Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Termodinâmica

Primeira Lei da Termodinâmica

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Introdução



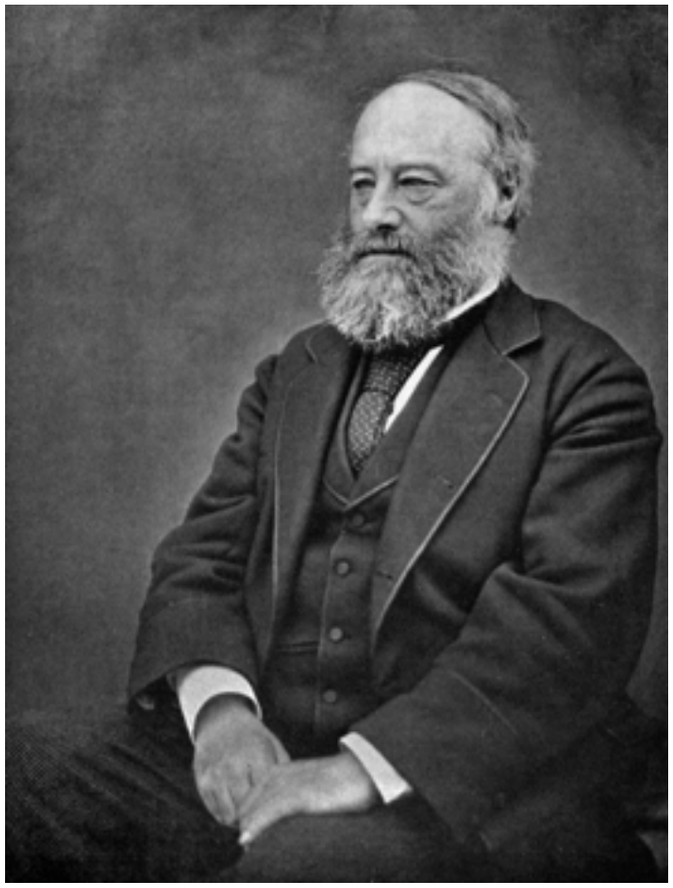
Max Planck
1858-1947

Segundo Max Planck, a *1ª Lei da Termodinâmica* nada mais é do que o princípio da conservação da energia aplicado a fenômenos que envolvem transferência de calor.

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Introdução



James Prescott Joule
1818 - 1889

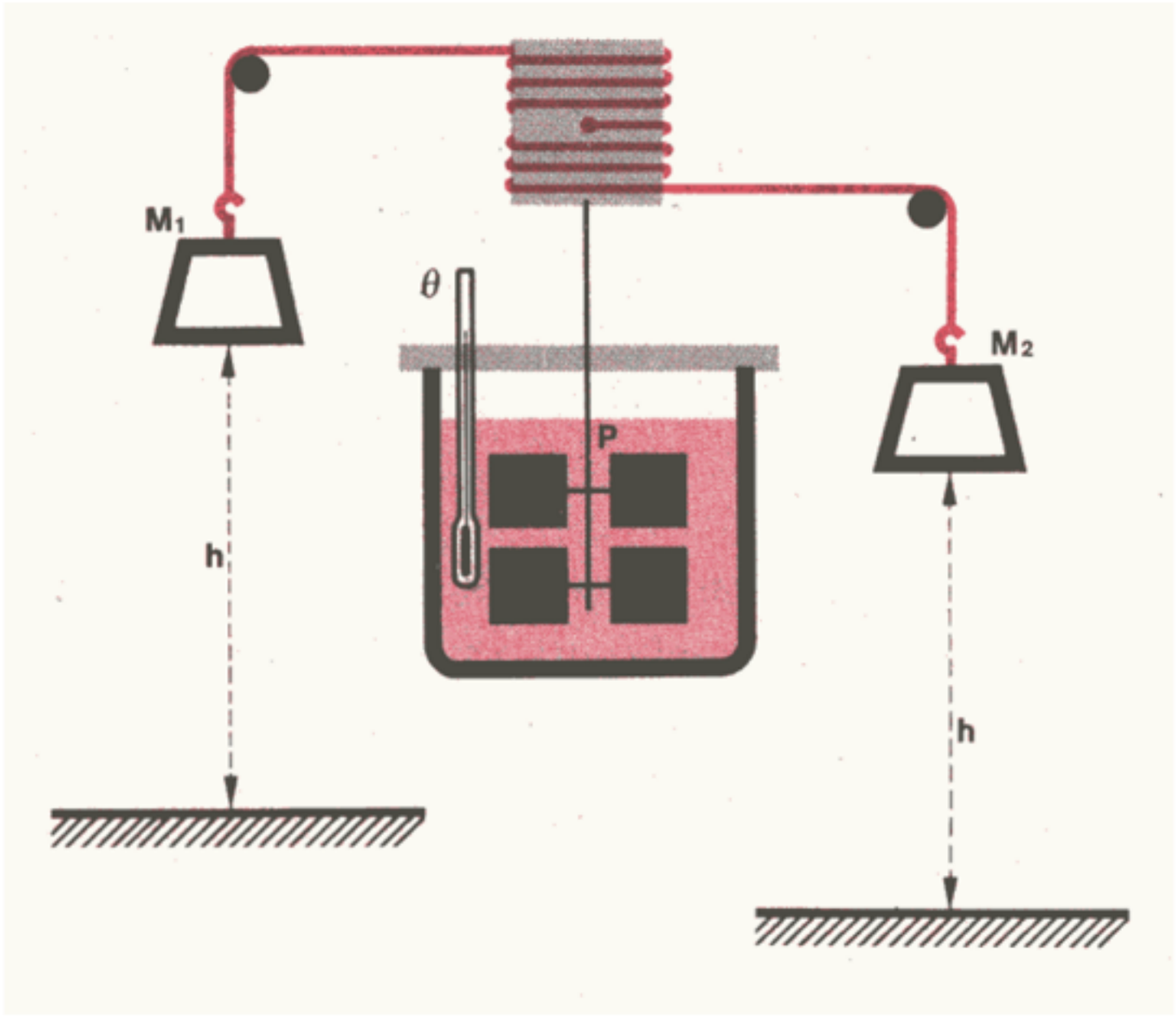
Relação entre Calor e Trabalho

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

A Experiência de Joule (Junho de 1845)

