

I. CONCEITOS E DEFINIÇÕES

- **processo; ciclo**

- **substância pura**

- **equação de estado: $p\bar{v} = Z\bar{R}T$** (I.1)

- **propriedades termodinâmicas (tabelas)**

$$\left. \begin{array}{l} v = v_l + x(v_v - v_l) \\ h = h_l + x(h_v - h_l) \end{array} \right\} x = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad \text{(I.2)}$$

- trabalho e calor

$$W = \int F \cdot dx \rightarrow {}_1W_2 = \int_1^2 p dV \quad (I.3)$$

$${}_1Q_2 = \int_1^2 \delta Q \quad (I.4)$$

2. CONSERVAÇÃO DE MASSA

- Sistema: $(dm / dt)_{sist} = 0 \quad (I.5)$

- Volume de controle: $\frac{dm_{v.c.}}{dt} + \sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \quad (I.6)$

3. PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

- para um ciclo: $\oint \partial Q = \oint \partial W$ (I.7)

- para um processo: $\partial Q - \partial W = dE$ (I.8)

$$\begin{array}{ccccccc} dE & = & dE_{pot} & + & dE_c & + & dU \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ & & \text{potencial} & & \text{cinética} & & \text{interna} \end{array} \quad \text{(I.9)}$$

- Sistema: ${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + \frac{m(V_2^2 - V_1^2)}{2} + mg(Z_2 - Z_1) + {}_1W_2$ (I.10)

- Energia interna e Entalpia:

$$h = u + pv \quad (I.11)$$

- Calor Específico:

$$C_v \equiv (\partial u / \partial T)_v \quad (I.12)$$

$$C_p \equiv (\partial h / \partial T)_p \quad (I.13)$$

para Gases Perfeitos:

$$u = u(T) \quad e \quad h = h(T) \quad (I.14)$$

$$C_v = (du / dT) \rightarrow C_v = C_v(T) \quad (I.15)$$

$$C_p = (dh / dT) \rightarrow C_p = C_p(T) \quad (\text{I.16})$$

$$C_p - C_v = R \quad (\text{I.17})$$

- 1a. Lei para Volume de Controle:

$$Q_{v.c.} + \sum m_e \left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + Z_e g \right) = \frac{dE_{v.c.}}{dt} + \sum m_s \left(h_s + \frac{V_s^2}{2} + Z_s g \right) + W_{v.c.} \quad (\text{I.18})$$

$$Q_{v.c.} = \frac{d \int_{v.c.} \rho e p dV}{dt} + \int_{s.c.} \left(h + \frac{V^2}{2} + Zg \right) \rho \cdot v \cdot n dS + W_{v.c.} \quad (\text{I.19})$$

em regime permanente:

$$Q_{v.c.} + \sum m_e \left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + Z_e g \right) = \sum m_s \left(h_s + \frac{V_s^2}{2} + Z_s g \right) + W_{v.c.} \quad (\text{I.20})$$

- **Coefficiente de Joule-Thomson** (μ_J)

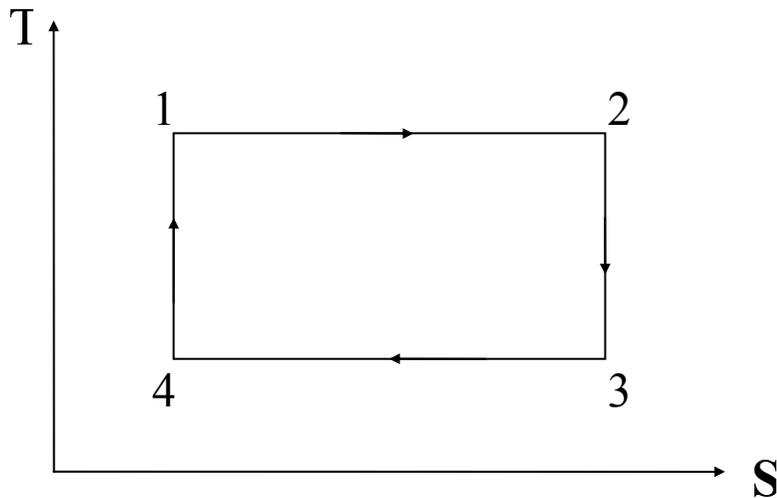
$$\mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (\text{I.21})$$

4. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

- **Enunciado de Clausius:** É impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além da passagem de calor de um corpo frio para um corpo quente.
- **Enunciado de Kelvin-Planck:** É impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além do levantamento de um peso e troca de calor com um único reservatório térmico.
- **2ª Lei ® Sentido da evolução espontânea de processo**
- **processo irreversíveis:** atrito
expansão não resistida
troca de calor com DT
misturas, etc
- **irreversibilidade interna e externa**

- Ciclo de Carnot

- 4 processos internamente reversíveis



1-2: isotérmico
2-3: isoentrópico
3-4: isotérmico
4-1: isoentrópico

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_1 - T_4}{T_1}$$

(I.22)

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$$

- (I.23)

em um processo reversível: $\int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T}$ (I.24)

$$dS \equiv \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (I.25)$$

- Relações Termodinâmicas

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (I.26)$$

$$\delta Q = TdS \quad e \quad \delta W = pd\forall$$

$$\therefore TdS = dU + pd\forall = dH - \forall dp \quad (I.27)$$

- Variação de Entropia num Processo Irreversível

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T} \text{ ou } dS = \frac{\partial Q}{T} + \sigma \quad (\text{I.28})$$

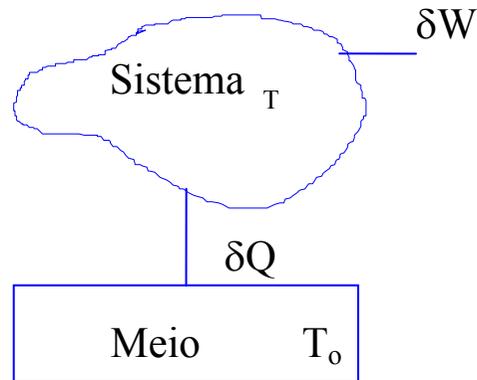
- Trabalho Perdido e Geração de Entropia

$$TdS = dU + pdV = dU + \partial W + \partial W_{\text{perd}} \quad (\text{I.29})$$

$$\partial Q = dU + \partial w \quad (\text{I.30})$$

$$dS = \frac{\partial Q + \partial W_{\text{perd}}}{T} \quad (\text{I.31})$$

- Princípio do Aumento de Entropia



$$(dS)_{sist} \geq \frac{\partial Q}{T} \quad (I.32)$$

$$(dS)_{meio} = -\frac{\partial Q}{T_o} \quad (I.33)$$

$$(dS)_{sist} + (dS)_{meio} \geq \frac{\partial Q}{T} - \frac{\partial Q}{T_o} \geq \partial Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (I.34)$$

$$\therefore (dS)_{sist} + (dS)_{meio} \geq 0 \quad (I.35)$$

$$\text{para sistema isolado: } (dS)_{sist} \geq 0 \quad (I.36)$$

- Variação de Entropia de um Gás Perfeito

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (\text{I.37})$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{I.38})$$

- Variação de Entropia para Sólidos e Líquidos

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} \quad (\text{I.39})$$

- 2ª Lei para Sistema e Volume de Controle

$$\textit{sistema} : dS = \frac{\partial Q}{T} + \sigma \quad (\text{I.40})$$


 entropia
transferida


 entropia
gerada

$$\textit{volume de controle} : \frac{dS_{v.c.}}{dt} + \sum m_s s_s - \sum m_e s_e = \sum \frac{Q_i}{T_i} + \sigma_{v.c.} \quad (\text{I.41})$$


