

Alguns Conceitos Fundamentais

(Fernando França, DE – FEM Unicamp, f França@fem.unicamp.br)

Como uma introdução geral ao Curso de Sistemas FluidoTérmicos, EM-672, vamos rever alguns conceitos fundamentais da Termodinâmica, para que nossa base de trabalho se padronize. E o primeiro destes conceitos é a energia:

Energia

A energia é uma palavra de origem grega (*enérgeia*), que significa força em ação, isto é, capacidade de produzir trabalho. É o objeto comum de nosso curso, está associado a todos os temas aqui tratados: controle térmico de ambiente (calor e frio), máquinas térmicas (combustão, expansão, pressão), sistemas fluidomecânicos (energia hidráulica, energia cinética, pressão, dissipação) e geração e distribuição de vapor (combustão, pressão, calor). Assim, a energia é um conceito da antiguidade, de certa forma associado à realidade mitológica grega. Os gregos e outras culturas antigas usavam mitos para explicar os fenômenos naturais que eles observavam, e há uma clara relação entre os deuses gregos e as diferentes formas de energia:

Som	Echo
Luz	Narciso (reflexão)
Calor	Prometeus
Crescimento	Perséfone e Demeter
Movimento	Hermes
Eletricidade	Zeus

O primeiro a estabelecer o conceito foi Aristóteles, em meados do século IV AC, em *Metafísica*. Ele explicou a relação entre a capacidade ou potencial de fazer e sua efetiva realização. Entre o potencial e a realização, há o movimento. E movimento significa mudança de qualidade de um estado, crescimento ou degeneração e deslocamento. O conceito, desde então, esteve presente na filosofia. Posteriormente surgiu a eficiência, (*enérgeia*), isto é, a *qualidade da realização do potencial*. Interessante observar que o conceito filosófico de poder e potência (*energia na unidade de tempo*) ganha corpo somente no século XVIII, par e passo com a Revolução Industrial, a invenção das máquinas a vapor e dos grandes teares. Um dos filósofos modernos a tratar do poder (*being*), na perspectiva das relações sociais, e da tecnologia, foi Heidegger (Martin). Na abordagem filosófica tradicional (**Aristóteles, Kant**) está a tese de que o conhecimento teórico representa a mais fundamental relação entre o ser humano e os demais seres no mundo, inclusive ele próprio. Heidegger rejeita essa tese e adota a versão do método fenomenológico. Seu ponto de partida é o fenômeno da intencionalidade. O comportamento humano é intencional, na medida em que é direcionado a algum ser – toda construção é a construção de alguma coisa, todo discurso é o discurso sobre alguma coisa. O conhecimento teórico representaria, então, somente um aspecto do comportamento intencional, que estaria apoiado no engajamento prático fundamental com o mundo em torno (a velha dicotomia da teoria com a prática, heim!? Para Aristóteles, a relação fundamental do homem com o mundo se completa com conhecimento teórico; para Heidegger, a teoria é um dos aspectos da inserção do ser no mundo). Enfim, segundo

Heidegger, uma entidade é o que é (i. e., é um ser, o *being*) na medida em que surge no contexto de um engajamento prático: um martelo é um martelo não porque se parece e tem propriedades de martelo, mas por ser usado para martelar! E o que tem a ver potência com tudo isto? Potência é a expressão prática da energia: "... **poder produz, produz realidade**" como disse Foucault (Michel), "...**ele determina o que faz sentido acreditar e fazer.**".

Em suma, para trazer todo este arrazoado de conceitos, história, e um pouquinho de filosofia, para nosso mundo terreno, da preguiça, do sono, de professores chatos que ficam falando bobagens para a gente ouvir, quando tem muito mais coisas interessantes a fazer, a balada de quarta-feira, a festa de quinta, a viagem do fim-de-semana, podemos resumir com uma frase simplória, parafraseando o Che: "*Não basta ser somente engenheiro mecânico; há que ser, também, mecânico engenheiro". E vamos aos pioneiros da Termodinâmica, homens que juntaram, de forma soberba, a teoria à prática.*

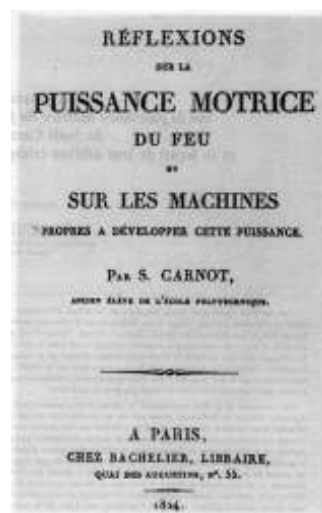
Os pioneiros da Termodinâmica

O primeiro cientista a ser mencionado pela contribuição ao estabelecimento da Termodinâmica como ciência foi **Lavoisier (Antoine Laurent)**. É considerado o fundador da química moderna. Estudou a combustão, a composição do ar e da água. Afirmou: "Nada se cria, nada se perde, tudo se transforma", isto é foi o primeiro a enunciar a 1ª Lei da Termodinâmica. Foi decapitado pela Revolução Francesa (*devem ter achado que falava muita besteira; naquele tempo, pré-Che, não tinha essa conversa de ternura e revolução*).

Carnot (Nicolas Sadi) inaugurou o estudo das máquinas térmicas. Seu ciclo ideal ainda é a referência para a análise dos modernos ciclos termodinâmicos. Carnot foi o *engenheiro mecânico ideal*: cara de menino, olhos verdes, hem? Veja abaixo.



Carnot, 1796 – 1832



1824

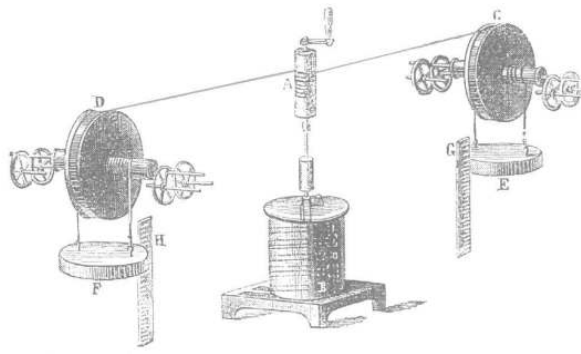
Clausius (Rudolf J.) introduziu uma nova propriedade termodinâmica, a entropia. É o criador da formulação matemática da 2ª Lei da Termodinâmica.

Lorde Kelvin (William Thomson), veremos adiante, contribuiu para a sistematização do conceito de temperatura.

Joule (James P.), um conhecido industrial, fabricante de cerveja, propôs a equivalência entre energia térmica e trabalho.



1818 – 1889



Uma das máquinas de Joule

Gibbs (Josia W.) estabeleceu os conceitos e numerosas equações fundamentais entre as propriedades termodinâmicas que deram base para a termodinâmica moderna e a mecânica estatística.

