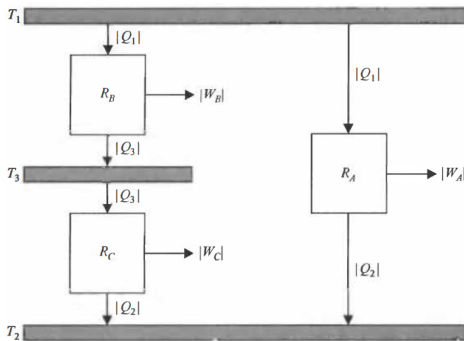


A figura ao lado representa três sistemas  $A$ ,  $B$  e  $C$ , que realizam ciclos reversíveis entre os reservatórios térmicos  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ . As transferências de calor ocorrem nos sentidos indicados pelas setas.

Sabemos que o rendimento de ciclo é dado por

$$\eta = \frac{Q_H}{W_{\text{ciclo}}} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}. \quad (12)$$

## ► Escala termodinâmica de temperatura



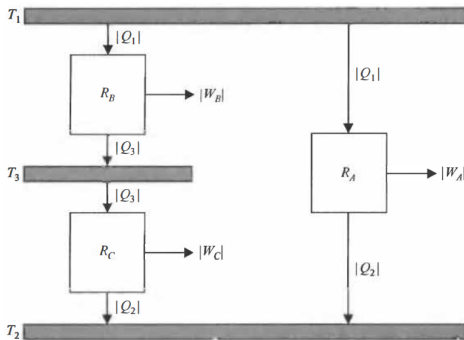
A figura ao lado representa três sistemas  $A$ ,  $B$  e  $C$ , que realizam ciclos reversíveis entre os reservatórios térmicos  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ . As transferências de calor ocorrem nos sentidos indicados pelas setas.

Sabemos que o rendimento de ciclo é dado por

$$\eta = \frac{Q_H}{W_{\text{ciclo}}} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}. \quad (12)$$

Qualquer que seja o sistema que execute um ciclo reversível entre dois reservatórios de temperatura terá sempre o mesmo rendimento, ou seja a razão  $Q_C/Q_H$  apenas depende das temperaturas dos reservatórios entre os quais é executado o ciclo,

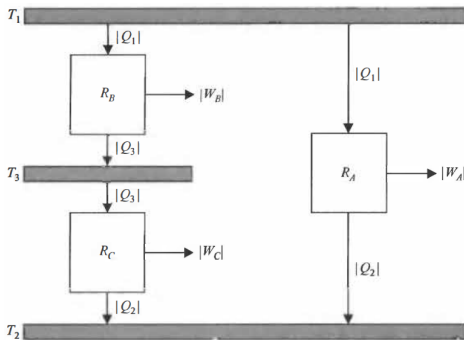
$$\left( \frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{rev}} = f(T_C, T_H). \quad (13)$$



Aplicando a relação anterior aos três ciclos representados na figura ao lado, teremos

$$f(T_2, T_1) = \frac{Q_2}{Q_1} \qquad f(T_3, T_1) = \frac{Q_3}{Q_1}$$

$$f(T_2, T_3) = \frac{Q_2}{Q_3}$$



Aplicando a relação anterior aos três ciclos representados na figura ao lado, teremos

$$f(T_2, T_1) = \frac{Q_2}{Q_1} \quad f(T_3, T_1) = \frac{Q_3}{Q_1}$$

$$f(T_2, T_3) = \frac{Q_2}{Q_3}$$

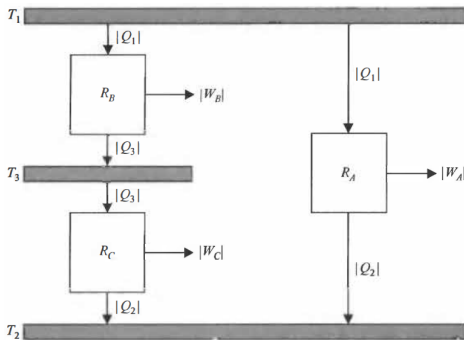
Como

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \frac{Q_3}{Q_1}$$

obtém-se

$$f(T_2, T_1) = f(T_2, T_3) \cdot f(T_3, T_1)$$





Aplicando a relação anterior aos três ciclos representados na figura ao lado, teremos

$$f(T_2, T_1) = \frac{Q_2}{Q_1} \quad f(T_3, T_1) = \frac{Q_3}{Q_1}$$

$$f(T_2, T_3) = \frac{Q_2}{Q_3}$$

Como

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \frac{Q_3}{Q_1}$$

obtém-se

$$f(T_2, T_1) = f(T_2, T_3) \cdot f(T_3, T_1)$$

Como a temperatura do reservatório 3 pode ser escolhida arbitrariamente, desde que os fluxos de calor se mantenham no mesmo sentido, o produto  $f(T_2, T_3) \cdot f(T_3, T_1)$  não pode depender de  $T_3$ .

