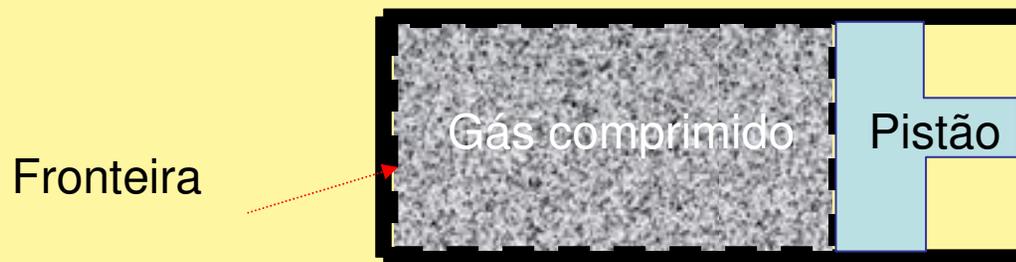


# Capítulo 2: Definições e Conceitos Termodinâmicos

- ✓ Definição de sistema
- ✓ Propriedades termodinâmicas
  - ✓ Equilíbrio termodinâmico
  - ✓ Processos reversíveis
    - ✓ Calor e trabalho

# Sistema termodinâmico



- O sistema termodinâmico é definido como uma quantidade fixa de massa e limita um volume fechado.
- O sistema é o gás comprimido.
- Toda a matéria e o espaço externo ao sistema é a vizinhança.
- A fronteira pode se mover (pistão pode se deslocar).
- Porém o gás comprimido não sai do sistema (não há massa cruzando a fronteira).
- Através da fronteira pode fluir energia (calor e trabalho).

# Propriedades termodinâmicas

- É qualquer característica (grandeza físico-química) que sirva para descrever o sistema, como pressão, temperatura, volume, velocidade, posição.
- O **estado termodinâmico** de um sistema é a sua condição como descrita pela atribuição de valores às suas propriedades em um determinado instante.
- Divididas em dois tipos gerais: intensiva e extensiva.
- Propriedade intensiva é aquela que não depende da massa de um sistema.
- Propriedade extensiva é aquela que depende da massa de um sistema. Seu valor em todo o sistema é a somatória dos valores caso o sistema seja subdividido.

# Equilíbrio termodinâmico

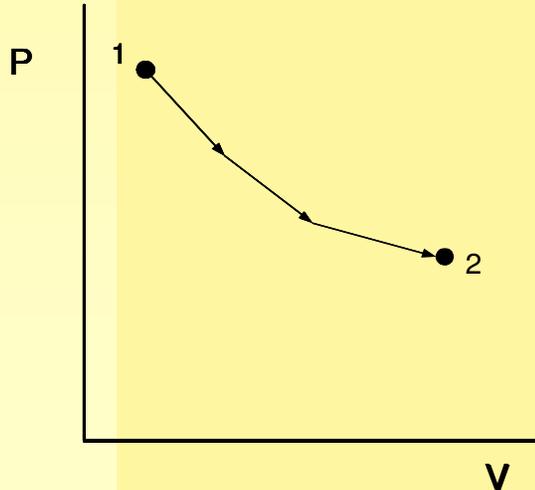
Ocorre quando as propriedades são constantes de um ponto a outro e não há nenhuma tendência à mudança com o tempo

Requer que o sistema esteja em equilíbrio térmico, mecânico e químico:

- Equilíbrio térmico -- temperatura uniforme
- Equilíbrio mecânico -- pressão uniforme
- Equilíbrio químico -- estrutura molecular uniforme

# Processo ou caminho

- A série de estados através dos quais passa um sistema ao mudar de um estado de equilíbrio para outro é chamado de processo.



Processo  
**isobárico**  
**isotérmico**  
**isocórico**  
**isentrópico**

Propriedade constante  
**pressão**  
**temperatura**  
**volume**  
**entropia**

O processo isocórico também é conhecido como isométrico.

# Processo de quase-equilíbrio

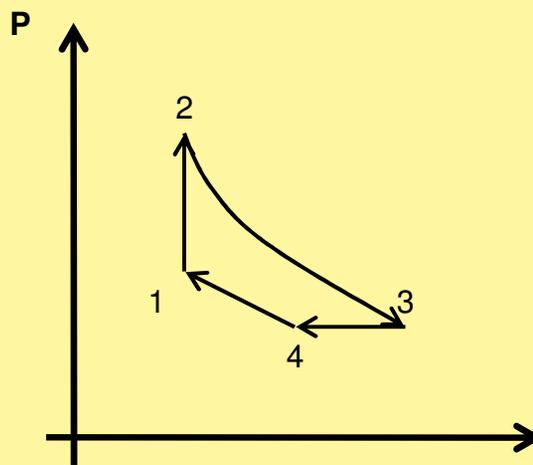
Se na passagem de um estado para outro o desvio de equilíbrio for infinitesimal, ocorre um processo de quase-equilíbrio (ou quase-estático).

- Neste caso, pressupõe-se que o sistema está em completo equilíbrio termodinâmico.
- Processos que ocorrem relativamente lentos podem ser concebidos como quase-estáticos.
- E podem ser representados em qualquer diagrama formado por propriedades termodinâmicas.

# Ciclo termodinâmico

Quando, após uma série de processos, o sistema retorna ao seu estado inicial, tem-se um **ciclo termodinâmico**.

- Ao fim do ciclo, suas propriedades têm os mesmos valores que tinham no início.



1-2 processo isométrico

3-4 processo isobárico

# Processo reversível

Ocorre quando um processo pode ser revertido completamente em todos os detalhes, seguindo exatamente o mesmo caminho originalmente percorrido.

- **Condições necessárias:**
  - Processo quase-estático;
  - Sem atrito.

# Transferência de calor

Quando a transferência de energia através das fronteiras do sistema estiver relacionada com uma diferença de temperatura, ocorrerá sob a forma de **CALOR**.

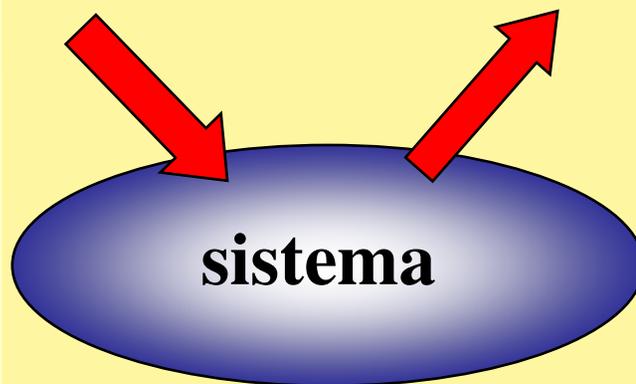
Um sistema ou volume de controle não possui calor. A energia só é identificada como calor quando cruza a fronteira ou superfície de controle.

(Calor entrando)

Positivo

(Calor saindo)

Negativo



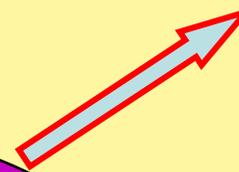
- $Q > 0$ : calor adicionado ao sistema
- $Q < 0$ : calor removido do sistema
- $Q = 0$ : processo adiabático (sem troca de calor)

# Trabalho

Quando a transferência de energia através das fronteiras do sistema **NÃO** estiver relacionada com uma diferença de temperatura, ocorrerá sob a forma de **TRABALHO**.