Relação entre as grandezas físicas Calor x Trabalho



$$J\delta Q = \delta W$$

Trabalho - medido em Joules

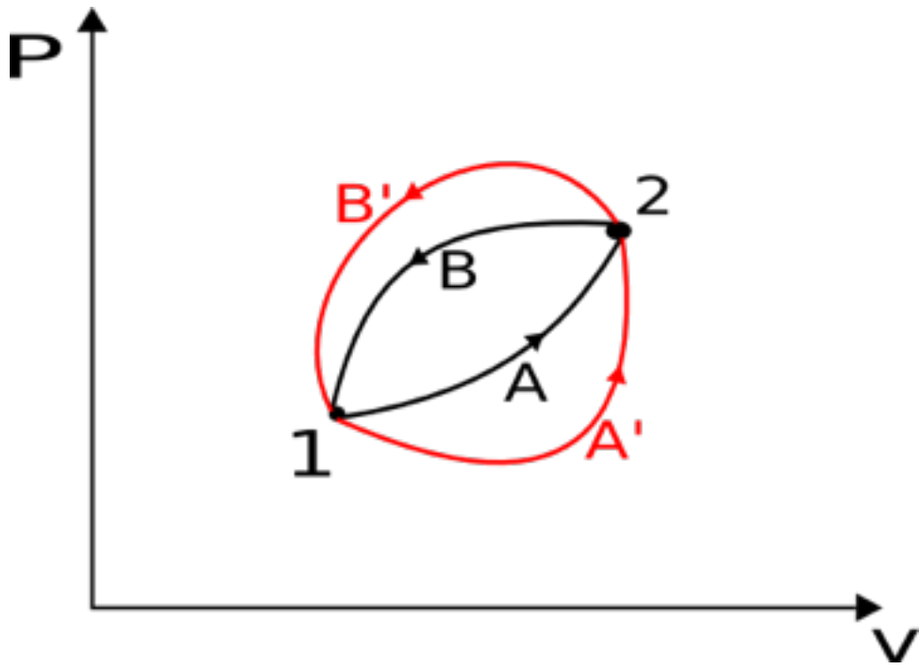
Calor - medido em Calorias

J - equivalente mecânico do calor = 4,41 J/cal

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Para um sistema num ciclo termodinâmico (propriedades finais coincidem com as iniciais):



$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

Integral cíclica

Ou ainda:

$$\Delta E = 0 = \underbrace{\oint \delta Q - \oint \delta W}$$

Independe do caminho

Depende do caminho

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Para entender os sinais que aparecem na expressão diferencial da 1ª Lei, precisamos relembrar da convenção de sinais adotada.

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

★$\delta Q > 0$ quando o calor é "transferido" da vizinhança para o sistema;

★$\delta Q < 0$ quando o calor é "transferido" do sistema para a vizinhança;

★$\delta W > 0$ trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança;

★$\delta W < 0$ trabalho realizado sobre o sistema pela vizinhança.

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Para um sistema que passa por uma mudança infinitesimal de estado, podemos realizar uma balanço de energia:

Variação da energia do sistema no processo	=	Energia que entra no sistema durante o processo	–	Energia que sai do sistema durante o processo

Assim: $$dE = \delta Q - \delta W$$

1ª Lei da Termodinâmica

Podemos integrar a expressão entre o estado 1 e 2 e obter a expressão da 1ª Lei para um sistema:

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 dE$$

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q$$

$$W_{1-2} = \int_1^2 \delta W$$

$$\rightarrow \quad E_2 - E_1 = Q_{1-2} - W_{1-2}$$

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Podemos realizar um balanço em um determinado instante de tempo, temos:

Taxa de variação da energia do sistema	=	Taxa com que energia que entra no sistema	−	Taxa com que energia sai do sistema

Assim:

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

1ª Lei da Termodinâmica

Na expressão:

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

Taxa de transferência de calor para o sistema

Taxa de realização de trabalho pelo sistema

Temos uma equação diferencial ordinária (EDO), cuja solução exige o conhecimento da energia no instante inicial.

As seguintes relações são válidas:

$$Q_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt$$

$$W_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} \dot{W} dt$$

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Resumo

1ª Lei para um processo (1-2): $$\Delta E = Q_{1-2} - W_{1-2}$$

1ª Lei para um instante: $$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

1ª Lei da Termodinâmica

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Simplificações

✦Ciclo: $E_1 = E_2 \quad \therefore \Delta E = 0 \qquad \therefore Q = W$

Podemos escrever de outra forma: $\oint \delta Q = \oint \delta W$

integral cíclica

✦Regime permanente (propriedades não variam com o tempo):