Os demais conceitos são:

Sistema: porção do universo sob análise. Todo sistema tem um contorno, paredes, fronteiras ou limites do sistema, que podem ser reais ou imaginários. Todos estes termos tratam de um conceito único: a superfície de contorno. O meio externo, ou entorno do sistema é a parte do universo próxima ao sistema que é afetada, em alguma medida, por ele. Um sistema pode ser fechado, isto é, é uma porção constante de massa. Alguns autores, de princípio, definem sistema como sendo, necessariamente, o **sistema fechado**.

O sistema pode também ser aberto, quando a transferência de massa e energia ocorre através de seus limites. Nesse caso é mais usual que os autores o definam como **volume de controle**, e a superfície limítrofe, que em parte é permeável, é chamada de **superfície de controle**. O sistema pode ser também um sistema isolado, quando ele não transfere massa ou energia para o meio externo.

Fase é uma porção de matéria, homogênea em termos de composição química e estrutura física. Um sistema que contém somente uma fase é chamado de **sistema homogêneo**. Se tem duas ou mais fases, é um **sistema heterogêneo**. Notar que uma fase pode ser composta de somente uma **substância pura** ou pode ter vários componentes.

Os **limites de um sistema** podem ser: **adiabáticos**, quando não podem ser atravessados pelo calor. **Diatérmicos**, se permitem a passagem do calor. **Rígidos**, se não há variação de volume. **Permeável ou semi-permeável**, quando através das paredes pode passar qualquer classe de substância, ou somente uma certa classe de substância.

A **propriedade de um sistema** é qualquer característica avaliável de um sistema, e cujo valor depende das condições do sistema. O conjunto de propriedades define o **estado termodinâmico do sistema**. Às vezes as propriedades termodinâmicas fundamentais são denominadas de **coordenadas termodinâmicas**; a partir das propriedades fundamentais, várias outras podem ser deduzidas. As **propriedades são internas**, intrínsecas ao sistema, ou **externas**, aquelas que dependem do movimento ou da posição relativa do sistema. As propriedades do sistema são também comumente referidas como **variáveis de estado** ou **funções de estado**. As propriedades podem ser **extensivas**, quando dependem da massa do sistema, ou **intensivas**, quando não dependem da massa. A propriedade intensiva de um sistema constituído de N sub-sistemas será dada por:

$$X = \sum_{i=1}^N X_i$$

Em outras palavras, as propriedades extensivas são aditivas.

Características matemáticas de uma propriedade

Uma propriedade ou função de estado é uma função de variáveis de estado. Então, se F é uma função de estado, a sua derivada, **dΦ**, é uma derivada exata. Assim, pode-se

estabelecer: se **Φ** é uma função de estado, **dΦ** é uma diferencial exata, $\oint d\Phi = 0$ (a

integral cíclica da função de estado é nula), e $\int_1^2 d\Phi = \phi_2 - \phi_1$. Lembrar que, se a

função de estado é **Φ = Φ(x,y)**, isto é, depende das variáveis de estado x e y, a derivada **dΦ** é exata se e somente se:

$$d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

e

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \quad (\text{a chamada Regra de Schwartz})$$

Coefficientes termodinâmicos

Os **coeficientes termodinâmicos** são relações entre propriedades termodinâmicas. Matematicamente falando, são derivadas parciais de uma propriedade em relação a outra. Exemplos:

Coefficiente de dilatação linear (L é comprimento, T é temperatura, p é pressão),

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \cong \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Calor específico isobárico (m é massa, T é temperatura, Q é calor, h é entalpia, p é pressão),

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cong \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$$

Coefficiente de compressibilidade isotérmico (V é volume, T é temperatura, p é pressão),

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cong -\frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta p}$$

Estado termodinâmico

O **estado termodinâmico** é a condição do sistema definida por valores de suas coordenadas termodinâmicas. Um **sistema está em equilíbrio** quando não apresenta tendência, por si mesmo, para mudar de estado. Um estado é dito em **equilíbrio termodinâmico** quando satisfaz as condições de equilíbrio parcial: **equilíbrios mecânico, térmico, químico e eletrostático**. Quando uma ou várias ou todas as propriedades de um sistema variaram, diz-se que houve um **processo**, e que o **estado do sistema** mudou. O **processo** pode ser **cíclico**, se o estado inicial retorna, após uma série de mudanças de estado. Ou pode ser um **processo quase-estático**, quando a variação ocorre através de sucessivos estados de equilíbrio. O processo será dinâmico, quando não cumprir as condições anteriores. E pode ser **reversível**, quando ocorre como um processo quase-estático e é levado novamente ao estado inicial, sem que sistema ou meio circundante apresentem qualquer variação residual. **Processos reais são processos irreversíveis**.

Fase e substância pura

Uma **fase é uma parte homogênea de uma mistura**. Ser homogêneo não significa ser **uniforme**, uma fase homogênea pode ter gradientes de propriedades. Por outro lado, **substância pura** é um material formado por somente um constituinte, o oposto de mistura.

Propriedades termodinâmicas de uma substância pura

As propriedades termodinâmicas mais comuns de uma substância pura são:

Pressão, é uma medida de força por unidade de área, resultado da manifestação média da colisão de um fluido com as paredes do recipiente que o contém;

Temperatura, o conceito subjetivo da sensação de quente ou frio, é a propriedade que regula o processo de transferência de calor em sistemas. Para uma definição rigorosa da temperatura, veja o capítulo sobre temperatura em <http://www.fem.unicamp.br/~instmed>;

Volume específico, o volume por unidade de massa;

Massa específica (ou **densidade**), a massa por unidade de volume;

Energia interna, energia intrínseca à matéria, resultado da movimentação das moléculas e das forças intermoleculares;

Entalpia, é a soma das energias específicas **u** e **pv**, **h = u + pv**, sendo **u** a energia interna específica (por unidade de massa), **p** a pressão e **v** o volume específico;

Entropia, é a função de estado que dá a medida da desordem molecular de uma substância. Veja discussão detalhada, no capítulo sobre temperatura, em <http://www.fem.unicamp.br/~instmed>.

Título

O título, **x**, é a fração mássica de vapor de uma mistura de fases,

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_l} = \frac{m_v}{m_t}$$

onde **m_v** é a massa de vapor e **m_l** é a massa de líquido.

Temperatura de saturação

Temperatura à qual se dá a vaporização de uma substância pura a uma certa pressão (**pressão de saturação**).

Líquido saturado, líquido sub-resfriado (ou comprimido)

O líquido está saturado à pressão e temperatura de saturação. O líquido está sub-resfriado (ou comprimido) quando sua temperatura é inferior à de saturação à pressão existente.

Vapor saturado, vapor super-aquecido

O vapor está saturado à pressão e temperatura de saturação. O vapor está super-aquecido quando sua temperatura é superior à de saturação à pressão existente.

