

ZEA 0466 termodinâmica

1ª LEI DA TERMODINÂMICA

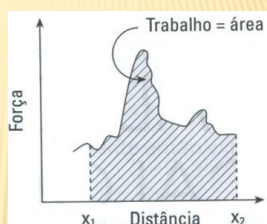
TRABALHO

✖ Definição

- + Forma de energia que cruza a fronteira do sistema;

✖ Em termos de força e deslocamento:

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int F dx$$



TRABALHO

✖ CONVENÇÃO DE SINAIS → MOTOR TÉRMICO

- + $W > 0$: trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança



- + Trabalho positivo → “sistema exporta (fornece) energia”

- + $W < 0$: trabalho realizado sobre o sistema (pela vizinhança)



- ✖ Trabalho negativo → “sistema importa (recebe) energia”

TRABALHO

× GRANDEZAS CORRELATAS:

- + Trabalho específico → trabalho por unidade de massa:

$$w = \frac{W}{m}$$

- + Potência → taxa temporal de realização de trabalho:

$$\dot{W} = \frac{\delta W}{dt}$$

NÃO se trata de uma derivada
(conforme será visto adiante)

TRABALHO

× UNIDADES NO SI:

- + Trabalho: $N \times m = J$ (joule)

- + Potência: $J/s = W$ (watt)

- + Trabalho específico: J/kg



TRABALHO

× FRONTEIRA MÓVEL + PROCESSO QUASI-EQUILIBRIUM:

$$\delta W = F dx \xrightarrow{F=P \cdot A, \quad dV=A \cdot dx} \delta W = P dV$$

× Trabalho entre estados inicial e final:

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W = \int_i^f P dV$$

TRABALHO

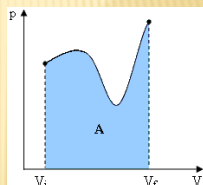
* **AVALIAÇÃO** → ao longo do processo (*quasi-equilibrium*) sob análise, a relação entre P e V é fornecida na forma de:

+ Dados experimentais ou graficamente

↓
+ **Integração numérica / gráfica**

+ Função analítica: $P = P(V)$

↓
+ **Integração analítica (cálculo integral)**



CALOR

* **DEFINIÇÃO:**

+ **Energia transferida** através das **fronteiras** do sistema **devido à diferença de temperatura** entre tal sistema e sua vizinhança

+ **Calor**: forma de energia cruzando as fronteiras do sistema

Diatérmica

CALOR

* **CONVENÇÃO DE SINAIS:**

+ $Q > 0$: calor transferido **para o sistema** a partir da vizinhança

↓
Calor positivo → "sistema importa (recebe) energia"

+ $Q < 0$: calor transferido **a partir do sistema** para a vizinhança

↓
Calor negativo → "sistema exporta (fornece) energia"

* **OBS**: processo em que $Q = 0$ → **processo adiabático**

CALOR

× GRANDEZAS CORRELATAS:

- + **Calor específico** → transferido por unidade de massa:

$$q = \frac{Q}{m}$$

- + **Taxa de transferência de calor** → taxa temporal:

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt}$$

CALOR

× UNIDADES NO SI:

- + Calor transferido: J (joule)
- + Taxa de transferência de calor: J / s = W (watt)
- + Calor transferido específico: J / kg

× AVALIAÇÃO:

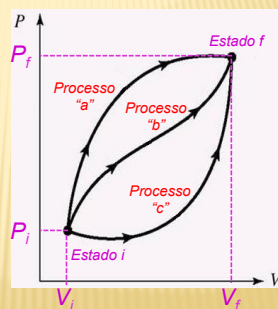
- + Processo entre os estados inicial e final :

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q$$

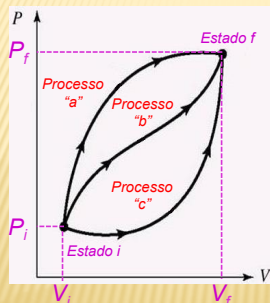
TRABALHO E CALOR ⇒ PROCESSO

- × Para um dado sistema que muda de **estado inicial** p/ **estado final**

↓
Q transferido e W realizado dependem do processo



TRABALHO E CALOR $\Rightarrow$ PROCESSO



$$W_{i \rightarrow f, a} \neq W_{i \rightarrow f, b} \neq W_{i \rightarrow f, c}$$

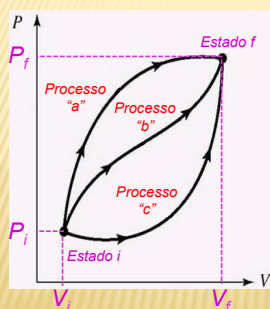
$$Q_{i \rightarrow f, a} \neq Q_{i \rightarrow f, b} \neq Q_{i \rightarrow f, c}$$