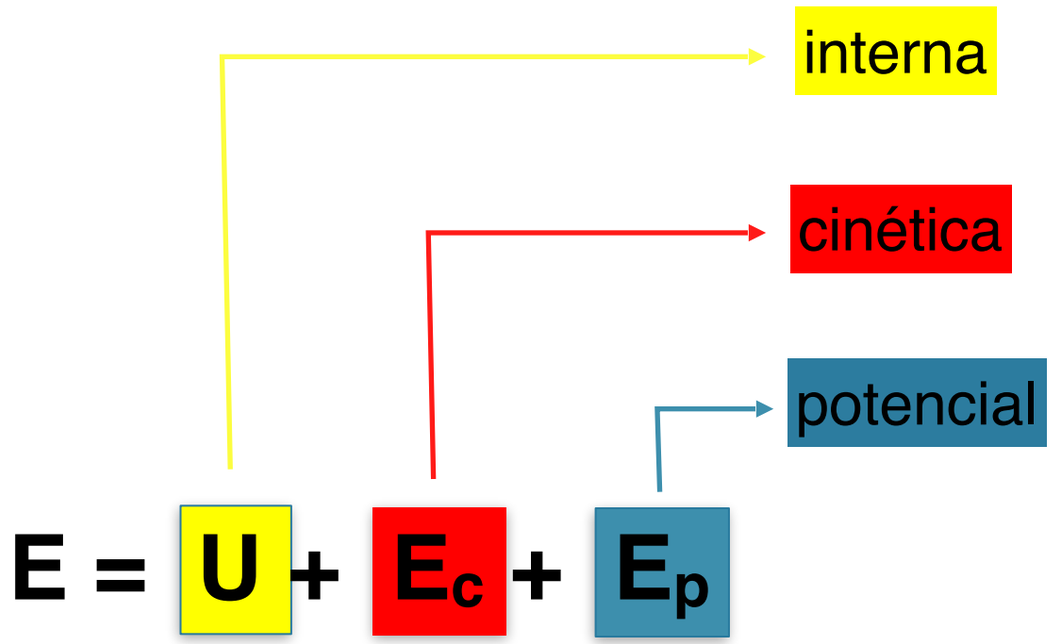
$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \Rightarrow \dot{Q} = \dot{W}$$

0

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Escrevemos expressões para a conservação da energia sem nos preocuparmos sob quais formas encontramos a energia.

A energia total (E) de um sistema composto por uma substância compressível simples em um dado estado é:



$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p \quad \text{ou} \quad dE = dU + dE_c + dE_p$$

Igualdades válida pois Energia é uma função de ponto!

1ª Lei da Termodinâmica

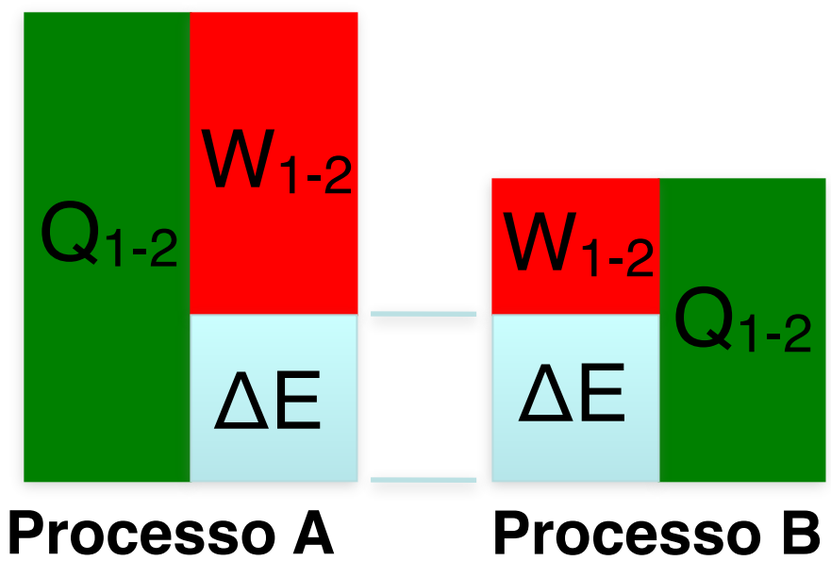
Voltando à questão de função de ponto e caminho:

$$E_2 - E_1 = Q_{1-2} - W_{1-2}$$

Variação da energia (propriedades)

Interação de energia (não-propriedades)

Observe a figura:



Fica claro que apesar de seguirmos por processos em que trabalho e calor são diferentes, a variação de energia do sistema é a mesma!

Determinação de propriedades

Lembrando de Mecânica:

Energia cinética

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} m \left(V_2^2 - V_1^2 \right)$$

Energia potencial

$$\Delta E_p = mg \left(z_2 - z_1 \right)$$

Completamos a apresentação da conservação da energia para um sistema. Veremos como avaliar a propriedade energia interna!

U - energia interna (energia)

u – energia interna específica (energia / massa)

Para uma mistura líquido vapor:

$$U = U_{liq} + U_{vap} \quad \textbf{ou} \quad mu = m_{liq}u_l + m_{vap}u_v$$

m

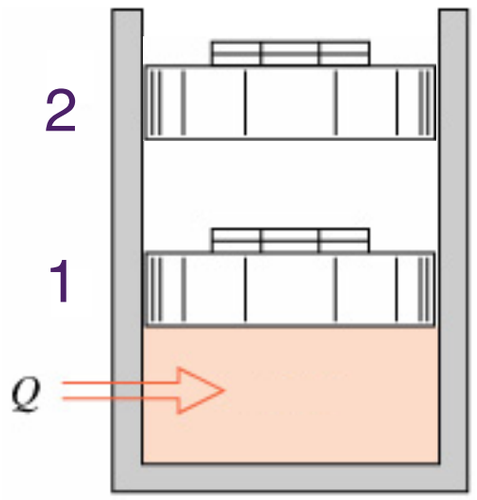
Dividindo por *m* e introduzindo o título:

$$u = (1-x)u_l + xu_v \quad \textbf{ou} \quad u = u_l + xu_{lv}$$

sendo u_l a energia específica do líquido saturado, u_v a energia do vapor saturado e u_{lv} a diferença entre a primeira e a segunda.

A propriedade entalpia

Considere o gás no conjunto cilindro-pistão como sistema. Vamos aquecer o sistema lentamente:



•1ª lei: $E_2 - E_1 = Q_{1-2} - W_{1-2}$

Simplificando: $E_2 - E_1 \simeq U_2 - U_1$ Por que?

