

# Coleção UAB-UFSCar

Tecnologia Sucroalcooleira

Aplicações da Termodinâmica

Mônica L. Aguiar  
Caliane B. B. Costa

## Termodinâmica Aplicada

# **Termodinâmica aplicada**

**Reitor**

Targino de Araújo Filho

**Vice-Reitor**

Pedro Manoel Galetti Junior

**Pró-Reitora de Graduação**

Emília Freitas de Lima

**Secretária de Educação a Distância - SEaD**

Aline Maria de Medeiros Rodrigues Reali

**Coordenação UAB-UFSCar**

Claudia Raimundo Reyes

Daniel Mill

Denise Abreu-e-Lima

Joice Otsuka

Marcia Rozenfeld G. de Oliveira

Sandra Abib

**Coordenador do Curso de  
Tecnologia Sucroalcooleira**

Miguel Antonio Bueno da Costa

UAB-UFSCar  
Universidade Federal de São Carlos  
Rodovia Washington Luís, km 235  
13565-905 - São Carlos, SP, Brasil  
Telefax (16) 3351-8420  
[www.uab.ufscar.br](http://www.uab.ufscar.br)  
[uab@ufscar.br](mailto:uab@ufscar.br)

**EdUFSCar****Conselho Editorial**

José Eduardo dos Santos

José Renato Coury

Nivaldo Nale

Paulo Reali Nunes

Oswaldo Mário Serra Truzzi (Presidente)

**Secretária Executiva**

Fernanda do Nascimento

EdUFSCar  
Universidade Federal de São Carlos  
Rodovia Washington Luís, km 235  
13565-905 - São Carlos, SP, Brasil  
Telefax (16) 3351-8137  
[www.editora.ufscar.br](http://www.editora.ufscar.br)  
[edufscar@ufscar.br](mailto:edufscar@ufscar.br)

**Mônica L. Aguiar**  
**Caliane B. B. Costa**

# **Termodinâmica aplicada**

São Carlos



**EdUFSCar**

2011

© 2011, Mônica L. Aguiar e Caliane B. B. Costa

### **Concepção Pedagógica**

Daniel Mill

### **Supervisão**

Douglas Henrique Perez Pino

### **Equipe de Revisão Linguística**

Daniela Silva Guanais Costa

Francimeire Leme Coelho

Jorge Ialanji Filholini

Letícia Moreira Clares

Lorena Gobbi Ismael

Luciana Rugoni Sousa

Marcela Luisa Moreti

Paula Sayuri Yanagiwara

Sara Naime Vidal Vital

### **Equipe de Editoração Eletrônica**

Edson Francisco Rother Filho

Izis Cavalcanti

### **Equipe de Ilustração**

Eid Buzalaf

Jorge Luís Alves de Oliveira

Priscila Martins de Alexandre

### **Capa e Projeto Gráfico**

Luís Gustavo Sousa Sguissardi

### **Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A282t	Aguiar, Mônica Lopes. Termodinâmica aplicada / Mônica Lopes Aguiar, Caliane Bastos Borba Costa. -- São Carlos : EdUFSCar, 2011. 181 p. – (Coleção UAB-UFSCar).
	ISBN – 978-85-7600-257-4
	1. Termodinâmica. 2. Leis da termodinâmica. 3. Ciclos motores. 4. Ciclos de refrigeração. I. Título.
	CDD – 660.2969 (20 <sup>a</sup> ) CDU – 66.04

# SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	11
---------------------------	----

## **UNIDADE 1: Introdução**

1.1 Primeiras palavras .....	15
1.2 Problematizando o tema .....	15
1.3 Um pouco de história.....	15
1.4 Conceitos básicos.....	17
1.4.1 Dimensões e unidades .....	17
1.4.2 Sistemas termodinâmicos e volume de controle.....	23
1.4.3 Estado e propriedade termodinâmica de substância pura .....	25
1.4.4 Processos e ciclos.....	26
1.5 Considerações finais .....	28
1.6 Estudos complementares .....	28

## **UNIDADE 2: Primeira Lei da Termodinâmica**

2.1 Primeiras palavras .....	31
2.2 Problematizando o tema .....	31
2.3 Experiência de Joule.....	31
2.4 Trabalho, calor e energia.....	33
2.4.1 Trabalho .....	33

2.4.1.1	Potência	34
2.4.1.2	Trabalho de expansão (também conhecido como trabalho PV)	35
2.4.1.3	Variação de volume a pressão constante	36
2.4.1.4	Variação de volume e de pressão tal que $pV$ é constante	37
2.4.1.5	Variação de volume e de pressão em processos politrópicos	37
2.4.1.6	Processo a volume constante	38
2.4.1.7	Trabalho de um gás ideal	38
2.4.2	Calor	39
2.4.2.1	Taxa de transferência de calor	41
2.4.2.2	Comparação entre calor e trabalho	41
2.4.3	Energia total	42
2.5	Enunciado da primeira lei: energia interna e entalpia	42
2.5.1	A Primeira Lei da Termodinâmica	42
2.5.2	Energia interna	43
2.5.3	Entalpia	45
2.6	A primeira lei em termos de fluxos de energia	46
2.7	Calores específicos ou capacidade calorífica	47
2.7.1	Capacidade calorífica a volume constante ( $c_v$ )	48
2.7.2	Capacidade calorífica a pressão constante ( $c_p$ )	49
2.7.3	Capacidades caloríficas para gases ideais	52
2.8	Equação da continuidade: conservação da massa	53
2.9	A Primeira Lei da Termodinâmica para sistemas abertos	53
2.10	Considerações finais	55
2.11	Estudos complementares	56

## UNIDADE 3: Propriedades volumétricas de fluidos puros

3.1	Primeiras palavras	.59
3.2	Problematizando o tema	.59
3.3	Substâncias puras	.59
3.3.1	Comportamento $p\nu T$ de substâncias puras	.60
3.3.1.1	Equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor (S-L-V) de uma substância pura	.60
3.3.1.2	Graus de liberdade (F)	.64
3.3.1.3	Estados de agregação da matéria	.65
3.3.2	Superfícies termodinâmicas	.69
3.3.3	Tabelas de propriedades termodinâmicas	.70
3.3.4	Estado e propriedades para sistemas bifásicos L-V	.71
3.3.5	Relação $p\nu T$ para gás ideal	.73
3.4	Equação de estado	.76
3.4.1	Equação do virial	.79
3.4.2	Equações de estado do terceiro grau (cúbicas)	.81
3.5	Comportamento dos líquidos	.87
3.6	Considerações finais	.88
3.7	Estudos complementares	.89

## UNIDADE 4: A Segunda Lei da Termodinâmica

4.1	Primeiras palavras	.93
4.2	Problematizando o tema	.93



4.3	Enunciado da Segunda Lei da Termodinâmica.....	94
4.3.1	Máquinas térmicas .....	95
4.3.2	Refrigeradores térmicos simples.....	97
4.3.3	Reversibilidade .....	101
4.3.4	O ciclo de Carnot.....	102
4.4	Considerações finais .....	109
4.5	Estudos complementares .....	110

## UNIDADE 5: Entropia

5.1	Primeiras palavras .....	113
5.2	Problematizando o tema .....	113
5.3	Desigualdade de Clausius .....	114
5.4	Entropia como uma propriedade termodinâmica .....	118
5.4.1	O ciclo de Carnot em um diagrama T-s .....	122
5.4.2	Mudança de estado na saturação .....	123
5.4.3	Gases ideais e a segunda lei .....	128
5.4.3.1	Processo em volume constante .....	129
5.4.3.2	Processo em pressão constante .....	129
5.4.3.3	Processo em temperatura constante .....	130
5.4.3.4	Processos genéricos de $(p_1, v_1, T_1)$ a $(p_2, v_2, T_2)$ .....	131
5.4.3.5	Trabalho reversível .....	132
5.4.3.6	Processo reversível adiabático .....	133
5.5	Trabalho perdido .....	135
5.6	Princípios de aumento de entropia .....	137
5.7	Considerações finais .....	140

5.8 Estudos complementares .....	141
----------------------------------	-----

## **UNIDADE 6: Termodinâmica dos processos de escoamento**

6.1 Primeiras palavras .....	145
6.2 Problematizando o tema .....	145
6.3 Equações fundamentais.....	146
6.3.1 Conservação de massa .....	146
6.3.2 Conservação de energia .....	146
6.3.3 Balanço de entropia.....	147
6.3.4 Bocais .....	148
6.3.5 Processos de estrangulamento .....	149
6.3.6 Turbinas (expansores).....	149
6.3.7 Compressores.....	151
6.3.8 Ejetores .....	154
6.4 Considerações finais .....	154
6.5 Estudos complementares .....	155

## **UNIDADE 7: Ciclos termodinâmicos**

7.1 Primeiras palavras .....	159
7.2 Problematizando o tema .....	159
7.3 Introdução aos ciclos de potência.....	160
7.4 O ciclo de Rankine ideal .....	163
7.4.1 Ciclo de Rankine com reaquecimento .....	166
7.5 O ciclo de refrigeração de Rankine .....	168

7.6	Dispositivos a gás de único passe .....	169
7.6.1	Motor a gasolina ideal: o ciclo Otto .....	170
7.6.2	Motores a diesel ideais: o ciclo Diesel .....	172
7.6.3	Comparação entre os motores a gasolina e a diesel .....	173
7.6.4	Turbina a gás (ciclo Brayton ou Joule) .....	174
7.7	Considerações finais .....	176
7.8	Estudos complementares .....	177
	<b>Referências consultadas</b> .....	<b>179</b>

## APRESENTAÇÃO

O objetivo deste livro é apresentar um tratamento introdutório da Termodinâmica e, de maneira simples, favorecer a compreensão de suas leis e aplicações.

A Unidade 1 apresenta as definições básicas, e a Unidade 2 traz o desenvolvimento da primeira lei aplicada a processos estáticos e em escoamento permanente. A Unidade 3 trata do comportamento dos fluidos em função da pressão, do volume e da temperatura, possibilitando a aplicação da primeira lei a problemas práticos importantes. As demais unidades analisam a segunda lei e algumas de suas aplicações. Dessa forma, as unidades cobrem os fundamentos da Termodinâmica de substância pura e permitem sua aplicação aos processos de escoamento, de produção de energia e de refrigeração, tópicos de grande importância para o uso mais eficiente da energia, que se torna cada vez mais escassa.

Embora este livro tenha muitos assuntos em nível introdutório, seu conteúdo é razoavelmente amplo. Por isso, pode ser usado, mediante uma escolha apropriada de unidade e seções, em cursos de diversos tipos, em níveis menos ou mais avançados.

Esperamos que este livro auxilie o leitor na compreensão da Termodinâmica e suas aplicações no seu dia a dia.



# UNIDADE 1

Introdução



## 1.1 Primeiras palavras

O estudo formal da Termodinâmica começou nos primórdios do século XIX por meio de considerações sobre a força motriz do calor: a capacidade dos corpos quentes de produzir trabalho. Hoje a finalidade é mais abrangente e trata essencialmente da energia e das relações entre as propriedades da matéria. A Termodinâmica é ao mesmo tempo um ramo da Física e das ciências da Engenharia. O interesse do cientista é mais voltado a obter um conhecimento básico do comportamento físico e químico de quantidades fixas de matéria em repouso e a empregar os princípios da Termodinâmica para relacionar as propriedades da matéria. Já os engenheiros têm o foco voltado ao estudo dos sistemas e como eles interagem com as suas vizinhanças.

O objetivo desta unidade é apresentar ao leitor alguns dos conceitos e definições fundamentais que são usados no estudo de aplicações da Termodinâmica.

## 1.2 Problematizando o tema

Os princípios extraídos da Termodinâmica e de outras ciências da Engenharia, como a mecânica dos fluidos e a transmissão de calor e massa, aplicados nas operações unitárias, são muito empregados pelos engenheiros para analisar e projetar aparatos, como: motores de automóveis, turbinas, compressores, bombas, sistemas de combustão, sistemas de separação e liquefação de gases, de aquecimento, de ventilação e ar-condicionado, geradores de potência, entre outros, objetivando atender às necessidades humanas. A finalidade é obter projetos otimizados e de melhor desempenho, medido por fatores como aumento na produção de um artigo, redução na demanda de um produto escasso, diminuição nos custos totais ou ainda redução de impactos ambientais. Este livro fornece uma importante contribuição para alcançar essas metas.

No decorrer deste estudo, uma boa parte dos exemplos e problemas apresentados refere-se a processos que ocorrem em equipamentos, usinas, células de combustíveis, turbinas, geradores, torres de destilação etc.

## 1.3 Um pouco de história

A palavra “termodinâmica” originou-se das palavras gregas *therme*, que significa calor, e *dynamis*, que significa movimento. Essas palavras descrevem bem os primeiros esforços para converter calor em movimento.



A ciência da Termodinâmica nasceu no século XIX, com a Revolução Industrial, que consistiu em um conjunto de mudanças tecnológicas com profundo impacto no processo produtivo em níveis econômico e social. Nessa época, a máquina começou a suplantiar o trabalho puramente humano. Essa transformação foi possível devido a uma série de inovações, tais como: motor a vapor – também conhecido como máquina térmica ou como turbina a vapor –, motor de combustão interna, motor elétrico, motor a jato e vários outros tipos de motores. Os responsáveis pelo desenvolvimento e pela construção desses engenhos eram chamados de engenheiros, e a ciência para descrever a operação dessas máquinas e avaliar o limite do seu desempenho foi chamada de Termodinâmica.

O conceito central desse desenvolvimento era a capacidade de realizar trabalho a partir do vapor, do carvão ou da madeira. Disso vem a pergunta: quanta madeira era necessária para realizar o mesmo trabalho de um recipiente de carvão ou de um galão de gasolina? O termo energia foi desenvolvido para solucionar essa questão, a capacidade em realizar trabalho. No entanto, a energia pode ser: energia potencial, cinética, química etc. Portanto, Termodinâmica pode ser definida como a ciência que lida com as transformações de energia, de todas as classes, de uma forma para outra, ou seja, é a ciência que trata do calor e do trabalho e daquelas propriedades das substâncias relacionadas a calor e trabalho.

A base da Termodinâmica é a observação experimental. Os princípios observados foram generalizados nas chamadas leis da Termodinâmica. Essas leis levam, por meio de deduções matemáticas, a um conjunto de equações que encontram aplicações em todos os ramos da Ciência e da Engenharia.

Uma das leis mais fundamentais da natureza é o princípio da conservação da energia, o qual diz que, durante uma interação, a energia pode mudar de uma forma para outra, mas a quantidade total permanece constante. Ou seja, a energia não pode ser criada ou destruída. Esse princípio forma, por exemplo, a base da indústria da dieta: uma pessoa que tem uma entrada de energia (alimento) maior do que a saída de energia (exercício) ganhará peso – armazenará energia na forma de gordura; já uma pessoa que tem entrada de energia menor que a saída perderá peso. A Primeira Lei da Termodinâmica é apenas uma expressão do princípio de conservação da energia e diz que a energia é uma propriedade termodinâmica.

A Segunda Lei da Termodinâmica é provavelmente a mais fascinante em toda a Ciência. Ela pode ser aplicada em todas as áreas da Ciência, aponta qual transformação é possível e qual não é e também mostra a direção do tempo. Portanto, essa lei está em todo o universo, por exemplo, na teoria da informação, na mecânica estatística, no envelhecimento humano, no funcionamento do cérebro etc.

## 1.4 Conceitos básicos

Neste item, serão apresentados alguns conceitos fundamentais e definições que serão utilizados no nosso estudo de aplicações da Termodinâmica.

### 1.4.1 Dimensões e unidades

Quando os cálculos de Engenharia são realizados, é necessário muito cuidado com as unidades das grandezas físicas envolvidas.

Como as grandezas físicas se relacionam por definições e leis, um número relativamente pequeno delas é necessário para formar e medir todas as demais. Elas são denominadas *dimensões primárias*. As outras podem ser medidas em função das dimensões primárias e são denominadas *dimensões secundárias*. Portanto, dimensão é uma propriedade física ou geométrica que pode ser medida. Por exemplo, comprimento, tempo, massa, temperatura etc.

Uma vez adotado um conjunto de dimensões primárias, a *unidade básica* para cada dimensão primária é especificada. As unidades para todas as outras são, então, deduzidas em função das unidades básicas. Assim, unidade é o meio de expressar as dimensões, isto é, ela especifica a quantidade de uma dimensão. Por exemplo: centímetros, pé, polegada, grama, quilogramas, segundos etc.

Existem vários sistemas para expressar a unidade, mas o sistema aceito legalmente na maioria dos países é o Sistema Internacional de Unidades (SI). Por exemplo: para massa é o quilograma (kg), para o comprimento é o metro (m) e para o tempo é o segundo (s). A unidade base de temperatura no SI é o Kelvin (K).

Em Termodinâmica, lidamos basicamente com: trabalho, calor, energia e potência. Exemplos práticos aplicando o SI de unidades podem ser lidos a seguir:

- Meu automóvel tem um potente motor de seis cilindros capaz de desenvolver 200 hp. Quantos quilowatts isso representa? A partir das tabelas de conversão, tem-se:  $200 \text{ hp} (10^3 \text{ kW} / 1.341 \text{ hp}) = 149 \text{ kW}$ .
- Ingerimos cerca de 2000 kcal por dia. A que uso de energia elétrica isso corresponde? Assim,

$$2000 (\text{cal/dia}) (1 \text{ kcal} / 1 \text{ cal}) (10^6 \text{ J} / 239,006 \text{ kcal}) (1 \text{ dia} / 24 \cdot 3600 \text{ s}) = 96,85 \text{ J/s}$$

$$= 96,85 \text{ W}$$

ou seja, vivemos e geramos calor consumindo energia como uma lâmpada de 100 W.

## Peso molecular e mols

A expressão “massa molecular” é mais adequada do que “peso molecular”; entretanto, como são de uso comum, elas podem ser usadas tendo o mesmo sentido.

*Mol*: primeiramente, átomos e moléculas são tão pequenos que não convém exprimir a massa de uma partícula individual. Uma quantidade de material que possui  $6,023 \times 10^{23}$  entidades, átomos ou moléculas é chamada de mol do material. Portanto, 1 mol de átomos de H tem  $6,023 \times 10^{23}$  átomos de H e tem a massa de 1 grama. Chamamos isso de peso atômico do hidrogênio. Na Tabela 1.1, há outros exemplos de pesos atômicos:

**Tabela 1.1** Exemplos de pesos atômicos.

Elemento	Símbolo	Peso atômico
Alumínio	Al	27,0
Cálcio	Ca	39,9
Carbono	C	12,0
Enxofre	S	32,1
Hidrogênio	H	1,00
Chumbo	Pb	207,2
Oxigênio	O	16,0
Sódio	Na	23,0

A massa de 1 mol de uma dada molécula é chamada de massa molar do composto. O açúcar comum, chamado de sacarose, é uma combinação de 45 átomos simbolizada por  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Sua massa molar é:

$$M = (12 \cdot 12 \text{ g/mol}) + (22 \cdot 1 \text{ g/mol}) + (11 \cdot 16 \text{ g/mol}) = 342 \text{ g/mol}$$
$$= 0,342 \text{ kg/mol} = 342 \text{ kg/kmol}.$$

Outros exemplos:

Gás hidrogênio ( $H_2$ )  $\Rightarrow M = 2 \text{ g/mol} = 0,002 \text{ kg/mol} = 2 \text{ kg/kmol}$

Gás oxigênio ( $O_2$ )  $\Rightarrow M = 32 \text{ g/mol} = 0,032 \text{ kg/mol} = 32 \text{ kg/kmol}$

Ozônio ( $O_3$ )  $\Rightarrow M = 48 \text{ g/mol} = 0,048 \text{ kg/mol} = 48 \text{ kg/kmol}$

Água ( $H_2O$ )  $\Rightarrow M = 18 \text{ g/mol} = 0,018 \text{ kg/mol} = 18 \text{ kg/kmol}$

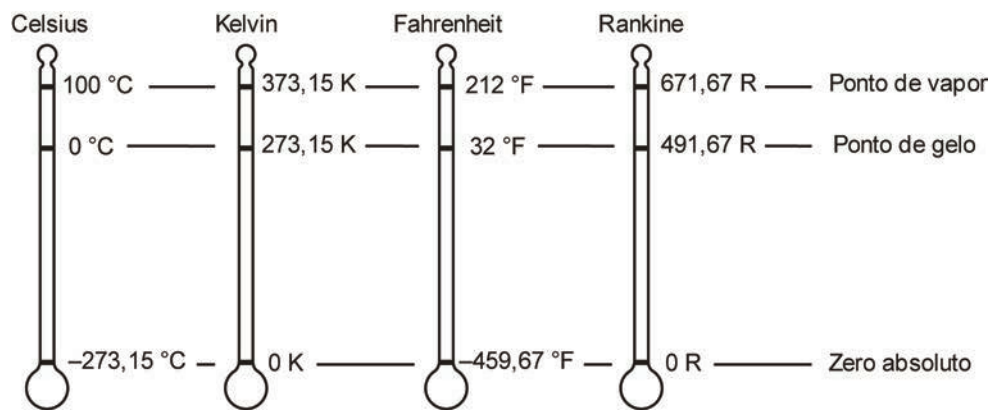
**Força:** a unidade de força para o SI é o Newton (N), derivada a partir da Segunda Lei de Newton,  $F = m \cdot a$ . O Newton é definido como a força que, quando aplicada a uma massa de 1 kg, produz uma aceleração de  $1 \text{ m/s}^2$ . Assim, o

Newton é uma unidade derivada:  $1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$ . No sistema inglês de unidades, a força é expressa em libra-força (lbf):  $1 \text{ lbf} = 4,4482216 \text{ N}$ .

**Temperatura:** a definição de temperatura ou método para medir temperatura não tem a simplicidade que se pode imaginar à primeira vista. A temperatura está correlacionada com a *Lei Zero da Termodinâmica*, a qual estabelece que quando dois corpos têm igualdade de temperatura com um terceiro, eles terão igualdade de temperatura entre si.

A Lei Zero da Termodinâmica constitui a base da medida de temperatura, porque se podem colocar números em um aparelho dito “termômetro” e sempre que o corpo tiver igualdade de temperatura com o termômetro pode-se dizer que o corpo tem a temperatura do termômetro.

Para efeitos práticos, será conveniente assumir a existência do termômetro e das escalas de temperatura mostradas na Figura 1.1. As escalas Celsius e Fahrenheit são relativas. As escalas Kelvin e Rankine são absolutas:



**Figura 1.1** Escalas de temperatura.

Em Termodinâmica, quando se fala em temperatura, sem qualquer outra especificação, entende-se que se trata de temperatura absoluta.

As escalas absolutas têm seus pontos zeros na temperatura mais baixa possível e baseiam-se nas propriedades dos gases ideais.

Na escala Celsius, o ponto de congelamento da água saturada com ar à pressão atmosférica padrão é zero, e o ponto de vapor é 100.

As relações das temperaturas são apresentadas a seguir:

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

(a variação de graus Celsius é igual à variação de Kelvin)

$$T(\text{R}) = 1,8T(\text{K}); \Delta^{\circ}\text{F} = \Delta\text{R}$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(\text{R}) - 459,67; \Delta^{\circ}\text{C} = 1,8\Delta^{\circ}\text{F}$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8T(\text{K}) + 32; \Delta\text{K} = 1,8\Delta\text{R}$$

Por exemplo: temperatura de algumas substâncias na pressão atmosférica:

- ebulição do ferro = 3000 °C;
- fusão do ouro = 1060 °C;
- fusão da prata = 960 °C;
- vaporização normal da água = 100 °C;
- congelamento da água = 0 °C;
- vaporização normal do hidrogênio = -252,8 °C;
- ponto triplo do hidrogênio = -259,3 °C;
- ebulição do hélio = -273 °C.

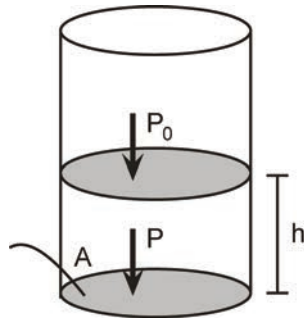
O instrumento de medida da temperatura é o termômetro, sendo o de bulbo de vidro o mais comum.

**Volume:** é uma grandeza derivada que representa o produto de três comprimentos. O volume de uma substância, assim como a massa, depende da quantidade da matéria considerada.

**Volume específico ou molar:** é definido como o volume por unidade de massa ou por mol e é independente da quantidade da matéria considerada – propriedade intensiva.