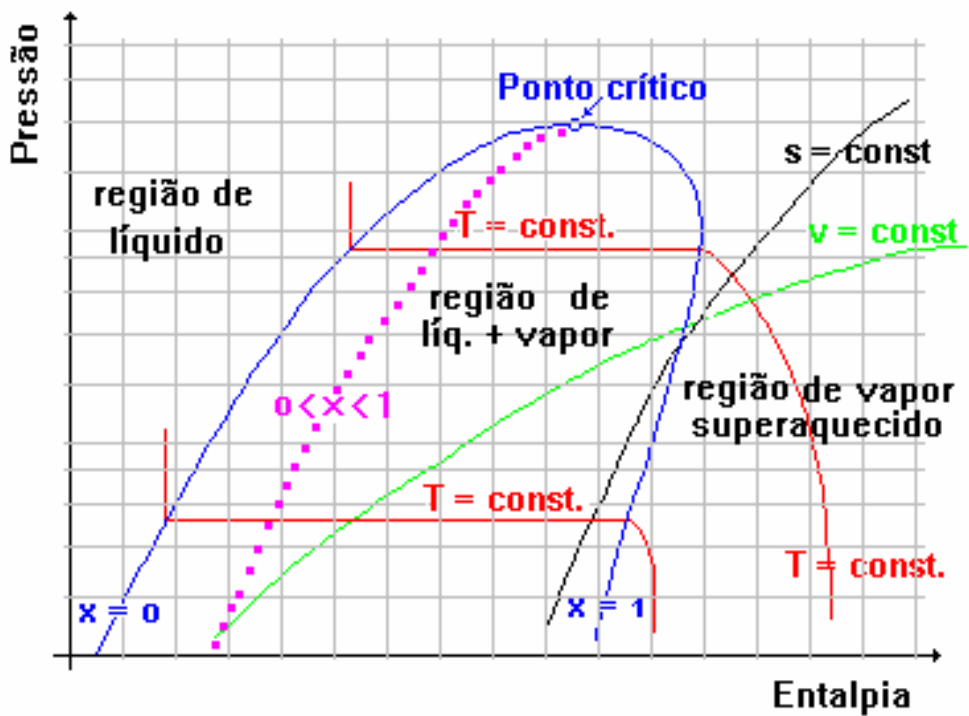
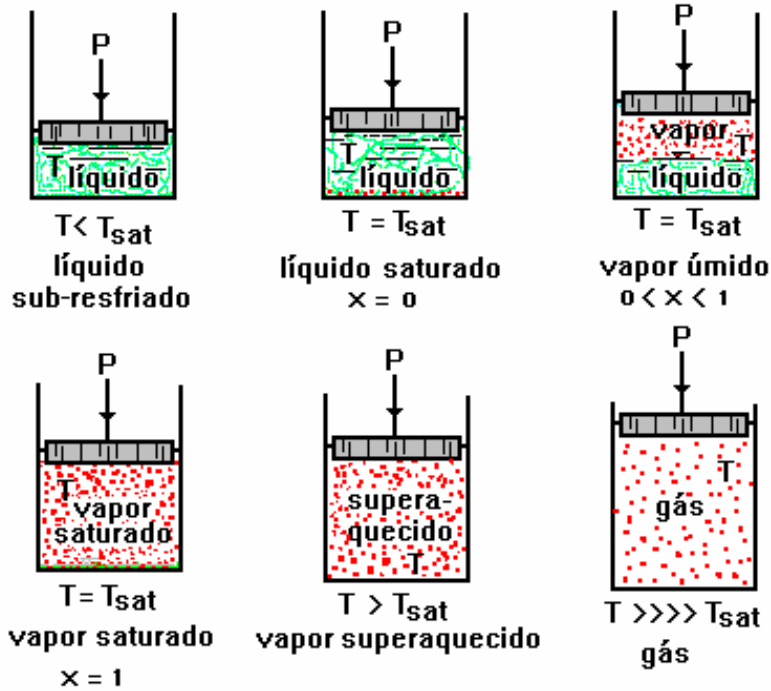


Diagrama de Mollier: $P \times h$, diagrama de fases de substância pura

As Equações Básicas

Iremos utilizar neste curso de EM-672 – Sistemas FluidoTérmicos, as **Equações de Conservação da Massa, da Quantidade de Movimento Linear, da Quantidade de Movimento Angular, a Lei Zero da Termodinâmica, a 1ª Lei da Termodinâmica e a 2ª Lei da Termodinâmica**. A formulação que nos interessa das Equações de Conservação (Massa, Quantidade de Movimento, Linear e Angular, e da Energia - 1ª Lei da Termodinâmica), neste curso introdutório, é a **unidimensional**, o que resulta na formulação integral de cada uma delas. Ademais, as Equações de Conservação serão aplicadas a um **volume de controle fixo** com relação a um referencial inercial, com a característica adicional de ser um **volume de controle não-deformável** (os ciclos frigoríficos, compressores, as bombas, ventiladores, e os sistemas de bombeamento e ventilação são conjuntos de máquinas e dispositivos construídos, na maioria dos casos, com materiais rígidos; ademais, são instalados em locais fixos, e por isso estas simplificações se justificam). A grande maioria das aplicações está associada a **escoamentos permanentes do fluido de trabalho**, isto é, que não variam com o tempo, com o compressor, o ventilador e a bomba e os respectivos sistemas funcionando em regime estável, sem oscilações temporais significativas das características operacionais.

A formulação unidimensional representa uma simplificação do fenômeno real. É a que se aplica no cálculo de sistemas de compressão, bombeamento e ventilação, onde se deseja calcular grandezas ditas "macro": o fluxo de massa no sistema, o fluxo de calor, o trabalho aplicado ou realizado, um certo gradiente de pressão, a distribuição de fluxo entre as ramificações de um sistema complexo, a energia específica dissipada (ou perdas de carga) em dispositivos específicos de um sistema, a variação total de energia entre os limites do sistema, etc. Mas conduz também a bons resultados quando aplicada à análise dos ciclos e ao projeto de bombas e ventiladores, mesmo que o escoamento, nestes casos seja claramente tridimensional. Somente equipamentos de grande porte, e críticos do ponto de vista operacional e de consumo ou geração de energia, são projetados utilizando-se formulações bi ou tri-dimensionais do escoamento. Um exemplo típico são as turbinas hidráulicas: têm projeto individualizado, e as técnicas modernas utilizam modelos matemáticos sofisticados do escoamento (3D) e métodos numéricos para a solução do sistema de equações diferenciais resultantes.

Entretanto, nem todos os volumes de controle serão como os que utilizaremos nesse curso. Em vários dispositivos com os quais a engenharia mecânica lida, o volume de controle é deformável; em outros casos, é conveniente especificar, para facilitar a análise, um volume de controle não-inercial. Para mostrar que várias formas de resolver um mesmo fenômeno ou processo na engenharia depende da aplicação correta das Equações de Conservação a volumes de controle arbitrados pelo analista, após a apresentação das Equações de Conservação e das demais Leis da Termodinâmica, discutiremos a análise de um processo com a Lei da Conservação da Massa utilizando múltiplos volumes de controle e diferentes formulações da Equação citada. É material de aula do Prof. Sonin, do MIT.

Equação de Conservação da Massa

“A taxa de variação temporal da massa no interior do volume de controle é igual ao fluxo líquido de massa através da superfície de controle”.

$$\iiint_{VC(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\vartheta + \iint_{SC(t)} \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA = 0$$

onde ρ é a densidade do fluido, t é o tempo, $d\vartheta$ é o volume infinitesimal, \vec{V} é a velocidade absoluta do fluido, \vec{n} é o vetor unitário normal ao elemento de área dA .