$W_{1-2} = \int p dV = P_1(V_2 - V_1)$

Combinando as expressões: $U_2 - U_1 = Q_{1-2} - P_1(V_2 - V_1)$

Define-se entalpia como: $H = U + PV$

Assim: $Q_{1-2} = H_2 - H_1$

Determinação de propriedades

H - entalpia (energia)

h – entalpia específica (energia / massa)

Para uma mistura líquido vapor:

$$H = H_{liq} + H_{vap} \quad \text{ou} \quad mh = m_{liq}h_l + m_{vap}h_v$$

Introduzindo o título:

$$h = (1-x)h_l + xh_v \quad \text{ou} \quad h = h_l + xh_{lv}$$

sendo h_l a entalpia específica do líquido saturado, h_v a entalpia do vapor saturado e h_{lv} a entalpia de vaporização.

Determinação de propriedades

Apresentamos novas propriedades, agora precisamos aprender a determina-las!

Aproximações para o líquido comprimido usando as propriedades do líquido saturado

$$v_{liq\ comp}(T,P) \approx v_l(T)$$

$$u_{liq\ comp}(T,P) \approx u_l(T)$$

$$h_{liq\ comp}(T,P) \approx u_l(T) + P.v_l(T)$$

ou

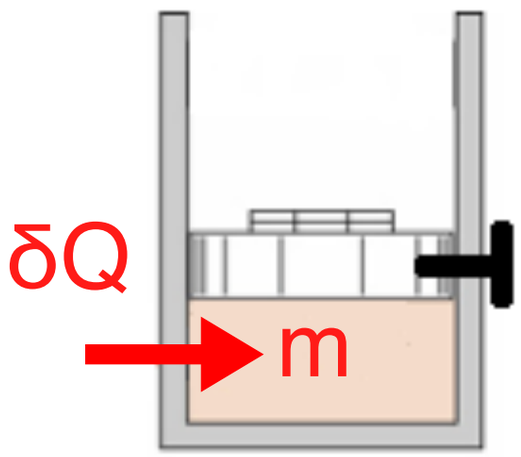
$$h_{liq\ comp}(T,P) \approx h_l(T) + v_l(T).[P-P_{sat}(T)]$$

Determinação de propriedades

Substância incompressível

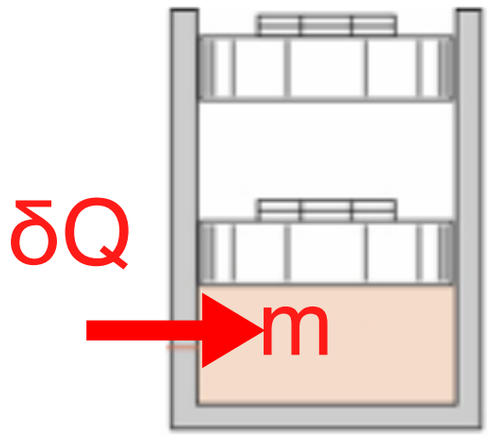
Nesse caso, para aprender a calcular as variações de entalpia e energia interna precisamos definir duas novas propriedades termodinâmicas, os calores específicos a pressão e volume constante.

Considere os dois experimentos com um fluido:



Calor específico a volume constante

$$c_v = \frac{\delta Q}{m\ dT}$$



Calor específico a pressão constante

$$c_p = \frac{\delta Q}{m\ dT}$$

Calores específicos

Concluímos que:

Calor específico a volume constante $c_v = \dfrac{\delta Q}{m\ dT}$

Calor específico a pressão constante $c_p = \dfrac{\delta Q}{m\ dT}$

Podemos aplicar a 1ª Lei para os dois casos considerando a substância como sistema:

$\delta Q = dU + \delta W\ (=0)$ $\qquad\qquad$ $\delta Q = dU + \delta W\ (=pdV)$

Combinando com as expressões dos calores específicos:

$$c_v = \frac{dU}{m\ dT} \rightarrow c_v = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v \qquad c_p = \frac{dU + pdV}{m\ dT} \rightarrow c_p = \left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p$$

Determinação de propriedades

Substância incompressível

O modelo considera que:

$$\begin{cases} v = \text{cte} \\ u = u(T) \Rightarrow c_v(T) = \dfrac{du}{dT} \end{cases}$$

Derivando a definição de entalpia:

$$\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p = \frac{du}{dT} \Rightarrow c = c_p = c_v \Rightarrow \; u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c(T)\,dT$$

Considerando adicionalmente calor específico constante:

$$u_2 - u_1 = c\left(T_2 - T_1\right)$$

Quando podemos fazer essa hipótese?

Determinação de propriedades

Gás perfeito

O modelo considera que:

$$\begin{cases} pv = RT \\ u(T) \end{cases}$$

Considerando a definição da entalpia:

$$h = h(T) = u + RT \Rightarrow dh = du + RdT$$

Combinando a equação anterior com as definições dos calores específicos:

$$c_{v0}(T) = \frac{du}{dT}$$

$$c_{p0}(T) = \frac{dh}{dT}$$

indica g.p.

Obtém-se: $c_{p0} = c_{v0} + R$

maior que c_v

Determinação de propriedades

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Gás perfeito: Aproximações

c_{p0} e c_{v0} constantes:

$$\begin{cases} c_{v0}(T) = \dfrac{du}{dT} \\ c_{p0}(T) = \dfrac{dh}{dT} \end{cases}$$

