

TERMODINÂMICA

Texto: Prof. Dr. José Tomaz Vieira Pereira

Palavras Iniciais

Vale enfatizar que a Termodinâmica Clássica, em sua conceituação macroscópica, é uma ciência que procura apresentar os fatos de forma lógica e muitas vezes intuitiva. Pelo fato de muitas coisas parecerem óbvias quando demonstradas por outros, ficamos com a impressão que tudo é muito fácil e que saberemos também fazer as demonstrações com a mesma facilidade. Isso tem trazido para muitos uma surpresa bastante desagradável na hora de verificar os conhecimentos assimilados.

SUGESTÃO: ESTUDE E FAÇA OS EXERCÍCIOS.
SÓ ASSISTIR AS AULAS NÃO BASTA.

CAPÍTULO 1

1. CONCEITOS E DEFINIÇÕES INICIAIS

TERMODINÂMICA

do Grego THEME - CALOR

DYNAMIS - FORÇA

Embora vários aspectos pelos quais a Termodinâmica é conhecida vem desde a Antigüidade, seu estudo formal começou no século XIX, motivado pela utilização do CALOR como força motriz.

Atualmente: espectro bastante abrangente, como ciência da ENERGIA e das relações entre as PROPRIEDADES da matéria.

Na Física - interesse em compreender os fundamentos dos comportamentos Físico e Químico da matéria e usar os princípios termodinâmicos para estabelecer relações entre as propriedades da matéria.

Na Engenharia - interesse em estudar sistemas e suas relações com a vizinhança.

A relação seguinte mostra algumas áreas de aplicação da Termodinâmica na Engenharia.

Motores de automóveis

Turbinas

Bombas e Compressores

Usinas Térmicas (nucleares, combustíveis fósseis, biomassa ou qualquer outra fonte térmica)

Sistemas de propulsão para aviões e foguetes

Sistemas de combustão

Sistemas criogênicos, separação de gases e liquefação

Aquecimento, ventilação e ar condicionado

Refrigeração (por compressão de vapor, absorção ou adsorção)

Bombas de calor

Sistemas energéticos alternativos

Células de combustível

Sistemas de aproveitamento da energia Solar para aquecimento, refrigeração e produção de energia elétrica

Sistemas Geotérmicos

Aproveitamento da energia dos oceanos (térmica, das ondas, e das marés)

Aproveitamento da energia dos ventos (energia eólica)

Aplicações biomédicas:

Sistemas de suporte à vida

Órgãos artificiais

1.1. SISTEMAS TERMODINÂMICOS

Um importante passo em toda análise em engenharia é a identificação precisa do objeto a ser estudado. Em mecânica, quando o movimento de um corpo precisa ser determinado, normalmente o primeiro passo é a definição de um CORPO LIVRE e depois a identificação de todas as forças externas exercidas sobre ele por outros corpos. A segunda lei do movimento de Newton é então aplicada.

Em termodinâmica, o termo **SISTEMA** identifica o objeto da análise. Pode ser um corpo livre ou algo complexo como uma Refinaria completa. Pode ser a quantidade de matéria contida num tanque de paredes rígidas ou uma tubulação através da qual a matéria flui. A composição da matéria dentro do sistema pode mudar (reações químicas ou nucleares).

Vizinhança - Tudo o que é externo ao sistema.

Fronteira - superfície imaginária que separa o sistema de sua vizinhança.
Pode estar em movimento ou repouso.
Deve ser definida cuidadosamente ANTES de se proceder a qualquer análise termodinâmica.

Sua definição é arbitrária e deve ser feita pela conveniência da análise a ser feita.

1.1.1. TIPOS DE SISTEMAS

Sistema fechado e Volume de controle.

Sistema Fechado - quantidade fixa de matéria. Massa não entra, nem sai.

Volume de Controle - região do espaço através da qual ocorre fluxo de massa.

