

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo



Termodinâmica

Conceitos Fundamentais



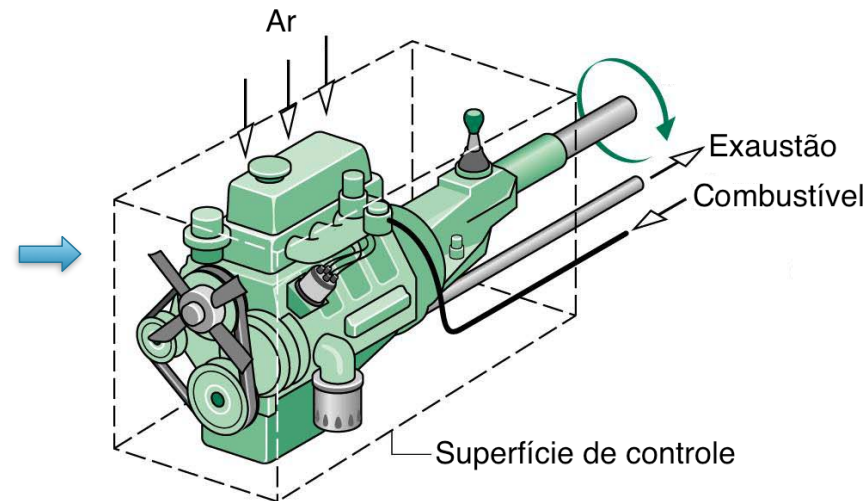
- ❖ **Sistema termodinâmico** – quantidade de matéria com massa e identidade fixas sobre a qual nossa atenção é dirigida.
- ❖ **Volume de controle** – região do espaço sobre a qual nossa atenção é dirigida.
- ❖ **Vizinhança** – tudo que é externo ao sistema ou volume de controle.
- ❖ **Fronteira** – superfície real ou imaginária que separa o sistema da vizinhança. A fronteira não tem espessura, volume ou massa.

Fronteira: Fixa ou Móvel

É importante reconhecer o tipo de sistema e indicá-lo no início da análise, pois as expressões dos princípios termodinâmicos são diferentes para sistemas e volumes de controle.

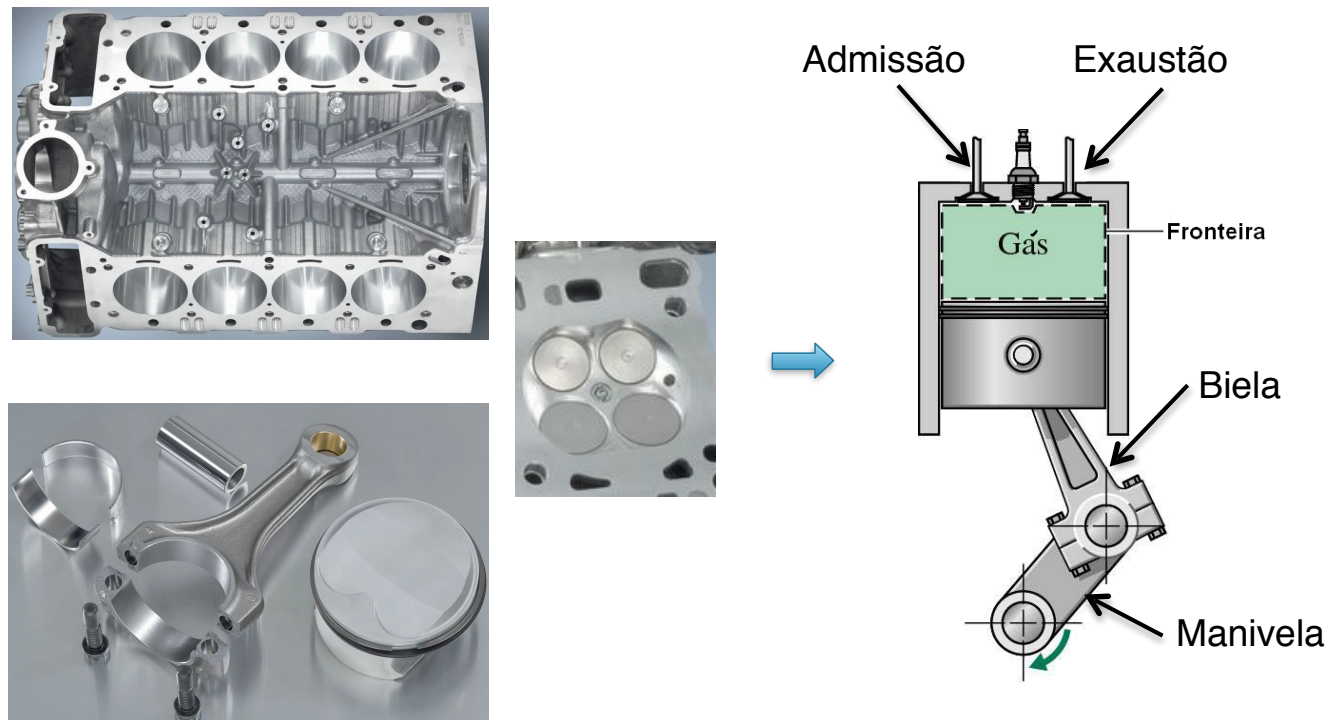
❖ Identificação sistema / volume de controle, exemplos:

(a) Motor de combustão interna;



Resp. - Volume de controle.

(b) Cilindro de MCI (motor de combustão de interna);

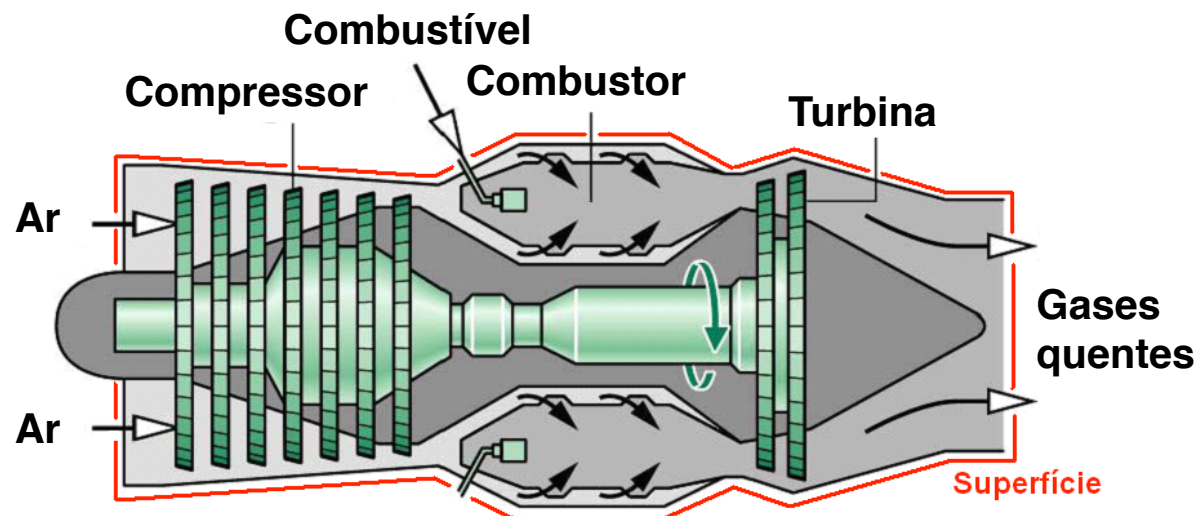


Resp. - Sistema (válvulas fechadas) ou VC com pelo menos uma válvula aberta.