Conclui-se, assim, que a função  $f(T_C, T_H)$  deve ser dada pela razão entre os valores de uma função apenas de  $T$ :

$$f(T_C, T_H) = \frac{\psi(T_C)}{\psi(T_H)} = \left( \frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{rev}}. \quad (14)$$

Conclui-se, assim, que a função  $f(T_C, T_H)$  deve ser dada pela razão entre os valores de uma função apenas de  $T$ :

$$f(T_C, T_H) = \frac{\psi(T_C)}{\psi(T_H)} = \left( \frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{rev}}. \quad (14)$$

A equação (15) é válida qualquer que seja o sistema, isto é válida qualquer que seja a substância termométrica, e permite definir uma escala termodinâmica de temperatura.

Conclui-se, assim, que a função  $f(T_C, T_H)$  deve ser dada pela razão entre os valores de uma função apenas de  $T$ :

$$f(T_C, T_H) = \frac{\psi(T_C)}{\psi(T_H)} = \left( \frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{rev}}. \quad (14)$$

A equação (15) é válida qualquer que seja o sistema, isto é válida qualquer que seja a substância termométrica, e permite definir uma escala termodinâmica de temperatura.

De facto, quaisquer dois reservatórios de temperatura,  $T_1$  e  $T_2$ , que não estejam em equilíbrio térmico, isto é, que não estejam à mesma temperatura, podem ser ligados por um ciclo de potência reversível que transfere calor de um reservatório para o outro. Como pelas primeira e segunda leis da termodinâmica

$$\left( \frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{rev}} < 1, \quad (15)$$

a função  $\psi(T)$  é injectiva, isto é se  $T_1$  e  $T_2$  correspondem a dois estados que não estão em equilíbrio térmico, então  $\psi(T_1) \neq \psi(T_2)$ .

A equação (14) pode ser reescrita na forma

$$\psi(T_2) = \psi(T_1) \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (16)$$

onde, por simplicidade de escrita, se omite a indicação que as transferências de calor ocorrem reversivelmente.

A equação (14) pode ser reescrita na forma

$$\psi(T_2) = \psi(T_1) \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (16)$$

onde, por simplicidade de escrita, se omite a indicação que as transferências de calor ocorrem reversivelmente.

Como a função  $\psi(T)$  é um função injectiva, i.e. para cada valor the  $\psi$  corresponde a um único estado térmico, poderemos tomar a função  $\psi$  como uma escala de temperatura

$$T_2 = T_1 \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (17)$$

A equação (14) pode ser reescrita na forma

$$\psi(T_2) = \psi(T_1) \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (16)$$

onde, por simplicidade de escrita, se omite a indicação que as transferências de calor ocorrem reversivelmente.

Como a função  $\psi(T)$  é um função injectiva, i.e. para cada valor the  $\psi$  corresponde a um único estado térmico, poderemos tomar a função  $\psi$  como uma escala de temperatura

$$T_2 = T_1 \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (17)$$

Ou para um estado térmico qualquer,  $T$ , e um estado de referência,  $T_0$ ,

$$T = T_0 \frac{|Q|}{|Q_0|}, \quad (18)$$

A equação (14) pode ser reescrita na forma

$$\psi(T_2) = \psi(T_1) \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (16)$$

onde, por simplicidade de escrita, se omite a indicação que as transferências de calor ocorrem reversivelmente.