 taxa de
variação
de
entropia


 taxas de
'transferência'
de entropia

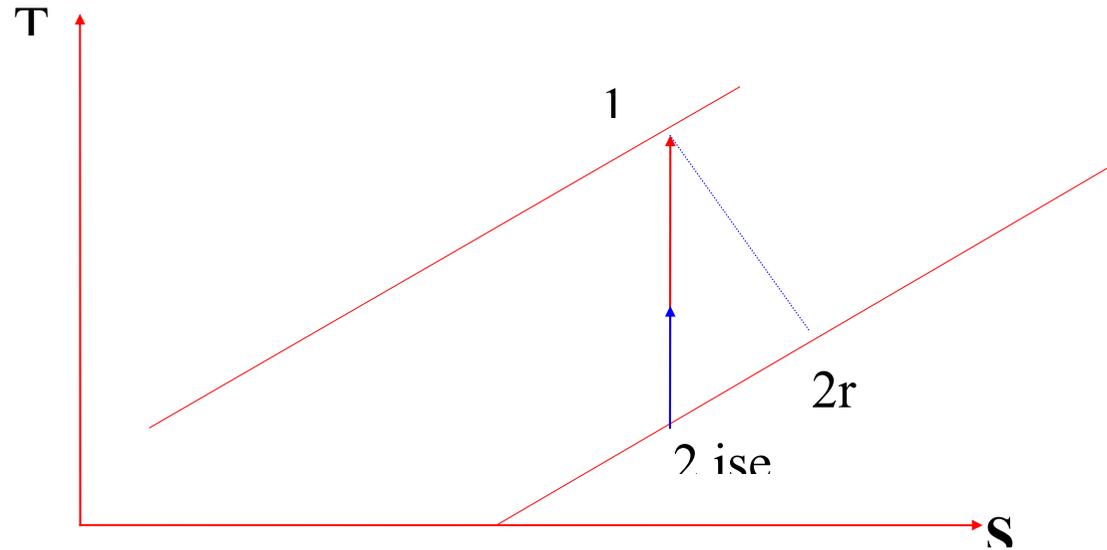

 taxa de geração
de entropia

$$\dot{\sigma}_{v.c.} \geq 0 \quad (I.42)$$

- Princípio do Aumento de Entropia para um Volume de Controle

$$\frac{dS_{v.c.}}{dt} + \frac{dS_{meio}}{dt} \geq \sum \frac{Q_i}{T_i} - \frac{Q_{v.c.}}{T_o} \quad (I.43)$$

- Eficiências Isentrópicas



$$\text{Turbina: } \eta_t = W_r / W_{ise} \quad (\text{I.44})$$

$$\text{Compressor: } \eta_c = W_{ise} / W_r \quad (\text{I.45})$$

$$\text{Bocal: } \eta_b = V_r^2 / V_{ise}^2 \quad (\text{I.46})$$

5. MISTURAS E SOLUÇÕES

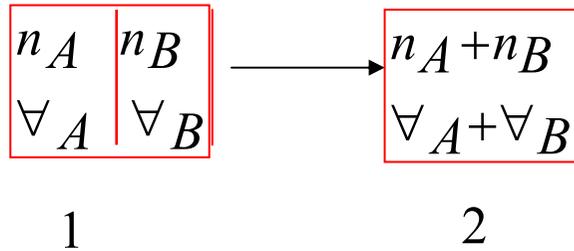
- Gases Perfeitos

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (\text{I.47})$$

$$U_{mist} = n_A \bar{U}_A + n_B \bar{U}_B \quad (\text{I.48})$$

$$S = n_A \bar{s}_A + n_B \bar{s}_B$$

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \uparrow \\ A(T, p_A) & & B(T, p_B) \end{array} \quad (\text{I.49})$$



$$(S_2 - S_1)_A = -n_A \bar{R} \ln \frac{p_A}{p} = -n_A \bar{R} \ln y_A \quad (\text{I.50})$$

$$(S_2 - S_1)_B = -n_B \bar{R} \ln \frac{p_B}{p} = -n_B \bar{R} \ln y_B \quad (\text{I.51})$$

$$S_2 - S_1 = -\bar{R} (n_A \ln y_A + n_B \ln y_B) \quad (\text{I.52})$$

Para mistura de gases perfeitos

$$\Delta H_{mist} = 0 \quad (I.53)$$

$$\Delta \forall_{mist} = 0 \quad (I.54)$$

$$\Delta S_{mist} = -\bar{R}(\sum n_i \ln y_i) \quad (I.55)$$

- Potencial Químico (μ_i)

$$U = U(S, \forall, n_1, \dots, n_k) \quad (I.56)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{\forall, n_i} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial \forall} \right)_{s, n_i} d\forall + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s, \forall, n_j} dn_i \quad (\text{I.57})$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{\forall, n_i} ; p = \left(\frac{\partial U}{\partial \forall} \right)_{s, n_i} ; \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s, \forall, n_j} \quad (\text{I.58})$$