**Densidade ( $\rho$ ):** é o inverso do volume específico.

**Pressão:** a pressão  $P$  exercida sobre uma superfície é definida como a força normal exercida por unidade de área. A unidade de área pode tender a um ponto. A pressão  $P$  em um ponto de um fluido em equilíbrio é a mesma em todas as direções. Em um fluido viscoso em movimento, a mudança no estado de tensão com a orientação passa a ser importante. Assim, serão considerados apenas os fluidos em equilíbrio (veja Figura 1.2):



**Figura 1.2** Pressão em coluna estática.

A pressão da coluna estática do fluido no fundo da coluna pode ser expressa da seguinte forma:

$$P = \frac{F}{A} = \rho gh + P_0 \quad (1.1)$$

em que  $\rho$  é a densidade do fluido.

Rearranjando a Equação 1.1 tem-se:

$$P - P_0 = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} \quad (1.2)$$

em que  $g$  é a aceleração da gravidade, e  $m$  é a massa da coluna de fluido.

Como  $m = \rho V$  e  $V = hA$ , então,  $m = \rho hA$ , e tem-se:

$$P - P_0 = \frac{\rho hAg}{A} \quad (1.3)$$

Assim:

$$P - P_0 = \rho hg \quad (1.4)$$

Em quase todas as investigações termodinâmicas, estão envolvidas as Pressões Absolutas ( $p$ ), enquanto a maioria dos manômetros de pressão e a vácuo mostram a diferença entre Pressão Absoluta e Pressão Atmosférica local, diferença esta chamada de Pressão Manométrica ( $P_m$ ).

A Pressão Atmosférica ( $P_0$ ) normal é definida como a pressão produzida por uma coluna de mercúrio exatamente igual a 760 mm de altura:

1 atm = 760 mmHg, ao nível do mar

$$p = P_m + P_0 \quad (1.5)$$

ou

$$P_m = p - P_0 \quad (1.6)$$

em que

$p$  = Pressão Absoluta

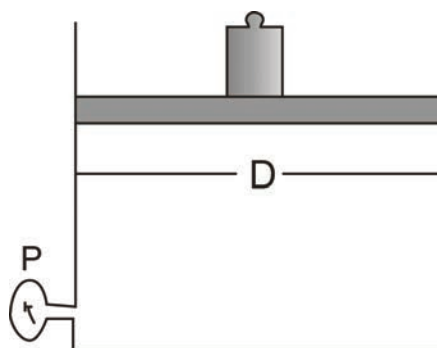
$P_0$  = Pressão Atmosférica local

$P_m$  = Pressão Manométrica

No SI:

$$P = \frac{F}{A} = \left[ \frac{N}{m^2} \right] = [Pa]$$

**Exemplo:** um sistema êmbolo-cilindro de 0,01 m de diâmetro está sendo usado para a determinação da pressão (veja Figura 1.3). O equilíbrio é atingido com uma massa de 10 kg (êmbolo + peso). Qual o valor da Pressão Manométrica e da Pressão Absoluta ( $p$ )? Sabe-se que, no local,  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$  e  $P_0 = 750 \text{ mmHg}$ :



**Figura 1.3** Esquema do sistema êmbolo-cilindro.

### Solução:

$$F = mg \quad (\text{força devida ao êmbolo + peso})$$

$$P_m = F/A = mg/A$$

$$A = \frac{\pi D^2}{4}$$

$$p = P_m + P_0$$

$$A = \frac{(3,14)(0,01)^2}{4} = 7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$A = 7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$P_m = \frac{(10)(9,8)}{7,85 \times 10^{-5}} = 12,48 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_m = 12,48 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p = 12,48 \times 10^5 \text{ Pa} + \frac{750 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} (1,0133 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$p = 13,48 \times 10^5 \text{ Pa}$$

### 1.4.2 Sistemas termodinâmicos e volume de controle

Um *sistema* termodinâmico é definido como uma quantidade de matéria, com massa e identidade fixas, para a qual nossa atenção é dirigida para estudo. Ou seja, é uma região do espaço ou quantidade de matéria fixa que queremos estudar. Tudo o que é externo ao sistema é denominado meio ou vizinhança. O limite que separa o sistema da vizinhança é denominado de fronteiras, as quais podem ser móveis ou fixas.

Os sistemas podem ser isolados, fechados ou abertos, dependendo se fazem ou não troca de matéria com seu meio ambiente.

**Sistema isolado:** quando o sistema não muda com resultados de mudanças na vizinhança. Nesses sistemas, nada entra ou sai, nem a massa ( $m$ ), nem

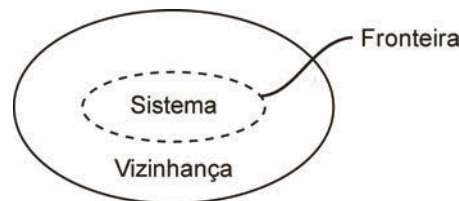


o calor ( $Q$ ) ou o trabalho ( $W$ ) durante o intervalo de tempo considerado  $t_1$  e  $t_2$  (veja Figura 1.4). Pode haver trocas entre as energias potencial ( $E_p$ ), cinética ( $E_c$ ) e interna ( $U$ ) dentro do próprio sistema, mas não com seus arredores. Nenhum trabalho é realizado pelo sistema, nem mesmo os de expansão ou contração ( $W = 0$ ). Dessa forma, a energia total do sistema permanece inalterada:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0 \quad (1.7)$$

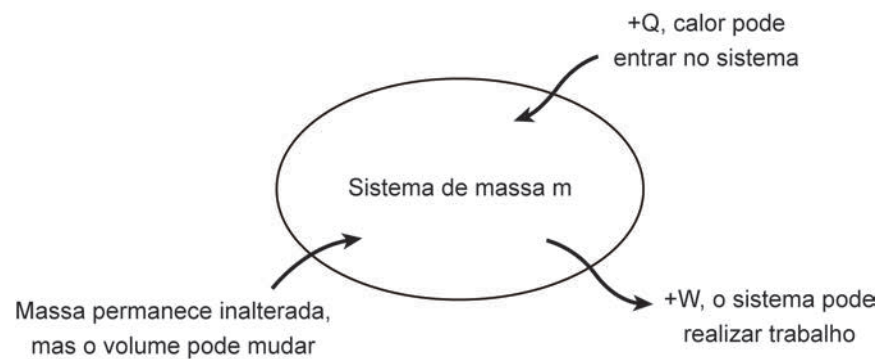
$$(U + E_p + E_c)_2 - (U + E_p + E_c)_1 = 0 \quad (1.8)$$

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = 0 \quad (1.9)$$



**Figura 1.4** Esquema de um sistema isolado.

**Sistema fechado:** nesse sistema, não há nenhuma massa entrando ou saindo do sistema considerado, entretanto, a energia, em forma de calor ou trabalho, pode cruzar a fronteira entre o sistema e as vizinhanças. Veja Figura 1.5:



**Figura 1.5** Esquema de sistema fechado.

Uma lata de refrigerante fechada pode ser considerada um sistema fechado, pois troca calor com o meio externo, mas não troca matéria. Portanto, a variação da energia total do sistema pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W \quad (1.10)$$

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = Q - W \quad (1.11)$$

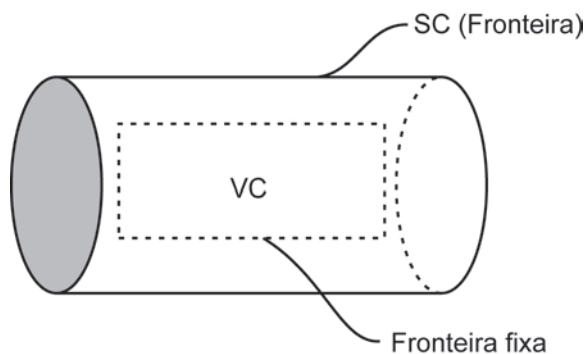
Em formas de taxas, para sistemas de massa  $m$ , tem-se:

$$\dot{E} = \frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \quad (1.12)$$

$$e = \frac{\dot{E}}{m} \quad (1.13)$$

$$\dot{e} = \frac{de}{dt} = \dot{q} - \dot{w} \quad \left[ \frac{W}{kg} \right] \quad (1.14)$$

**Sistema aberto:** também conhecido como volume de controle. Esse sistema permite que haja troca de massa e de energia entre o sistema e a vizinhança, como visto na Figura 1.6.



**Figura 1.6** Esquema de um sistema aberto.

### 1.4.3 Estado e propriedade termodinâmica de substância pura

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.

Considerando uma massa de água, sabemos que ela pode existir sob várias formas. Se for inicialmente líquida, pode-se tornar vapor depois de aquecida ou sólida quando resfriada. Assim, estamos nos referindo às diferentes fases de uma substância.

**Fase:** quantidade da matéria totalmente homogênea, por exemplo, água líquida, água sólida e água vapor. Em cada fase, a substância pode existir em

várias pressões e temperaturas, ou, usando a terminologia da Termodinâmica, em vários estados – sólido, líquido ou gasoso.

**Estado:** refere-se ao estado termodinâmico de um sistema caracterizado por certas propriedades macroscópicas observáveis. Algumas das mais familiares são: temperatura, pressão, densidade, volume, índice de refração etc. Cada uma das propriedades de uma substância em um dado estado tem somente um valor definido e tem sempre o mesmo valor para um dado estado, independentemente da forma pela qual a substância chegou a ele.

**Propriedades macroscópicas:** uma propriedade pode ser definida como uma quantidade que depende do estado do sistema e é independente do caminho – isto é, da história – pelo qual o sistema chegou ao estado considerado. Inversamente, o estado é especificado ou descrito pelas propriedades. As propriedades termodinâmicas podem ser divididas em duas classes gerais, as intensivas e as extensivas:

**Propriedade extensiva:** é a propriedade que depende do tamanho (extensão) do sistema ou do volume de controle. Assim, se subdividirmos um sistema em várias partes – reais ou imaginárias – e se o valor de uma dada propriedade for igual à soma das propriedades das partes, esta será uma variável extensiva. Por exemplo: volume, massa etc.

**Propriedade intensiva:** ao contrário da propriedade extensiva, a propriedade intensiva independe do tamanho do sistema. Por exemplo: temperatura, pressão etc.

**Propriedade específica:** uma propriedade específica de uma dada substância é obtida dividindo-se uma propriedade extensiva pela massa da respectiva substância contida no sistema. Uma propriedade específica é também uma propriedade intensiva do sistema. Por exemplo: volume específico ( $v = V/m$ ) e energia interna específica ( $u = U/m$ ), em que  $m$  é a massa do sistema,  $V$  é o respectivo volume, e  $U$  é a energia interna total do sistema.

**Contato mecânico com a vizinhança:** acontece quando uma variação de pressão na vizinhança produz uma variação de pressão no sistema.

**Contato térmico:** acontece quando uma variação de temperatura na vizinhança produz uma variação de temperatura no sistema.

**Sistema adiabático:** aquele que é termicamente isolado das vizinhanças.

#### 1.4.4 Processos e ciclos

Quando uma ou mais propriedades de um sistema variam, dizemos que ocorreu uma mudança de estado. Por exemplo: há um sistema constituído por um gás

no interior de um cilindro mantido, por uma certa quantidade de pesos, em uma determinada condição 1 (estado 1), em que temos  $p_1, T_1, V_1, m$ . Se aumentarmos a carga sobre o êmbolo, ele se deslocará até a posição 2, determinando um novo estado. Ocorrerá, portanto, uma mudança de estado, porque a pressão, a temperatura e o volume se modificarão. Se retirarmos o peso excedente, o sistema retornará à condição inicial 1 (estado 1).

Chamamos de processo o caminho percorrido pelo êmbolo desde a condição 1 até a condição 2, sendo composto de um conjunto de estados sucessivos desde o estado 1 até o estado 2.

**Processo:** é o caminho definido pela sucessão de estados por meio do qual o sistema passa.

Exemplos de processos:

- processo isobárico (pressão constante);
- processo isotérmico (temperatura constante);
- processo isocórico (isométrico) (volume constante);
- processo isoentálpico (entalpia constante);
- processo isentrópico (entropia constante);
- processo adiabático (sem transferência de calor).

Quando um sistema (substância) passa por um certo número de mudanças de estado e retorna ao estado inicial, dizemos que o mesmo realizou um ciclo termodinâmico. Dessa forma, ao final de um ciclo, as propriedades do sistema readquirem os valores que tinham inicialmente. Exemplos de ciclo termodinâmico:

- vapor de água em uma instalação de vapor para geração de energia elétrica;
- o fluido refringente em uma instalação de refrigeração.

Resumindo:

1 → 2 (processo)  
2 → 1 (processo)  
1 → 2 → 1 (ciclo)

## 1.5 Considerações finais

Esta unidade, tão simples como parece, forma a base das unidades seguintes. Aqui foram apresentados e discutidos alguns conceitos básicos fundamentais usados no estudo da termodinâmica. Apresentamos a identificação de sistemas e a descrição do comportamento de sistemas em termos de propriedades intensivas e extensivas. As propriedades termodinâmicas apresentadas mais detalhadamente foram o volume específico, a pressão e a temperatura. Definimos as unidades de massa, comprimento, tempo, força e temperatura no Sistema Internacional e no Sistema Prático Inglês, e as escalas de temperaturas normais e absolutas. Esses conceitos bem trabalhados facilitarão muito a aprendizagem das unidades seguintes.

## 1.6 Estudos complementares

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

# **UNIDADE 2**

Primeira Lei da Termodinâmica



## 2.1 Primeiras palavras

Havendo completado as considerações sobre os conceitos e as definições básicas, estamos preparados para proceder à discussão da Primeira Lei da Termodinâmica. Essa lei é frequentemente chamada de lei da conservação de energia, e, como veremos posteriormente, isso é essencialmente correto. O procedimento a ser adotado nesta unidade consiste em desenvolver equações para aplicação do princípio da conservação de energia em sistemas fechados e abertos.

A noção de energia agora é bastante familiar para você. Portanto, nesta unidade, vários aspectos importantes acerca do conceito de energia são desenvolvidos, sendo alguns desses já de seu conhecimento. O objetivo desta unidade é organizar essas ideias sobre energia de uma maneira adequada para uma análise de engenheiros e tecnólogos.

## 2.2 Problematizando o tema

Nos cursos elementares de Física, o estudo da conservação de energia dá ênfase às transformações de energia cinética e potencial e às suas relações com o trabalho. Uma forma mais geral da conservação de energia inclui os efeitos de transferência de calor e variação de energia interna, que é denominada de Primeira Lei da Termodinâmica.

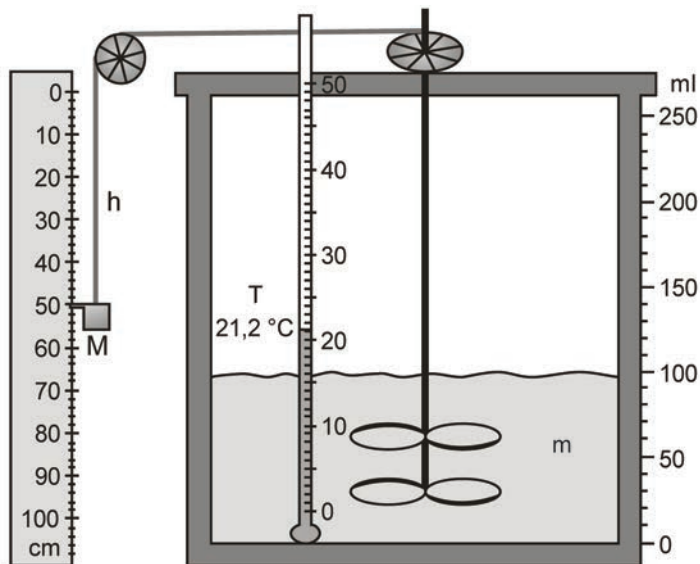
A ideia básica aqui é que a energia pode ser armazenada dentro de um sistema, transformada de uma para outra forma de energia e transferida entre sistemas. Para o sistema fechado, a energia pode ser transferida por meio do trabalho e da transferência de calor. A quantidade total de energia é conservada em todas as transformações e transferências. Aqui também se mostram as aplicações das leis da conservação da massa e da energia em todos os processos, tanto em sistemas abertos como em sistemas fechados. Na realidade, o sistema aberto inclui o sistema fechado como um caso especial.

## 2.3 Experiência de Joule

Joule, um industrial inglês nascido no dia 24 de dezembro de 1818, dedicava-se à Física como passatempo. Obcecado pelas experiências bem-feitas e pelas medidas precisas, realizou uma série de observações sobre o calor e seus efeitos. E foi no decorrer dessas pesquisas que estabeleceu o princípio da conservação da energia em bases mais sólidas. De 1840 a 1878, Joule realizou várias experiências para melhor compreender a natureza do calor e do trabalho, já que entender essa natureza era importante para compreender o conceito de



energia e conseqüentemente o da Primeira Lei da Termodinâmica. Portanto, o objetivo de seus estudos foi demonstrar que uma diminuição da energia mecânica acarretaria a transferência de uma quantidade de energia, na forma de calor, em igual valor. A concepção do calor como energia em trânsito ficou claramente demonstrada por Joule em uma célebre experiência (veja Figura 2.1) que consistia em um dispositivo no qual duas massas presas por um fio passavam por duas roldanas. À medida que as massas desciam, o sistema de pás girava, fazendo aumentar a temperatura da água no interior do recipiente. Conhecendo as massas e as distâncias de queda, ele determinou o trabalho realizado; medindo com precisão o aumento da temperatura da água, ele determinou o calor produzido. Joule pôde, então, estabelecer a relação entre o trabalho e a quantidade de energia transferida na forma de calor. Determinou que cada 4180 J de energia correspondem a 1000 cal:



**Figura 2.1** Esquema da experiência de Joule.

O *Princípio da conservação de energia*, também chamado de *Primeira Lei da Termodinâmica*, estabelece que a energia não pode ser criada ou destruída. Só se pode mudá-la de uma forma para outra ou só acrescentá-la a um sistema – aquilo com que estamos lidando – retirando-a de outro lugar, que chamamos de vizinhança.

## 2.4 Trabalho, calor e energia

### 2.4.1 Trabalho

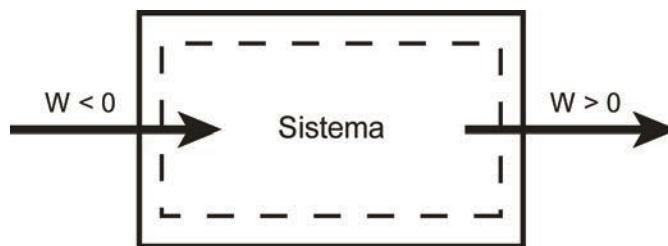
O trabalho ( $W$ ), do ponto de vista da Mecânica Clássica, é definido pela Segunda Lei de Newton como uma força  $F$  agindo ao longo de um deslocamento  $x$ , sendo o deslocamento na direção da força, como mostra a equação a seguir:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F dx \quad (2.1)$$

Um sistema realizará trabalho se o único efeito sobre o meio – tudo externo ao sistema – puder ser o levantamento de um peso. Deve-se notar que essa definição não afirma que um peso foi realmente levantado; para todos os efeitos, é uma força agindo ao longo de um deslocamento.

Deve-se observar que o trabalho manifesta-se na fronteira do sistema, é uma forma de energia em trânsito e não pode ser armazenado no sistema.

**Convenção de sinal:** o trabalho realizado por um sistema sobre a vizinhança é considerado positivo, e o trabalho realizado pela vizinhança sobre o sistema é considerado negativo, como mostra a Figura 2.2:



**Figura 2.2** Esquema da convenção de sinal para o trabalho.

Algumas observações importantes:

- o trabalho depende dos detalhes (caminho) das interações que ocorrem entre o sistema e o meio externo durante um processo, não só dos estados inicial e final do sistema;  $W$  não é uma propriedade. Em realidade o trabalho é uma função de linha;
- os limites da integral da Equação 2.1 (estados  $x_1$  e  $x_2$ ) não são valores de  $W$  nesses estados;
- a diferencial de trabalho é inexata ( $\delta$ ):

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta W = W \text{ (função de linha);}$$

- a diferencial de uma propriedade é exata ( $d$ ):

$$\int_{v_1}^{v_2} dV = V_2 - V_1 \text{ (função de ponto, não importa os detalhes do processo).}$$

**Unidades:**

$$W = Fx = \left[ \frac{ML}{t^2} L \right] = \left[ \frac{ML^2}{t^2} \right]$$

$$SI: W = [Nm] = [J]$$

$$Inglês: W = [lb_f ft]$$

#### 2.4.1.1 Potência

É o trabalho por unidade de tempo ou taxa de energia transferida por trabalho:

$$\dot{W} = \frac{W}{t} = Fv \tag{2.2}$$

sendo  $v$  a velocidade.

**Unidades:**

$$SI: \dot{W} = \left[ \frac{J}{s} \right] = [W] = \left[ \frac{kgm^2}{s^3} \right]$$

$$Inglês: \dot{W} = \left[ \frac{lb_f ft}{s} \right] \text{ ou } \left[ \frac{Btu}{h} \right] \text{ ou } [HP]$$

### 2.4.1.2 Trabalho de expansão (também conhecido como trabalho PV)

É o trabalho causado pelo movimento das fronteiras do sistema e que está sempre acompanhado de uma mudança no volume de um fluido em um cilindro-pistão, como nos motores de automóveis.

Para um pistão com área de secção reta  $A$ , tem-se:

$$W = \int F dx = \int (F/A) d(xA) \quad (2.3)$$

em que  $F$  é a força do gás empurrando a cabeça do pistão, e  $xA$  o volume do gás.

A Equação 2.3 pode ser reescrita como:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.4)$$

em que  $p$  é a pressão absoluta do gás,  $V$  é o volume do gás, e  $W$  é o trabalho realizado pelo gás.

Os valores de pressão e do volume do gás no cilindro, à medida que o pistão se move, permitem calcular o trabalho total realizado pelo gás.

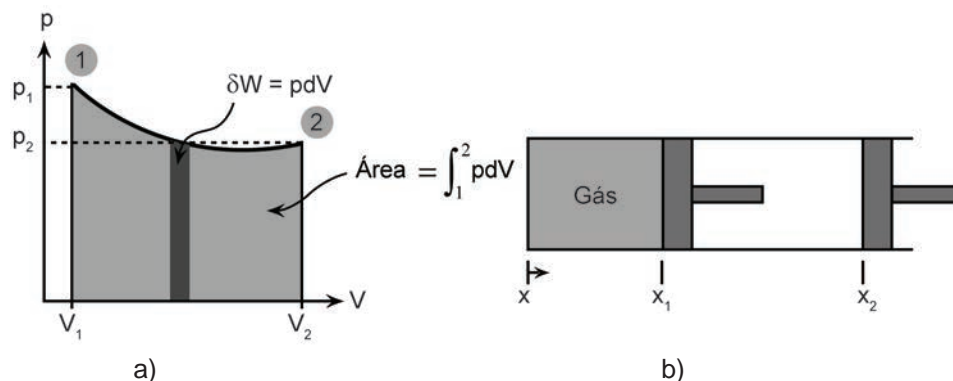
A Equação 2.4 mostra o trabalho realizado pelo gás no cilindro. Para onde vai esse  $W$ ?

- Parte é consumida empurrando a atmosfera;
- Parte pode servir para empurrar o eixo;
- Parte é consumida com atrito e, portanto, gera calor.

O trabalho realizado pelo gás no sistema cilindro-pistão é transmitido ao eixo.

No diagrama  $p$ - $V$ , Figura 2.3, o trabalho entre os estados 1 e 2 é dado pela área sob a curva que denota o processo.

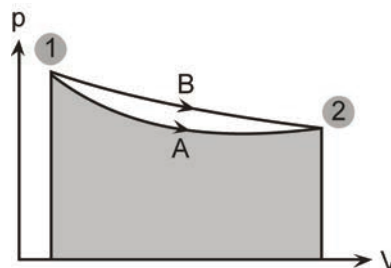
A integração poderá ser realizada analiticamente conhecendo-se a relação entre  $p$  e  $V$  ao longo do processo. É evidente que se pode ir do estado 1 ao estado 2 por infinitos processos *quasi*-estáticos diferentes, entretanto, em cada caso, o trabalho é igual à área sob a curva que representa o processo:



**Figura 2.3** a) Representação em um diagrama p-V do processo ocorrido no conjunto cilindro-pistão; b) Sistema representado por um cilindro-pistão.

Uma vez que a área sob a curva depende do processo, o trabalho igualmente dependerá do processo, ou seja, do caminho de integração.

