



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



Termodinâmica

Primeira Lei da Termodinâmica



Introdução

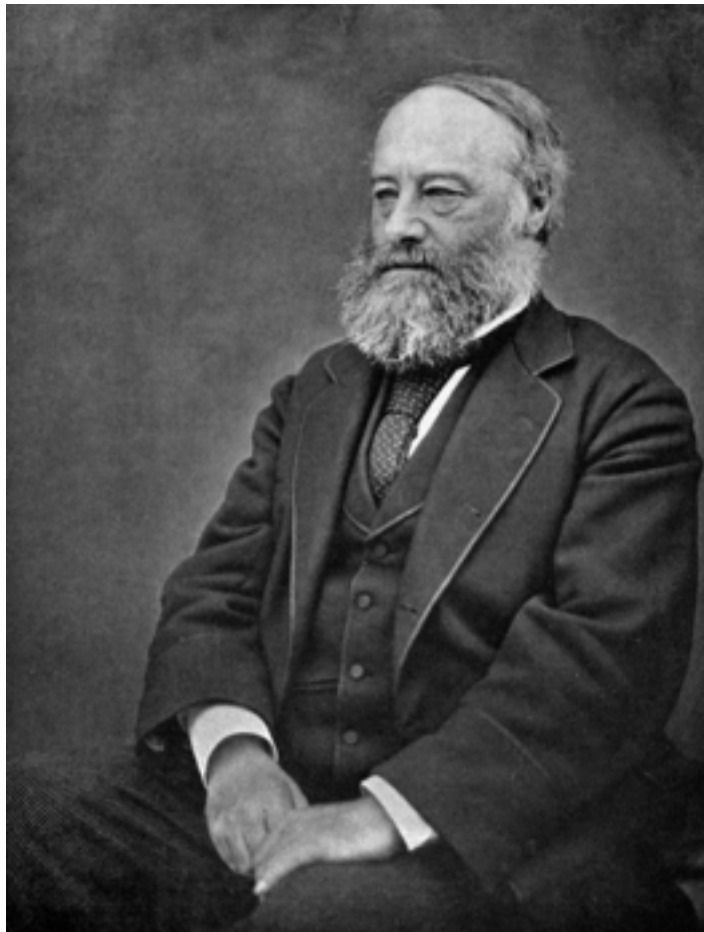


Max Planck
1858-1947

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.