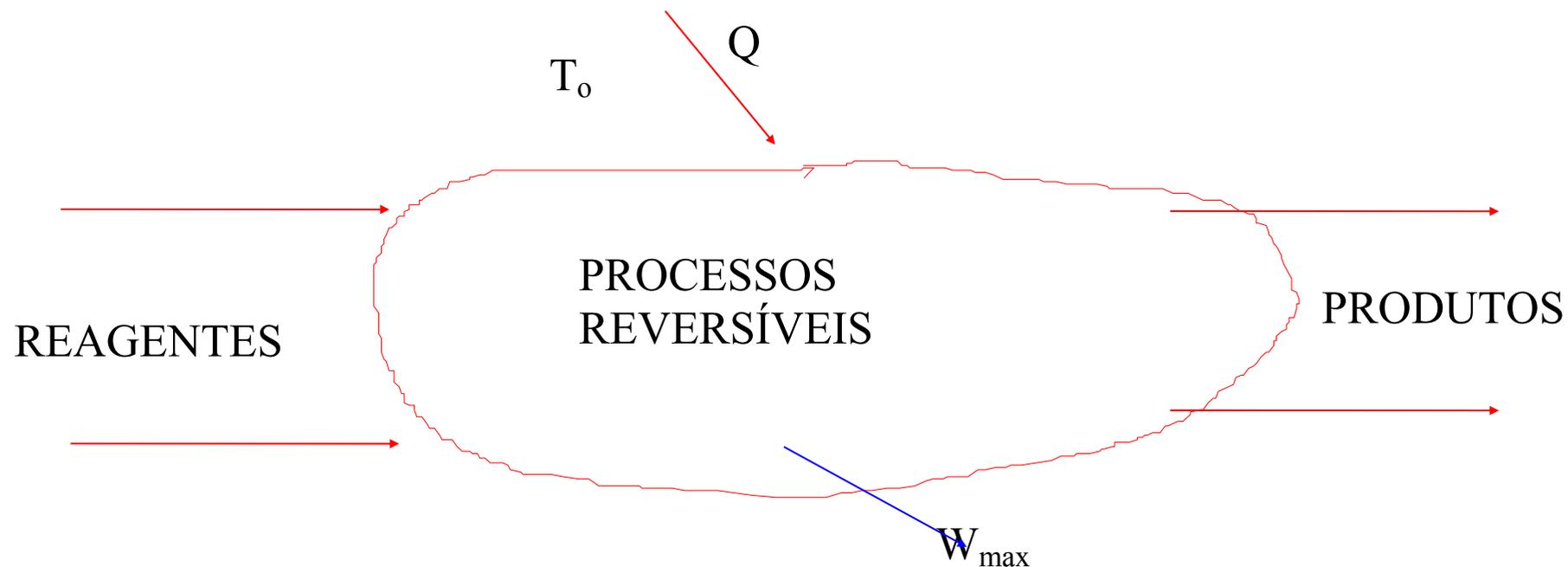
$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{\forall}{T} dp - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.59})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} ; \mu_i = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n_i} \right)_{s, p, n_j} \quad (\text{I.60})$$