× **Q e W** são **funções de linha**



× Diferenciais **inexatos**:
 $\delta Q, \delta W$
(Dependem do caminho)

TRABALHO E CALOR $\Rightarrow$ PROCESSO



× Grandezas como **U, H, S, ...** são **funções de ponto**
(estado termodinâmico)



diferenciais **exatos**
(**$dU, dH, \dots$**)
(Funções de estado)
(Independem do caminho)

RELAÇÃO ENTRE TRABALHO E CALOR

× **EXPERIMENTO DE JOULE**
(1845)

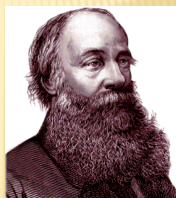
+ ("On the mechanical equivalent of heat")

× Proporcionalidade entre **W** e **Q** (unidades $\Rightarrow$ s)



1ª Lei da Termodinâmica:

$$\int \delta Q = \int \delta W$$



RELAÇÃO ENTRE TRABALHO E CALOR

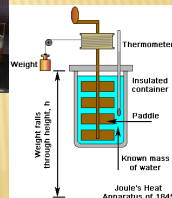
✧ Sendo $J = 778.17 \text{ ft-lbf/Btu}$

✧ **W** e **Q** na mesma unidade



✧ **1ª Lei da Termodinâmica (para um ciclo):**

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



1ª LEI DA TERMODINÂMICA

✧ Considerando não saber o que é “energia” nem “calor” e sabendo o que é “trabalho”, faremos a definição da 1ª Lei da Termodinâmica em termos exclusivo de “trabalho”

- + Em um sistema com fronteira adiabática (não há troca **Q**), para qualquer tipo de **W** sobre o sistema ocorre a mesma elevação de **T**;
- + Se o sistema receber 1kJ de **W** a elevação da **T** será sempre a mesma, podendo ser **W** mecânico (pela agitação de um líquido no agitador) ou elétrico (energia elétrica através de um calefator);

1ª LEI DA TERMODINÂMICA

✧ O **W** adiabático, (W_{ad}) só depende do estado inicial e do estado final do sistema, independe do tipo de trabalho;

- + A 1ª Lei da termodinâmica tem exatamente o mesmo sentido;
- + Se o W_{ad} independe do processo, então a cada estado do sistema é possível associar um valor de uma certa propriedade denominada “energia interna”, **U**, e assim, exprimir W_{ad} como uma diferença de **U**.

$$W_{ad} = U_f - U_i = \Delta U$$

1ª LEI DA TERMODINÂMICA

- ✗ Analogia: 1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = -W_{ad}$$

$Q = 0$, em fronteira adiabática
não há troca de calor

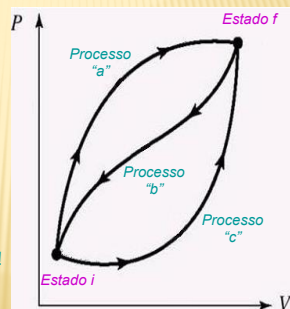
1ª LEI DA TERMODINÂMICA

- ✗ 1ª Lei para ciclos :

i-a-f-b-i e i-c-f-b-i:

$$\begin{aligned} \int_i^f \delta Q_a + \int_f^i \delta Q_b &= \int_i^f \delta W_a + \int_f^i \delta W_b \\ \int_i^f \delta Q_c + \int_f^i \delta Q_b &= \int_i^f \delta W_c + \int_f^i \delta W_b \\ \int_i^f (\delta Q - \delta W)_a &= \int_i^f (\delta Q - \delta W)_c \end{aligned}$$

$(\delta Q - \delta W)$ independente do processo!



1ª LEI DA TERMODINÂMICA

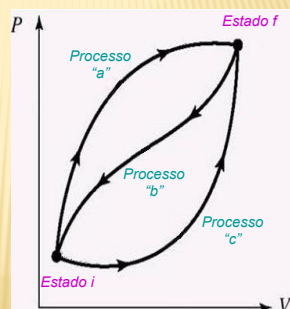
- ✗ $(\delta Q - \delta W)$ independente do processo!

↓
 $(\delta Q - \delta W)$ só depende dos estados "i" e "f" ⇒
função de ponto (função de estado)

↓
diferencial exata:

$$(\delta Q - \delta W) = dU$$

U = energia total do sistema



1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Sistema Fechado

$$\delta Q = dU + \delta W \xrightarrow{\int} Q_{i \rightarrow f} = (U_f - U_i) + W_{i \rightarrow f}$$