Obs. Alguns autores utilizam denominações diferentes:

SISTEMA FECHADO = SISTEMA = MASSA DE CONTROLE

VOLUME DE CONTROLE = SISTEMA ABERTO

FRONTEIRA = SUPERFÍCIE DE CONTROLE

1.1.2. PONTOS DE VISTA MACROSCÓPICO E MICROSCÓPICO

MACROSCÓPICO - trata do comportamento global, inteiro do sistema. Nenhum modelo de estrutura molecular, atômica ou subatômica é utilizado diretamente. Este tratamento é o aplicado na termodinâmica CLÁSSICA. O sistema é tratado como um continuum.

MICROSCÓPICO - tratamento que leva em conta a estrutura da matéria. É chamada de termodinâmica ESTATÍSTICA. O objetivo é caracterizar por meios estatísticos o comportamento médio das partículas e relacioná-lo com o comportamento macroscópico do sistema.

Para a grande maioria das aplicações em engenharia, a TERMODINÂMICA CLÁSSICA não somente propicia uma abordagem mais direta para análise e projeto mas também requer menos complicações matemáticas.

1.2. PROPRIEDADE, ESTADO, PROCESSO E EQUILÍBRIO

PROPRIEDADE - características **MACROSCÓPICAS** de um sistema, como **MASSA, VOLUME, ENERGIA, PRESSÃO E TEMPERATURA**, que não dependem da história do sistema. Uma determinada quantidade (massa, volume, temperatura, etc.), é uma **PROPRIEDADE**, se, e somente se, a mudança de seu valor entre dois estados é independente do processo.

ESTADO - condição do sistema, como descrito por suas propriedades. Como normalmente existem relações entre as propriedades, o **ESTADO** pode ser caracterizado por um subconjunto de propriedades. Todas as outras propriedades podem ser determinadas em termos desse subconjunto.

PROCESSO - mudança de estado devido a mudança de uma ou mais propriedades.

ESTADO ESTACIONÁRIO - nenhuma propriedade muda com o tempo.

CICLO TERMODINÂMICO - sequência de processos que começam e terminam em um mesmo estado.
Exemplo: vapor circulando num ciclo de potência.

1.2.1. PROPRIEDADES EXTENSIVAS E INTENSIVAS

EXTENSIVAS - Seu valor para o sistema inteiro é a soma dos valores das partes em que o sistema for subdividido.
Dependem do tamanho e extensão do sistema.
Seus valores podem variar com o tempo.
Exemplo: massa, energia, volume.

INTENSIVAS - Não são aditivas, como no caso anterior.
Seus valores não dependem do tamanho e extensão do sistema.
Podem variar de um lugar para outro dentro do sistema em qualquer momento.
Exemplo: temperatura e pressão.

1.2.2. FASE E SUBSTÂNCIA PURA

FASE - Quantidade de matéria que é homogênea tanto em composição química quanto em estrutura física.

Homogeneidade na estrutura física significa que a matéria é totalmente sólida, totalmente líquida ou totalmente gasosa.

Um sistema pode conter uma ou mais fases. Exemplo: água e seu vapor.

Notar que os gases e alguns líquidos podem ser misturados em qualquer proporção para formar uma simples fase.

SUBSTÂNCIA PURA - É invariável em composição química e é uniforme.

Pode existir em mais de uma fase desde que seja garantida a condição acima.

1.2.3. EQUILÍBRIO

Conceito fundamental em termodinâmica clássica, uma vez que ela trata das mudanças entre estados de equilíbrio.

- **EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO:**
implica em equilíbrios mecânico, térmico, de fase e químico.
- **UNIFORMIDADE DE PROPRIEDADES NO EQUILÍBRIO:**
não variam de um ponto para outro. Exemplo: temperatura.
- **PROCESSO QUASE-ESTÁTICO:**
processo idealizado composto de uma sucessão de estados de equilíbrio, representando cada processo um desvio infinitesimal da condição de equilíbrio anterior.