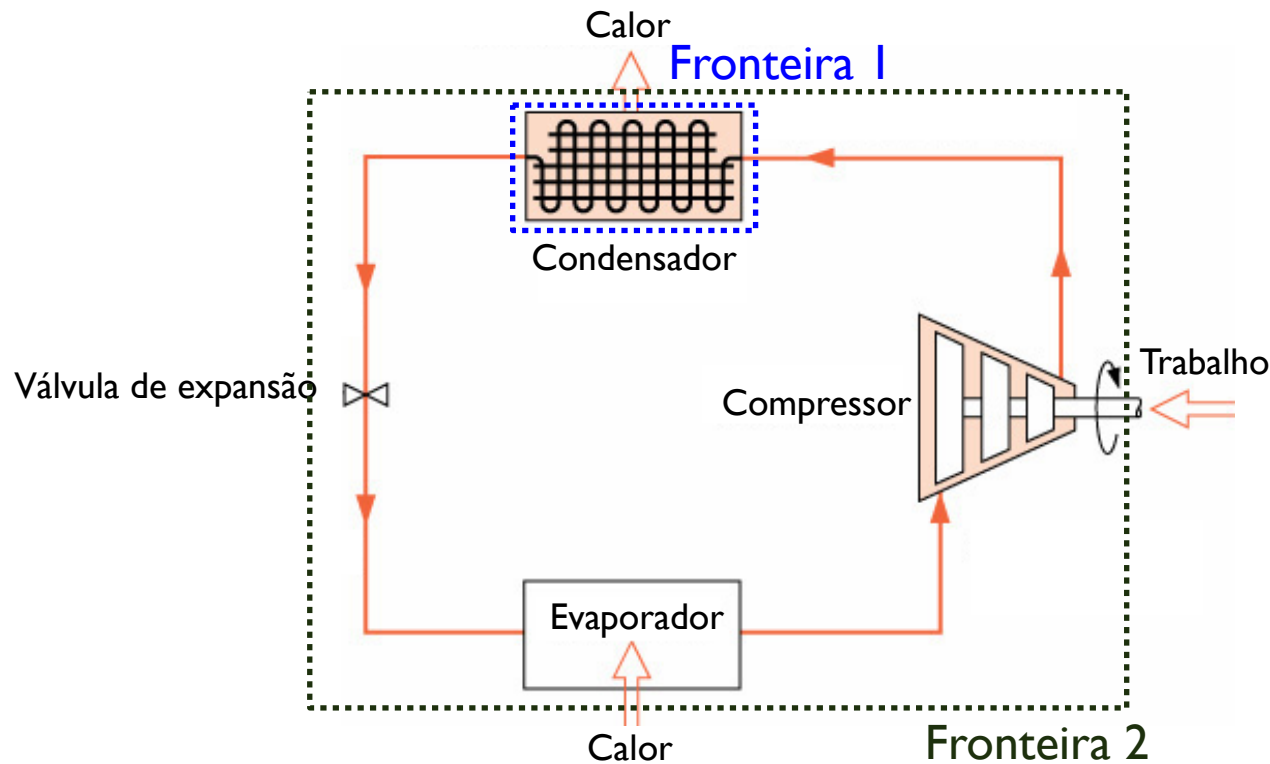
(c) Motor a jato;



Resp. - Volume de controle.



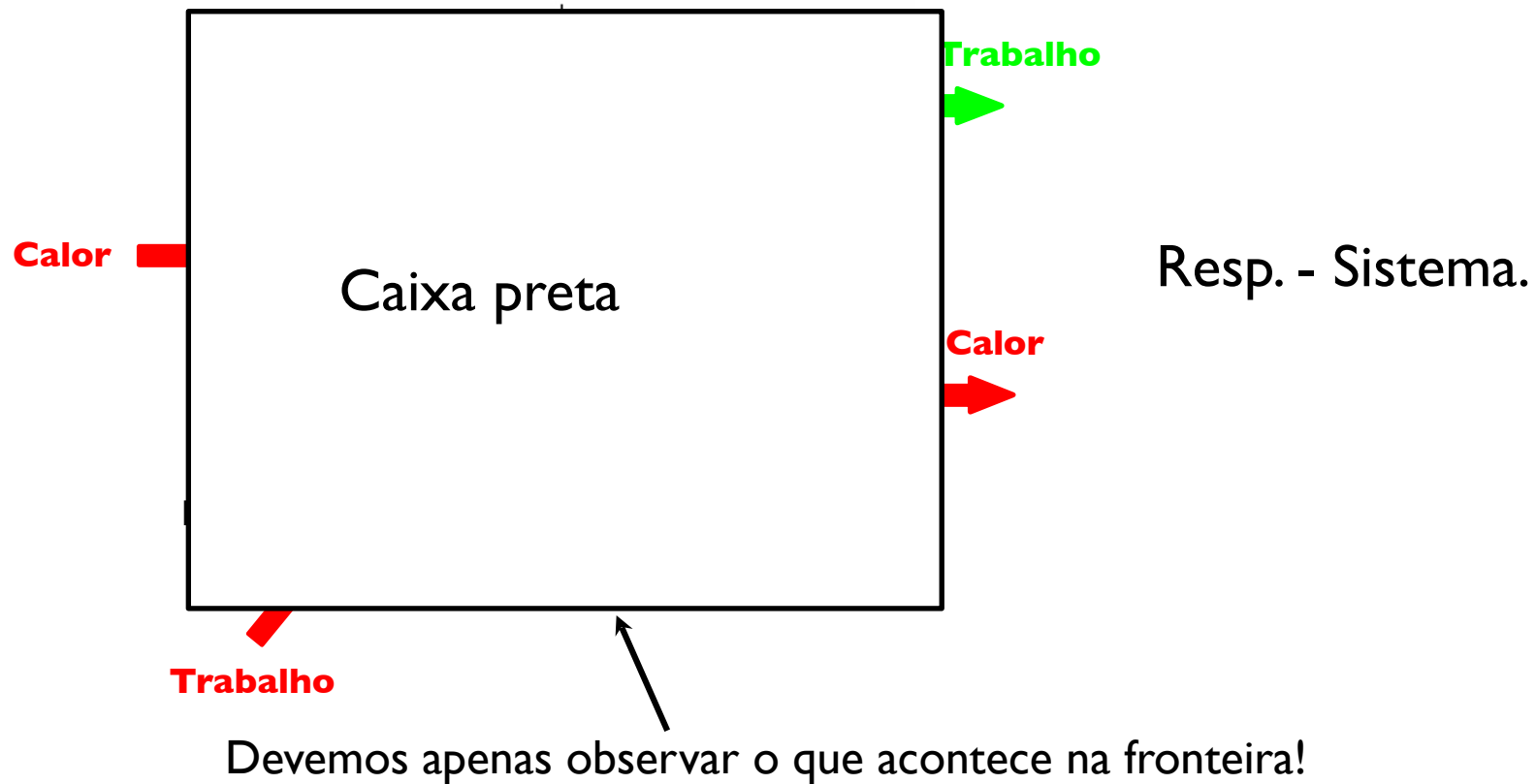
(d) Ciclo de refrigeração por compressor de vapor;