Como a função  $\psi(T)$  é um função injectiva, i.e. para cada valor the  $\psi$  corresponde a um único estado térmico, poderemos tomar a função  $\psi$  como uma escala de temperatura

$$T_2 = T_1 \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (17)$$

Ou para um estado térmico qualquer,  $T$ , e um estado de referência,  $T_0$ ,

$$T = T_0 \frac{|Q|}{|Q_0|}, \quad (18)$$

Se tomarmos o ponto triplo da água com estado de referência e considerarmos  $T_0 = 273.16 \text{ K}$ ,

$$T = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_{\text{TP}}|} \text{ K}. \quad (19)$$



A equação (14) pode ser reescrita na forma

$$\psi(T_2) = \psi(T_1) \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (16)$$

onde, por simplicidade de escrita, se omite a indicação que as transferências de calor ocorrem reversivelmente.

Como a função  $\psi(T)$  é um função injectiva, i.e. para cada valor the  $\psi$  corresponde a um único estado térmico, poderemos tomar a função  $\psi$  como uma escala de temperatura

$$T_2 = T_1 \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad (17)$$

Ou para um estado térmico qualquer,  $T$ , e um estado de referência,  $T_0$ ,

$$T = T_0 \frac{|Q|}{|Q_0|}, \quad (18)$$

Se tomarmos o ponto triplo da água com estado de referência e considerarmos  $T_0 = 273.16 \text{ K}$ ,

$$T = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_{\text{TP}}|} \text{ K}. \quad (19)$$

Note-se que a função  $\psi$  será definida a menos de um factor arbitrário e por isso pode-se escolher qualquer valor para o estado de referência.

Note-se que a função  $\psi$  será definida a menos de um factor arbitrário e por isso pode-se escolher qualquer valor para o estado de referência.

A equação (19) define a escala de Kelvin para a temperatura termodinâmica.

Note-se que a função  $\psi$  será definida a menos de um factor arbitrário e por isso pode-se escolher qualquer valor para o estado de referência.

A equação (19) define a escala de Kelvin para a temperatura termodinâmica.

Os calores  $|Q|$  e  $|Q_{\text{TP}}|$ , transferidos num ciclo reversível entre dois reservatórios às temperaturas  $T$  e  $T_{\text{TP}}$ , são sempre positivos. Por isso a temperatura termodinâmica na escala Kelvin é sempre positiva.

Note-se que a função  $\psi$  será definida a menos de um factor arbitrário e por isso pode-se escolher qualquer valor para o estado de referência.

A equação (19) define a escala de Kelvin para a temperatura termodinâmica.

Os calores  $|Q|$  e  $|Q_{TP}|$ , transferidos num ciclo reversível entre dois reservatórios às temperaturas  $T$  e  $T_{TP}$ , são sempre positivos. Por isso a temperatura termodinâmica na escala Kelvin é sempre positiva.

A temperatura de **zero Kelvin** corresponde à temperatura de um reservatório de calor tal que o calor  $Q_C$  seria nulo.

Note-se que a função  $\psi$  será definida a menos de um factor arbitrário e por isso pode-se escolher qualquer valor para o estado de referência.

A equação (19) define a escala de Kelvin para a temperatura termodinâmica.

Os calores  $|Q|$  e  $|Q_{TP}|$ , transferidos num ciclo reversível entre dois reservatórios às temperaturas  $T$  e  $T_{TP}$ , são sempre positivos. Por isso a temperatura termodinâmica na escala Kelvin é sempre positiva.

A temperatura de **zero Kelvin** corresponde à temperatura de um reservatório de calor tal que o calor  $Q_C$  seria nulo.

O rendimento máximo de um ciclo potência entre dois reservatório de temperatura,  $T_1$  e  $T_2$ , é dado por um ciclo reversível e pode ser escrito na forma

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (20)$$

Note-se que a função  $\psi$  será definida a menos de um factor arbitrário e por isso pode-se escolher qualquer valor para o estado de referência.

A equação (19) define a escala de Kelvin para a temperatura termodinâmica.

Os calores  $|Q|$  e  $|Q_{\text{TP}}|$ , transferidos num ciclo reversível entre dois reservatórios às temperaturas  $T$  e  $T_{\text{TP}}$ , são sempre positivos. Por isso a temperatura termodinâmica na escala Kelvin é sempre positiva.

A temperatura de **zero Kelvin** corresponde à temperatura de um reservatório de calor tal que o calor  $Q_C$  seria nulo.

O rendimento máximo de um ciclo potência entre dois reservatório de temperatura,  $T_1$  e  $T_2$ , é dado por um ciclo reversível e pode ser escrito na forma

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (20)$$

O rendimento  $\eta_{\text{max}}$  é conhecido como rendimento ou **eficiência de Carnot**.

