

1. CAPÍTULO I – COMENTÁRIOS PRELIMINARES

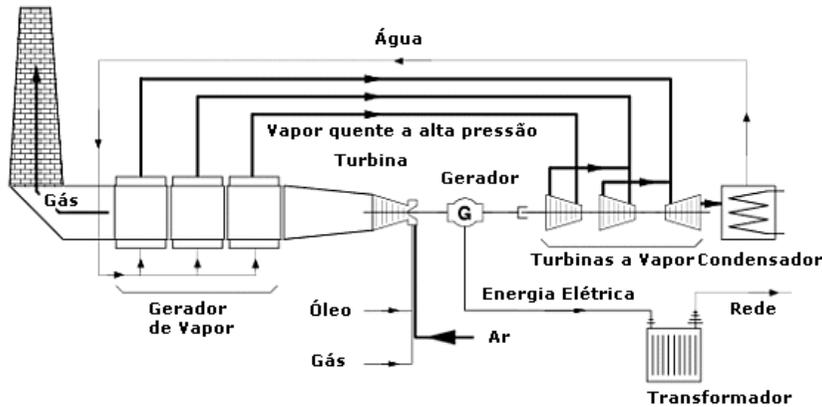


Fig. 1-1 – Desenho esquemático de uma Central Termoelétrica

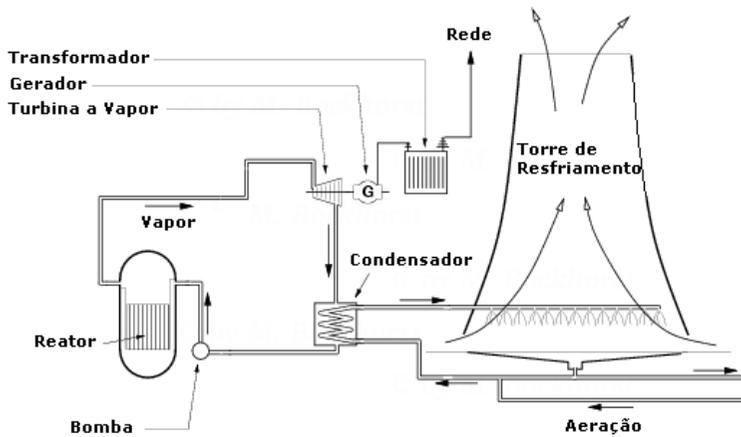


Fig. 1-2 – Desenho esquemático de uma Usina Nuclear

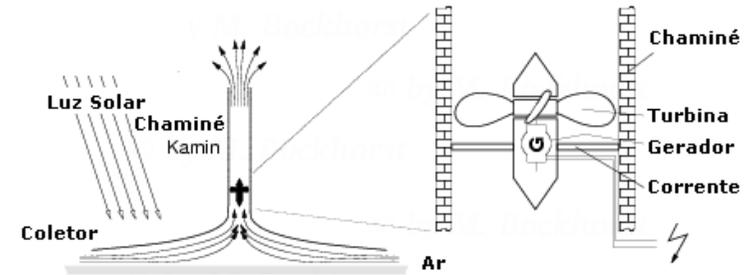


Fig. 1-3 – Desenho esquemático de uma Chaminé Solar.

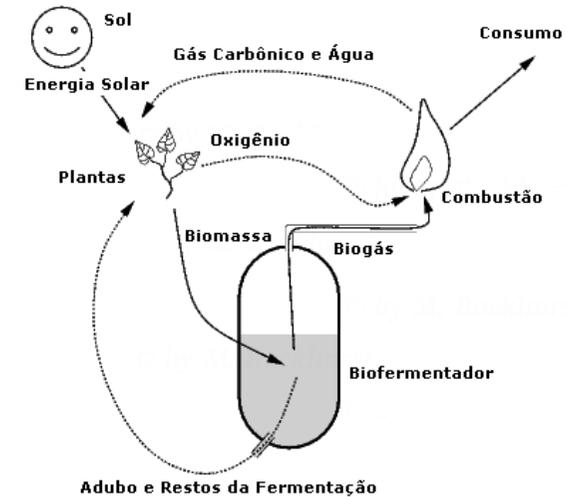


Fig. 1-4 – Desenho esquemático de um Sistema que utiliza Biomassa.

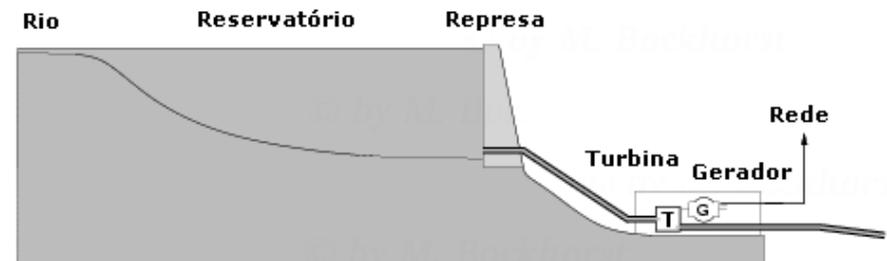


Fig. 1-5 – Desenho esquemático de uma hdelétrica.

2. CAPÍTULO II – CONCEITOS E DEFINIÇÕES

Etimologia: THEME - CALOR; DYNAMIS - FORÇA

Para a Engenharia: interesse em estudar sistemas e suas interações energéticas (calor e trabalho) com a vizinhança.

2.1. Sistema Termodinâmico / Volume de Controle

- **Sistema termodinâmico:** o termo sistema usado pela termodinâmica se refere a uma quantidade definida de matéria envolvida por uma superfície fechada impermeável ao fluxo de matéria
- **Vizinhança:** tudo que se encontra fora das fronteiras do sistema
- **Fronteiras (fixa/móvel):** superfície impermeável que envolve o sistema
- **Sistema Isolado:** não permite que calor (energia) ou trabalho sejam transferidos pelas fronteiras do sistema
- **Sistema Fechado:** permite somente que energia seja transferida pelas fronteiras do sistema
- **Volume de Controle (V.C.):** permite o fluxo de massa através de suas fronteiras, ou seja, fluxo de matéria e energia

Volume de Controle (fluxo de massa) \neq Sistema (massa fixa)

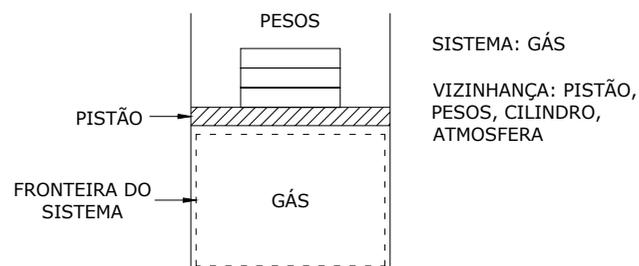


Fig. 2-1 – Exemplo de um sistema

2.2. Pontos de Vista Macroscópico e Microscópico

- **Microscópico:** efeitos discretos: alta complexidade \rightarrow exatidão (por exemplo: 6×10^{20} equações para solucionar a posição de átomos num cubo de 25 mm)
- **Macroscópico:** efeitos globais ou médios: baixa complexidade \rightarrow boa precisão

- **Meio contínuo:** (*no inglês: bulk*) uma substância é tratada como contínua, ou seja, o comportamento de cada molécula em separado é considerado como desprezível

2.3. Estado e Propriedade de uma Substância

O estado de um sistema é identificado por meio de grandezas que podem ser observadas quantitativamente tais como volume, temperatura, densidade, etc. Essas grandezas são denominadas propriedades.

- **Fases:** sólida \leftrightarrow líquida \leftrightarrow gasosa
- **Estado:** é descrito por pelo menos uma fase. É determinado pelas propriedades termodinâmicas macroscópicas: por exemplo, temperatura, pressão e massa específica
- **Propriedades extensivas:** são dependentes da massa da substância: m, v, e, u, h, s .
- **Propriedades intensivas:** são independentes da massa da substância: V, T, P, E, U, H, S .
- **Meio contínuo:** a propriedade da substância é válida para todo o sistema considerado.
- **Equilíbrio térmico:** a temperatura do sistema é a mesma em todo o sistema e vizinhanças ($T \neq f(x, y, z)$)
- **Equilíbrio químico:** a composição química do sistema permanece inalterada
- **Equilíbrio termodinâmico:** quando um sistema não está sujeito a interações com a vizinhança e mudanças internas não ocorrem.
- **Equilíbrio mecânico:** quando não há nenhum desequilíbrio de forças dentro do sistema e a força interna exercida sobre as fronteiras é balanceada por forças externas ($P \neq f(t)$)

2.4. Processos e ciclos

- **Mudança de estado:** alteração de pelo menos uma propriedade do sistema
- **Ciclo:** Processos em que os estados iniciais e finais são idênticos
- **Processo:** sucessão de mudanças de estado

O estado de um sistema real só pode ser determinado quando ele se encontra em equilíbrio.

Como descrever o estado de um sistema durante um processo?

Processo ideal ou quase-estático:
equilíbrio termodinâmico é infinitesimal, ou seja, todos os estados pelos quais o sistema passa podem ser considerados como estados de equilíbrio

- **Processo isotérmico:** processo a temperatura constante
- **Processo isobárico:** processo a pressão constante
- **Processo isovolumétrico:** processo a volume constante
- **Processo adiabático:** processo em que calor não atravessa as fronteiras do sistema
- **Processo reversível:** o estado inicial do sistema envolvido pode ser restaurado sem efeitos mensuráveis no sistema e na sua vizinhança (processo ideal)
- **Processo irreversível:** o estado inicial do sistema envolvido não pode ser restaurado sem efeitos mensuráveis no sistema e na sua vizinhança (processo real)

2.5. Unidades de Massa, Comprimento e Força

- **Massa:** m [Kg] ou [kmol]
- **Comprimento:** [m]
- **Tempo:** t [s]
- **Força:** F [N] = [kg·m/s²] (2ª Lei de Newton: $F \propto ma$)

2.6. Energia

Pode ser definida como a capacidade de produzir um efeito. Ex. Energia potencial intermolecular, energia cinética molecular, energia intermolecular.

2.7. Massa Específica e Volume Específico

Massa específica: $\rho = \lim_{v \rightarrow v'} \left(\frac{m}{V} \right)$ [kg/m³]

Volume específico: $v = \frac{1}{\rho}$ [m³/kg]

Volume específico em fração molar: $\bar{v} = Mv$ [m³/kmol]

Massa molecular da substância: M [kg/kmol]

2.8. Pressão

Componente normal da força dividida pela área

$$p = \lim_{\delta A \rightarrow \delta A'} \frac{\delta F_n}{\delta A} \quad [\text{Pa}] \text{ ou } [\text{atm}], [\text{bar}], [\text{psi}=\text{lbf/in}^2]$$

$$p_{atm} A + mg = p_{atm} A + \rho ALg \quad \Delta p = p - p_{atm} = \rho Lg$$

L → altura da coluna de fluido [m]

g → aceleração da gravidade [m/s²]

manômetro: mede a pressão relativa → diferença entre a pressão no recipiente e a pressão atmosférica

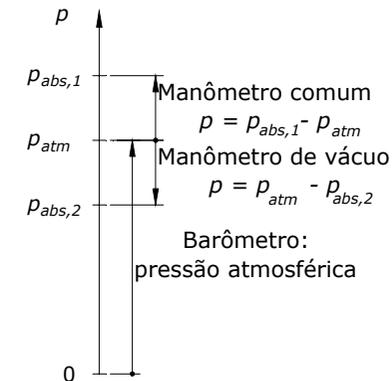


Fig. 2-2 – Relações entre as medidas de pressão.

2.9. Igualdade de Temperatura

Propriedade de difícil definição.

Igualdade de temperatura → quando dois corpos colocados em contato não apresentam alterações em qualquer propriedade mensurável.

2.10. Lei Zero da Termodinâmica

Quando dois corpos apresentam a mesma temperatura de um terceiro corpo, há igualdade de temperatura entre eles.

2.11. Escalas de Temperatura

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

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

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

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

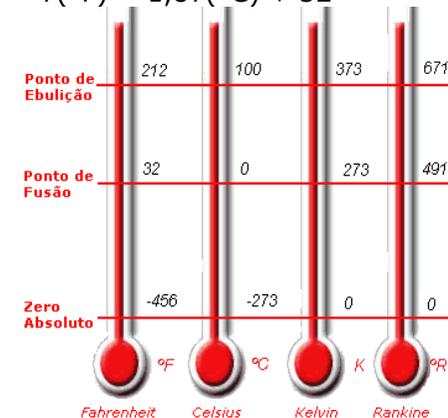


Fig. 2-3 – Escalas de Temperatura.

3. CAPÍTULO III – PROPRIEDADES DE UMA SUBSTÂNCIA PURA

O conhecimento do comportamento das substâncias através de suas propriedades é fundamental na análise de processos e sistemas termodinâmicos.

3.1. A Substância Pura

- **Definição:** substância pura é aquela que apresenta composição química invariável e homogênea.
- **Características:** pode ser encontrada em várias fases sem alteração da composição química. Ex.: Água (ar não é substância pura, mas pode ser assim considerado)
- **Sistema compressível simples:** consiste de um sistema constituído por uma substância compressível simples. (substância compressível: apresenta mudanças significativas na densidade quando a pressão varia)

3.2. Equilíbrio de Fases Vapor-Líquido-Sólida de uma Substância Pura

As figuras abaixo apresentam diagramas esquemáticos das relações entre p , v e T para uma substância pura. Elas mostram que uma substância pura pode existir somente na fase de vapor, líquido ou sólido em determinadas faixas de temperatura, pressão e volume específico. Para esses diagramas pode-se concluir que:

- O **ponto crítico** é o ponto além do qual não existe calor latente de vaporização e nenhuma outra característica relacionada como a mudança de fase. Ponto de inflexão (inclinação nula) na curva de pressão; não há um processo de vaporização a temperatura constante (exemplo: temperatura e pressão críticas da água: 374,14 K e 22,09 kPa)
- Pressão, temperatura e volume específico no ponto crítico são propriedades conhecidas como **pressão crítica** p_c , **temperatura crítica** T_c e **volume específico crítico** v_c .
- Na região de líquido-vapor, o vapor de uma mistura em equilíbrio é chamado vapor saturado e o líquido, líquido saturado. Portanto: **Líquido saturado:** estado em que uma substância pura se encontra na fase líquida a temperatura e pressão de saturação; **Vapor saturado:** estado em que uma substância pura existe como vapor na temperatura de saturação.
- **Pressão de saturação:** pressão na qual ocorre a vaporização de uma substância pura a uma dada temperatura
- **Temperatura de saturação:** temperatura na qual ocorre a vaporização de uma substância pura a uma dada pressão

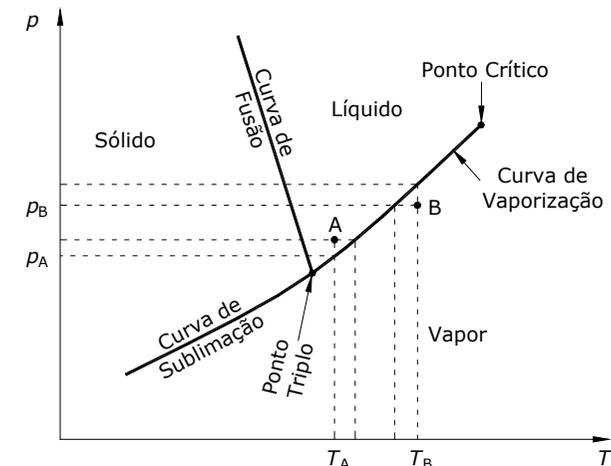


Fig. 3-1 – Diagrama p - T para uma substância que se expande na solidificação.

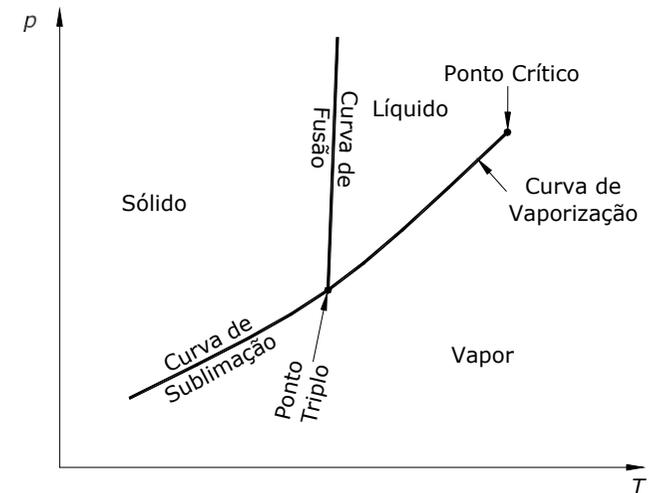


Fig. 3-2 – Diagrama p - T para uma substância que se contrai na solidificação.

As seguintes observações podem ser feitas a partir das Fig. 3-1 e Fig. 3-2:

- **Ponto triplo:** ponto no qual as três fases (sólida, líquida e gasosa) podem coexistir em equilíbrio (exemplo: temperatura e pressão da água no ponto triplo: 0,01 °C e 0,6113 kPa)
- **Sublimação:** processo no qual uma substância pura passa diretamente da fase sólida para a de vapor

- **Curva de Sublimação:** curva ao longo da qual a fase sólida pode existir em equilíbrio com a fase de vapor
- **Vaporização:** processo através do qual o fluido passa da fase líquida para a fase de vapor
- **Curva de Vaporização:** Curva ao longo da qual a fase líquida pode existir em equilíbrio com a fase de vapor
- **Fusão:** processo através do qual o fluido passa da fase sólida para a fase líquida
- **Curva de Fusão:** Curva ao longo da qual a fase sólida pode existir em equilíbrio com a fase líquida
- **Estado A:** (Fig. 3-1) líquido sub-resfriado ou líquido comprimido
- **Estado B:** (Fig. 3-1) vapor superaquecido
- **Superfícies $p-v-T$:**

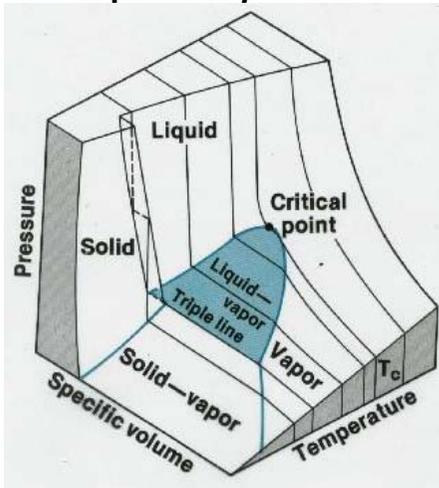


Fig. 3-3 – Diagrama $p-v-T$ para uma substância que se expande na solidificação

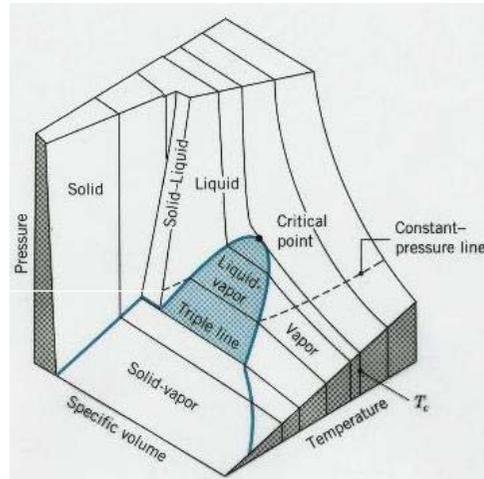


Fig. 3-4 – Diagrama $p-v-T$ para uma substância que se contrai na solidificação.

• **Diagrama $T-v$:**

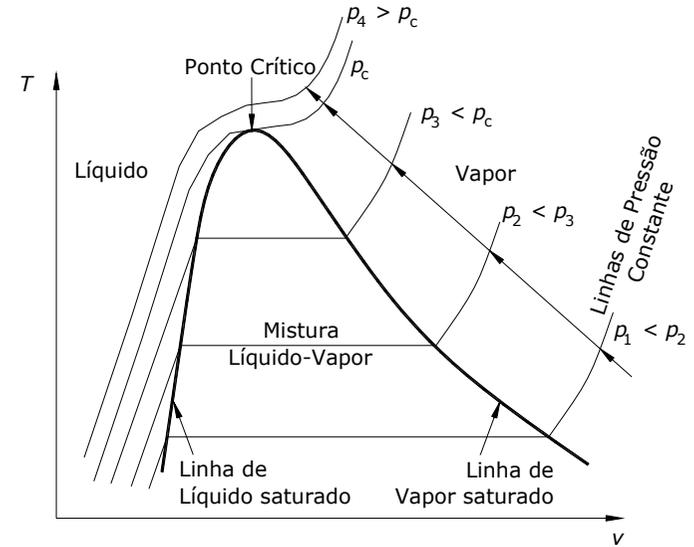


Fig. 3-5 – Diagrama $T-v$ para uma substância pura.

• **Diagrama $p-v$:**

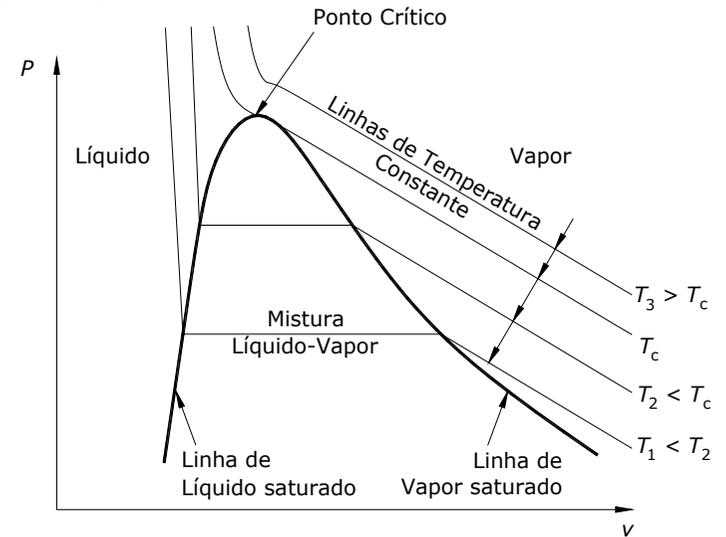


Fig. 3-6 – Diagrama $p-v$ para uma substância pura.

• Diagrama $T-s$:

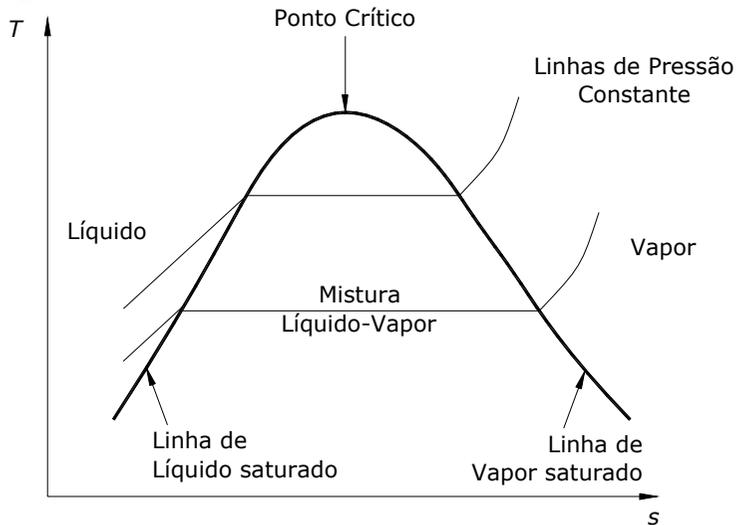


Fig. 3-7 – Diagrama $T-s$ para uma substância pura.