Introdução



Relação entre Calor e Trabalho

James Prescott Joule
1818 - 1889

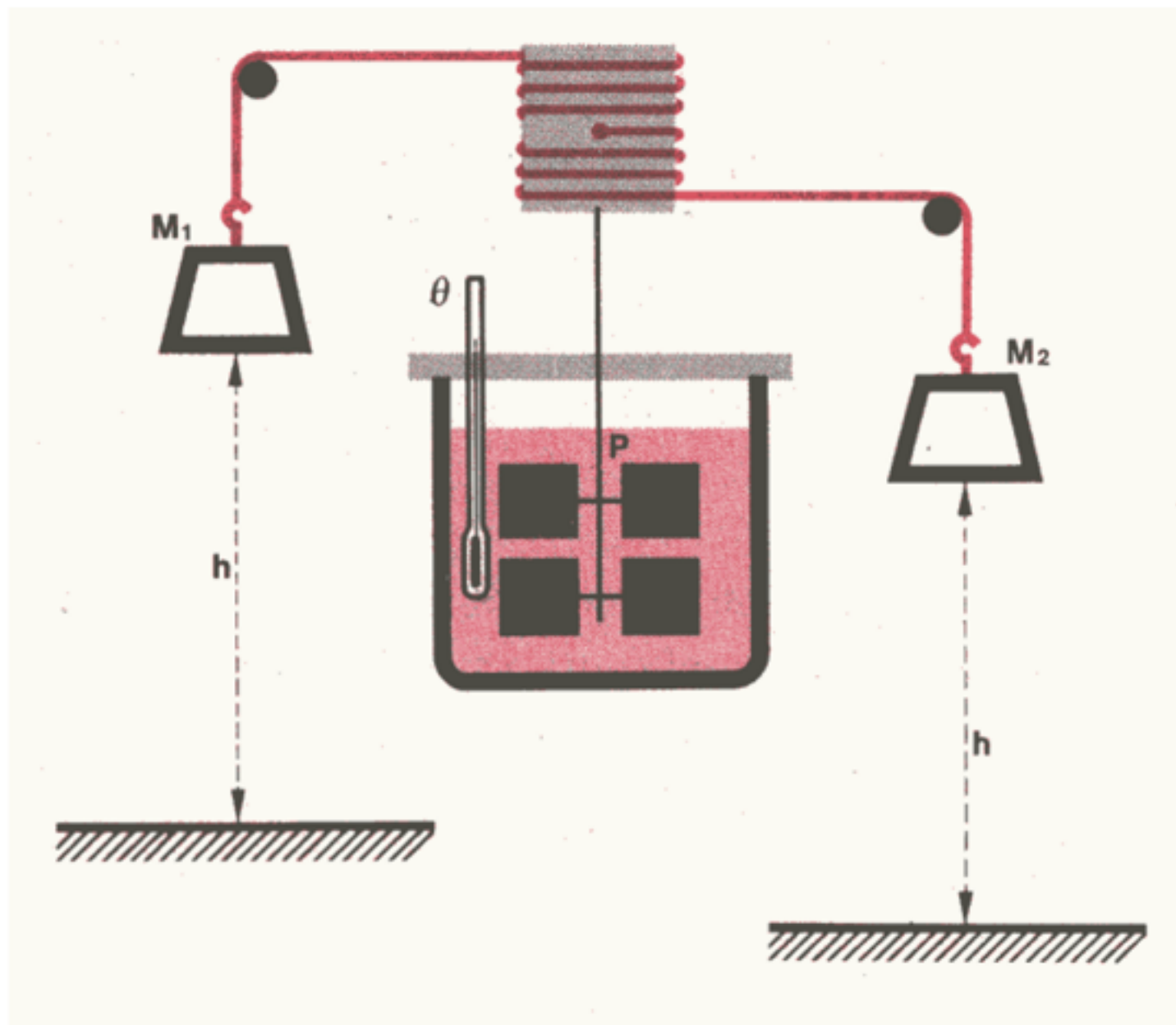
1ª Lei da Termodinâmica



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

A Experiência de Joule (Junho de 1845)

Relação entre as grandezas físicas Calor x Trabalho



- 1- Realizou Trabalho (adiabático) e mediu dT
- 2- Retirou Calor (sem trabalho) e mediu dT
- 3- Verificou que

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

Trabalho - medido em Joules

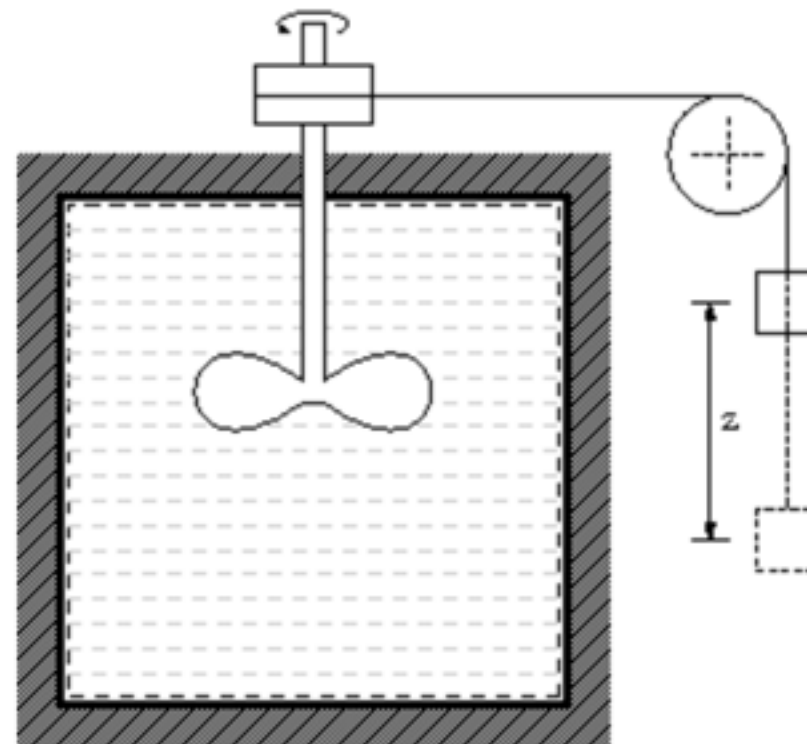
Calor - medido em Calorias

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

A Experiência de Joule (Junho de 1845)

Ciclo com fornecimento de trabalho e subsequente retirada de calor

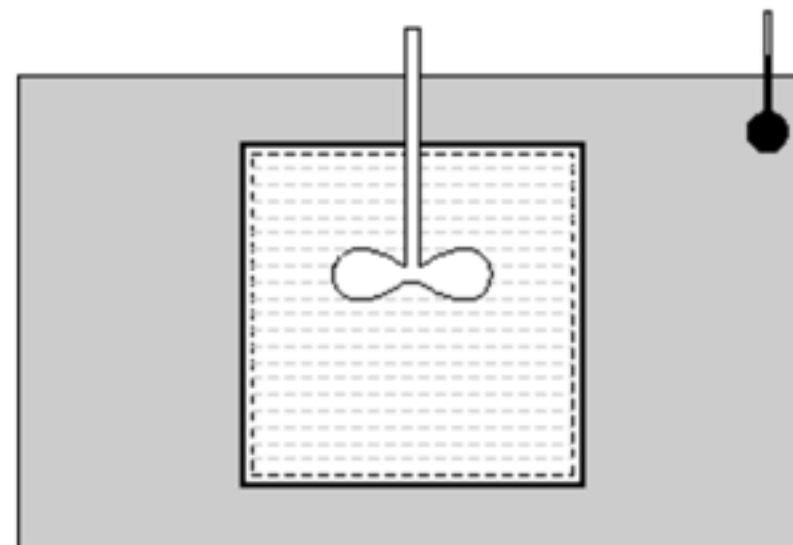
1- Fornecimento de Trabalho
(adiabático) e medição de dT