Esses processos representam a base para comparação dos processos reais.

- **PROCESSOS REAIS:**
são compostos por sucessão de estados de não equilíbrio (não uniformidade espacial e temporal das propriedades, e variações locais com o tempo).

1.3. UNIDADES PARA MASSA, COMPRIMENTO, TEMPO E FORÇA

Serão considerados 2 sistemas de Unidades - SI - Sistema internacional
Sistema Inglês.

1.3.1. SI - SISTEMA INTERNACIONAL

1.3.2. SISTEMA INGLÊS

MASSA	kg (quilograma)	lb. ou lbm (libra massa)
COMPRIMENTO	m (metro)	ft (foot = pé)
TEMPO	s (segundo)	s (segundo)
UNIDADE DE FORÇA(derivada)	N (Newton)	lbf (libra força)

Definições e conversões.

Comprimento 1 ft = 12 in (polegadas) = 12 x 0,0254 m = 0,3048 m
Massa 1 lbm = 0,45359237 kg
Força . F= ma
1N= 1 (kg) x 1 (m/s²)
1 lbf = 1 (lbm) x 32,174 (ft/s²)
1 lbf = 4,448215 N

Quantidade	Unidade	Símbolo
Massa	kilograma	kg
Comprimento	metro	m
Tempo	segundo	s
Força	newton (=1 kg.m/s ²)	N

Tabela 1.2. SI Unidades para Massa, Comprimento, Tempo e Força

Fator	Prefixo	Símbolo	Fator	Prefixo	Símbolo
10 ¹²	tera	T	10 ⁻²	centi	c
10 ⁹	giga	G	10 ⁻³	mili	m
10 ⁶	mega	M	10 ⁻⁶	micro	μ
10 ³	kilo	k	10 ⁻⁹	nano	n
10 ²	hecto	h	10 ⁻¹²	pico	p

Tabela 1.3. SI Unidades - Prefixos

Quantidade	Unidade	Símbolo
Massa	libra massa	lb
Comprimento	pé	ft
Tempo	segundo	s
Força	libra força (=32.1740 lb.ft/s ²)	lbf

Tabela 1.4. Unidades Inglesas para Massa, Comprimento, Tempo e Força

1.4 - VOLUME ESPECÍFICO E PRESSÃO.

1.4.1. MASSA ESPECÍFICA E VOLUME ESPECÍFICO

Massa específica: $\rho = \lim_{V \rightarrow V'} \left(\frac{m}{V} \right)$

V' = menor volume para o qual a substância pode ser tratada como meio contínuo.

Assimilando:
$$\begin{matrix} V' & \rightarrow & dV \\ m \text{ em } V' & \rightarrow & dm \end{matrix} \rightarrow \rho = \frac{dm}{dV}$$

$$\therefore m = \int_V \rho dV \quad (\text{integral de volume ou tripla})$$

Volume específico: $v = \frac{1}{\rho}$ (m³/kg no SI)

Volume por kmol: $\bar{v} = Mv$ (m³/kmol)

onde M = massa molecular da substância $\left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$