• Diagrama $h-s$:

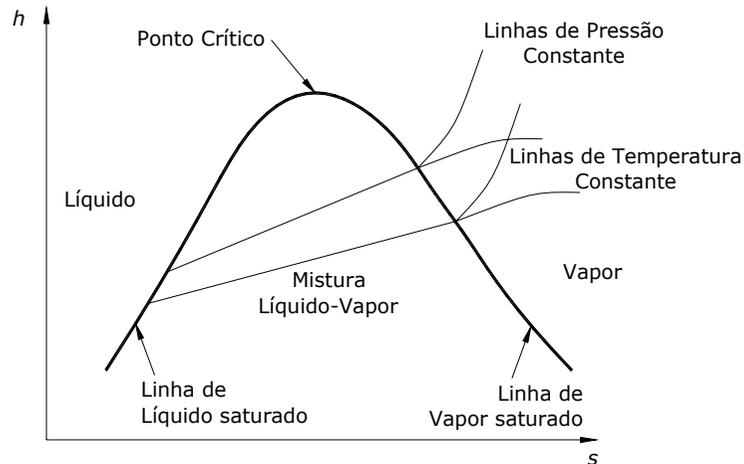


Fig. 3-8 – Diagrama $h-s$ (Mollier) para uma substância pura.

• Diagrama $h-s$:

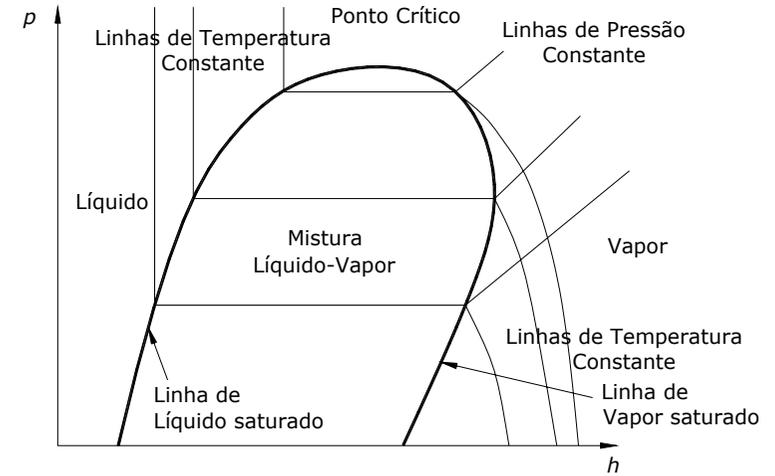


Fig. 3-9 – Diagrama $p-h$ (Mollier) para uma substância pura.

3.3. Propriedades Independentes de uma Substância Pura

O estado de uma substância pura simples compressível é definido por duas propriedades independentes.

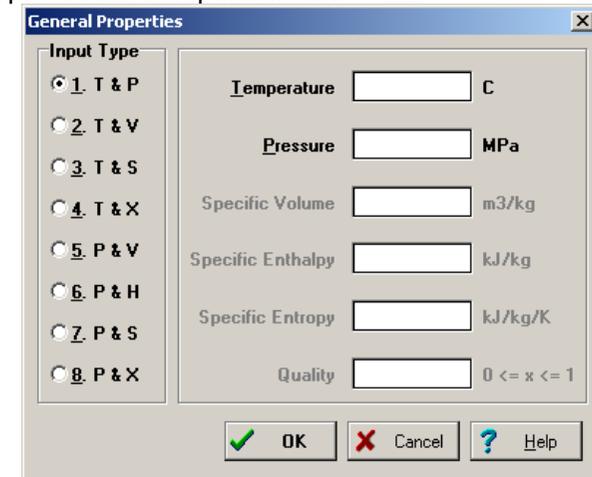


Fig. 3-10 – Entrada de dados para cálculo das propriedades termodinâmicas no software CATT.

3.4. Equações de Estado para a Fase Vapor de uma Substância Compressível Pura

- **Constantes dos gases:** Descobriu-se experimentalmente que, para gases a baixa massa específica, o comportamento p - v - T aproxima-se de um limite finito quando a pressão se aproxima de zero. Este limite é conhecido como a **constante dos gases**:

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{T} \right)$$

- **A constante universal dos gases \bar{R}** é definida pela relação:

$$\bar{R} = 32R_{O_2}$$

sendo R_{O_2} a constante para o oxigênio. O valor de \bar{R} é

$$\bar{R} = 8314.5 \frac{N m}{kmol K} = 8.3145 \frac{kN m}{kmol K} = 8.3145 \frac{kJ}{kmol K}$$

A relação entre a constante dos gases e a constante universal dos gases é dada por

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

sendo M o peso molecular da substância.

Para um gás ideal, o comportamento p - v - T pode ser dado por

$$\frac{pV}{RT} = 1$$

que pode ser escrito de maneiras alternativas (equação de estado dos gases)

$$pV = n\bar{R}T$$

$$pV = mRT$$

sendo m a massa e n o número de moles da substância.

- A razão pV/RT para gases reais está relacionada com o fator de compressibilidade Z da seguinte maneira

$$Z = \frac{pV}{RT}$$

Para gás ideal, o valor de $Z \rightarrow 1$. O afastamento de Z em relação a unidade mede o desvio de comportamento do gás real em relação ao previsto pela equação de estado dos gases ideais.

3.5. Tabelas de Propriedades Termodinâmicas

Existem tabelas de propriedades termodinâmicas de várias substâncias. Elas consistem, principalmente, de uma listagem de valores do volume específico, entalpia, energia interna e entropia para determinados valores de pressão e temperatura. As notações comumente usadas são as seguintes:

$l \rightarrow$ líquido saturado

$v \rightarrow$ vapor saturado

$lv \rightarrow$ vaporização ou evaporação

Para o estudo dos diagramas termodinâmicos serão usados dados disponíveis nas seguintes tabelas:

Tab. B.1.2 – Propriedades termodinâmicas da água. Água saturada. Valores em função de T

Tab. B.1.3 – Propriedades termodinâmicas da água. Água saturada. Valores em função de p

Tab. B.1.4 – Propriedades termodinâmicas da água. Vapor superaquecido.

Tab. B.1.5 – Propriedades termodinâmicas da água. Saturação sólido-vapor.

- **Título:** é a relação entre massa de vapor e a massa total (líquido mais vapor), quando a substância está no estado de saturação.

$$x = \frac{m_{vap}}{m_{liq} + m_{vap}}$$

Como na região de saturação, todo o líquido está na situação de líquido saturado e todo vapor está na situação de vapor saturado:

$$V_{liq} = m_{liq} v_{liq} \quad \text{e} \quad V_{vap} = m_{vap} v_{vap}$$

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_{liq}}{m} + \frac{V_{vap}}{m}$$

$$v = \frac{m_{liq}}{m} v_{liq} + \frac{m_{vap}}{m} v_{vap}$$

Introduzindo a definição de título dada acima, o volume específico pode ser calculado por:

$$v = (1-x)v_{liq} + (x)v_{vap} = v_{liq} + x(v_{vap} - v_{liq})$$

$v_{liq} \rightarrow$ volume específico do líquido saturado [m^3/kg]

$v_{vap} \rightarrow$ volume específico do vapor saturado [m^3/kg]

A definição de título pode ser utilizada para qualquer propriedade de uma substância na região de saturação:

$$U = U_l + U_v \quad u = (1-x)u_l + xu_v \quad u = u_l + xu_{lv} \quad u_l = u_v - u_l \quad x = (u - u_l)/(u_v - u_l)$$

$$H = H_l + H_v \quad h = (1-x)h_l + xh_v \quad h = h_l + xh_{lv} \quad h_l = h_v - h_l \quad x = (h - h_l)/(h_v - h_l)$$

$$S = S_l + S_v \quad s = (1-x)s_l + xs_v \quad s = s_l + xs_{lv} \quad s_l = s_v - s_l \quad x = (s - s_l)/(s_v - s_l)$$

4. TRABALHO E CALOR

4.1. Definição de Trabalho

O Trabalho W realizado por uma força F , quando o ponto de aplicação da agindo através de um deslocamento dx , é definido como:

$$W = \int_1^2 F dx$$

- **Trabalho Termodinâmico:** Do ponto de vista macroscópico da termodinâmica, é vantajoso relacionar a definição de trabalho com os sistemas, propriedades e processos. Trabalho pode ser, então, definido da seguinte maneira: um sistema realiza trabalho se o único efeito sobre o meio puder ser o levantamento de um peso.
- Trabalho realizado pelo o sistema: positivo
- Trabalho realizado sobre o sistema: negativo

4.2. Unidades de Trabalho

- **Unidades de Trabalho: 1 J = 1 N·m**
- **Trabalho por unidade de massa:**

$$w \equiv \frac{W}{m} \quad [\text{kJ/kg}]$$

4.3. Trabalho Realizado num Sistema Compressível Simples Devido ao Movimento de Fronteira

Considere um sistema contendo gás num cilindro conforme a figura abaixo:

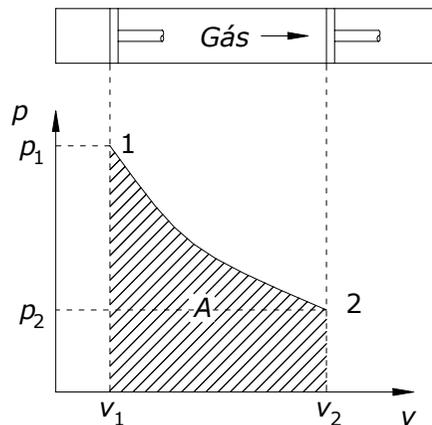


Fig. 4-1 – Exemplo de trabalho efetuado pelo movimento de fronteira de um sistema num processo quase-estático.

Para qualquer pequena expansão em que o gás aumenta o volume em dv , o trabalho realizado pelo gás é dado por:

$$W = \int_1^2 p dV$$

sendo p a pressão exercida sobre o pistão. O intervalo $\int_1^2 p dV$ é a área sob a curva no diagrama p - v . Existem inúmeras possibilidades quase-estáticas de ir do estado 1 ao estado 2. Portanto, o trabalho envolvido no processo não é função somente dos estados iniciais e finais do mesmo, mas, também, função do caminho percorrido entre esses estados. Por esta razão o trabalho é uma função de linha, ou seja, trabalho é uma diferencial inexata. Exemplo: numa viagem de A a B, a mudança de energia potencial é sempre a mesma (é dado pela diferença de altura com relação ao nível do mar) mas o consumo de gasolina irá depender do caminho escolhido ou do trânsito. Assim, neste exemplo a energia potencial é uma diferencial exata ou uma função de estado, mas o consumo de gasolina e o trabalho mecânico realizado pelo carro dependem do caminho escolhido.

- **Processo politrópico:** Relações analíticas para determinação da integral:

$$W_2 = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 p dV$$

$$pV^n = \text{constante}$$

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^n$$

n pode variar de $-\infty$ a $+\infty$, dependendo do processo.

- $n = 0$ Processo isobárico: $p = \text{constante}$
- $n = \pm \infty$ Processo isométrico: $V = \text{constante}$

Trabalho

$$\int_1^2 p dV = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} \quad (n \neq 1)$$

$$\int_1^2 p dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad n = 1$$

Para gás ideal, tem-se:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} \quad \begin{cases} pV = RT \\ pV = mRT \\ p_1V_1 = mRT_1 \\ p_2V_2 = mRT_2 \end{cases}$$

$$\int_1^2 p dV = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-n} \quad n \neq 1$$

$$\int_1^2 p dV = mRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad n = 1$$

Para n=1 tem-se

$$pV = \text{constante}$$

4.4. Outras Formas de Realização de Trabalho em Sistemas

- **Fio tensionado:**

$$W_2 = -\int_1^2 T dl$$

- **Película superficial:**

$$W_2 = -\int_1^2 I dA$$

- **Trabalho elétrico**

$$W_2 = -\int_1^2 Ei dt$$

4.5. Observações Finais Relativas ao Trabalho

Existem processos que apresentam mais de uma forma de realização de trabalho.

Existem processos que, apesar de envolverem variação de volume, o trabalho não pode ser calculado com a relação $W = \int_1^2 p dV$, por não se tratarem de processos quase-estáticos.

4.6. Definição de Calor

Definição: Forma de transferência de energia através da fronteira de um sistema, numa dada temperatura, a um outro sistema (ou meio), que apresenta um temperatura inferior, em virtude da diferença entre as temperaturas dos dois sistemas.

4.7. Unidades de Calor

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}$$

Processos adiabáticos: sem transferência de calor $\rightarrow Q = 0$

O calor é uma função de linha e apresenta diferencial inexata.

$\int_1^2 \delta Q = Q_2$ \rightarrow calor transferido durante um dado processo entre o estado 1 e o estado 2. [J]

$\dot{Q} \equiv \frac{\delta Q}{dt} \rightarrow$ calor transferido por unidade de tempo [J/s].

$q \equiv \frac{Q}{m} \rightarrow$ transferência de calor por unidade de massa [J / kg].

4.8. Modos de Transferência de Calor

- A **taxa de transferência de calor por condução** é função da diferença de temperatura e também da capacidade da substância realizar a transferência de energia: (Lei de Fourier)

$$\dot{Q} = -kA \frac{dT}{dx}$$

$k \rightarrow$ condutividade térmica [W/m·K]

- A **taxa de transferência de calor por convecção** é função do contato térmico entre a superfície e o meio que escoar e, portanto, influenciado pela natureza do escoamento: (Lei de Newton)

$$\dot{Q} = hA\Delta T$$

$h \rightarrow$ coeficiente de transferência de calor por convecção [W/m²·K]

- A **taxa de transferência de calor por radiação** se dá através da transmissão de energia no espaço na forma de ondas eletromagnéticas e é uma fração da taxa de emissão de um corpo negro perfeito:

$$\dot{Q} = \varepsilon\sigma AT_s^4$$

$\varepsilon \rightarrow$ emissividade [-]

$\sigma \rightarrow$ constante de Stefan Boltzmann [5,6697x10⁻⁸ W/m² K⁴]

4.9. Comparação entre o Calor e o Trabalho

- Ambos são fenômenos transientes. Sistemas jamais possuem calor ou trabalho. Calor e trabalho simplesmente atravessam as fronteiras quando um sistema muda de estado
- Ambos são fenômenos de fronteira. Ambos são observados somente na fronteira de sistemas e ambos representam energia atravessando fronteiras.
- Ambos são funções de linha e tem diferenciais inexatas

5. PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

5.1. A Primeira Lei da Termodinâmica para um Sistema que percorre um Ciclo

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

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

sendo

$\oint \delta Q \rightarrow$ integral cíclica do calor transferido, representa o calor líquido transferido durante o ciclo

$\oint \delta W \rightarrow$ integral cíclica do trabalho, representa o trabalho líquido durante o ciclo

5.2. A Primeira Lei da Termodinâmica para uma Mudança de Estado num Sistema

Para um dado sistema que passa por uma mudança de estado, a primeira lei da termodinâmica estabelece:

$$\delta Q = dE + \delta W$$

ou

$${}_1Q_2 = E_2 - E_1 + {}_1W_2$$

sendo

${}_1Q_2 \rightarrow$ calor transferido durante o processo entre os estados 1 e 2.

E_1 e $E_2 \rightarrow$ valores inicial e final da energia E do sistema.

${}_1W_2 \rightarrow$ trabalho realizado pelo (ou sobre o) sistema o processo.

O significado físico de E é representar toda a energia de um sistema em um dado instante. Considerando-se separadamente as energias cinéticas e potencial e admitindo-se que todas as outras formas de energia do sistema possam ser representadas pela propriedade energia interna U , tem-se:

$$dE = dU + d(EC) + d(EP)$$

A primeira lei da termodinâmica para uma mudança de estado num sistema pode, então, ser dada por:

$$\delta Q = dU + d(EC) + d(EP) + \delta W$$

sendo

$dU \rightarrow$ variação da energia interna do sistema

$d(EC) \rightarrow$ variação da energia cinética do sistema

$d(EP) \rightarrow$ variação da energia potencial do sistema

A forma integrada da equação acima pode ser escrita como

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + \frac{m(\mathbf{V}_2^2 - \mathbf{V}_1^2)}{2} + mg(Z_2 - Z_1) + {}_1W_2$$

Comentários:

- A propriedade E , a energia do sistema, realmente existe. É mais conveniente considerar separadamente a energia interna, a energia cinética e a energia potencial
- A variação líquida da energia do sistema é sempre igual a transferência líquida de energia através da fronteira do sistema, na forma de calor e trabalho.
- As equações podem fornecer as variações de energia interna, energia cinética e energia potencial, não podendo se obter valores absolutos destas quantidades.

Esta apresentação está centrada em sistemas nos quais as forças aplicadas afetam somente sua velocidade e posição. No entanto os sistemas em engenharia, em geral, interagem com sua vizinhança de um modo mais complicado, com transferências mútuas de outras propriedades. Para analisar estes outros casos os conceitos de energia cinética e potencial não são suficientes. Os conceitos necessários para essas análises serão desenvolvidos a seguir.

5.3. Energia Interna – Uma Propriedade Termodinâmica

A energia interna é uma propriedade extensiva (depende da massa do sistema), portanto energia cinética e potencial também são propriedades extensivas.

$U \rightarrow$ energia interna de uma dada massa de uma substância (energia interna total)

$u \rightarrow$ energia interna por unidade de massa (energia interna específica)

A energia interna de uma mistura líquido-vapor, com um dado título, é calculada do mesmo modo que o utilizado para o volume específico:

$$U = U_l + U_v \quad \text{ou} \quad mu = m_l u_l + m_v u_v$$

Dividindo-se por m :

$$u = (1 - x)u_l + xu_v$$

$$u = u_l + xu_{lv}$$

5.4. A Propriedade Termodinâmica Entalpia

Para um sistema que passa por um processo quase-estático a pressão constante sem variações de energia cinética ou potencial o trabalho durante o processo está associado a movimento de fronteira:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + {}_1W_2$$

$${}_1W_2 = \int_1^2 p dV \quad {}_1W_2 = \int_1^2 p dV$$

Portanto:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

ou seja, a variação de calor durante o processo é igual a variação da quantidade ${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$ entre os estados inicial e final. Define-se, portanto, uma nova propriedade extensiva chamada entalpia por:

$$H = U + pV \text{ (entalpia)}$$

$$h = u + pv \text{ (entalpia específica)}$$

$$\bar{u} + P\bar{v} = \bar{h} \text{ (entalpia específica/base molar)}$$

A entalpia, para um estado de saturação, pode ser calculada pelas relações:

$$h = (1-x)h_l + xh_v$$

$$h = h_l + xh_v$$

Regiões de Saturação

Para a região do "domo", onde as fases líquida e vapor estão presentes, a energia interna e a entalpia são calculadas com o auxílio do título.

De forma análoga do cálculo do volume específico, tem-se:

$$\text{Energia Interna} \left| \begin{array}{l} u = (1-x)u_f + xu_g \\ u = u_f + x(u_g - u_f) \end{array} \right. \begin{array}{l} \\ \underbrace{\hspace{2cm}}_{u_{fg}} \end{array}$$

$$\text{Entalpia} \left| \begin{array}{l} h = (1-x)h_f + xh_g \\ h = h_f + x(h_g - h_f) \end{array} \right. \begin{array}{l} \\ \underbrace{\hspace{2cm}}_{h_{fg}} \end{array}$$

5.5. Calores Específicos a Volume Constante e a Pressão Constante

Substância de composição constante e fase única (sólida, líquida, gasosa)

Calor específico → quantidade de calor específico para elevar a temperatura de um grau por unidade de massa

Desprezando as variações de energias cinética potencial, admitindo-se que a substância é compressível e que o processo é quase estático:

$$\delta Q = dU + dW = dU + pdV$$

Se o volume é constante, pdV é nulo, c_v é constante, :

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

Se a pressão é constante, o termo de trabalho é integrável.:

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

C_v | Propriedades derivadas da energia interna e da entalpia
 C_p

5.6. Energia Interna, Entalpia e Calor Específico de Gases Perfeitos

A equação de estado para gases perfeitos

$$pv = RT$$

A energia interna depende apenas da temperatura, sendo independente do volume e da pressão: Experimento de Joule (1843) (ver dedução no capítulo 13)

$$u = f(T)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Como a energia interna de um gás perfeito não é função do volume, tem-se

$$c_{v0} = \frac{du}{dT}$$

$$du = c_{v0}dT \text{ ou } dU = mc_{v0}dT$$

Pela definição de entalpia e da equação de estado:

$$h = u + pv = u + RT$$

Como R é constante e $u = f(T)$

$$h = h(T)$$

O calor específico a pressão constante para gás perfeito

$$c_{p0} = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p$$

Como $h = h(T)$, tem-se

$$c_{p0} = \frac{dh}{dT}$$

$$dh = c_{p0}dT \text{ ou } dH = mc_{p0}dT$$

Diferenciando $h = u + pv = u + RT$, tem-se que

$$dh = du + RdT$$

$$c_{p0}dT = c_{v0}du + RdT$$

Portanto

$c_{p0}dT = c_{v0}du + RdT$ ou $\bar{c}_{p0}dT = \bar{c}_{v0}du + \bar{R}dT$, ou seja, a diferença entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante de um gás perfeito é sempre constante.

Considerações:

1. Para c_{p0} = constante \rightarrow pode-se integrar a equação geral:

$$h_2 - h_1 = c_{p0}(T_2 - T_1)$$

Ver Tab. A.5.

2. Equação analítica para c_{p0} em função da temperatura \rightarrow (Tab. A.6):

3. Cálculos da termodinâmica estatística:

$$h_T = \int_{T_0}^T c_{p0}dT \text{ ou, para dois estados 1 e 2}$$

$$h_2 - h_1 = \int_{T_0}^{T_2} c_{p0}dT - \int_{T_0}^{T_1} c_{p0}dT = (h_{T_2} - h_{T_1})$$

Ver (Tab. A.7 e A.8)

5.7. Equação da Primeira Lei em Termos de Fluxo

A equação da primeira lei em termos de fluxo, ou seja, a taxa média ou instantânea de energia que cruza a fronteira do sistema pode ser obtida dividindo-se a equação da primeira lei por δt :

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = \frac{\Delta U}{\delta t} + \frac{\Delta(EC)}{\delta t} + \frac{\Delta(EP)}{\delta t} + \frac{\delta W}{\delta t}$$

Tomando-se os limites quando δt tende a zero:

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = \dot{Q} \rightarrow \text{taxa de transferência de calor}$$

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\delta t} = \dot{W} \rightarrow \text{potência}$$

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\delta t} = \frac{dU}{dt}$$

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta(EC)}{\delta t} = \frac{d(EC)}{dt}$$

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta(EP)}{\delta t} = \frac{d(EP)}{dt}$$

ou seja

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} + \frac{d(EC)}{dt} + \frac{d(EP)}{dt} + \dot{W}$$

Pode-se também escrever:

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

5.8. Conservação da Massa

A lei de conservação da massa afirma que:

$$\frac{dm}{dt} = 0$$

Mas, pela teoria da relatividade

$$E = mc^2$$

sendo

$c \rightarrow$ velocidade da luz ($c = 2,9979 \times 10^8$)

A variação relativa de massa relacionada com a variação de energia pode ser considerada desprezível para a grande maioria dos cálculos de engenharia. Portanto, a lei de conservação de massa independe da lei de conservação de energia.

6. PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA EM VOLUMES DE CONTROLE

6.1. Conservação da Massa e o Volume de Controle

Para um sistema qualquer a lei da conservação da massa diz que Taxa de variação = vazão em massa que entra – vazão em massa que sai ou seja

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s$$

6.2. A Primeira Lei da Termodinâmica para um Volume de Controle

A equação da primeira lei da termodinâmica para um volume de controle pode ser escrita como

$$E_2 - E_1 = Q_2 - W_2 + \sum m_e h_{tot,e} - \sum m_s h_{tot,s}$$

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + m_e \left(h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 + gZ_e \right) - m_s \left(h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2 + gZ_s \right)$$

6.3. O Processo em Regime Permanente

Para o processo em regime permanente, considera-se que:

- O volume de controle não se move em relação ao sistema de coordenadas
- O estado da substância, em cada ponto do volume de controle, não varia com o tempo
- O fluxo de massa e o estado desta massa em cada área discreta de escoamento na superfície de controle não varia com o tempo. As taxas nas quais o calor e o trabalho cruzam a superfície de controle permanecem constantes

Portanto:

Equação da continuidade:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$$

Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\dot{Q}_{vc} + \sum m_e \left(h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 + gZ_e \right) = \sum m_s \left(h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2 + gZ_s \right) + \dot{W}_{vc}$$

ou

$$q + h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 + gZ_e = h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2 + gZ_s + w$$

$$\text{sendo } q = \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{m}} \text{ e } w = \frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{m}}$$

6.4. Exemplos de Processos em Regime Permanente

• Trocador de Calor

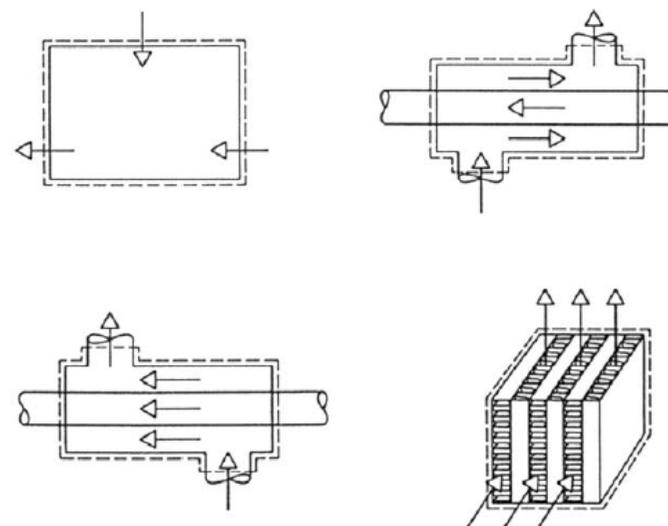


Fig. 6-1 – Alguns tipos de Trocadores de Calor

Os dispositivos que possibilitam as transferências de energia entre fluidos a temperaturas diferentes são designados trocadores de calor. Um tipo comum de trocador de calor é constituído por um reservatório onde se misturam correntes frias e quentes de um mesmo fluido. Noutros trocadores de calor, um gás ou um líquido estão separados de outro gás ou líquido por uma parede através da qual podem dar-se trocas de energia. Por exemplo, são constituídos por dois tubos coaxiais onde circulam os dois fluidos, no mesmo sentido ou em sentidos opostos (contra-corrente).

Equação da continuidade: $\sum m_e = \sum m_s$

1ª Lei: $\sum m_e h_e = \sum m_s h_s$; $\dot{Q}_{vc} = \dot{m}(h_s + h_e)$; $q_{vc} = (h_s + h_e)$

• Bocal e Difusores

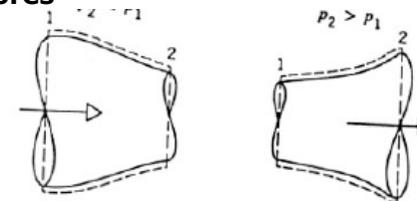


Fig. 6-2 – Bocal e Difusores

Um bocal é um duto de seção transversal de área variável na qual a velocidade de um gás, ou líquido, aumenta na direção e sentido do escoamento. Ao contrário, num difusor o gás, ou o líquido, diminuem de velocidade na direção e sentido do escoamento. A Fig. 6-2 mostra um bocal em que a área da seção transversal diminui na direção e sentido do escoamento, e um difusor em que as paredes que limitam a passagem do fluido divergem. Os bocais e os difusores para fluxos de gás a altas velocidades podem ser constituídos por uma seção convergente seguida duma seção divergente. Para bocais e difusores, o único trabalho a considerar seria o trabalho de fluxo nos locais em que o fluido entra e sai do volume de controle que, como atrás se disse, já não é preciso contabilizar pois aparece na expressão da energia do fluido e total. Por ser geralmente pequena, quando comparada com os outros termos que aparecem na equação, a quantidade de calor trocada considera-se também nula ($Q = 0$). A variação de energia potencial do fluido, desde a entrada até à saída, é geralmente desprezível. Portanto:

Equação da continuidade: $\sum m_e = \sum m_s$

1ª Lei: $h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 = h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2$

• **Restrição**

Aos dispositivos de qualquer tipo que restringem o escoamento e causam, por isso, uma queda de pressão significativa no fluido, dá-se o nome de restrição. Ao contrário do que acontecia com as turbinas, as restrições produzem uma queda de pressão sem, no entanto, fornecerem trabalho. A queda de pressão é muitas vezes acompanhada de um grande abaixamento de temperatura e, por isso, utilizam-se comumente válvulas de expansão nos frigoríficos e aparelhos de ar condicionado. Estes dispositivos são normalmente de pequenas dimensões e o escoamento através deles pode ser considerado adiabático ($Q = 0$) pois não há, nem tempo, nem área suficiente para que se dêem trocas de calor significativas. Também não há trabalho realizado ($W = 0$), e a variação de energia potencial, se existir, é muito pequena ($\Delta EP = 0$). Apesar de, às vezes, ser muito maior que à entrada a velocidade de saída do fluido, o aumento da energia cinética é insignificante ($\Delta EC = 0$). Então, a equação da conservação da energia (1ª Lei) para estes dispositivos reduz-se a

$$h_e = h_s$$

Isto é, os valores da entalpia do fluido, à entrada e saída de uma restrição, são os mesmos. Por isso estes processos chamam-se isoentálpicos. Se o fluido se comportar como um gás ideal $h=h(T)$, a sua temperatura tem que permanecer constante durante um processo de expansão através de uma válvula.

O coeficiente de Joule-Thomson é definido por

$$\mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$

Para um processo de estrangulamento em regime permanente através de um restrição resultando numa queda de pressão, o coeficiente de Joule-Thomson é um parâmetro importante.

- Um valor positivo de μ_J significa que a há queda de temperatura durante o processo de estrangulamento.
- Um valor negativo de μ_J significa que a há aumento de temperatura durante o processo estrangulamento.

• **Turbina**

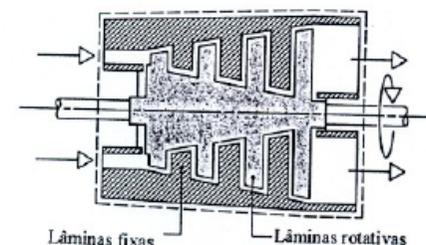


Fig. 6-3 – Turbina Axial

Uma turbina é um dispositivo onde se produz trabalho resultante da passagem de um gás, ou líquido, através de um conjunto de lâminas presas a um eixo que pode girar. A Fig. 6-3 apresenta um esquema de uma turbina axial de vapor ou de gás. As turbinas são largamente utilizadas nas centrais termoelétricas, a vapor ou a gás, e nos motores dos aviões. Nestas, vapor superaquecido ou gás entram na turbina expandindo-se até uma pressão mais baixa e produzindo trabalho. Normalmente, e em particular nas turbinas de gás e vapor, a variação de energia potencial do fluido é desprezível. A turbina deve ser projetada de modo a que seja suficientemente pequena para se poder desprezar a variação de energia cinética do fluido. Devem evitar-se as transferências de calor da turbina para o exterior pois são normalmente pequenas. Obtém-se, portanto:

Equação da continuidade: $\sum m_e = \sum m_s$

1ª Lei: $q + h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 + gZ_e = h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2 + gZ_s + w; \dot{W}_{vc} = \dot{m}(h_s + h_e);$
 $w_{vc} = (h_s + h_e)$

• **Compressor/Bomba**

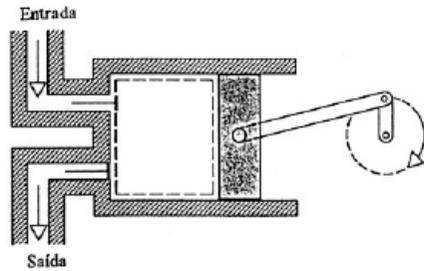


Fig. 6-4 – Compressor alternativo

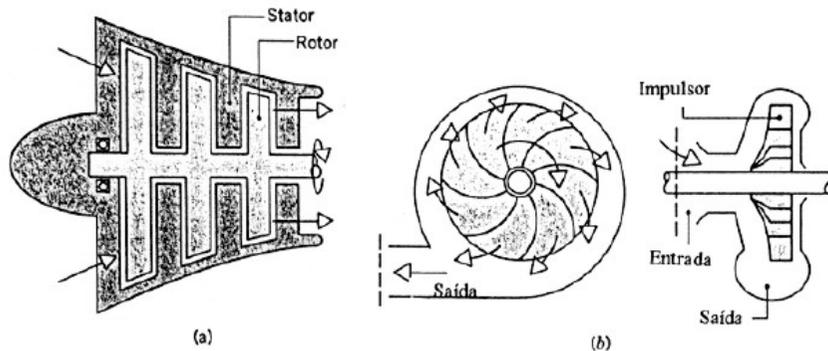


Fig. 6-5 – Bombas rotativas: (a) axial; (b) centrífuga

Um compressor é um dispositivo a que se fornece trabalho para aumentar a pressão do gás que o atravessa. Numa bomba fornece-se trabalho a um líquido para lhe modificar o estado enquanto este a atravessa. Na Fig. 6-4 representa-se esquematicamente um compressor alternativo. Uma bomba axial e outra centrífuga estão representadas na Fig. 6-5. Nos compressores as variações da energia cinética e potencial do gás são desprezíveis. As trocas de calor com a vizinhança são, normalmente, pouco significativas, tanto nos compressores como nas bombas, (salvo nos casos em que se provoca o arrefecimento do fluido para diminuir o trabalho gasto na compressão).

Assim, para um compressor de gás adiabático, a equação da energia (1ª Lei) simplifica-se dando:

$$h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 + gZ_e = h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2 + gZ_s + w \text{ ou } \dot{W}_{vc} = \dot{m}(h_s + h_e)$$

• **Centrais de Potência e de Refrigeração**

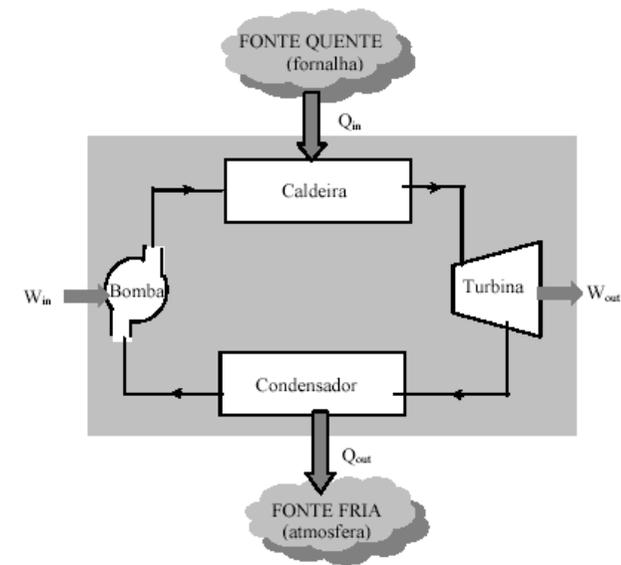


Fig. 6-6 – Esquema de uma central térmica a vapor

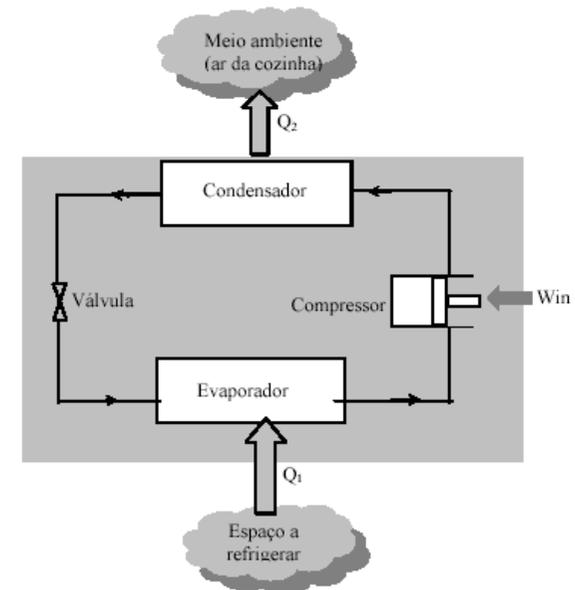


Fig. 6-7 – Componentes principais de uma máquina frigorífica comum

6.5. Processos em Regime Uniforme

Considerando-se que

- O VC permanece fixo em relação ao sistema de coordenadas
- O estado da massa interna ao VC pode variar com o tempo Porém, em qualquer instante, o estado é uniforme em todo o VC (ou sobre as várias regiões que compõem o VC total)
- O estado da massa que atravessa cada uma das áreas de fluxo na superfície de controle é constante com o tempo, embora as vazões possam variar com o tempo.

Essas considerações levam ao processo em regime uniforme. A equação da continuidade para esse processo é dada por:

$$(m_2 - m_1)_{VC} + \sum m_s - \sum m_e = 0$$

e a primeira lei por:

$$Q_{VC} + \sum m_e \left(h_e + \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^2 + gZ_e \right) = \sum m_s \left(h_s + \frac{1}{2} \mathbf{V}_s^2 + gZ_s \right) + \left[m_2 \left(u_2 + \frac{1}{2} \mathbf{V}_2^2 + gZ_2 \right) - m_1 \left(u_1 + \frac{1}{2} \mathbf{V}_1^2 + gZ_1 \right) \right] + W_{VC}$$

7. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Em capítulos anteriores viu-se como se aplica o princípio da conservação da energia (1ª lei da termodinâmica) às várias transformações, tanto de sistemas fechados como de sistemas abertos, e chamou-se a atenção para o fato de não se conhecerem fenômenos que estivessem em desacordo com a primeira lei. No entanto, o fato de uma dada transformação não violar a primeira lei é necessário, mas não é suficiente, para garantir que essa transformação possa ocorrer. A seguir apresentam-se alguns exemplos de transformações que só se dão num determinado sentido, apesar das transformações que ocorressem em sentido inverso estarem de acordo com a primeira lei. Isto é, a experiência de todos os dias mostra que há uma direção determinada para os processos espontâneos.

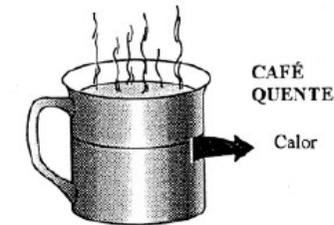


Fig. 7-1 – Uma xícara de café quente não fica mais quente numa sala à temperatura ambiente.

Se abandonarmos uma xícara de café quente em cima de uma mesa constatamos que vai haver uma transferência de energia da xícara para o ar envolvente, enquanto o café arrefece até à temperatura ambiente. A quantidade de energia que o café perde é precisamente igual à quantidade de energia que o ar circundante recebe e a energia total permanece constante. Se imaginarmos o processo em sentido inverso, em que o café voltasse a aquecer sendo-lhe restituída pelo ar envolvente (a temperatura mais baixa) a energia que o café lhe tinha cedido no processo inicial, este processo é impossível, apesar de não violar a primeira lei.



Fig. 7-2 – Aquecer um fio condutor não faz aparecer neste uma corrente elétrica

Se ligarmos aos terminais de uma bateria uma resistência constatamos que esta vai ser percorrida por uma corrente elétrica ,

aquecendo. Como o ar na vizinhança se encontra a temperatura inferior, a resistência vai transferir para o ar, sob a forma de calor, a energia que lhe tinha sido fornecida pela bateria. Consta-se mais uma vez que a energia total se conserva, apenas mudou de forma. Nunca foi observada a transformação inversa desta em que, aquecendo a resistência, se provocasse nela o aparecimento de uma corrente elétrica voltando-se a carregar a bateria. No entanto, se tal ocorresse, também não violaria a primeira lei.

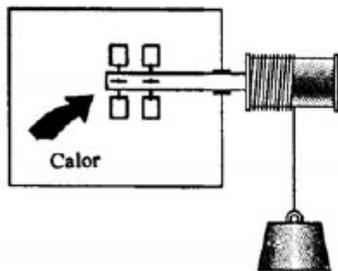


Fig. 7-3 – Aquecer o fluido não faz girar as pás nem levanta o corpo

Num reservatório contendo um fluido está mergulhada uma roda de pás que é posta a rodar pela queda de um peso, agitando o fluido. Devido ao atrito entre as várias camadas de fluido, a agitação provoca o seu aquecimento. Verifica-se então uma transferência de energia, através das paredes do reservatório, do fluido para o ar na vizinhança que está a temperatura inferior. Novamente houve transformação de uma forma de energia (energia potencial gravitacional do peso que cai) noutra forma (energia interna do fluido que depois foi transferida para a sua vizinhança). A energia total conservou-se. A transformação inversa desta em que, aquecendo o fluido, fôsse possível fazer girar a roda de pás em sentido inverso e levantar o peso não será nunca observada, apesar de não violar a primeira lei.

As três situações que acabamos de descrever põem em evidência que as transformações espontâneas ocorrem sempre num determinado sentido e nunca em sentido contrário, como já tinha sido afirmado no início deste capítulo. A primeira lei não impõe qualquer restrição ao sentido das transformações. É necessário um outro princípio que estabeleça em que sentido podem dar-se as transformações que ocorrem na natureza. Uma transformação não terá lugar se não satisfizer tanto a primeira lei como a segunda lei da termodinâmica.

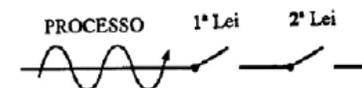


Fig. 7-4 – Na natureza as transformações ocorrem, apenas, num sentido e têm que estar de acordo com as 1ª e 2ª leis da termodinâmica.

A segunda lei da termodinâmica não se limita a prever o sentido em que se pode dar uma determinada transformação. Estabelece, também, diferenças entre as diversas formas de energia, o que a primeira lei não reconhece pois considera todas as formas de energia equivalentes. Como mais tarde se verá, há formas de energia mais úteis do que outras, isto é, a energia também tem qualidade. Nos exemplos que apresentamos verifica-se que formas de energia mais úteis se transformaram noutras formas menos úteis. Assim, a energia elétrica da bateria transformou-se em energia interna do ar na vizinhança da resistência, a energia potencial gravitacional do corpo que caiu transformou-se, também, em energia interna do fluido que aqueceu. Ao contrário da energia elétrica e da energia potencial gravitacional a energia interna de um sistema não pode ser transformada integralmente em trabalho e essa transformação requer a utilização de dispositivos especiais. Isto é, nos processos espontâneos a energia total conserva-se mas tem tendência a passar para outras formas de menor "qualidade", tem tendência a degradar-se.

A segunda lei serve ainda para determinar os limites teóricos para o desempenho de alguns dispositivos de interesse para a engenharia como, por exemplo, as máquinas térmicas e as máquinas frigoríficas.

7.1. Motores Térmicos e Refrigeradores

Apesar dos diferentes tipos de máquinas térmicas poderem apresentar diferenças consideráveis, todas estas máquinas têm em comum as seguintes características:

- Recebem calor duma fonte quente a alta temperatura (coletor de energia solar, fornalha a fuel, reator nuclear, etc.);
- Convertem, apenas, parte deste calor em trabalho (normalmente trabalho fornecido ao exterior através de um veio rotativo);
- Rejeitam o restante calor, que não foi utilizado, para uma fonte fria a baixa temperatura (atmosfera, rio, lago, etc.);
- Funcionam por ciclos.

As máquinas térmicas e os outros dispositivos que funcionam por ciclos utilizam, geralmente, um fluido que recebe e rejeita calor enquanto descreve o ciclo. A este fluido dá-se o nome de fluido de trabalho. O termo "máquina térmica" é utilizado muitas vezes num

sentido mais lato para incluir, também, dispositivos que produzem trabalho mas não funcionam segundo um ciclo termodinâmico.

É o caso dos motores de combustão interna, como os motores dos automóveis e as turbinas de gás, que funcionam segundo ciclos mecânicos mas onde o fluido de trabalho (gases de combustão) não passa por um ciclo termodinâmico completo.

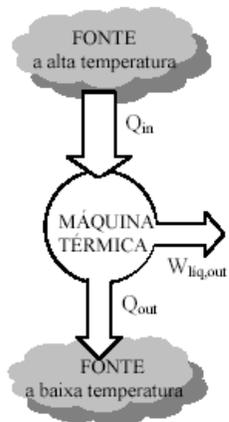


Fig. 7-5 – Diagrama esquemático de uma máquina térmica.

Por exemplo, os gases de combustão de um motor de um automóvel, em vez de serem arrefecidos até à temperatura inicial, são expelidos para fora do motor e substituídos por uma nova mistura de ar e gasolina no final de cada ciclo. O dispositivo que melhor se enquadra na definição de máquina térmica é uma central termoelétrica a vapor. Trata-se de uma máquina de combustão externa, significando este termo que o processo de combustão tem lugar fora da máquina e que a energia térmica libertada neste processo é transferida para o vapor de água, sob a forma de calor, na caldeira. A **Fig. 7-6** mostra, num esquema simplificado, os órgãos principais duma central térmica a vapor.

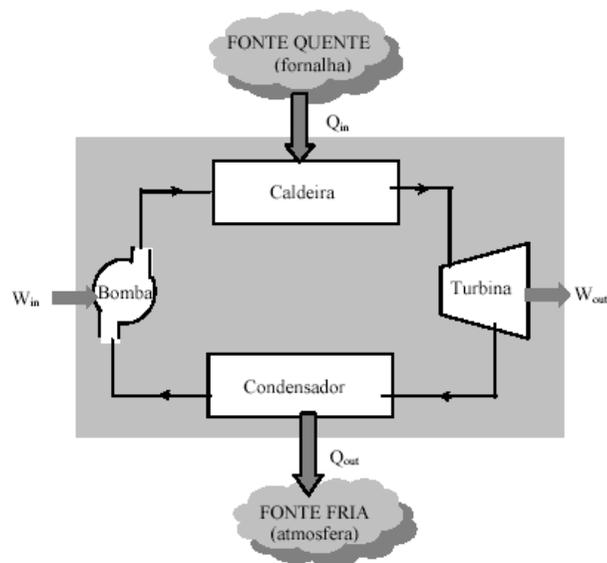


Fig. 7-6 – Esquema de uma central térmica a vapor.

As várias quantidades que aparecem na **Fig. 7-6** têm o seguinte significado:

Q_{in} = quantidade de calor fornecida na caldeira ao vapor de água proveniente da fonte quente, a alta temperatura (fornalha);

Q_{out} = quantidade de calor rejeitada no condensador pelo vapor de água para a fonte fria, a baixa temperatura (a atmosfera, um rio, etc.)

W_{out} = quantidade de trabalho fornecido pelo vapor enquanto se expande na turbina

W_{in} = quantidade de trabalho que é necessário fornecer à bomba para comprimir a água até à pressão da caldeira.