Convenção de sinais

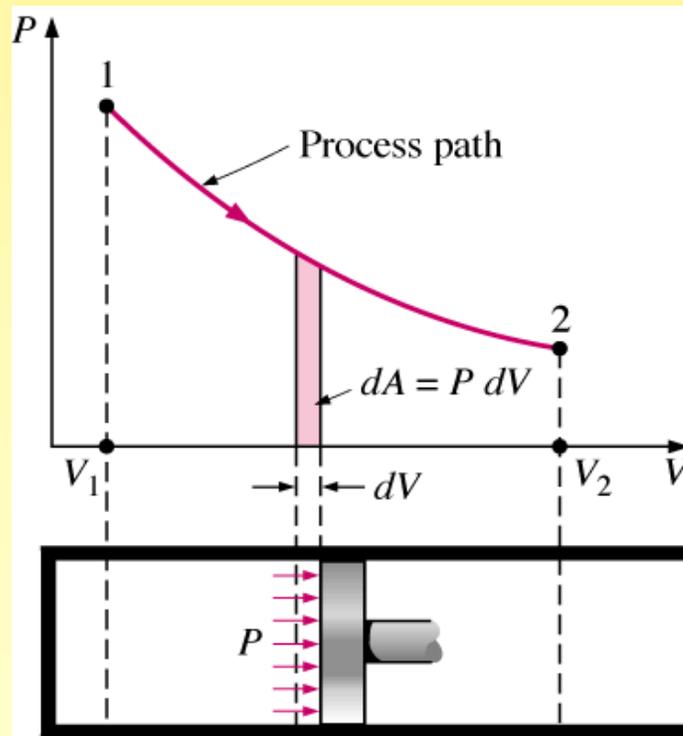
Negativo  
(trabalho realizado sobre o sistema)



Positivo  
(trabalho produzido pelo sistema)

- $W < 0$  trabalho realizado sobre o sistema (energia acrescentada)
- $W > 0$  trabalho produzido pelo sistema (energia retirada)

# Trabalho mecânico (compressão/expansão)



A força de um pistão é:

$$F = P \times A_{\text{pistão}}$$

$$W = \int F ds = \int P \times A_{\text{pistão}} ds$$

$$W = \int_1^2 P dV$$

Então, o trabalho associado a expansão (processo 1-2) pode ser interpretado como a área do diagrama pressão-volume.

# Transferência de energia

- **Processo isobárico:  $P = \text{constante}$**

$$W_b = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1)$$

- **Processo isocórico:  $V = \text{constante}$  e  $dV = 0$**

$$W_b = \int_1^2 P dV = 0$$

# Função de linha

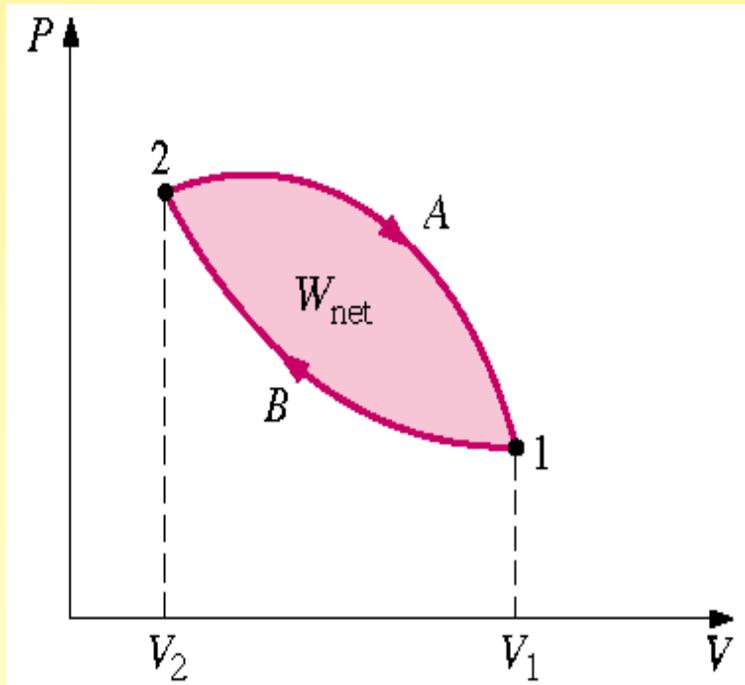
Calor não é uma propriedade do sistema, assim como trabalho também não é.

Não se identifica o calor no ponto 1 ( $Q_1$ ) ou no ponto 2 ( $Q_2$ ).

Calor e trabalho são funções de linha, pois os seus valores dependem do caminho que o sistema segue durante o processo.

$$Q = \int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

# Trabalho líquido de um ciclo



$$W_b = \int_1^2 P dV$$

$$W_a = \int_2^1 P dV$$

Para funções de linha:

$$\oint \delta W = \oint P dV \neq 0$$

$$W_{ciclo} = W_b + W_a$$

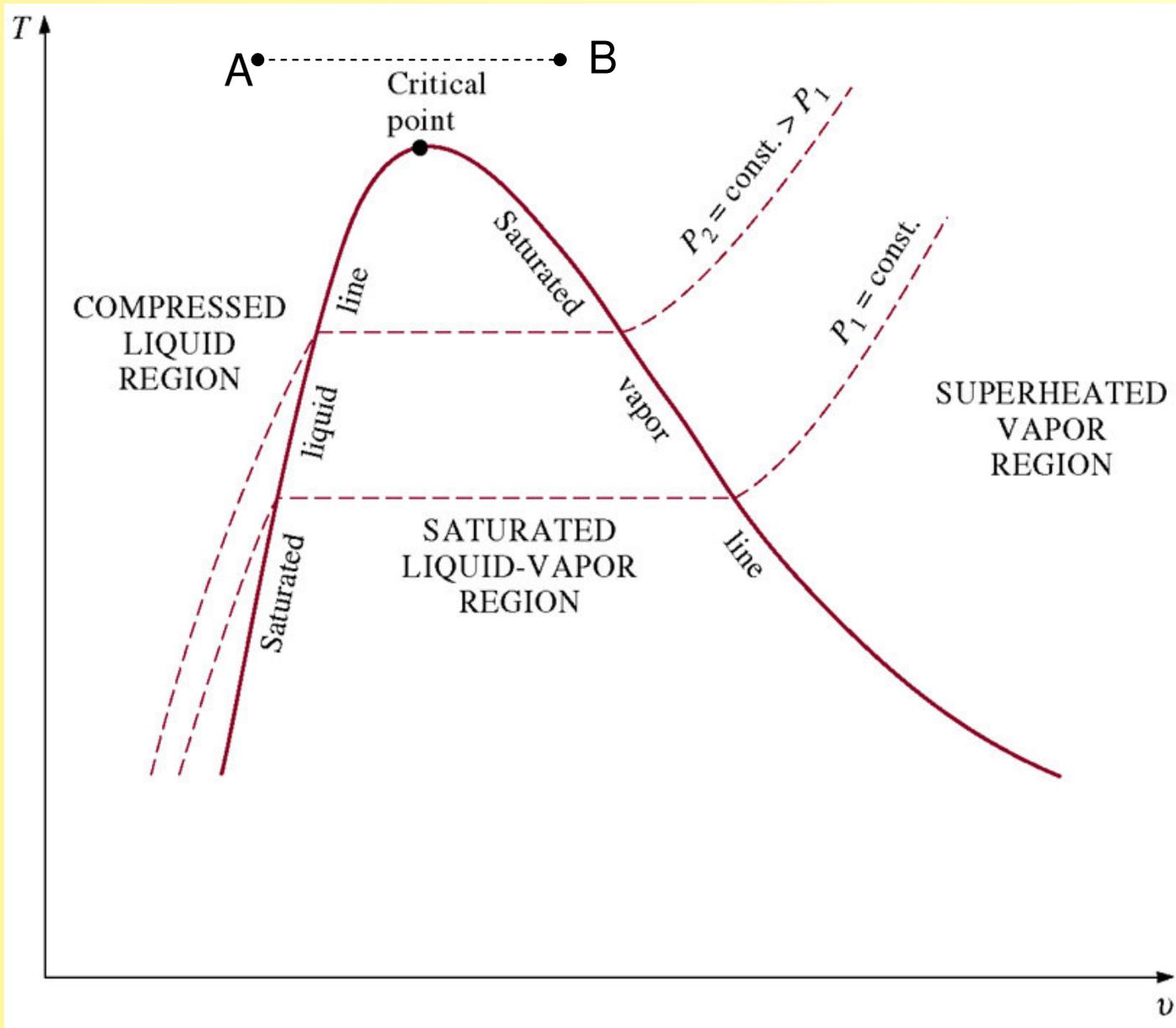
**Isto permite que se produza trabalho em um ciclo.**