com

$$G = H - TS \quad (I.61)$$

6. REAÇÕES QUÍMICAS

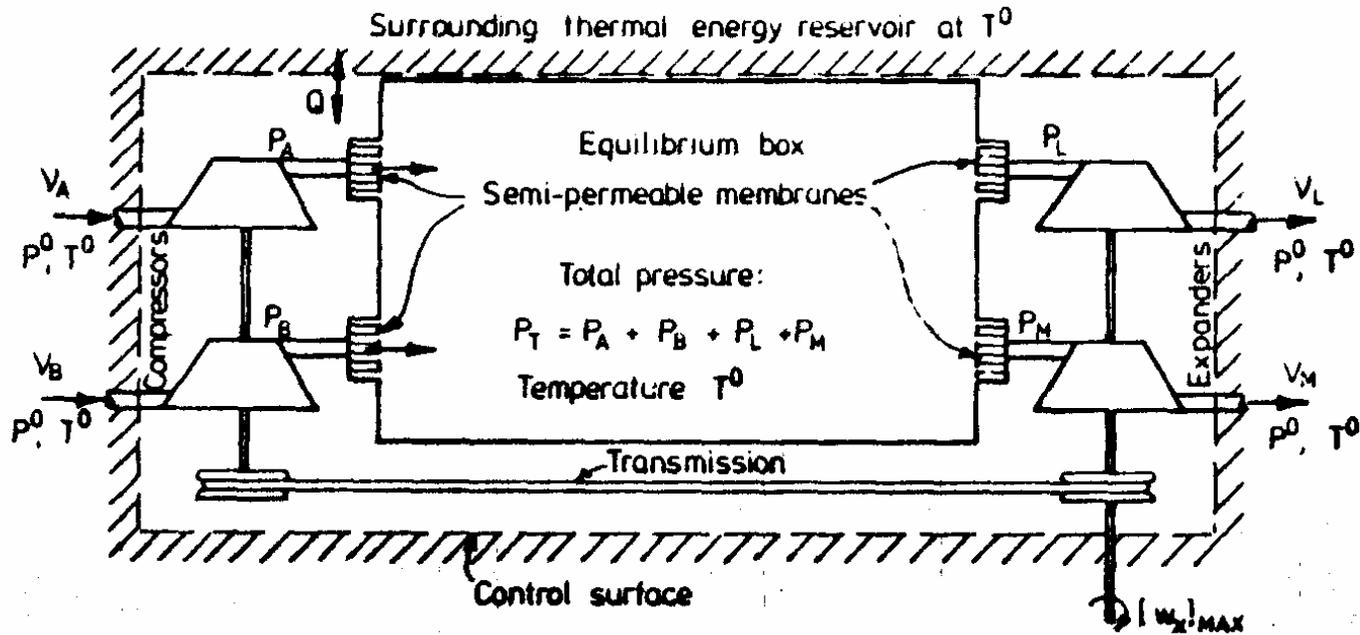


$$Q - W_{\max} = H_P^\circ - H_R^\circ \quad (\text{I.62})$$

$$Q = T_o(S_P^\circ - S_R^\circ) \quad (\text{I.63})$$

$$W_{\max} = -(H_P^\circ - T_o S_P^\circ) + (H_R^\circ - T_o S_R^\circ) \quad (\text{I.64})$$

$$\therefore W_{\max} = -\Delta G^\circ \quad (\text{I.65})$$



Para a reação:



$$W_{\max} = RT_0 \left[v_A \ln \frac{P_0}{P_A} + v_B \ln \frac{P_0}{P_B} + v_L \ln \frac{P_L}{P_0} + v_M \ln \frac{P_M}{P_0} \right] \quad (I.67)$$

$$W_{\max} = RT_o \left[\ln \frac{P_L^{\nu_L} P_M^{\nu_M}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} + \ln p_o^{(\nu_A + \nu_B - \nu_L - \nu_M)} \right] \quad (\text{I.68})$$

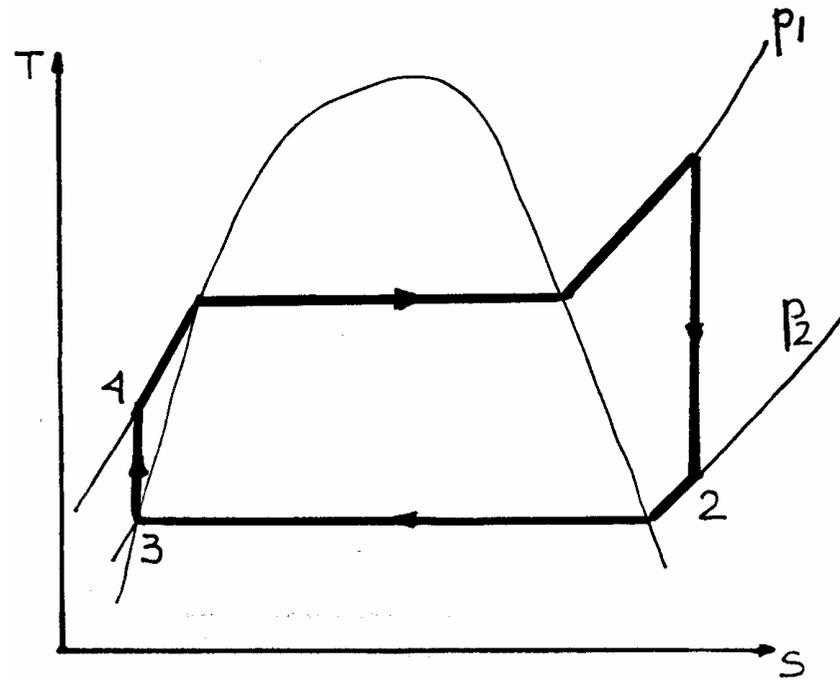
$$K_p = \frac{P_L^{\nu_L} P_M^{\nu_M}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} = \text{cte de equilíbrio} \quad (\text{I.69})$$