Ora, como na natureza não temos nenhum reservatório de temperatura a  $0\text{ K}$ , uma máquina térmica nunca poderá atingir o rendimento de 100%.



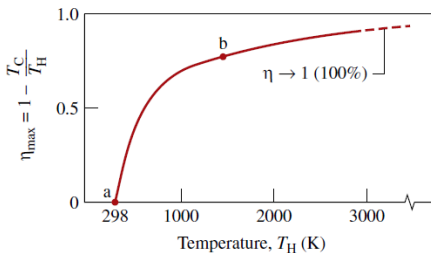
Ora, como na natureza não temos nenhum reservatório de temperatura a  $0\text{ K}$ , uma máquina térmica nunca poderá atingir o rendimento de 100%.

► Rendimento máximo de máquinas térmicas

Pela análise da equação

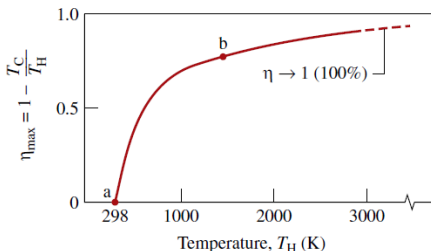
$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (21)$$

vemos que o rendimento máximo aumenta à medida que a temperatura  $T_C$  do reservatório frio diminui e a temperatura  $T_H$  do reservatório quente aumenta.



Ora, como na natureza não temos nenhum reservatório de temperatura a  $0\text{ K}$ , uma máquina térmica nunca poderá atingir o rendimento de 100%.

► Rendimento máximo de máquinas térmicas



Pela análise da equação

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (21)$$

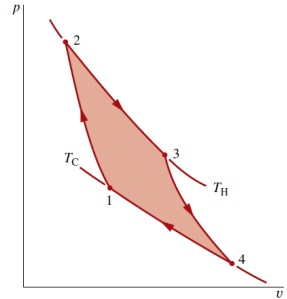
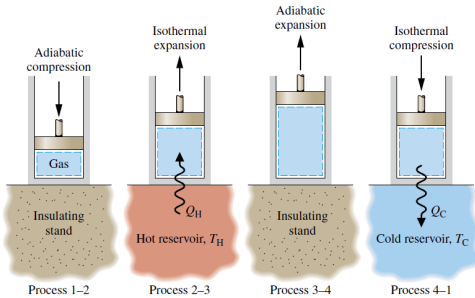
vemos que o rendimento máximo aumenta à medida que a temperatura  $T_C$  do reservatório frio diminui e a temperatura  $T_H$  do reservatório quente aumenta.

A figura ao lado mostra a variação de  $\eta_{\max}$  com  $T_H$  para um reservatório frio fixo  $T_C = 298\text{ K}$ .

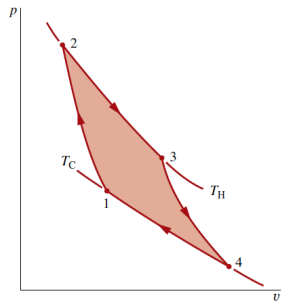
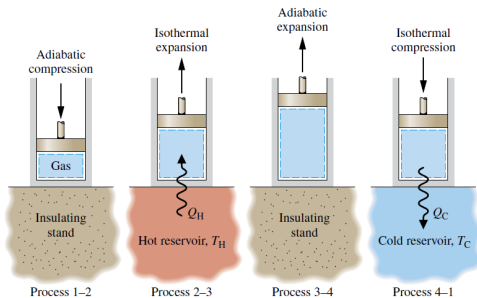
Pelos corolários de Carnot as **eficiências máximas de frigoríficos e de bombas de calor** são conseguidas em ciclos reversíveis.

Dado que quando se inverte o ciclo uma máquina térmica reversível se obtém um ciclo reversível de um frigorífico ou de uma bomba de calor, determine as expressões das eficiências máximas em termos das temperatura  $T_H$  e  $T_C$  dos reservatórios quente e frio, respectivamente.

As figuras em baixo representam um ciclo de Carnot num gás.