Fica claro na Figura 2.4, que ilustra dois caminhos diferentes (A e B), que o  $W$  não só depende dos estados inicial e final, mas também do processo sofrido pelo sistema para sair do estado 1 e atingir o estado 2, o que denota claramente o caráter de função de linha que possui:



**Figura 2.4** Comportamento do trabalho em dois processos A e B.

### 2.4.1.3 Variação de volume a pressão constante

Esse processo resulta da transferência de calor a um sistema de modo que o único efeito seja a variação de temperatura e do volume do gás (sistema). Assim:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

como  $p$  é constante, tem-se:

$$W = p(V_2 - V_1) \tag{2.5}$$

#### 2.4.1.4 Variação de volume e de pressão tal que $pV$ é constante

Esse processo resulta da transferência de calor a um sistema de modo que o efeito sobre o sistema seja provocar uma variação de volume e de pressão tal que, em uma mudança de estado, se tenha:

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad \text{ou} \quad pV = cte$$

Como nesse processo  $p = \frac{cte}{V}$  tem-se:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{cte}{V} dV = cte \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$cte = p_1V_1 = p_2V_2$$

Então:

$$W = p_1V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.6)$$

#### 2.4.1.5 Variação de volume e de pressão em processos politrópicos

Um processo é dito politrópico quando  $pV^n = cte$ ,  $n \neq 1$ . Resulta da transferência de calor a um sistema de modo que o efeito sobre o sistema seja provocar uma variação de volume e de pressão tal que em uma mudança de estado se tenha:

$$p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

ou

$pV^n = cte$ ,  $n \neq 1$ . Como nesse processo  $p = \frac{cte}{V^n}$ , então:

$$W = \int_1^2 \frac{cte}{V^n} dV = cte \left[ \frac{V_2^{(-n+1)}}{(-n+1)} - \frac{V_1^{(-n+1)}}{(-n+1)} \right] =$$

$$= \frac{1}{(-n+1)} \left[ cte V_2^{(-n+1)} - cte V_1^{(-n+1)} \right]$$

e:

$$cte = p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$$

$$W = \frac{p_2 V_2^n V_2^{(-n+1)} - p_1 V_1^n V_1^{(-n+1)}}{(-n+1)} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{(1-n)}$$

Então:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n}, n \neq 1 \quad (2.7)$$

#### 2.4.1.6 Processo a volume constante

Como nesse processo  $dv = 0$ , então:

$$W = \int_1^2 p dV = 0 \quad (2.8)$$

Assim:

$$W = 0 \quad (2.9)$$

#### 2.4.1.7 Trabalho de um gás ideal

Para um gás ideal, tem-se:

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad p \frac{V}{n} = RT; \text{ que fica } p\bar{v} = RT$$

Isolando a pressão, tem-se:

$$p = \frac{RT}{\bar{v}}$$

Logo:

$$W = \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{RT}{\bar{v}} d\bar{v} \quad (2.10)$$

sendo  $\bar{v}$  o volume molar.

### Trabalho isotérmico ( $T = cte$ )

Quando o trabalho é isotérmico em um gás ideal, a Equação 2.10 pode ser reescrita:

$$W = RT \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{d\bar{v}}{\bar{v}} \quad (2.11)$$

Integrando a Equação 2.11, tem-se:

$$W = RT \ln \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \quad (2.12)$$

Como  $T$  é constante, então  $p_1 \bar{v}_1 = p_2 \bar{v}_2$ . Assim:

$$W = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2.13)$$

A Equação 2.13 só poderá ser usada quando o gás for ideal e o processo for isotérmico.

## 2.4.2 Calor

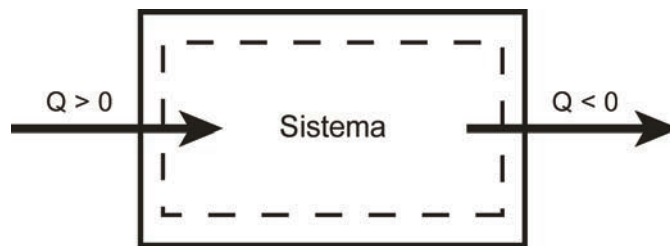
Calor é definido como sendo a forma de energia transferida através da fronteira de um sistema, em uma dada temperatura, para outro sistema ou meio em uma temperatura inferior em virtude da diferença de temperatura entre os dois sistemas – ou entre o sistema e o meio exterior. O calor é transferido até que seja estabelecido o equilíbrio de temperatura ( $T_1 = T_2$ ). A transferência de energia



sob forma de calor pode ser por condução, convecção ou radiação. O calor pode ser gerado de várias maneiras. Ele pode ser produzido em reações químicas, por exemplo, quando um combustível reage com o oxigênio no ar. Pode ainda surgir devido ao atrito. A passagem de uma corrente elétrica gera calor, já que os elétrons que levam a corrente colidem com as imperfeições no condutor, e a cada colisão é gerado calor. A energia levada por ondas eletromagnéticas, como radiação infravermelha, é transformada em calor quando é absorvida – assim os raios do Sol aquecem a Terra. A energia cinética das partículas emitidas por substâncias radioativas pode ser transformada em calor quando sua velocidade é diminuída. Esse é o processo utilizado nas usinas nucleares.

O calor é um fenômeno transitório – energia em movimento –, ocorre espontaneamente somente na direção de temperatura decrescente e só pode ser identificado quando passa através da fronteira do sistema.

**Convenção de sinal:** o calor transferido da vizinhança para um sistema é considerado positivo, e o calor transferido do sistema para a vizinhança é considerado negativo, como mostra a Figura 2.5:



**Figura 2.5** Esquema da convenção de sinal para o calor.

### Algumas observações importantes

Tanto quanto o trabalho, o calor depende dos detalhes (caminho) das interações que ocorrem entre o sistema e o meio externo (vizinhança) durante o processo, e não só dos estados inicial e final do sistema. Portanto, o calor é uma função de linha – não é função de estado. Assim:

$$Q = \int_2^1 \delta Q \quad (2.14)$$

Os limites da integral – estados 1 e 2 – não são valores de  $Q$  nesses estados.

**Unidades:**

*SI:* Joule ( $J$ )

*Inglês:* BTU

### 2.4.2.1 Taxa de transferência de calor

Taxa ou fluxo de calor é o calor transferido na unidade de tempo e é definido por:

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt} \quad (2.15)$$

**Unidades:**

$$SI: \dot{Q} = \left[ \frac{J}{s} \right] = Watt [W]$$

$$Inglês: \dot{Q} = \left[ \frac{BTU}{h} \right]$$

Muitas vezes, é conveniente falar em calor transferido por unidade de massa do sistema. Essa quantidade é definida por:

$$q = \frac{\delta Q}{dm} \quad (2.16)$$

Para um sistema homogêneo é simplesmente:

$$q = \frac{Q}{m} \quad (2.17)$$

Durante muito tempo, o calor permaneceu como um efeito próprio, não tendo sido reconhecido como uma forma de energia em trânsito. Em função disso, teve também uma unidade própria denominada caloria.

A caloria representa a quantidade de calor que deve ser fornecida a 1 grama de água em 14,5 °C para elevar a temperatura até 15,5 °C, ou seja, provocar uma diferença de temperatura de 1 °C.

### 2.4.2.2 Comparação entre calor e trabalho

Existem muitas semelhanças entre calor e trabalho, descritas a seguir:

- ambos têm a dimensão de energia;
- ambos são fenômenos transitórios – energia em trânsito;

- ambos são fenômenos de fronteira;
- ambos são função de linha e diferenciais inexatas – dependem do caminho percorrido –, e não são funções de estado.

Dependendo da escolha da posição da fronteira que delimita o sistema, um mesmo fenômeno pode ser entendido como produção de trabalho ou como transferência de calor.

### 2.4.3 Energia total

No sentido termodinâmico, o calor e o trabalho referem-se à energia em trânsito através da fronteira entre o sistema e as vizinhanças ou o exterior. Essas formas de energia não podem ser armazenadas. É incorreto falar do calor ou do trabalho contido em um corpo ou em um sistema. A energia é armazenada em forma de energia potencial, cinética e interna. Essas formas de energia estão nos corpos materiais e existem em virtude das posições, configurações e movimentos das partículas que compõem o corpo material. Muitas vezes, as transformações de energia de uma para outra forma e a transferência de energia de um lugar para outro ocorrem mediante os mecanismos de troca de calor e de trabalho.

A energia potencial e a energia cinética dependem de um referencial para que sejam quantificadas. A energia interna é uma energia associada à matéria e existe sempre que existe matéria.

A energia total de um sistema é a soma das energias potencial, cinética e interna. Sendo  $U$  a energia interna (intrínseca à massa),  $E_p$  a energia potencial,  $E_c$  a energia cinética, e  $E$  a energia total, então:

$$E = U + E_p + E_c \quad (2.18)$$

que representa a energia total de um corpo material.

## 2.5 Enunciado da primeira lei: energia interna e entalpia

### 2.5.1 A Primeira Lei da Termodinâmica

Embora a energia assuma diversas formas, a quantidade total de energia é constante e, quando a energia desaparece em uma forma, ela reaparece simultaneamente em outras formas.

É preciso ficar claro, no entanto, e desde o início, que a primeira lei é válida tanto para o sistema quanto para as suas vizinhanças em conjunto.

Na sua forma mais fundamental, a primeira lei pode ser colocada matematicamente na forma:

$$\Delta E (\text{sistema}) + \Delta E (\text{vizinhança}) = 0 \quad (2.19)$$

Uma vez que a variação de energia do sistema ou da vizinhança ocorre pela transferência de energia através da fronteira, a Equação 2.19 pode ter como base apenas o sistema e pode ser reescrita na forma:

$$\Delta E (\text{sistema}) = \pm Q \pm W \quad (2.20)$$

É necessário escolher os sinais do segundo membro dessa equação. A convenção habitual, e que está sendo adotada neste estudo, considera positivo o calor transferido das vizinhanças para o sistema. No entanto, a quantidade de trabalho é usualmente considerada positiva quando é transferida do sistema para as vizinhanças. Com esse entendimento, a Equação 2.20 torna-se:

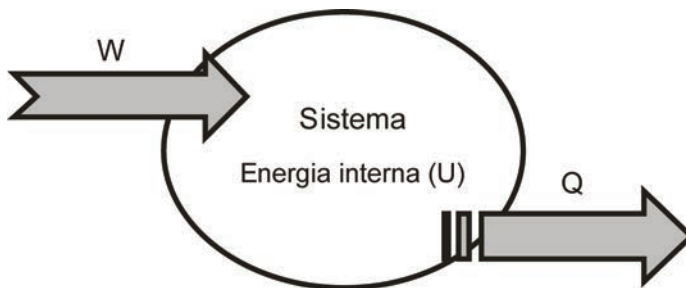
$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = Q - W \quad (2.21)$$

As  $E_p$ ,  $E_c$  e  $U$  são as energias que podem ser armazenadas.

A Equação 2.21 é para sistema fechado, em que não existe nenhuma massa entrando ou saindo do sistema.

## 2.5.2 Energia interna

Nos experimentos de Joule, a energia é adicionada à água sob a forma de trabalho e extraída sob a forma de calor. O que ocorre com essa energia entre a adição e a retirada? Continua na água sob forma de energia interna (veja Figura 2.6):



**Figura 2.6** Esquema do armazenamento de energia interna.

A energia interna  $U$  de um sistema é a soma de todas as energias que ele armazena dentro de si. Essa energia é a responsável pela agitação de seus átomos e moléculas. A energia interna inclui todas as formas de energia do sistema e está associada ao estado termodinâmico. Dessa forma, para uma substância pura – sistema com mesmo componente –, tem-se:

$$U = U(T, p, m) \quad (2.22)$$

ou, para energia interna por unidade de massa:

$$u = u(T, p) \quad (2.23)$$

Portanto, o que é a energia interna? É a energia referente à energia das moléculas que compõem a substância. Essa energia é uma função do movimento incessante das moléculas que compõem a matéria e inclui energias de translação, rotação e vibração.

Se passarmos uma superfície imaginária em torno do sistema da Figura 2.6, anotarmos todo o calor  $Q$  e todo o trabalho  $W$  que atravessa essa fronteira e ainda contarmos as alterações das energias potencial  $E_p$  e das energias cinéticas  $E_c$  desse sistema, o que não for contado, o que faltar para zerar o balanço, será a variação de energia interna ( $\Delta U$ ):

$$\Delta U = \underbrace{Q - W}_{\substack{Q \text{ adicionado} \\ \text{e } W \text{ realizado} \\ \text{pelo sistema}}} - \underbrace{\Delta E_p - \Delta E_c}_{\substack{\text{Energia cinética e} \\ \text{potencial do sistema}}} \quad (2.24)$$

A energia interna  $U$  refere-se à energia das moléculas que constituem a substância do corpo:

$$U = \sum E \text{ macroscópicas do sistema}$$

Portanto, a energia interna  $U$  pode ser a energia cinética  $E_c$  de translação, rotação e vibração e a energia potencial  $E_p$  das forças intermoleculares e das interações dos respectivos campos de força.

### 2.5.3 Entalpia

A entalpia  $H$  tem uma importância prática, principalmente em problemas que envolvem processo de fluxo.

A energia total de um corpo – por exemplo, um gás em seu recipiente – é sua energia interna  $U$  mais a sua energia externa necessária para “abrir” o espaço  $V$  que ele ocupa em uma dada pressão  $p$ ; portanto, a entalpia  $H$  pode ser expressa da seguinte forma:

$$H = U + pV \quad (2.25)$$

A diferença de entalpia entre os estados 1 e 2 é dada por:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + \Delta(pV) \quad (2.26)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (2.27)$$

em que  $p$  é a pressão absoluta, e  $V$  é o volume.

Já vimos que  $U$ ,  $p$  e  $V$  são propriedades do sistema termodinâmico – função de estado – e serão perfeitamente determinadas se o estado também o for. Portanto, a  $H$  também é propriedade extensiva – propriedade do sistema termodinâmico. Se, por exemplo,  $T$ ,  $p$  e  $m$  estiverem fixos:

$$U = U(T, p, m)$$

$$V = V(T, p, m)$$

Assim, com dados de  $T$  e  $p$ , se obtém  $U$  e  $V$ . É, portanto, possível calcular a nova função de estado, dada pela combinação dessas propriedades, representada por:

$$H = H(T, p, m)$$

$H$ ,  $U$  e  $V$  são propriedades extensivas do sistema – dependem da massa –, já  $p$  e  $T$  são propriedades intensivas.

Se dividirmos  $H$ ,  $U$  e  $V$  pela massa,

$$\frac{H}{m}, \frac{U}{m}, \frac{V}{m}$$

elas se tornarão propriedades intensivas:

$$h = h(T, p)$$

$$u = u(T, p)$$

$$v = v(T, p)$$

Os valores da entalpia, da energia interna e do volume específico são tabelados da mesma forma que outras propriedades termodinâmicas do sistema.

Em geral  $T$ ,  $p$  e  $m$  fixam o estado. Assim, todas as outras funções de estado ficam estabelecidas.

## 2.6 A primeira lei em termos de fluxos de energia

Muitas vezes, é vantajoso usar a equação da primeira lei em termos de fluxo de energia, expressando a taxa média ou instantânea de energia que cruza a fronteira do sistema. Considerando um intervalo de tempo  $\Delta t$ , durante o qual uma quantidade de calor  $\delta Q$  atravessa a fronteira do sistema e uma quantidade de trabalho  $\delta W$  é realizada pelo sistema, podemos reescrever a equação da Primeira Lei da Termodinâmica:

$$Q = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p + W \quad (2.28)$$

em que  $\Delta U$  é a variação de energia interna,  $\Delta E_c$  é a variação de energia cinética e  $\Delta E_p$  é a variação de energia potencial.

Dividindo-se a Equação 2.28 por  $\Delta t$ , tem-se a taxa média de energia envolvida no processo para cada uma das formas presentes. Assim:

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{\Delta U}{\Delta t} + \frac{\Delta E_c}{\Delta t} + \frac{\Delta E_p}{\Delta t} + \frac{W}{\Delta t} \quad (2.29)$$

Levando o limite na Equação 2.29 e fazendo  $\Delta t$  tender a zero, tem-se:

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} + \frac{dEc}{dt} + \frac{dEp}{dt} + \dot{W} \quad (2.30)$$

em que  $\dot{Q}$  é o fluxo instantâneo de calor e  $\dot{W}$  é a potência.

## 2.7 Calores específicos ou capacidade calorífica

A capacidade calorífica, cujo símbolo é  $C$ , mede o efeito da adição de calor sobre a temperatura do sistema. Em outros termos, é uma medição da energia térmica que precisamos adicionar ou retirar do sistema para modificar a sua temperatura. Ela pode ser aplicada em qualquer quantidade de matéria, mas é comumente baseada em um mol ou em uma unidade de massa da substância. A capacidade calorífica  $C$  de uma substância é definida por:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.31)$$

em que  $\delta Q$  é a quantidade de calor que o corpo recebe e  $dT$  é a variação de temperatura. Se considerarmos que  $C$  não depende da temperatura obtemos:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.32)$$

A Equação 2.31 fisicamente representa a medida da capacidade que um corpo tem de absorver energia sem que aconteça uma grande variação da sua temperatura. Quanto menor a variação de temperatura de um corpo causada pela transferência de uma determinada quantidade de calor, maior será sua capacidade calorífica.

Dois corpos com a mesma massa, mas feitos de material diferente, têm variações diferentes de temperatura quando recebem a mesma quantidade de calor. Por outro lado, para a mesma substância, dois corpos de massa diferente também terão capacidades caloríficas diferentes. O que tiver maior massa terá uma menor variação de temperatura para a mesma quantidade de calor absorvida. Podemos então concluir que a capacidade calorífica depende tanto da substância como da massa.

É evidente que essa grandeza depende do processo de transferência de calor, uma vez que  $\delta Q$  é uma diferencial não exata – não é função de estado.



**Capacidade calorífica por unidade de massa ou calor específico ( $c$ ):** é a capacidade calorífica  $C$  dividida pela massa  $m$ .

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.33)$$

em que  $m$  é a massa, e  $c$  é o calor específico.

O calor específico ou capacidade calorífica por unidade de massa elimina a sua dependência com a massa.

**Capacidade calorífica molar ( $\bar{c}$ ):** é a capacidade calorífica  $C$  dividida pelo número de moles  $n$ .

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.34)$$

em que  $n$  é o número de moles,  $\bar{c}$  é a capacidade calorífica molar (calor molar), e  $dT$  é a elevação de temperatura provocada pela quantidade de calor  $\delta Q$ .

### 2.7.1 Capacidade calorífica a volume constante ( $c_v$ )

Em processo isocórico ou isovolumétrico, isto é, processo com  $V$  constante,  $c_v = c_v(p, T)$ . Por definição:

$$\delta Q = C_v dT \quad \rightarrow \quad C_v = \frac{\delta Q}{dT}$$

Assim:

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V \quad (2.35)$$

Se  $C_v$  for constante,  $\delta Q = C_v dT$ , que pode ser integrado:

$$\int \delta Q = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

Levando à equação a seguir:

$$Q = C_v \Delta T \quad (2.36)$$

Se  $V$  for constante, então,  $p dV = 0$ . Portanto,  $W = 0$ . Não existe qualquer trabalho realizado.

Da Primeira Lei da Termodinâmica, tem-se:  $dU = \delta Q - \delta W$ , quando  $dEc$  e  $dEp$  forem iguais a zero ( $dEc = dEp = 0$ ). Se  $W = 0$ , tem-se:

$$dU = \delta Q \quad (2.37)$$

Dessa forma:

$$dU = C_v dT \quad (2.38)$$

Assim:

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{ou} \quad C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{ou} \quad c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad (2.39)$$

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.40)$$

$$c_v = \left( \frac{du}{dT} \right)_V \quad (2.41)$$

em que  $c_v$  é o calor específico a volume constante,  $U$  é a energia interna, e  $u$  é a energia interna por unidade de massa.

Integrando a Equação 2.38, tem-se:

$$\Delta u = q = \int c_v dT \quad (2.42)$$

A Equação 2.42 vale para qualquer processo isocórico ou isovolumétrico.

Não se pode escrever  $q = \int c_v dT$ , já que o calor depende do processo, mas  $\Delta U = \int c_v dT$  vale para qualquer processo.

## 2.7.2 Capacidade calorífica a pressão constante ( $c_p$ )

Em processos isobáricos, isto é, processos a  $p$  constante,  $c_p = c_p(V, T)$ . Por definição:

$$\delta Q = C_p dT \rightarrow C_p = \frac{\delta Q}{dT}$$

Assim:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p \quad (2.43)$$

em que  $C_p$  é o calor específico a pressão constante.

Para processos reversíveis, tem-se que:

$$\delta W = pdV$$

Da Primeira Lei da Termodinâmica, sabe-se que:

$$dU = \delta Q - \delta W \rightarrow dU = \delta Q - pdV$$

$$dU = C_p dT - pdV \rightarrow dU + d(pV) = C_p dT$$

Assim:

$$d(U + pV) = C_p dT$$

Como, por definição,

$$H = U + pV$$

tem-se:

$$dH = C_p dT \quad (2.44)$$

A capacidade calorífica também pode ser expressa como:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{ou} \quad C_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{ou} \quad c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.45)$$

$$dh = \delta q$$

Dessa forma, a variação de entalpia é igual ao calor trocado pelo sistema:

$$q = \Delta h$$

Essa equação só vale para processos isobáricos e reversíveis.

Integrando a equação a seguir,

$$\delta q = c_p dT$$

tem-se:

$$q = \int c_p dT$$

Como  $q = \Delta h$ :

$$\Delta h = q = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (2.46)$$

A Equação 2.46 vale para qualquer processo em pressão constante:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (2.47)$$

A Equação 2.47 vale para todos os processos:

$$c_p = \left( \frac{\delta q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\delta h}{\partial T} \right)_p \quad (2.48)$$

Para pequenas variações na temperatura, tem-se:

$$c_v = \frac{\Delta u}{\Delta T} \quad (2.49)$$

$$c_p = \frac{\Delta h}{\Delta T} \quad (2.50)$$

As equações 2.49 e 2.50 estão expressas por unidade de massa.

### 2.7.3 Capacidades caloríficas para gases ideais

Para um gás ideal:

$$u' = u'(T)$$

sendo ' para condição de gás ideal.

$$pv' = RT$$

Mas:

$$h' = u' + pv' = u' + RT \Rightarrow h' = h'(T)$$

Assim:

$$\frac{dh'}{dT} = \frac{du'}{dT} + R$$

Portanto:

$$c'_p = c'_v + R \tag{2.51}$$

em que  $c'_p$  e  $c'_v$  são calores específicos de gases ideais,

$$c'_p = c'_p(T)$$

e

$$c'_v = c'_v(T)$$

Em temperatura elevada, independentemente da pressão, ou então quando a pressão é muito baixa, independentemente da temperatura, todos os gases ou misturas gasosas se comportam como gases ideais. A capacidade calorífica em pressão constante pode ser escrita em função de  $T$  como:

$$c'_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{2.52}$$

em que as constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$  são tabeladas.

## 2.8 Equação da continuidade: conservação da massa

A equação da continuidade pode ser expressa como:

$$\omega_s - \omega_E + \frac{dm}{dt} = 0 \quad (2.53)$$

em que  $\omega$  é a vazão mássica do fluido expressa como:

$$\omega = \rho v A \quad (2.54)$$

em que  $\rho$  é a densidade do fluido,  $v$  é a velocidade do fluido, e  $A$  é a área de escoamento. A equação do balanço global de massa pode ser escrita como:

$$\sum \rho_s v_s A_s - \sum \rho_e v_e A_e + \frac{dm}{dt} = 0 \quad (2.55)$$

## 2.9 A Primeira Lei da Termodinâmica para sistemas abertos

A expressão geral da Primeira Lei da Termodinâmica para processo aberto, considerando que a unidade de massa do fluido seja o sistema e considerando as variações globais que ocorrem nessa unidade de massa do fluido, quando ela escoar de 1 para 2, é escrita como segue:

$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - W \quad (2.56)$$

em que

$$\left. \begin{aligned} \Delta Ec &= \frac{\Delta m v^2}{2g_c} \\ \Delta Ep &= \frac{\Delta mgz}{g_c} \end{aligned} \right\} \text{Base de cálculo = massa do sistema: } m = 1$$

$$\Delta Ec = \frac{v_2^2 - v_1^2}{2g_c} = \frac{\Delta v^2}{2g_c}$$

$$\Delta Ep = \frac{g}{g_c} (z_2 - z_1) = \frac{g}{g_c} \Delta z$$

$$\Delta u + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = q - w$$

Sl:

$$\Delta u + \frac{\Delta v^2}{2} + g\Delta z = q - w \quad (2.57)$$

O  $w$  representa todo o trabalho realizado sobre a unidade de massa do fluido. Ele é igual à soma do trabalho de eixo ( $w_e$ ) com o trabalho realizado na entrada e na saída –  $w_1$  e  $w_2$ , respectivamente –, como mostra a equação a seguir:

$$w = w_e + w_1 + w_2 \quad (2.58)$$

em que

$$w_1 = -p_1 V_1 \quad (2.59)$$

A Equação 2.59 representa o trabalho realizado sobre o sistema pela vizinhança na entrada deste:

$$w_2 = p_2 V_2 \quad (2.60)$$

A Equação 2.60 representa o trabalho realizado sobre a vizinhança pelo sistema na saída deste.