Integrando

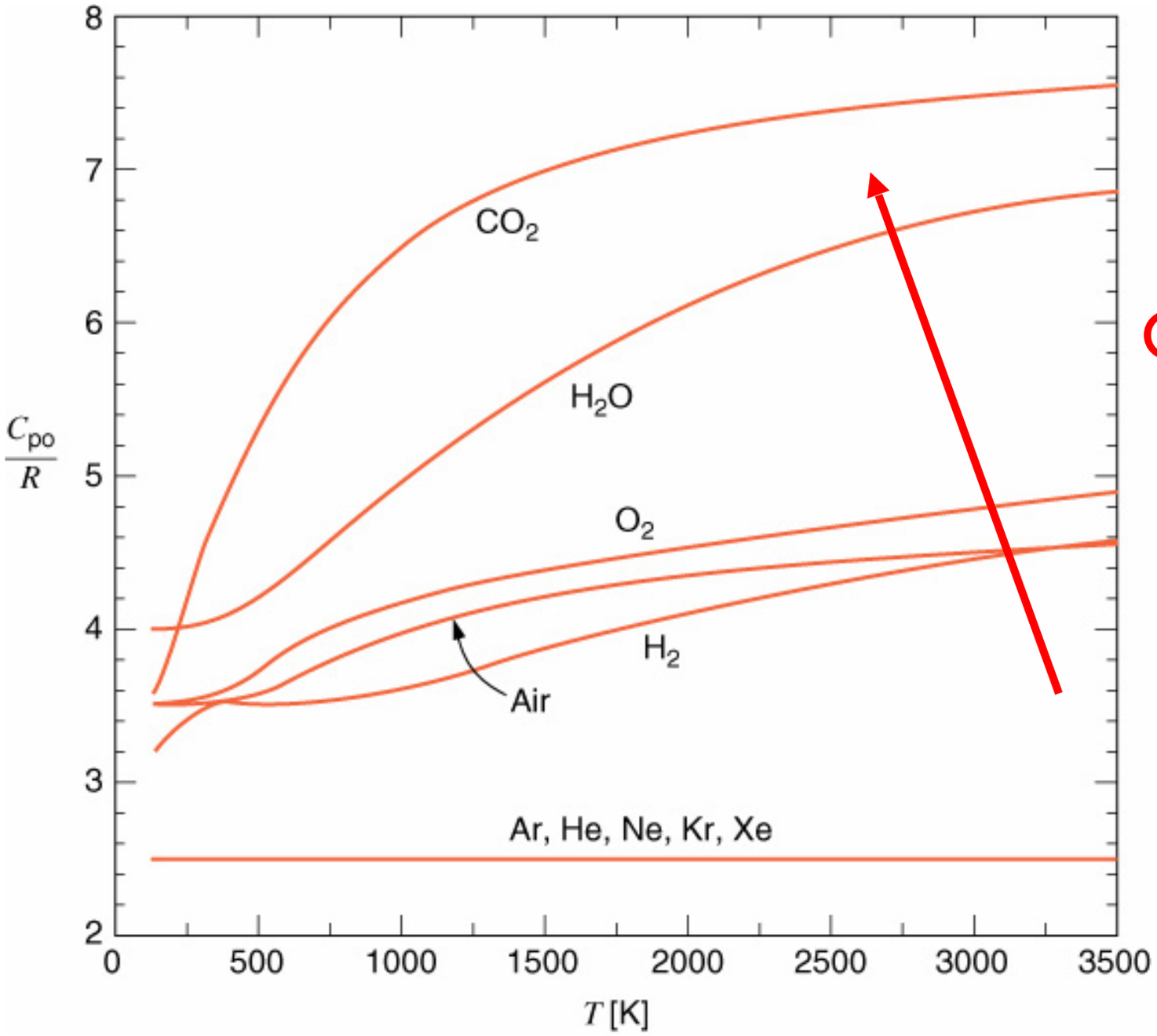
$$u_2 - u_1 = c_{v0}(T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = c_{p0}(T_2 - T_1)$$

Em alguns problemas aparecem *u* e *h* isolados, isto é, não aparecem diferenças de *u* e *h*. Nessa situação como determinamos as propriedades?

Definimos um estado de referência para *u*, por exemplo. Nesse estado estabelecemos um valor arbitrário para *u* e calculamos *h* correspondente! Vejamos como fazer isso na seqüência.

Calor específico a pressão constante de gases a baixa pressão



Complexidade da molécula

Determinação de propriedades

Gás perfeito: Aproximações

Vamos definir o estado de referência. Considere a expressão:

$$u = u(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T} c_v \, dT$$

Por simplicidade vamos estabelecer que para T = 0 K, $u = 0$:

$$u = u(0) + \int_{0}^{T} c_v \, dT \quad \rightarrow \quad \mathbf{u(T) = c_{v0} T}$$

Agora calculamos *h*:

$h(T_{ref}) = u\,(T_{ref}) + Pv \quad \rightarrow \quad h = 0 + RT_{ref} \qquad \therefore \mathbf{h\,(0K) = 0}$

Analogamente: $\mathbf{h(T) = c_{po} T}$

Determinação de propriedades

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Gás perfeito: Tabelas de gás ideal

Fizemos a integração usando a hipótese de calores específicos constantes

$$c_{v0}(T) = \frac{du}{dT}$$

$$c_{p0}(T) = \frac{dh}{dT}$$

Nas tabelas de gás ideal a integração é feita a partir de um estado de referência considerando a dependência dos calores com a temperatura!

Obs. Prefira usar as Tabelas de Gás Ideal a considerar calores constantes!

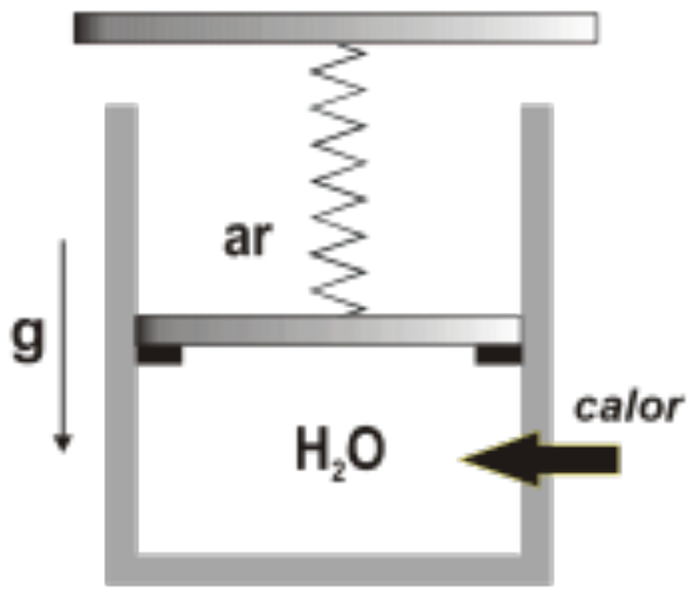
TABELA A.7
Propriedades termodinâmicas do ar (gás ideal; pressão de referência para a entropia é 0,1 MPa ou 1 bar)