# Capítulo 3: Propriedades de uma Substância Pura

- ✓ Substância pura
- ✓ Princípio de estado
- ✓ Equilíbrio de fases
- ✓ Diagramas de fases
- ✓ Equação de estado do gás ideal
  - ✓ Outras equações de estado
- ✓ Outras propriedades termodinâmicas

# Tabelas de propriedades

- **Apresenta as propriedades termodinâmicas das substâncias mais comuns.**
- **Estas propriedades foram medidas e apresentam-se tabuladas em livros de propriedades termodinâmicas.**



# Região de saturação

- É a região em que ocorre uma mudança de fase da substância. Nesta região há um mistura de líquido e vapor;
- Quem define a fração mássica de vapor saturado em uma mistura líquido-vapor é uma propriedade intensiva chamada **título (x)**, que é definido por:

$$X = \frac{m_v}{m_t} = \frac{m_v}{m_v + m_l}$$

Quando o título for igual a 0: apenas líquido saturado

Quando o título for igual a 1: apenas vapor saturado

- O volume específico de uma mistura é:

$$V = V_l + x(V_v - V_l)$$

# Região de líquido sub-resfriado

- É caracterizada pela temperatura ser menor que a de saturação para a pressão em que se encontra o sistema. Também é conhecida como região de líquido comprimido.
- Nem todas as substâncias têm tabelas para essa região:
  - Nesses casos, deve-se usar os dados do líquido saturado à mesma temperatura;
  - Quando há tabelas para essa região, as propriedades são tabeladas em função da temperatura e da pressão.
- Como nessa região toda substância se encontra na fase líquida, não há sentido falar em título.
  - As propriedades são obtidas diretamente na tabela.

# Região de vapor superaquecido

- A temperatura em que o sistema se encontra é maior que a temperatura de saturação na pressão do sistema.
- Além disso, toda a massa do sistema se encontra na forma de vapor.
- Por isto, não tem sentido se falar em título (assim como na região de líquido sub-resfriado).
- As propriedades dessa região são tabeladas em função da pressão e da temperatura.
- A temperatura tabelada começa na temperatura de saturação.

# Ponto Crítico

- **É o ponto máximo no qual líquido e vapor saturado podem coexistir em equilíbrio.**
- **Cada substância tem o seu ponto crítico.**
- **A temperatura, pressão e volume neste estado recebem a terminologia crítica.**
- **A curva de saturação apresentará uma inflexão.**

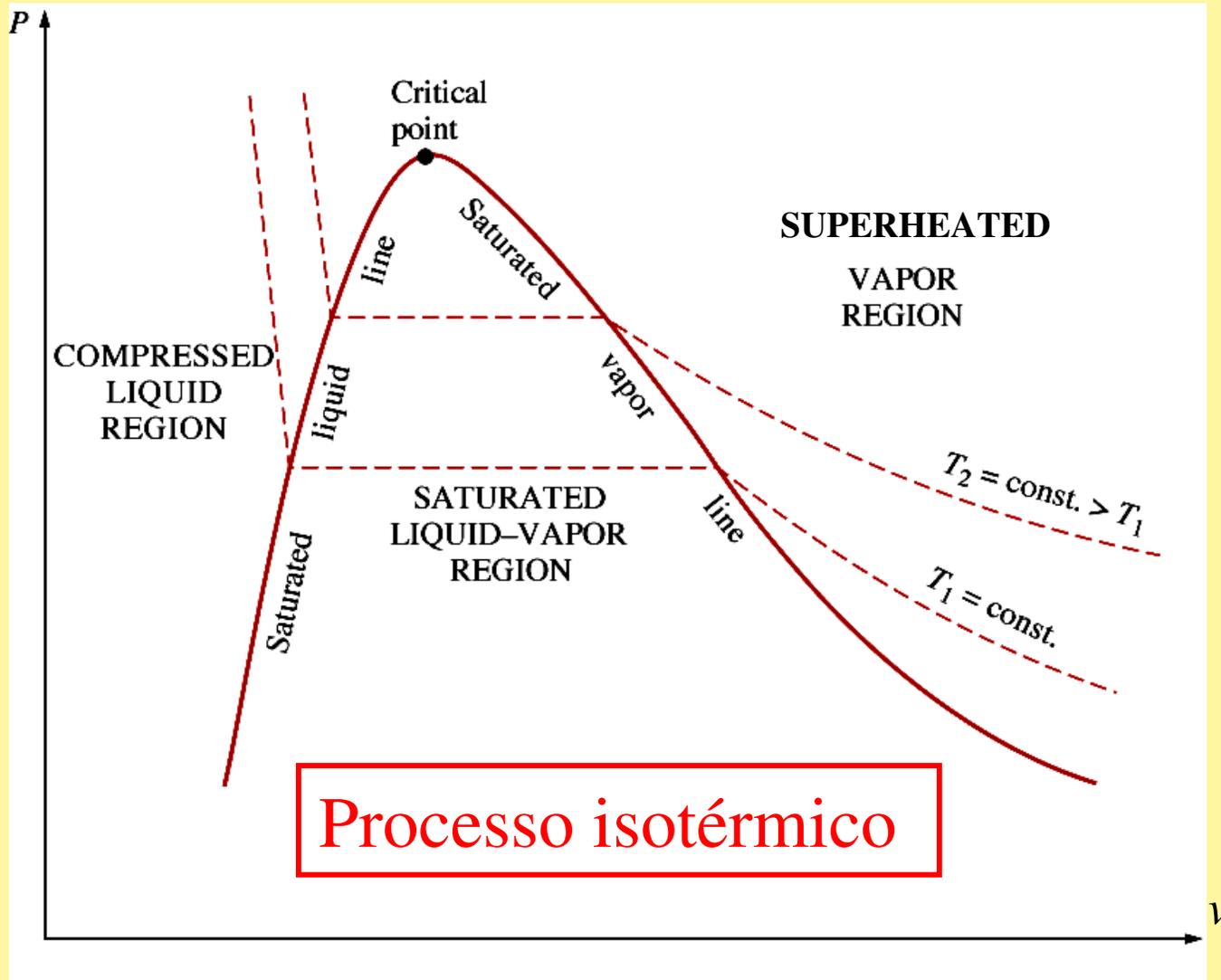
# Condição supercrítica

- É a aquela que está acima das propriedades no ponto crítico.
- Nestes casos, o fluido pode passar de uma região em que suas propriedades são como aquelas de um líquido para um região em que as propriedades são como aquelas de um vapor, sem ter que passar por uma mudança de fase distinta.
- A mudança é gradual e contínua.
- As substâncias nesta região são normalmente conhecidas como fluidos e não como líquido ou vapor.