Portanto:

$$w = w_e + p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (2.61)$$

A Equação 2.57 pode ser reescrita:

$$\Delta u + \frac{\Delta v^2}{2} + g\Delta z = q - w_e - \underbrace{p_2 V_2 + p_1 V_1}_{-\Delta(pV)} \quad (2.62)$$

Assim:

$$\Delta u + \Delta(pV) + \frac{\Delta v^2}{2} + g\Delta z = q - w_e \quad (2.63)$$

Sabe-se que:

$$\Delta u + \Delta(pV) = \Delta h \quad (2.64)$$

Dessa forma, a Equação 2.63 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta h + \frac{\Delta v^2}{2} + g\Delta z = q - w_e \quad (2.65)$$

A Equação 2.65 representa a Primeira Lei da Termodinâmica para sistema aberto e fluxo estacionário. As unidades no SI para  $h$ ,  $q$  e  $w$  são:

$$h \equiv q \equiv w \equiv \left[ \frac{J}{kg} \right];$$

$$1 J = 1 Nm; \quad 1 N = 1 kg \cdot m/s^2; \quad 1 \left[ \frac{J}{kg} \right] = 1 \left[ \frac{m^2}{s^2} \right]$$

A energia cinética e potencial têm as seguintes unidades no SI:

$$\frac{\Delta v^2}{2} \equiv g\Delta z \equiv \left[ \frac{m^2}{s^2} \right]$$

Em muitos casos,  $Ec$  e  $Ep$  são desprezíveis em comparação a outras grandezas, e as equações 2.57 e 2.65 podem ser escritas como:

$$\Delta u = q - w \quad \rightarrow \quad \text{importante para processo estático}$$

$$\Delta h = q - w_e \quad \rightarrow \quad \text{importante para processo com fluxo}$$

A variação de entalpia,  $\Delta H$  ou  $\Delta h$ , é fácil de ser calculada e tabelada a partir de experimentos de laboratório. A entalpia é uma função de estado e é, portanto, uma propriedade da matéria – depende apenas de condições do estado da matéria.

## 2.10 Considerações finais

Trabalho e calor são formas de transferência de energia de um sistema para a vizinhança. O trabalho é a energia transferida quando uma força age sobre



o sistema ao longo de uma distância. Vários tipos de trabalho são expressos dessa forma: trabalho elétrico, de eixo e contra uma mola. Ele é uma função do processo (função de linha) e depende tanto do processo em si quanto dos estados inicial e final do sistema. A potência é a taxa de realização de trabalho.

O calor é a transferência de energia entre o sistema e a vizinhança devida unicamente a uma diferença entre as temperaturas do sistema e da vizinhança.

A Primeira Lei da Termodinâmica, ou lei da conservação de energia, relaciona as interações trabalho e calor que ocorrem no processo com a variação de energia total do sistema, que consiste nas energias interna, cinética e potencial. Ela também pode ser formulada em termos de fluxo, sistemas abertos, e isso facilita a análise de processos que ocorram em regime transiente.

Para os sistemas abertos, surge uma nova variável, a entalpia, que relaciona a energia interna, a pressão e o volume.

## 2.11 Estudos complementares

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

# **UNIDADE 3**

Propriedades volumétricas de fluidos puros



### 3.1 Primeiras palavras

Nesta unidade, voltaremos a nossa atenção às substâncias puras e consideraremos algumas das fases em que a substância pode existir, o número de propriedades independentes que ela pode ter e os métodos de apresentação de suas propriedades termodinâmicas. O objetivo é apresentar relações de propriedades relevantes à Termodinâmica voltada para a Engenharia.

Inicialmente descreveremos a natureza geral do comportamento  $pVT$  de fluidos puros. Em seguida, a atenção se voltará às equações de estado, desde a mais simples, do gás ideal, até as mais realísticas, as quais fornecem a base para a descrição quantitativa do comportamento de fluidos reais.

### 3.2 Problematizando o tema

As quantidades de calor e trabalho necessárias para realizar processos industriais são calculadas a partir do conhecimento de propriedades termodinâmicas, como a energia interna e a entalpia. Para fluidos, essas propriedades são frequentemente avaliadas a partir de medidas do volume, específico ou molar, como função da temperatura e da pressão, fornecendo relações pressão/volume/temperatura ( $pVT$ ), as quais podem ser expressas matematicamente como equações de estado. Essas equações, mesmo a de menor grau de complexidade,  $pV = RT$ , fornecem o modelo mais simples do comportamento de fluidos com aplicação prática e também servem para a medição de fluidos e o dimensionamento de vasos e tubulações.

### 3.3 Substâncias puras

Uma substância pura é aquela que tem composição química invariável e homogênea. Pode existir em mais de uma fase – sólida, líquida ou vapor –, mas a sua composição química é a mesma em todas as fases. Assim, água líquida, uma mistura de água líquida e vapor-d'água ou uma mistura de gelo e água líquida são todas substâncias puras, já que cada fase tem a mesma composição química. Em misturas de substâncias, a composição química da fase líquida é diferente daquela na fase vapor.

Uma mistura de gases pode, muitas vezes, ser considerada como uma substância pura. Isso acontece quando não há mudança de fase nessa mistura enquanto a estamos observando. Assim, como ela permanece sempre uma mistura gasosa, para efeitos práticos, a consideramos como constituída de uma única substância, isto é, como uma substância pura. O ar, em muitas aplicações, se encaixa nessa categoria.

### 3.3.1 Comportamento $pVT$ de substâncias puras

As propriedades como pressão, temperatura, volume e composição são importantes para avaliar o comportamento volumétrico de uma substância pura ou de uma mistura. O conhecimento dessas propriedades de forma quantitativa é utilizado como base de análise e de projetos de equipamentos para a indústria de várias áreas tecnológicas. A forma matemática de se expressar a variação dessas propriedades é  $f(p, v, T, x)$ . Para a substância pura, a fração molar é igual à unidade,  $x = 1$ , e a relação funcional torna-se  $f(p, v, T)$ .

As propriedades termodinâmicas energia interna ( $U$ ), entalpia ( $H$ ) etc. são geralmente avaliadas a partir de dados volumétricos.

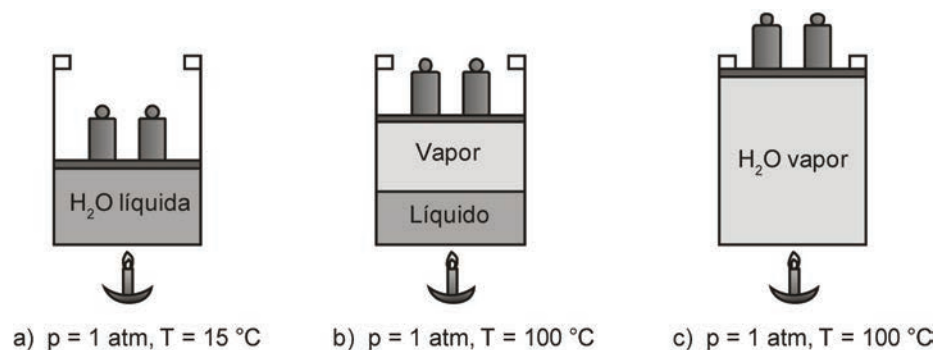
$U$  e  $H$  não podem ser medidas diretamente, mas é a partir delas que se calculam o trabalho ( $W$ ) e o calor ( $Q$ ) necessários nos processos industriais.

O dimensionamento de vasos e tubulações é feito por meio das propriedades  $pVT$ .

A seguir, serão apresentadas algumas definições importantes para o bom entendimento desta unidade.

#### 3.3.1.1 Equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor (S-L-V) de uma substância pura

Considere como sistema termodinâmico 1 kg de água contida no conjunto êmbolo-cilindro, mostrado na Figura 3.1. Consideremos o efeito da transferência de calor sobre o sistema em pressão constante de 1 atm e temperatura inicial em 15 °C



**Figura 3.1** Efeito da transferência de calor sobre o sistema.

Durante o processo de vaporização, a pressão e a temperatura permanecem constantes, mas o volume específico aumenta consideravelmente. Quando

a última porção de líquido vaporiza, uma transferência adicional de calor resulta em um aumento de temperatura e de volume específico.

**Temperatura de saturação:** temperatura na qual se dá a vaporização de uma substância pura a uma dada pressão. Essa pressão é chamada de pressão de saturação ou pressão de vapor, para a temperatura fornecida. Como exemplo, podemos citar a água em 1 atm de pressão. A temperatura de saturação é 100 °C, e, para a água em 100 °C, a pressão de saturação é 1 atm. Para uma substância pura, há uma relação definida entre a pressão de saturação e a temperatura de saturação correspondente.

**Líquido saturado:** quando uma substância se encontra como líquido, em temperatura e pressão de saturação.

**Líquido sub-resfriado:** quando o líquido se encontra numa temperatura menor do que a temperatura de saturação para uma dada pressão.

**Líquido comprimido:** quando o líquido está em uma pressão maior do que a pressão de saturação para uma dada temperatura.

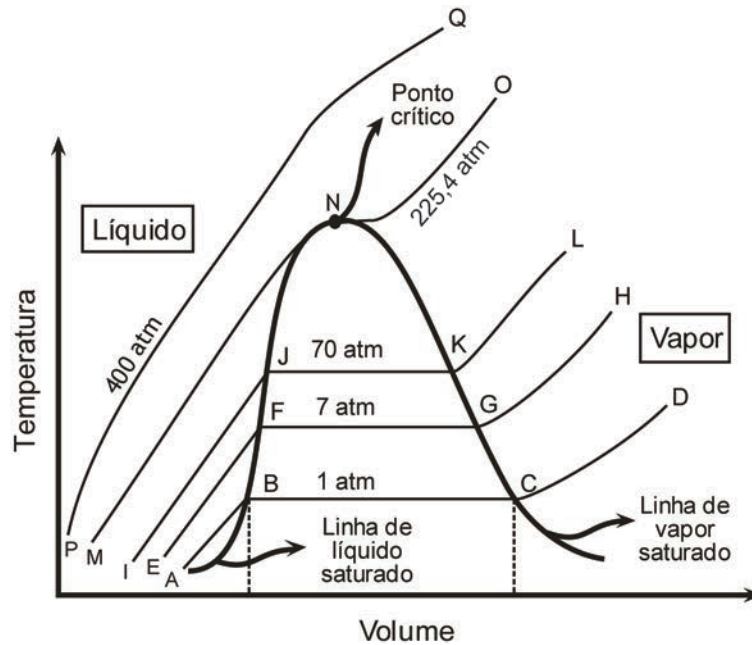
**Qualidade ou título (x):** quando a substância se encontra em parte líquida e parte vapor, vapor úmido, a razão entre a massa de vapor pela massa total – massa de líquido mais massa de vapor – é chamada de título ou qualidade:

$$\left( x = \frac{m_v}{m_l + m_v} = \frac{m_v}{m_t} \right)$$

**Vapor saturado:** quando a substância se encontra completamente como vapor na temperatura de saturação. Assim, o título é igual a 1 ou 100%, já que a massa total ( $m_t$ ) é igual à massa de vapor ( $m_v$ ). O termo mais usado nesse caso é vapor saturado seco.

**Vapor superaquecido:** quando o vapor está em uma temperatura maior que a temperatura de saturação. A pressão e a temperatura do vapor superaquecido são propriedades independentes, e, nesse caso, a temperatura pode ser aumentada a pressão constante. Os gases são vapores altamente superaquecidos.

A Figura 3.2 mostra detalhadamente o que foi definido para os diversos estados termodinâmicos em que se pode encontrar uma substância pura:



**Figura 3.2** Diagrama T-V para a água.

Considerações importantes apresentadas na Figura 3.2:

- $\overline{AB}$  = linha de aquecimento em pressão constante (1 atm);
- B = líquido saturado (água),  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Temperatura do ponto B = temperatura de saturação ou ponto de bolha ou temperatura de ebulição;
- $\overline{BC}$  = processo a temperatura constante em que ocorre a mudança de fase de líquido para vapor;
- C = vapor saturado ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- Temperatura do ponto C = ponto de orvalho;
- $\overline{CD}$  = processo no qual o vapor é superaquecido em pressão constante.

Para:

- $p = 7\text{ atm} \rightarrow T = 164,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (saturação);
- $p = 70\text{ atm} \rightarrow T = 284,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (saturação).

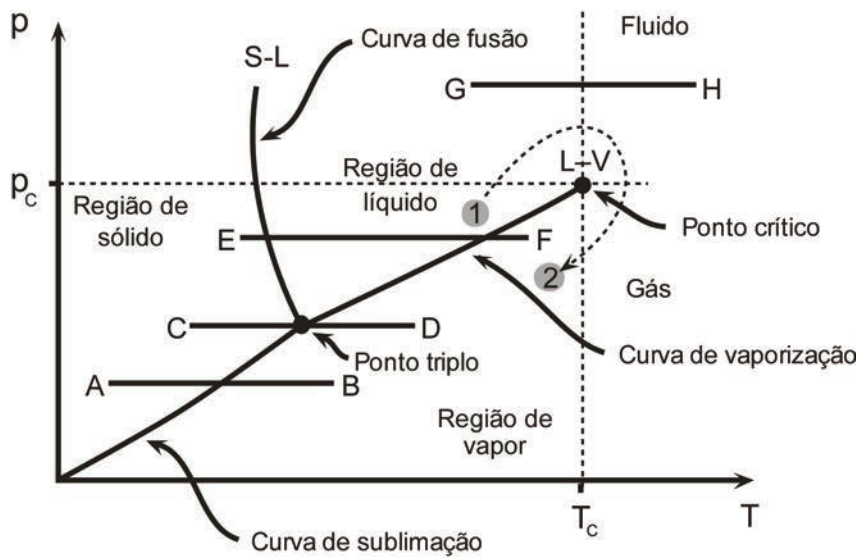
Se  $p = 225,4\text{ atm}$ , curva  $\overline{MNO}$ , o processo não é de vaporização, e o ponto N é um ponto de inflexão, que denominamos de ponto crítico – quando o líquido saturado e o vapor saturado são idênticos.

O ponto crítico ( $p_c$ ,  $T_c$ ,  $v_c$ ) é aquele caracterizado pela maior temperatura e maior pressão nas quais uma espécie química pura pode existir em equilíbrio líquido-vapor. Acima do ponto crítico, não existe mudança de fases. Elas tornam-se indistinguíveis. O ponto crítico para a água é:  $p_c = 22,09 \text{ MPa}$ ;  $T_c = 374,14 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $v_c = 0,003155 \text{ m}^3/\text{kg}$ .

O estado crítico para uma transição líquido-vapor é o conjunto de condições físicas em que a densidade e outras propriedades do líquido e do vapor se tornam idênticas.

Para  $p = 400 \text{ atm}$ , curva  $\overline{PQ}$ , o aquecimento não provoca o aparecimento de duas fases, como mostrado na Figura 3.1 b). Haverá sempre uma única fase presente, ou seja, o fluido.

Para uma dada substância pura, a relação entre a pressão e a temperatura é independente do volume específico e tem o aspecto mostrado na Figura 3.3:



**Figura 3.3** Diagrama p-T para substância pura.

A Figura 3.3 mostra o diagrama de fases ( $p$  versus  $T$ ) para qualquer substância. Nessa figura, algumas considerações importantes podem ser apresentadas:

- ponto triplo: corresponde ao estado nos quais as três fases – sólido, líquido e vapor – coexistem em equilíbrio;
- $\overline{AB}$ : mudança da fase sólida para vapor ( $p = \text{constante}$ );
- $\overline{CD}$ : passagem pelo ponto triplo, caracterizado pela coexistência das três fases;
- $\overline{EF}$ : ocorrem duas mudanças de fase – mudança de sólido para líquido e posteriormente de líquido para vapor ( $p = \text{constante}$ );



- $\overline{GH}$ : não existe distinção marcada entre as fases líquida e vapor, pois não cruza a curva de fases. Isso ocorre em temperaturas acima do ponto crítico;
- de 1 para 2: pode-se passar de um líquido para um vapor sem passar pela fronteira bifásica, isto é, não se observa mudança de fase.

### 3.3.1.2 Graus de liberdade (F)

É um termo genérico utilizado em referência à quantidade mínima de especificações necessárias para determinar completamente o estado físico de um dado sistema. Esse conceito é empregado em Mecânica Clássica e em Termodinâmica. O grau de liberdade pode ser determinado pela equação seguinte:

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.1)$$

em que  $\pi$  é o número de fases e  $N$  é o número de espécies químicas.

Para o ponto triplo ( $\pi = 3$ ,  $N = 1$ ):

$$F = 2 - 3 + 1 = 0$$

Portanto,  $F = 0$ . Pela regra das fases, o ponto triplo é invariante, isto é, não é necessário especificar nada, nenhuma propriedade.

Só existe um possível conjunto de condições para o ponto triplo.

**Curva de sublimação:** quando separa duas regiões de existência, a de sólido e a de vapor. Assim,  $\pi = 2$ ,  $N = 1$ , e

$$F = 2 - 2 + 1 = 1$$

Portanto,  $F = 1$ , região de duas fases. Isso quer dizer que, para definir o estado do sistema com as fases sólida e vapor, é necessário especificar uma, e apenas uma, propriedade, como pressão, temperatura ou volume específico.

**Curva de fusão:** separa as regiões de sólido e de líquido. Também se tem  $F = 1$ , região de duas fases.

**Curva de vaporização:** separa a região de líquido e de gás. Nesse caso, também se tem  $F = 1$ , região de duas fases:

- as curvas de sublimação, de fusão e de vaporização são curvas que representam as condições de  $p$  e  $T$  necessárias para a coexistência de duas fases em equilíbrio, por isso, são fronteiras de regiões de existência de uma só fase;
- quando o sistema está em um ponto sobre uma das curvas de duas fases, ele é univariante – apresenta um grau de liberdade ( $F = 1$ );
- nas regiões monofásicas,  $\pi = 1$ ,  $N = 1$ , e

$$F = 2 - 1 + 1 = 2$$

Assim,  $F = 2$ , apresenta dois graus de liberdade, é bivariante. Isso quer dizer que, para definir o estado do sistema, é necessário especificar duas propriedades, como pressão e temperatura, volume específico e temperatura, ou volume específico e pressão.

As temperaturas e pressões do ponto triplo e crítico variam de uma substância para outra. A Tabela 3.1 mostra alguns exemplos de substâncias no ponto crítico:

**Tabela 3.1** Exemplos de substâncias no ponto crítico.

	$T_e$ (K) (1 atm)	$T_c$ (K)	$p_c$ (atm)	$v_c$ (cm <sup>3</sup> /gmol)
H <sub>2</sub> O	373,16 (100 °C)	647,4 (374 °C)	218,3	56
CO <sub>2</sub>	195 (sublima a -78 °C)	304,2 (31 °C)	72,9	94
H <sub>2</sub>	20,39 (-253 °C)	33,3 (-240 °C)	12,8	65
N <sub>2</sub>	77,34 (-196 °C)	126,2 (-147 °C)	33,5	90
CO	81,66 (-191 °C)	133,0 (-140 °C)	34,5	93

### 3.3.1.3 Estados de agregação da matéria

**Gás ou fase gasosa:** identificado pela possibilidade de ser condensado apenas pela redução de temperatura, em um processo isobárico ( $p = \text{constante}$ ).

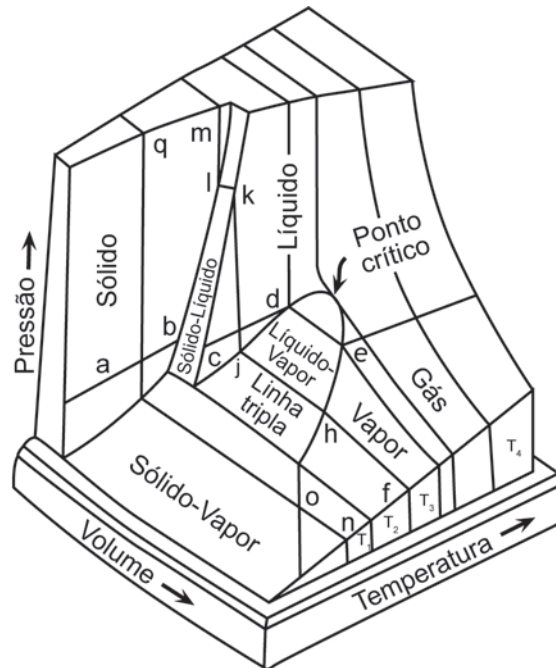
**Líquido ou fase líquida:** identificado pela possibilidade de ser vaporizado (evaporado) pela redução de pressão em temperatura constante.

**Fluido:** não satisfaz nenhuma dessas definições e, portanto, não se refere nem a um gás nem a um líquido. Está localizado na região acima do ponto crítico.

**Vapor:** gás à esquerda da  $T_c$ . Pode ser condensado por compressão isotérmica ou por resfriamento isobárico.

O estado de uma substância pura unifásica simples é definido por duas propriedades independentes. Por exemplo: se o volume específico e a temperatura do vapor superaquecido forem especificados, o estado de vapor estará determinado.

O diagrama p-v-T, Figura 3.4, permite que, dadas duas propriedades ( $p$  e  $v$ ) ou ( $p$  e  $T$ ) e a massa  $m$ , seja possível determinar a terceira propriedade.

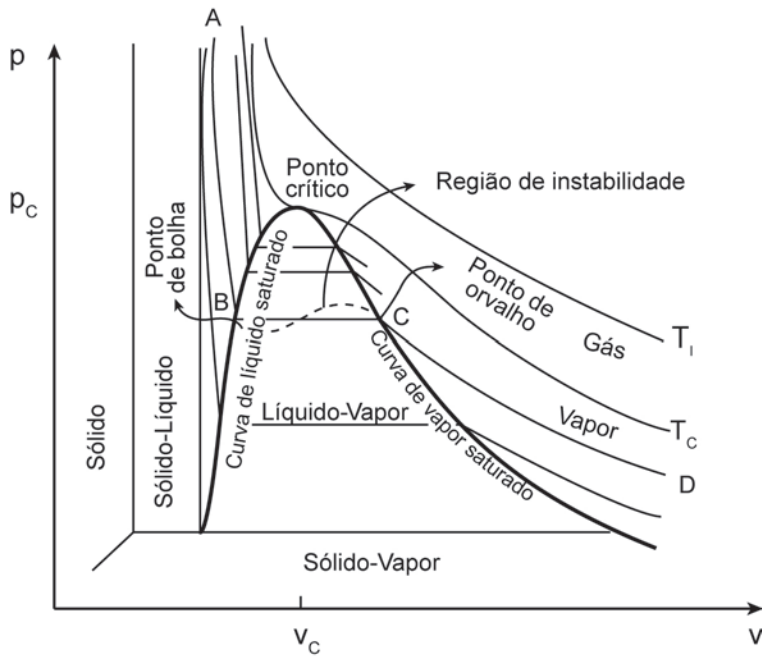


**Figura 3.4** Diagrama p-v-T para a água.

Observa-se na Figura 3.5 que as isotermas na região do líquido são muito inclinadas, já que os volumes de líquido pouco se modificam com grandes alterações na pressão.

Segmentos horizontais das isotermas, no diagrama p-v (Figura 3.5), ficam cada vez mais curtos à medida que a temperatura sobe e se reduzem a um ponto ao chegar ao topo, no ponto crítico.

A isoterma crítica ( $T_c$ ) tem uma inflexão horizontal no ponto crítico no topo da curva.



**Figura 3.5** Diagrama p-v.

Algumas considerações importantes podem ser feitas a partir da Figura 3.5.

A temperatura em que se observa o início da mudança da fase líquida para a vapor é chamada ponto de bolha. Por outro lado, a temperatura em que se observa o início da mudança da fase vapor para a líquida é denominada ponto de orvalho. Para uma substância pura, o ponto de bolha e o ponto de orvalho são equivalentes.