1ª Lei: forma diferencial

1ª Lei: forma integral

Energia total $\rightarrow$ componentes: cinética + potencial + interna

$$dU = dU_{\text{cin}} + dU_{\text{pot}} + dU \Leftrightarrow U = \frac{1}{2}mv^2 + mgz + U$$

$$\delta Q = dU_{\text{cin}} + dU_{\text{pot}} + dU + \delta W$$

$\updownarrow$

$$Q_{i \rightarrow f} = (U_{\text{cin},f} - U_{\text{cin},i}) + (U_{\text{pot},f} - U_{\text{pot},i}) + (U_f - U_i) + W_{i \rightarrow f}$$

$$Q_{i \rightarrow f} = \frac{1}{2}m(v_f^2 - v_i^2) + mg(z_f - z_i) + m(u_f - u_i) + W_{i \rightarrow f}$$

OBS: valores para U_{pot} , U_{cin} , $U \rightarrow$ adotar estados de referência

1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Considerações

- ✖ Energia (total, cinética, potencial, interna): **grandeza extensiva** (depende da composição do sistema)

Extensiva (unidade SI = J)	U_T	$U_{\text{cin}} = mv^2/2$	$U_{\text{pot}} = mgz$	U
Intensiva (unidade SI = J/kg)	$u_T = U_T/m$	$u_{\text{cin}} = v^2/2$	$u_{\text{pot}} = gz$	$u = U/m$

1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Considerações

- ✖ Valores p/ **energia interna específica: tabelas termodinâmicas**

+ **Líquido comprimido/vapor superaquecido** $\rightarrow$ valor único

+ **Mistura líquido-vapor (saturação)** $\rightarrow$ emprego do **título** (x)

$$+ \therefore u = (1 - x) \cdot u_f + x \cdot u_g \Leftrightarrow u = u_f + x \cdot u_{fg}$$

- ✖ **OBS:** na solução de problemas, verificar se as variações de energia cinética/potencial são desprezíveis (comparadas aos demais termos) $\rightarrow$

$$+ \Delta U_{\text{cin}}, \Delta U_{\text{pot}} \ll \Delta U, Q_{i \rightarrow f}, W_{i \rightarrow f}$$

CALORES ESPECÍFICOS: Definições

- ✦ **Hipóteses:** processo *quasi-equilibrium*, dU_{cin} dU_{pot} desprezíveis

+ **1ª Lei (diferencial)** $\rightarrow \delta Q = dU + \delta W \Rightarrow \delta Q = dU + PdV$
 $dV = 0 \Rightarrow \delta Q = dU$

- ✦ **Volume constante:** $dV = 0 \Rightarrow \delta Q = dU$

- + $\therefore$ **Calor específico (a volume constante):**

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

CALORES ESPECÍFICOS: Calorimetria

- ✦ **Bomba Calorimétrica:** mede ΔU

- + É um vaso com **V** constante, onde se estuda um processo (p. ex. uma reação química) imerso em um banho com água;
- + A **T** do banho é mantida constante para que não ocorra perda nem ganho de **Q** do aparelho para suas vizinhanças operando “adiabaticamente”;
- + A variação de **T** (ΔT) durante a reação é proporcional ao **Q** que a reação libera ou absorve.

CALORES ESPECÍFICOS: Calorimetria

- ✦ **Bomba Calorimétrica:** mede ΔU

- + A medição direta de ΔT fornece o **Q** e ΔU :

$$\Delta T = Q_v = \Delta U$$

- + Conversão de ΔT a Q_v é possível através da calibração do calorímetro por uma quantidade de energia bem conhecida, calculando-se a constante do calorímetro **C**:

$$Q = C\Delta T \quad (C \text{ pode ser medida})$$

CALORES ESPECÍFICOS: Definições

- ✖ **Hipóteses:** processo *quasi-equilibrium*, dU_{cin} , dU_{pot} desprezíveis
 - + **1ª Lei (diferencial)** → $\delta Q = dU + \delta W \Rightarrow \delta Q = dU + PdV$
 $P = \text{cte.}$
 - + **Pressão constante:** $\delta Q = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$
 - + $U + PV = H = \text{entalpia} \rightarrow \text{entalpia específica: } h = u + Pv$
 - + $\therefore$ **Calor específico** (a pressão constante):
$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$
- OBS:** para sólidos e líquidos → $dh \approx du \Rightarrow c_p \approx c_v \rightarrow c$

ENTALPIA

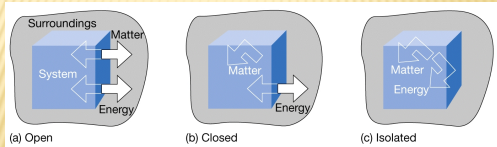
- ✖ Quando o V não é cte. U não é igual ao Q recebido;
 - + Parte da energia recebida como Q retorna às vizinhanças na forma de W_{exp} , então $dU < dQ$;
 - + O Q fornecido à P_{cte} é igual à outra propriedade termodinâmica do sistema, a Entalpia (H).
- ✖ **Definição:** $H = U + pV$