# Diagrama de fase P- $v$

M

W



# Equações de Estado

## Gás ideal

- A equação de estado do gás ideal também pode aparecer através da constante particular do gás:

$$PV = MR_g T$$

onde  $M$  = massa do gás

$R_g$  = constante do gás em particular

- Esta constante pode ser obtida a partir da constante universal dos gases:

$$R_g = \frac{R}{\text{molgás}}$$

# Gás ideal

- A equação de estado do gás ideal pode aparecer de várias formas:

$$PV = nRT$$

$$PV = MR_g T$$

$$P_v = R_g T$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

- Em densidades baixas (pressões baixas ou altas temperaturas), os gases reais se comportam de maneira próxima a dos gases ideais.

# Gases reais

- Em densidades altas, o comportamento dos gases desvia-se da equação de gases ideais.
- Pode-se usar aplicar um fator de correção é chamado de fator de compressibilidade (Z).

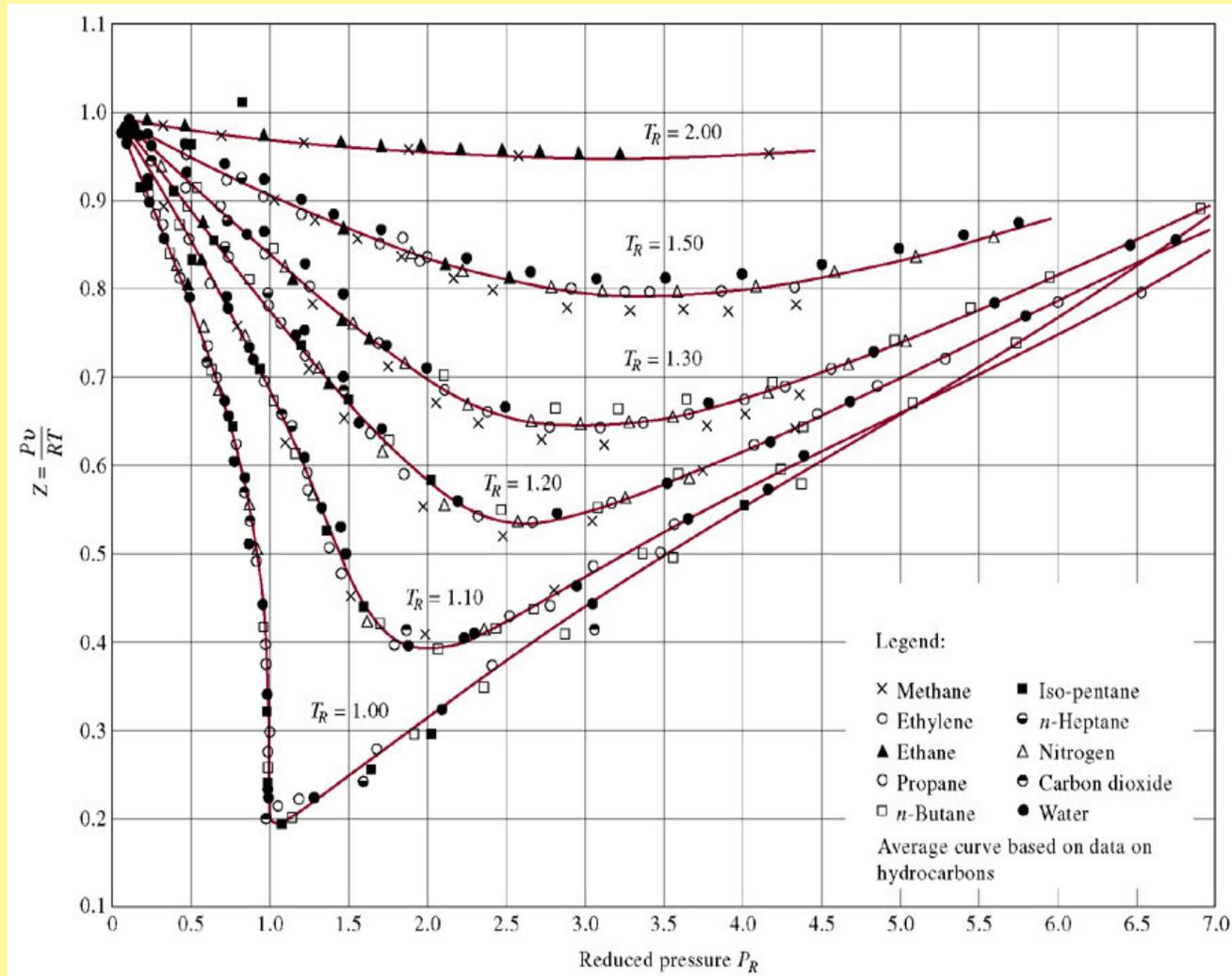
$$Z = \frac{Pv}{R_g T}$$

- Para um gás ideal:  $Z = 1$
- Para um gás real:  $Z < 1$  ou  $Z > 1$
- O fator de compressibilidade é aproximadamente o mesmo para todos os gases à mesma pressão reduzida e temperatura reduzida. Os gases encontram-se em estados correspondentes

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

# Fator Z, Pr e Tr



# Energia interna específica ( $u$ )

A energia interna ( $U$ ) representa a energia presente em um sistema excluindo-se as energias cinética e potencial.

- A energia interna específica:

$$u = \frac{U}{M}$$

onde  $M$  é a massa da substância

$$u = u(T, \nu)$$

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_\nu$$

# Entalpia específica ( $h$ )

A entalpia é o somatório da energia interna e do produto  $PV$ .

$$H = U + PV$$

- A entalpia específica:

$$h = u + Pv$$

$$h = h(T, P)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$$

# Três maneiras de se obter $\Delta u$ e $\Delta h$

- $\Delta u = u_2 - u_1$   
(tabela)

- $\Delta u = \int_1^2 c_v(T) dT$

- $\Delta u = c_{v,\text{m\u00e9dio}} \Delta T$

- $\Delta h = h_2 - h_1$   
(tabela)

- $\Delta h = \int_1^2 c_p(T) dT$

- $\Delta h = c_{p,\text{m\u00e9dio}} \Delta T$

**$c_p$  e  $c_v$**

$$c_p = c_v + R_g$$

**Quando  $c_p$  e  $c_v$  são constantes para gases ideais, eles são chamados de gases perfeitos.**

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} = \gamma(T)$$

**Para a maioria dos gases  $\gamma$  é quase constante com a temperatura e igual a 1,4.**

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad e \quad c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

# Processo politrópico para gases ideais

$$PV^n = \text{constante} \quad 1 \leq n \leq \gamma$$

$n = 1 \Rightarrow$  Isotérmico

$n = \gamma = C_p/C_v \Rightarrow$  Adiabático ( $Q=0$ )

$n = 0 \Rightarrow$  Pressão constante

$$PV^n = \text{constante}$$

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n = \text{constante}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^n$$