Note-se que os sentidos em que se dão as trocas de calor e trabalho são indicados pelos índices *in* e *out*. Sendo assim estas quatro quantidades representam os valores absolutos das trocas de calor e trabalho e são sempre positivas. O trabalho útil da central térmica (trabalho líquido) é simplesmente a diferença entre o trabalho fornecido pelo vapor (na turbina) e o trabalho recebido pela água (ao ser comprimida na bomba).

$$W_{liq} = W_{out} - W_{in}$$

O trabalho líquido pode também ser determinado a partir das trocas de calor. As quatro componentes da central térmica (caldeira, turbina, condensador e bomba) são percorridas por um quantidade de água que entra e sai de cada uma delas e, por isso, devem ser consideradas sistemas abertos. No entanto, estas componentes juntamente com as condutas de ligação entre elas, contêm sempre a mesma massa de fluido (excetuando qualquer fuga de água que possa existir, naturalmente). Por conseguinte, o sistema constituído pelo conjunto de todas as componentes pode ser analisado como um sistema fechado. Então, para um sistema fechado que passa por um ciclo a primeira lei da termodinâmica estabelece que a soma algébrica de todas as quantidades de calor trocadas é igual à soma algébrica dos trabalhos (trabalho líquido obtido):

$$W_{liq} = Q_H - Q_C$$

Rendimento Térmico

Na equação anterior Q_{out} representa o valor absoluto da quantidade de calor rejeitada pelo fluido de trabalho para completar o ciclo e nunca é zero, isto é, o trabalho líquido obtido através duma máquina térmica é sempre inferior à quantidade de calor que esta recebe. Somente parte do calor fornecido à máquina é convertida em trabalho. A fração da quantidade de calor fornecida que é convertida em trabalho líquido é uma medida do desempenho (performance) da máquina, a que se chama rendimento térmico η .

De uma maneira geral, o desempenho (rendimento ou eficiência), de um dado dispositivo pode ser determinado em função do efeito pretendido, que se obteve com o funcionamento do dispositivo, e dos gastos, ou custos, do seu funcionamento.

$$\text{Desempenho (rendimento ou eficiência)} = \frac{\text{efeito pretendido}}{\text{custos}}$$

Para as máquinas térmicas o efeito pretendido é o trabalho líquido obtido e os custos são a quantidade de calor fornecida à máquina (pela fonte quente). Então:

$$\eta = \frac{W_{\text{liq}}}{Q_{\text{in}}}$$

Uma vez que $W_{\text{liq}} = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}$ este rendimento pode ser expresso em função das quantidades de calor trocadas por:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}}$$

As máquinas cíclicas que se estudam no âmbito da termodinâmica (máquinas térmicas, máquinas frigoríficas, bombas de calor) funcionam entre um meio a alta temperatura, a fonte quente, e outro meio a baixa temperatura, a fonte fria. No que se seguir iremos usar a seguinte notação para representar as temperaturas das fontes e as quantidades de calor com elas trocadas:

T_H - temperatura absoluta da fonte quente

T_L - temperatura absoluta da fonte fria

Q_H - valor absoluto da quantidade de calor trocada com a fonte quente

Q_L - valor absoluto da quantidade de calor trocada com a fonte fria

Note-se que estas quatro grandezas são todas positivas. Portanto, pode se escrever:

$$W_{\text{liq}} = Q_H - Q_L$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

O rendimento térmico é uma medida da eficiência com que uma máquina térmica converte calor em trabalho útil, que é o objetivo para que a máquina foi construída. Os engenheiros estão constantemente a tentar melhorar o rendimento destas máquinas, uma vez que aumentar os seus rendimentos significa menos consumo de combustível, isto é, menos dinheiro gasto. Estes rendimentos térmicos, apesar dos avanços da tecnologia, ainda são espantosamente baixos. Os motores de explosão dos automóveis têm rendimentos térmicos da ordem dos 20%, isto é, um motor de um automóvel converte em trabalho mecânico, em média, cerca de 20% da energia química da gasolina.

Este número é cerca de 30% para os motores diesel e para as grandes turbinas de gás e 40% para as grandes centrais termoelétricas a vapor. Assim, até com as máquinas térmicas mais eficientes de que hoje dispomos, mais de metade da energia que lhes é fornecida acaba na água de um rio ou de um lago, ou na atmosfera, como energia inútil, perdida.

Máquinas frigoríficas e bombas de calor

Sabemos, pela experiência, que na natureza o calor flui espontaneamente no sentido em que a temperatura diminui, isto é, de meios a temperaturas mais altas para meios a temperaturas mais baixas. No entanto, o processo inverso deste já não ocorre naturalmente. A transferência de calor dum meio a baixa temperatura para outro meio a temperatura superior exige o funcionamento de dispositivos especiais denominados máquinas frigoríficas. Tais como as máquinas térmicas, as máquinas frigoríficas são dispositivos que funcionam por ciclos. O fluido que circula nas máquinas frigoríficas denomina-se fluido frigorígeno. O ciclo frigorífico mais utilizado é o ciclo de compressão de vapor representado na **Fig. 7-7** que utiliza quatro componentes principais: um compressor, um condensador, uma válvula de expansão e um evaporador.

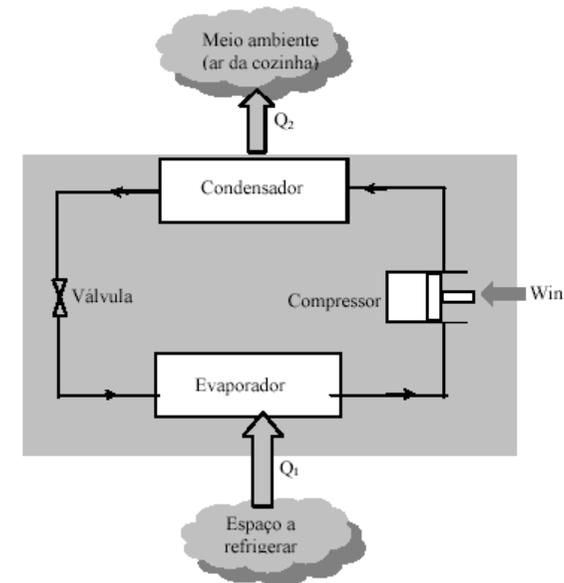


Fig. 7-7 – Componentes principais de uma máquina frigorífica comum

Neste ciclo frigorífico o fluido frigorífico entra no compressor na fase gasosa (vapor) e é aí comprimido até à pressão do condensador. Sai do compressor a uma temperatura relativamente elevada e arrefece até à temperatura de saturação correspondente à pressão a que se encontra, condensando-se seguidamente enquanto circula através da serpentina do condensador, rejeitando calor para o meio ambiente. Entra depois num tubo capilar onde a sua pressão e temperatura baixam drasticamente devido à expansão do fluido através do estrangulamento imposto pelo tubo capilar.

O fluido, que se encontra agora a baixa temperatura, entra no evaporador onde se evapora absorvendo calor do espaço a refrigerar. O ciclo fecha-se quando o fluido frigorífico sai do evaporador e volta a entrar no compressor. Num frigorífico doméstico, o "congelador" donde é retirado calor pelo fluido frigorífico que circula na serpentina do evaporador, funciona como a fonte fria da máquina. A serpentina que existe na parte detrás do frigorífico é o condensador, onde o fluido ao condensar-se liberta calor para o meio ambiente, fonte quente da máquina. Na **Fig. 7-8** representa-se esquematicamente o funcionamento de uma máquina frigorífica. Nesta representação Q_L é o valor absoluto da quantidade de calor absorvida do espaço a refrigerar (fonte fria) que se encontra à temperatura T_L , Q_H é o valor absoluto da quantidade de calor que a máquina rejeita para o meio ambiente (fonte quente) à temperatura T_H , e W_{liq} é o valor absoluto do trabalho que é necessário fornecer à máquina para que ela funcione.

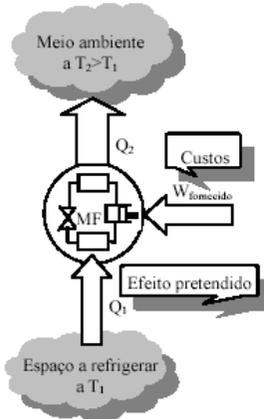


Fig. 7-8 – Esquema de uma máquina frigorífica que funciona para retirar calor da fonte fria.

Eficiência de uma máquina frigorífica

O objetivo de uma máquina frigorífica é retirar calor (Q_L) do espaço a refrigerar. Para que este objetivo seja cumprido é necessário fornecer à máquina trabalho W_{liq} . Então, como atrás se disse, uma avaliação do bom, ou mau, funcionamento da máquina, faz-se dividindo o efeito pretendido (Q_L) pelos custos de funcionamento (W_{liq}). A este quociente dá-se o nome de eficiência frigorífica β

$$\beta = \frac{Q_L}{W_{liq}} = COP$$

Pode também chamar-se à eficiência coeficiente de desempenho (COP), tradução da designação inglesa "Coefficient of Performance".

O princípio da conservação da energia aplicado ao ciclo, estabelece que

$$W_{liq} = Q_H - Q_L$$

Então a eficiência frigorífica também pode ser determinada por

$$\beta = COP = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$$

Note-se que o valor da eficiência pode ser superior à unidade, razão pela qual não se usou o termo rendimento neste caso.

Bombas de calor

Um outro dispositivo que transfere calor de um meio a baixa temperatura para outro a temperatura mais elevada é uma bomba de calor, que se representa esquematicamente na **Fig. 7-9**. As máquinas frigoríficas e as bombas de calor funcionam segundo o mesmo ciclo mas diferem na finalidade do seu funcionamento. O objetivo de uma máquina frigorífica é manter o espaço a ser refrigerado a baixa temperatura, o que é conseguido retirando calor deste espaço. Rejeitar calor para um meio a temperatura mais alta é apenas uma consequência do seu funcionamento e não o fim para que a máquina trabalha. Pelo contrário, o objetivo a atingir no caso de uma bomba de calor é manter um espaço aquecido a alta temperatura. Para o conseguir, a bomba de calor retira calor de uma fonte a baixa temperatura, tal como a água de um poço ou o ar exterior no inverno, e fornece este calor a um meio a alta temperatura, como seja uma habitação (**Fig. 7-10**).

A avaliação do bom, ou mau, desempenho da bomba de calor faz-se determinando o quociente entre a quantidade de calor fornecida pela máquina à fonte quente, Q_H , e o trabalho W_{liq} . A este quociente dá-se o nome de eficiência da bomba de calor

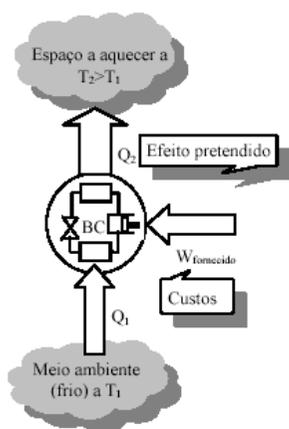


Fig. 7-9 – Esquema de uma bomba de calor que funciona para fornecer calor a um espaço mais quente

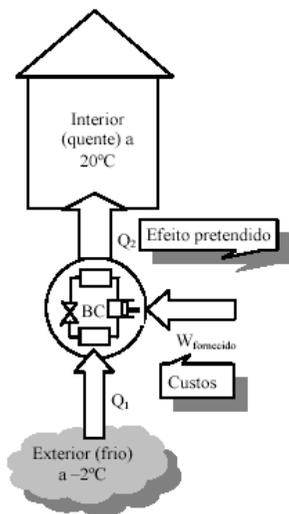


Fig. 7-10 – O trabalho fornecido a uma bomba de calor serve para extrair calor do ar frio exterior e transferi-lo para o interior mais quente.

$$\beta' = \frac{Q_H}{W_{liq}} = COP$$

Pode também determinar-se esta eficiência por:

$$\beta' = COP = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}$$

Pode-se concluir que:

$$\beta' - \beta = 1$$

Esta relação mostra que, teoricamente, a eficiência de uma bomba de calor deve ser sempre superior à unidade. Na prática, devido ao atrito e a perdas de calor, devemos esperar que uma bomba de calor, na pior das hipóteses, funcione como um aquecedor de resistência elétrica, fornecendo à habitação tanta energia como a que consome. Os sistemas de ar condicionado são basicamente máquinas frigoríficas cujo espaço a refrigerar é uma sala ou um edifício, em vez do compartimento onde se guardam os alimentos. Um aparelho de ar condicionado arrefece uma sala retirando calor do ar da sala e rejeitando-o para o ar exterior. O mesmo aparelho pode ser usado como bomba de calor de inverno. Neste modo de funcionamento o

dispositivo retira calor do ar frio exterior e fornece-o ao ar da sala, a temperatura superior.

7.2. Segunda Lei da Termodinâmica

Enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica.

Mesmo em condições ideais, uma máquina térmica tem que rejeitar algum calor para a fonte fria para poder completar o ciclo. Isto é, nenhuma máquina térmica pode converter em trabalho todo o calor que recebe. Isto que se acabou de afirmar constitui o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica:

É impossível a qualquer máquina que funciona por ciclos receber calor de uma única fonte e produzir uma quantidade de trabalho equivalente.

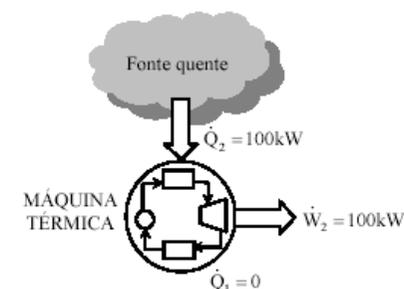


Fig. 7-11 – Uma máquina térmica que violava o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei

Este enunciado também pode ser expresso da seguinte maneira:

Nenhuma máquina térmica pode ter um rendimento de 100%, ou ainda:

Para uma máquina térmica funcionar, o fluido de trabalho tem que trocar calor com o meio ambiente (fonte fria) assim como com a fornalha (fonte quente).

Note-se que esta impossibilidade de se atingir um rendimento 100% não é devida ao atrito ou a outros efeitos dissipativos. É um limite que se aplica tanto às máquinas ideais quanto às reais.

Enunciado de Clausius da segunda lei da termodinâmica

Existem dois enunciados clássicos da segunda lei da termodinâmica: o enunciado de Kelvin-Planck, já apresentado, relacionado com o funcionamento das máquinas térmicas e o enunciado de Clausius que diz respeito ao funcionamento das máquinas frigoríficas. O enunciado de Clausius tem a seguinte redação:

É impossível construir um dispositivo que funcionando por ciclos não produza outro efeito para além da transferência de calor dum corpo a temperatura mais baixa para outro a temperatura superior.

É do conhecimento geral que o calor não pode, por si só, fluir de um corpo frio para outro mais quente, que é o que afirma o enunciado de Clausius. No entanto, o enunciado de Clausius não impede que se construa uma máquina que transfira calor de um meio mais frio para outro a temperatura superior. De fato é assim que funcionam as máquinas frigoríficas. Apenas refere que uma máquina frigorífica não pode funcionar a não ser que se lhe forneça trabalho (para accionar o seu compressor).

Este trabalho é proveniente de uma fonte exterior, como seja um motor elétrico. Desta maneira o seu funcionamento tem outro efeito para além da transferência de calor de um meio para outro a temperatura superior, na vizinhança do sistema houve algum dispositivo cujo estado se alterou por ter que fornecer trabalho à máquina.

Como qualquer outra lei física a segunda lei da termodinâmica baseia-se em observações experimentais. Até à data não se conhecem fatos que o contradigam, o que é garantia da sua validade.

Equivalência entre os dois enunciados (Clausius e Kelvin-Planck)

Os dois enunciados da segunda lei são equivalentes. Isto é, se houver um dispositivo que funcione violando um dos enunciados o outro enunciado também será violado, como a seguir se demonstra. Consideremos a associação máquina térmica+máquina frigorífica representada na **Fig. 7-12**, que funciona entre as mesmas duas fontes. Admite-se que a máquina térmica tem um rendimento térmico igual a 100%, em contradição com o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei. Portanto, converte em trabalho W todo o calor Q_H que recebe da fonte quente ($W=Q_H$). Este trabalho é fornecido à máquina frigorífica que retira da fonte fria a quantidade de calor Q_L e rejeita para a fonte quente a quantidade de calor $W+Q_H=Q_H+Q_L$. Durante este processo a fonte quente recebe uma quantidade de calor líquida igual a Q_L (diferença entre Q_H+Q_H e Q_H).

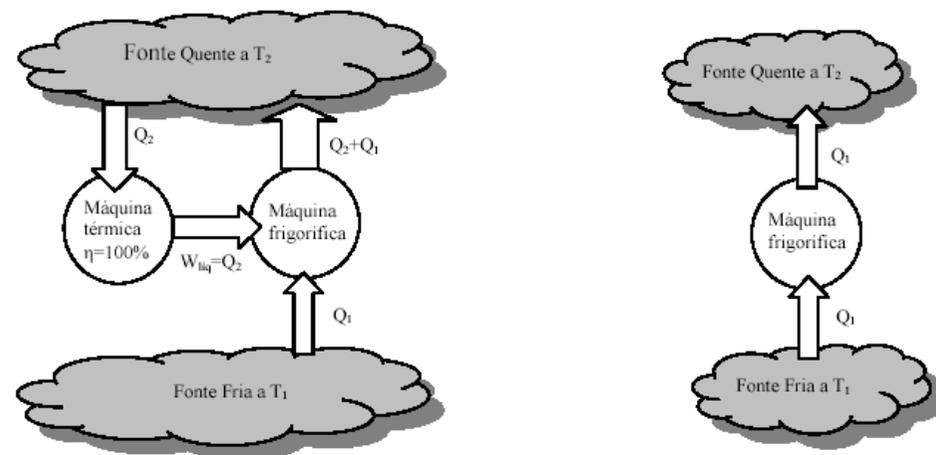


Fig. 7-12 – Equivalência entre os dois enunciados da 2ª lei

Então, a combinação das duas máquinas pode ser considerada como uma máquina frigorífica que transfere a quantidade de calor Q_L da fonte fria para a fonte quente sem mais nenhum outro efeito (como se representa na **Fig. 7-12**), em clara violação do enunciado de Clausius. Conclui-se, assim, que os dois enunciados são equivalentes como pretendíamos demonstrar.

7.3. Processo Reversível

As transformações que foram discutidas no início deste capítulo ocorrem num determinado sentido. Uma vez finalizadas não podem inverter-se espontaneamente, regressando o sistema e a vizinhança ao estado inicial. Por isso são designadas transformações (ou processos) irreversíveis.

Pelo contrário

“Uma transformação é reversível se, depois de finalizada, for possível inverter o sentido em que se deu fazendo com que tanto o sistema como a sua vizinhança regressem aos respectivos estados iniciais”.

Isto é, depois de inverter o sentido de uma transformação reversível não ficam quaisquer vestígios da transformação, quer no sistema, quer na sua vizinhança. Note-se que é sempre possível fazer com que um sistema regresse ao estado inicial, quer a transformação tenha sido reversível ou irreversível. No entanto, se a transformação tiver sido irreversível a vizinhança do sistema não vai regressar ao estado em que se encontrava antes da transformação. Como já se mencionou anteriormente, as transformações reversíveis não ocorrem na natureza. São transformações que idealizamos para servirem de modelo às

transformações reais, que se podem aproximar mais ou menos das transformações reversíveis sem, no entanto, conseguir igualá-las.

Os engenheiros interessam-se pelas transformações reversíveis porque, nos dispositivos onde se produz trabalho (como os motores de automóveis, as turbinas de gás e de vapor) o trabalho produzido é máximo nos processos reversíveis, nos dispositivos aos quais tem que fornecer-se trabalho (como os compressores, as ventoinhas e as bombas) o trabalho necessário é mínimo nos processos reversíveis.

As causas que fazem com que um processo seja irreversível dá-se o nome de irreversibilidades. Nelas incluímos o atrito, a expansão livre, as trocas de calor através de uma diferença finita de temperaturas, a mistura de dois gases, a passagem de uma corrente elétrica numa resistência, a deformação inelástica de sólidos, as reações químicas. A presença de qualquer destes efeitos faz com que um processo seja irreversível. Alguns dos processos irreversíveis já mencionados vão ser a seguir analisados.

7.4. Fatores que tornam um Processo Irreversível

Atrito

Quando dois corpos em contato se movem, um relativamente ao outro, uma força de atrito que se opõe ao movimento desenvolve-se na superfície de contato. O trabalho realizado para vencer esta força é transformado em energia térmica (calor), como é posto em evidência pelo aumento de temperatura dos dois corpos em contato.

Quando se inverte o sentido do movimento os dois corpos regressam às posições iniciais mas a superfície de contato não irá arrefecer e a energia térmica não será convertida novamente em trabalho. Pelo contrário, mais trabalho terá que fornecer-se para vencer a força de atrito que, também, se faz sentir quando se inverte o sentido do movimento. Uma vez que o sistema (os corpos em movimento) e a vizinhança não podem regressar aos respectivos estados iniciais o processo é irreversível. O atrito não está presente, apenas, quando dois corpos sólidos estão em contato. Também existe atrito entre um fluido e um sólido, ou entre as camadas de um fluido que se movem a velocidades diferentes.

Expansão e compressão não resistidas

No primeiro capítulo definiu-se transformação quase-estática como aquela em que o sistema se mantém em estados de equilíbrio, ou infinitamente próximos do equilíbrio, durante a transformação. Imaginemos um dispositivo cilindro-êmbolo, sem atrito e adiabático. Empurraremos o êmbolo comprimindo o gás. Se o movimento do êmbolo for lento, a pressão e a temperatura do gás irão aumentar uniformemente através de todo o gás. Uma vez que o sistema se mantém sempre em estados próximos do equilíbrio a transformação

será quase-estática. Suponhamos que, de seguida, diminuamos ligeiramente a força exterior exercida sobre o êmbolo, permitindo que o gás se expandisse lentamente. O processo de expansão será, igualmente, quaseestático. Quando o êmbolo regressar à posição inicial o trabalho realizado pela vizinhança sobre o gás durante a compressão será devolvido à vizinhança durante a expansão. Isto é, o trabalho líquido para o conjunto dos dois processos será nulo. Também não haverá trocas de calor com a vizinhança durante os processos visto serem adiabáticos. Então, tanto o sistema como a vizinhança regressarão aos respectivos estados iniciais no fim do processo que se deu em sentido inverso. Portanto, as expansões e compressões lentas e sem atrito de um fluido num dispositivo cilindro-êmbolo são transformações reversíveis.

Se repetirmos o mesmo processo de uma maneira não quase-estática, como se representa na **Fig. 7-13**, o êmbolo será empurrado rapidamente e as moléculas de gás próximas do êmbolo não terão tempo suficiente para fugirem, aglomerando-se em frente deste. Isto provocará um aumento no valor da pressão junto do êmbolo, que será superior aos valores noutros pontos no interior do cilindro. A não uniformidade dos valores da pressão faz com que o processo não seja quase-estático. Como o trabalho real é função da pressão medida na face do êmbolo, e esta pressão é superior à que atuaria nesta face no processo quase-estático, o trabalho real necessário para comprimir o gás será maior do que no processo quase-estático. Quando o sentido do processo se inverte, expandindo-se o gás rapidamente, as moléculas de gás dentro do cilindro não serão capazes de se deslocarem com a mesma velocidade do êmbolo, criando-se uma região de pressão mais baixa junto da face deste, fazendo com que o processo já não seja quase-estático. O trabalho real fornecido ao exterior depende da pressão exercida pelo gás sobre a face do êmbolo. Se esta pressão for menor do que no processo quaseestático, o mesmo acontecerá com o trabalho. Consequentemente, o trabalho realizado pelo gás durante a expansão é menor do que o trabalho fornecido ao gás pela vizinhança durante a compressão e, assim, a vizinhança tem um “déficit” de trabalho.