ENTALPIA

- + U , P e V são funções de estado, logo H é função de estado.
- + H é igual ao Q fornecido ao sistema à P_{cte} desde que o único trabalho efetuado pelo sistema seja o de expansão:
$$dH = dQ$$
- + Para uma variação finita: $\Delta H = dQ_p$

REVISÃO: Tipos de Sistemas Termodinâmicos

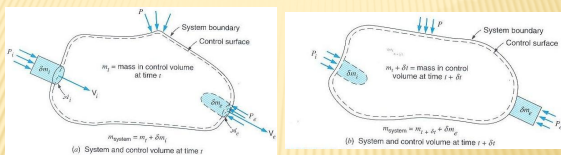
TIPO DE SISTEMA	TAMBÉM CONHECIDO POR	TRANSFERÊNCIA DE MATÉRIA	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA
ABERTO	VOLUME DE CONTROLE	PERMITE	PERMITE
FECHADO	MASSA DE CONTROLE	NÃO PERMITE	PERMITE



1ª Lei da Termodinâmica para sistemas fechados:

Diferencial: $dQ = dU + dW$ **Integral:** $Q_{i \rightarrow f} = (U_f - U_i) + W_{i \rightarrow f}$

SISTEMA ABERTO: Conservação de Massa

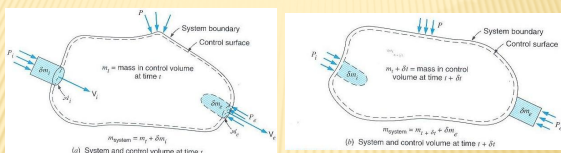


Massa se conserva: $m_t + dm_{\text{entra}} = m_{t+dt} + dm_{\text{sai}}$

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{dm_{\text{VC}}}{dt} = \dot{m}_{\text{entra}} - \dot{m}_{\text{sai}}$$

várias entradas
várias saídas $\rightarrow \frac{dm_{\text{VC}}}{dt} = \sum \dot{m}_{\text{entra}} - \sum \dot{m}_{\text{sai}}$

1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Sistema aberto



1ª Lei da Termodinâmica: $dU = U_{t+dt} - U_t = dQ - dW$

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{dU_{\text{VC}}}{dt} = \dot{Q}_{\text{VC}} - \dot{W}_{\text{VC}} + \dot{m}_{\text{entra}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)_{\text{entra}} - \dot{m}_{\text{sai}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)_{\text{sai}}$$

várias entradas
várias saídas $\rightarrow \frac{dU_{\text{VC}}}{dt} = \dot{Q}_{\text{VC}} - \dot{W}_{\text{VC}} + \sum_{\text{entra}} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) - \sum_{\text{sai}} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)$

1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Sistema aberto

✖ REGIME PERMANENTE (∴ NÃO se aplica para transientes)

✖ Hipóteses simplificadoras:

- + VC fixo em relação ao referencial → não há $W_{\text{aceleração}}$
- + Não há variação de massa/energia → $dm_{VC}/dt = 0 = dU_{VC}/dt$
- + Fluxos mássicos e taxas invariáveis (no tempo)

$$\left. \begin{array}{l} \text{várias} \\ \text{entradas} \\ \text{e saídas} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \sum \dot{m}_{\text{entra}} = \sum \dot{m}_{\text{sai}} \\ \dot{Q}_{VC} + \sum \dot{m}_{\text{entra}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) = \dot{W}_{VC} + \sum \dot{m}_{\text{sai}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \end{array}$$
$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ entrada} \\ \text{e 1 saída} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \dot{m}_{\text{entra}} = \dot{m}_{\text{sai}} \\ q + \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)_{\text{entra}} = w + \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)_{\text{sai}} \end{array}$$

1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Sistema aberto

✖ REGIME TRANSIENTE

✖ Hipóteses simplificadoras (↔ aproximação preliminar):

- + VC fixo em relação ao referencial → não há $W_{\text{aceleração}}$
- + Massa e energia uniformes no VC mas variam c/ o tempo
- + Fluxos mássicos c/ estados invariáveis no tempo ou médios

1ª LEI DA TERMODINÂMICA: Sistema aberto

✖ REGIME TRANSIENTE

✖ Conservação de massa:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_{\text{entra}} - \sum \dot{m}_{\text{sai}} \xrightarrow{\int dt} m_{VC,i} - m_{VC,j} = \sum m_{\text{entra}} - \sum m_{\text{sai}}$$

✖ Conservação de energia:

$$\frac{dU_{VC}}{dt} = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum \dot{m}_{\text{entra}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) - \sum \dot{m}_{\text{sai}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)$$
$$\downarrow \int dt$$
$$U_{VC,i} - U_{VC,j} = Q_{VC,i \rightarrow j} - W_{VC,i \rightarrow j} + \sum m_{\text{entra}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) - \sum m_{\text{sai}} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right)$$