As isotermas na figura têm um comportamento como a linha  $\overline{ABCD}$ . Note-se que as isotermas atravessam três regiões distintas. Por exemplo, na linha  $\overline{ABCD}$ , o trecho  $\overline{AB}$  está na região de líquido e o trecho  $\overline{CD}$  está na região de vapor. O ponto B representa as condições de  $p$  e  $v$  que caracterizam o líquido saturado na temperatura da isoterma  $\overline{ABCD}$ . Já o ponto C representa as condições de  $p$  e  $v$  que caracterizam o vapor saturado na temperatura da isoterma  $\overline{ABCD}$ . Note-se que o trecho  $\overline{BC}$  representa a mudança da fase líquida para a vapor. Essa mudança da fase ocorre a pressão constante, denominada pressão de saturação ou pressão de vapor. Os pontos sobre o trecho  $\overline{BC}$  representam todos os conjuntos de vapores ( $p$ ,  $v$ ,  $T$ ) que permitem que se tenha uma mistura de líquido e vapor em equilíbrio.

Estando na fase vapor, note-se que, a  $v$  constante, quanto maior a pressão, maior a temperatura, de modo que, na figura,  $T_1 > T_c$ .

Na zona bifásica, apresentada na Figura 3.6, em que o líquido e o vapor coexistem no sistema, define-se o título ou qualidade do vapor, como visto anteriormente, pela relação:

$$x = \frac{\text{massa de vapor}}{\text{massa total do sistema}} \quad (3.2)$$

que mede a porcentagem, em massa, do vapor presente e se constitui em uma propriedade intensiva do sistema bifásico líquido-vapor:



**Figura 3.6** Diagrama T-v – região da zona bifásica.

**Exemplo 3.1:** qual o título de uma substância cuja massa total é 5 kg, da qual 1 kg se apresenta como vapor?

**Solução:**

$$x = \frac{1 \text{ kg}}{5 \text{ kg}} = 0,2 \text{ ou } x = 20\%$$

ou seja, 20% da massa está na fase gasosa.

Quando um sistema contém múltiplas fases, cada uma delas tem valores próprios para suas propriedades. O valor das propriedades específicas para o sistema como um todo será uma combinação dos valores das propriedades em cada fase, ponderadas pelas frações mássicas de cada fase.

Assim, para um sistema bifásico, se  $\phi$  é uma propriedade específica qualquer, para uma dada  $T^{SAT}$  e  $p^{SAT}$ , se terá:

$\phi_l$ : propriedade específica do líquido saturado;

$\phi_v$ : propriedade específica do vapor saturado.

Pela ponderação no título  $x$ , tem-se:

$$\phi = x\phi_v + (1 - x)\phi_l \tag{3.3}$$

A diferença entre a propriedade específica do vapor saturado,  $\phi_v$ , e a propriedade específica do líquido saturado,  $\phi_l$ , representa o acréscimo na propriedade específica  $\phi$  quando o estado passa de líquido saturado para vapor saturado e é expressa por:

$$\phi_{lv} = \phi_v - \phi_l \quad (3.4)$$

e sai:

$$\phi_v = \phi_l + \phi_{lv} \quad (3.5)$$

ou

$$\phi = \phi_v - (1 - x)\phi_{lv} \quad (3.6)$$

Assim, por exemplo, se o volume específico for a propriedade  $\phi$  de interesse, tem-se:

$$v = xv_v + (1 - x)v_l \quad (3.7)$$

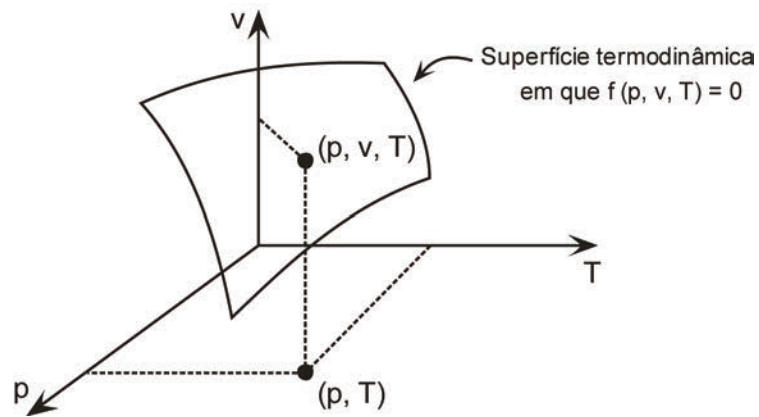
$$v = v_l + xv_{lv} \quad (3.8)$$

$$v = v_v - (1 - x)v_{lv} \quad (3.9)$$

### 3.3.2 Superfícies termodinâmicas

Se a temperatura  $T$  e a pressão  $p$ , como é o caso mais geral, forem escolhidas como variáveis independentes, outra propriedade qualquer, como o volume específico, ficará explicitada e poderá ser representada por uma superfície no espaço para cada fase, como mostra a Figura 3.7. A superfície termodinâmica pode ser representada como uma função  $f$ , em que  $f = f(p, v, T)$ .

As superfícies termodinâmicas têm usos práticos muito limitados. É mais comum apresentar os pontos dessa superfície por meio de funções ou tabelas.



**Figura 3.7** Diagrama p-v para substância pura.

### 3.3.3 Tabelas de propriedades termodinâmicas

Em função da praticidade, as funções (propriedades) termodinâmicas estão dadas em função de  $T$  e  $p$  nas chamadas tabelas de propriedades termodinâmicas. Existem tabelas de muitas substâncias e, em geral, todas são apresentadas da mesma forma. Na maioria dos livros, encontra-se a tabela relativa à água, já que o vapor-d'água é largamente empregado em instalações geradoras e processos industriais. As tabelas de vapor de água contêm:

- sistema bifásico líquido-vapor (vapor saturado);
- sistema monofásico (vapor superaquecido);
- sistema monofásico (líquido sub-resfriado).

As tabelas de vapor saturado fornecem primeiramente as temperaturas e pressões de saturação correspondentes. As demais propriedades são funções de  $T$  e  $p$ .

Nas tabelas de vapor superaquecido,  $p$  e  $T$  são propriedades independentes. Para cada pressão, um grande número de  $T$  é dado.

Na tabela do líquido comprimido, observa-se que o volume específico do líquido varia muito pouco com a variação de pressão quando se mantém a temperatura constante. O volume varia mais acentuadamente com a variação da temperatura para uma determinada pressão  $p$ :

### Exemplo 3.2:

$$T = 60 \text{ }^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{ll} p = 5 \text{ MPa} & \rightarrow v_l = 0,0010149 \text{ m}^3/\text{kg} \\ p = 15 \text{ MPa} & \rightarrow v_l = 0,0010105 \text{ m}^3/\text{kg} \end{array} \right\} - 0,43\%$$

$$p = 10 \text{ MPa} \left\{ \begin{array}{ll} T = 20 \text{ }^\circ\text{C} & \rightarrow v_l = 0,0009972 \text{ m}^3/\text{kg} \\ T = 60 \text{ }^\circ\text{C} & \rightarrow v_l = 0,0010127 \text{ m}^3/\text{kg} \end{array} \right\} + 1,55\%$$

### 3.3.4 Estado e propriedades para sistemas bifásicos L-V

Muitos problemas de Termodinâmica consistem em determinar as propriedades de um sistema contendo uma substância pura presente nas fases líquida e vapor. Quase sempre são especificados a temperatura de saturação, o volume do recipiente e a massa total da substância presente, o que especifica completamente o sistema estudado. Sabendo-se os valores dessas propriedades é possível calcular:

- o volume da fase líquida;
- a massa da fase líquida;
- o volume da fase de vapor;
- a massa da fase de vapor.

De modo geral, o procedimento se conduz pela seguinte série de cálculos:

- conhecendo-se  $V$  e  $m$ , tem-se o volume específico do sistema:

$$v = \frac{V}{m} \quad (3.10)$$

- conhecendo-se agora  $v$ , tem-se o título do vapor:

$$x = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} \quad (3.11)$$

em que  $v_l$  e  $v_v$  são obtidos pelas tabelas termodinâmicas na  $T^{\text{SAT}}$  ou  $p^{\text{SAT}}$ .

- conhecendo-se agora  $x$ , têm-se as massas das fases:

$$m_l = (1 - x)m \quad (3.12)$$



$$m_v = xm \quad (3.13)$$

- conhecendo-se agora  $m_l$  e  $m_v$ , têm-se os volumes das fases:

$$V_l = m_l v_l \quad (3.14)$$

$$V_v = m_v v_v \quad (3.15)$$

**Exemplo 3.3:** um tanque de  $0,1 \text{ m}^3$  contém  $0,8 \text{ kg}$  de uma mistura de água líquida e vapor de água em uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Determinar: a) volume e massa de líquido; b) volume e massa de vapor.

**Solução:**

Dados:  $V = 0,1 \text{ m}^3$

$$m = 0,8 \text{ kg}$$

$$T^{\text{SAT}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$$

- O volume específico do sistema é:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{0,1 \text{ m}^3}{0,8 \text{ Kg}} = 0,125 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

- O título é:

$$x = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

Pela tabela de vapor saturado, obtém-se em  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$v_l = 0,0010906 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_v = 0,3924 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$x = \frac{0,125 \text{ m}^3/\text{kg} - 0,0010906 \text{ m}^3/\text{kg}}{0,3924 \text{ m}^3/\text{kg} - 0,0010906 \text{ m}^3/\text{kg}} = 0,316$$

- As massas das fases são:

$$m_l = (1 - x)m = (1 - 0,316)0,8 \text{ kg} = 0,547 \text{ kg}$$

$$m_v = xm = (0,316)0,8 \text{ kg} = 0,2528 \text{ kg}$$

- Os volumes respectivos são:

$$V_l = m_l v_l = (0,547 \text{ kg})(0,0010906 \text{ m}^3/\text{kg}) = 5,965 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_v = m_v v_v = (0,2528 \text{ kg})(0,3924 \text{ m}^3/\text{kg}) = 9,92 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

### 3.3.5 Relação $pV$ para gás ideal

A partir de observações experimentais foi estabelecido que o comportamento  $pV$  dos gases em baixa pressão (baixa densidade) é representado com bastante precisão pela seguinte relação  $f(pV) = 0$ , dada por:

$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad \text{em base molar} \quad (3.16)$$

ou

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad \rightarrow \quad \text{em base mássica} \quad (3.17)$$

em que  $n$  é o número total de moles do gás,  $m$  é a massa total do gás e  $M$  é a massa molar da substância que compõe o gás.

Nessa equação,  $R$  é uma constante que independe da natureza do gás e é denominada de Constante Universal dos Gases.

Seu valor em diferentes unidades é dado por:

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (\text{S.I.})$$

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$R = 10,73 \frac{\text{psia ft}^3}{\text{lbmol R}}$$

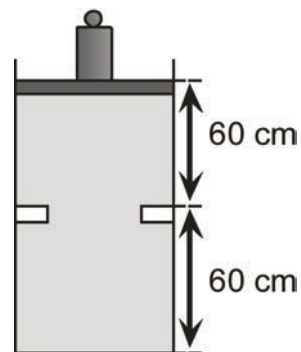
$$R = 82,05 \frac{\text{cm}^3 \text{atm}}{\text{mol K}}$$

$$R = 1,986 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol R}}$$

$$R = 83,14 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}}$$

$$R = 8,314 \times 10^{-5} \frac{\text{bar m}^3}{\text{mol K}}$$

**Exemplo 3.4:** uma quantidade de ar está contida em um cilindro vertical equipado com um êmbolo sem atrito e um conjunto de esbarros, como mostra a figura a seguir. A área seccional do êmbolo é  $450 \text{ cm}^2$ , e o ar está inicialmente a  $2 \text{ atm}$  e  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ . Considere um processo no qual o ar é resfriado como resultado da transferência de calor para o meio externo:



- Qual a temperatura do ar interior quando o êmbolo atinge os esbarros?
- Se o resfriamento prosseguir até uma temperatura de  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ , qual será a pressão no interior do cilindro nesse estado?

**Solução:** tratando-se de um processo quase estático, qualquer estado do sistema pode ser representado pela equação:

$$pV = \frac{m}{M}RT = nRT$$

Sabe-se, no estado inicial, que:

$$T_1 = 430 \text{ }^\circ\text{C} = 703 \text{ K:}$$

$$p_1 = 2 \text{ atm}$$

$$V_1 = A L_1 = (450 \text{ cm}^2)(60 \text{ cm} + 60 \text{ cm})$$

$$V_1 = 54000 \text{ cm}^3$$

Como o sistema é fechado, então:

$$\frac{pV}{T} = \frac{mR}{M} = nR = \text{cte}$$

Sendo, a partir do estado 1:

$$\text{cte} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{(2 \text{ atm})(54000 \text{ cm}^3)}{703 \text{ K}} = 153,62 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{K}}$$

a) Quando o êmbolo atinge os esbarros, tem-se:

$$p_2 = 2 \text{ atm}$$

$$V_2 = 450 \text{ cm}^2 \cdot 60 \text{ cm} = 27000 \text{ cm}^3$$

$$T_2 = ?$$

Mas:

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{cte} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = 153,62 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{K}}$$

$$T_2 = \frac{(2 \text{ atm})(27000 \text{ cm}^3)}{153,62 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{K}}} = 351,3 \text{ K}$$

ou seja,

$$T_2 = (351,3 \text{ K} - 273,15) = 78,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) Quando se atinge o terceiro estado, tem-se:

$$p_3 = ?$$

$$V_3 = V_2 = 27000 \text{ cm}^3$$

$$T_3 = 21 \text{ }^\circ\text{C} = 294,15 \text{ K}$$

Como:

$$\frac{p_3 V_3}{T_3} = 153,62 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{K}}$$

$$p_3 = \frac{153,62 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{K}} (294,15 \text{ K})}{27000 \text{ cm}^3} = 1,673 \text{ atm}$$

$$p_3 = 1,673 \text{ atm}$$

### 3.4 Equação de estado

Nas regiões do diagrama em que só existe uma fase, existe uma relação entre  $p$ ,  $v$  e  $T$ :  $f(p, v, T) = 0$ . Isso significa que existe uma equação de estado.

Uma *equação de estado* é a relação entre a pressão, o volume e a temperatura para uma determinada substância homogênea nos estados de equilíbrio. O exemplo mais simples de uma equação de estado é a lei dos gases ideais, como:

$$pV = nRT \tag{3.16}$$

$$pv' = RT \tag{3.18}$$

em que  $v'$  é o volume específico molar ( $v' = V/n$ ).

A Equação 3.18 vale para baixas pressões.

Uma equação de estado pode ser resolvida com qualquer uma das três coordenadas expressa em função das outras duas.

Se  $v$  (volume específico) for considerado como uma função de  $T$  e  $p$ , se terá:

$$v = v(T, p) \quad (3.19)$$

então:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad (3.20)$$

As derivadas parciais têm significados físicos definidos e são grandezas mensuráveis.

Para líquidos, as derivadas parciais da Equação 3.20 estão diretamente relacionadas com duas grandezas comumente tabeladas:

a) Coeficiente de Expansão Térmica,  $\beta$ , dado por:

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (3.21)$$

b) Coeficiente de Compressibilidade Isotérmica,  $K_T$ , dado por:

$$K_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (3.22)$$

Portanto, substituindo-se as equações 3.21 e 3.22 na Equação 3.20, tem-se:

$$dv = \beta v dT - K_T v dp \quad (3.23)$$

$$\frac{dv}{v} = \beta dT - K_T dp \quad (3.24)$$

### Fase líquida

As isotermas no diagrama  $p$ - $v$ , Figura 3.5, do lado esquerdo, que representa a fase líquida, são muito íngremes e muito juntas. Isso significa que

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

são muito pequenas e, portanto,  $\beta$  e  $K_T$  também o são, e isso é uma característica dos líquidos, desde que não estejam na região próxima ao ponto crítico.

Portanto, para a fase líquida,  $\beta$  e  $K_T$  são pequenos.

Uma idealização usualmente empregada na mecânica dos fluidos é conhecida como fluido incompressível, para o qual  $\beta$  e  $K_T$  são nulos.

*Fluido incompressível (densidade constante –  $\rho$  constante):* como  $\rho = 1/v$ , assim:  $1/v = cte$ ; portanto,  $dv = 0$ .

*Volume específico constante:*  $v = cte$ , independentemente de  $p$  e  $T$ .

*Para líquidos reais:*  $\beta$  e  $K_T$  são funções pouco sensíveis da temperatura e da pressão, podendo ser considerados praticamente constantes. Assim, da integração da Equação 3.24, tem-se:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \beta(T_2 - T_1) - K_T(p_2 - p_1) \quad (3.25)$$

Essa é uma aproximação menos restritiva do que a hipótese de fluido incompressível.

**Exemplo 3.5:** Para a acetona em 20 °C e 1 atm,  $\beta = 1,48 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $K_T = 6,2 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$  e  $v = 1,287 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Calcule os seguintes valores:

- $(\partial p / \partial T)_v$ ;
- $\rho$  desenvolvida quando a acetona é aquecida de 20 °C e 1 atm em  $v = cte$  até 30 °C;
- a variação de volume quando a acetona passa do estado em 20 °C e 1 atm para o estado em 0 °C e 10 atm.

**Solução:**

$$\text{a) } \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \rightarrow \frac{dv}{v} = \beta dT - K_T dp \quad \text{se } v = cte, dv = 0$$

$$0 = \beta dT - K_T dp \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\beta}{K_T} = \frac{1,48 \times 10^{-3} \text{ atm}}{6,2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 24 \frac{\text{atm}}{^\circ\text{C}}$$

b) Se admitirmos que  $\beta$  e  $K_T$  são constantes, então:

$$\Delta p = \frac{\beta}{K_T} \Delta T$$

$$\Delta p = 24(T_2 - T_1) \rightarrow \Delta p = 24 \frac{\text{atm}}{^\circ\text{C}} (30 - 20) ^\circ\text{C} = 240 \text{ atm}$$

$$\Delta p = p_2 - p_1$$

$$\rightarrow p_2 = \Delta p + p_1 \rightarrow p_2 = 240 \text{ atm} + 1 \text{ atm}$$

$$p_2 = 241 \text{ atm}$$

c)  $\ln \frac{v_2}{v_1} = \beta(T_2 - T_1) - K_T(p_2 - p_1)$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = 1,48 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} (0 \text{ } ^\circ\text{C} - 20 \text{ } ^\circ\text{C}) - 6,2 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} (10 \text{ atm} - 1 \text{ atm})$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -0,0303$$

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{-0,0303} = 0,9702 \text{ e } v_2 = 0,9702 v_1$$

$$v_2 = 1,287 \text{ cm}^3/\text{g} \times 0,9702 \rightarrow v_2 = 1,249 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta v = 1,249 \text{ cm}^3/\text{g} - 1,287 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta v = -0,038 \text{ cm}^3/\text{g}$$

### 3.4.1 Equação do virial

O comportamento  $pV$  de uma substância pura sugere a dificuldade de sua descrição por uma equação. O problema fica abordável quando se trata somente da região do gás.

Para a região do gás, podemos ter, para uma dada temperatura:



$$pv = a(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots) \quad (3.26)$$

Para  $p \rightarrow 0$ :  $\lim_{p \rightarrow 0}(pv) = a$

Então,  $a$  é o mesmo para todos os gases e depende somente da temperatura:

$$a = RT \quad (3.27)$$

em que  $R$  é a constante universal dos gases.

Substituindo a Equação 3.27 na Equação 3.26:

$$pv = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

$$\frac{pv}{RT} = (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

Definindo:

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

a equação anterior fica:

$$Z = \frac{pv}{RT} = (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots) \quad (3.28)$$

em que  $Z$  é definido como fator de compressibilidade.

A Equação 3.28 é a equação do virial, com o desenvolvimento matemático na série de potência em  $p$ .

Outra forma da Equação 3.28 é com série de potência em  $v^{-1}$ :

$$Z = \frac{pv}{RT} = \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots\right) \quad (3.29)$$

Para pressões muito baixas,  $Z$  aproxima-se da unidade, já que  $v$  aumenta, e a pressão diminui. Assim  $Z = 1$  ou  $pv = RT$ .

A energia interna de um gás real depende da pressão e da temperatura, mas se não existirem interações moleculares, a energia interna dependerá apenas da temperatura. Nessas condições, tem-se o gás ideal:

$$pv' = RT \quad (3.18)$$

A equação a seguir é conhecida como *Lei de Boyle/Charles*:

$$\frac{pv_1}{T_1} = \frac{pv_2}{T_2} \quad (3.30)$$

Em Engenharia, gases em baixas pressões ( $p < 1 \text{ atm}$ ) são usualmente considerados ideais – para qualquer temperatura.

Quando a temperatura é superior ao dobro da temperatura crítica e a pressão está abaixo de 70 atm, pode-se também assumir que o gás se comporta como gás ideal. Para outras condições, é preferível utilizar as tabelas ou diagramas de propriedades termodinâmicas ou equações de estado mais complexas.

Condições padrão comuns para gás ideal (CNTTP):

$$T = 0,0 \text{ }^\circ\text{C}; p = 760 \text{ mmHg}; v = 22,415 \text{ L/mol}$$

Portanto, para muitos gases na temperatura e pressão ambientes, pode-se considerar o comportamento de gases ideais. No entanto, para alguns gases em condições normais e para a maioria sob altas pressões, os valores estimados para suas propriedades desviam consideravelmente do comportamento “ideal”. As propriedades  $pvT$  de um gás real podem ser estimadas por equações de estado.

### 3.4.2 Equações de estado do terceiro grau (cúbicas)

Para uma descrição mais apurada do comportamento  $pvT$  de fluidos para grandes intervalos de temperatura e pressão, necessita-se de uma equação de estado mais abrangente, podendo ser usada para líquidos, bem como para gases e vapores. As equações cúbicas são as equações mais simples capazes de representar o comportamento de líquidos e vapores.

A primeira equação de estado foi proposta por J. P. van der Waals em 1873:

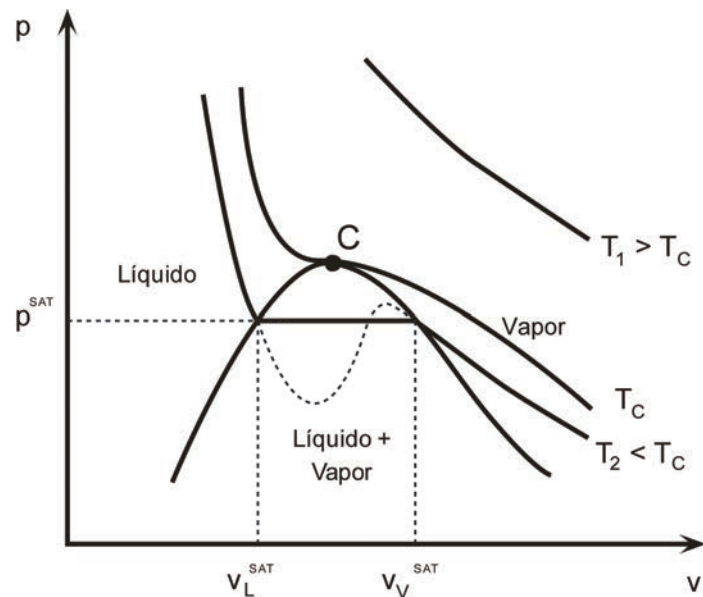
$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} \quad (3.31)$$

em que  $a$ ,  $b$  e  $R$  são constantes. E:

- $a$  e  $b$  são constantes positivas – características de cada gás particular;
- $a/v^2$  leva em conta as forças de atração entre as moléculas, que tornam a pressão mais baixa que a exercida por um gás ideal;
- $b$  leva em conta as dimensões finitas das moléculas – tornam o volume maior que o de um gás ideal;
- se  $a = b = 0 \rightarrow$  gás ideal  $\rightarrow pv = RT$ .

A *Equação de van der Waals* é o exemplo mais simples de uma equação de estado que é cúbica no volume. A equação cúbica é a equação de menor grau capaz de representar simultaneamente o comportamento do líquido e do vapor.

Para uma equação de estado cúbica, pode-se ter a representação gráfica apresentada na Figura 3.8.



**Figura 3.8** Diagrama p-v.

Nota-se o comportamento irreal das equações de estado na região bifásica para  $T_2 < T_c$ . O correto seria a linha cheia.

As equações cúbicas possuem três raízes para o volume, das quais duas podem ser complexas. Os valores de  $v$  com significado físico são sempre reais, positivos e maiores do que os da constante  $b$ .

Uma equação de estado, para representar os dados  $pvT$  com exatidão, deve satisfazer a Equação 3.31, no ponto crítico.

Os critérios mais importantes a serem verificados são:

- a) no limite, quando  $p \rightarrow 0$ ,  $pV = RT$ , para qualquer  $T$ ;
- b) no limite, quando  $T \rightarrow \infty$ ,  $pV = RT$ , para qualquer  $p$ ;
- c) isotermas que passam pelo ponto crítico têm uma inflexão e, portanto, têm inclinação nula e curvatura nula. Matematicamente, tem-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,cr} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T,cr} = 0 \quad (3.32)$$

(cr = valores no ponto crítico)

Derivando-se a Equação 3.31, tem-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,cr} = 0 \rightarrow \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T,cr} = 0 \rightarrow \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

$$p_c = \frac{RT_c}{(v_c - b)} - \frac{a}{v_c^2}$$

Têm-se três equações e três incógnitas ( $a$ ,  $b$ ,  $R$ ), portanto as três equações combinadas fornecem os valores de  $a$ ,  $b$  e  $R$ .