$$W_{\max} = R T_o \ln K_p \quad (\text{I.70})$$

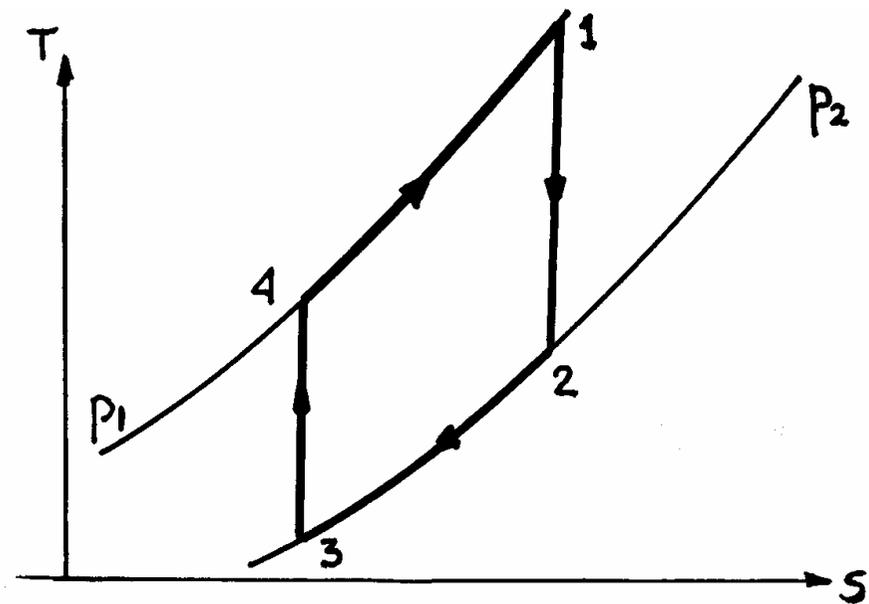
$$\therefore \ln K_p = -\frac{\Delta G^o}{R T_o} \quad (\text{I.71})$$