T [K]	u kJ/kg	h kJ/kg	s° kJ/kg × K	P_r	v_r
200	142,77	200,17	6,46260	0,2703	493,47
220	157,07	220,22	6,55812	0,3770	389,15
240	171,38	240,27	6,64535	0,5109	313,27

Exercícios

Extra 1:

Um conjunto cilindro-êmbolo contém 1 kg de água. A mola encontra-se comprimida na posição inicial, de modo que é necessária uma pressão de 300kPa no fluido para ergue-la. Para um volume de 1,5 m³ a força exercida pela mola é tal que a pressão no fluido é de 500 kPa. No estado inicial a água está a 100 kPa e ocupa um volume de 0,5m³. Calor é então transferido até que a pressão atinja 400 kPa. Pede-se para (a) representar o processo em um diagrama p-v, incluindo as linhas de saturação; (b) calcular o trabalho e (c) determinar calor transferido no processo.



Extra 1: Solução

Hipóteses:

1. O sistema é a água contida no conjunto;

2. Os processos são de quase-equilíbrio;

3. Os estados 1, 2 e 3 são estados de equilíbrio;

4. Não há atrito entre o pistão e o cilindro;

5. A mola é linear;

6. Sistema estacionário;

7. Variação desprezível da energia potencial.

Extra 1: Solução

✦**Estado 1**: Definido, pois conhecemos v e P.

$v_1 = 0,5/1 = 0,5\ m^3/kg$

Para identificar o estado 1 devemos consultar a tabela de saturação com $P_1 = 100kPa$ ($T_{sat} = 99,62^oC$) e comparar o valor de v_1 com v_l=0,001043 e v_v=1,694 m^3/kg. Como $v_l < v_1 < v_v$, temos líquido + vapor. Logo $T_1 = T_{sat}$.

Aproveitamos a oportunidade para buscar da tabela u_l=417,33 e u_v=2506,1kJ/kg.

O título pode ser prontamente calculado, $x_1=(v_1-v_l)/(v_v-v_l)$ = 0,295

A energia da mistura é calculada por $u_1=(1-x_1)u_l+x_1u_v$= 1033,5 kJ/kg

Extra 1: Solução

✦**Estado 2 (batente sem atuação)**: Definido, pois conhecemos v e P.

$v_2 = v_1 = 0{,}5\ m^3/kg$

Para identificar o estado 2 devemos consultar a tabela de saturação com $P_2 = 300kPa$ ($T_{sat} = 133{,}55^oC$) e comparar o valor de v_2 com v_l=0,001073 e v_v=0,6058 m^3/kg. Como $v_l < v_2 < v_v$, temos líquido + vapor. Logo $T_2 = T_{sat}$.

Aproveitamos a oportunidade para buscar da tabela u_l=561,13 e u_v=2543,6kJ/kg.

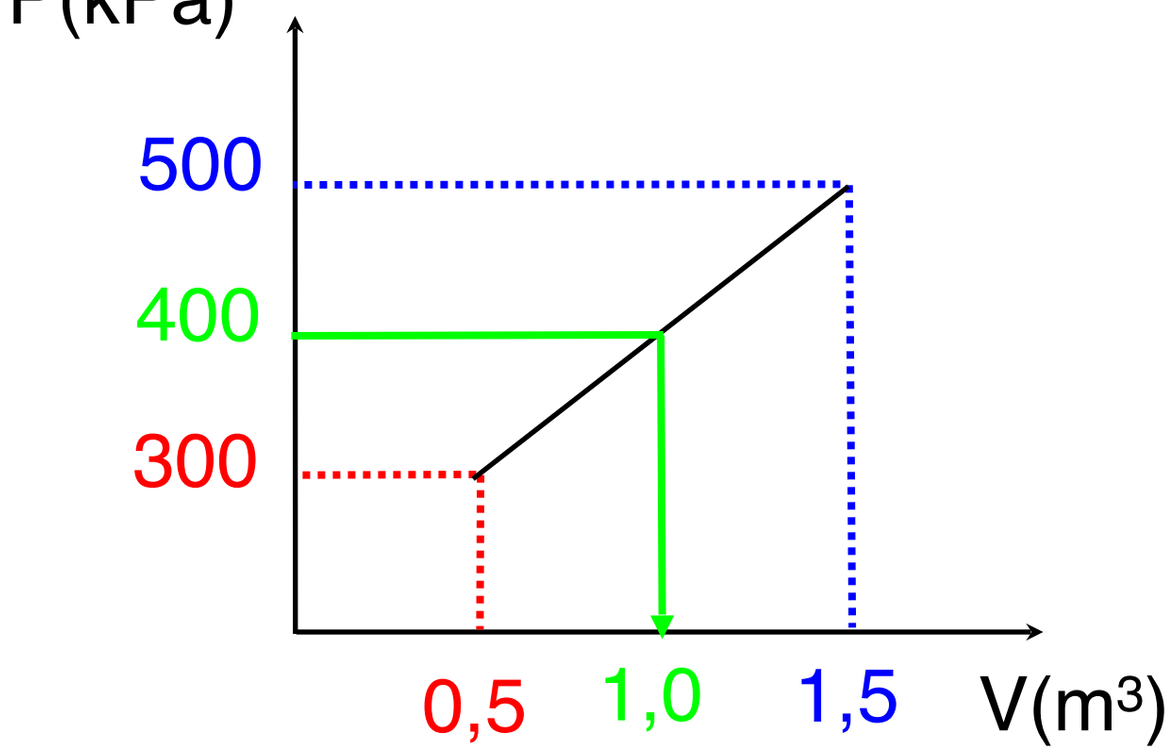
O título pode ser prontamente calculado, $x_2=(v_2-v_l)/(v_v-v_l)$ = 0,825

A energia da mistura é calculada por $u_2=(1-x_2)u_l+x_2u_v$= 2196,7 kJ/kg

Extra 1: Solução

✦**Estado 3**: Definido, pois conhecemos v e P_3 = 400kPa. Como?

