

Primeira Lei da Termodinâmica para Sistemas

PME3398

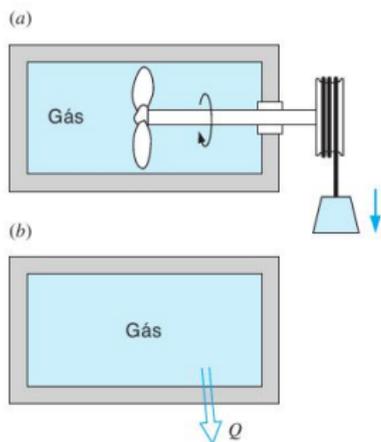
Prof. Antonio Luiz Pacífico

1º Semestre de 2019

Conteúdo da Aula

- 1 1ª Lei Aplicada a Um Ciclo
- 2 1ª Lei Aplicada a Um Processo
- 3 Energia Interna
- 4 Entalpia
- 5 Calores Específicos
- 6 1ª Lei na Forma de Taxas
- 7 Exercícios

Primeira Lei da Termodinâmica para Um Sistema Percorrendo um Ciclo



Sistema completa um ciclo composto por dois processos: (a) trabalho é fornecido ao sistema pelas pás que giram, à medida que o peso desce. A seguir, (b) o sistema volta ao estado inicial pela transferência de calor do sistema.

Primeira Lei da Termodinâmica para Um Sistema Percorrendo um Ciclo

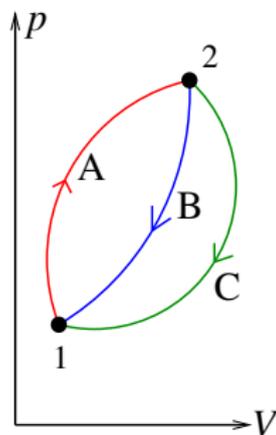
A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece que, durante qualquer ciclo percorrido por um sistema, a integral cíclica do calor é proporcional à integral cíclica do trabalho:

$$J \cdot \oint \delta Q = \oint \delta W$$

onde J é um fator de proporcionalidade que só é utilizado quando as unidades de Q e W são diferentes.

É uma lei de evidência experimental: nunca foi refutada e tem sido sempre verificada.

Primeira Lei da Termodinâmica para Mudança de Estado de Um Sistema



Ciclo 1 - ida por A e volta por B:

$$\int_{1A}^{2A} \delta Q + \int_{2B}^{1B} \delta Q = \int_{1A}^{2A} \delta W + \int_{2B}^{1B} \delta W (\clubsuit)$$

Ciclo 2 - ida por A e volta por C:

$$\int_{1A}^{2A} \delta Q + \int_{2C}^{1C} \delta Q = \int_{1A}^{2A} \delta W + \int_{2C}^{1C} \delta W (\spadesuit)$$

Primeira Lei da Termodinâmica para Mudança de Estado de Um Sistema

Subtraindo (♠) de (♣), resulta:

$$\int_{2B}^{1B} \delta Q - \int_{2C}^{1C} \delta Q = \int_{2B}^{1B} \delta W - \int_{2C}^{1C} \delta W$$
$$\therefore \int_{2B}^{1B} (\delta Q - \delta W) = \int_{2C}^{1C} (\delta Q - \delta W)$$

B e C são processos arbitrários entre os estados 1 e 2. Isto significa que a quantidade $(\delta Q - \delta W)$ é a mesma para todos os processos entre os estados 1 e 2. Consequentemente, $(\delta Q - \delta W)$ depende somente dos estados inicial e final. Assim, $(\delta Q - \delta W)$ é uma função de ponto, uma diferencial exata e pode ser considerada como propriedade. Essa propriedade é chamada de energia do sistema, E .

Primeira Lei da Termodinâmica para Mudança de Estado de Um Sistema

$$\delta Q - \delta W = dE \therefore Q_2 = E_2 - E_1 + W_2$$

Fisicamente, E representa toda a energia de um sistema num dado estado.

$E = \text{Energia Interna} + \text{Energia Cinética} + \text{Energia Potencial}$

$$E = U + E_C + E_P$$

U inclui todas as outras formas de energia do sistema. Está associada ao estado termodinâmico do sistema.