Quando o êmbolo regressa à posição inicial, o gás terá um acréscimo de energia interna igual ao “déficit” de trabalho da vizinhança. Conclui-se que, nem o sistema, nem a vizinhança, regressaram aos respectivos estados iniciais fazendo com que tanto a expansão como a compressão sejam processos irreversíveis. Outro exemplo de um processo irreversível é a expansão livre de um gás (experiência de Joule) e que se representa na **Fig. 7-13** (c).

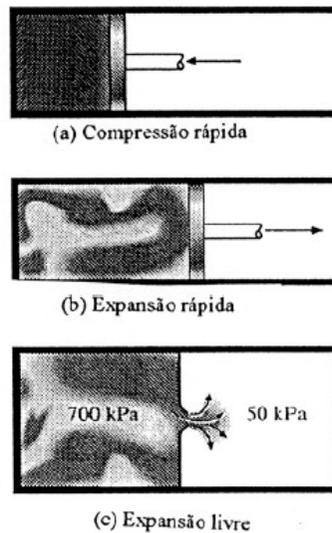


Fig. 7-13 – Expansão e compressão irreversíveis
Transferência de Calor com Diferença Finita de Temperatura

Outro tipo de irreversibilidade que nos é familiar consiste na transferência de energia, sob a forma de calor, entre corpos a temperaturas diferentes. Como já se viu, o calor flui espontaneamente dos corpos quentes para os corpos mais frios e não em sentido contrário. O processo inverso requer que seja utilizado um dispositivo especial (máquina frigorífica ou bomba de calor) ao qual tem que se fornecer trabalho (enunciado de Clausius da 2ª lei). Por isso, o processo é irreversível. A transferência de energia, sob a forma de calor, apenas pode ocorrer quando existe uma diferença de temperaturas entre os sistemas que trocam calor. Portanto, é fisicamente impossível uma troca de calor reversível. Mas esta troca de calor vai-se tornando cada vez menos irreversível se a diferença de temperatura entre os corpos se aproxima de zero. Portanto, a troca de calor através de uma diferença infinitesimal de temperaturas dT , pode considerar-se reversível. Quanto mais pequena for a diferença de temperaturas entre os corpos que trocam calor, mais próximo da reversibilidade se encontra o processo mas, também, menor será a velocidade a que se dão essas trocas de calor. Quando a diferença de temperaturas for pequena, qualquer transferência de calor significativa exige um período de tempo muito longo e uma grande área de contato entre os corpos que trocam calor.

Mistura de duas Substâncias Diferentes

A mistura de duas substâncias diferentes é também considerada irreversível pois a separação das mesmas requer o fornecimento de trabalho.

Outros Fatores

Efeitos de histerese, processos de combustão, etc.

Transformações internamente e externamente reversíveis

Uma transformação é uma interação entre sistemas ou entre um sistema e a sua vizinhança.

Uma transformação diz-se internamente reversível se não ocorrerem irreversibilidades dentro da fronteira do sistema enquanto se processa. Durante uma transformação internamente reversível um sistema vai passar por uma série de estados de equilíbrio e quando se inverte a transformação o sistema vai passar, exatamente, pelos mesmos estados de equilíbrio enquanto regressa ao estado inicial. Isto é, os "percursos" das transformações no sentido inicial e no sentido inverso coincidem numa transformação internamente reversível. São exemplos de transformações internamente reversíveis as transformações quase-estáticas anteriormente estudadas.

Uma transformação diz-se externamente reversível se não ocorrerem irreversibilidades fora da fronteira (na vizinhança) do sistema durante a transformação. As trocas de calor entre um sistema e uma fonte de calor são transformações externamente reversíveis se o sistema estiver à temperatura da fonte na superfície de contato com a fonte de calor. No caso contrário a transformação será externamente irreversível.

Uma transformação diz-se totalmente reversível ou, apenas, reversível se não ocorrerem irreversibilidades, quer dentro do sistema quer na sua vizinhança, durante a transformação.

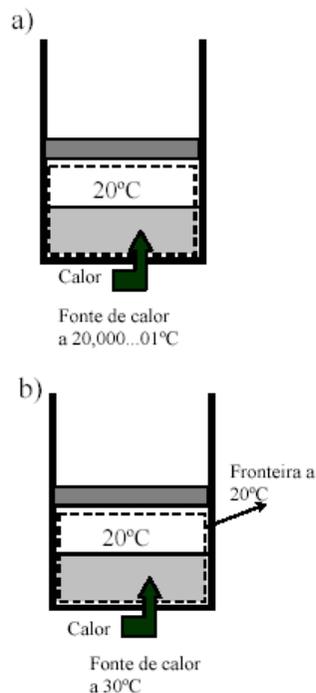


Fig. 7-14 – Transferências de calor externamente reversível (a) e externamente irreversível (b)

Numa transformação reversível não podem ocorrer trocas de calor através de uma diferença de temperaturas finita, mudanças de estado não quase-estáticas, atrito ou outros efeitos dissipativos.

7.5. Ciclo de Carnot

Vimos já que as máquinas térmicas funcionam por ciclos e que, durante uma parte das transformações do ciclo, o fluido realiza trabalho, enquanto que noutras recebe trabalho. A diferença entre estes trabalhos (realizado e recebido) é o trabalho útil (líquido) fornecido pela máquina térmica. Este trabalho útil e o rendimento destas máquinas dependem, pois, da maneira como se dão as transformações do ciclo. Para maximizar o rendimento é preciso que o trabalho seja máximo nas transformações onde se produz trabalho e mínimo nas transformações em que é preciso fornecer trabalho, isto é, é preciso que estas transformações sejam reversíveis.

Na prática é impossível eliminar as irreversibilidades de cada transformação pelo que os ciclos reversíveis são utópicos. O ciclo ideal das máquinas térmicas, constituído por transformações totalmente reversíveis, é o ciclo de Carnot que foi apresentado pela primeira vez, em 1824, pelo engenheiro francês Sadi Carnot. As máquinas térmicas e

as máquinas frigoríficas que se idealizam a funcionarem segundo este ciclo servem de modelos com os quais se comparam as máquinas reais.

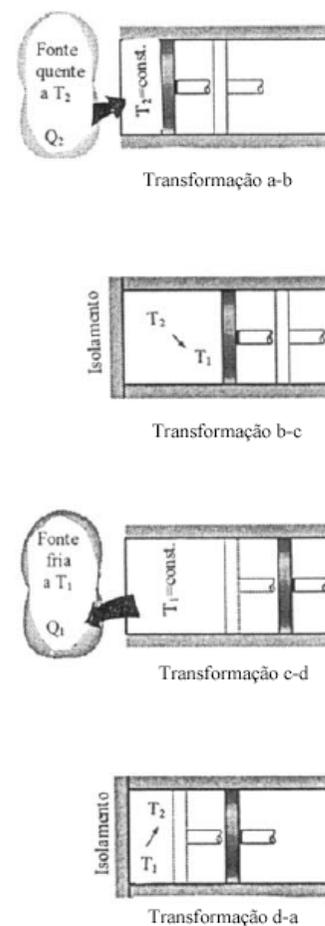


Fig. 7-15 – O ciclo de Carnot realizado por um sistema fechado

A transformação continua até que o êmbolo atinge a posição b. A quantidade de calor transferida para o gás neste processo é Q_H .

Expansão adiabática reversível (transf. b-c), em que a temperatura baixa de T_H para T_L . Quando o gás se encontra no estado b a fonte de calor que estava em contato com o cilindro é retirada e substituída por um isolante térmico, tornando o cilindro adiabático. O gás continua a expandir-se lentamente, fornecendo trabalho ao exterior, enquanto a sua temperatura baixa de T_H para T_L (estado c).

Supõe-se que não há atrito e que a transformação é reversível e adiabática.

Compressão isotérmica reversível (transf.c-d) à temperatura $T_H = \text{const}$. Quando o gás se encontra no estado c retira-se o isolamento da cabeça do cilindro e põe-se este em contato com uma fonte fria à temperatura T_H . Depois, o êmbolo é empurrado para dentro do cilindro por uma força exterior que fornece trabalho ao gás, comprimindo-o. À medida que o gás vai sendo comprimido a sua temperatura tem tendência a aumentar e, assim que esta sofre um aumento infinitesimal dT , dá-se uma transferência de calor para a fonte fria até ficar o gás novamente à temperatura T_H , igual à da fonte. Este processo continua até ao estado d. A quantidade de calor rejeitada para a fonte durante este processo é Q_H .

Compressão adiabática reversível (transf. d-a) enquanto a temperatura aumenta de T_L para T_H . Quando o gás se encontra no estado d retira-se a fonte fria e volta-se a colocar o isolamento térmico no cilindro. O gás é então comprimido de uma maneira reversível e regressa ao estado inicial (estado a). A temperatura sobe de T_L para T_H durante esta compressão adiabática reversível que completa o ciclo.

O diagrama $P-v$ para este ciclo (gás perfeito) está representado na **Fig. 7-16**. Recordando que, para transformações quase-estáticas, a área debaixo duma curva num diagrama $P-v$ representa um trabalho, vemos que a área debaixo da curva a-b-c é o trabalho realizado pelo gás durante as transformações em que este se expande, e a área debaixo da curva c-d-a, o trabalho fornecido ao gás enquanto é comprimido. A área no interior da curva fechada que representa o ciclo (área a-b-c-d) é a diferença entre estes dois trabalhos e representa o trabalho útil (líquido) do ciclo. Sendo um ciclo totalmente reversível (internamente e externamente), o ciclo de Carnot, como à frente se demonstrará, é o ciclo que tem maior rendimento entre todos os ciclos que funcionam entre duas dadas temperaturas extremas.

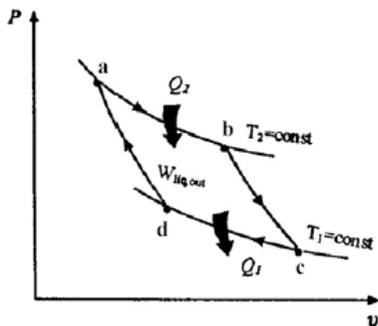


Fig. 7-16 – O diagrama $P-v$ do ciclo

O ciclo de Carnot percorrido em sentido inverso

Como se viu, o ciclo de Carnot é um ciclo totalmente reversível. Então, podem inverter-se os sentidos a todas as suas transformações obtendo-se assim o ciclo de Carnot inverso, ciclo ideal das máquinas frigoríficas e das bombas de calor. No ciclo descrito em sentido contrário as transformações são exatamente as mesmas, apenas mudam os sentidos em que se dão as trocas de calor e de trabalho. Isto é, o sistema que descreve o ciclo retira da fonte fria a quantidade de calor Q_H , rejeita para a fonte quente a quantidade de calor Q_H e recebe do exterior o trabalho W_{liq} fornecido. Por isso o diagrama $P-v$ do ciclo de Carnot em sentido inverso é análogo ao que se apresentou na **Fig. 7-16**, exceptuando os sentidos das transformações (**Fig. 7-17**).

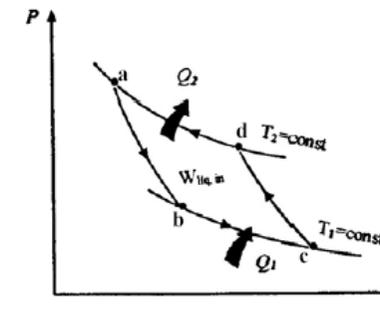


Fig. 7-17 – Diagrama $P-v$ do ciclo de Carnot descrito em sentido inverso

7.6. Dois Teoremas Relativos ao Rendimento do Ciclo de Carnot

Na seção anterior dissemos que o ciclo de Carnot constituído por transformações totalmente reversíveis (internamente e externamente reversíveis) tinha o rendimento máximo. Vamos agora demonstrá-lo. É o que afirma o teorema de Carnot cujo enunciado, a seguir se apresenta.

- 1. O rendimento duma máquina térmica irreversível é sempre inferior ao de uma máquina reversível que funcione entre as mesmas duas fontes (quente e fria).**
- 2. Os rendimentos de todas as máquinas reversíveis que funcionam entre as mesmas duas fontes são iguais**

Estes enunciados vão provar-se demonstrando que a sua violação implicava, também, uma violação da segunda lei.

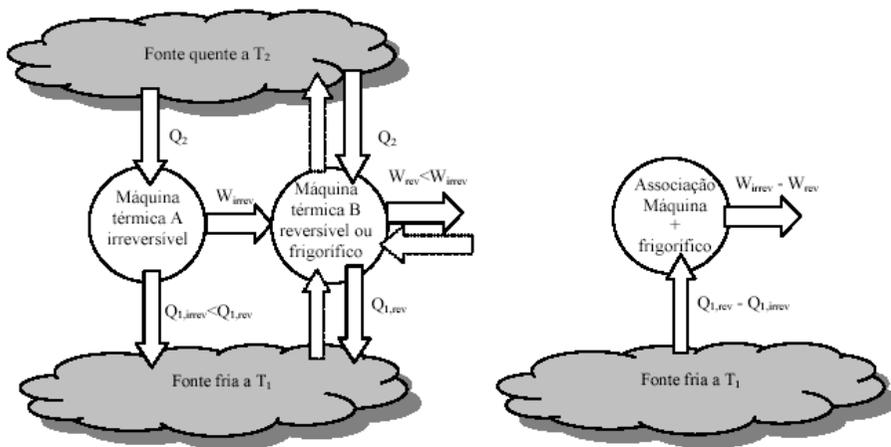


Fig. 7-18 – Demonstração do teorema de Carnot

Consideremos duas máquinas térmicas, A e B, funcionando entre as mesmas duas fontes, como se representa na **Fig. 7-18**. Por hipótese, suponhamos que uma das máquinas (a máquina B) funciona reversivelmente e a outra (a máquina A) funciona irreversivelmente. Admitamos, também, que a fonte quente fornece às duas máquinas a mesma quantidade de calor Q_H . Em contradição com o que pretendemos demonstrar admita-se que o rendimento da máquina irreversível é superior ao rendimento da máquina reversível ($\eta_{irrev} > \eta_{rev}$). Como as duas máquinas recebem a mesma quantidade de calor da fonte quente o trabalho fornecido pela máquina reversível será inferior ao trabalho fornecido pela máquina irreversível ($W_{rev} < W_{irrev}$). Isto é:

$$Q_{H,rev} = Q_{H,irrev} \quad e \quad \eta_{irrev} > \eta_{rev} \quad \therefore \quad W_{rev} < W_{irrev}$$

Se se inverter o sentido das transformações do ciclo da máquina reversível esta passa a funcionar como máquina frigorífica, consumindo parte do trabalho produzido pela máquina irreversível (visto ser $W_{rev} < W_{irrev}$) e rejeitando para a fonte quente a quantidade de calor Q_H . Uma vez que a máquina frigorífica B fornece à fonte quente a mesma quantidade de calor que de lá é retirada pela máquina irreversível A, o conjunto das duas máquinas funciona como se não trocasse calor com esta fonte.

Então, a máquina frigorífica e a máquina térmica funcionando simultaneamente forneceriam ao exterior o trabalho líquido $W_{irrev} - W_{rev}$ enquanto trocavam calor com uma única fonte (a fonte fria), em clara violação do enunciado de Kelvin-Planck da 2ª lei. Portanto, a nossa hipótese inicial em que admitíamos que $\eta_{irrev} > \eta_{rev}$ é absurda. Conclui-se assim que:

$$\eta_{irrev} \leq \eta_{rev}$$

A segunda parte do teorema de Carnot pode demonstrar-se por um processo idêntico. Substituamos a máquina irreversível A por outra máquina térmica mas, desta vez, reversível. Suponhamos agora que a máquina B, que poderá ser (ou não) reversível, tem maior rendimento do que a máquina A. Fazendo o mesmo raciocínio que se usou para demonstrar a primeira parte do teorema chegava-se como anteriormente a um dispositivo que violava a segunda lei da termodinâmica. Conclui-se assim que o rendimento da máquina B não poderia ser superior ao rendimento da máquina reversível A. Se forem ambas as máquinas A e B reversíveis o rendimento de B teria que ser maior ou igual ao de A mas, também, o rendimento de A maior ou igual ao de B, concluindo-se que teriam que ter o mesmo rendimento.

Isto é, todas as máquinas reversíveis que funcionam entre as mesmas fontes têm o mesmo rendimento, seja qual for a maneira como o ciclo é realizado ou o tipo de fluido de trabalho utilizado.

O ciclo das máquinas térmicas reversíveis é o ciclo de Carnot, já estudado. Por isso, as máquinas térmicas reversíveis também se chamam máquinas de Carnot.

7.7. Escala Termodinâmica de Temperaturas

As escalas empíricas de temperatura, definidas para um dado termômetro (ou tipo de termômetros), dependem das propriedades da substância termométrica utilizada na construção desse termômetro. Isto é, se a temperatura de um mesmo sistema fosse determinada simultaneamente com vários termômetros diferentes os valores encontrados também seriam diferentes. Uma escala de temperaturas que fosse independente das propriedades da substância utilizada no termômetro seria muito conveniente e, como então foi referido, essa escala pode ser definida à custa da segunda lei da termodinâmica, denominando-se escala termodinâmica de temperaturas ou escala Kelvin, no sistema internacional de unidades.

A segunda parte do teorema de Carnot afirma que "todas as máquinas térmicas reversíveis que funcionam entre as mesmas duas fontes têm o mesmo rendimento".

Isto é, o rendimento destas máquinas depende exclusivamente das duas fontes entre as quais as máquinas funcionam. Uma vez que as fontes de calor são caracterizadas pelas respectivas temperaturas, o rendimento das máquinas térmicas reversíveis é, apenas, função das temperaturas das fontes. Isto é:

$$\eta_{rev} = g(\theta_2, \theta_1)$$

sendo θ_2 e θ_1 , respectivamente, as temperaturas empíricas (determinadas com um termômetro qualquer) da fonte quente e da fonte fria da máquina.

Como o $\eta = 1 - Q_L / Q_H$, onde Q_H e Q_L são os valores absolutos das quantidades de calor trocadas com as duas fontes quente e fria, respectivamente, também será

$$\frac{Q_H}{Q_L} = f(\theta_H, \theta_L)$$

A forma da função $f(\theta_2, \theta_1)$ será encontrada com a ajuda das três máquinas térmicas reversíveis, A, B e C, que se mostram na **Fig. 7-19**, e que funcionam trocando calor às temperaturas θ_1 , θ_2 e θ_3 ($\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$). Suponhamos que às máquinas A e C é fornecida a mesma quantidade de calor Q_H , por uma fonte à temperatura θ_1 . A máquina C rejeita a quantidade de calor Q_3 para uma fonte fria à temperatura θ_3 , enquanto que a quantidade de calor Q_H que a máquina A rejeita à temperatura θ_2 , vai ser aproveitada pela máquina B. Esta máquina recebe esta quantidade de calor e rejeita para uma fonte fria à temperatura θ_3 a quantidade de calor Q_3 igual à que a máquina C também para lá rejeita. Assim, a associação das duas máquinas A+B é equivalente à máquina C. Aplicando às três máquinas a equação acima podemos escrever:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2); \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3); \quad \frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$$

mas, tendo em conta a igualdade

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3}$$

também terá que se verificar

$$f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3)$$

Analisando a equação acima verifica-se que o seu primeiro membro só é função das temperaturas θ_1 e θ_3 e, portanto, o segundo membro da mesma equação também o terá que ser, isto é, não poderá depender de θ_2 . Para que isto se verifique a função f terá que ter a forma seguinte:

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}; \quad f(\theta_2, \theta_3) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_3)}; \quad f(\theta_1, \theta_3) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_3)}$$

só assim $\phi(\theta_2)$ desaparecerá ao efetuar-se o produto no segundo membro da equação $f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3)$ conduzindo a

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_1, \theta_3) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_3)}$$

O resultado a que se chegou permite dizer que, para uma máquina térmica reversível (máquina de Carnot) funcionando entre duas fontes às temperaturas θ_2 e θ_1 , e trocando com estas fontes as quantidades de calor Q_H e Q_L , a razão entre as estas duas quantidades de calor (em valor absoluto) é:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}$$

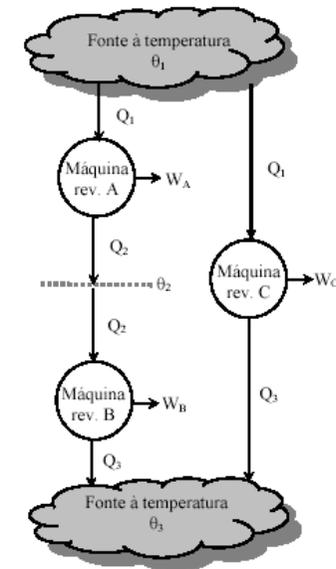


Fig. 7-19 – O dispositivo que se usa para definir a escala de temperatura termodinâmica.

Várias funções $\phi(\theta)$ poderiam ter sido escolhidas, a escolha era arbitrária. Lord Kelvin propôs fazer $\phi(\theta) = T$ para definir a escala termodinâmica de temperatura. Assim, a escala termodinâmica, ou Kelvin, de temperatura é definida pela seguinte relação:

$$\left(\frac{Q_H}{Q_L} \right)_{rev} = \frac{T_H}{T_L}$$

Na escala Kelvin a razão entre duas temperaturas é igual à razão entre os valores absolutos das quantidades de calor que uma máquina reversível troca com duas fontes que estivessem a essas temperaturas e é independente da natureza do fluido de trabalho utilizado na máquina.

Isto é, as temperaturas assim definidas são independentes das propriedades físicas de qualquer substância o que não acontecia nas Termodinâmica – Notas de Aula

escalas empíricas de temperatura. A escala termodinâmica de temperatura não fica completamente definida com a relação acima visto que esta só dá o quociente entre duas temperaturas. Foi necessário escolher um ponto fixo. Na Conferência Internacional de Pesos e Medidas de 1954 foi escolhido o ponto triplo da água (como já se mencionou) para ponto fixo desta escala e foi atribuído o valor 273,16 K à temperatura deste ponto fixo. Apesar de a escala de temperatura termodinâmica se definir com a ajuda de uma máquina térmica reversível não é possível, nem seria prático, utilizar tal máquina para determinar temperaturas nesta escala.

7.8. Escala de Temperatura de Gás Perfeito

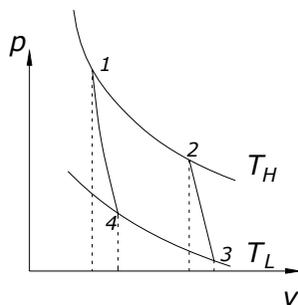


Fig. 7-20 – Ciclo de Carnot que opera com gás ideal.

$$\delta q = c_{v0}dT + \frac{RT}{v}dv$$

Processo de transferência de calor isotérmica 1-2

$$q_H = {}_1q_2 = 0 + RT_H \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Processo de expansão adiabática 2-3

$$0 = \int_{T_H}^{T_L} \frac{c_{v0}}{T} dt + RT_H \ln \frac{v_3}{v_2}$$

Processo de transferência de calor isotérmica 3-4

$$q_L = {}_3q_4 = -0 - RT_L \ln \frac{v_4}{v_3}$$

Processo de compressão adiabática 4-1

$$0 = \int_{T_L}^{T_H} \frac{c_{v0}}{T} dt + RT_H \ln \frac{v_1}{v_4}$$

Tem-se que $v_3/v_4 = v_2/v_1$ e $q_H/q_L = T_H/T_L$

8. ENTROPIA

Introdução – O primeiro princípio da termodinâmica ocupa-se do estudo da energia e da sua conservação. O segundo princípio vai levar-nos à definição de uma nova propriedade chamada entropia. Ao contrário do que acontece com a energia, a entropia não se conserva num sistema isolado, como à frente se verá. Na termodinâmica clássica (ou macroscópica) a entropia é definida à custa de uma operação matemática e, por isso, o seu significado físico é difícil de apreender à primeira vista. No entanto, começará a entender-se melhor o que é a entropia se estudarmos as suas aplicações aos processos mais vulgarmente utilizados em engenharia. Com o intuito de esclarecer um pouco melhor o significado físico da entropia iremos, também, fazer uma breve referência à definição estatística da entropia e ao terceiro princípio da termodinâmica.