3- Verificação:

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

2- Transferência de Calor (sem
trabalho) e medição de dT

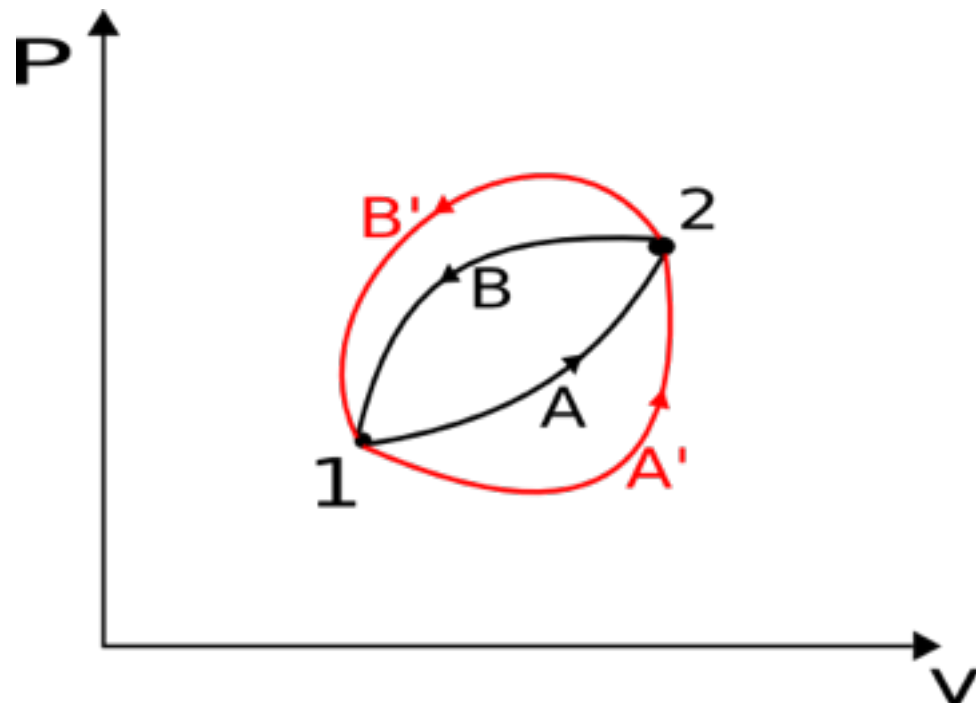


1ª Lei da Termodinâmica



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:

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

Independente do caminho

Depende do caminho



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.



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

Varição da energia do sistema no processo	=	Energia que entra no sistema durante o processo	-	Energia que sai do sistema durante o processo
--	---	--	---	--

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

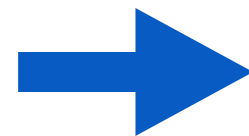


1ª Lei da Termodinâmica

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

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

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



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

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



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:

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



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:

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

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



Resumo

1ª Lei para um processo (1-2):

$$\Delta E = Q_{1-2} - W_{1-2}$$

1ª Lei para um instante:

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



Simplificações

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

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

↖ ↗
integral cíclica

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

$$\underset{0}{\cancel{\frac{dE}{dt}}} = \dot{Q} - \dot{W} \Rightarrow \dot{Q} = \dot{W}$$



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:

$$E = U + E_c + E_p$$

interna
cinética
potencial

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

Igualdades válida pois Energia é uma função de ponto!



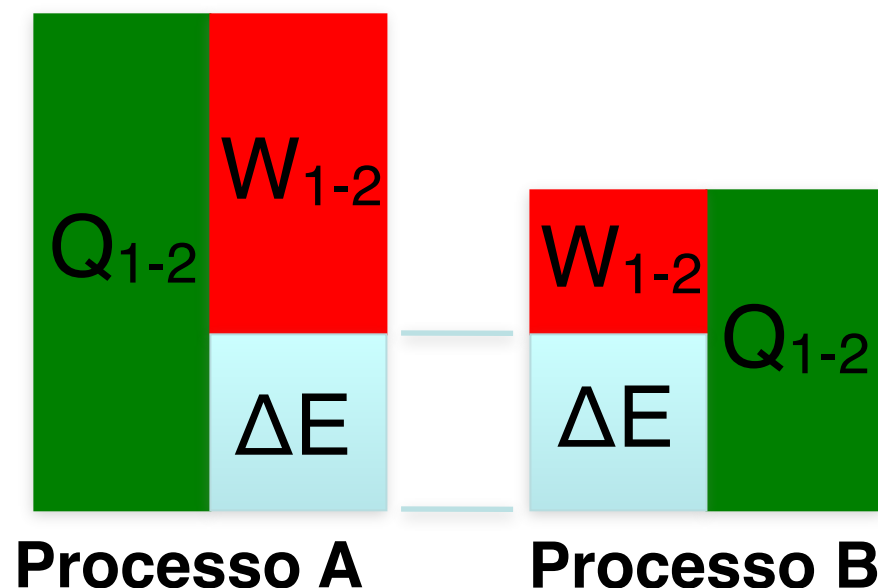
Voltando à questão de função de ponto e caminho:

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

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!