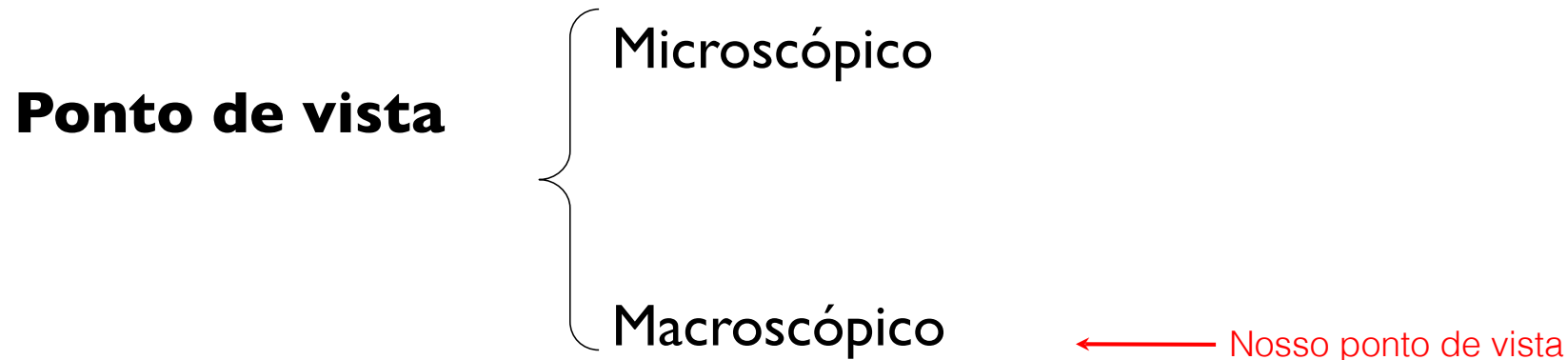


Resp. 1 - Volume de controle.

Resp. 2 - Sistema.

(e) Ciclo motor a vapor;

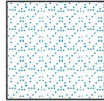
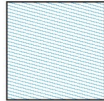

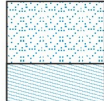
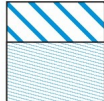
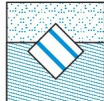
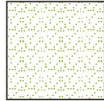
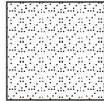
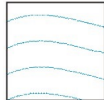
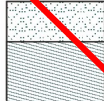
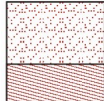
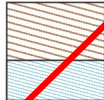




❖ **Ponto de vista microscópico** – ocupa-se da estrutura da matéria (Termodinâmica Estatística).

❖ **Ponto de vista macroscópico** – ocupa-se com o comportamento geral ou global (Termodinâmica Clássica).

Fase: Quantidade de matéria totalmente homogênea em composição química e em estrutura física. Em uma fase todas as propriedades são uniformes.

	Homogênea (fase única)	Heterogênea (várias fases)
Componente único	 Vapor  Água  Gelo	 Vapor e água  Gelo e água  Vapor, água e gelo
Vários componentes	 Ar  Gases de combustão  Água do mar	 Ar e ar líquido  Vapor de combustível, ar e combustível líquido  Água e óleo

**Fora do
nosso escopo**



Substância pura: Composição química homogênea e invariável. Ela pode existir em mais de uma fase, porém sua composição química deve ser a mesma em cada fase.

Exemplos:

❖ Água;

❖ Fluidos refrigerantes (R12, R22, R134a, R410A, R404A);

❖ Gás Oxigênio;

❖ Gás Nitrogênio.

Contra-exemplo:

❖ Ar e "ar-líquido", duas fases com composição química diferente.



Cada fase pode existir a várias pressões e temperaturas (propriedades macroscópicas mensuráveis) ou, melhor, em vários estados.

Cada estado termodinâmico pode ser identificado ou descrito por certas propriedades macroscópicas como, por exemplo, pressão e temperatura.

Princípio de Estado: $N_{prop} = N_{trabalhos_rev} + 1$

*Para uma **Substância Simples Compreensível**, a única forma de trabalho reversível é Compressão/Descompressão*

Assim, precisamos de DUAS propriedades independentes para especificarmos o Estado Termodinâmico



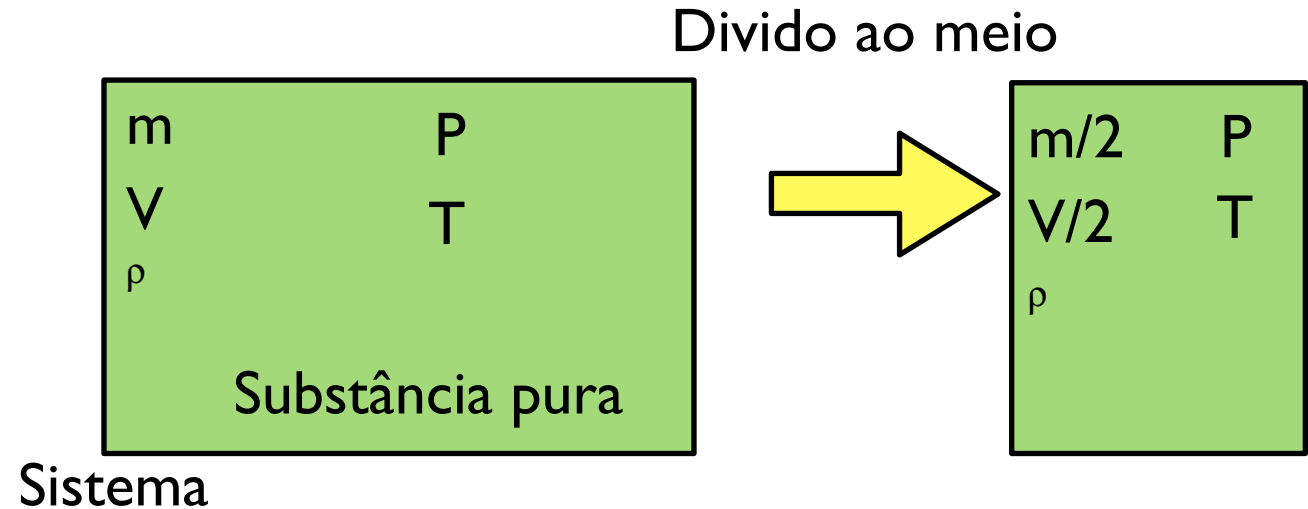
As propriedades termodinâmicas podem ser divididas em duas classes, as intensivas e as extensivas.