Se o escoamento é **permanente e unidimensional** nas entradas e saídas do V.C., a Eq. de Conservação da massa simplifica-se para

$$\sum_s (\rho_s V_s A_s) - \sum_e (\rho_e V_e A_e) = 0$$

onde **s** e **e** representam, respectivamente, as regiões de saída e entrada do fluido através da superfície de controle.

Ou ainda, se o escoamento é **incompressível e unidimensional**,

$$\sum_s (V_s A_s) - \sum_e (V_e A_e) = 0$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento Linear

“A força resultante sobre o volume de controle é igual à taxa de variação temporal da quantidade de movimento no interior do volume de controle mais o fluxo líquido de quantidade de movimento através da superfície de controle”.

Hip.: V.C. inercial (isto é, um VC fixo ou se deslocando com velocidade constante em relação a sistema inercial de coordenadas).

$$\sum \vec{F} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\iiint_{VC(t)} \vec{V} \rho d\vartheta \right] + \iint_{SC(t)} \vec{V} \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA$$

Se o escoamento é **permanente e unidimensional**,

$$\sum \vec{F} = \sum_s [\vec{V}_s \dot{m}_s] - \sum_e [\vec{V}_e \dot{m}_e]$$

onde \dot{m}_s e \dot{m}_e são os fluxos em massa (ρVA) na saída e entrada do V.C., respectivamente.

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento Angular

“O torque exercido sobre o volume de controle é igual à taxa de variação temporal da quantidade de movimento angular no interior do volume de controle mais o fluxo líquido de quantidade de movimento angular através da superfície de controle”.

Hip.: V.C. inercial

$$\sum (\vec{r} \times \vec{F})_o = \frac{\partial}{\partial t} \left[\iiint_{VC(t)} (\vec{r} \times \vec{V}) \rho d\vartheta \right] + \iint_{SC(t)} (\vec{r} \times \vec{V}) \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA$$

onde r é o vetor distância do vetor velocidade (\vec{V}) ou força (\vec{F}) até o ponto “O”, sobre o qual calcula-se o momento resultante. Assim, o momento resultante sobre o ponto “O” é $:\sum(\vec{r} \times \vec{V})_o$

Se o escoamento é **permanente e unidimensional**,

$$\sum (\vec{r} \times \vec{F})_o = \sum_s [(\vec{r} \times \vec{V})_s \dot{m}_s] - \sum_e [(\vec{r} \times \vec{V})_e \dot{m}_e]$$

onde \dot{m}_s e \dot{m}_e são os fluxos em massa (ρVA) na saída e entrada do V.C., respectivamente.

Equação de Conservação da Energia (1ª Lei da Termodinâmica)

“O calor transferido para o VC na unidade de tempo (potência térmica), menos o trabalho total (soma dos trabalhos mecânico, de escoamento e viscoso) realizado pelo VC na unidade de tempo (potência total), é igual à taxa temporal de variação da energia no interior do VC mais o fluxo líquido de energia através da superfície de controle”.

$$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\iiint_{VC(t)} e \rho d\vartheta \right] + \iint_{SC(t)} e \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA$$

onde

$\frac{dQ}{dt} \equiv \dot{Q}$ é o calor fornecido (positivo) ao volume de controle por unidade de tempo,

$\frac{dW}{dt} \equiv \dot{W}$ é o trabalho realizado pelo V.C. por unidade de tempo (potência total) e

e é a energia específica total, definida como :

$$e = e_{\text{interna}} + e_{\text{cinética}} + e_{\text{potencial}} + e_{\text{outras}}$$

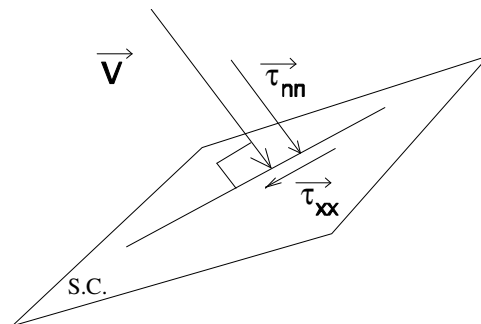
O potência total é a soma da **potência de eixo (também denominada de potência útil)**, com a **potência de escoamento**, isto é, aquela associada ao trabalho de escoamento, e mais a potência dissipada no **trabalho viscoso**. O trabalho útil, como o nome explicita, é aquele que a máquina efetivamente torna disponível, através de um eixo girante, por exemplo. O trabalho de escoamento resulta do escoamento do fluido de trabalho através de um campo de pressão. E o trabalho viscoso resulta da ação das tensões cizalhantes e normais, originadas pela viscosidade do fluido de trabalho. Então,

$$\dot{W} = \dot{W}_{\text{útil}} + \dot{W}_{\text{escoamento}} + \dot{W}_{\text{viscoso}}$$

onde

$$\dot{W}_{\text{escoamento}} = \iint_{SC} p(\vec{V} \cdot \vec{n}) dA \quad e \quad \dot{W}_{\text{viscoso}} = - \iint_{SC} (\vec{\tau} \cdot \vec{V}) dA$$

O cálculo do trabalho viscoso é bastante complicado. As tensões viscosas estão representadas pelo tensor $\vec{\tau}$, e a integral na superfície de *controle* é aplicada ao produto escalar do tensor viscoso com o vetor velocidade do escoamento, $(\vec{\tau} \cdot \vec{V})$. Lembrar que um tensor é a generalização de um escalar (ordem zero), de um vetor (ordem 1), de uma matriz (ordem 2) ou de outros arranjos de ordem mais alta. E que um tensor é uma quantidade que obedece a certas leis de transformação. Lembre-se, também, que a tensão viscosa é constituída da tensão normal, τ_{nn} , e de tensões cizalhantes, τ_{xx} . Para simplificar o cálculo do trabalho viscoso e, conseqüentemente, da potência dissipada no trabalho viscoso (a conhecida *dissipação viscosa*), pode-se utilizar o artifício de selecionar um V.C. apropriado, tal que a superfície de controle seja sempre normal ao vetor velocidade do escoamento, \vec{V} . Desta forma, somente o produto escalar da velocidade com a componente normal do tensor viscoso não se cancela. Ademais, como a componente normal do tensor viscoso é normalmente muito pequena se comparada à pressão termodinâmica do escoamento (no caso dos fluidos de trabalho que nos interessam, ar, água, óleos, soluções aquosas, etc), a integral na superfície de controle do produto escalar $(\vec{\tau}_{nn} \cdot \vec{V})$ é desprezível frente aos outros termos da equação (se comparado ao termo de potência do trabalho de escoamento, por exemplo) e não é considerada nos cálculos, sem qualquer erro apreciável.



Superfície de controle, vetor velocidade e tensões normal e cizalhante.