Lembrando de Mecânica:

Energia cinética

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

Energia potencial

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

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:

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

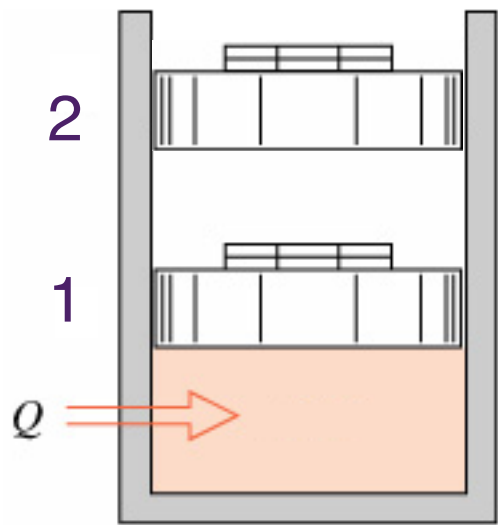
m

Dividindo por m e introduzindo o título:

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

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.

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: $E_2 - E_1 \approx U_2 - U_1$ 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: $Q_{1-2} = H_2 - H_1$



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.



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

Aproximações para o líquido comprimido usando as propriedades do líquido saturado

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

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

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

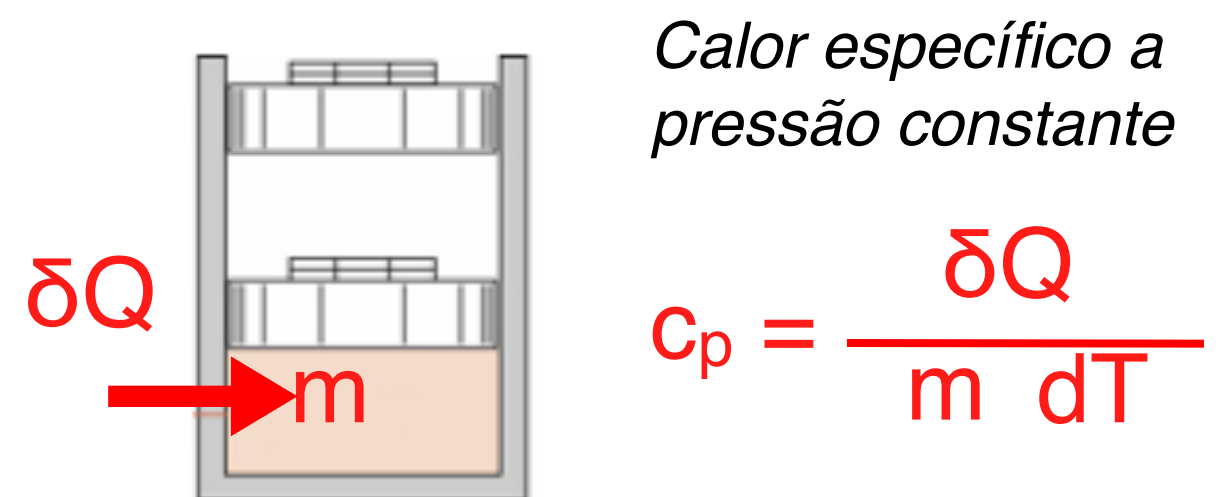
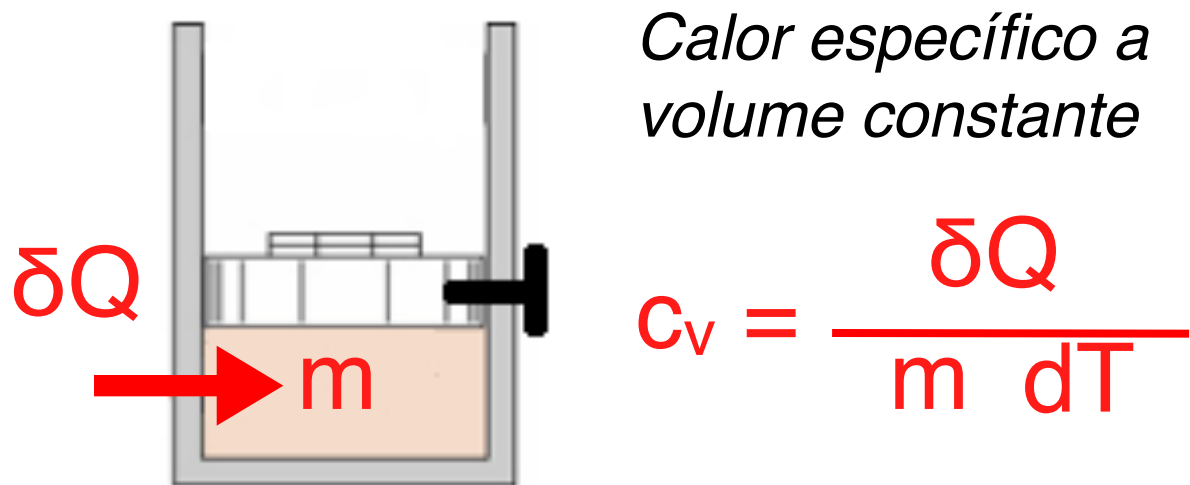
ou

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

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:





Concluimos que:

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

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

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

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

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

Combinando com as expressões dos calores específicos:

$$c_v = \frac{dU}{m dT} \rightarrow c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v$$

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



Substância incompressível

O modelo considera que:

$$\left\{ \begin{array}{l} v = \text{cte} \\ u = u(T) \Rightarrow c_v(T) = \frac{du}{dT} \end{array} \right.$$

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:

$$u_2 - u_1 = c(T_2 - T_1)$$

Quando podemos fazer essa hipótese?