Propriedade intensiva: seu valor é independente da massa.

Propriedade extensivas: seu valor é dependente da massa.

Intensivas ou extensivas?

- massa (m);
- volume (V);
- massa específico (ρ);
- pressão (P);
- temperatura (T).



Intensivas:

Pressão;

Temperatura;

Massa específica;

Energia interna específica (u);

Entalpia específica (h);

Entropia específica (s).

Extensivas:

Massa (m);

Volume (V);

Energia interna (U);

Entalpia (H);

Entropia (S).

Freqüentemente nos referimos não apenas às propriedades de uma substância, mas também às propriedades de um sistema.

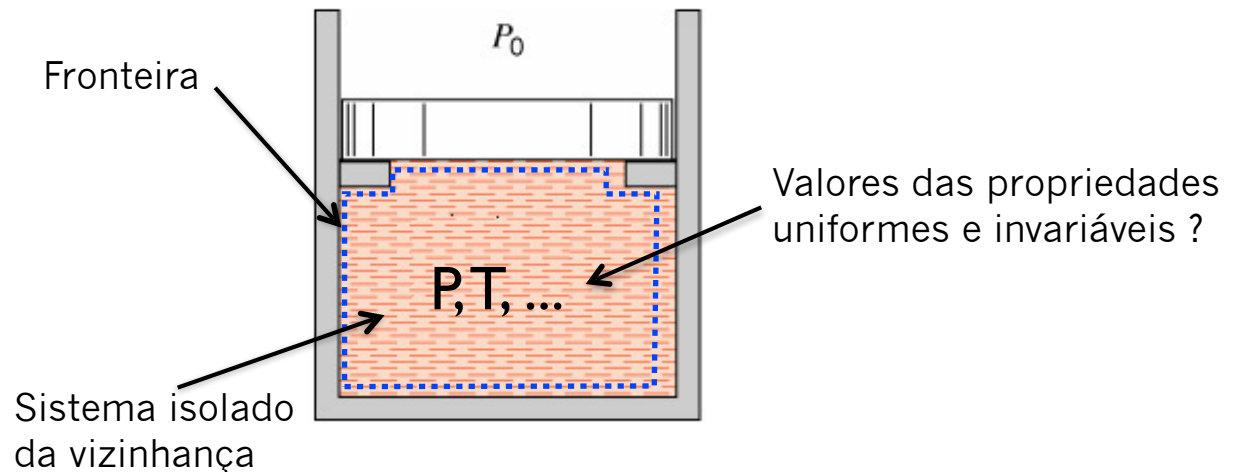


Isso implica que o valor da propriedade tem significância para todo o sistema.



O que por sua vez implica no conceito de equilíbrio.

Exemplo: *verificação do equilíbrio*





Equilíbrio Termodinâmico: Propriedades do Sistema (cor, comprimento, resistividade, P, T, V , fases etc) não se alteram com o passar do tempo



Equilíbrio: Térmico; Mecânico; Químico;



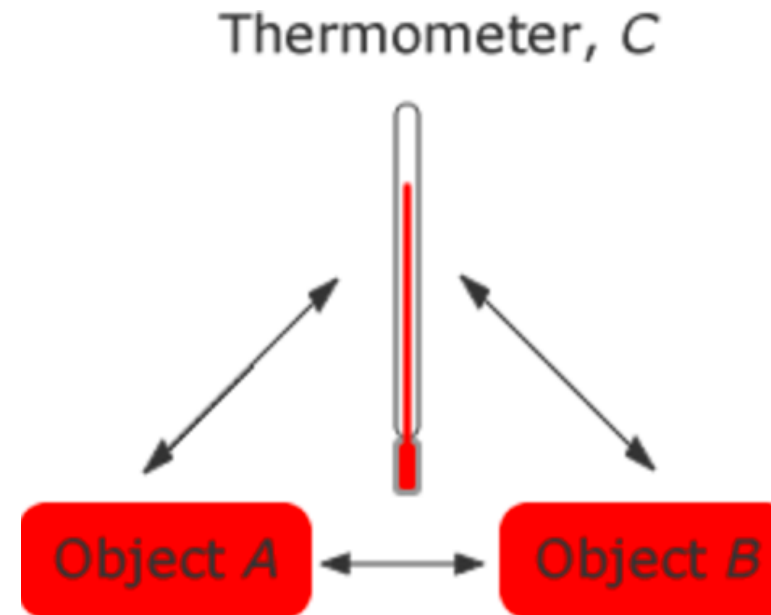
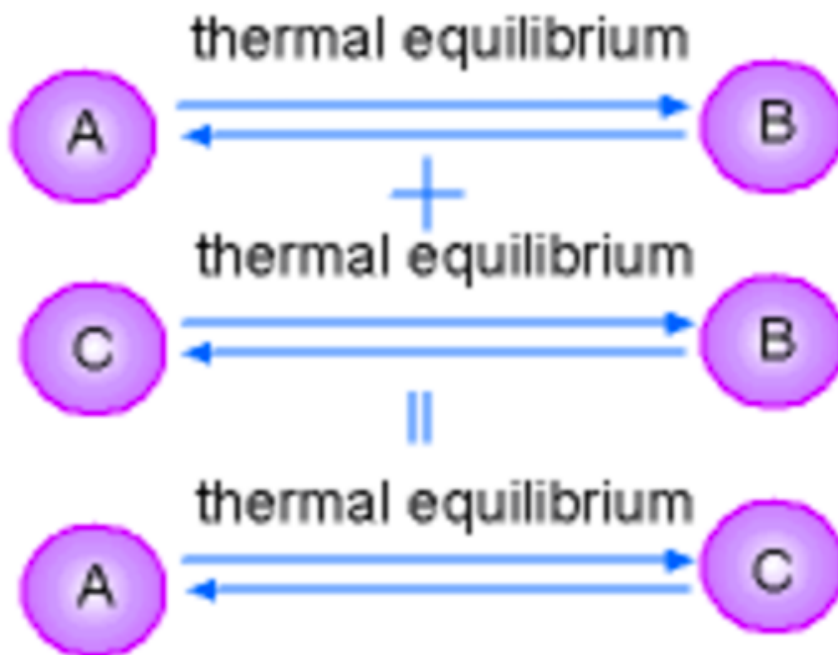
Equilíbrio: Térmico - não há interação tipo CALOR entre sistema e vizinhança

CALOR é um tipo de transferência de energia singular: é **IRREVERSÍVEL**

Uma xícara de café quente numa sala fria só pode esfriar. Energia vai do café para o ar da sala e NUNCA ao contrário.