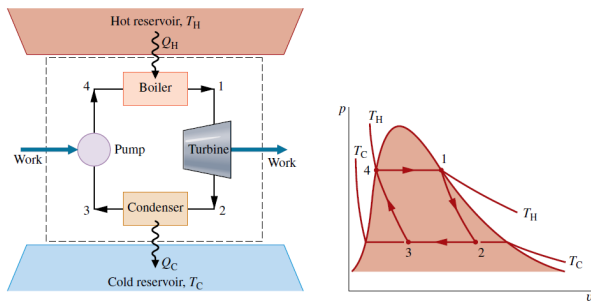


As figuras em baixo representam um ciclo de Carnot num gás.

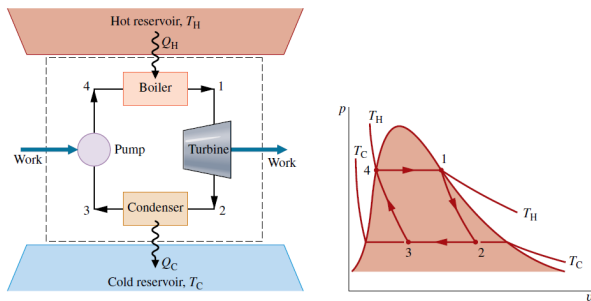


$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (22)$$

A figura em baixo representa um ciclo de Carnot num sistema bifásico líquido-vapor.



A figura em baixo representa um ciclo de Carnot num sistema bifásico líquido-vapor.



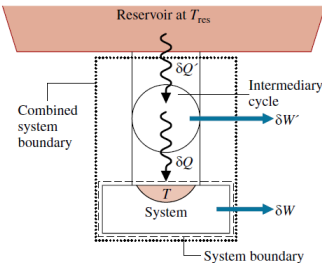
$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (23)$$

Até agora, os corolários da segunda lei da termodinâmica foram desenvolvidos para ciclos que operam entre dois reservatórios de temperatura.



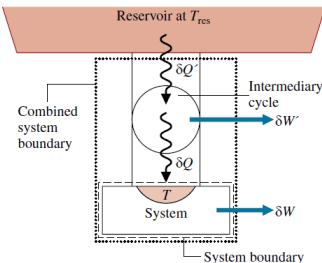
Até agora, os corolários da segunda lei da termodinâmica foram desenvolvidos para ciclos que operam entre dois reservatórios de temperatura.

- Considerando um sistema que recebe quantidades de calor  $\delta Q$  de um reservatório  $T_{\text{res}}$  intermediadas por um ciclo reversível ou por um conjunto de ciclos reversíveis. O ciclo reversível assegura que não haverá irreversibilidade entre o reservatório e o sistema conjunto representado pela linha a ponteeado, nem entre o sistema e o ciclo reversível. Ao fim de cada ciclo reversível, a temperatura da fronteira do sistema poderá alterar-se de um valor  $dT$ , e o conjunto de sistemas reversíveis será ajustado de forma a funcionar entre  $T_{\text{res}}$  e  $T + dT$ .



Até agora, os corolários da segunda lei da termodinâmica foram desenvolvidos para ciclos que operam entre dois reservatórios de temperatura.

- Considerando um sistema que recebe quantidades de calor  $\delta Q$  de um reservatório  $T_{\text{res}}$  intermediadas por um ciclo reversível ou por um conjunto de ciclos reversíveis. O ciclo reversível assegura que não haverá irreversibilidade entre o reservatório e o sistema conjunto representado pela linha a ponteadado, nem entre o sistema e o ciclo reversível. Ao fim de cada ciclo reversível, a temperatura da fronteira do sistema poderá alterar-se de um valor  $dT$ , e o conjunto de sistemas reversíveis será ajustado de forma a funcionar entre  $T_{\text{res}}$  e  $T + dT$ .

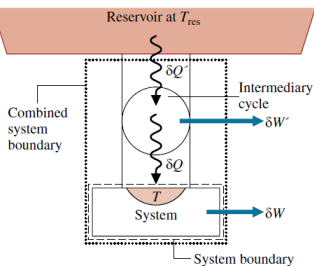


Usando o sistema conceptual da figura, é possível demonstrar que, s quando o sistema conjunto executar um ciclo completo, o calor recebido pelo sistema deve satisfazer a condição

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f \leq 0. \quad (24)$$

## ► A desigualdade

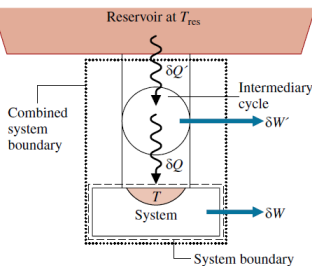
$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f \leq 0. \quad (25)$$



é conhecida por **desigualdade de Clausius**. O índice  $f$  recorda que  $T$  é a temperatura na fronteira do sistema, i.e. é a temperatura a que os ciclos reversíveis transferem o calor  $\delta Q$  para o sistema.