Gás perfeito

O modelo considera que:

$$\left\{ \begin{array}{l} pv = RT \\ u(T) \end{array} \right.$$

Considerando a definição da entalpia:

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

Combinando a
equação anterior com
as definições dos
calores específicos:

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

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

Obtém-se: $c_{p0} = c_{v0} + R$

indica g.p.

maior que c_v



Gás perfeito: Aproximações

c_{p0} e c_{v0} constantes:

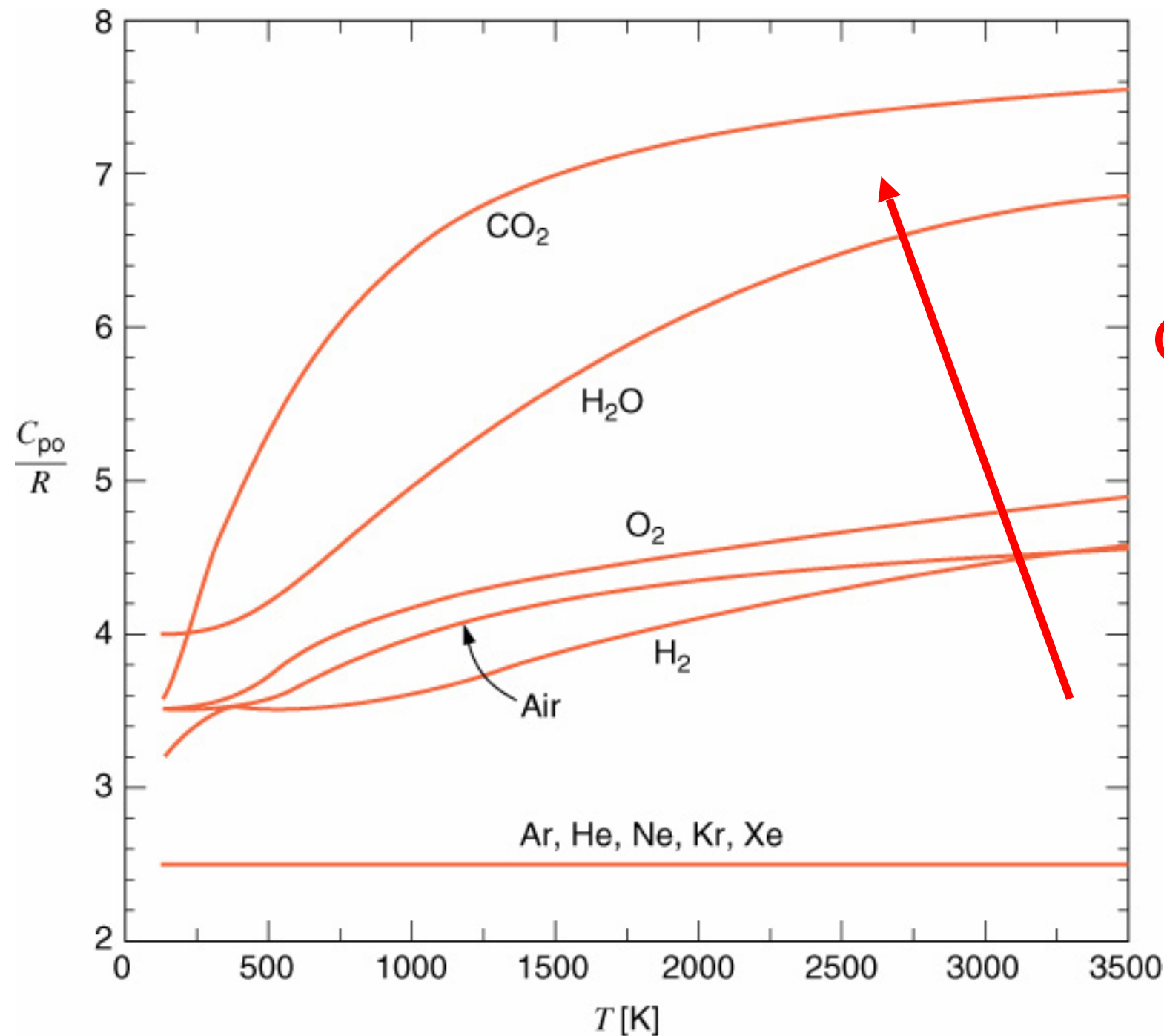
$$\left[\begin{array}{l} c_{v0}(T) = \frac{du}{dT} \\ c_{p0}(T) = \frac{dh}{dT} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{Integrando}} \begin{array}{l} u_2 - u_1 = c_{v0}(T_2 - T_1) \\ h_2 - h_1 = c_{p0}(T_2 - T_1) \end{array}$$