Primeira Lei da Termodinâmica para Mudança de Estado de Um Sistema

$$dE = dU + dE_C + dE_P \Rightarrow \delta Q = dU + dE_C + dE_P + \delta W$$

A variação líquida de energia do sistema será igual à energia líquida que cruza a fronteira do sistema ($\delta Q - \delta W$).

$$E_C = \frac{1}{2} \cdot m \cdot V^2 \Rightarrow dE_C = m \cdot V \cdot dV$$

$$E_P = m \cdot g \cdot z \Rightarrow dE_P = m \cdot g \cdot dz$$

$$dE = dU + m \cdot V \cdot dV + m \cdot g \cdot dz \Rightarrow \int_1^2 dE = \int_1^2 dU + \int_1^2 m \cdot V \cdot dV + \int_1^2 m \cdot g \cdot dz$$

Primeira Lei da Termodinâmica para Mudança de Estado de Um Sistema

$$E_2 - E_1 = U_2 - U_1 + \frac{1}{2} \cdot m \cdot (V_2^2 - V_1^2) + m \cdot g \cdot (z_2 - z_1)$$

$$\boxed{{}_1Q_2 = U_2 - U_1 + \frac{1}{2} \cdot m \cdot (V_2^2 - V_1^2) + m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) + {}_1W_2 \text{ (★)}}$$

A Eq. (★) fornece somente variações de U , E_C e E_P . Não é possível, por meio dela, sabermos valores absolutos dessas quantidades. Para tanto é necessário atribuir estados de referência, para os quais U , E_C e E_P são nulas. Para $E_C = 0 \Rightarrow V = 0$; para $E_P = 0 \Rightarrow z$ de referência; para $U = 0$ é o que veremos a seguir.

Energia Interna: Propriedade Termodinâmica

U é propriedade extensiva, assim como E_C e E_P , logo:

u = energia interna específica = U/m ;

e_c = energia cinética específica = $V^2/2$;

e_p = energia potencial específica = $g.z$.

U ou u é uma propriedade independente. Por exemplo, para uma quantidade de vapor superaquecido de água a uma dada p e u , pode-se determinar T .

Os valores de u são dados relativamente a um estado de referência admitido arbitrariamente. No caso da água, este valor é tomado como zero para o líquido saturado no ponto triplo: 0,01 °C e 0,6113 kPa.

Energia Interna: Propriedade Termodinâmica

Analogamente ao que foi deduzido para o volume específico, v , a energia interna específica, u , na região de saturação (L + V) relaciona-se com o título por:

$$u = (1 - x) \cdot u_l + x \cdot u_v$$

$$u = u_l + x \cdot u_{lv}$$

$$x = \frac{u - u_l}{u_v - u_l}$$

A Propriedade Termodinâmica Entalpia

Para um sistema passando por um processo isobárico, a 1ª Lei pode ser escrita como:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + {}_1W_2 = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1)$$

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 = (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1)$$

Como U , p e V são todas propriedades, então, $U + p \cdot V$ também será uma propriedade. A esta nova propriedade damos o nome de **entalpia**, H , tal que $H = U + p \cdot V$ e no equacionamento acima

$${}_1Q_2 = H_2 - H_1.$$

A entalpia específica, h , é dada em função das propriedades específicas u e v e da pressão, p : $h = u + p \cdot v$.

A Propriedade Termodinâmica Entalpia

Embora a definição de entalpia tenha partido de um caso particular, sua aplicabilidade é muito importante em processos onde ocorrem entradas e saídas de massa. Neste sentido, esta propriedade é introduzida agora, porém terá maior aplicação no próximo capítulo: 1ª Lei da Termodinâmica para Volumes de Controle.

Na região de saturação (L + V), h relaciona-se com o título por:

$$h = (1 - x) \cdot h_l + x \cdot h_v$$

$$h = h_l + x \cdot h_{lv}$$

$$x = \frac{h - h_l}{h_v - h_l}$$

Calores Específicos à Pressão e Volume Constantes

Calor específico é a quantidade de calor por unidade de massa para elevar a temperatura de uma substância de um grau ($^{\circ}\text{C}$ ou K). No nosso contexto só tem aplicação para substâncias puras sem mudança de fase. Assim, para cada substância, definem-se calores específicos para cada fase da substância.

Desprezando variações de energias cinética e potencial, em processos de quase equilíbrio a 1ª Lei na forma diferencial por ser escrita por:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p.dV$$

Calores Específicos à Pressão e Volume Constantes

Para processos isovolumétricos $p \cdot dV = 0$. O calor específico a volume constante é definido por:

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

Para processos isobáricos $\delta Q = dH$. O calor específico à pressão constante é definido por:

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

C_v e C_p também são propriedades termodinâmicas.