Utilizando a definição de potência total, a Equação de Cons. da Energia é re-escrita como

$$\dot{Q} - \dot{W}_{\text{útil}} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\iiint_{VC(t)} e \rho d\vartheta \right] + \iint_{SC(t)} (e + pv) \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA$$

onde \mathbf{v} é o volume específico do fluido de trabalho (inverso da densidade, ρ).

Explicitando a energia específica total (considera-se somente as energias interna, cinética e potencial; outras, como a nuclear, a magnética, etc, não têm interesse em nossos casos de aplicação), a Equação de Cons. da Energia torna-se:

$$\dot{Q} - \dot{W}_{\text{útil}} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\iiint_{VC(t)} \left(u + \frac{1}{2} V^2 + g \cdot \Delta e \right) \rho d\vartheta \right] + \iint_{SC(t)} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + \Delta \cdot e_z \right) \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA$$

onde \mathbf{u} representa a energia interna específica, \mathbf{g} é a aceleração da gravidade, $\Delta \mathbf{e}$ é a elevação (a partir de uma referência, para o cálculo da energia potencial) e \mathbf{h} é a entalpia. Observe então que a entalpia contempla o trabalho viscoso, $\mathbf{h} = \mathbf{u} + \mathbf{p}\mathbf{v}$.

Para o caso de um escoamento permanente e unidimensional, esta equação se simplifica para:

$$\dot{Q} - \dot{W}_{\text{útil}} = \sum_s \left(h + \frac{1}{2} V^2 + g \cdot \Delta e \right) \dot{m}_s - \sum_e \left(h + \frac{1}{2} V^2 + g \cdot \Delta e \right) \dot{m}_e$$

sendo \dot{m}_s e \dot{m}_e os fluxos em massa (ρVA) na saída e entrada do V.C., respectivamente.

Lei Zero da Termodinâmica

A Lei Zero da Termodinâmica trata do equilíbrio térmico entre **sistemas** (na Termodinâmica também chamados de **sistemas fechados**, isto é, uma **quantidade definida, fixa, de matéria**):

“Se dois sistemas A e B estão em equilíbrio térmico, e se um terceiro sistema C está em equilíbrio térmico com B, então A e C estão em equilíbrio térmico”.

É o que se denomina de relação transitiva na matemática: A está relacionado com B; B está relacionado com C; então A está relacionado com C. Note que esta é uma observação empírica: se A, B e C estão em equilíbrio térmico, então há uma relação transitiva entre eles, e há propriedade comum entre eles. E esta propriedade é chamada de temperatura. Assim, **a Lei Zero da Termodinâmica estabelece a definição termodinâmica de temperatura: a propriedade comum a sistemas térmicos em equilíbrio**. Mas como, seres humanos, percebemos a temperatura? É, naturalmente, um conceito intuitivo, na medida em que está associado a um sentido humano. Assim, para nós, a temperatura revela a noção comum do que é quente ou frio. O material ou substância que está à temperatura superior é dito o “material quente”, o mais quente, etc. No nível macroscópico, a temperatura está associada ao movimento aleatório dos átomos da substância que compõem o sistema. Quanto mais quente o sistema, maior é a frequência de vibração dos átomos. A temperatura é uma *propriedade intensiva* de um sistema, assim dita por não depender da massa do sistema (a *propriedade extensiva* do sistema é aquela que depende da massa).

A temperatura é a propriedade que governa o processo de transferência de calor (energia térmica) para e de um sistema. Assim, vemos, dois sistemas estão em equilíbrio térmico quando suas temperaturas são iguais, isto é, calor não flui entre eles. Havendo uma diferença de temperatura, o calor fluirá do sistema mais quente para o mais frio, até que se restabeleça o equilíbrio térmico, por meio dos processos de transferência de calor: condução e/ou convecção e/ou radiação. Assim, a temperatura está relacionada com a quantidade de energia térmica de um sistema. Quando mais se adiciona calor a um sistema, mais sobe sua temperatura; de forma similar, uma diminuição da temperatura de um sistema implica em que ele está perdendo energia térmica. Note, entretanto, que parecendo simples, estamos lidando, realmente, com um problema muito complexo. Quando colocamos em contato dois sistemas em desequilíbrio térmico, é necessário decorrer um intervalo de tempo até que atinjam o equilíbrio térmico. Quanto tempo? A medição da temperatura de ambos vai determinar. Mas, é possível medir a temperatura de ambos com precisão tal que se possa afirmar que, após um certo intervalo de tempo, os sistemas estão em equilíbrio térmico? Quanto mais próximas as temperaturas dos dois sistemas, menor será o fluxo de calor entre eles: as temperaturas então tenderão assintoticamente ao equilíbrio, que só será atingido no tempo infinito. Isto é, só no limite, tempo infinito, as temperaturas serão iguais, cessará o fluxo de calor, etc. Como resolver a questão?

Visto então que, efetivamente, não se pode estabelecer o equilíbrio térmico entre sistemas para inferir a temperatura (propriedade comum a ambos) ou, é pouco prático esperar um tempo longo para que a temperatura de sistemas valores tão próximos para que sejam

considerados em equilíbrio térmico, é necessário estabelecer escalas de temperatura baseadas nas propriedades de alguns sistemas de referência (ou substâncias). Assim nasceu a Escala Prática de Temperatura: propriedades de substâncias ou sistemas de referência definem, estabelecem, indiretamente, a temperatura. Por exemplo, a temperatura do ponto triplo da água; ou ainda, a temperatura pode ser obtida, indiretamente, através da medição da pressão de um sistema de referência. O sistema, neste caso, seria uma quantidade fixa de um gás ideal (perfeito). Sabe-se que a Lei do Gás Perfeito estabelece uma relação entre pressão, volume e temperatura do gás:

$$p v = m R T$$

sendo T a temperatura, m o número de moles do gás, R a constante do gás, p a pressão e v o volume. A Equação do Gás Perfeito determina que, para um volume fixo de gás, a pressão aumenta com a temperatura. A pressão nada mais é que uma medida da força exercida pelo gás sobre as paredes do recipiente que o contém, e está associada à energia térmica deste sistema. Assim, um aumento de temperatura implica em um aumento da pressão e, conseqüentemente, da energia térmica do sistema. Como resultado, pode-se definir uma escala de temperatura baseada na relação existente entre a pressão e o volume de um certo gás. O instrumento que realiza esta medida não é lá assim tão *prático*, mas é preciso o suficiente para que outros instrumentos possam ser aferidos e calibrados tendo-o como referência.

2ª Lei da Termodinâmica

A 2ª Lei da Termodinâmica estabelece o conceito de entropia. A entropia, em poucas palavras, mede a desordem de um sistema. Diz-se que, à medida em que dissipa-se energia de forma irreversível, aumenta-se a entropia do Universo, e então sua desordem. A Termodinâmica, especialmente sua Segunda Lei, vai mostrar isso:

“Qualquer processo implicará ou em nenhuma mudança da entropia do universo ou no aumento da entropia do universo”.

Como todos os processos naturais são irreversíveis, o que sempre resulta é o aumento da desordem do universo. Processos idealizados, reversíveis, mantêm a entropia do universo constante.