# Resumo de processos politrópicos

$$W_b = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{c}{V^n} dV$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}, \quad n \neq 1$$

$$W = PV \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad n = 1$$

# Capítulo 4: Análise de Sistemas: 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica

- ✓ A primeira lei da termodinâmica
  - ✓ Alguns casos particulares
- ✓ Primeira lei em um ciclo termodinâmico
  - ✓ A segunda lei da termodinâmica
- ✓ Máquinas térmicas e bombas de calor
  - ✓ Ciclos reversíveis e Ciclo de Carnot
    - ✓ Entropia e Equações T-dS

# Primeira lei

- A primeira lei pode ser escrita em função dos diversos tipos de energias como:

$$dU + d(Ec) + d(Ep) = \delta Q - \delta W$$

- Uma vez integrada, a primeira lei pode ser escrita como:

$$\frac{1}{2}M(v_2^2 - v_1^2) + Mg(z_2 - z_1) + (U_2 - U_1) = {}_1Q_2 - {}_1W_2$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

# Alguns casos particulares da aplicação da primeira lei

- Num sistema isolado não há interação com as imediações e desta forma:

$${}_1Q_2 = 0 \quad \mathbf{e} \quad {}_1W_2 = 0$$

- Assim:

$$E_2 = E_1$$

# Alguns casos particulares da aplicação da primeira lei

- Em sistemas estacionários :

$$\Delta E_c = 0 \quad \text{e} \quad \Delta E_p = 0$$

Logo:  $dE = dU$

- Integrando a primeira lei tem-se:

$$U_2 - U_1 = {}_1Q_2 - {}_1W_2 \quad \Rightarrow \quad {}_1Q_2 = H_2 - H_1$$

- Gás ideal:  ${}_1Q_2 = M \int_1^2 c_p dT$

- Gás perfeito (ideal e  $c_p$  constante):  ${}_1Q_2 = Mc_p (T_2 - T_1)$

# Alguns casos particulares da aplicação da primeira lei

- Processo isotérmico reversível de um gás perfeito em um sistema estacionário.
- No sistema estacionário:  $E = U$
- No processo reversível:  $\delta W = PdV$
- No processo isotérmico de um gás ideal:  
 $T = \text{cte.}$  E conseqüentemente  $u = \text{cte.}$

$${}_1Q_2 - {}_1W_2 = \frac{dE}{dT} = \frac{d(Mu)}{dT} = 0$$

$${}_1Q_2 = {}_1W_2$$

# Alguns casos particulares da aplicação da primeira lei

- Um outro exemplo é o processo adiabático reversível de um gás perfeito em um sistema estacionário.

- No processo adiabático:  $\delta Q = 0$

- No processo reversível:  $\delta W = PdV$

- Para um gás ideal:  $PV = MR_g T$

$$du = c_v dT$$

$$dh = c_p dT$$

$$c_p - c_v = R_g$$

# Relação de propriedades

- Quando se tratar de um processo adiabático reversível de um gás perfeito em um sistema estacionário tem-se as seguintes relações entre propriedades:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \quad \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1-\gamma} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^\gamma$$

# Primeira lei aplicada a um ciclo

- Quando um sistema perfaz um ciclo, o valor de qualquer propriedade do sistema ao final é idêntico ao seu valor no estado inicial.

Portanto:  $\oint dY = 0$  onde  $Y$  é qualquer propriedade

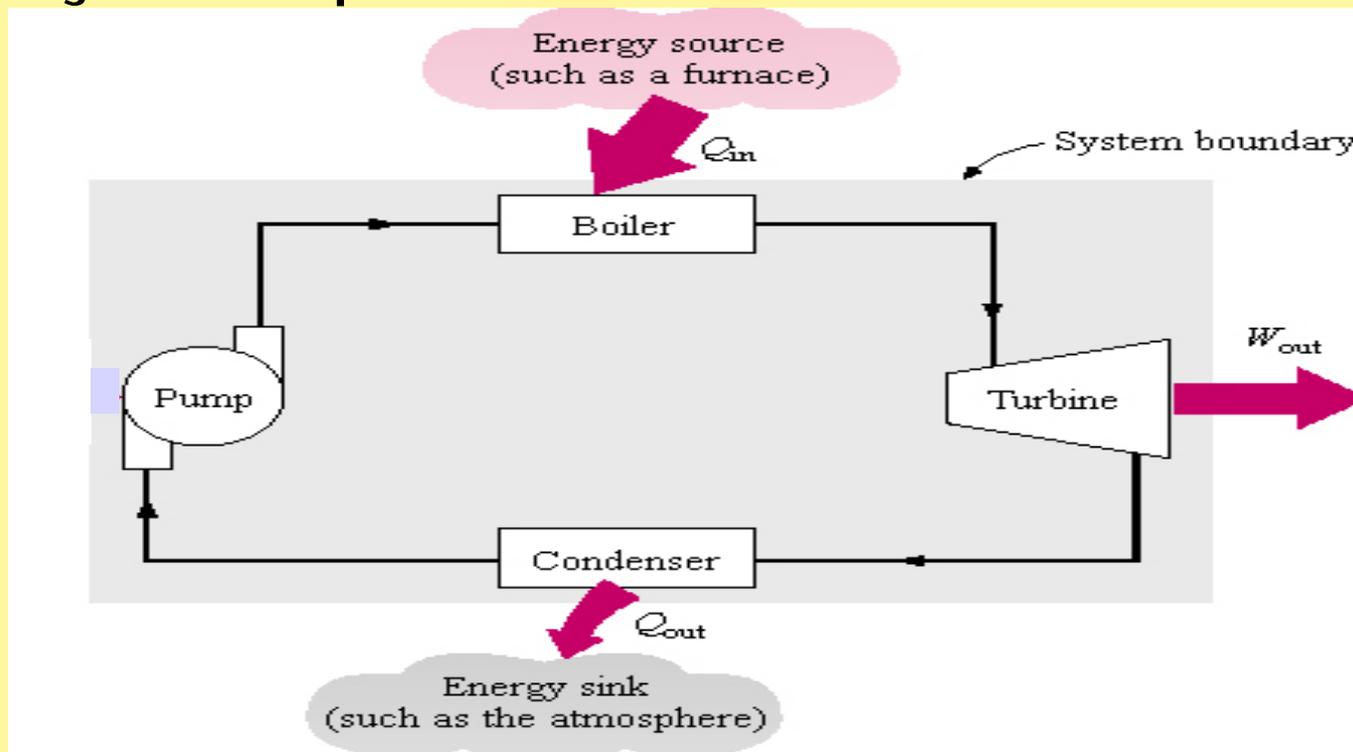
- Como  $E$  é uma propriedade tem-se:

$$\oint dE = 0 = \oint \delta Q - \oint \delta W$$

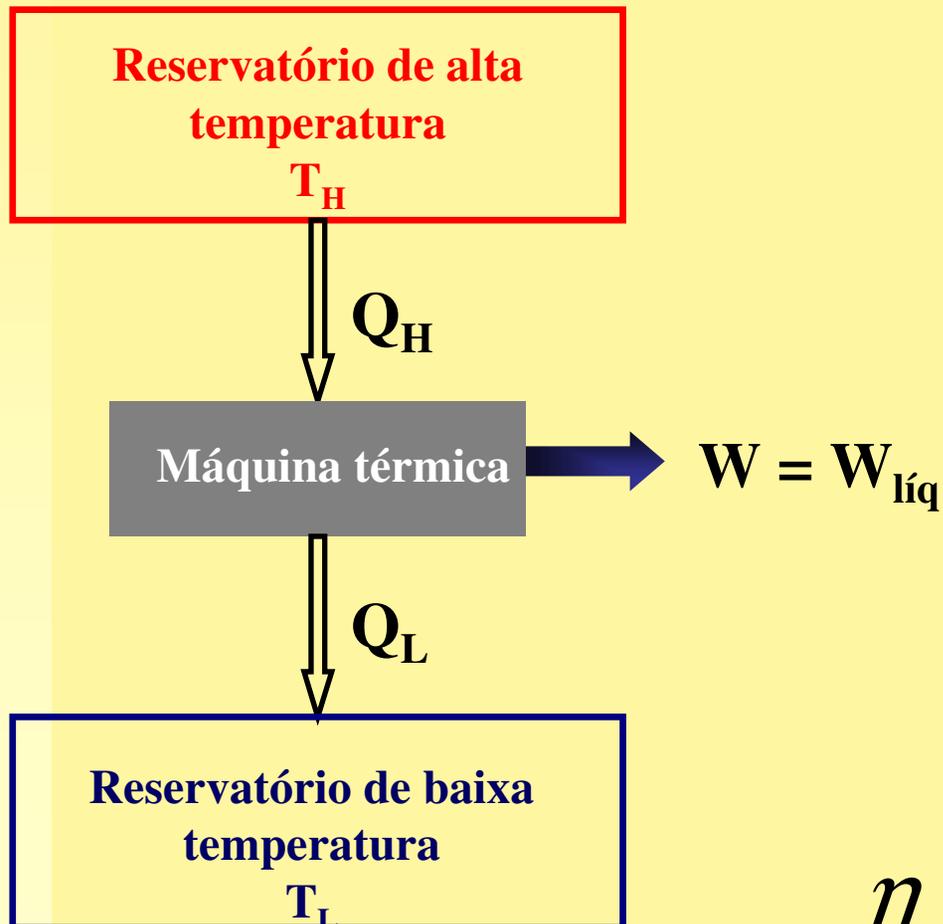
- Logo:  $\oint \delta Q = \oint \delta W \implies Q_{ciclo} = W_{ciclo}$

# Máquina térmica

- Um exemplo de máquina térmica é o utilizado em grandes centrais de geração elétrica para produção de potência elétrica.



# Primeira lei para a máquina térmica



$$Q_{ciclo} = W_{ciclo}$$

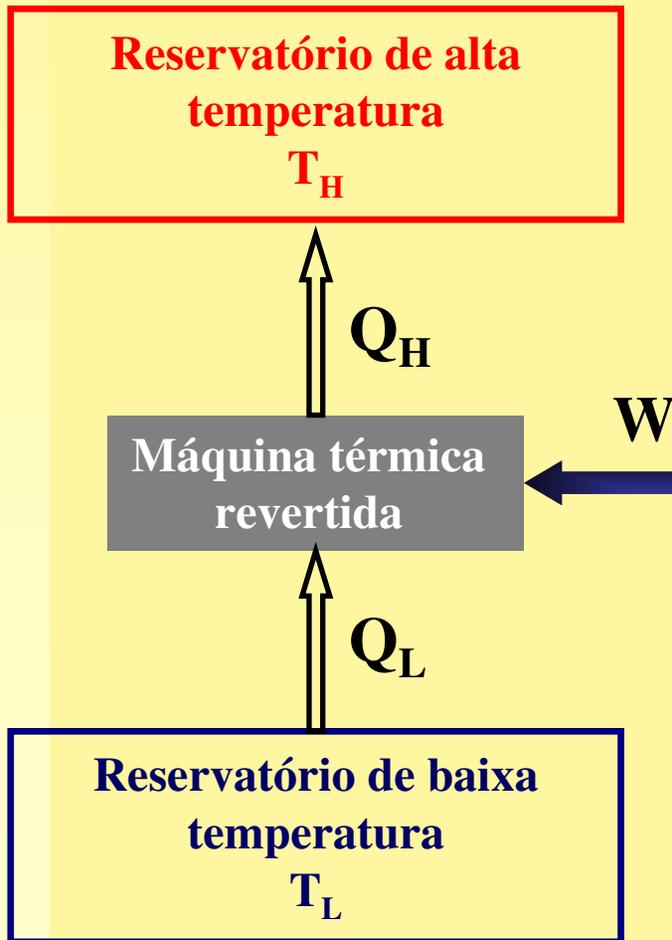
$$Q_H - Q_L = W_{ciclo}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H}$$

$$\eta = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

# Sistema de refrigeração

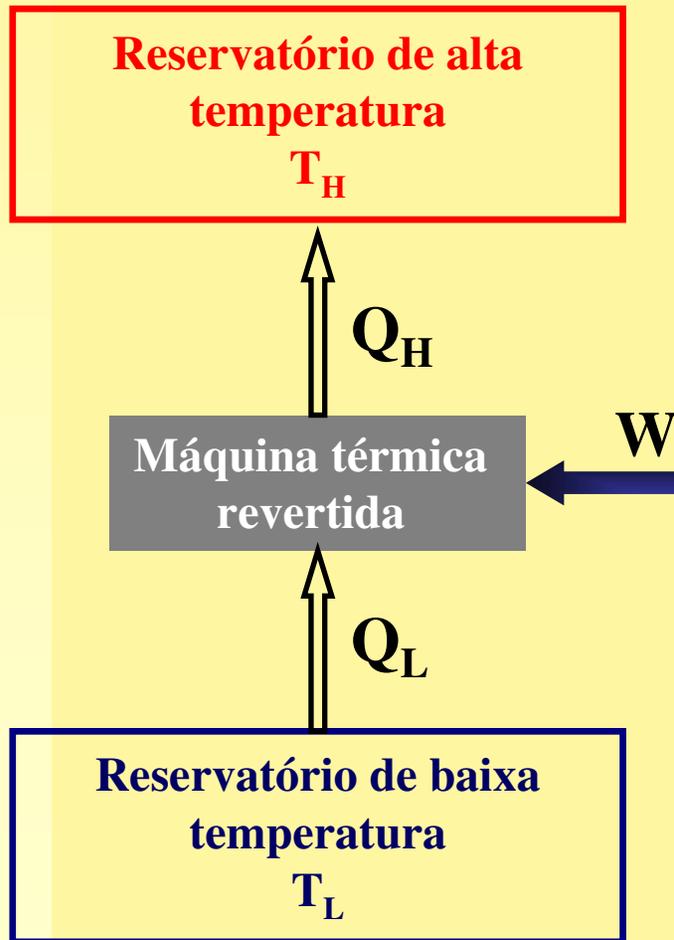
- Caso a máquina térmica fosse revertida:



- Seu objetivo é remover o calor de um reservatório de baixa temperatura.
  - Um refrigerador recebe trabalho, retira calor de baixa temperatura e rejeita calor a alta temperatura.

$$\beta_R = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\left(\frac{Q_H}{Q_L}\right) - 1}$$