► A desigualdade

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f \leq 0. \quad (25)$$



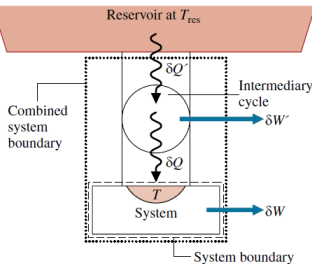
é conhecida por **desigualdade de Clausius**. O índice  $f$  recorda que  $T$  é a temperatura na fronteira do sistema, i.e. é a temperatura a que os ciclos reversíveis transferem o calor  $\delta Q$  para o sistema.

► A desigualdade de Clausius pode ainda ser escrita na seguinte forma

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f = -\sigma_{\text{ciclo}} \quad (26)$$

## ► A desigualdade

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f \leq 0. \quad (25)$$



é conhecida por **desigualdade de Clausius**. O índice  $f$  recorda que  $T$  é a temperatura na fronteira do sistema, i.e. é a temperatura a que os ciclos reversíveis transferem o calor  $\delta Q$  para o sistema.

## ► A desigualdade de Clausius pode ainda ser escrita na seguinte forma

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f = -\sigma_{\text{ciclo}} \quad (26)$$

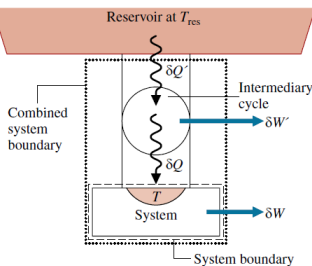
onde

►  $\sigma_{\text{ciclo}} = 0:$

não ocorrem processos irreversíveis no sistema

## ► A desigualdade

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f \leq 0. \quad (25)$$



é conhecida por **desigualdade de Clausius**. O índice  $f$  recorda que  $T$  é a temperatura na fronteira do sistema, i.e. é a temperatura a que os ciclos reversíveis transferem o calor  $\delta Q$  para o sistema.

## ► A desigualdade de Clausius pode ainda ser escrita na seguinte forma

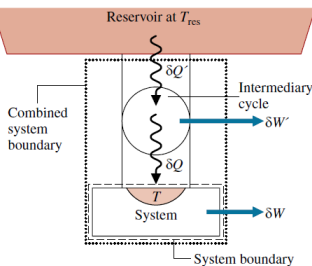
$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f = -\sigma_{ciclo} \quad (26)$$

onde

- $\sigma_{ciclo} = 0$ : não ocorrem processos irreversíveis no sistema
- $\sigma_{ciclo} > 0$ : ocorrem processos irreversíveis no sistema

## ► A desigualdade

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f \leq 0. \quad (25)$$



é conhecida por **desigualdade de Clausius**. O índice  $f$  recorda que  $T$  é a temperatura na fronteira do sistema, i.e. é a temperatura a que os ciclos reversíveis transferem o calor  $\delta Q$  para o sistema.

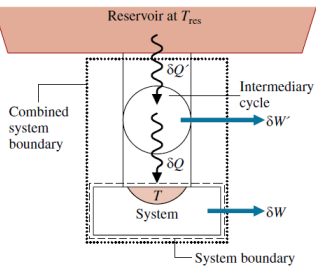
## ► A desigualdade de Clausius pode ainda ser escrita na seguinte forma

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_f = -\sigma_{\text{ciclo}} \quad (26)$$

onde

- $\sigma_{\text{ciclo}} = 0$ : não ocorrem processos irreversíveis no sistema
- $\sigma_{\text{ciclo}} > 0$ : ocorrem processos irreversíveis no sistema
- $\sigma_{\text{ciclo}} < 0$ : o ciclo é impossível.

► Demonstração desigualdade de Clausius.