O Demônio de Maxwell (o físico James C. Maxwell) é uma besta imaginária que o cientista criou para contradizer a Segunda Lei da Termodinâmica. A besta é a criatura que operacionaliza o processo de separação de moléculas em um recipiente. Considere um recipiente cheio de gás. Este recipiente tem uma divisória interna que está, inicialmente, aberta há um longo tempo. Assim, é muito grande a probabilidade de que ambas as partições do recipiente tenham a mesma quantidade de moléculas. O gás está a uma certa temperatura e, conseqüentemente, há uma certa velocidade média das moléculas que está correlacionada com ela. Há moléculas com velocidade acima da média, e moléculas com velocidade abaixo da média. Em certo momento a besta de Maxwell se posiciona junto à divisória, que tem uma porta bem leve, de acionamento muito fácil. Ela é esperta o suficiente para fechar a divisória e só abri-la quando uma molécula mais rápida, vinda do lado esquerdo, possa passar para o direito. E também quando uma molécula mais lenta, no lado direito, possa passar para o esquerdo. Assim, depois de um longo tempo a besta separou as moléculas que têm velocidade superior à média para o lado direito do recipiente, e as moléculas que têm velocidade abaixo da média, para o lado esquerdo do recipiente. *Bingo! O lado direito está mais quente que o esquerdo!* E a besta, que parece não ser tão besta assim, pode usar os recipientes como fonte e sorvedouro de calor de uma máquina térmica e gerar trabalho. Depois repete a operação e gera mais trabalho, a mesma quantidade de trabalho. E depois e depois e depois. *Está criado o moto perpétuo de segunda espécie (isto é, uma máquina na qual a energia nunca se dissipa em calor não aproveitável), que viola a Segunda Lei da Termodinâmica!*

Seja você a Besta de Maxwell *on-line* em

<http://cougar.slvhs.slv.k12.ca.us/~pboomer/physicslectures/maxwell.html>

Neste ponto em que já se estabeleceu que a temperatura controla o fluxo de calor entre dois sistemas e que sabe-se que o universo tende sempre a aumentar sua desordem (a menos que uma Besta manipule processos inteligentemente), é hora de apresentar o arcabouço teórico da Segunda Lei da Termodinâmica, isto é, estabelecer a relação entre entropia e

temperatura. Antes, porém um comentário sobre dois processos, a força bruta usada inteligentemente, como fez nossa Besta aí de cima, e a inteligência com uma pitada de força bruta. Lá pelos anos 30 do século passado o grande físico Niels Bohr, angustiado com a então falta de explicação lógica para mostrar a existência de uma partícula elementar, propôs que a 1ª Lei da Termodinâmica (a da Conservação da Energia, recém vista) não se aplicava ao mundo atômico. Aplica-se, pelo menos até agora.

Mas vamos voltar à relação entre entropia e temperatura Ela é obtida partindo-se da relação existente entre calor, trabalho e temperatura, resultante da aplicação da 1ª Lei da Termodinâmica a um processo cíclico (não é necessário que o ciclo se repita muitas vezes, basta que o processo possa retornar uma vez ao seu estado inicial) e da definição da eficiência de Carnot.

Uma máquina térmica é um mecanismo que converte calor em energia mecânica. Se uma máquina térmica opera em um ciclo reversível, o trabalho realizado é a diferença entre o calor transferido para o sistema e o calor rejeitado pelo sistema, ($Q_q - Q_f$), o sub-índice q indicando a quantidade de calor transferida de um reservatório quente, e f indicando a quantidade de calor transferida para um reservatório frio (se o processo é reversível, seu estado final é igual ao inicial e a variação da energia interna é nula). A eficiência de uma máquina térmica reversível que opera segundo o ciclo de Carnot é a diferença ($Q_q - Q_f$) dividida pelo calor transferido:

$$\eta = \frac{W}{Q_q} = \frac{Q_q - Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q}$$

onde W é o trabalho realizado. Assim, a eficiência de Carnot, η depende somente da razão Q_f/Q_q . Por outro lado, esta razão é uma função das temperaturas do reservatório quente e do reservatório frio,

$$\frac{Q_f}{Q_q} = f(T_q, T_f)$$

O teorema de Carnot estabelece que todas as máquinas térmicas reversíveis operando entre os mesmos reservatórios térmicos são igualmente eficientes. Assim, uma máquina Carnot que opera entre dois reservatórios térmicos T_1 e T_3 , terá a mesma eficiência que uma outra máquina térmica que opera com ciclos conjugados, isto é, um deles entre T_1 e T_2 e o outro entre T_2 e T_3 . A eficiência desta máquina operando entre os reservatórios T_1 e T_3 será

$$\eta_{13} = 1 - \left(\frac{Q_f}{Q_q} \right)_{13}$$

e das máquinas que operam entre T_1 e T_2 , e T_2 e T_3 ,

$$\eta_{12} = 1 - \frac{(Q_f)_{12}}{(Q_q)_{12}} \quad \eta_{23} = 1 - \frac{(Q_f)_{23}}{(Q_q)_{23}}$$

Assim,

$$\frac{(Q_f)_{12}}{(Q_q)_{12}} = f(T_1, T_2) \quad \text{e} \quad \frac{(Q_f)_{23}}{(Q_q)_{23}} = f(T_2, T_3)$$

Multiplicando as duas equações acima,

$$\frac{(Q_f)_{12}}{(Q_q)_{12}} \frac{(Q_f)_{23}}{(Q_q)_{23}} = f(T_1, T_2) f(T_2, T_3)$$

Será sempre possível escolher uma máquina tal que $(Q_f)_{23} = (Q_q)_{12}$. Assim,

$$\frac{(Q_f)_{12}}{(Q_q)_{12}} \frac{(Q_f)_{23}}{(Q_q)_{23}} = \frac{(Q_f)_{12}}{(Q_q)_{23}} = f(T_1, T_2) f(T_2, T_3) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)} \frac{g(T_2)}{g(T_3)} = \frac{g(T_1)}{g(T_3)} = \frac{(Q_f)_{13}}{(Q_q)_{13}}$$

Logo, as eficiências serão iguais somente se

$$\frac{(Q_f)_{13}}{(Q_q)_{13}} = \frac{(Q_f)_{12}}{(Q_q)_{12}} \frac{(Q_f)_{23}}{(Q_q)_{23}}$$

$$\frac{Q_f}{Q_q} = \frac{T_f}{T_q}$$

Na equação da eficiência, se a razão dos calores trocados é substituída pela razão das temperaturas,

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{T_f}{T_q}$$

Observe então que se a temperatura T_f for igual a 0°K , a eficiência da máquina térmica que opera em um ciclo reversível será 100%. Se a temperatura for menor que 0°K , a eficiência será maior que 100%, o que viola a 1ª Lei da Termodinâmica. Conseqüentemente, a temperatura de 0°K é a menor temperatura possível. Isto é, esta conclusão confirma que o arcabouço teórico até então utilizado (a 2ª Lei da Termodinâmica) é **robusto** para ser utilizado na definição de temperatura.