7. CICLOS DE POTÊNCIA E REFRIGERAÇÃO

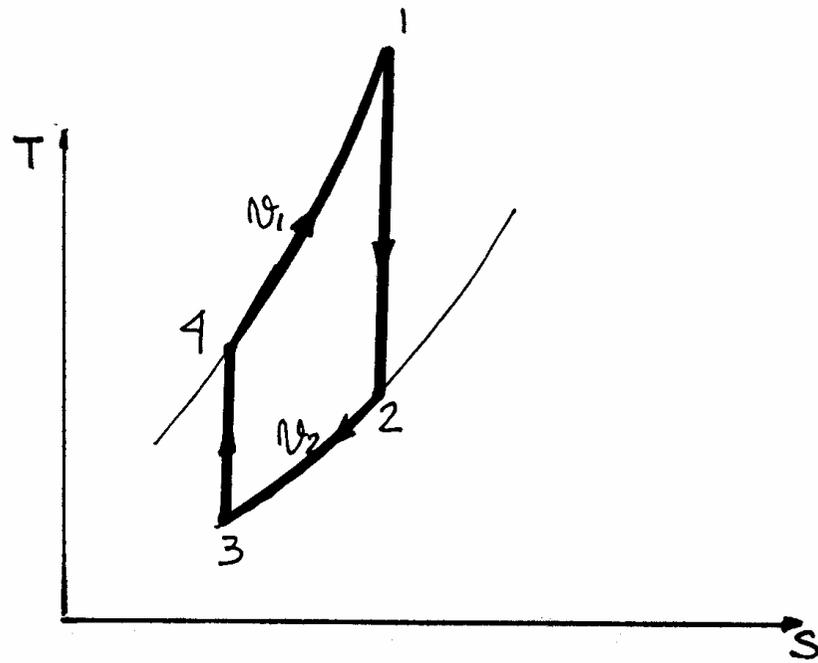
- Rankine



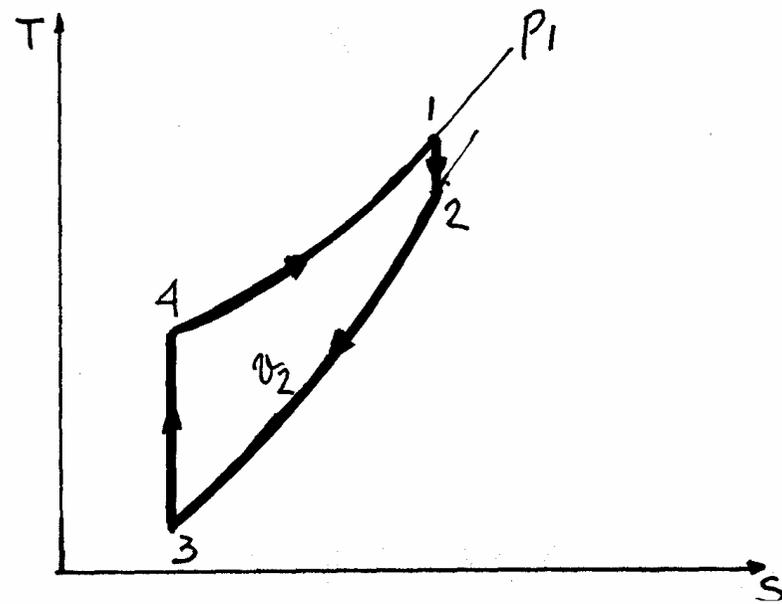
- Brayton



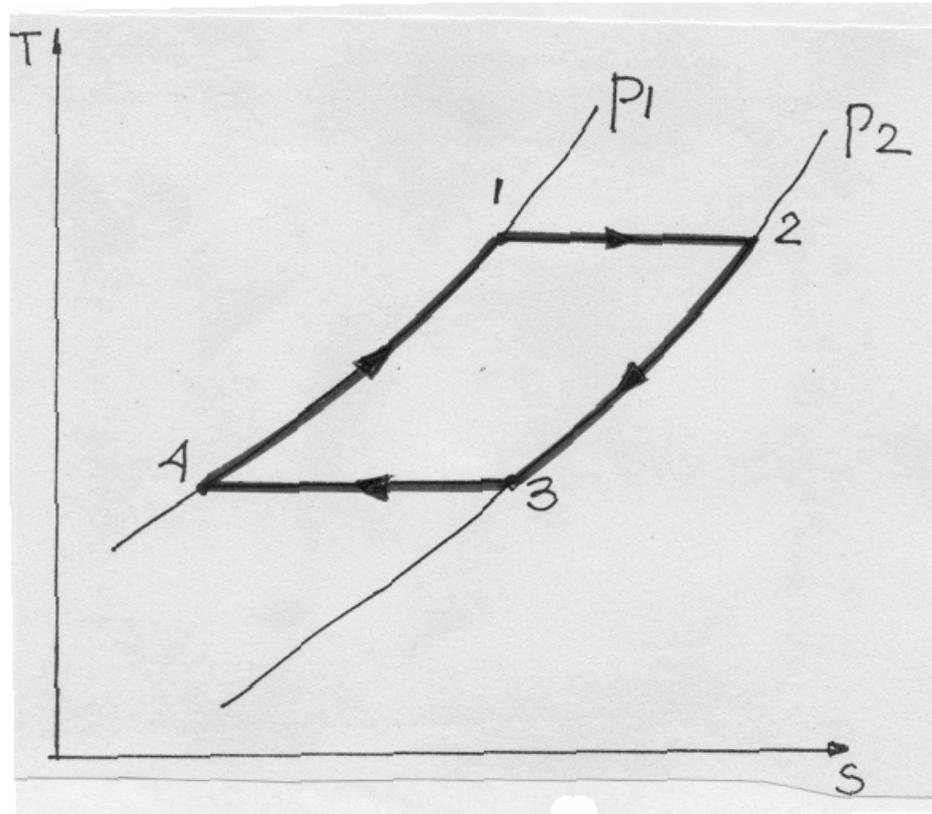
- Otto