Analisando a mola!



$v_3 = 1/1 = 1\ m^3/kg$

Extra 1: Solução

✦**Estado 3**: Definido, pois conhecemos v e P.

$v_3 = 1\ m^3/kg$

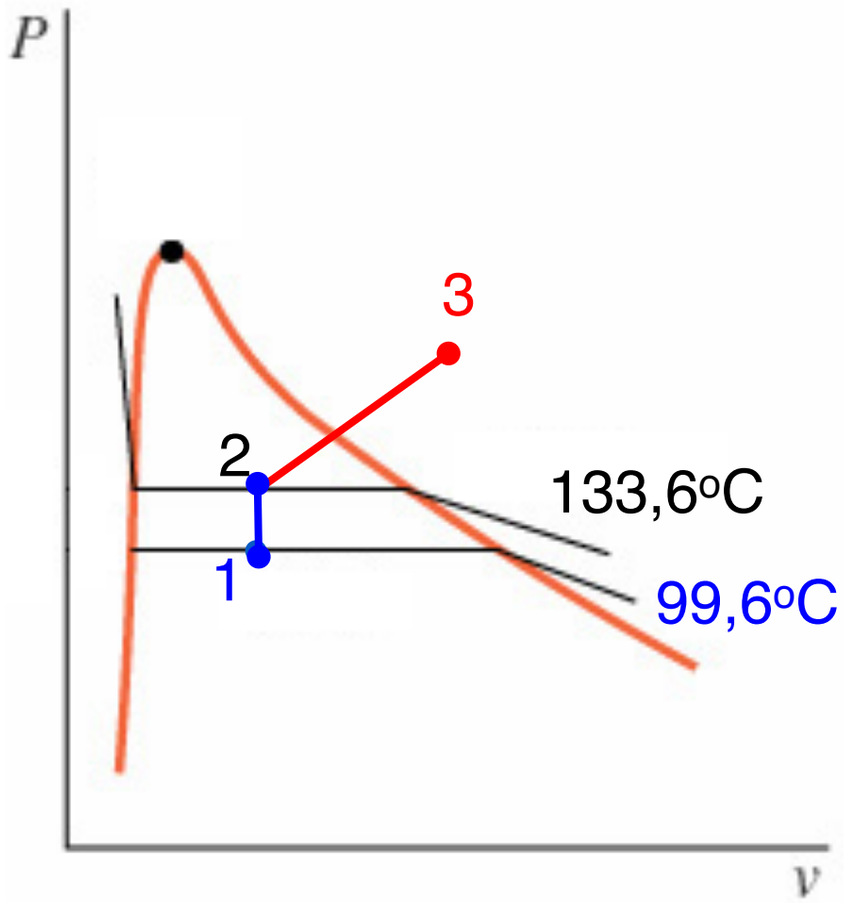
Para identificar o estado 3 devemos consultar a tabela de saturação com $P_3 = 400kPa$ ($T_{sat} = 143{,}69^oC$) e comparar o valor de v_3 com v_l e v_v=0,4625 m^3/kg. Como $v_3 > v_v$, temos vapor superaquecido.

Da tabela de vapor superaquecido com $P_3 = 400kPa$ e $v_3 = 1{,}0056m^3/kg$, temos $T_3 = 600^oC$ e $u_3 = 3300{,}2kJ/kg$.

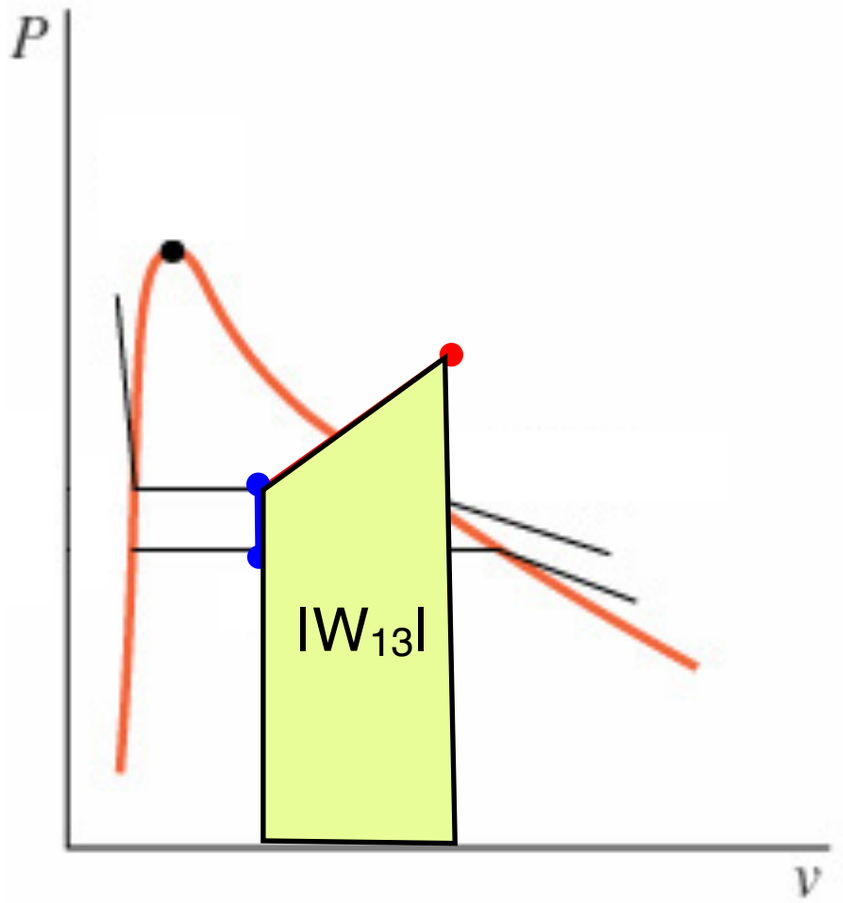
Exercícios

Extra 1: Solução

✦Diagrama P-v e o trabalho.