Assim:

$$a = \frac{9}{8}RT_c v_c = 3p_c v_c^2 = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (3.33)$$

$$b = \frac{v_c}{3} = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (3.34)$$

$$v_c = \frac{3RT_c}{8p_c} \quad (3.35)$$

$$R = \frac{8p_c v_c}{3T_c} \quad (3.36)$$

Substituindo  $a = [(27/64)(R^2T_c^2/\rho_c)]$ ,  $b = RT_c/8\rho_c$  e  $R = [(8/3)(\rho_c v_c/T_c)]$  na Equação 3.31, tem-se, considerando  $p_r = p/\rho_c$ ,  $T_r = T/T_c$  e  $v_r = v/v_c$ , a equação:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \rightarrow \quad \frac{\rho_c}{\rho_c} \left(p + \frac{27R^2T_c^2}{64\rho_c v^2}\right) \left(v - \frac{RT_c}{8\rho_c}\right) = RT$$

sendo  $p_r$ ,  $T_r$  e  $v_r$  pressão, temperatura e volume reduzidos.

$$\rho_c \left(\frac{p}{\rho_c} + \frac{27R^2T_c^2}{64\rho_c^2 v^2}\right) \left(v - \frac{RT_c}{8\rho_c}\right) = RT$$

Rearranjando:

$$\rho_c v_c \left[ p_r + \left(\frac{3}{v_r^2}\right) \left(\frac{3RT_c}{8\rho_c}\right)^2 \right] \left(v_r - \frac{RT_c}{8\rho_c v_c}\right) = RT$$

Como

$$v_c = \frac{3RT_c}{8\rho_c}$$

$$\left(p_r + \frac{3v_c^2}{v_r^2}\right) \left(v_r - \frac{v_c}{3v_c}\right) = \frac{RT}{\rho_c v_c}$$

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right) \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8T_r}{3} \quad (3.37)$$

A Equação 3.37 significa que, em termos de coordenadas reduzidas, todos os gases têm os mesmos parâmetros.

O desenvolvimento mais moderno das equações cúbicas de estado começou em 1949 com a publicação da *Equação de Redlich-Kwong*:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{1/2}(v + b)v} \quad (3.38)$$

A Equação 3.38 tem três raízes em  $v$ , das quais duas podem ser complexas. Os valores de  $v$  com significado físico são, via de regra, valores reais, positivos e maiores que  $b$ .

Aplicando o mesmo princípio que foi realizado por van der Waals, tem-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,cr} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T,cr} = 0$$

Portanto, encontram-se as constantes  $a$  e  $b$  para Redlich-Kwong:

$$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{p_c} \quad (3.38 a)$$

$$b = \frac{0,0867 R T_c}{p_c} \quad (3.38 b)$$

Essas expressões fornecem valores razoáveis que podem quase sempre ser estimados, pois  $p_c$  e  $T_c$  são conhecidos para um grande número de substâncias.

Outra forma de escrever a Equação de Redlich-Kwong é

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left( \frac{h}{1+h} \right) \quad (3.39)$$

$$h = \frac{b}{v} = \frac{Bp}{Z}$$

sendo  $B = \frac{b}{RT}$ ;  $\frac{A}{B} = \frac{a}{b} RT^{1,5}$ ;  $A$  e  $B = f(T)$ .

Essa forma da equação de Redlich-Kwong do gás sobre uma isoterma se resolve de forma iterativa, o que é conveniente para cálculos automatizados:

- a) admite-se um valor inicial para  $Z$  – por exemplo,  $Z = 1$ ;
- b) calcula-se  $h$ ;
- c) usa-se o valor de  $h$  para obter o novo valor de  $Z$ ;
- d) retorna-se e recalcula-se o novo valor de  $h$ .

O processo continua até obter a mínima diferença entre os valores estimados e calculados:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4,934}{T^{1/5}} \left( \frac{h}{1+h} \right) \quad (3.40)$$

$$h = \frac{0,0867 p_r}{Z T_r}$$

Se  $v$  for conhecido:

$$h = \frac{b}{v} = \frac{0,0867 R T_c}{v p_c} \quad (3.41)$$

Outra equação cúbica que pode ser apresentada é a *Equação de Peng-Robinson* (1976):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.42)$$

$$a = 0,45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right)$$

$$b = 0,07780 \left( \frac{RT_c}{p_c} \right)$$

$$\alpha = 1 + K(1 - T_R^{0,5})^2$$

$$K = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$$

$\omega$  = fator acêntrico

*Equação de Berthelot:*

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \quad (3.43)$$

*Equação de Dieterici:*

$$p = \frac{RT}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right) \quad (3.44)$$

### 3.5 Comportamento dos líquidos

A teoria do estado líquido não está tão clara quanto a dos gases.

Observa-se que, no estado líquido, o volume varia muito mais com a temperatura do que com a pressão, exceto na região crítica. As equações de van der Waals e de Redlich-Kwong não fornecem valores quantitativos.

Na região do líquido, não existe uma equação que descreve o comportamento da curva, mas, como o volume do líquido varia pouco com a pressão, tentou-se encontrar uma correlação para a curva de saturação líquido-vapor.

A Equação de Peng-Robinson (3.42) também pode ser utilizada para líquidos.

*Equação de Benedict-Webb-Rubin:*

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{C}{v^3T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right) + \frac{a\alpha}{v^6} \quad (3.45)$$

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$  e  $\gamma$  são constantes para um dado fluido. Apesar de sua complexidade, essa equação tem inúmeras aplicações.

*Equação de Tait:*

$$v = v_0 - D \ln\left(\frac{p + E}{p_0 + E}\right) \quad (3.46)$$

$E$  e  $D$  são constantes numa dada temperatura.  $v_0$  e  $p_0$  são valores de um estado de referência do líquido na temperatura de interesse.

Para o volume específico (molar) na condição de saturação, existem boas correlações.

*Equação de Rackett (1970):* equação generalizada para o volume molar dos líquidos saturados:

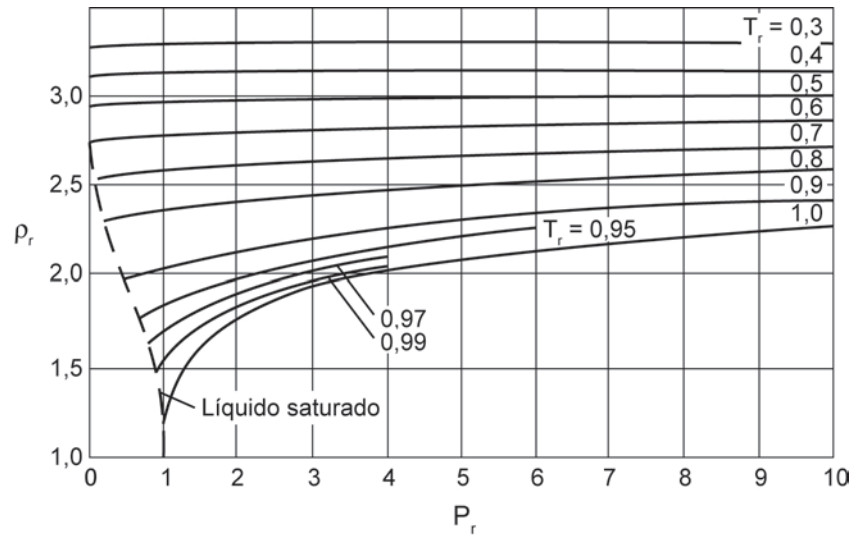
$$v^{SAT} = v_c Z_c^{(1-T_r)0,2857} \quad (3.47)$$

*Equação de Lydersen, Greenkorn e Hougen (1956):* baseada no princípio dos estados correspondentes, aplica-se para todos os líquidos da mesma forma que para os gases:



$$v_2 = v_1 \frac{\rho_{r_1}}{\rho_{r_2}} \quad (3.48)$$

$\rho_{r_1}$  e  $\rho_{r_2}$  são as densidades reduzidas – os valores de  $\rho_r$  podem ser encontrados em gráficos (Figura 3.9) em função de  $P_r$  e  $T_r$ , nos estados 1 e 2:



**Figura 3.9** Valores das densidades reduzidas.

$v_1$  = volume conhecido

$v_2$  = volume desconhecido

Observação: para líquidos,

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{v_c}{v} \quad (3.49)$$

$\rho_c$  = densidade no ponto crítico

### 3.6 Considerações finais

Uma substância pura é uma substância que possui uma composição química fixa em toda a sua extensão. Ela pode existir em fases diferentes: sólida, líquida e gasosa, dependendo do seu nível de energia. Os processos de mudança de fase (vaporização, condensação, fusão, solidificação e sublimação) estão associados às superfícies tridimensionais  $pVT$  e suas representações planas (os diagramas  $p$ - $T$ ,  $T$ - $v$  e  $p$ - $v$ ). Um aspecto importante da análise termodinâmica é estabelecer estados. A equação de estado mais simples é a do gás ideal.

### 3.7 Estudos complementares

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.



# **UNIDADE 4**

A Segunda Lei da Termodinâmica



## 4.1 Primeiras palavras

A Termodinâmica tem seu interesse voltado para as transformações de energia, e as leis da Termodinâmica descrevem os limites nos quais se observa a ocorrência dessas transformações. A primeira lei diz que a energia é conservada, mas não impõe restrições no que diz respeito ao sentido do processo. Entretanto, a experiência mostra que muitos eventos só podem acontecer em um único sentido. Por exemplo: quando o café é misturado ao chantili, ele não “desmistura” mais; um copo de água quente em uma panela de água fria produz água morna, e não é possível mais retirar um copo de água quente de dentro da água morna; um prato cai e quebra, e os pedaços não se reagrupam mais; pilhas de lanterna descarregam; gelo derrete dentro do refrigerante; e assim por diante. O que todos esses processos têm em comum é que podem ocorrer em um sentido, mas não ocorrem, espontaneamente, no sentido oposto. São processos que admitem um único sentido. Em termos mais técnicos, eles são chamados de processos irreversíveis, pois não revertem espontaneamente.

A Ciência tenta explicar o que acontece à nossa volta, e a Termodinâmica tenta desenvolver afirmativas de âmbito geral, leis da natureza, leis científicas que, de alguma forma, consideram esses fenômenos que só admitem um único sentido. No entanto, esses processos poderiam acontecer em qualquer dos dois sentidos sem contrariar a Primeira Lei da Termodinâmica, isto é, sem violar o princípio da conservação da energia. Assim, a segunda lei vem explicar alguns fenômenos e mostrar que alguns processos causam mudanças no sistema e nas suas vizinhanças que podem ser completamente revertidas, ou seja, ambos podem retornar aos seus estados iniciais.

## 4.2 Problematizando o tema

As diferenças entre as duas formas de energia em trânsito, o calor e o trabalho, possibilitam uma análise inicial da segunda lei. Em um balanço de energia, tanto o trabalho como o calor são incluídos como simples termos aditivos, implicando que uma unidade de calor, um joule, é equivalente à mesma unidade de trabalho. Embora isso seja verdade em relação a um balanço de energia, a experiência ensina que há uma diferença de qualidade entre o calor e o trabalho. O trabalho é facilmente transformado em outras formas de energia, por exemplo, em energia potencial por meio da elevação de um peso, em energia cinética pela aceleração de uma massa, em energia elétrica pela operação de um gerador. Esses processos podem ser conduzidos de forma a atingirem aproximadamente uma eficiência de conversão de 100% por meio da eliminação do atrito, um processo dissipativo que transforma trabalho em calor. Na verdade, conforme

demonstrado pelos experimentos de Joule, o trabalho é completamente transformado em calor com facilidade.

No entanto, todos os esforços para conceber um processo para a conversão contínua completa de calor em trabalho ou em energia mecânica ou em energia elétrica falharam. Quaisquer que sejam os melhoramentos nos dispositivos utilizados, as eficiências de conversão não são superiores a aproximadamente 40%. Indiscutivelmente, calor é uma forma de energia intrinsecamente menos útil e, assim, com menos valor do que igual quantidade de trabalho ou de energia mecânica ou elétrica.

Sabe-se, baseado em nossas experiências, que a transferência de calor entre dois corpos sempre ocorre espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio e nunca no sentido oposto. Isso é tão significativo que a sua representação serve como uma expressão aceitável da segunda lei. Existem outras definições da segunda lei, que veremos nesta unidade.

### 4.3 Enunciado da Segunda Lei da Termodinâmica

As observações descritas anteriormente sugerem uma restrição geral sobre os processos, além daquela imposta pela Primeira Lei da Termodinâmica. A segunda lei é igualmente bem apresentada por dois enunciados mais comuns que descrevem essa restrição:

- a) *Enunciado de Kelvin-Planck*: nenhum equipamento pode operar de forma que o seu único efeito – sobre o sistema e sobre as vizinhanças – seja a conversão completa de calor absorvido pelo sistema em trabalho realizado pelo sistema, ou seja:

É impossível, por meio de um processo cíclico, converter completamente o calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema.

- b) *Enunciado de Clausius*: é impossível construir um dispositivo que opere em um ciclo e cujo único efeito é a transmissão de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente (veja Figura 4.1).

A segunda lei não proíbe a produção de trabalho a partir de calor, mas coloca um limite na fração de calor que pode ser convertida em trabalho em qualquer processo cíclico.



**Figura 4.1** Esquema do enunciado da Segunda Lei da Termodinâmica.

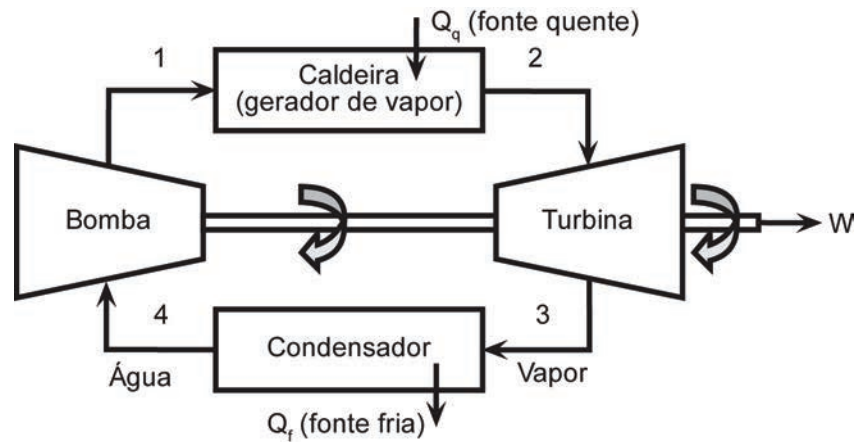
### 4.3.1 Máquinas térmicas

O tratamento clássico da segunda lei está baseado em uma visão macroscópica das propriedades, independentemente de qualquer conhecimento da estrutura da matéria ou do comportamento das moléculas. Ele se origina do estudo de máquinas térmicas, que são dispositivos ou máquinas que produzem trabalho a partir de calor em um processo cíclico. Nessas máquinas, o fluido de trabalho retorna periodicamente ao seu estado inicial.

Um exemplo é uma planta de potência usando vapor de água. As etapas desse ciclo, na sua forma mais simples, estão descritas a seguir:

- a) água líquida, em temperatura ambiente, é bombeada para o interior de uma caldeira em alta pressão, pressão da caldeira;
- b) calor de um combustível é transferido para a água no interior da caldeira, convertendo-a em vapor de água em uma alta temperatura, na pressão da caldeira ( $p$  elevada);
- c) energia é transferida, como trabalho no eixo, do vapor de água para as vizinhanças por um dispositivo, tal como uma turbina, na qual o vapor se expande, reduzindo a sua pressão e temperatura;
- d) vapor ao sair da turbina é condensado em baixa pressão e temperatura por meio da transferência de calor para um fluido de resfriamento. A água liquefeita é bombeada para a caldeira, completando o ciclo:





**Figura 4.2** Motor térmico cíclico operando em regime permanente.

Na operação, o fluido de trabalho absorve calor  $|Q_q|$  de um reservatório quente, produz uma quantidade líquida de trabalho  $|W|$ , descarta calor  $|Q_f|$  para um reservatório frio e retorna ao seu estado inicial. Assim, a primeira lei reduz-se a:

$$|W| = |Q_q| - |Q_f| \quad (4.1)$$

Em uma máquina térmica – motores térmicos –, a eficiência térmica é definida por:

$$\eta = \frac{\text{energia pretendida}}{\text{energia consumida}} = \frac{\text{produção de } W \text{ líquido}}{\text{alimentação de calor}}$$

Portanto, tem-se:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} \quad (4.2)$$

Os símbolos de módulo são utilizados para tornarem as equações independentes das convenções para os sinais de  $Q$  e  $W$ . Para a eficiência ser unitária – eficiência térmica de 100% –,  $|Q_f|$  tem de ser zero. Até hoje nenhuma máquina que se aproxime desse resultado foi construída. O calor precisa sempre ser descartado para o depósito frio.

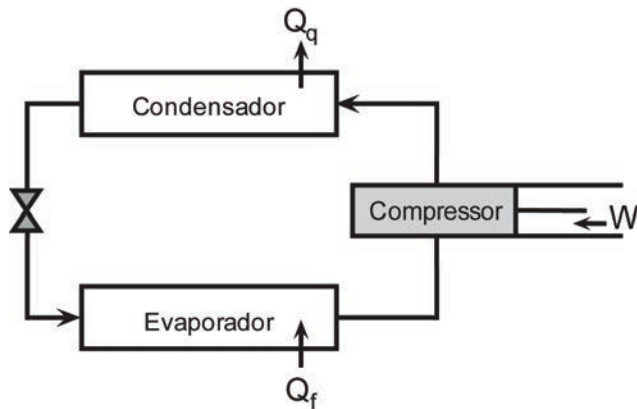
Uma máquina térmica operando de uma forma completamente reversível é especial, pois apresenta o maior rendimento possível, e é chamada de máquina de Carnot, que será descrita nesta unidade.

Portanto, a máquina térmica reversível apresenta maior rendimento que a máquina térmica irreversível,  $\eta_{rev} > \eta_{irrev}$ .

A eficiência de conversão de calor em trabalho em uma máquina reversível deve depender somente das temperaturas  $T_f$  e  $T_q$ , mas não do fluido operante da máquina.

### 4.3.2 Refrigeradores térmicos simples

O dispositivo da Figura 4.3 representa um refrigerador que troca calor entre uma fonte fria e uma fonte quente quando se realiza trabalho sobre o sistema. A Figura 4.3 mostra um refrigerador cíclico operando em regime permanente:



**Figura 4.3** Esquema de um refrigerador cíclico operando em regime permanente.

Em uma máquina frigorífica (refrigeradores), o coeficiente de eficácia é definido por:

$$\beta = \frac{\text{energia pretendida}}{\text{energia consumida}} = \frac{|Q_f|}{|W|} = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|} \quad (4.3)$$

Assim:

$$\beta = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|} \quad (4.4)$$

Um refrigerador trabalhando invertido pode também ser um aquecedor. Nesse caso, seu coeficiente de eficácia é definido por:

$$\beta^* = \frac{\text{energia pretendida}}{\text{energia consumida}} = \frac{|Q_q|}{|W|}$$

Portanto:

$$\beta^* = \frac{|Q_q|}{|Q_q| - |Q_f|} \quad (4.5)$$

Resulta das definições das equações 4.2, 4.4 e 4.5:

$$0 \leq \eta \leq 1$$

$$0 \leq \beta \leq \infty$$

$$0 \leq \beta^* \leq \infty \quad \text{e ainda:} \quad \beta^* = 1 + \beta$$

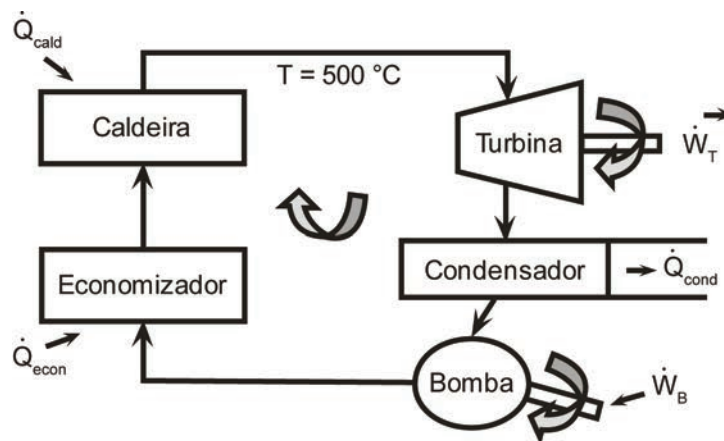
O reservatório em alta temperatura é chamado de fonte de calor ou fonte quente; já o reservatório em baixa temperatura é chamado de fonte fria.

**Exemplo 4.1:** calcule o rendimento térmico da instalação a vapor apresentada na Figura 4.4, com os seguintes dados:

$$\dot{Q}_{cald} = 5,77 \times 10^7 \text{ kcal/h} \quad \dot{W}_T = 3,3 \times 10^4 \text{ kcal/h}$$

$$\dot{Q}_{econ} = 1,19 \times 10^7 \text{ kcal/h} \quad \dot{W}_B = -400 \text{ kcal/h}$$

$$\dot{Q}_{cond} = -4,831 \times 10^7 \text{ kcal/h} \quad 1 \text{ hp} = 641 \text{ kcal/h}$$



**Figura 4.4** Esquema de uma instalação a vapor.

**Solução:**

$$\eta = \frac{W_{obt}}{|Q_{ced}|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|}$$

Tomando como base uma hora de trabalho, temos:

$$W_{obt} = W_T + W_B = (3,3 \times 10^4 - 400) \text{ kcal} = 3,26 \times 10^4 \text{ kcal} = 2,09 \times 10^7 \text{ kcal}$$

$$Q_{ced} = Q_{cald} + Q_{econ} = 5,77 \times 10^7 \text{ kcal} + 1,19 \times 10^7 \text{ kcal} = 6,96 \times 10^7 \text{ kcal}$$

$$\eta = \frac{2,09 \times 10^7 \text{ kcal}}{6,96 \times 10^7 \text{ kcal}} = 0,3$$

$$\eta = 30\%$$

ou ainda:

$$Q_q = Q_{cald} + Q_{econ} = 6,96 \times 10^7 \text{ kcal}$$

$$\dot{Q}_{cond} = -4,831 \times 10^7 \text{ kcal}$$

$$\eta = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = \frac{|6,96 \times 10^7 \text{ kcal}| - |-4,831 \times 10^7 \text{ kcal}|}{|6,96 \times 10^7 \text{ kcal}|} = 0,3$$

$$\eta = 0,3$$

**Exemplo 4.2:** calcule o coeficiente de eficácia do ciclo de refrigeração a Freon-12 apresentado na Figura 4.5:

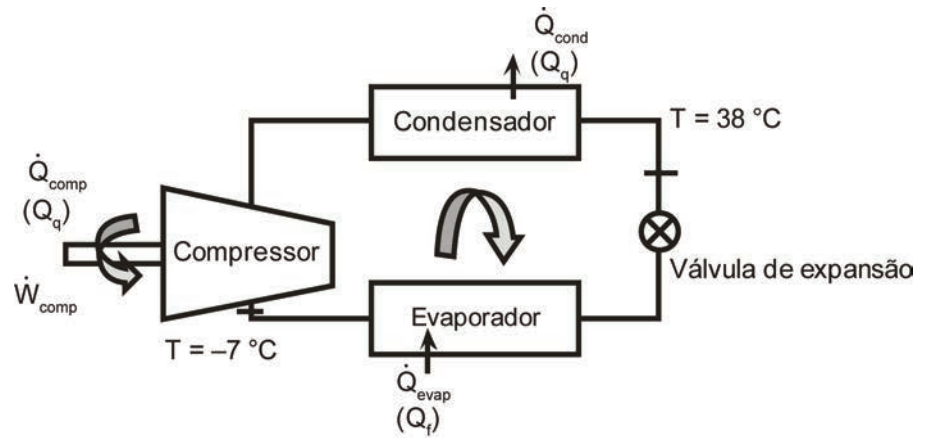


Figura 4.5 Ciclo de refrigeração – Freon-12.