# Bomba de calor

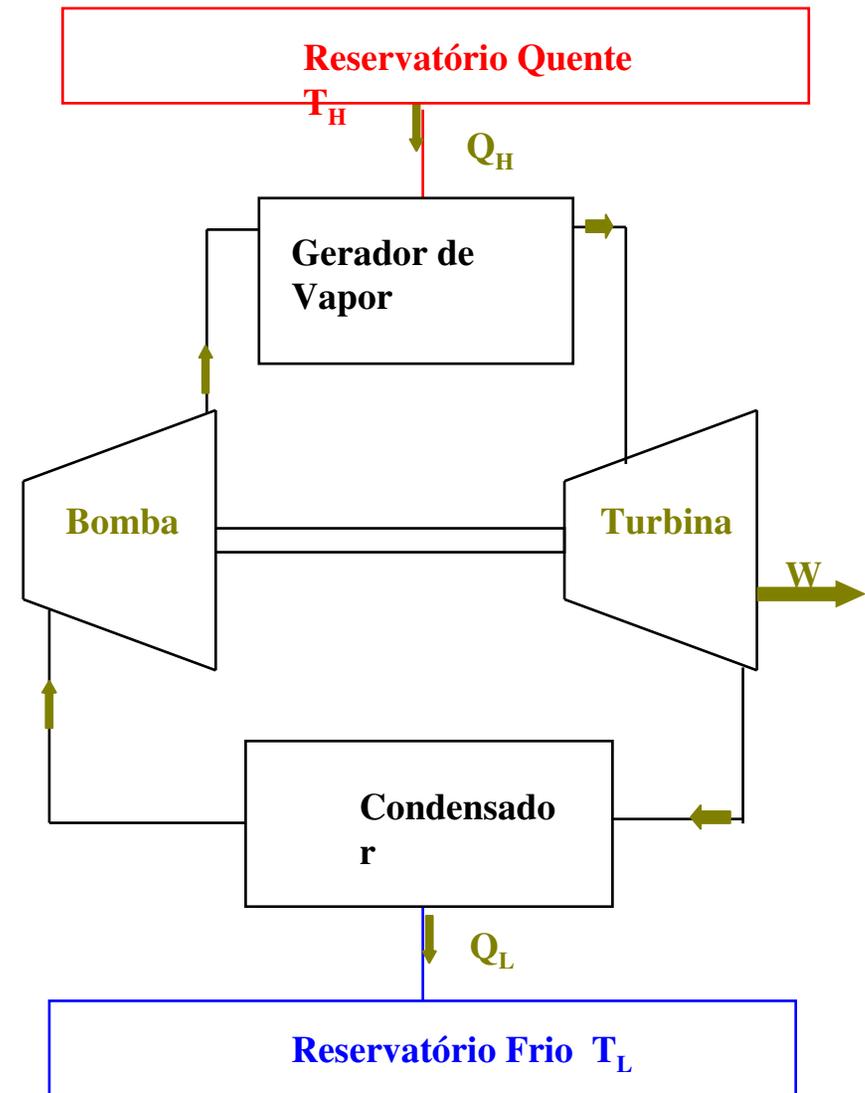


- Como o objetivo é fornecer calor a um reservatório de alta temperatura.
  - Uma bomba de calor recebe trabalho, rejeita calor a alta temperatura e retira calor de baixa temperatura.

$$\beta_{BC} = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \left(\frac{Q_L}{Q_H}\right)}$$

# Ciclo de Carnot

- Independentemente da substância de trabalho, a máquina térmica que opera num Ciclo de Carnot consiste em 4 processos externamente reversíveis:
  - Processo isotérmico reversível de transferência de calor,  $Q_H$ , do reservatório  $T_H$  para o sistema;
  - Processo adiabático reversível de abaixamento de temperatura ( $T_H \rightarrow T_L$ );
  - Processo isotérmico reversível de transferência de calor,  $Q_L$ , do sistema ao reservatório  $T_L$ ;
  - Processo adiabático reversível de aumento de temperatura ( $T_L \rightarrow T_H$ ).



# Eficiência do ciclo de Carnot

- Todas as máquinas térmicas externamente reversíveis operando entre dois reservatórios possuem a eficiência máxima:

$$\eta_{Carnot} = \eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\beta_{Rm\acute{a}x} = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \qquad \beta_{BCm\acute{a}x} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

# Entropia

- A variação de entropia de um sistema entre um estado e outro pode ser obtida como:

$$dS \equiv \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

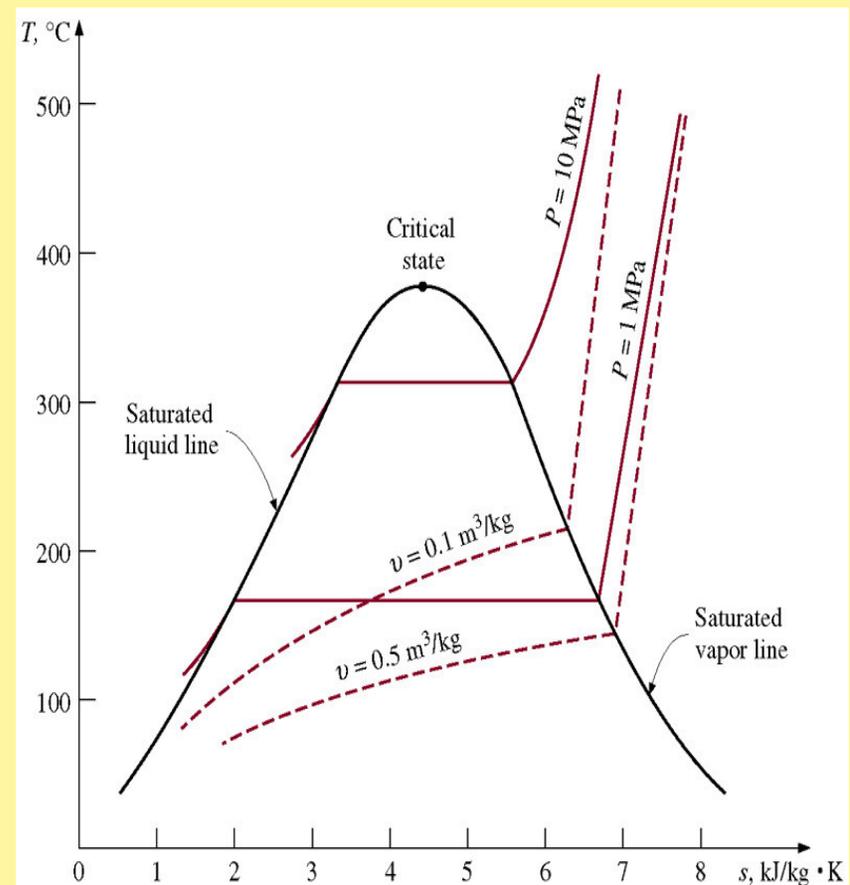
# Entropia de uma substância pura

- Os valores da entropia específica podem ser obtidos de forma similar às outras propriedades:

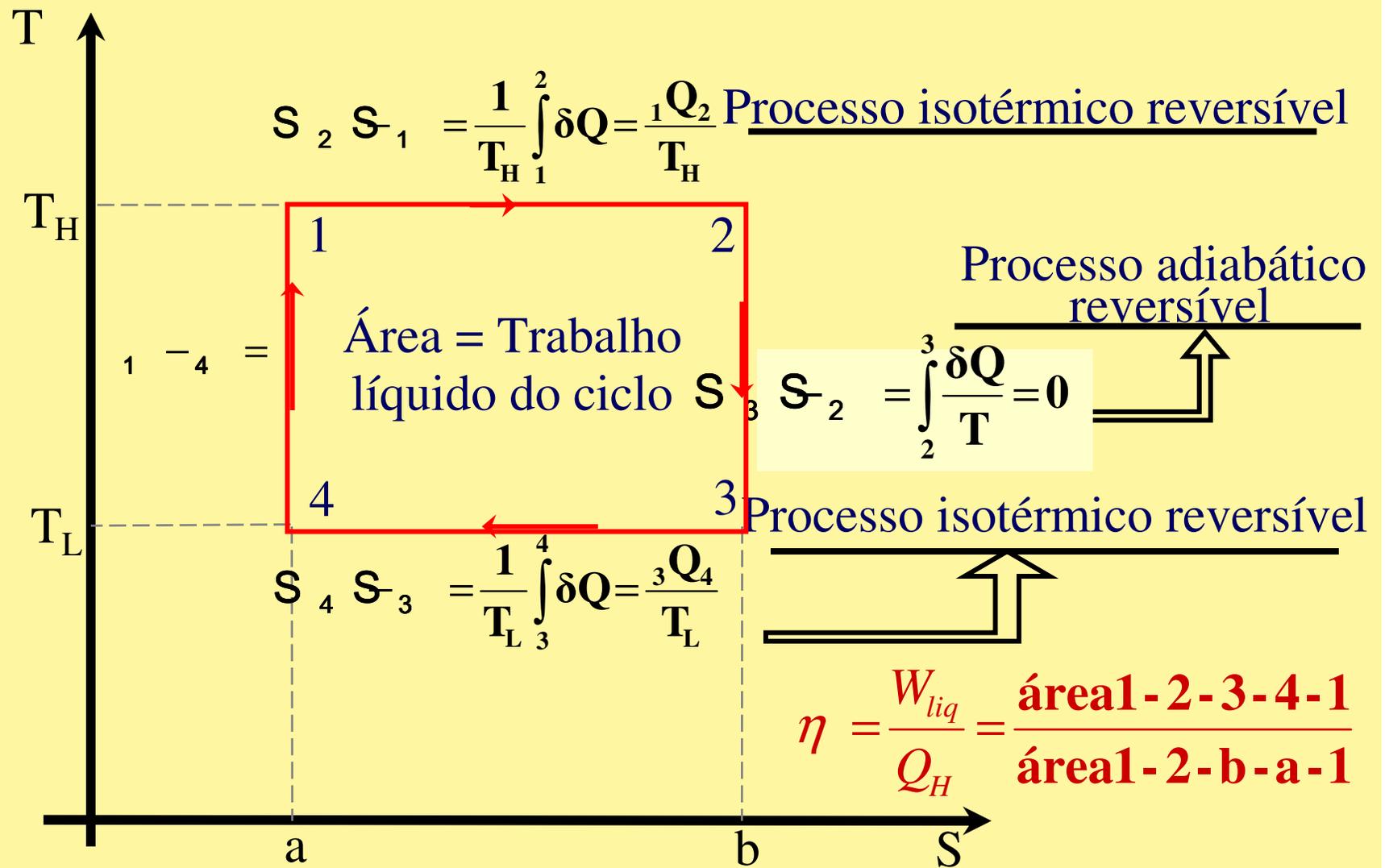
$$s = \frac{S}{M}$$

- Para a região de saturação, o título deve ser usado para se calcular a entropia.

$$s = s_l + x(s_v - s_l)$$



# $\Delta S$ no ciclo de Carnot



# Caso geral

- Para um caso geral (processos reversíveis e irreversíveis), pode-se escrever que:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{ou} \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

- De forma genérica, pode-se escrever que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{ger}$$

- Desde que:  $\delta S_{ger} \geq 0$

Entropia gerada devido às irreversibilidades:

$$\delta S_{ger} = 0 \quad \text{Processo reversível}$$

$$\delta S_{ger} > 0 \quad \text{Processo irreversível}$$

# Duas relações termodinâmicas importantes

- Primeira equação TdS:

$$TdS = dU + PdV$$

$$Tds = du + Pdv$$

- Segunda equação TdS:

$$TdS = dH - VdP$$

$$Tds = dh - vdP$$

# Varição de entropia para um gás perfeito

$$s_2 - s_1 = c_{v\text{cte}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R_g \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

- Usando a segunda equação TdS para um gás perfeito tem-se:

$$s_2 - s_1 = c_{p\text{cte}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R_g \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

**Exercício 1: Uma panela de pressão com um volume interno de 2 litros opera a uma pressão de 2 atm com água (título de 0,5). Depois da operação, a panela de pressão é mantida fechada e deixada de lado para o seu conteúdo resfriar. Considerando que a variação de energia cinética e potencial é desprezível, determine qual é a quantidade de calor perdido (KJ) até a pressão interna cair para 1 atm. Faça a representação do processo no diagrama  $T \times v$ .**

**Exercício 2: Um inventor declara ter desenvolvido um ciclo de potência capaz de fornecer trabalho líquido de saída de 410 kJ para uma entrada de energia por transferência de calor de 1000 kJ. O sistema percorrendo um ciclo recebe a transferência de calor de gases quentes à 500K e descarrega energia por transferência de calor para a atmosfera a 300K. Avalie esta afirmação.**

$$W=410 \text{ kJ}$$

$$Q_H=1000 \text{ kJ}$$

$$T_H=500\text{K}$$

$$T_L=300\text{K}$$

**Exercício 3: Vapor d'água saturado a 0,40 MPa é expandido reversivelmente e adiabaticamente em um dispositivo pistão-cilindro, atingindo a pressão de 0,1 MPa. Determine o estado da água no instante final (caso seja mistura líquido-vapor, encontre também o título) e o trabalho realizado (kJ/kg) considerando que as variações de energia cinética e potencial são desprezíveis. Esboce o processo no diagrama T-s.**

**Exercício 4: Ar está contido em um recipiente rígido, isolado a 20°C e 200 kPa. Um hélice, inserido no interior, realiza 720kJ de trabalho no ar. Se o recipiente tem 2 m³, calcule o aumento de entropia assumindo o ar como gás perfeito.**

**Sistema: ar dentro do recipiente rígido**

**A variação de entropia de um gás ideal e com calor específico constante:**

$$s_2 - s_1 = c_{v\text{cte}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R_g \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

**Como o volume é constante:**  $S_2 - S_1 = M * c_{v\text{cte}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

**Ar como gás ideal:**  $M = \frac{PV}{R_g T} \Rightarrow M = \frac{200 * 2}{0,287 * 293} = 4,76\text{kg}$

**Pelo balanço de energia em sistemas:**

$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = {}_1Q_2 - {}_1W_2$$

**Exercício 4: Ar está contido em um recipiente rígido, isolado a 20°C e 200 kPa. Um hélice, inserido no interior, realiza 720 kJ de trabalho no ar. Se o recipiente tem 2 m³, calcule o aumento de entropia assumindo o ar como gás perfeito.**

**Considerando a variação de energia cinética e potencial desprezível e que não há transferência de calor:**

$$\Delta U = -W = Mc_v \Delta T = Mc_v (T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{-W}{Mc_v} + T_1 \quad \Rightarrow \quad T_2 = \frac{-(-720)}{4,76 * 0,7165} + 293 = \mathbf{504,1K}$$

$$S_2 - S_1 = M * c_{v\text{cte}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$S_2 - S_1 = 4,76 * 0,7165 * \ln\left(\frac{504,1}{293}\right) = \mathbf{1,852 \text{ kJ/K}}$$