Calores Específicos à Pressão e Volume Constantes

Salvos casos muitíssimos particulares, sólidos e líquidos podem ser assumidos como *incompressíveis*. Assim, pode-se escrever,

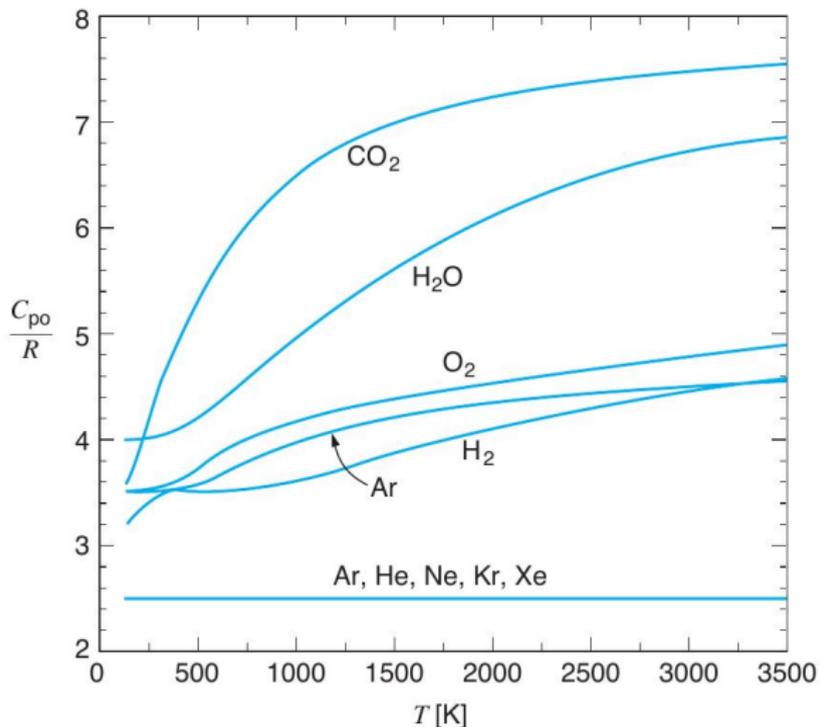
$$dh = du + d(p.v) \approx du + v.dp$$

Além disso, para ambas as fases, o volume específico é muito pequeno. Deste modo, para maioria dos casos práticos:

$$dh \approx du \approx C.dT$$

onde C é o calor específico a volume constante ou à pressão constante, uma vez que os dois são praticamente os mesmos nestas fases, porém possuem valores diferentes em cada fase.

Calores Específicos à Pressão e Volume Constantes



Calores Específicos para Gases Ideais

Para gases ideais:

$$p.v = R.T ; u = f(T) \text{ somente}; h = f(T) \text{ somente}$$

Portanto,

$$C_{v0} = \left(\frac{du}{dT} \right)_v ; C_{p0} = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p$$

$$h = u + p.v = u + R.T \therefore dh = du + R.dT$$

$$C_{p0}.dT = C_{v0}.dT + R.dT \therefore C_{p0} - C_{v0} = R$$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 C_{v0}(T).dT ; h_2 - h_1 = \int_1^2 C_{p0}(T).dT$$

Calores Específicos para Gases Ideais

Possibilidades de cálculos com precisões diferentes:

C_{v0} e C_{p0} constantes, Tabela A.5: menor precisão;

C_{v0} e C_{p0} médios. Ex: $C_{v0,med} = \frac{C_{v0}(T1)+C_{v0}(T2)}{2}$: precisão razoável;

C_{v0} e C_{p0} dados por expressões polinomiais, Tabela A.6: boa precisão;

u e h dados em tabelas, Tabelas A7.1, A7.2, A.8 e A.9 (base molar): boa precisão.

1ª Lei na Forma de Taxas

Consideremos um intervalo de tempo δt no qual uma quantidade de calor δQ e outra de trabalho δW cruzam a fronteira de um sistema e provocam alterações na sua energia total (interna, cinética e potencial).

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = \delta Q - \delta W$$
$$\frac{\Delta U}{\delta t} + \frac{\Delta E_C}{\delta t} + \frac{\Delta E_P}{\delta t} = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W}{\delta t}$$

Para δt aproximando-se de zero, teremos:

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\delta t} = \frac{dU}{dt} ; \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta E_C}{\delta t} = \frac{dE_C}{dt} ; \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta E_P}{\delta t} = \frac{dE_P}{dt}$$

1ª Lei na Forma de Taxas

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = \dot{Q}; \quad \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\delta t} = \dot{W}$$

Deste modo,

$$\frac{dU}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

Ou, simplesmente,

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

Exercício de Aula 1

Enunciado: O fluido contido num tanque é movimentado por um agitador. O trabalho fornecido pelo agitador é 5090 kJ e o calor transferido do tanque é 1500 kJ. Considerando o tanque e o fluido como sistema, determine a variação da energia do sistema neste processo.