Dados:

$$\dot{W}_{comp} = -2,5 \text{ hp}$$

$$\dot{Q}_{comp} = -2,168 \times 10^2 \text{ kcal/h}$$

$$\dot{Q}_{cond} = -3,833 \times 10^3 \text{ kcal/h}$$

$$\dot{Q}_{evap} = 2,464 \times 10^3 \text{ kcal/h}$$

Solução:

$$\beta = \frac{|Q_{obtido}|}{|W_{consumido}|} = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|}$$

Tomando como base uma hora de trabalho, temos:

$$Q_{obtido} = Q_{evap} = 2,464 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$W_{consumido} = -2,5 \text{ hp} \cdot 1 \text{ h} = -1,602 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$\beta = \frac{2,464 \times 10^3 \text{ kcal}}{1,602 \times 10^3 \text{ kcal}} = 1,5$$

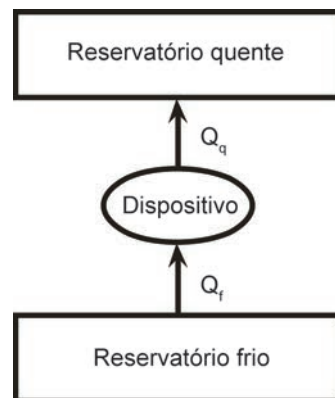
ou ainda:

$$Q_q = Q_{comp} + Q_{cond}$$

$$Q_f = Q_{evap}$$

$$\beta = \frac{2,464 \times 10^3 \text{ kcal}}{|-3,833 \times 10^3 - 2,168 \times 10^2| \text{ kcal} - |2,464 \times 10^3| \text{ kcal}} = 1,5$$

Portanto, pela Segunda Lei da Termodinâmica, não pode existir nenhum dispositivo que opere em um ciclo termodinâmico e que não cause qualquer outro efeito além da transferência de calor de uma fonte fria para uma fonte quente. O dispositivo ilustrado na Figura 4.6 não existe na realidade. Para que um dispositivo possa retirar energia sob a forma de calor de uma fonte fria e descartá-la para uma fonte quente, é necessário que haja introdução de trabalho.

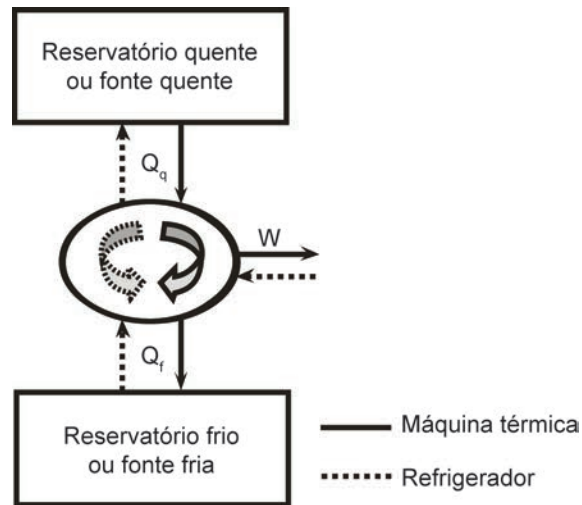


**Figura 4.6** Esquema impossível de acontecer.

### 4.3.3 Reversibilidade

O maior rendimento possível é aquele correspondente a dispositivos operando em processos reversíveis.

Sendo os processos reversíveis, uma máquina térmica pode ser invertida e se transformar em um refrigerador, como apresentado na Figura 4.7:



**Figura 4.7** Processo do ciclo reversível.

#### 4.3.4 O ciclo de Carnot

Dos ciclos reversíveis, o mais importante para a Termodinâmica é o ciclo de Carnot. Essa máquina térmica opera de uma forma completamente reversível, entre um reservatório de calor em alta temperatura e um reservatório de calor em baixa temperatura.

Uma máquina de Carnot ou ciclo de Carnot opera entre dois reservatórios de calor de tal forma que todo o calor absorvido é absorvido na temperatura constante do reservatório quente e todo calor rejeitado é rejeitado na temperatura constante do reservatório frio.

Os seus processos reversíveis são:

a) Quando opera como uma máquina térmica:

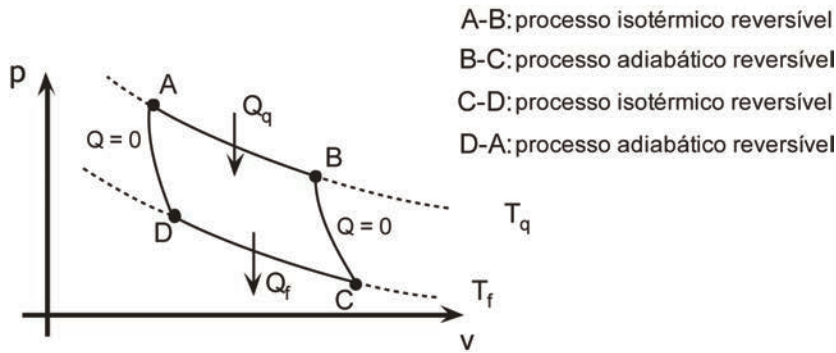
etapa 1: expansão isotérmica reversível em que o fluido de trabalho recebe calor da fonte quente;

etapa 2: expansão adiabática reversível em que o fluido de trabalho vai da temperatura da fonte quente até aquela da fonte fria;

etapa 3: compressão isotérmica reversível em que o fluido de trabalho cede calor à fonte fria;

etapa 4: compressão adiabática reversível em que o fluido de trabalho vai da temperatura da fonte fria até aquela da fonte quente.

A Figura 4.8 ilustra o ciclo de Carnot em um diagrama p-v.



**Figura 4.8** Diagrama p-v ilustrando o ciclo de Carnot.

O ciclo consiste em uma expansão isotérmica de A até B, durante a qual a máquina absorve a quantidade de calor  $Q_q$  em temperatura  $T_q$ . A segunda etapa é a expansão adiabática B-C até uma temperatura mais baixa  $T_f$ . Depois ocorre uma compressão isotérmica, em que se rejeita uma quantidade de calor  $Q_f$  em uma temperatura constante  $T_f$ . Finalmente, o gás retorna ao seu estado original pela compressão adiabática da temperatura  $T_f$  até a temperatura  $T_q$ .

b) Quando opera como refrigerador:

Apenas ocorre a inversão do ciclo descrito acima. O rendimento do ciclo de Carnot independe do fluido de trabalho. É o ciclo de maior rendimento. Para o estudo do ciclo de Carnot, consideremos um gás em baixa densidade, tal que:

$$pV = nRT \quad (4.6)$$

e

$$U = U(T) \quad (4.7)$$

A Primeira Lei da Termodinâmica, aplicada a um sistema fechado em um processo entre os estados 1 e 2, fornece:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + {}_1W_2 \quad (4.8)$$

Assim, para os processos AB e CD, resulta:

$${}_AQ_B = U_B - U_A + {}_AW_B \rightarrow Q_q = {}_AQ_B = {}_AW_B \quad (4.9)$$

Na Equação 4.9,  $U_B = U_A$ , já que estão sob a mesma  $T$ .



$${}_C Q_D = U_D - U_C + {}_C W_D \rightarrow Q_f = {}_C Q_D = {}_C W_D \quad (4.10)$$

Na Equação 4.10,  $U_D = U_C$ , já que estão sob a mesma  $T$ .

Mas:

$${}_1 W_2 = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \quad (4.11)$$

Em um processo isotérmico, resulta:

$${}_1 W_2 = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \ln\left[\frac{nRT/p_2}{nRT/p_1}\right] = nRT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

Assim, o calor da fonte quente ( $Q_q$ ) fica:

$${}_A W_B = -nRT \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right) \quad (4.12)$$

e o calor da fonte fria ( $Q_f$ ) fica:

$${}_C W_D = -nRT \ln\left(\frac{p_D}{p_C}\right) \quad (4.13)$$

Um processo adiabático em um diagrama p-v é caracterizado pela relação:

$$pv = cte \quad (4.14)$$

e

$$\gamma = \frac{c_p}{c_p - R} \quad (4.15)$$

sendo:

$$\frac{p_1}{p_2} = (T_2/T_1)^\alpha \quad (4.16)$$

e

$$\alpha = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad (4.17)$$

Portanto:

$$\frac{p_A}{p_D} = \left(\frac{T_D}{T_A}\right)^\alpha = \left(\frac{T_f}{T_q}\right)^\alpha \quad (4.18)$$

$$\frac{p_B}{p_C} = \left(\frac{T_C}{T_B}\right)^\alpha = \left(\frac{T_f}{T_q}\right)^\alpha \quad (4.19)$$

Dessa forma:

$$\frac{p_A}{p_D} = \frac{p_B}{p_C} \rightarrow \frac{p_B}{p_A} = \frac{p_C}{p_D} \quad (4.20)$$

Tem-se:

$$\eta = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = \frac{|-nRT_q \ln(p_B/p_A)| - |-nRT_f \ln(p_D/p_C)|}{|-nRT_q \ln(p_B/p_A)|} = \frac{(T_q - T_f)}{T_q}$$

assim:

$$\eta = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = \frac{T_q - T_f}{T_q} \quad (4.21)$$

e das propriedades das proporções, resulta:

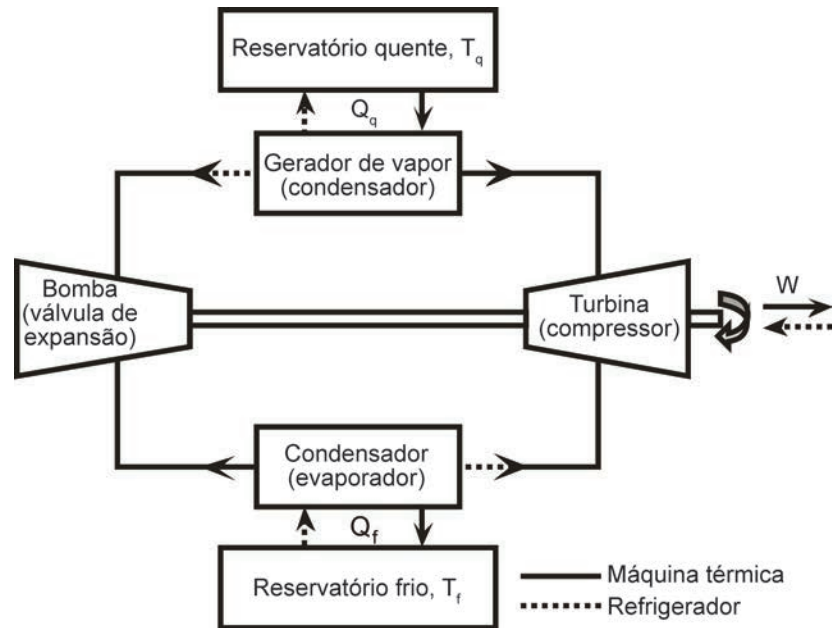
$$\frac{|Q_q|}{|Q_f|} = \frac{T_q}{T_f} \quad (4.22)$$

Para  $\beta$ , resulta:

$$\beta = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|} = \frac{T_f}{T_q - T_f} \quad (4.23)$$

Portanto, o rendimento do ciclo de Carnot depende unicamente dos níveis de temperatura dos reservatórios em que opera.

A ilustração gráfica da Figura 4.9 mostra um dispositivo operando em um ciclo de Carnot:



**Figura 4.9** Dispositivo operando em um ciclo de Carnot.

Resumindo:

$$\eta = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = \frac{T_q - T_f}{T_q} \quad (\text{Máquina térmica})$$

$$\beta = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|} = \frac{T_f}{T_q - T_f} \quad (\text{Refrigerador})$$

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

**Exemplo 4.3:** considere uma máquina a vapor (Figura 4.10) e uma máquina de refrigeração, utilizando Freon-12 (Figura 4.11), e calcule, respectivamente, o rendimento térmico e o coeficiente de eficácia para um dispositivo operando segundo um ciclo de Carnot, apresentado na Figura 4.10, entre as temperaturas máximas e mínimas em cada caso:

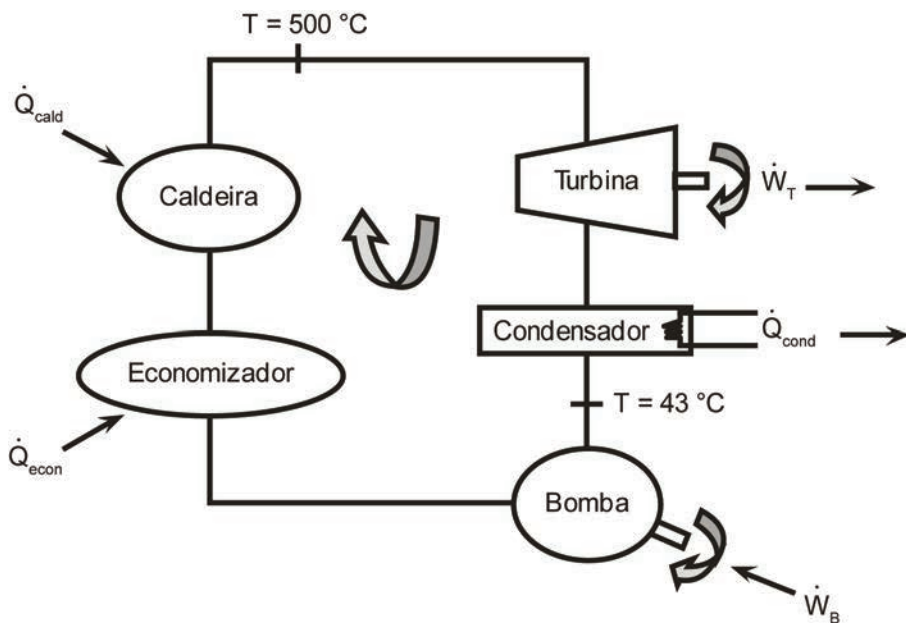


Figura 4.10 Instalação a vapor.

**Solução:**

$$T_q = 500 \text{ °C} = 773 \text{ K}$$

$$T_f = 43 \text{ °C} = 316 \text{ K}$$

Para um ciclo de Carnot, temos como eficiência térmica:

$$\eta = \frac{T_q - T_f}{T_q} = \frac{773 \text{ K} - 316 \text{ K}}{773 \text{ K}} = 0,591$$

Portanto, opera com o dobro do rendimento da máquina térmica do Exemplo 4.1.

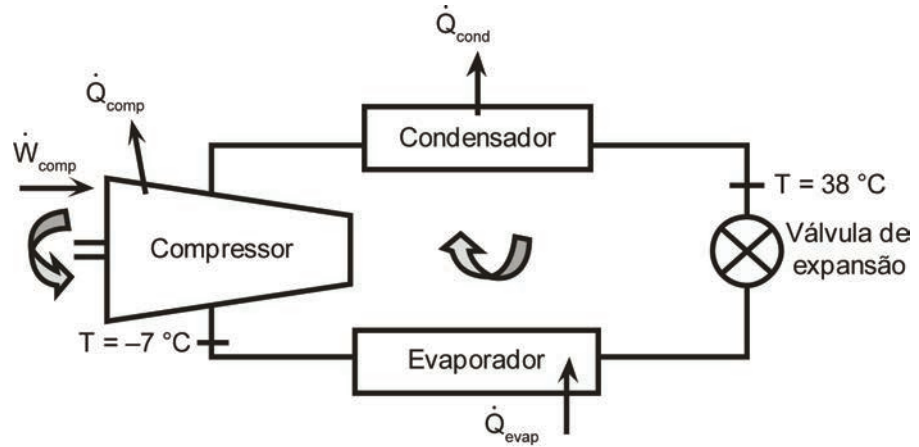


Figura 4.11 Refrigeração – Freon-12.

$$T_q = 38 \text{ }^\circ\text{C} = 311 \text{ K}$$

$$T_f = -7 \text{ }^\circ\text{C} = 266 \text{ K}$$

Para um ciclo de Carnot, temos como coeficiente de eficácia:

$$\beta = \frac{T_f}{(T_q - T_f)} = \frac{266 \text{ K}}{(311 - 266) \text{ K}} = 5,9$$

Portanto, o coeficiente de eficácia é maior do que o do Exemplo 4.2.

**Exemplo 4.4:** uma máquina térmica cíclica é usada para transferir calor de um reservatório em alta temperatura para outro em baixa temperatura, como mostrado na Figura 4.12. Determine se essa máquina é reversível, irreversível ou impossível:

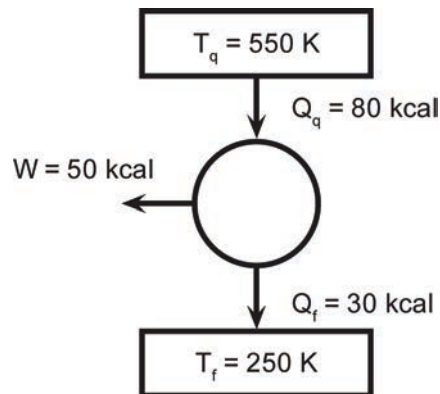


Figura 4.12 Máquina térmica.

**Solução:** o maior rendimento possível é o do ciclo de Carnot, assim:

$$\eta = \frac{T_q - T_f}{T_q} = \frac{(550 - 250)K}{550 K} = 0,545$$

Para a máquina em questão, temos:

$$\eta_{MT} = \frac{W}{Q_q} = \frac{50 \text{ kcal}}{80 \text{ kcal}} = 0,625$$

Tal máquina, portanto, é impossível.

#### 4.4 Considerações finais

A Segunda Lei da Termodinâmica admite que os processos ocorrem em uma determinada direção, e não em qualquer direção. Um processo não acontece sem que atenda a Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica. Os conceitos de máquina térmica e refrigerador são básicos na apresentação clássica da Segunda Lei da Termodinâmica.

Uma máquina térmica produz trabalho a partir da transferência de calor de um reservatório térmico a alta temperatura, e sua operação é limitada pelo enunciado de Kelvin-Planck. Um processo que não ocorre naturalmente é o do refrigerador, que é semelhante à bomba de calor, transferindo calor de um reservatório a baixa temperatura para outro reservatório a alta temperatura. O ciclo de Carnot foi apresentado de forma a fornecer um exemplo específico de um ciclo reversível que opera entre dois reservatórios térmicos.

A Segunda Lei da Termodinâmica define uma nova variável, a entropia, que será o assunto da próxima unidade.

## 4.5 Estudos complementares

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

# UNIDADE 5

Entropia





## 5.1 Primeiras palavras

Na Unidade 4, foi apresentada a Segunda Lei da Termodinâmica considerando apenas os ciclos termodinâmicos. Embora essa seja uma abordagem muito importante e útil, em geral lidamos mais com processos não cíclicos do que com ciclos. Dessa forma, podemos estar interessados na análise da segunda lei de processos encontrados diariamente, tais como o processo de combustão em motores automotivos, o resfriamento de uma xícara de café ou o processo químico que ocorre em nosso corpo. Portanto, nesta unidade serão apresentadas formas para estudar sistemas a partir da segunda lei à medida que estes são submetidos a processos que não são cíclicos. A propriedade entropia tem um papel importante nessas considerações. O objetivo desta unidade é apresentar a entropia e mostrar sua utilização em análises termodinâmicas.

A Primeira Lei da Termodinâmica trata da energia e sua conservação. No estudo da primeira lei, estabeleceu-se inicialmente essa lei para ciclos, e, então, foi definida uma propriedade, a energia interna, que possibilitou usar quantitativamente a primeira lei em processos. Analogamente, estabeleceu-se a segunda lei para um ciclo e verificou-se que essa lei nos leva a outra propriedade, a entropia ( $S$ ), que possibilita aplicar quantitativamente a segunda lei em processos. A energia e a entropia são conceitos abstratos que foram idealizados para auxiliar a descrição de determinadas observações experimentais. A entropia, por ser abstrata, é difícil de descrever fisicamente sem levar em conta o estado microscópico do sistema. A entropia é bem mais fácil de ser compreendida no estudo de suas aplicações nos processos de Engenharia, e é isso que será feito nesta unidade.

## 5.2 Problematizando o tema

Esta unidade começa com a discussão da desigualdade de Clausius, que forma a base da definição de entropia. Ao contrário da energia, a entropia é uma propriedade que não se conserva, não existindo, portanto, conservação de entropia. A seguir, serão discutidas as variações de entropia que ocorrem durante processos envolvendo substâncias puras, gases ideais e processos isentrópicos.

Portanto, a finalidade desta unidade é: aplicar a Segunda Lei da Termodinâmica para processos; definir a entropia para quantificar os efeitos da segunda lei; estabelecer o princípio do aumento de entropia; calcular as variações de entropia que ocorrem em processos envolvendo substâncias puras e gases ideais; examinar uma classe especial de processos idealizados, os processos isentrópicos, e desenvolver relações entre propriedades para esses processos; e derivar expressões para o trabalho reversível em regime permanente.

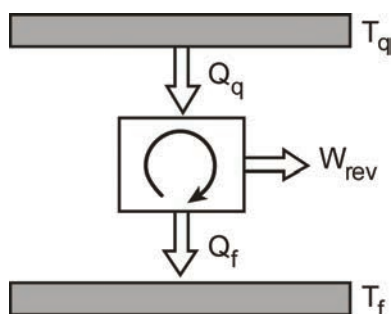
### 5.3 Desigualdade de Clausius

A desigualdade de Clausius nada mais é do que uma consequência da Segunda Lei da Termodinâmica, representada por:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (5.1)$$

Essa desigualdade vale para qualquer ciclo termodinâmico e pode ser facilmente demonstrada utilizando-se o ciclo de Carnot.

Considere uma máquina térmica funcionando com um ciclo de Carnot, como mostra a Figura 5.1:



**Figura 5.1** Ciclo de Carnot.

Como  $T_q$  e  $T_f$  são constantes, conclui-se da definição de temperatura absoluta e do fato do ciclo ser reversível que:

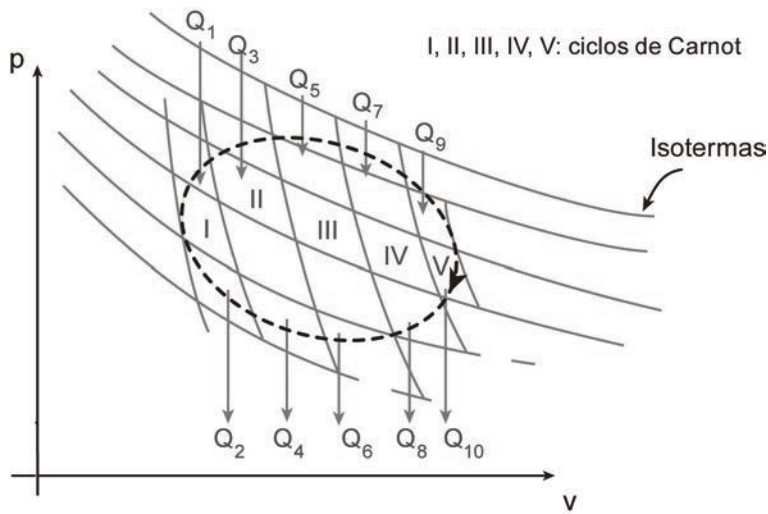
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \quad (5.2)$$

Como qualquer ciclo reversível pode ser considerado um conjunto de ciclos de Carnot, temos que para qualquer ciclo reversível:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.3)$$

É possível mostrar que qualquer ciclo reversível pode ser representado por uma série de ciclos de Carnot.

Consideremos como sistema um gás que opere com ciclo reversível, como mostra a Figura 5.2:



**Figura 5.2** Representação de vários ciclos de Carnot no diagrama p-v.

Sabe-se que, para o ciclo de Carnot, existe a seguinte propriedade:

$$\frac{|Q_q|}{T_q} = \frac{|Q_f|}{T_f} \quad (5.4)$$

Levando em conta o sinal, tem-se, para qualquer ciclo de Carnot reversível:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 = \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_j}{T_j} \quad (5.5)$$

Assim, para  $n$  ciclos de Carnot identificados no diagrama p-v da Figura 5.2, tem-se:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{Ciclo 1}$$

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 \quad \text{Ciclo 2}$$

⋮

$$\frac{Q_{m-1}}{T_{m-1}} + \frac{Q_m}{T_m} = 0 \quad \text{Ciclo } n, \text{ em que } m = 2n$$

Somando membro a membro, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (5.6)$$

Trabalhando-se entre duas isothermas muito próximas ( $m \rightarrow \infty$ ) se terá uma variação de volume,  $\Delta v_p$ , e uma quantidade de calor,  $\delta Q_i$ , transferida, e, dessa forma, tem-se:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Assim, resulta para o ciclo reversível:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (5.7)$$

em que o ciclo no sinal da integral significa que a integração é sobre um ciclo completo, e o subscrito “rev” indica que a equação é válida somente para os ciclos reversíveis.

Assim, a quantidade  $\delta Q_{rev}/T$  é uma diferencial exata, uma vez que sua integral cíclica é zero. Portanto, essa quantidade soma zero em qualquer série de processos reversíveis que faz um sistema sofrer um processo cíclico.