8.1. Desigualdade de Clausius

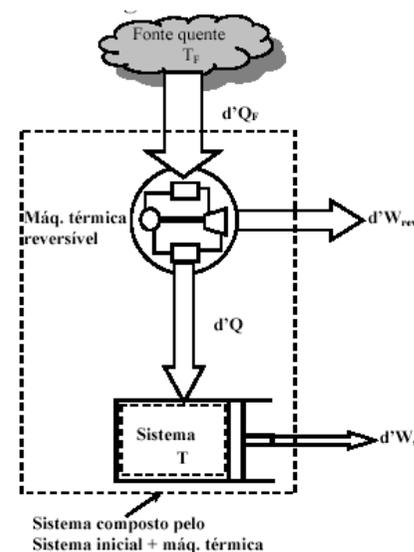


Fig. 8-1 – dispositivo usado para demonstrar a desigualdade de Clausius.

Consideremos um dispositivo, como o que se representa na **Fig. 8-1**, constituído por uma fonte quente à temperatura absoluta T_H que fornece a quantidade infinitesimal de energia dQ_H , sob a forma de calor, a uma máquina térmica reversível. Durante um ciclo esta máquina realiza o trabalho dW_{rev} e rejeita, para um sistema que se encontra momentaneamente à temperatura T , a quantidade de calor dQ . Entretanto o sistema realiza o trabalho dW_{sis} . Como o ciclo da máquina térmica é reversível, tendo em consideração a seguinte equação

$$\left(\frac{Q_H}{Q_L} \right)_{rev} = \frac{T_H}{T_L}$$

que define a escala termodinâmica de temperatura, podemos escrever:

$$\frac{dQ_H}{T_H} = \frac{dQ}{T}$$

Sabendo-se que o rendimento desta máquina reversível é $\eta = 1 - T/T_H$ o trabalho por ela realizado durante um ciclo é:

$$dW_{rev} = \left(1 - \frac{T}{T_H}\right) dQ_H$$

Substituindo nesta expressão o valor de dQ_H :

$$dW_{rev} = dQ \frac{T_H}{T} - dQ$$

Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica à transformação que, entretanto, o sistema realiza, o trabalho por ele produzido durante um ciclo da máquina reversível

$$dW_{sis} = dQ - dE_{sis}$$

Considerando um sistema composto que engloba a máquina térmica e o sistema inicial (no interior do retângulo da **Fig. 8-1**) o trabalho que fornece ao exterior enquanto a máquina reversível realiza um ciclo é dado por:

$$dW = dW_{rev} - dW_{sis}$$

ou, substituindo nesta expressão dW_{rev} e dW_{sis} pelos valores dados atrás:

$$dW = dQ \frac{T_H}{T} - dE_{sis}$$

Suponhamos, agora, que o sistema inicial vai passar por um ciclo de transformações, entretanto a máquina reversível realizará vários ciclos para cada um dos quais a temperatura T do sistema (fonte fria da máquina) vai tendo valores diferentes. O trabalho realizado nesse ciclo pela associação máquina térmica + sistema inicial, será:

$$W = \oint T_H \frac{dQ}{T} - \oint dE_{sis}$$

Por ser T_H (temperatura da fonte) constante e $\oint dE_{sis} = 0$ vem:

$$W = T_H \oint \frac{dQ}{T}$$

O sistema composto pela máquina térmica e pelo sistema inicial não pode fornecer trabalho ao exterior (no decurso de um ciclo completo do sistema inicial e de um número inteiro de ciclos da máquina), pois, se produzisse trabalho teríamos um dispositivo que violava o enunciado de Kelvin-Planck do segundo princípio que afirma: *nenhum dispositivo pode produzir trabalho enquanto realiza um ciclo, trocando calor com uma única fonte*. Então, na equação anterior $W \leq 0$ o que, visto ser sempre $T_H > 0$, conduz a:

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

Isto é, **a integral cíclica de dQ/T é sempre menor ou igual a zero.**

A equação/inequação acima é conhecida pelo nome de desigualdade de Clausius e é válida para todos os ciclos termodinâmicos, reversíveis ou irreversíveis, incluindo os ciclos das máquinas frigoríficas.

Admitamos agora que as transformações atrás consideradas são internamente reversíveis e que, também, a $\oint dQ/T < 0$. Se não ocorrerem irreversibilidades, tanto no interior do sistema inicial como na máquina térmica reversível, podem inverter-se os sentidos das transformações que aí ocorrem, por serem internamente reversíveis. Ao proceder-se assim todas as quantidades de energia (calor e trabalho), trocadas nestas transformações, terão os mesmos valores absolutos mas sinais contrários. Portanto, se inicialmente $\oint dQ/T < 0$, ao invertermos os sentidos das transformações obteríamos $\oint dQ/T > 0$, o que não é possível.

Conclui-se que, se o sistema realiza um ciclo de transformações internamente reversíveis, terá que se verificar:

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = 0$$

Logo o sinal de igual na desigualdade de Clausius é válido para os ciclos reversíveis (internamente ou totalmente).

8.2. Entropia – Uma Propriedade de um Sistema

A partir da desigualdade de Clausius, mais concretamente da igualdade expressa por $\oint dQ/T \leq 0$, vamos definir uma nova propriedade termodinâmica designada entropia.

A equação acima revela que existe uma quantidade $(dQ/T)_{rev}$ cuja integral cíclica é zero. Pensemos que espécie de grandezas têm esta característica. Por, exemplo, sabemos que o $\oint dW \neq 0$ (doutro modo não haveria máquinas térmicas). O mesmo acontece com o integral cíclico de dQ . Como vimos nos capítulos anteriores, estas grandezas (W e Q) dependem do “percurso” seguido numa transformação. Consideremos agora o volume ocupado por um gás num dispositivo cilindro-êmbolo. Quando o êmbolo volta à posição inicial o volume do gás também retoma o valor inicial. Por isso a variação de volume durante um ciclo é zero:

$$\oint dV = 0$$

Isto é, a integral cíclica das variações de volume, ou das variações de quaisquer outras propriedades, é sempre zero. Reciprocamente, uma quantidade infinitesimal cuja integral cíclica é zero representa um

incremento de uma grandeza que depende exclusivamente do estado em que o sistema se encontra e não do "percurso" seguido numa transformação. Portanto essa grandeza é uma propriedade, ou função de estado, do sistema. Por isso, a quantidade $(dQ/T)_{rev}$ representa uma variação infinitamente pequena duma propriedade, isto é, a diferencial duma propriedade.

Para confirmar o que se disse consideremos um ciclo constituído por duas transformações reversíveis A e B, como se representa na **Fig. 8-2**

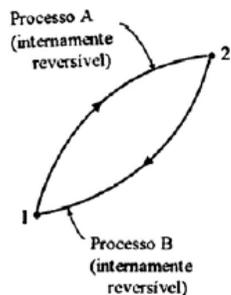


Fig. 8-2 – Ciclo reversível formado por duas transformações reversíveis A e B.

Mas, como se sabe,

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_B = - \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_A$$

e, portanto:

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_A = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_B$$

Como A e B são duas transformações reversíveis quaisquer que se consideraram entre os estados 1 e 2 o valor do integral depende exclusivamente dos estados inicial e final da transformação e não do "percurso" seguido. Por isso, tem que representar a variação de uma propriedade termodinâmica (ou função de estado).

Assim, Clausius constatou, em 1865, que tinha descoberto uma nova propriedade a que deu o nome de entropia e que se representa por S.

Definição de entropia

Entropia S é uma propriedade cuja variação dS no decurso de uma transformação elementar internamente reversível de um sistema fechado, se obtém dividindo a quantidade de calor dQ, que o sistema troca nessa transformação, pela temperatura absoluta T a que o sistema se encontra nesse momento. Isto é:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$$

A entropia é uma propriedade extensiva e a sua unidade S.I. é o [J/K]. A entropia da unidade de massa é já uma propriedade intensiva – entropia específica s:

$$s = \frac{S}{m} \quad [\text{J/K} \cdot \text{kg}]$$

e a entropia de uma mole (ou kmol) é designada entropia específica molar s:

$$s = \frac{S}{n} \quad [\text{J/K} \cdot \text{kmol}]$$

Uma variação de entropia de um sistema durante uma transformação reversível pode determinar-se integrando a equação $dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$ entre os estados inicial e final da transformação:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$$

Note-se que a equação acima, na realidade, apenas permite determinar variações de entropia e não o valor absoluto da entropia num dado estado, tal como acontecia com a energia interna e com a entalpia.

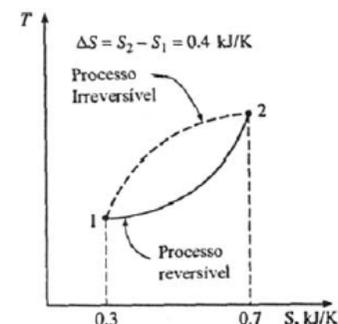


Fig. 8-3 – A variação de entropia entre dois estados é a mesma quer o processo seja reversível quer seja irreversível.

Como a entropia é uma propriedade, tal como as outras propriedades, tem um valor fixo num determinado estado em que o sistema se encontra. Por isso, a variação de entropia ΔS entre dois dados estados é a mesma qualquer que tenha sido a transformação,

reversível ou irreversível, que o sistema sofreu durante essa mudança de estado (**Fig. 8-3**). No entanto, o valor do integral de dQ/T dá a variação de entropia unicamente se a integração tiver sido efetuada ao longo de um "percurso" internamente reversível. Isto é, o integral de dQ/T tem valores diferentes para "percursos" irreversíveis entre dois dados estados e portanto para esses percursos não representa a variação duma propriedade.

Contudo, mesmo para os processos irreversíveis, a variação de entropia pode ser calculada a partir do integral de dQ/T se a integração for efetuada ao longo de qualquer processo reversível imaginário que se considere entre os mesmos estados, inicial e final, do processo irreversível.

8.3. Variações de Entropia de uma Substância Pura

As equações Tds aplicam-se a todas as substâncias puras em qualquer fase ou mistura de fases. Contudo a utilização destas equações só é possível se forem conhecidas as relações entre T e du , ou dh , e a equação de estado da substância (que relaciona os valores de P , v e T). De uma maneira geral estas equações são muito complicadas o que impede que se obtenham relações simples para o cálculo das variações de entropia. Os valores da entropia s foram, por isso, determinados à custa de dados das propriedades mensuráveis realizando-se os cálculos necessários e constam de tabelas, tal como as outras propriedades v , u e h . Os valores que aparecem nas tabelas não são os valores absolutos da entropia, pois apenas sabemos calcular variações de entropia. Por isso, o que aparece nas tabelas são as diferenças entre o valor da entropia num dado estado e o seu valor num estado arbitrariamente escolhido para estado de referência, tal como acontecia com a energia interna u . Nas tabelas do vapor de água o estado de referência é, como já se mencionou no segundo capítulo, o estado de líquido saturado a $0,01^\circ\text{C}$, à entropia do qual se atribuiu o valor zero. O valor da entropia para um determinado estado determina-se a partir das tabelas da mesma maneira que as outras propriedades. Na região do líquido comprimido e vapor sobreaquecido, directamente. Na região da mistura (líq.+vapor) a entropia é determinada por:

$$s = s_l + s_{lv}$$

onde x é o título, l e lv são, respectivamente, a entropia do líquido saturado e a diferença entre a entropia do vapor saturado e a do líquido saturado, que se tiram das tabelas. Na ausência de dados para os estados de líquido comprimido usa-se a seguinte aproximação:

$$s(p, T) = s_l(T)$$

Diagrama T - s

Considerando a equação $dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$, que define entropia, podemos escrever:

$$dQ_{rev} = Tds$$

As características gerais do diagrama T - s para a água, nas regiões da fase líquida e vapor, mostram-se na **Fig. 8-4**.

Diagrama h - s

Outro diagrama muito utilizado é o diagrama h - s que é muito útil quando se estudam os processos de escoamento estacionário, como são os que se dão nas turbinas, nos compressores, nas tuberias, etc. Ao estudar, por exemplo, o escoamento estacionário do vapor de água através duma turbina adiabática Δh , distância vertical entre os estados de entrada e saída, é uma medida do trabalho fornecido pela turbina e a distância horizontal entre estes mesmos estados, Δs , é uma medida das irreversibilidades associadas ao processo (figura 6.13). O diagrama h - s também é conhecido por diagrama de Mollier (cientista alemão 1863-1935).

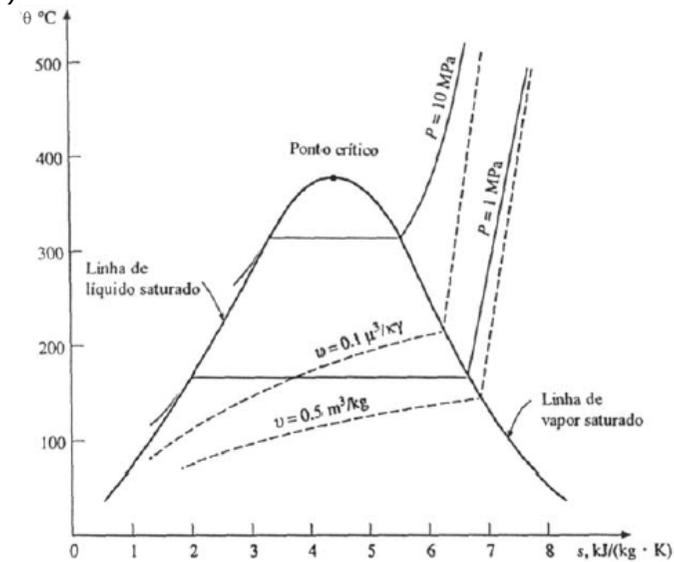


Fig. 8-4 – O diagrama T - s para a água.

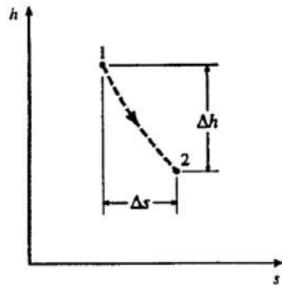


Fig. 8-5 – Para processos de escoamento estacionário Δh representa o trabalho e Δs as irreversibilidades.

No diagrama $h-s$ para a água (**Fig. 8-5**) as linhas isotérmicas na região de saturação são rectas inclinadas. Ao passarem para a região do vapor sobreaquecido encurvam-se e, longe da linha de vapor saturado, tornam-se quase horizontais. O aspecto destas linhas é explicado pelo facto de, nesta região, o vapor sobreaquecido comportar-se, aproximadamente, como gás perfeito para o qual $H=H(T)$.

Diagrama $p-h$

Utiliza-se este diagrama quando se estudam os ciclos frigoríficos de compressão de vapor. Como se pode observar na figura 6.15 as transformações no condensador e no evaporador de uma máquina frigorífica são processos de escoamento estacionário isobáricos e, por isso, as quantidades de calor trocadas são dadas por Δh podendo determinar-se directamente da representação do ciclo no diagrama $p-h$. A expansão na válvula é isoentálpica ($h=\text{const.}$). Admite-se que a compressão é isentrópica, representando-se como se mostra na **Fig. 8-6**.

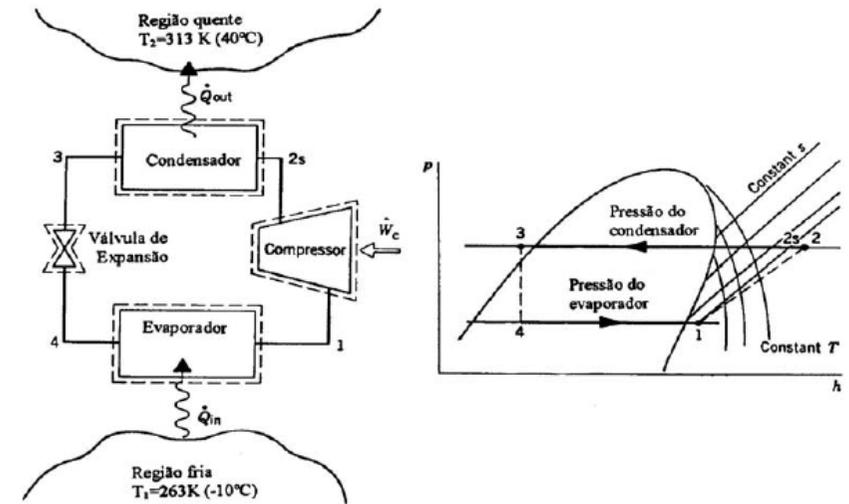


Fig. 8-6 – Um ciclo frigorífico representado no diagrama $p-h$.

8.4. Variações de Entropia em Processos Reversíveis

Como se vê na **Fig. 8-7** dQ_{rev} é representado por uma área infinitesimal no diagrama $T-S$. A quantidade de calor trocada numa transformação internamente reversível é calculada por

$$Q_{rev} = \int_1^2 T dS$$

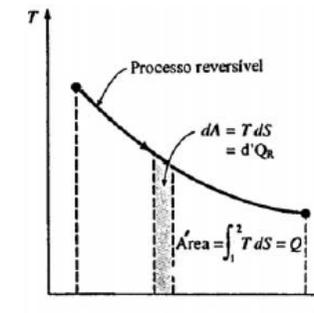


Fig. 8-7 – Num diagrama $T-S$ uma área representa uma quantidade de calor trocada numa transformação reversível.

que corresponde à área debaixo da curva que representa o processo num diagrama $T-S$. Portanto, a área debaixo da curva que representa um processo internamente reversível num diagrama $T-S$, é proporcional à quantidade de calor trocada durante este processo.

Se a temperatura permanece constante e igual a T_0 durante uma transformação, isto é, no caso das transformações isotérmicas reversíveis, a integração da equação acima conduz a:

$$Q_{rev} = T_0(S_2 - S_1)$$

Nas relações anteriores T é a temperatura absoluta e, portanto, é sempre positiva. Por isso, a quantidade de calor trocada por um sistema num processo reversível é positiva se a entropia aumentar e negativa se a entropia diminuir. Uma transformação adiabática reversível (isentrópica) é representada por uma reta vertical neste diagrama. Num ciclo é $\oint dW = \oint dQ$ e, portanto, a área no interior da curva que representa o ciclo dá, não apenas o somatório das quantidades de calor trocadas no ciclo mas, também, o módulo do trabalho líquido do ciclo.

Pode-se, por isso, determinar graficamente o rendimento térmico de uma máquina a partir da representação do ciclo respectivo no diagrama T - S , achando o cociente entre as áreas que representam o trabalho do ciclo e a quantidade de calor fornecida ao ciclo. Note-se que estes ciclos terão que ser constituídos só por transformações internamente reversíveis. Recomenda-se, como exercício, a determinação do rendimento térmico de uma máquina de Carnot a partir da representação deste ciclo no diagrama T - S (**Fig. 8-8**), onde o trabalho do ciclo é dado pela área do rectângulo [a-b-c-d] e o calor fornecido pela área do rectângulo [e-ab-f].

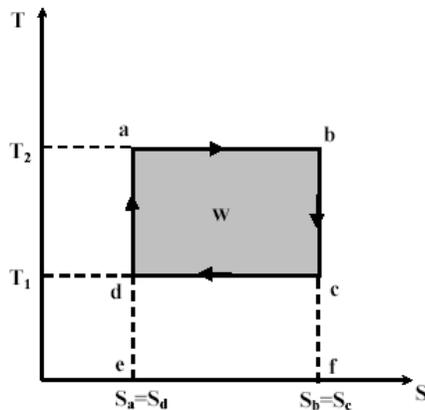


Fig. 8-8 – Num diagrama T - S uma área representa uma quantidade de calor trocada numa transformação reversível.

O rendimento térmico do ciclo pode ser expresso, então, em função das áreas:

$$\eta_{t\acute{e}rmico} = \frac{W_{liq}}{Q_H} = \frac{\text{área } a-b-c-d}{\text{área } d-c-e-f}$$

8.5. Duas Relações Termodinâmicas Importantes

No início do capítulo vimos que, para uma transformação elementar internamente reversível é:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$$

A variação de entropia em qualquer transformação calcula-se integrando $\left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$ ao longo de algum "percurso" imaginário, internamente reversível, entre os estados inicial e final da transformação, como já sabemos. Nas transformações isotérmicas reversíveis esta integração é imediata pois $T = \text{const} = T_0$ durante a transformação:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T_0} \right)_{rev} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 (dQ)_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T_0}$$

Se a transformação não for isotérmica é preciso encontrar uma relação entre dQ e T para levar a cabo esta integração. A seguir iremos ver como isso é possível. A forma diferencial do primeiro princípio da termodinâmica para sistemas fechados em repouso é:

$$dQ - dW = dE$$

Aplicando esta equação a uma transformação internamente reversível, e considerando que, para estas transformações, o único trabalho é realizado pelas forças aplicadas à fronteira móvel do sistema num processo quase-estático e sem atrito ($dW = p dV$), e que, também, $dQ_{rev} = T dS$, vem:

$$T dS - p dV = dU$$

$$\text{ou } T dS = dU + p dV$$

$$\text{que, para a unidade de massa fica: } T ds = du + p dv$$

A equação acima é conhecida como primeira equação Tds .

Uma outra equação deste tipo obtém-se a partir da equação acima e diferenciando a relação que define entalpia ($h = u + pv$):

$$dh = du + p dv + v dp$$

isto é:

$$dh - v dp = du + p dv = T ds$$

Portanto:

$$Tds = dh - vdp$$

A equação acima é designada segunda equação Tds . As equações Tds são muito importantes porque relacionam a variação da propriedade entropia com variações de outras propriedades. Ao

contrário do que acontecia com a equação $dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$, que define

entropia, estas relações, por serem relações entre variações de propriedades, são independentes do tipo de transformação. Isto é, as equações Tds foram deduzidas considerando uma transformação reversível mas os resultados obtidos são válidos tanto para transformações reversíveis como para transformações irreversíveis, uma vez que a entropia é uma função de estado (propriedade) e a variação de uma função de estado entre dois dados estados é independente do tipo de transformação

As primeira e segunda equações Tds são relações entre propriedades da unidade de massa de um sistema compressível simples quando sofre uma mudança de estado e aplicam-se tanto a transformações que tenham ocorrido em sistemas fechados como em sistemas abertos. (Fig. 8-9).

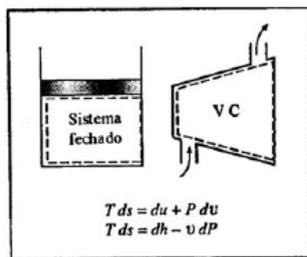


Fig. 8-9 – As equações Tds tanto se aplicam a transf. reversíveis como irreversíveis e tanto a sistemas.

Destas equações tira-se que:

$$ds = \frac{du}{T} - \frac{p}{T} dv \text{ e } ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dp$$

A variação de entropia numa transformação pode obter-se integrando qualquer destas equações.