Lei Zero da Termodinâmica:

Se um sistema *A* está em *equilíbrio térmico* com um sistema *B* e se *B* está em *equilíbrio térmico* com *C*, então *A* está em *equilíbrio térmico* com *C*.





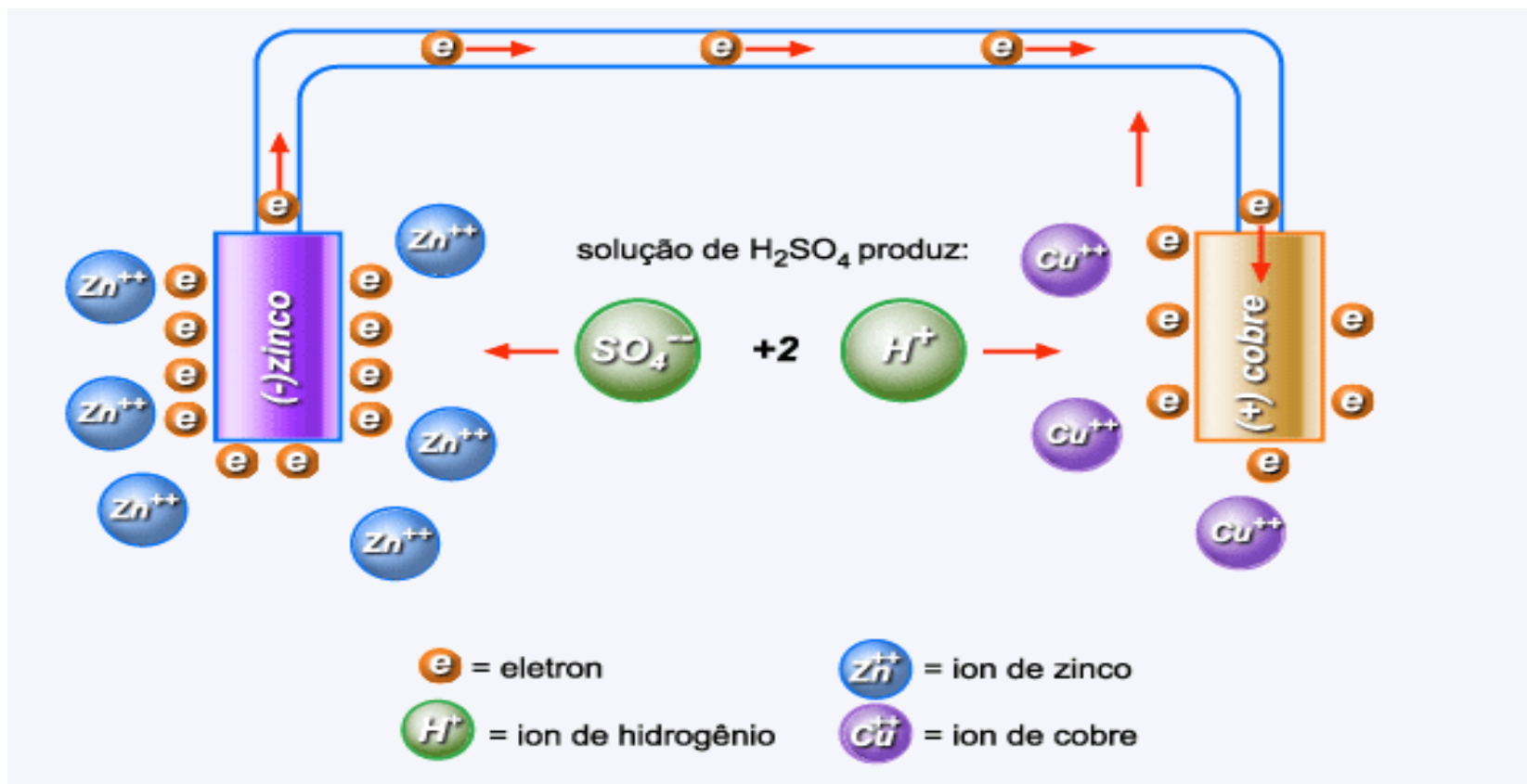
Lei Zero da Termodinâmica:

- *Dá sentido para se medir uma propriedade termodinâmica associada ao Potencial Térmico (de promover interação tipo CALOR) de um sistema*
- *Esta medida do Potencial Térmico é a propriedade **TEMPERATURA***

Entre dois sistemas com a mesma TEMPERATURA não haverá interação CALOR (transferência de energia irreversível).

Lei Zero da Termodinâmica:

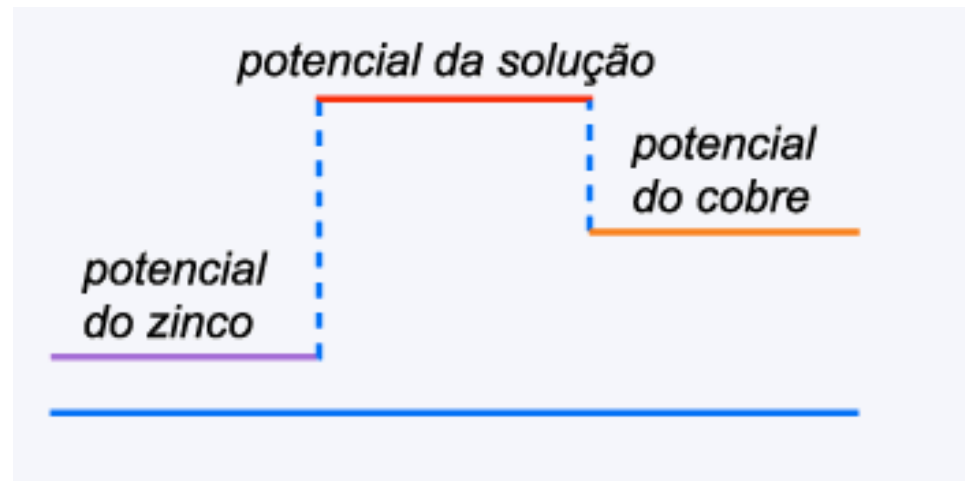
- *Contra-exemplo: Pilha de Volta*





Lei Zero da Termodinâmica:

- Zn e Cu estão (sem o fio condutor ligando-os) em equilíbrio termodinâmico com a solução H_2SO_4 ;
- Quando os três sistemas (Zn, Cu e H_2SO_4) são colocados em contato pelo fio condutor, aparece um potencial eletroquímico e as reações eletroquímicas ocorrem até o consumo completo dos eletrodos. Assim o equilíbrio eletroquímico não foi mantido ao se colocar $A+B+C$ em contato, como no caso do equilíbrio térmico (termômetro)





Quando o valor de pelo menos uma propriedade do sistema é alterado, ocorreu uma mudança de estado.