Exercício de Aula 2

Enunciado: Um conjunto cilindro-pistão, que não apresenta atrito, contém 2 kg de vapor superaquecido de R-134a a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 350 kPa. O conjunto é, então, resfriado a pressão constante até que o fluido apresente título igual a 75%. Calcule o calor transferido ao fluido no processo.

Exercício de Aula 3

Enunciado: Um pistão sem atrito é usado para manter uma pressão constante de 400 kPa em um cilindro contendo vapor inicialmente a 200 °C com um volume de 2 m³. Calcule a temperatura final se 3500 kJ de calor são fornecidos.

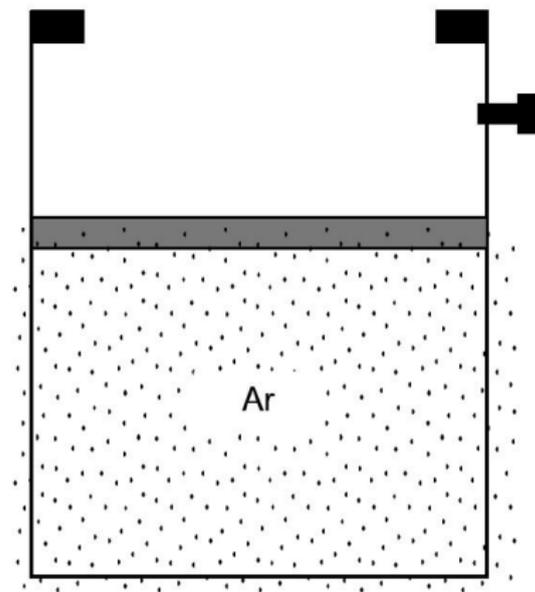
Exercício de Aula 4

Enunciado: Calcular a variação de entalpia para 1 kg de oxigênio quando este é aquecido de 300 K a 1500 K. Admita modelo de gás perfeito, com calor específico:

- (a) calculado com a tabela de gás ideal;
- (b) dado por expressão analítica;
- (c) constante.

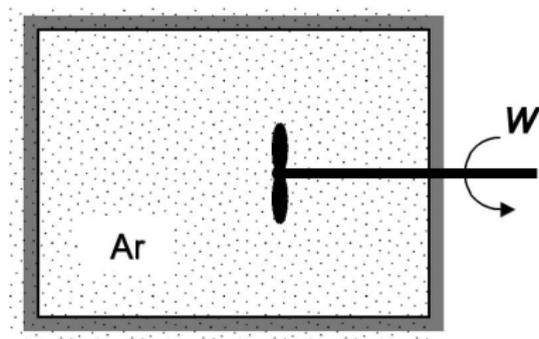
Exercício de Aula 5

Enunciado: O conjunto cilindro-pistão mostrado na figura contém, inicialmente, 2 kg de ar a 200 kPa e 600 K (estado 1). O ar é expandido num processo a pressão constante, até que o volume se torne igual ao dobro do inicial (estado 2). Neste ponto, o pistão é travado com um pino e transfere-se calor do ar até que a temperatura atinja 600 K (estado 3). Determine a pressão e a temperatura para os estados 2 e 3 e calcule Δh , W e Q para os dois processos.



Exercício de Aula 6

Enunciado: Por meio de um hélice, realiza-se 200 kJ de trabalho sobre o ar no interior de um recipiente isolado de volume 2 m^3 . Se a pressão e a temperatura iniciais forem 200 kPa e $100 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, determine T e p finais.



Exercício de Aula 7

Enunciado: O tanque A tem volume igual a 100 L e contém vapor saturado de R-134a a 30 °C. Quando a válvula é entreaberta, o refrigerante escoava vagarosamente para o cilindro B. A pressão necessária para levantar o pistão no cilindro B é 200 kPa. Calor é transferido durante este processo, de modo que a temperatura de todo o refrigerante é mantida constante e igual a 30 °C. Admitindo que, no estado final, a pressão do R-134a é uniforme e igual a 200 kPa, calcule o calor transferido no processo.