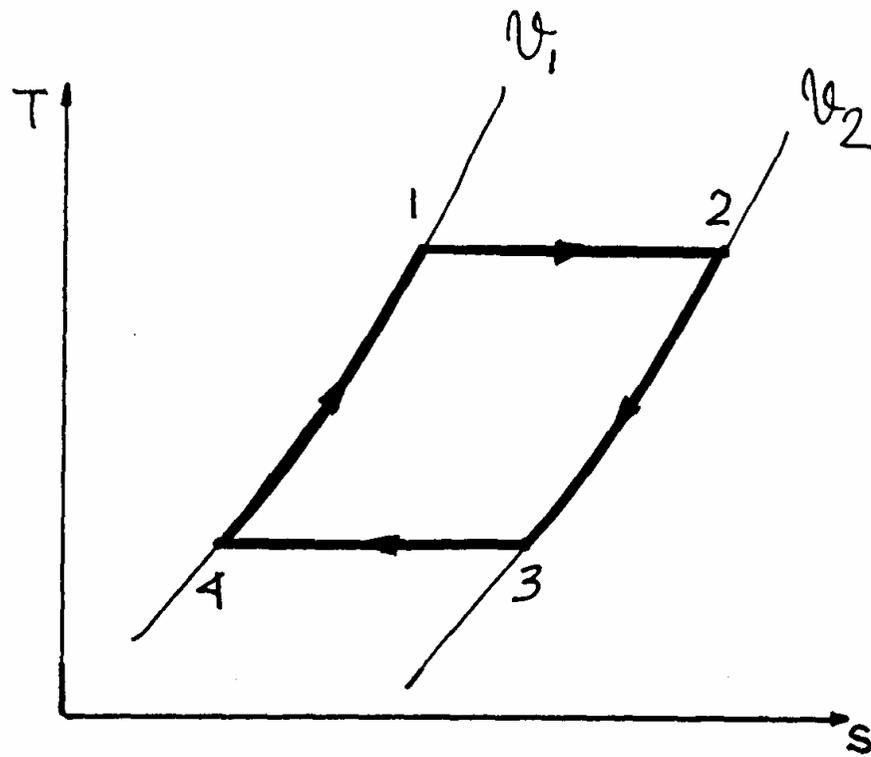
- Diesel



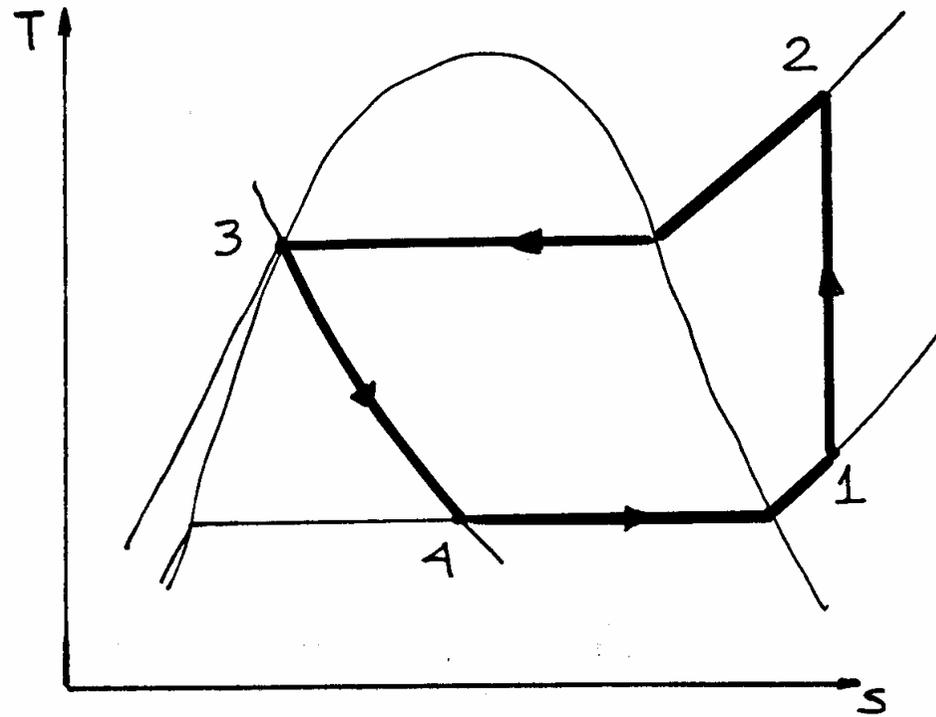
- Ericsson



- Stirling



- Refrigeração (compressão de vapor)



- Refrigeração (absorção)