Continuando, a equação acima pode ser escrita também como

$$\frac{Q_q}{T_q} - \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

Esta relação entre calor e temperatura indica a existência de uma função de estado, S (note que o processo é cíclico, e então a variação de qualquer propriedade de estado é nula, sugerindo que Q/T seja uma propriedade do sistema, uma função de estado), que é definida como

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

onde $_{\text{rev}}$ representa uma troca de calor em um processo reversível. Assim, a variação desta função S em um ciclo é nula, requisito válido para qualquer função de estado, e ela é chamada de **entropia do sistema**.

Para qualquer parte do ciclo da máquina térmica ela pode ser generalizada como

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

No ciclo reversível, ela se torna o teorema de Clausius,

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Em qualquer processo real, a eficiência é menor que a do ciclo de Carnot. Isto pode representar menos calor fornecido ao sistema, ou mais calor rejeitado pelo sistema. Em ambos os casos, verifica-se a desigualdade de Clausius, isto é, em processos reais:

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

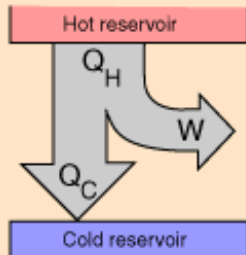
A equação pode ser re-arranjada para se obter a temperatura em função da entropia e do calor trocado, isto é, uma nova definição de temperatura, agora de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica:

$$T = \frac{dQ_{\text{rev}}}{dS}$$

Para um sistema no qual a entropia pode ser uma função da energia, a recíproca da temperatura é igual à taxa de incremento da entropia com a energia:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

Representações do ciclo de Carnot e de sua eficiência estão mostradas na figura seguinte:



Clausius' inequality applies to any real engine cycle

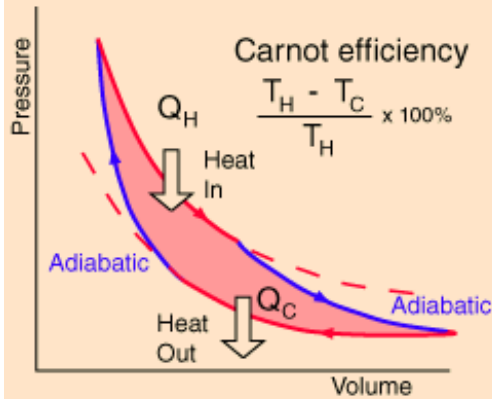
Efficiency

$$\frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H}$$
 maximum for Carnot cycle

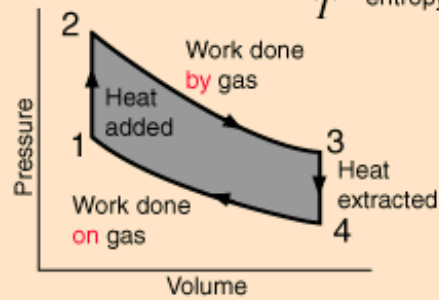
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Heat entering the system at any point in the cycle.

Temperature at the point of heat entry.



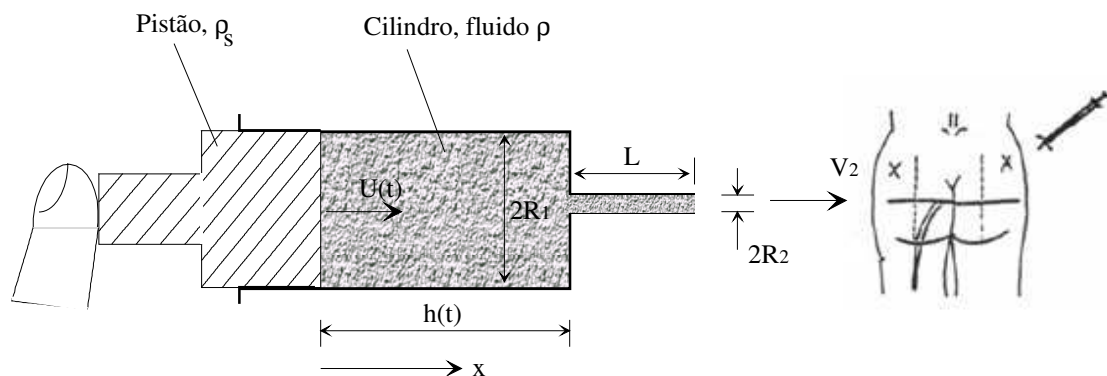
$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ Change in entropy}$$



Seis Diferentes Formas de Usar a Equação de Conservação da Massa (ou seis trajetórias diferentes para o mesmo destino, ou ainda, seis maneiras diferentes de se tomar uma injeção)

Dentre as Equações de Conservação, a da Massa é a de mais simples solução: relaciona somente duas propriedades, a densidade e a velocidade, no volume de controle, o V.C., e ao longo da área que delimita o volume de, a chamada superfície de controle, S.C. Ademais, é uma equação escalar. Entretanto, mesmo uma equação tão simples pode ser aplicada de diferentes formas para resolver um único problema. Esta formas, vamos ver na sequência, depende de como escrevemos a equação, e de como especificamos o volume de controle usado na abordagem. Este texto é, na realidade, uma adaptação de material de aula do Prof. Anin A Sonin, do MIT, denominado “*On choosing and using control volumes: six ways of applying the integral mass conservation theorem to a simple problem*”. Como ele afirma, “*este exercício ilustra algumas poucas abordagens dos processos de pensamento que são utilizados na análise de volume de controle.*”

Considere a clássica figura da mecânica, o cilindro e o pistão. O dispositivo pode representar, por exemplo, uma seringa hipodérmica (na próxima vez que estiver tomando uma injeção, pense que há, pelo menos, seis formas de se tomar uma injeção, o que será mostrado a seguir!). Seja então o conjunto cilindro-pistão mostrado na figura seguinte:



O pistão de raio R_1 é empurrado contra o líquido com velocidade $U(t)$. O cilindro que contém o fluido tem o mesmo raio. Assim, todo o líquido é deslocado para a saída do cilindro onde está conectada a agulha, que tem raio interno R_2 e comprimento L . O pistão, o cilindro e a agulha são feitos do mesmo material, que tem densidade ρ_s . O líquido pode ser considerado incompressível, e sua densidade é ρ . A questão colocada é a seguinte: dadas as dimensões, propriedades e variáveis acima, qual é a velocidade $V_2(t)$ do líquido na saída da agulha?

A primeira observação: para resolver o problema basta utilizar a Equação de Conservação da Massa. A segunda: na sua forma integral. Vamos então escrever a EQM, que vimos acima, como :

Equação A

$$\iiint_{VC(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\mathcal{V} + \iint_{SC(t)} \rho (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA = 0$$

E a definição das variáveis, novamente: ρ é a densidade do fluido (constante, na nossa injeção), t é o tempo, $d\mathcal{V}$ é um volume infinitesimal do VC, \vec{V} é a **velocidade absoluta do fluido**, \vec{n} é o vetor unitário normal ao elemento infinitesimal de área dA , parte da SC. Note que esta forma da equação pode ser aplicada, desde que as premissas básicas utilizadas para formulá-la sejam atendidas: **volume de controle (V.C.) fixo (com relação a um referencial inercial) e não-deformável (superfície de controle - S.C.- não se deforma, isto é, não se altera com o tempo)**. Esta, então, é a nossa, desde que escolhamos um volume de controle coerente com as premissas.