Processo a v constante



$W_{13} = (P_3+P_2)(V_3-V_2)/2=175kJ$

Extra 1: Solução

✦Cálculo do calor

Aplicando a 1ª Lei para o sistema, considerando sistema estacionário a variação da energia potencial desprezível em face da variação da energia interna:

$$U_3 - U_1 = Q_{1\text{-}3} - W_{1\text{-}3}$$

$$Q_{1\text{-}3} = m(u_3 - u_1) + W_{1\text{-}3}$$

$$Q_{1\text{-}3} = 1(3300{,}2 - 1033{,}5) + 175$$

$$Q_{1\text{-}3} = 2442\text{kJ}$$

Substância pura: Exercícios

Extra 1: Observações

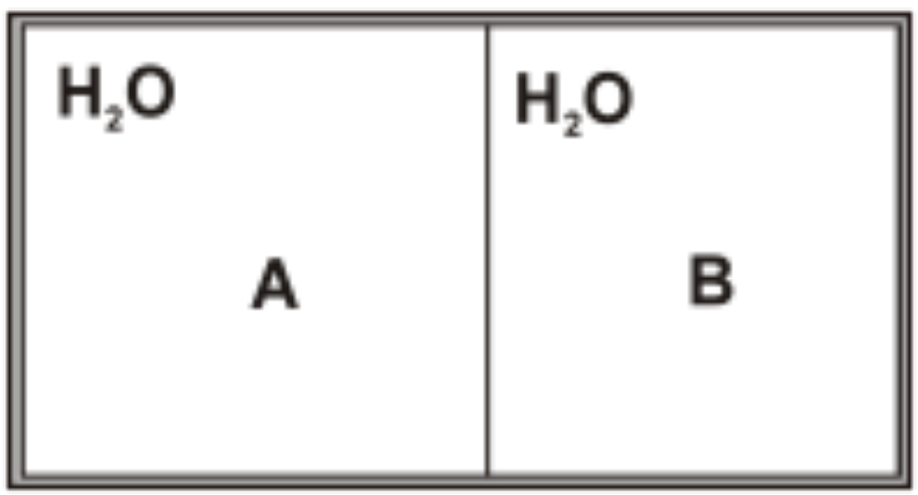
✦O sinal do trabalho é positivo pois temos o sistema realizando trabalho sobre a vizinhança;

✦O sinal do calor é positivo pois transferimos para o sistema.

Exercícios

Extra 2:

Um tanque rígido está dividido em dois compartimentos por uma membrana. Ambos os lados contêm água. O compartimento A, com volume de 1 m^3, está a 400 kPa e o fluido nele contido tem volume específico de 1 m^3/kg. O compartimento B contém 0,5kg de água a 100kPa e 150 ^oC. A membrana rompe, ocorrendo transferência de calor com o ambiente até que a água contida no tanque atinja uma temperatura uniforme de 100 ^oC. Pede-se para determinar o calor transferido entre o fluido no tanque e o ambiente.



Extra 2: Solução

Hipóteses:

1. O sistema é a água contida no conjunto;

2. O trabalho de rompimento da membrana é nulo;

3. Os estados 1 e 2 são estados de equilíbrio;

4. Variação desprezível da energia potencial;

5. Sistema estacionário.

Extra 2: Solução

✦**Estado 1** / Volume A: Definido, pois conhecemos v e P.

v_{A1} = 1 m^3/kg P_{A1} = 400 kPa

Da tabela de saturação T_{sat} = 143,63ºC e v_v=0,4265 m^3/kg. Como $v_{A1} > v_v$, temos vapor superaquecido.

Da tabela de vapor superaquecido com P = 400kPa e v = 1,0056m^3/kg, temos T_{A1} = 600ºC e u_{A1} = 3300,2kJ/kg.

Extra 2: Solução

✦**Estado 1** / Volume B: Definido, pois conhecemos T e P.

T_{B1}= 150ºC P_{B1} = 100 kPa

Da tabela de saturação $T_{B1} > T_{sat}$ a 100 kPa temos vapor superaquecido.

Da tabela de vapor superaquecido v_{B1} = 1,9364 m^3/kg e u_{B1} = 2582,7 kJ/kg.

Calculamos então m_{A1} = 1 kg e V_{B1} = 0,9682 m^3.

Extra 2: Solução

✦**Estado 2**: Definido, pois conhecemos T e v.

$T_2 = 100^oC$ $v_2 = 1,9682 / 1,5 = 1,31\ m^3/kg$

Da tabela de saturação com $T_2 = 100^oC$ ($P_{sat} = 101,35$ kPa) v_l=0,001044 e v_v=1,6729 m^3/kg. Como $v_l < v_2 < v_v$, temos líquido + vapor. Logo $P_2 = P_{sat}$.

Aproveitamos a oportunidade para buscar da tabela u_l=418,91 e u_v=2506,5kJ/kg.

O título pode ser prontamente calculado, $x_2=(v_2-v_l)/(v_v-v_l)$ = 0,784

A energia da mistura é calculada por $u_2=(1-x_2)u_l+x_2u_v$= 2055,6 kJ/kg

Extra 1: Solução

✦Cálculo do calor

Aplicando a 1ª Lei para o sistema A + B:

$$U_2 - (U_{A1} + U_{A2}) = Q_{1\text{-}2} - W_{1\text{-}2}$$

$$Q_{1\text{-}2} = m_2\, u_2 - m_{A1}\, u_{A1} - m_{B1}\, u_{B1}$$

$$Q_{1\text{-}2} = -1508\text{kJ}$$

Mensagem final

Falta pouco para a primeira prova.

Resolva mais exercícios!