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



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 $T = 0 \text{ K}$, $u = 0$:

$$u = u(0) + \int_0^T c_v dT \quad \rightarrow \quad u(T) = c_{v0} T$$

Agora calculamos h :

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

Analogamente: $h(T) = c_{p0} T$



Gás perfeito: Tabelas de gás ideal

Fizemos a integração usando a hipótese de calores específicos constantes

$$c_{v0}(T) = \frac{du}{dT}$$
$$c_{p0}(T) = \frac{dh}{dT}$$

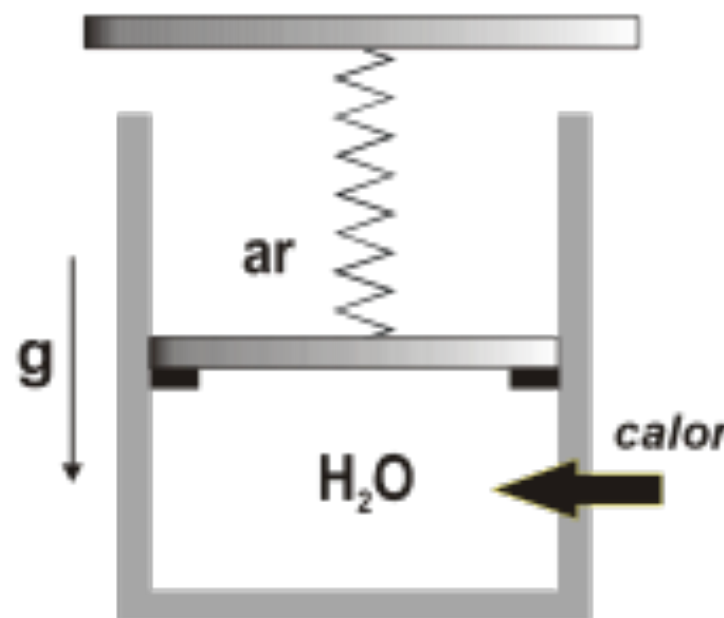
Nas tabelas de gás ideal a integração é feita a partir de um estado de referência considerando a dependência dos calores com a temperatura!

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_T^0 kJ/kg $\times$ 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

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 300 kPa no fluido para ergue-la. Para um volume de $1,5 \text{ m}^3$ 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 $0,5 \text{ m}^3$. 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 .

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

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

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

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 $u_1=(1-x_1)u_l+x_1u_v= 1033,5 \text{ kJ/kg}$

Extra 1: Solução

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

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

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

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

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

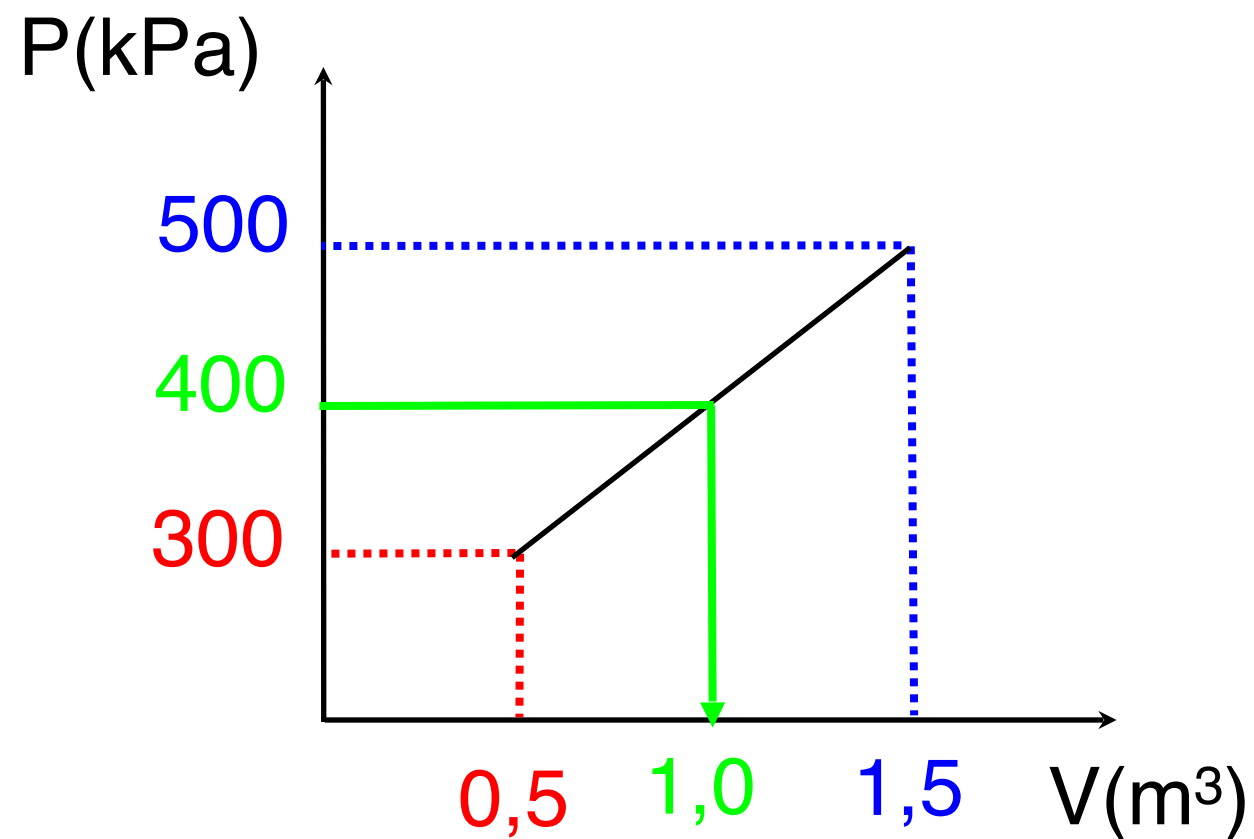
A energia da mistura é calculada por $u_2=(1-x_2)u_l+x_2u_v= 2196,7 \text{ kJ/kg}$