FATORES DE CONVERSÃO

Massa e massa específica	$1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$ $1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$ $1 \text{ g/cm}^3 = 62.428 \text{ lb/ft}^3$	$1 \text{ lb} = 0.4536 \text{ kg}$ $1 \text{ lb/ft}^3 = 0.016018 \text{ g/cm}^3$ $1 \text{ lb/ft}^3 = 16.018 \text{ kg/m}^3$
Comprimento	$1 \text{ cm} = 0.3937 \text{ in.}$ $1 \text{ m} = 3.2808 \text{ ft}$	$1 \text{ in.} = 2.54 \text{ cm}$ $1 \text{ ft} = 0.3048 \text{ m}$
Velocidade	$1 \text{ km/h} = 0.62137 \text{ mile/h}$	$1 \text{ mile/h} = 1.6093 \text{ km/h}$
Volume	$1 \text{ cm}^3 = 0.061024 \text{ in.}^3$ $1 \text{ m}^3 = 35.315 \text{ ft}^3$ $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$ $1 \text{ L} = 0.0353 \text{ ft}^3$	$1 \text{ in.}^3 = 16.387 \text{ cm}^3$ $1 \text{ ft}^3 = 0.028317 \text{ m}^3$ $1 \text{ gal} = 0.13368 \text{ ft}^3$ $1 \text{ gal} = 3.7854 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
Força	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$ $1 \text{ N} = 0.22481 \text{ lbf}$	$1 \text{ lbf} = 32.174 \text{ lb ft/s}^2$ $1 \text{ lbf} = 4.4482 \text{ N}$
Pressão	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1.4504 \times 10^{-4} \text{ lbf/in.}^2$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$ $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$	$1 \text{ lbf/in.}^2 = 6894.8 \text{ Pa}$ $1 \text{ lbf/in.}^2 = 144 \text{ lbf/ft.}^2$ $1 \text{ atm} = 14.696 \text{ lbf/in.}^2$
Energia e Energia Específica	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 0.73756 \text{ ft lbf}$ $1 \text{ kJ} = 737.56 \text{ lbf}$ $1 \text{ kJ} = 0.9478 \text{ Btu}$ $1 \text{ kJ/kg} = 0.42992 \text{ Btu/lb}$	$1 \text{ ft lbf} = 1.35582 \text{ J}$ $1 \text{ Btu} = 778.17 \text{ ft lbf}$ $1 \text{ Btu} = 1.0551 \text{ kJ}$ $1 \text{ Btu/lb} = 2.326 \text{ kJ/kg}$ $1 \text{ kcal} = 4.1868 \text{ kJ}$
Taxa de Transferência de Energia	$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 3.413 \text{ Btu/h}$ $1 \text{ kW} = 1.341 \text{ hp}$	$1 \text{ Btu/h} = 0.293 \text{ W}$ $1 \text{ hp} = 2545 \text{ Btu/h}$ $1 \text{ hp} = 550 \text{ ft lbf/s}$ $1 \text{ hp} = 0.7457 \text{ kW}$
Calor Específico	$1 \text{ kJ/kg K} = 0.238846 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{R}$ $1 \text{ kcal/kg K} = 1 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{R}$	$1 \text{ Btu/lb } \cdot ^\circ\text{R} = 4.1868 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$

1.4.2. PRESSÃO

Fluído em repouso em contato com área A:

$$\text{Pressão: } p = \lim_{A \rightarrow A'} \left(\frac{F_{normal}}{A} \right)$$

A' = menor área onde a substância pode ser considerada um meio contínuo.

Assimilando:

$$\begin{array}{l} A' \rightarrow dA \\ \frac{F_{normal}}{A'} \rightarrow dF_n \rightarrow p = \frac{dF_n}{dA} \end{array}$$

A pressão num "ponto" é a mesma qualquer que seja a orientação de A, desde que o fluido esteja em repouso.

Para fluidos em movimento, a pressão corresponde à tensão normal sobre A.

Unidades de pressão: 1 Pa (pascal) = 1 N/m²

Outras Unidades: 1 atm = 101325 N/m²

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$$

Medidores de pressão:

- . manômetro tipo tubo em U
- . Bourdon
- . piezoelétricos
- . diafragma
- . barômetros (patm.)

1.5. TEMPERATURA

É uma propriedade Intensiva como P e V.

Difícil definir rigorosamente (energia cinética das moléculas de um gás perfeito).

Assim como a força, o conceito de temperatura é originado de nossa percepção sensorial. Conseguimos distinguir que um corpo 1, está mais quente que um corpo 2, e este mais quente que um corpo 3, etc. No entanto por mais sensibilidade que o corpo humano possa ter, ele não consegue medir o valor dessa propriedade. Dessa forma é necessário lançar mão de dispositivos adequados (termômetros) e escalas de temperatura para quantificar adequadamente esta propriedade.