Volume de Controle 1: Seja então um VC fixo e não-deformável, que contém o fluido no interior do cilindro e da agulha, em um certo instante t (como mostra a figura, a imagem do líquido no interior do conjunto cilindro-agulha). O VC existe somente no instante t , como um instantâneo (uma foto), exatamente no momento em que o pistão está prestes a atingi-lo na face à esquerda. A aplicação da forma A da ECM produz:

$$0 + \int_R \rho V_2 (2\pi R_2 dR) - \int_R \rho U(t) (2\pi R_1 dR) = 0$$

$$\vec{V}_2 = U(t) \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}^2$$

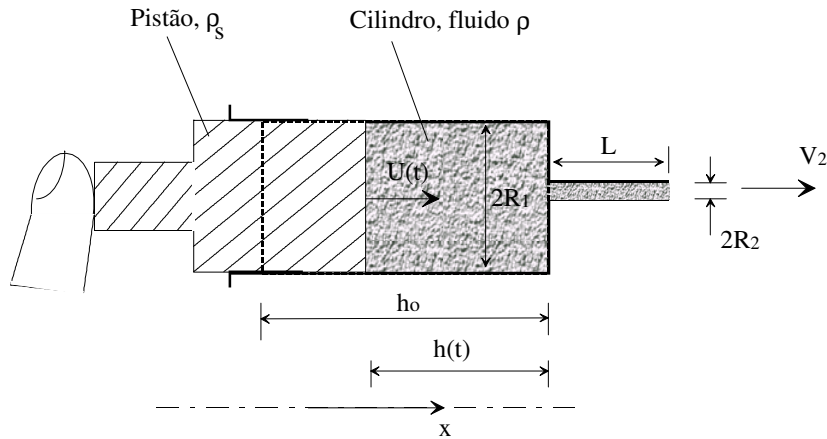
Note que a taxa de variação temporal da massa no interior do VC é nula, pois a densidade do líquido é constante.

Volume de Controle 2: Seja agora o mesmo VC do exercício anterior, com a seguinte modificação: a face à esquerda, na fronteira com o pistão está se deformando com a velocidade $U(t)$ como mostra a figura, e ela é impermeável. Novamente, a taxa de variação temporal da massa no interior do VC é nula, pois o líquido é incompressível. A aplicação da forma A da ECM produz, uma vez mais:

$$0 + \int_R \rho V_2 (2\pi R_2 dR) - \int_R \rho U(t) (2\pi R_1 dR) = 0$$

$$\vec{V}_2 = U(t) \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}^2$$

Volume de Controle 3: Seja agora um VC com superfície não-deformável mas permeável, de forma que o pistão nele penetra. O VC tem altura h_0 , veja a figura:



Note que a derivada parcial temporal da densidade no interior do volume de controle é nula no seio do líquido, também no sólido, mas não é nula na interface sólido-líquido (é o que se denomina de um ponto singular):

$$\begin{array}{lll}
 z < h_0 - Ut & \rho = \rho & \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \\
 z > h_0 - Ut & \rho = \rho_s & \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \\
 z = h_0 - Ut & & \frac{\partial \rho}{\partial t} \rightarrow \infty
 \end{array}$$

Observe então que a existência da singularidade torna difícil avaliar a integral volumétrica da derivada parcial da densidade. É possível fazer isso usando o conceito de função delta de Dirac, como é feito quando estuda-se processos que envolvem interfaces, como a de uma bolha de gás, ou emulsões (líquido disperso em líquido), por exemplo. Entretanto, passaríamos umas três aulas só para mostrar esta integração, deduzindo a forma da Equação de Leibnitz para funções descontínuas, etc, etc (deixemos para outros cursos). A saída, agora, é buscar outras formas de solução para este mesmo VC. Como fazer isso? Recorrendo a outra formulação da ECM, a forma B da ECM.

Note que a integral volumétrica da derivada parcial da densidade na forma A da ECM pode ser escrita como:

$$\iiint_{VC(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\vartheta = \frac{d}{dt} \iiint_{VC(t)} \rho d\vartheta - \iint_{SC(t)} \rho (\vec{V}_s \cdot \vec{n}) dA$$

onde V_s é a velocidade da superfície de controle. Assim, podemos escrever a forma B da ECM:

$$\text{Equação B} \quad \frac{d}{dt} \iiint_{VC(t)} \rho d\vartheta + \iint_{SC(t)} \rho (\vec{V}_r \cdot \vec{n}) dA = 0$$

Onde V_r é a velocidade relativa do fluido (relativa à superfície de controle): $V_r = V - V_s$.

Considere novamente o volume de controle 3.

Volume de Controle 3: Seja novamente o VC com superfície não-deformável, de forma que o pistão nele penetra. O VC tem altura original h_0 . A forma B da ECM produz:

$$\frac{d}{dt} [\rho \pi R_1^2 h + \rho \pi R_2^2 L + \rho_s \pi R_1^2 (h_0 - h)] + [\rho V_2 \pi R_2^2 - \rho_s U \pi R_1^2] = 0$$

Observando que $\frac{dh}{dt} = -U(t)$, a equação acima se reduz para o mesmo resultado anterior, com era esperado:

$$\vec{V}_2 = U(t) \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}^2$$

Volume de Controle 2: Vamos usar agora o VC 2 (a face à esquerda, na fronteira com o pistão, é impermeável e está se deformando com a velocidade $U(t)$) e a forma B da ECM, para ver que bicho que vai dar. A aplicação resulta em:

$$\frac{d}{dt} [\rho \pi R_1^2 h(t) + \rho \pi R_2^2 L] + \rho V_2 \pi R_2^2 = 0$$

Observe que, como o VC varia à medida em que o pistão avança, a taxa de variação temporal da massa em seu interior não é nula, primeiro termo à esquerda do sinal de igualdade. Não há fluxo de massa para dentro do VC, somente fluxo de massa para fora.

Recorrendo à derivada temporal de h , $\frac{dh}{dt} = -U(t)$, chega-se a (uma vez mais, a mesma coisa!!!):

$$\vec{V}_2 = U(t) \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}^2$$

E agora vamos ao VC 1 e forma B da ECM.

Volume de Controle 1: VC fixo e não-deformável, primeira figura. A taxa de variação temporal da massa no interior do VC é nula, pois o líquido é incompressível e o VC tem um volume fixo. Logo,

$$\left[\rho V_{r2} \pi R_2^2 - \rho_s V_{r1} \pi R_1^2 \right] = 0$$

Mas, $V_{r2} = V_2(t)$ e $V_{r1} = U(t)$, e

$$\vec{V}_2 = U(t) \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2$$

Enfim, seis formas diferentes de aplicação da ECM ao mesmo processo ou, *seis formas diferentes de tomar uma injeção. Infelizmente, a forma muda, mas a dor é a mesma.*