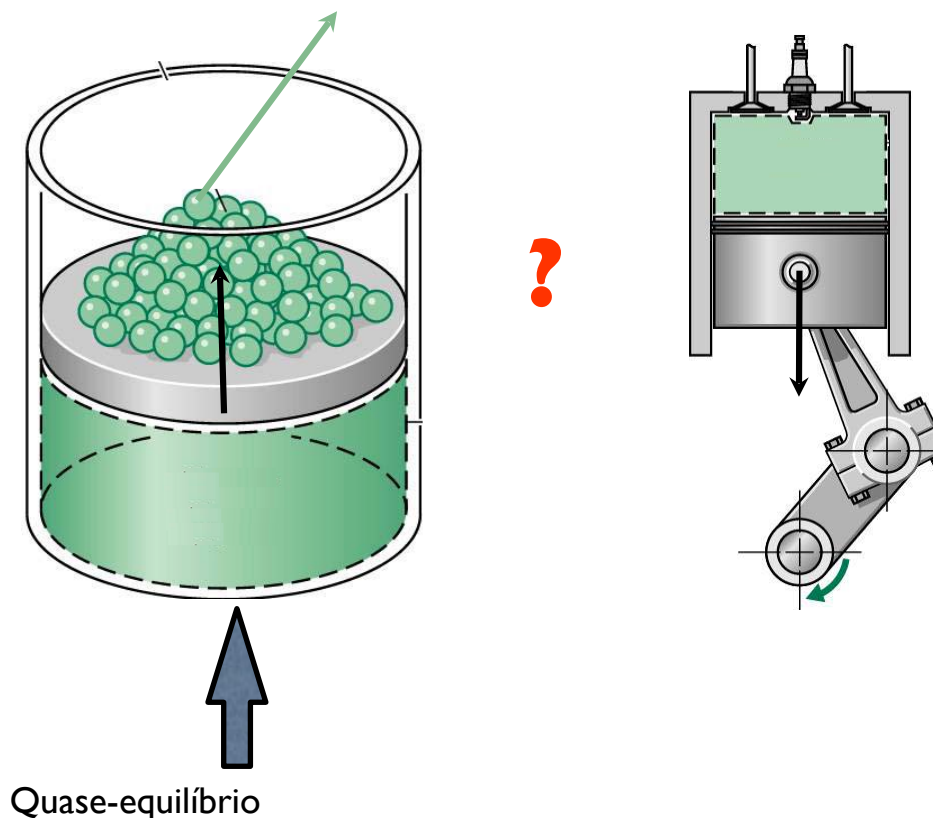
O caminho definido pela sucessão de estados que o sistema percorre é chamado de processo.



Um ciclo termodinâmico é uma seqüência de processos que se inicia e termina em um mesmo estado.

Processo de quase - equilíbrio: desvio do equilíbrio termodinâmico infinitesimal. Também chamado de quase-estático. Ausência de gradientes de temperatura, pressão e potencial químico.

Exemplo e contra-exemplo:





Processo isobárico - pressão constante.

Processo isotérmico - temperatura constante.

Processo isocórico - volume constante.

Processo isentálpico - entalpia constante.

Processo isentrópico - entropia constante.



Unidades no Sistema Internacional

Grandeza	Unidade no SI	Símbolo	Plural
<i>Massa</i>	quilograma	kg	quilogramas
<i>Comprimento</i>	metro	m	metros
<i>Tempo</i>	segundo	s	segundos
<i>Força</i>	newton	N	newtons
<i>Energia</i>	joule	J	joules
<i>Pressão</i>	pascal	Pa	pascals
<i>Temperatura</i>	kelvin	K	kelvins
<i>Quantidade de matéria</i>	mol	mol	mols
<i>Potência</i>	watt	W	watts



Algumas propriedades importantes

Propriedades	Símbolo	Unidade
<i>Massa específica</i>	ρ	kg/m ³
<i>Volume específico</i>	v	m ³ /kg
<i>Energia interna específica</i>	u	kJ/kg
<i>Energia interna</i>	U	kJ
<i>Entalpia específica</i>	h	kJ/kg
<i>Entalpia</i>	H	kJ
<i>Entropia específica</i>	s	kJ/(kg.K)
<i>Entropia</i>	S	kJ/K