1.5.1. EQUILÍBRIO TÉRMICO

Assim como Massa, Comprimento e Tempo, é difícil dar uma definição de temperatura em termos de conceitos independentes ou aceitos como primários. No entanto é possível se chegar a um entendimento objetivo da IGUALDADE de temperaturas usando o fato de que quando a temperatura de um corpo muda, outras propriedades também mudam.

Dessa forma a medida de uma dessas propriedades, como volume, resistência elétrica, pode ser associada a uma dada temperatura. O dispositivo que efetua essa medida é o termômetro.

Se tomarmos dois blocos de cobre, um mais quente que o outro e colocarmos os dois em contato, haverá interação entre eles e o bloco mais quente irá esfriar e o mais frio irá se aquecer. Quando as interações cessarem as quantidades mensuráveis pararão de variar e os blocos estarão em equilíbrio térmico e portanto à mesma temperatura.

O tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido dependerá do contato entre eles, e se os blocos estiverem isolados do ambiente a troca de energia ocorrerá somente entre os dois blocos.

Algumas definições:

Parede diatérmica: permite interação térmica (troca de calor).

Parede adiabática = isolante ideal → não permite interação térmica.

Processo adiabático: processo de um sistema envolvido por uma parede adiabática.

Processo isotérmico: $T = \text{constante}$.

Lei Zero da Termodinâmica: Quando dois corpos estão em equilíbrio com um terceiro corpo eles estarão também em equilíbrio entre si (não se aplica a equilíbrio químico e de fases).

1.5.2. TERMÔMETROS

São dispositivos que empregam uma substância ("termométrica") que possui pelo menos uma propriedade variável com a temperatura.

TIPOS:

- de líquido em bulbo (volume): muito preciso;
- de gás a volume constante (hidrogênio ou hélio) (pressão): padrão internacional para determinadas faixas de temperatura;
- termopares (fem - força eletromotriz);
- termistores (resistência elétrica);
- pirômetros (radiação térmica).

1.5.3. ESCALA DE TEMPERATURA DE GÁS E ESCALA KELVIN (SI):

Ponto fixo padrão: ponto triplo da água (equilíbrio entre gelo, água e vapor d'água) = 273,16 K (pressão = 0,6113 Pa = 0,006 atm).

Estabelecido por acordo internacional - facilmente reprodutível.

Ponto de gelo (equilíbrio entre gelo, água e ar a 1 atmosfera): 273,15 K.

Ponto de vapor (equilíbrio entre a água líquida e seu vapor a 1 atm.): 373,15K.

Intervalo entre ponto de gelo e ponto de vapor = 100 K.

Termômetro de gás não pode ser usado abaixo de 1 K e para temperaturas muito altas. Fora daí, as escalas de gás e Kelvin coincidem.

1.5.4. OUTRAS ESCALAS:

CELSIUS: $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

RANKINE: $T(^{\circ}\text{R}) = 1,8 T (\text{K})$

FAHRENHEIT: $T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{R}) - 459,67$

$$T (^{\circ}\text{F}) = 1,8 T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

1.6. METODOLOGIA PARA RESOLVER PROBLEMAS TERMODINÂMICOS.

Os primeiros passos em uma análise termodinâmica são:

definição do sistema;

identificação das interações relevantes com a vizinhança.

Estabelecer:

- o que é conhecido: resumir o problema em poucas palavras;
- o que é procurado: resumir o que é procurado;
- esquema e dados: definir o sistema (sistema fechado ou volume de controle); - identificar a fronteira;
- anotar dados e informações relevantes;
- hipóteses;
- análise: feita sobre as equações (conservação da massa, conservação da energia, segunda lei da termodinâmica);
- comentários: interpretar.