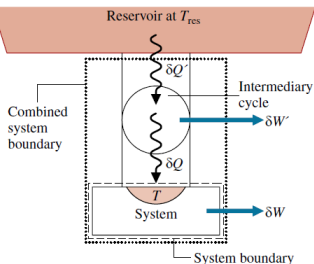


## ► Demonstração desigualdade de Clausius.

Aplicando a primeira lei da termodinâmica teremos

$$0 = \delta Q' - \delta Q - \delta W' \quad \text{ciclo reversível}$$

$$\delta U = \delta Q - \delta W \quad \text{sistema}$$



## ► Demonstração desigualdade de Clausius.

Aplicando a primeira lei da termodinâmica teremos

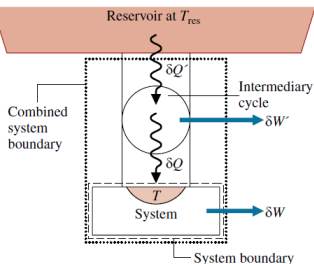
$$0 = \delta Q' - \delta Q - \delta W' \quad \text{ciclo reversível}$$

$$\delta U = \delta Q - \delta W \quad \text{sistema}$$

Para o sistema conjunto delimitado pela linha a ponteadado, teremos

$$\delta U = \delta Q' - (\delta W' + \delta W) = \delta Q' - \delta W_C, \quad (27)$$

onde  $\delta W_C$  é o trabalho conjunto.



## ► Demonstração desigualdade de Clausius.

Aplicando a primeira lei da termodinâmica teremos

$$0 = \delta Q' - \delta Q - \delta W' \quad \text{ciclo reversível}$$

$$\delta U = \delta Q - \delta W \quad \text{sistema}$$

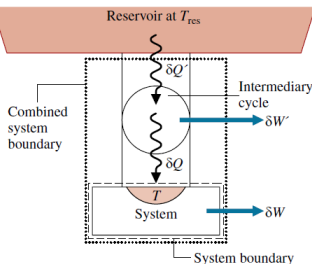
Para o sistema conjunto delimitado pela linha a pontilhado, teremos

$$\delta U = \delta Q' - (\delta W' + \delta W) = \delta Q' - \delta W_C, \quad (27)$$

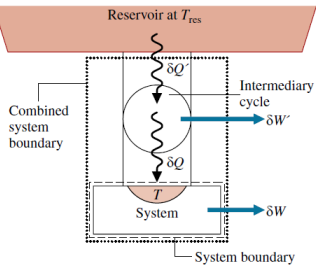
onde  $\delta W_C$  é o trabalho conjunto.

Da definição de temperatura termodinâmica, sabemos que

$$\frac{\delta Q'}{T_{\text{res}}} = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b \Leftrightarrow \delta Q' = T_{\text{res}} \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b \quad (28)$$



► Demonstração desigualdade de Clausius.



## ► Demonstração desigualdade de Clausius.

Substituindo (28) em (27) obtém-se

$$\delta W_C = T_{\text{res}} \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b - \delta U.$$

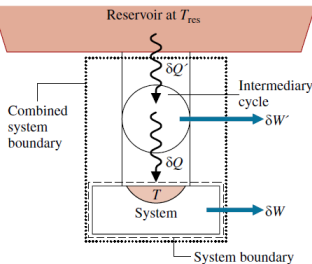
Se o sistema realizar um ciclo, teremos

$$W_C = \oint T_{\text{res}} \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b - \cancel{\oint \delta U}^0 = T_{\text{res}} \oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b.$$

Como sistema conjunto troca calor apenas com um reservatório, pelo enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica,  $W_C \leq 0$ .

Como a temperatura termodinâmica é sempre maior ou igual a zero,  $T_{\text{res}} > 0^*$ . Portanto

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b \leq 0.$$



## ► Demonstração desigualdade de Clausius.

Substituindo (28) em (27) obtém-se

$$\delta W_C = T_{\text{res}} \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b - \delta U.$$

Se o sistema realizar um ciclo, teremos

$$W_C = \oint T_{\text{res}} \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b - \cancel{\oint \delta U}^0 = T_{\text{res}} \oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b.$$

Como sistema conjunto troca calor apenas com um reservatório, pelo enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica,  $W_C \leq 0$ .

Como a temperatura termodinâmica é sempre maior ou igual a zero,  $T_{\text{res}} > 0^*$ . Portanto

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b \leq 0.$$

\* Note que, se  $T_{\text{res}} = 0$ , não haveria troca de calor entre o sistema reversível e o reservatório e  $\delta Q$  também seria nulo.