Extra 1: Solução

◆ **Estado 3:** Definido, pois conhecemos v e $P_3 = 400\text{kPa}$. **Como?**

Analizando a mola!

$$v_3 = 1/1 = 1 \text{ m}^3/\text{kg}$$



Extra 1: Solução

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

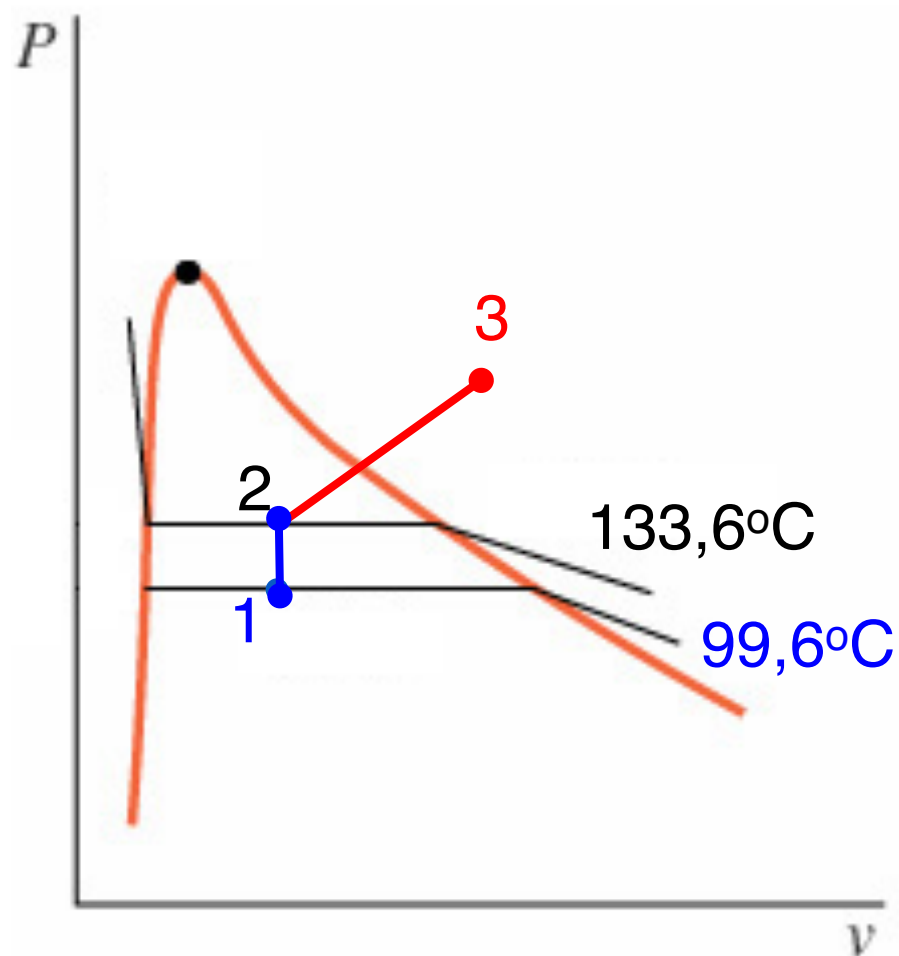
$$v_3 = 1 \text{ m}^3/\text{kg}$$

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

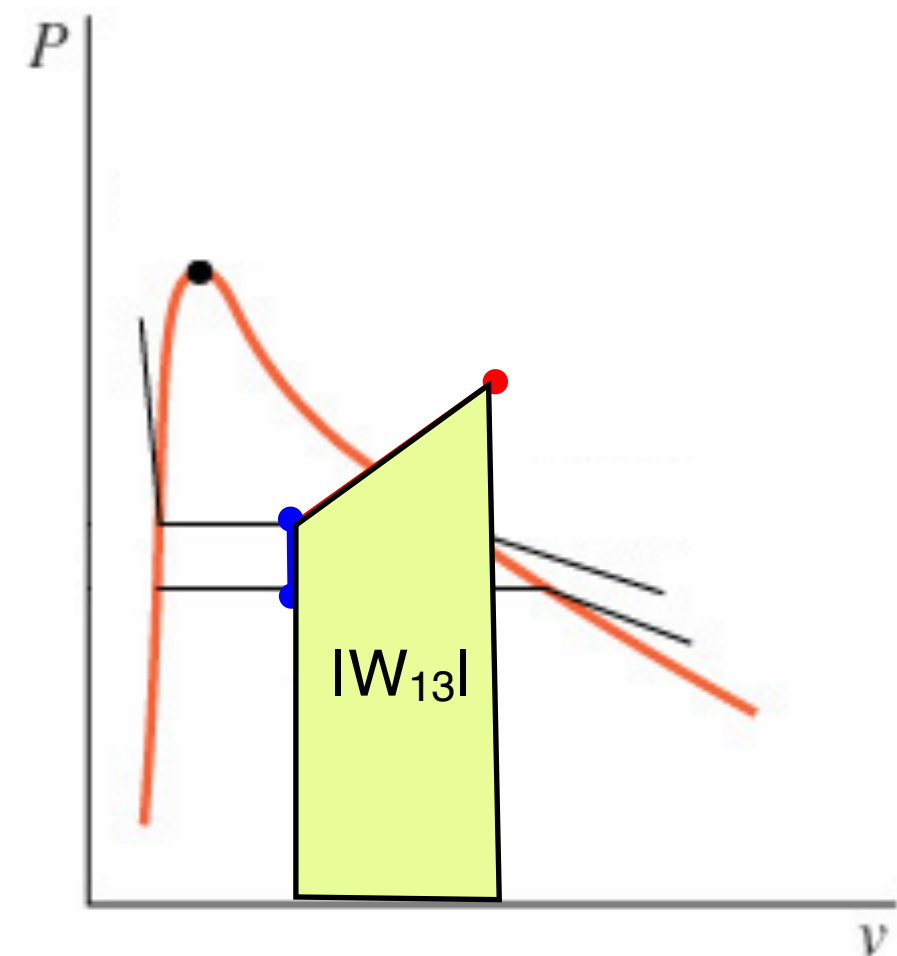
Da tabela de vapor superaquecido com $P_3 = 400\text{kPa}$ e $v_3 = 1,0056\text{m}^3/\text{kg}$, temos **$T_3 = 600^\circ\text{C}$** e **$u_3 = 3300,2\text{kJ/kg}$** .

Extra 1: Solução

◆ Diagrama P-v e o trabalho.



Processo a v constante



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

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:

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

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

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

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

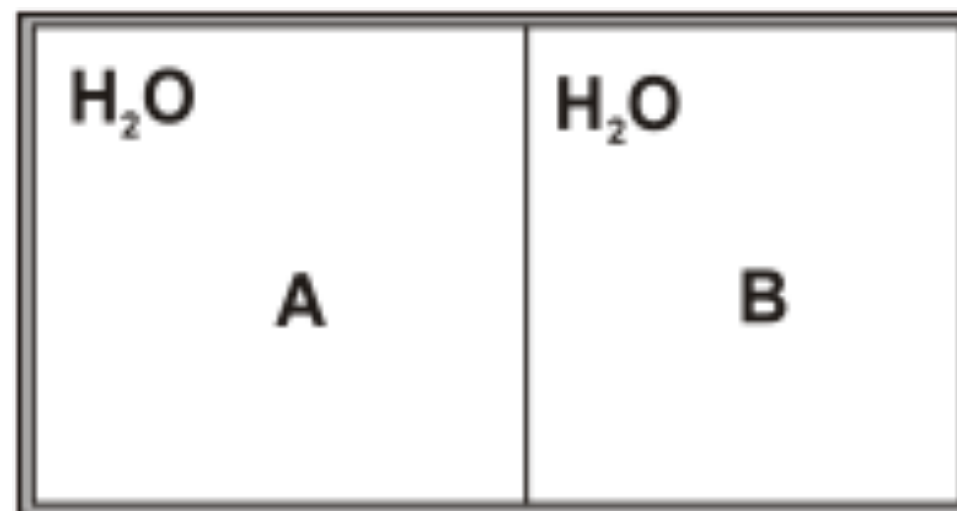


Extra 1: Observações

- ◆ 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.

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 $1 \text{ m}^3/\text{kg}$. O compartimento B contém $0,5 \text{ kg}$ de água a 100 kPa e $150 \text{ }^\circ\text{C}$. A membrana rompe, ocorrendo transferência de calor com o ambiente até que a água contida no tanque atinja uma temperatura uniforme de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 .

$$v_{A1} = 1 \text{ m}^3/\text{kg} \quad P_{A1} = 400 \text{ kPa}$$

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

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

Extra 2: Solução

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

$$T_{B1} = 150^{\circ}\text{C} \quad P_{B1} = 100 \text{ kPa}$$

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

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

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

Extra 2: Solução

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

$$T_2 = 100^\circ\text{C} \qquad v_2 = 1,9682 / 1,5 = 1,31 \text{ m}^3/\text{kg}$$

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

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

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

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



Extra 1: Solução

◆ Cálculo do calor

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

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

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

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



Falta pouco para a primeira prova.

Resolva mais exercícios!