8.6. Variação de Entropia do Sistema durante um processo Irreversível

8.7. Geração de Entropia

8.8. Princípio do Aumento de Entropia

Consideremos um ciclo, como o representado na Fig. 8-10, constituído por duas transformações: transformação 1-2, que tanto pode ser reversível como irreversível, e transformação 2-1 que é reversível.

Da desigualdade de Clausius

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

tira-se que:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} \leq 0$$

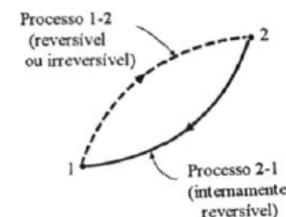


Fig. 8-10 – Um ciclo constituído por uma transf. reversível e outra irreversível.

Como o segundo integral na equação anterior representa a variação de entropia $S_1 - S_2$ vem:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 \leq 0 \text{ ou } S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \text{ ou } \Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Nestas duas últimas equações o sinal = é válido para as transformações internamente reversíveis e o sinal > para as transformações irreversíveis.

Assim, podemos concluir:

A variação de entropia de um sistema fechado durante uma transformação irreversível é superior ao valor do integral de dQ_{rev}/T calculado ao longo dessa transformação. No caso limite das transformações reversíveis estas duas quantidades são iguais.

Na $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ a temperatura T é a temperatura absoluta e, por isso, é sempre positiva.

Então, a variação de entropia nas transformações reversíveis tem o mesmo sinal que as quantidades de calor trocadas, isto é, a variação de entropia é positiva se o sistema recebe energia sob a forma de calor, e é negativa se o sistema perde energia sob a forma de calor (rejeita calor).

Nas transformações irreversíveis a variação de entropia é sempre superior ao valor do integral de dQ_{rev}/T :

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{dQ}{T} \text{ (transf. irreversíveis)}$$

A equação anterior pode escrever-se com a seguinte forma:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_{ger} \text{ (transf. irreversíveis)}$$

A primeira parcela do segundo membro da equação anterior representa uma variação de entropia que acompanha as trocas de calor (entropia transferida para o sistema ou de o sistema para a vizinhança juntamente com as quantidades de calor).

A segunda parcela S_{ger} representa a entropia gerada ou criada devida às irreversibilidades. Para um sistema isolado (isto é, um sistema fechado adiabático) as trocas de calor são nulas e o mesmo acontece

com o $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$. Então, a equação $\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ toma a forma:

$$\Delta S_{\text{Sistema isolado}} \geq 0$$

A equação acima traduz o seguinte princípio:

A entropia de um sistema isolado durante uma transformação aumenta sempre ou, no caso limite das transformações reversíveis, permanece constante. – Princípio do aumento de entropia.

A equação acima é muito útil quando se pretende saber o sentido em que se pode dar uma transformação e se uma dada transformação pode, ou não, ocorrer. No entanto, o seu uso é limitado às transformações adiabáticas de sistemas fechados. Para contornar esta restrição podemos considerar um outro sistema, que englobe o sistema inicial e a sua vizinhança, pois é sempre possível aumentar a extensão da vizinhança do sistema e incluir ambos no interior de uma fronteira de dimensões suficientemente grandes para admitirmos que através dela não se dão trocas de calor, obtendo-se assim um sistema isolado. (Fig. 8-11).

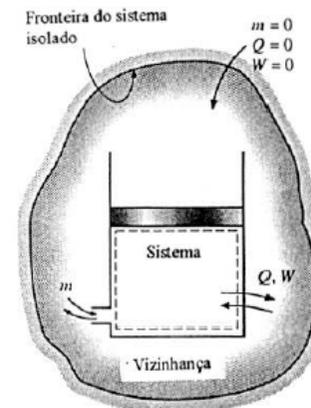


Fig. 8-11 – Um sistema e a sua vizinhança formam um sistema isolado.

Isto é, o sistema inicial e a sua vizinhança podem ser considerados dois sub-sistemas de um sistema maior, isolado, e a variação de entropia deste sistema isolado durante uma transformação obtém-se somando as variações de entropia dos dois subsistemas: sistema inicial e a sua vizinhança. Então o princípio do aumento de entropia obriga a que seja:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \geq 0$$

Esta equação não impede que a entropia de um dado sistema, ou a da sua vizinhança, não possam diminuir; apenas impõe que a soma das duas variações de entropia (do sistema e da vizinhança) não seja negativa (Fig. 8-12).

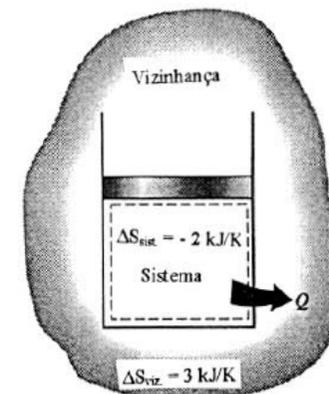


Fig. 8-12 – A variação de entropia de um sistema pode ser negativa mas a soma $\Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$ não pode.

Pode-se resumir o princípio do aumento de entropia da seguinte forma:

$\Delta S > 0$: transformação irreversível

$\Delta S = 0$: transformação reversível

$\Delta S < 0$: transformação impossível

Podemos assim determinar quando uma dada transformação é reversível, irreversível ou impossível. Uma vez que os processos reais são todos irreversíveis concluímos que, sempre que ocorre uma transformação, a entropia do Universo (um sistema isolado) aumenta. Isto é, a entropia do Universo está sempre a aumentar. Quanto mais irreversível for a transformação maior a quantidade de entropia gerada no Universo. O aumento de entropia do Universo é uma preocupação, não só para os engenheiros, mas também para os filósofos e teólogos, visto que, como à frente se verá, a entropia é considerada uma medida da desordem. Todas as relações deduzidas neste capítulo para sistemas fechados também se aplicam a uma dada massa fluindo através de um volume de controle (**Fig. 8-13**).

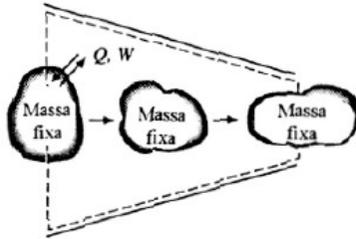


Fig. 8-13 – Todas as relações deduzidas para sistemas fechados aplicam-se, também, a uma dada massa fluindo através de um sistema aberto.

8.9. Variação de Entropia de um Sólido ou Líquido

Considerando o cálculo das variações de energia interna e de entalpia para sólidos e líquidos é possível expressar ambas as variações de entropia por meio de relações simples.

Para sólidos e líquidos, a variação do volume específico pode ser desprezada na equação

$$Tds = du + pdv$$

obtendo-se

$$ds \approx \frac{du}{T} \approx \frac{c}{T} dT$$

Integrando-se a equação acima levando-se em conta que o calor específico se mantém constante em muitos processos obtém-se o seguinte resultado:

$$s_2 - s_1 \approx c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Normalmente, o calor específico é função da temperatura. Nestes casos, o cálculo da variação de entropia conduz à integração da equação original.

8.10. Variação de Entropia para um Gás Perfeito

Substituindo na equação

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$$

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$$

$du = c_v dT$ e também $p = RT/v$, visto tratar-se de um gás perfeito, vem:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv$$

Integrando os dois membros desta equação obtém-se:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v(T)dT}{T} + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

Uma segunda equação para a variação de entropia de um gás perfeito obtém-se a partir da equação

$$ds = \frac{dh}{T} + \frac{v}{T} dp$$

substituindo nesta equação $dh = c_p dT$ e $v/T = R/p$ dando:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} + R \frac{dp}{p}$$

Integrando os dois membros desta equação vem:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p(T)dT}{T} - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Os calores específicos dos gases perfeitos, com excepção dos gases monoatômicos, dependem da temperatura. Portanto, tem que se conhecer $c_v = c_v(T)$ e $c_p = c_p(T)$ para efectuar as integrações das equações acima. Mesmo sendo conhecidas estas funções, efectuar as integrações

mencionadas sempre que se determina uma variação de entropia, não é prático. Então, só restam duas soluções: realizar estas integrações considerando os calores específicos constantes e iguais a um valor médio ou calcular os integrais uma única vez e construir tabelas com os resultados obtidos.

1 - Considerando constantes os calores específicos (resultados aproximados): Os cálculos simplificam-se muito mas perde-se alguma precisão. O valor do erro introduzido depende das condições. Para os gases monoatômicos, como por exemplo o hélio, os calores específicos são constantes e esta hipótese não introduz nenhum erro. Para os outros gases, os calores específicos variam quase linearmente com a temperatura e o erro é minimizado usando o calor específico determinado para a temperatura média do intervalo. Os resultados obtidos desta maneira são, normalmente, suficientemente precisos para a maioria dos gases perfeitos, se o intervalo de temperaturas não for superior a algumas (poucas) centenas de graus. Considerando, nas equações acima, os calores específicos constantes e iguais ao seu valor médio no intervalo de temperaturas, a integração dos segundos membros destas equações conduz a:

$$s_2 - s_1 = c_{v \text{ médio}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

$$s_2 - s_1 = c_{p \text{ médio}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

2 - Considerando os calores específicos variáveis (resultados exactos) - Quando a variação de temperatura numa transformação for grande e os calores específicos não variarem linearmente com a temperatura, a hipótese de considerar os calores específicos constantes pode introduzir erros consideráveis no cálculo das variações de entropia. Então, deve-se substituir nas equações originais os valores de c_v e de c_p pelas suas expressões em função da temperatura e efectuar o cálculo dos respectivos integrais. Em vez de realizar estes cálculos sempre que se pretende determinar uma variação de entropia será conveniente realizá-los uma só vez e construir tabelas com os resultados obtidos. Com esse objectivo escolheu-se a temperatura do zero absoluto como referência e definiu-se uma função s^0 da seguinte maneira:

$$s^0 = \int_0^T \frac{c_p(T)dT}{T}$$

De acordo com esta definição s^0 é apenas função da temperatura e o seu valor é zero à temperatura do zero absoluto. Os valores de s^0 são calculados a várias temperaturas, a partir da equação acima, e os

resultados obtidos constam de tabelas para vários tipos de gases cujo comportamento pode ser considerado ideal. Tendo em conta esta definição, o valor do integral da equação

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p(T)dT}{T} - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

é dado por:

$$\int_0^T \frac{c_p(T)dT}{T} = s_2^0 - s_1^0$$

Então:

$$s_2 - s_1 = s_2^0 - s_1^0 - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Repare-se que, ao contrário do que acontecia com a energia interna u e com a entalpia h , a entropia não é só função da temperatura; depende também do volume e da pressão. Por isso, a entropia não pode ser tabelada como função da temperatura. Os valores de s^0 das tabelas dão conta da variação de s com a temperatura. A variação da entropia com a pressão é levada em conta no último termo da equação acima.

8.11. Processo Politrópico Reversível de um Gás Perfeito

Os processos politrópicos ocorrem obedecendo a seguinte relação:

$$pV^n = \text{constante}$$

Esta equação nos permite escrever as seguintes expressões:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$$

Trabalho realizado durante o processo politrópico por um gás ideal pode ser dado, então, por

$$W_2 = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} = \frac{mR}{1-n} (T_2 - T_1)$$

válido para qualquer valor de n , exceto para $n=1$.

Alguns processos politrópicos típicos são apresentados a seguir:

Processo isobárico:

$$n=0; \quad p = \text{constante}$$

Processo isotérmico: $n=1$; $T = \text{constante}$
 Processo isoentrópico: $n=k$; $S = \text{constante}$
 Processo isocórico (isovolumétrico): $n=0$; $V = \text{constante}$

8.12. Equação da Taxa de Variação de Entropia

A taxa de variação de entropia pode ser dada pela seguinte equação:

$$\frac{dS}{\delta t} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta t} + \frac{\delta S_{ger}}{\delta t}$$

ou

$$\frac{dS}{\delta t} = \sum \frac{1}{T} \dot{Q} + \dot{S}_{ger}$$

9. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA em Volumes de Controle

9.1. Segunda Lei da Termodinâmica para um Volume de Controle

Sendo dada a equação da segunda lei da termodinâmica para sistemas:

$$\frac{dS_{sis}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + S_{ger}$$

obtém-se a equação da segunda lei da termodinâmica para volumes de controle considerando as contribuições dos fluxos de massa que atravessam a fronteira do volume de controle. O balanço de entropia num volume de controle estabelece que a taxa de variação total de entropia num volume de controle é igual à soma da taxa líquida de transporte de entropia para o volume de controle, que ocorre através da superfície de controle, com a taxa de geração de entropia devida à transferência de calor ao volume de controle e com taxa de geração de entropia no volume de controle, ou seja:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{ger}$$

Os termos de acumulação e geração de entropia são relativos ao volume de controle (análise intergral):

$$S_{VC} = \int \rho s dV = \dot{m}_{VC} s = \dot{m}_A s_A + \dot{m}_B s_B + \dot{m}_C s_C + \dots$$

$$S_{ger} = \int \rho s_{ger} dV = S_{ger,A} + S_{ger,B} + S_{ger,C} \dots$$

A avaliação do termo referente à taxa de geração de entropia devida à transferência de calor através da superfície de controle deve ser feita utilizando-se a transferência de calor por unidade de área:

$$\sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} = \int \frac{d\dot{Q}}{T} = \int_{Superfície} \frac{\dot{Q}/A}{T} dA$$

O termo associado a geração de entropia é positivo (processos internamente irreversíveis) ou nulo (processos internamente reversíveis). Portanto:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} \geq \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T}$$

9.2. O Processo em Regime Permanente e Processo em Regime Uniforme

Para o processo em regime permanente, a entropia específica não varia, em qualquer ponto do volume de controle, como tempo. Portanto

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = 0$$

$$\sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e = \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} + S_{ger}$$

Havendo somente uma área de entrada e outra de saída:

$$\dot{m}_e (s_s - s_e) = \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} + S_{ger}$$

Para um processo adiabático

$$(s_s \geq s_e)$$

sendo a igualdade é válida para um processo adiabático reversível:

$$(s_s = s_e)$$

Para um processo em regime uniforme, a equação da segunda lei da termodinâmica tem a seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}(ms) + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s \geq \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T}$$

ou, após a integração, introduzindo o conceito da taxa de geração interna de entropia

$$(m_2 s_2 - m_1 s_1)_{VC} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s \geq \int_0^t \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} dt + S_{2,ger}$$

9.3. O Processo Reversível em Regime Permanente

A primeira lei da termodinâmica para volumes de controle é dada por:

$$q + h_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e = h_s + \frac{V_s^2}{2} + gZ_s + w$$

e a segunda lei:

$$\dot{m}(s_s - s_e) = \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} + \dot{S}_{ger}$$

Se o processo é adiabático e reversível $s_s = s_e$.

Das relações de propriedades

$$Tds = dh + vdp$$

$$\text{ou } h_s - h_e = \int_e^s vdp$$

e considerando que a transferência de calor é nula, tem-se

$$w = (h_e - h_s) + \left(\frac{V_e^2 - V_s^2}{2} \right) + g(Z_e - Z_s)$$

$$w = -\int_e^s vdp + \left(\frac{V_e^2 - V_s^2}{2} \right) + g(Z_e - Z_s)$$

Se o processo for isotérmico e reversível, a segunda lei fica:

$$\dot{m}(s_s - s_e) = \frac{1}{T} \sum \dot{Q}_{VC} = \frac{\dot{Q}_{VC}}{T}$$

ou

$$T(s_s - s_e) = \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{m}} = q$$

Deste modo,

$$T(s_s - s_e) = (h_s - h_e) - \int_e^s vdp$$

Portanto, para um processo reversível, em regime permanente com trabalho nulo e fluido incompressível tem-se:

$$v(p_s - p_e) + \left(\frac{V_e^2 - V_s^2}{2} \right) + g(Z_e - Z_s) = 0$$

9.4. O Princípio do Aumento da Entropia para um Volume de Controle

Fazendo a mesma abordagem apresentada para sistemas, e equação da segunda lei para um processo onde existe transferências de calor e massa com o meio, tem-se:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s \geq \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T}$$

Para o meio

$$\frac{dS_{meio}}{dt} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s - \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T_0}$$

Somando-se as equações acima:

$$\frac{dS_{liq}}{dt} = \frac{dS_{VC}}{dt} + \frac{dS_{meio}}{dt} \geq \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} - \frac{\dot{Q}_{VC}}{T_0}$$

ou

$$\frac{dS_{liq}}{dt} = \frac{dS_{VC}}{dt} + \frac{dS_{meio}}{dt} = \sum S_{ger} \geq 0$$

Para o processo em regime uniforme

$$\Delta S_{liq} = \Delta S_{VC} + \Delta S_{meio}$$

sendo

$$\Delta S_{VC} = (m_2 s_2 - m_1 s_1)_{VC} \text{ e } \Delta S_{meio} = -Q_{VC}/T_0 + \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e$$

9.5. Eficiência

Para um motor cíclico térmico, a eficiência térmica é dada por

$$\eta_{\text{térmica}} = \frac{W_{\text{liq}}}{Q_H}$$

sendo

W_{liq} → trabalho líquido do ciclo

Q_H → calor transferido do reservatório a alta temperatura

O conceito de eficiência relaciona uma comparação entre o desempenho real da máquina e o seu desempenho num processo ideal.

9.5.1. Turbina

A eficiência isoentrópica de uma turbina pode ser dada por

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{w_a}{w_s}$$

w_a → trabalho realizado por unidade de massa de vapor que escoar na turbina (processo real)

w_s → trabalho realizado num processo adiabático reversível (processo ideal)

Compressores

$$\eta_{\text{compressor adiabático}} = \frac{w_s}{w_a}$$

w_a → trabalho real (processo real)

w_s → trabalho realizado num processo adiabático reversível (processo ideal)

ou,

$$\eta_{\text{compressor resfriado}} = \frac{w_t}{w_a}$$

w_a → trabalho real (processo real)

w_s → trabalho realizado num processo isotérmico reversível (processo ideal)

Bocal

$$\eta_{\text{bocal}} = \frac{\bar{v}_a^2 / 2}{\bar{v}_s^2 / 2} = \frac{\bar{v}_a^2}{\bar{v}_s^2}$$

$\bar{v}_a^2 / 2$ → energia cinética real do fluido na saída do bocal (processo real)

$\bar{v}_s^2 / 2$ → energia cinética para um processo isoentrópico (processo ideal)

10. Ciclos Motores e de Refrigeração

10.1. Introdução aos Ciclos de Potência

O trabalho envolvido num processo reversível em regime permanente numa seção de entrada e um de saída, desprezando-se a variações de energia cinética e potencial pode ser dado por:

$$w = -\int v dp$$

O trabalho de movimento de fronteira de um processo reversível em regime permanente para um sistema que contém uma substância simples compressível pode ser dado por:

$$w = \int p dv$$

As áreas relativas as duas integrais são mostradas abaixo:

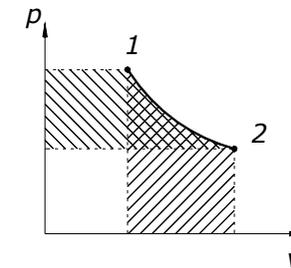


Fig. 10-1 – Comparação entre os trabalhos realizados por eixo e por movimento de fronteira.

A representação do ciclo de potência esquematizado na **Fig. 10-1**, considerando que as transferências de calor ocorrem a pressão constante (sem realização de trabalho) e que tanto a turbina e a bomba são adiabáticas pode ser representada pelo esquema da **Fig. 10-2**:

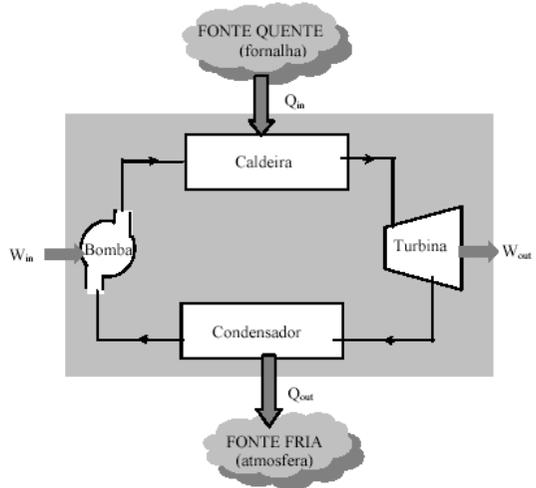


Fig. 10-2 - Esquema de uma central térmica a vapor.

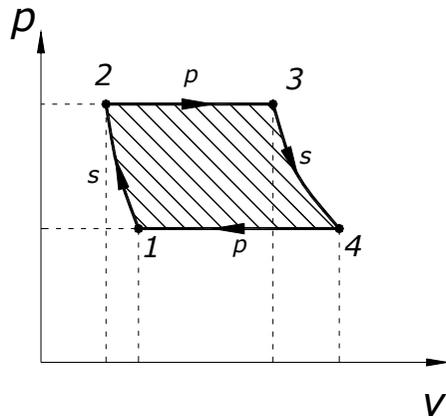


Fig. 10-3 - Ciclo de potência baseado em quatro processos.

Se todos os estados percorridos pelo fluido pertencerem a região de saturação líquido-vapor, o ciclo será de Carnot (processos de vaporização e condensação ocorrerem a pressão e temperatura constantes). O trabalho líquido do ciclo apresentado pode ser dado por:

$$w = -\int_1^2 v dp + 0 - \int_3^4 v dp + 0 = -\int_1^2 v dp + \int_4^3 v dp$$

Como $p_2 = p_3$, $p_1 = p_4$ & ${}_3v_4 > {}_1v_2 \rightarrow w_{liq} > 0$. $\rightarrow w_{liq} f({}_3v_4 > {}_1v_2) \rightarrow$ o fluido deve apresentar a maior variação possível de volume específico

para se obter valores mais altos de trabalho (ex. Entre a fase líquida e vapor).

10.2. O Ciclo Rankine

O ciclo de Rankine consiste dos seguintes processos:

1-2: Processo de bombeamento adiabático reversível, na bomba

2-3: Transferência de calor a pressão constante

3-4: Expansão adiabática reversível, na turbina

4-1: Transferência de calor a pressão constante, no condensador

Caldeira: $q_H = h_3 - h_2$

Turbina: $w_T = h_3 - h_4$

Condensador: $q_L = h_4 - h_1$

Bomba: $w_B = h_2 - h_1 = v(p_2 - p_1)$

O rendimento pode ser dado por:

$$\eta_{térmico} = \frac{w_{liq}}{q_H} = \frac{\text{área } 1-2-2'-3-4-1}{\text{área } a-2-2'-3-b-a}$$

$$\eta_{térmico} = \frac{w_{liq}}{q_H} = \frac{w_T - w_B}{q_H} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_2)}$$

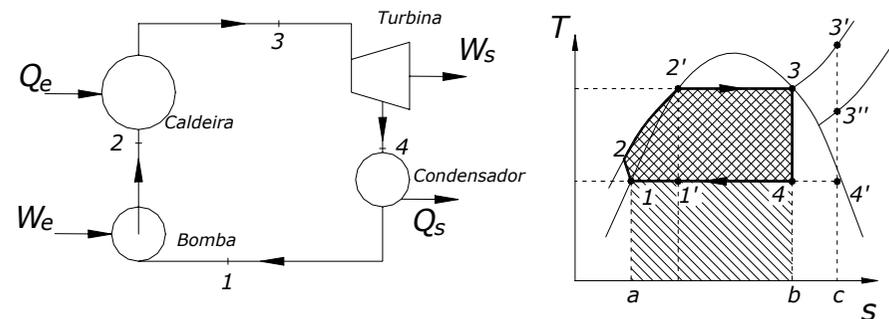


Fig. 10-4 - Unidade motora simples que opera segundo um ciclo de Rankine.