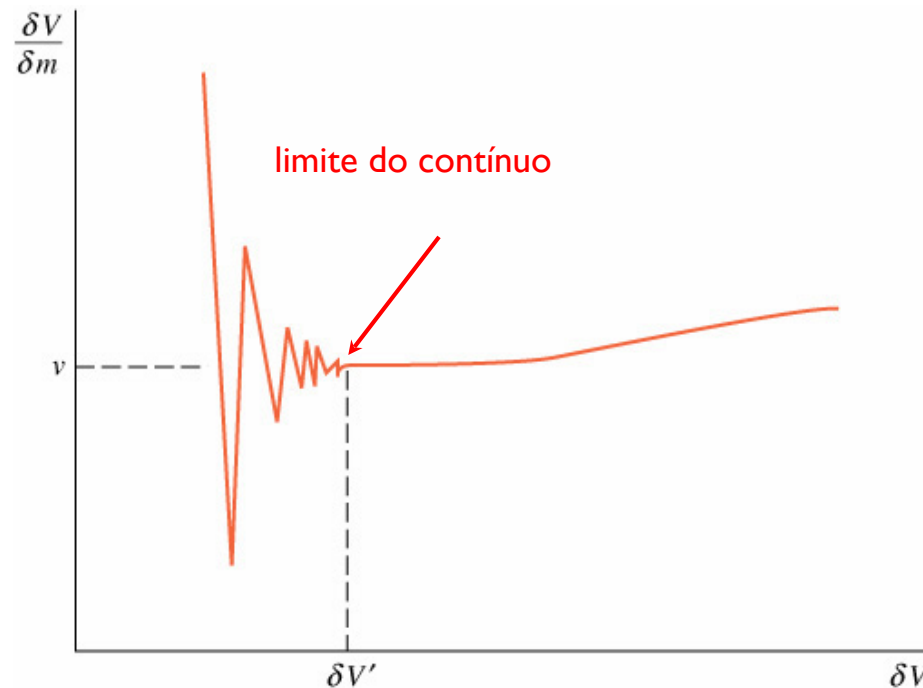
Massa e volume específico

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

$$v = \frac{\text{volume}}{\text{massa}}$$



$$v = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m}$$



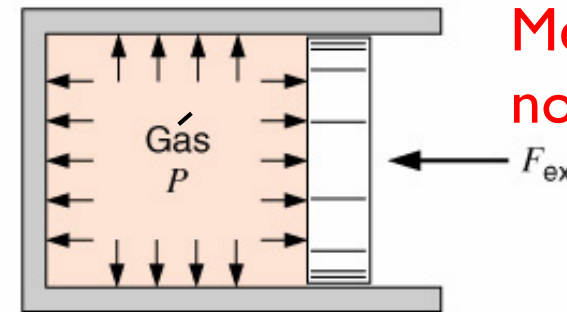
Conceitos fundamentais



Pressão

$$P = \lim_{\delta A \rightarrow \delta A'} \frac{\delta F_n}{\delta A}$$

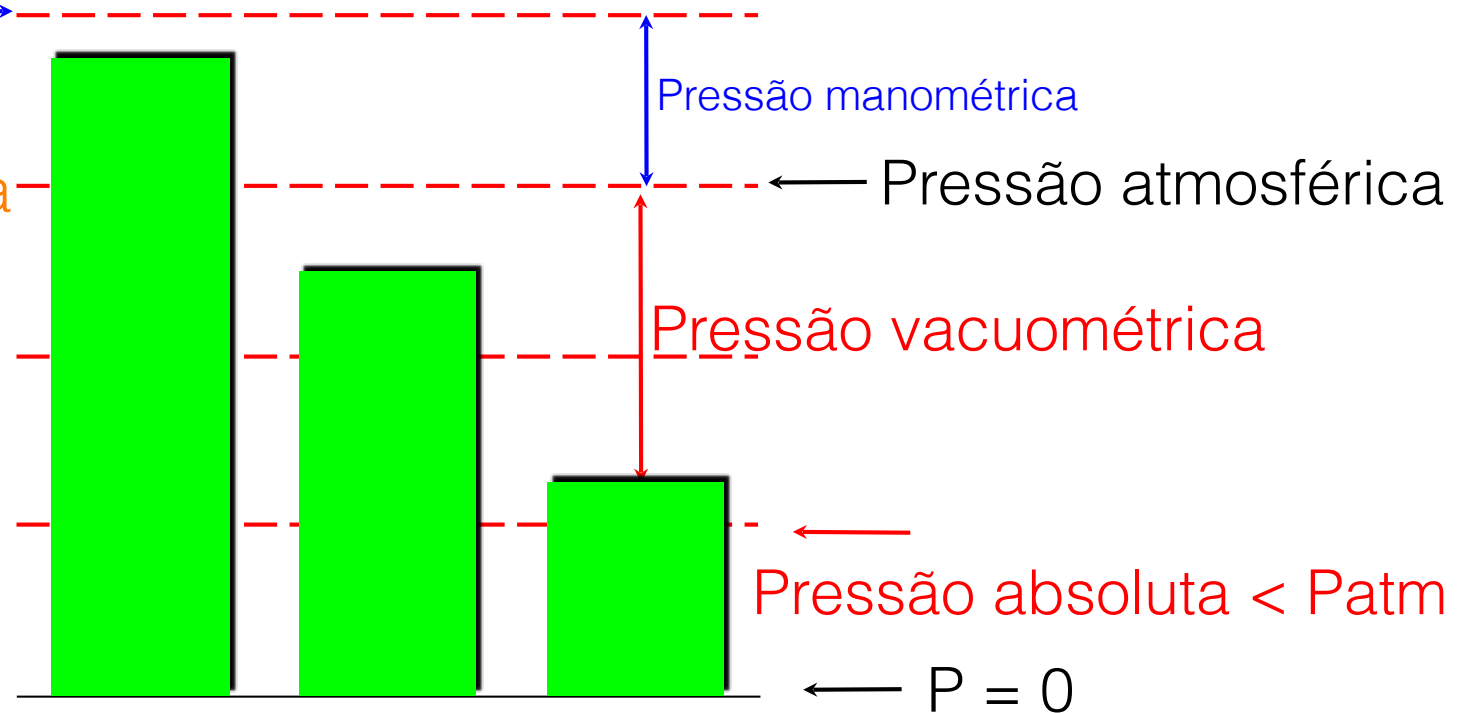
Considere a situação:



Mesma pressão
no equilíbrio

Pressão absoluta >

Em Termodinâmica
trabalhamos com



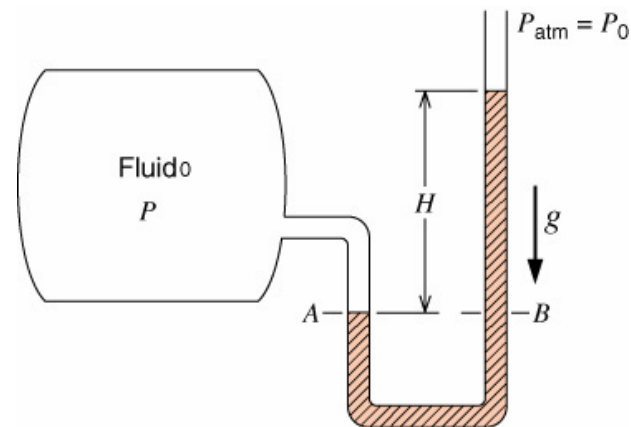
Medição da pressão atmosférica



Barômetro

$$P_{\text{atm}} \approx \rho \cdot g \cdot h$$

Medição da pressão



Manômetro de coluna

$$P - P_0 = \rho \cdot g \cdot H$$



Medição da pressão - outros instrumentos

Manômetro digital



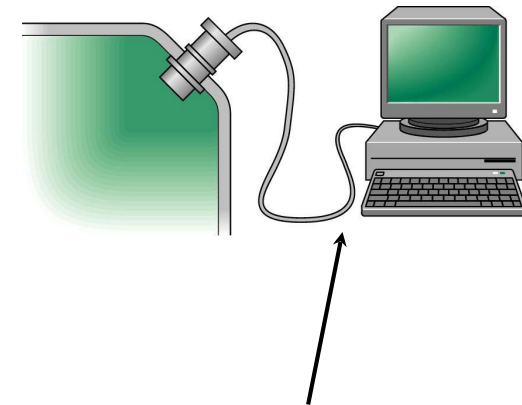
Incerteza 0,3%

Manômetro de Diferencial



Incerteza 0,3%
Tempo de reposta
500ms

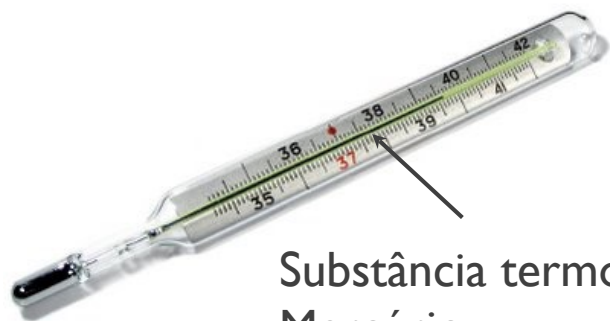
Transdutor de pressão



Aquisição de dados
automatizada

Medição de temperatura

Termômetro de bulbo

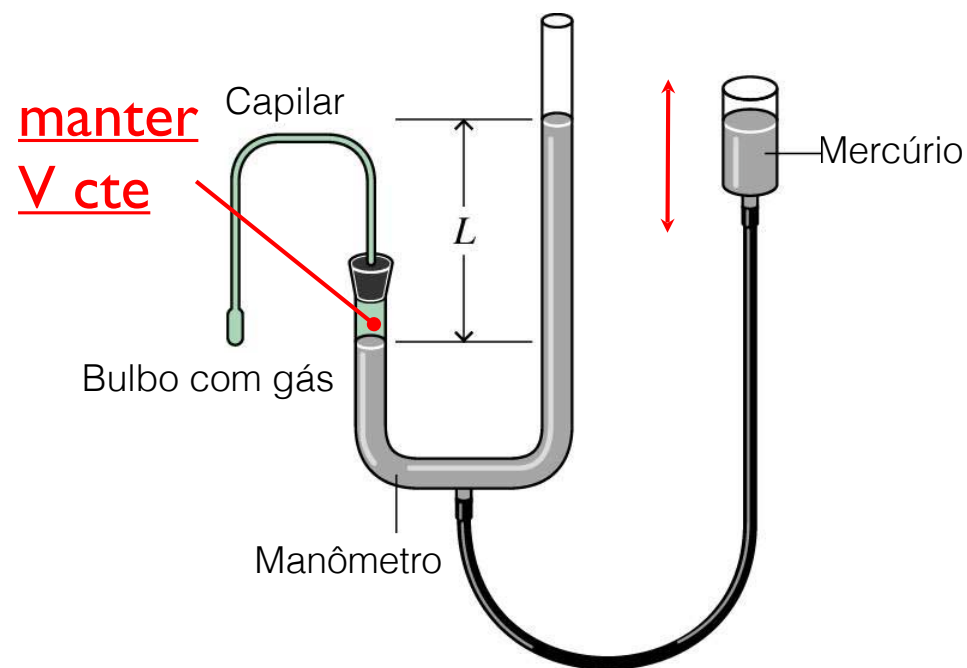


Substância termométrica
Mercúrio



Álcool

Termômetro de gás

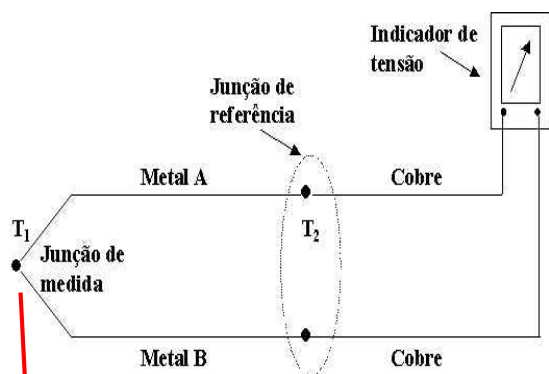


manter
 V cte

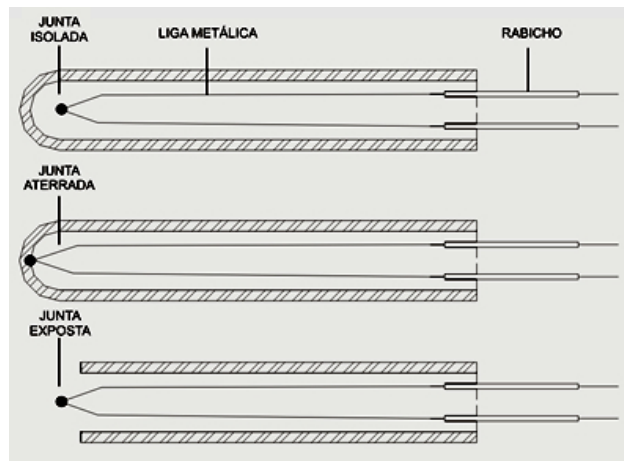
$$T = \beta.P$$

Medição de temperatura

Termopar



Junta



Tipos



Tipo	Par		Gama de Temperatura (°C)
	-	+	
J	Cu+Ni	Fe	-185 a 870
K	Ni+Al	Cr+Ni	-185 a 1260
T	Cu+Ni	Cu	-185 a 400
S	Pt	Pt+10%Rh	0 a 1535
E	Cu+Ni	Ni+Cr	0 a 980
N	Ni+Si+Mg	Ni+Cr+Si	-270 a 1300
R	Pt	Pt+13%Rh	0 a 1590
B	Pt+6%Rh	Pt+30%Rh	38 a 1800
G	W+26%Re	W	16 a 2800

Medição de temperatura

Termístores



Semi-condutores -
variação de resistência
com a temperatura

Termômetro de radiação



Incerteza 2 % ou 2 °C

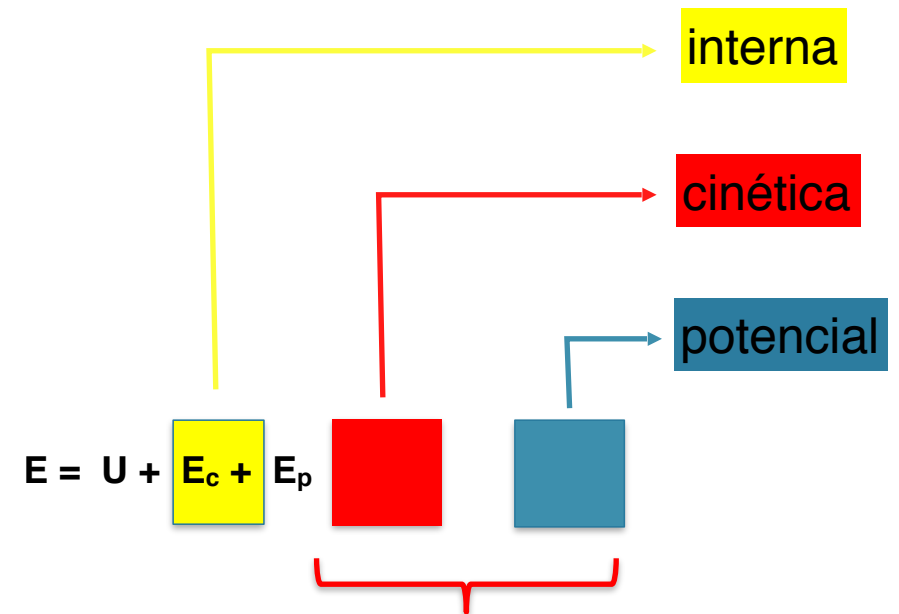
Termografia



Incerteza 2 % ou 2 °C

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

Determinadas com base no referencial adotado

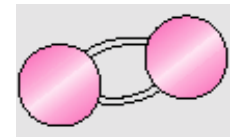
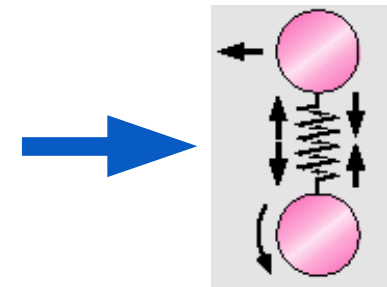
Energia interna

Ponto de vista molecular:

❖ **Energia cinética molecular** - Movimento das moléculas (parcela “sensível”*);

❖ **Energia potencial intermolecular** - Forças entre moléculas (parcela “latente”*);

❖ **Energia potencial intramolecular** - Estrutura molecular e atômica (parcela química e nuclear).



* Não utilizar os termos!