Comparação entre o ciclo de Rankine e o ciclo de Carnot:

1'-2' \rightarrow compressão isentrópica \rightarrow dificuldade técnica (bomba que opere com uma mistura líquido-vapor)

3-3'' \rightarrow superaquecimento do vapor com queda de pressão \rightarrow dificuldade técnica (transferência de calor com pressão variável)

A eficiência do ciclo pode ser aumentada através do abaixamento da pressão de exaustão, aumentando a pressão durante a transferência de calor, ou superaquecendo o vapor.

10.3. Efeitos da Variação de Pressão e Temperatura no Ciclo Rankine

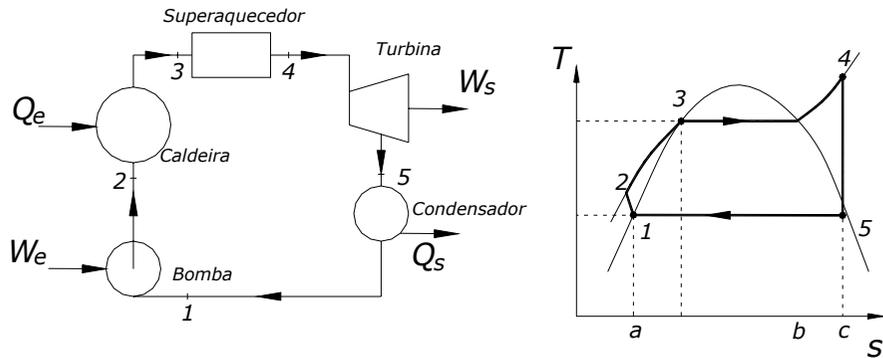


Fig. 10-5 – Unidade motora com superaquecimento que opera segundo um ciclo de Rankine.

Caldeira: $q_H = h_4 - h_2$

Turbina: $w_T = h_4 - h_5$

Condensador: $q_L = h_5 - h_1$

Bomba: $w_B = h_2 - h_1 = v(p_2 - p_1)$

O rendimento pode ser dado por:

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{(h_4 - h_5) - (h_2 - h_1)}{(h_4 - h_2)}$$

10.4. O Ciclo com Reaquecimento

O ciclo com reaquecimento foi desenvolvido para tirar vantagem do aumento de eficiência associado a altas pressões. A turbina pode ser considerada como tendo dois estágios: alta e baixa pressão.

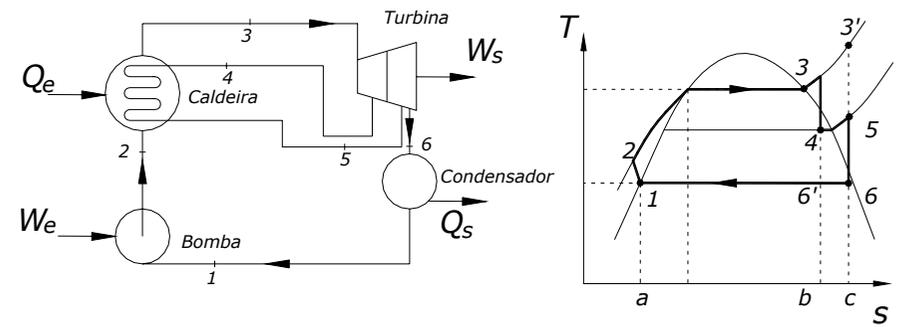


Fig. 10-6 – Ciclo ideal com reaquecimento.

Caldeira: $q_H = (h_3 - h_2) + (h_5 - h_4)$

Turbina: $w_T = (h_3 - h_4) + (h_5 - h_6)$

Condensador: $q_L = h_6 - h_1$

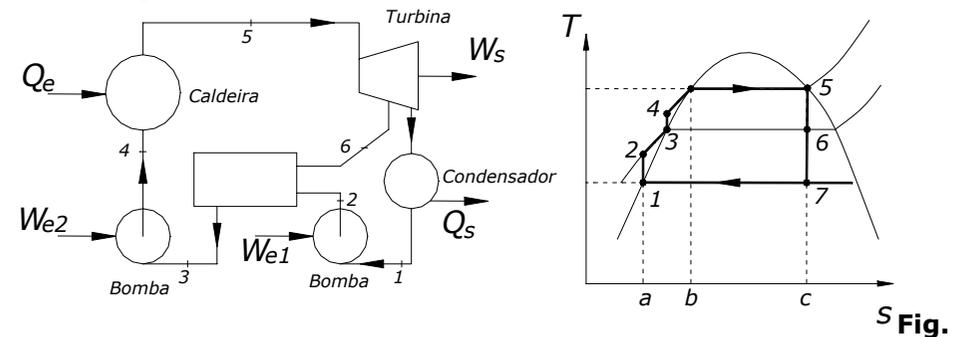
Bomba: $w_B = h_2 - h_1 = v(p_2 - p_1)$

O rendimento pode ser dado por:

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{(h_3 - h_4) + (h_5 - h_6) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_4) + (h_5 - h_6)}$$

10.5. O Ciclo Regenerativo

O ciclo regenerativo envolve a extração de uma certa quantidade de vapor após a sua expansão parcial, usando aquecedores de água de alimentação. O número de extrações é determinado pelas considerações econômicas.



10-7 – Ciclo regenerativo com reaquecedor de mistura

Caldeira: $q_H = (h_5 - h_2)$

$$\text{Turbina: } w_T = (h_5 - h_6) + (1 - m_1)(h_6 - h_7)$$

$$\text{Condensador: } q_L = h_{.1} - h_7$$

$$\text{Bomba 1: } w_{B1} = h_2 - h_1 = v(p_2 - p_1)$$

$$\text{Bomba 2: } w_{B2} = h_4 - h_3 = v(p_4 - p_3)$$

O rendimento pode ser dado por:

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{w_T - (1 - m_1)w_{B1} - w_{B2}}{(h_5 - h_2)}$$

10.6. Afastamento dos Ciclos Reais em Relação aos Ciclos Ideais

A razões mais importantes do afastamento dos ciclos reais em relação aos ciclos ideais são as seguintes:

10.6.1. Perdas nas Tubulações:

A perdas de carga, devida aos efeitos de atrito, e a transferência de calor para o ambiente são as perdas mais significativas em tubulações. A transferência de calor ocasiona a diminuição da entropia. Ambos efeitos reduzem a disponibilidade de vapor entrado na turbina.

10.6.2. Perdas na Turbina:

As principais perdas na turbina estão associadas com o escoamento do fluido de trabalho através da mesma. A eficiência isoentrópica de turbinas é dada por:

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{w_t}{(h_3 - h_{4s})}$$

10.6.3. Perdas na Bomba:

As principais perdas na bomba são similares às perdas na turbina. A eficiência isoentrópica de bombas é dada por:

$$\eta_{\text{bomba}} = \frac{(h_{2s} - h_1)}{w_b}$$

10.6.4. Perdas no Condensador:

As perdas no condensador são relativamente baixas. Uma delas é o resfriamento abaixo da temperatura de saturação do líquido que deixa o condensador.

10.7. Co-Geração

Aproveitamento de uma fonte de calor disponível no processo de geração de energia.

10.8. Ciclos-Padrão a Ar

Um ciclo-padrão a ar operam segundo as seguintes considerações:

1. O fluido de trabalho é uma massa fixa de ar e este ar pode ser sempre modelado como um gás perfeito.
2. O processo de combustão é substituído por um processo de transferência de calor de uma fonte externa
3. O ciclo é completado pela transferência de calor ao meio envolvente
4. Todos os processos são internamente reversíveis
5. O ar apresenta calor específico constante

10.9. O Ciclo Brayton

O rendimento pode ser dado por:

$$\eta_{\text{térmico}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{c_p(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(T_4/T_1 - 1)}{T_1(T_4/T_1 - 1)}$$

$$\frac{p_3}{p_4} = \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{T_3}{T_4}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} \quad \therefore \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} \quad e \quad \frac{T_3}{T_2} - 1 = \frac{T_4}{T_1} - 1$$

Portanto:

$$\eta_{\text{térmico}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{(p_2/p_1)^{(k-1)/k}}$$

$$\eta_{\text{comp}} = 1 - \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} \quad \eta_{\text{urb}} = 1 - \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4s}}$$

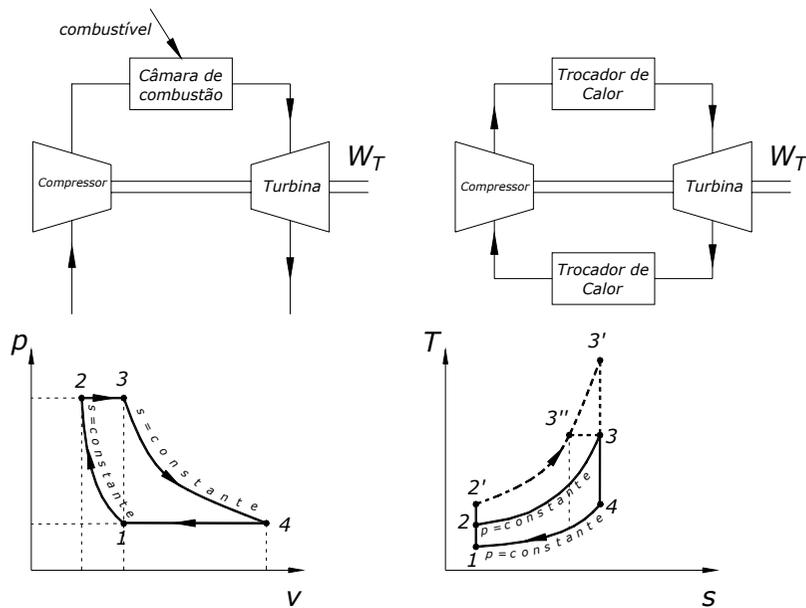


Fig. 10-8 – Turbina a gás que opera segundo o ciclo de Brayton
10.10. Ciclo Simples de Turbina a Gás com Regenerador

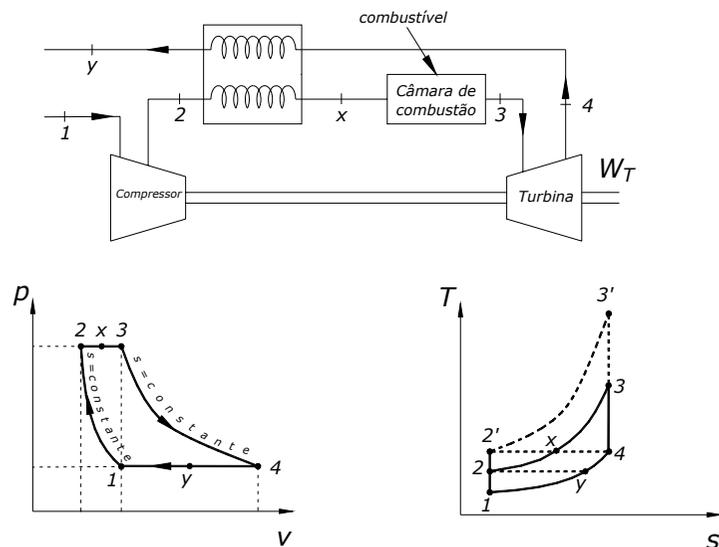


Fig. 10-9 – Ciclo regenerativo ideal.

Para o ciclo simples de turbina a gás com regenerados tem-se as seguintes equações:

$$q_H = c_p (T_3 - T_x)$$

$$w_t = c_p (T_3 - T_4)$$

O rendimento térmico do ciclo pode ser dado por:

$$\eta_{térmico} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(k-1)}{k}}$$

O rendimento do regenerador é dado por:

$$\eta_{reg} = \frac{T_x - T_2}{T_{x'} - T_2} \text{ sendo } T$$

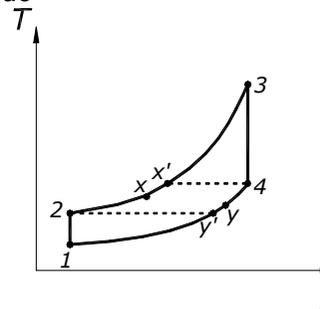


Fig. 10-10 – Diagrama temperatura-entropia para a definição de eficiência do regenerador.

10.11. O Ciclo Ideal da Turbina a Gás, utilizando Compressão em Vários Estágios com Resfriamento Intermediário, Expansão em Vários Estágios com Reaquecimento e Regenerador

10.12. O Ciclo Padrão a Ar para Propulsão a Jato

Este ciclo opera de modo similar ao do ciclo de Brayton e a expansão no bocal modelada como adiabática e reversível.

10.13. O Ciclo Padrão a Ar Otto

O ciclo Otto consiste das seguintes etapas:

1 → 2 compressão isentrópica

2 → 3 adição de calor a volume constante

- 3 → 4 expansão isoentrópica
- 4 → 1 rejeição de calor a volume constante

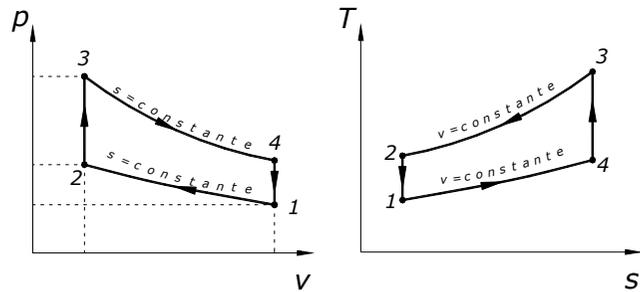


Fig. 10-11 – Ciclo-padrão a ar Otto.

$$q_L = c_v(T_4 - T_1)$$

$$q_H = c_v(T_3 - T_2)$$

O rendimento térmico do ciclo pode ser dado por:

$$\eta_{térmico} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-k} = 1 - \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{1-k} = 1 - r_v^{1-k}$$

Causas do afastamento do ciclo-padrão:

1. calores específicos aumentam com o aumento da temperatura
2. combustão incompleta
3. perdas de cargas nas válvulas (admissão e escape)
4. perdas de calor pelas paredes do cilindro
5. gradientes de pressão e temperatura (geração de entropia)

10.14. O Ciclo Padrão a Ar Diesel

O ciclo Diesel consiste das seguintes etapas:

- 1 → 2 compressão isoentrópica
- 2 → 3 adição de calor a pressão constante
- 3 → 4 expansão isoentrópica
- 4 → 1 rejeição de calor a volume constante

O rendimento térmico do ciclo pode ser dado por:

$$\eta_{térmico} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(T_4/T_1 - 1)}{kT_2(T_3/T_2 - 1)}$$

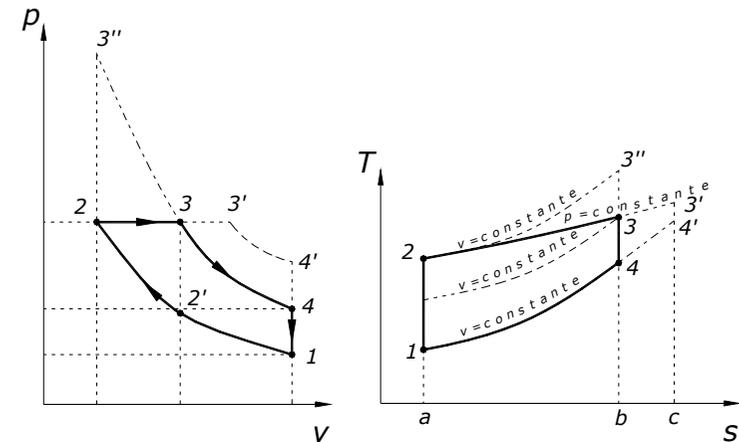


Fig. 10-12 – Ciclo padrão a ar Diesel

10.15. O Ciclo Stirling

O ciclo Stirling consiste das seguintes etapas:

- 1 → 2 rejeição de calor; compressão isoentrópica
- 2 → 3 adição de calor a volume constante
- 3 → 4 adição de calor, expansão isotérmica
- 4 → 1 rejeição de calor a volume constante

O rendimento térmico do ciclo pode ser dado por:

$$\eta_{térmico} = \eta_{Carnot} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

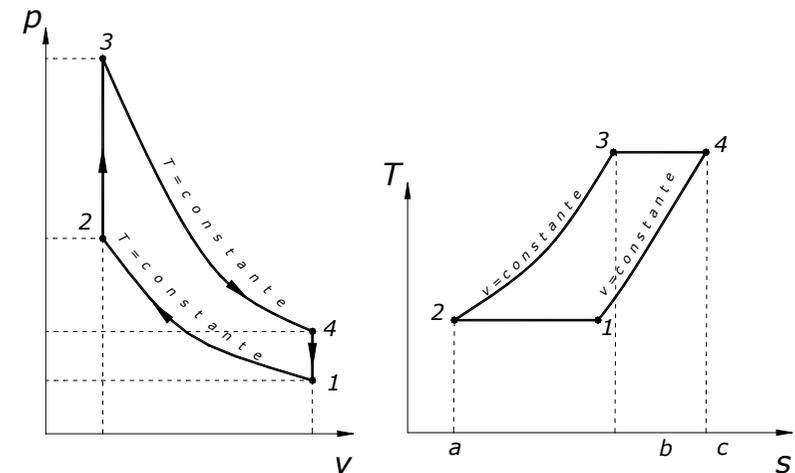


Fig. 10-13 – Ciclo padrão a ar Stirling.

10.16. Introdução aos Ciclos Frigoríficos

10.17. Ciclos Frigoríficos por Compressão de Vapor

Os ciclos frigoríficos por compressão de vapor são constituídos pelos seguintes processos:

- 1 → 2 compressão adiabática reversível
- 2 → 3 rejeição de calor a pressão constante
- 3 → 4 estrangulamento adiabático
- 4 → 1 vaporização a pressão constante

$$\text{Compressor: } w_C = (h_2 - h_1) = c_p (T_2 - T_1)$$

$$\text{Evaporador: } q_L = (h_1 - h_4) = c_p (T_1 - T_4)$$

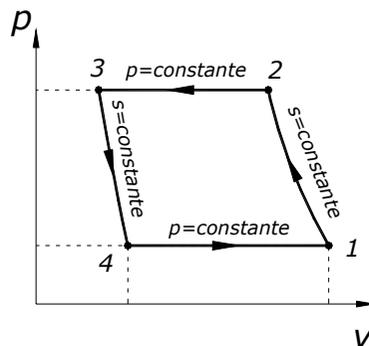


Fig. 10-14 – Ciclo de refrigeração baseado em quatro processos.

10.18. Fluidos de Trabalho para Sistemas de Refrigeração por Compressão de Vapor

Inicialmente: amônia e dióxido de enxofre (substâncias tóxicas)

Refrigerantes: R-12 (CFC) → R-22 (HCFC)

Escolha da fluido: temperatura de refrigeração desejada e equipamento disponível.

10.19. Afastamento do Ciclo Frigorífico Real de Compressão de Vapor em Relação ao Ciclo Ideal

Perdas de carga, irreversibilidades na compressão, transferência de calor para o ambiente (isolamento térmico e portas), etc.

10.20. O Ciclo Frigorífico por Absorção de Amônia

No ciclo de absorção, o vapor de amônia a baixa pressão é absorvido pela água e a solução líquida é bombeada a uma pressão superior por uma bomba de líquido. O vapor de amônia a baixa pressão que deixa o evaporador entra no absorvedor onde é absorvido pela solução fraca de amônia. Esse processo ocorre a uma temperatura levemente acima daquela do meio e deve ser transferido calor ao meio durante esse processo. A solução forte de amônia é então bombeada através de um trocador de calor ao gerador. O vapor de amônia se separa da solução em consequência da transferência de calor da fonte de alta temperatura. O vapor de amônia vai para o condensador onde é condensado e, então, se dirige para a válvula de expansão e para o evaporador. A solução fraca de amônia retorna ao absorvedor através do trocador de calor.

Características:

- consumo baixo de energia no processo de bombeamento (líq.) (+)
- fonte quente com elevada temperatura (-)
- toxicidade da amônia (-)

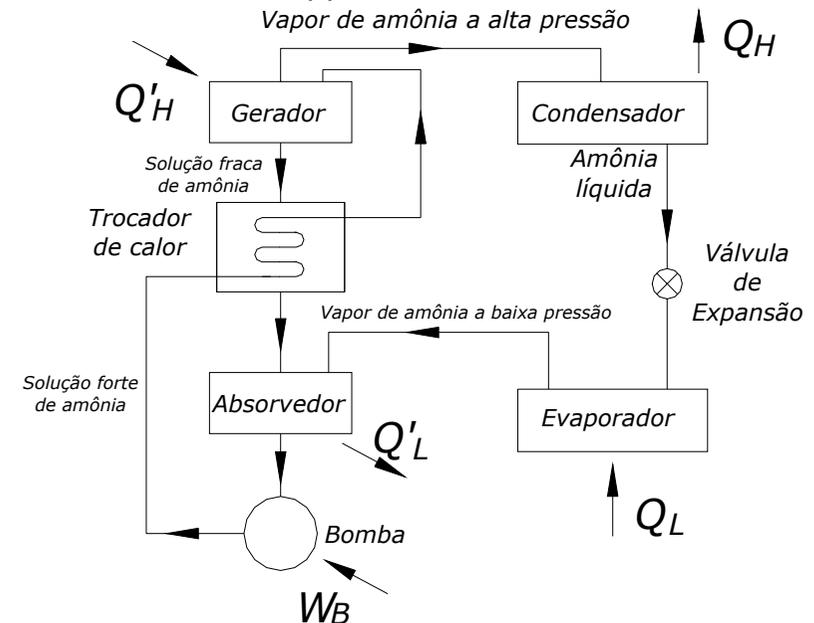


Fig. 10-15 – Ciclo de refrigeração de absorção de amônia.

10.21. O Ciclo Padrão de Refrigeração a Ar

- 1 → 2 compressão

- 2 → 3 rejeição de calor
- 3 → 4 expansão
- 4 → 1 absorção de calor

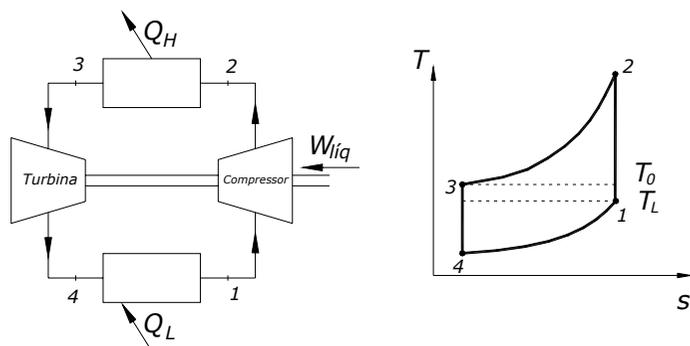


Fig. 10-16 – Ciclo-padrão de refrigeração a ar.

10.22. Ciclos Combinados de Potência e de Refrigeração

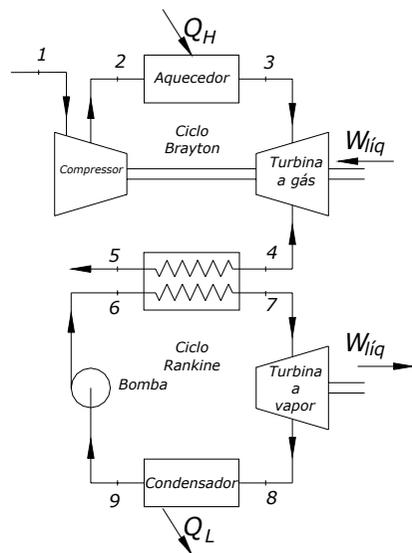


Fig. 10-17 – Ciclo-padrão de refrigeração a ar.