Consideremos, agora, um ciclo de máquina térmica irreversível que opera entre as mesmas temperaturas  $T_q$  e  $T_f$  do motor reversível apresentado na Figura 5.1 e que transfere a mesma quantidade de calor  $Q_q$ . Usando a segunda lei para comparar o ciclo irreversível com o ciclo reversível, concluímos que:

$$W_{irr} < W_{rev}$$

Como  $Q_q - Q_f = W$ , tanto para o ciclo reversível como para o ciclo irreversível, tem-se que:

$$(Q_q - Q_f)_{irr} < (Q_q - Q_f)_{rev}$$

E, analisando a Figura 5.3, para uma máquina térmica tem-se, portanto:

$$Q_f^{irr} > Q_f^{rev}$$

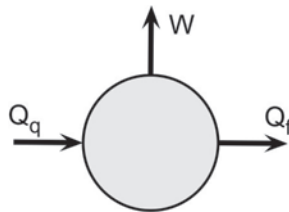
Consequentemente, para o motor cíclico irreversível:

$$\frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f^{irr}}{T_f} < 0$$

Resultando para o ciclo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{5.8}$$

A Equação 5.8 é válida para processo irreversível:



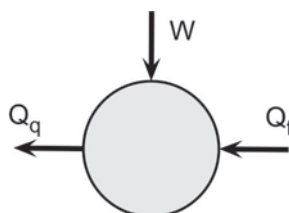
**Figura 5.3** Esquema de um ciclo para uma máquina térmica.

Para completar a demonstração da desigualdade de Clausius, devemos realizar análises análogas para os ciclos de refrigeração. Para o ciclo de refrigeração, apresentado na Figura 5.4, operando irreversivelmente, temos:

$$Q_q^{irr} > Q_q^{rev} \rightarrow \frac{Q_q^{irr}}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} < 0$$

e resulta para o ciclo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{5.9}$$



**Figura 5.4** Esquema de um ciclo de refrigeração.

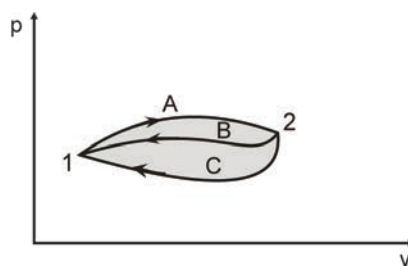
Assim, quer para máquinas térmicas, quer para refrigeradores, fica estabelecida a desigualdade de Clausius:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (5.10)$$

em que a igualdade se aplica para processos reversíveis, e a desigualdade para processos irreversíveis. A Equação 5.10 é expressão matemática da Segunda Lei da Termodinâmica.

## 5.4 Entropia como uma propriedade termodinâmica

Consideremos três processos reversíveis ligando dois estados de um sistema termodinâmico, como apresentado na Figura 5.5:



**Figura 5.5** Esquema de ciclos.

Da Figura 5.5, adotemos o ciclo composto dos processos A e B. Então:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2B}^1 \frac{\delta Q}{T} \quad (5.11)$$

Analisemos, a seguir, o ciclo composto dos processos A e C. Dessa forma:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2C}^1 \frac{\delta Q}{T} \quad (5.12)$$

Comparando as equações 5.11 e 5.12, resulta:

$$\int_{2B}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{2C}^1 \frac{\delta Q}{T} \quad (5.13)$$

Como os processos são todos arbitrários, concluímos que a função  $(\delta Q)/T$  é uma diferencial exata e que, portanto, a  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  é independente do processo ligando os dois estados.

Em consequência, inferimos a existência de uma propriedade cujas variações diferenciais para o ciclo arbitrário são dadas por essas quantidades. A propriedade é chamada de entropia ( $S$ ), e as suas variações diferenciais podem ser definidas como:

$$dS^t = \left( \frac{\delta Q_{rev}}{T} \right) \quad (5.14)$$

em que  $S^t$  é a entropia total – em vez da molar – do sistema. Alternativamente, tem-se:

$$\delta Q_{rev} = TdS^t \quad (5.15)$$

Vale ressaltar que a variação de entropia entre os estados 1 e 2, do diagrama p-v, da Figura 5.5, é a mesma para qualquer processo reversível, podendo ser calculada pela relação:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (5.16)$$

A integração vai depender do conhecimento em todo processo da relação entre  $Q$  e  $T$ . Sendo  $\delta Q$  uma diferencial inexata, concluímos que  $1/T$  é o seu fator integrante.

Quando se conhece a relação entre  $S$  e  $T$  ao longo de um processo reversível, é possível calcular a quantidade de calor envolvida. Assim:

$${}_1Q_2 = \int_1^2 TdS \quad (5.17)$$

A entropia é uma propriedade extensiva do sistema, e teremos como entropia específica a relação:

$$s = \frac{S}{m} \quad (5.18)$$



Quando o processo é reversível e adiabático,  $\delta Q_{rev} = 0$ , e  $\Delta S = 0$ . Assim, a entropia de um sistema é constante durante um processo reversível adiabático, e diz-se que o processo é isentrópico.

Quando um sistema passa por um processo irreversível de um estado de equilíbrio para outro,  $\Delta S$  deve ser avaliado pela Equação 5.16 para um processo reversível arbitrariamente escolhido que efetua a mesma mudança de estado do processo real. Como a entropia é uma função de estado, as variações de entropia nos processos reversível e irreversível são iguais.

Para mudança de temperatura, sem mudança de fase e em pressão constante, pode-se escrever:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p dT}{T} \quad (5.19)$$

Para mudança de fase em  $T$  constante, tem-se:

$$\Delta S = \frac{m(h_v - h_L)}{T} \quad (5.20)$$

Na região de saturação, para uma substância pura, a exemplo de outras propriedades específicas, tem-se:

$$s = x s_v + (1 - x) s_l \quad (5.21)$$

sendo  $s$  a entropia específica, os subíndices  $v$  e  $l$  a fase vapor e a fase líquida, respectivamente, e  $x$  o título.

A Equação 5.21 também pode ser reescrita:

$$x = \frac{s - s_l}{s_v - s_l} \quad (5.22)$$

sendo  $S_l = m_l s_l$  e  $S_v = m_v s_v$

Até o momento, o diagrama útil para as análises termodinâmicas foi o diagrama p-v. No entanto, o diagrama mais interessante é o T-s, que está apresentado na Figura 5.6:

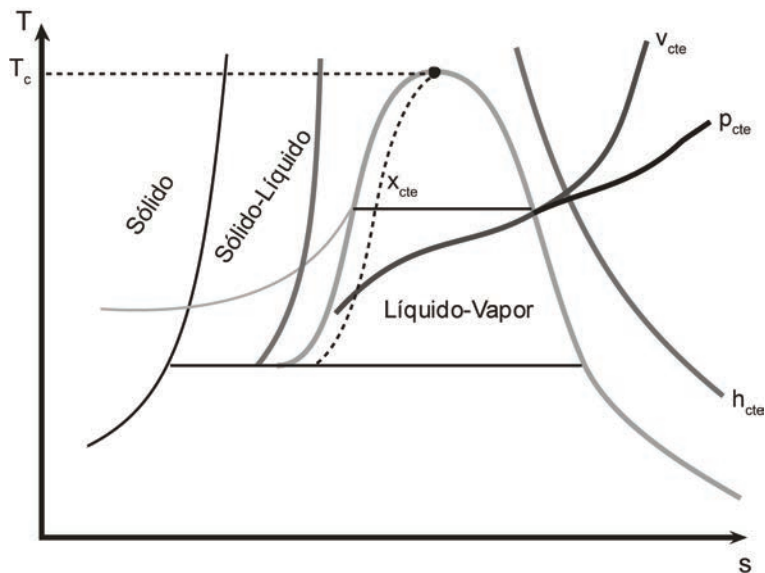


Figura 5.6 Diagrama T-s.

É interessante representar um ciclo em um diagrama T-s, como pode ser visto na Figura 5.7. Essa figura mostra um ciclo termodinâmico operando de 0,15 bar a 7 bar:

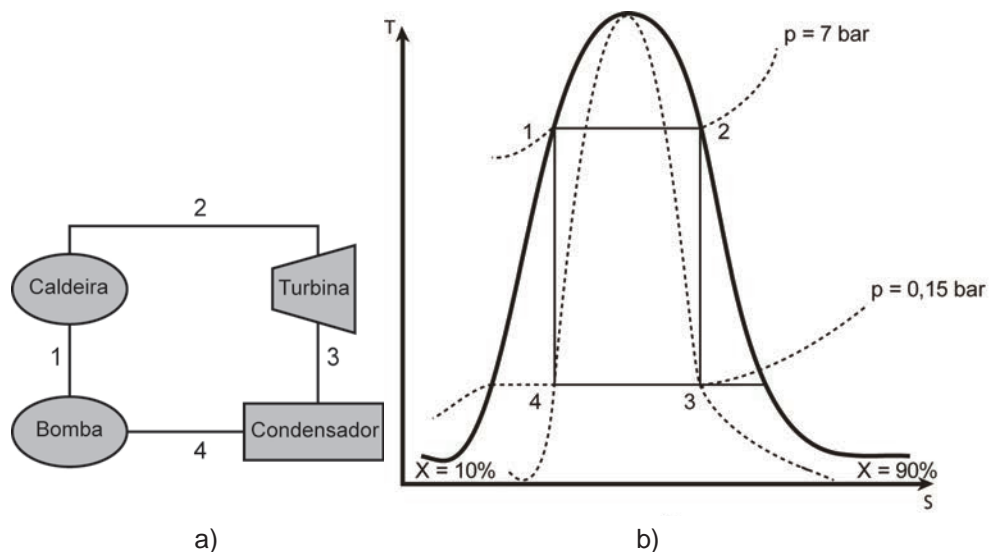
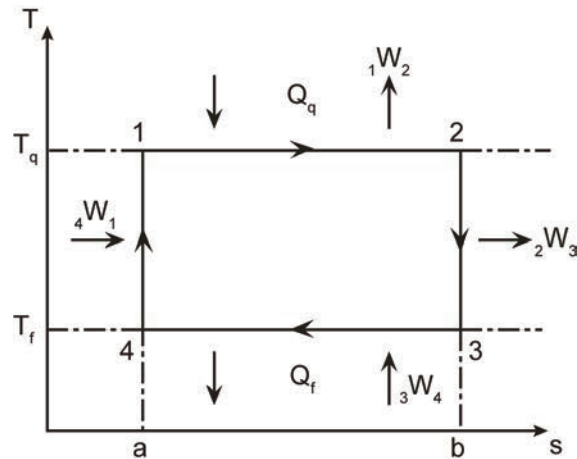


Figura 5.7 a) Um ciclo termodinâmico; b) Representação do ciclo no diagrama T-s.

- líquido saturado entra na caldeira em uma pressão  $p$  igual a 7 bar;
- vapor saturado entra na turbina em uma pressão  $p$  igual a 7 bar;
- líquido-vapor entra no condensador em uma pressão  $p$  igual a 0,15 bar, com título  $x$  igual a 90%;
- líquido-vapor sai do condensador e vai para a bomba a uma pressão  $p$  igual a 0,15 bar, com título  $x$  igual a 10%.

### 5.4.1 O ciclo de Carnot em um diagrama T-s

O ciclo de Carnot pode ser representado em um diagrama T-s. A Figura 5.8 mostra o diagrama T-s de uma máquina térmica. As etapas dessa máquina estão descritas a seguir:



**Figura 5.8** Representação de uma máquina térmica em um diagrama T-s.

Etapa 1: transferência isotérmica reversível de calor do reservatório quente ao fluido. Essa etapa pode ser representada pela equação a seguir:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T_q} \int_1^2 \delta q = \frac{q_q}{T_q} > 0 \rightarrow \text{Portanto, ocorre aumento de entropia, sendo } s_1 \text{ e } s_2 \text{ a entropia específica nos pontos 1 e 2, } q_q \text{ o calor da fonte quente por unidade de massa e } T_q \text{ a temperatura da fonte quente.}$$

Etapa 2: processo adiabático reversível. Esse comportamento é descrito pela equação:

$$s_3 - s_2 = \int_2^3 \frac{\delta q}{T} = 0 \rightarrow \text{Assim, } s_3 = s_2 \rightarrow \text{Portanto, tem-se um processo isentrópico.}$$

Etapa 3: transferência isotérmica reversível de calor do fluido de trabalho ao reservatório frio. A equação a seguir representa esse comportamento:

$$s_4 - s_3 = \int_3^4 \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T_f} \int_3^4 \delta q = \frac{q_f}{T_f} < 0 \rightarrow \text{Nessa etapa ocorre diminuição de entropia.}$$

Etapa 4: processo adiabático reversível. A representação matemática dessa etapa é descrita a seguir:

$$s_1 - s_4 = \int_4^1 \frac{\delta q}{T} = 0 \rightarrow s_1 = s_4 \rightarrow \text{Portanto, tem-se novamente um processo isentrópico.}$$

Em um diagrama T-s, a área abaixo da curva representa a quantidade de calor transferida no processo. A eficiência de uma máquina térmica ( $\eta$ ) pode ser estimada pelas equações a seguir:

$$\eta = \frac{|w|}{|q_q|} = \frac{|q_q| - |q_f|}{|q_q|} = \frac{\text{Área } \overline{12341}}{\text{Área } \overline{12ba1}} \quad (5.23)$$

Ou ainda:

$$\eta = 1 - \frac{|q_f|}{|q_q|} = 1 - \frac{T_f (s_3 - s_4)}{T_q (s_2 - s_1)} \quad (5.24)$$

Como  $s_1 = s_4$  e  $s_2 = s_3$ :

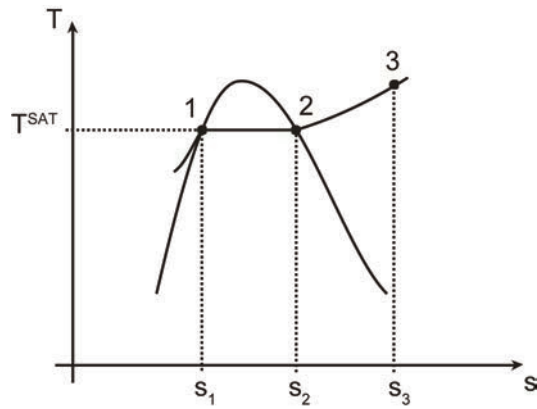
$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad (5.25)$$

Para calcular o rendimento de um refrigerador ( $\beta$ ), basta inverter o ciclo anterior. Assim, tem-se:

$$\beta = \frac{T_f}{T_q - T_f} \quad (5.26)$$

#### 5.4.2 Mudança de estado na saturação

No diagrama T-s, também é possível observar as mudanças de estado que ocorrem durante um processo, como pode ser visto na Figura 5.9.



**Figura 5.9** Mudança de estado em um diagrama T-s.

As etapas visualizadas no diagrama da Figura 5.9 são descritas a seguir:

1-2 → Nessa etapa, ocorre a vaporização isotérmica e isobárica reversível, que matematicamente é representada por:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T^{SAT}} \int_1^2 \delta q = \frac{{}_1q_2}{T^{SAT}}$$

Portanto:

$$\frac{{}_1q_2}{T^{SAT}} = s_v - s_l \quad (5.27)$$

Como a pressão é constante nessa etapa, tem-se:

$${}_1q_2 = h_2 - h_1 = h_v - h_l \quad (5.28)$$

Substituindo a Equação 5.28 na Equação 5.27, resulta:

$$s_v - s_l = \frac{h_v - h_l}{T^{SAT}} \quad (5.29)$$

2-3 → Nessa etapa, ocorre o aquecimento isobárico reversível do vapor, que matematicamente fica:

$$s_3 - s_2 = \int_2^3 \frac{\delta q}{T} \quad (5.30)$$

cuja integração implica o conhecimento da função  $\frac{\delta q}{T}$ .

Para processos reversíveis, pode-se escrever:

$${}_2q_3 = \int_2^3 T ds = \overline{\text{área } 23S_3S_2} \quad (5.31)$$

Atenção: isso não é verdade para processos irreversíveis!

**Exemplo 5.1:** uma máquina térmica funcionando segundo o ciclo de Carnot recebe 130 kcal de um reservatório em 500 °C e rejeita calor em 27 °C.

- Mostrar o ciclo em um diagrama T-s considerando o fluido de trabalho como sistema;
- Calcular a eficiência térmica do ciclo e o trabalho;
- Calcular a variação de entropia nos reservatórios de alta e de baixa temperatura.

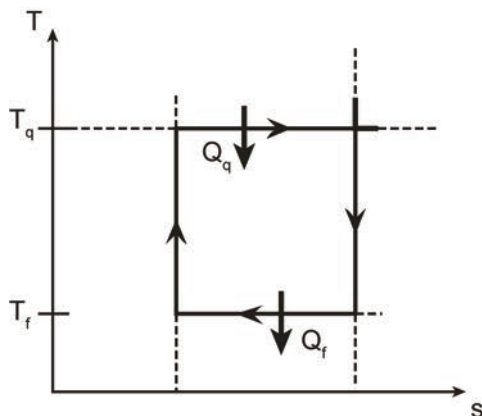
**Solução:**

Dados:

$$T_q = 500 + 273 = 773 \text{ K}, Q_q = 130 \text{ kcal}$$

$$T_f = 27 + 273 = 300 \text{ K}, Q_f = ?$$

- O diagrama T-s do exemplo 5.1 está esquematizado na Figura 5.10:



**Figura 5.10** Diagrama T-s – ciclo de Carnot.

$$\text{b) } \eta = \frac{|W|}{|Q_q|} = 1 - \frac{T_f}{T_q} = 1 - \frac{300 \text{ K}}{773 \text{ K}} = 0,612$$

$$W = \eta |Q_q| = (0,612)(130 \text{ kcal}) = 79,55 \text{ kcal}$$

$$c) \Delta S_{res}^f = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_q - W}{T_f} = \frac{(130 - 79,55) \text{ kcal}}{300 \text{ K}} = 0,168 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{res}^q = \int \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q_q}{T_q} = -\frac{130 \text{ kcal}}{773 \text{ K}} = -0,168 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

**Exemplo 5.2:** considere uma máquina térmica que opera em um ciclo de Carnot usando vapor de água como fluido de trabalho e com eficiência térmica de 20%. Transfere-se calor para o fluido em 200 °C e, durante esse processo, o fluido passa de líquido saturado para vapor saturado seco:

- mostre esse ciclo em um diagrama T-s que inclui as linhas de líquido saturado e de vapor saturado;
- calcule o título no início e no fim do processo de rejeição de calor;
- calcule o trabalho por kg de vapor.

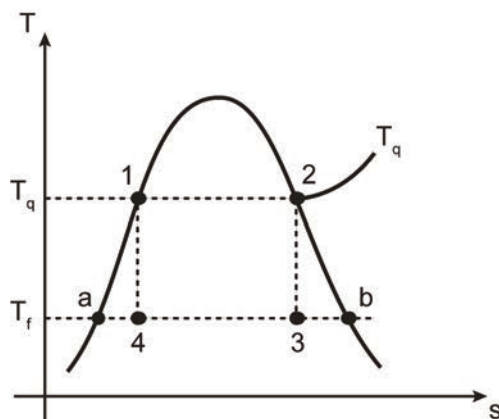
**Solução:**

Dados:  $T_q = 200 \text{ °C} = 473 \text{ K}$

$$\eta = 20\%$$

$$T_f = ?$$

- A Figura 5.11 mostra o diagrama T-s, que inclui as linhas de líquido saturado (a-1) e de vapor saturado (2-b):



**Figura 5.11** Diagrama T-s.

$$\text{b) } \eta = 1 - \frac{T_f}{T_q} \rightarrow T_f = (1 - \eta)T_q$$

$$T_f = (1 - 0,20)473 \text{ K} = 378,4 \text{ K}$$

$$T_f = 378,4 \text{ K}$$

Da tabela de vapor:

$$T_q = 473 \text{ K}$$

$$s_{f_1} = 0,5562 \text{ kcal/kg K}$$

$$s_{v_2} = 1,5358 \text{ kcal/kg K}$$

$$T_f = 378,4 \text{ K}$$

$$s_{f_a} = 0,3255 \text{ kcal/kg K}$$

$$s_{v_b} = 1,7419 \text{ kcal/kg K}$$

$$s_1 = s_4$$

$$s_2 = s_3$$

$$s_1 = xs_b + (1 - x)s_a$$

$$s_1 = xs_b + s_a - xs_a$$

$$x = \frac{s_1 - s_a}{s_b - s_a} \rightarrow x = \frac{(0,5562 - 0,3255) \text{ kcal/kg K}}{(1,7419 - 0,3255) \text{ kcal/kg K}} = 0,163$$

$$x_3 = 0,163 \text{ a } T_f$$

$$s_3 = s_2 = xs_b + (1 - x)s_a$$



$$x = \frac{s_2 - s_a}{s_b - s_a} \rightarrow x = \frac{(1,5358 - 0,3255) \text{ kcal/kg K}}{(1,7419 - 0,3255) \text{ kcal/kg K}} = 0,854$$

$$x_4 = 0,854 \text{ a } T_f$$

$$\text{c) } \eta = \frac{W}{q_q} \rightarrow w = \eta q_q$$

$$q_q = T_{sat} (s_v - s_l)$$

$$q_q = 473 \text{ K} (1,5358 - 0,5562) \text{ kcal/kg}$$

$$q_q = 463,35 \text{ kcal/kg}$$

$$w = 0,2 \cdot 463,35 \text{ kcal/kg} = 92 \text{ kcal/kg}$$

### 5.4.3 Gases ideais e a segunda lei

Em várias situações, precisamos calcular a mudança de entropia de gases ideais. Vamos estender as deduções feitas para um gás ideal, incluindo agora a  $\Delta S$  nos cálculos.

Para  $n$  moles, desprezando a variação de energia potencial ( $\Delta E_p$ ) e de energia cinética ( $\Delta E_c$ ), tem-se:

$$pv = nRT \quad \Delta U = nc_v \Delta T \quad (5.32)$$

$$c_p = c_v + R \xrightarrow{\text{para } c_p \text{ cte}} \Delta H = nc_p \Delta T \quad (5.33)$$

e da segunda lei, tem-se:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (5.34)$$

em que  $Q_{rev}$  é a troca de calor quando as mudanças de energia mecânica do sistema foram realizadas de forma reversível.

É importante ressaltar que aqui trataremos sempre de  $Q_{rev}$  e  $W_{rev}$ .

A seguir serão descritos os processos em sistemas fechados considerando gás ideal.

#### 5.4.3.1 Processo em volume constante

Sabe-se que, pela Primeira Lei da Termodinâmica, para um processo a  $v$  constante, tem-se:

$$W_{rev} = 0.$$

então,

$$Q = \Delta U = nc_v \Delta T.$$

Assim:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ou ainda:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_v \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{e} \quad w_{rev} = 0 \quad (5.35)$$

#### 5.4.3.2 Processo em pressão constante

Para o processo reversível em pressão constante ( $p = cte$ ), vimos que:

$$W_{rev} = \int p dV = p \Delta V = nR \Delta T \quad (5.36)$$

Pela Primeira Lei da Termodinâmica, sabe-se que:

$$Q_{rev} = \Delta U + W_{rev} = nc_v \Delta T + nR \Delta T$$

$$Q_{rev} = n \Delta T (c_v + R)$$

$$Q_{rev} = nc_p \Delta T$$

Então:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.37)$$

Portanto:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.38)$$

$$W_{rev} = nR(T_2 - T_1) \quad (5.39)$$

#### 5.4.3.3 Processo em temperatura constante

Para um processo em que a temperatura é constante, sabe-se que  $\Delta U = 0$ , e, pela primeira lei, temos:

$$Q_{rev} = W_{rev} = \int p dV$$

Na forma diferencial, podemos escrever:

$$\delta Q_{rev} = p dV = \frac{nRT}{V} dV$$

Portanto, a mudança de entropia pode ser equacionada pela seguinte expressão:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{nRT}{vT} dv = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.40)$$

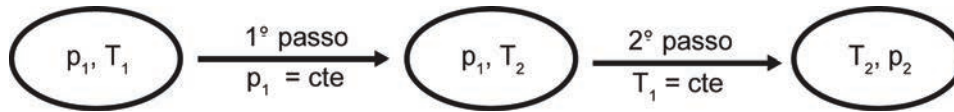
Assim:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.41)$$

$$W_{rev} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.42)$$

#### 5.4.3.4 Processos genéricos de $(p_1, v_1, T_1)$ a $(p_2, v_2, T_2)$

Nos processos genéricos, para mudar de  $(p_1, T_1)$  para  $(p_2, T_2)$ , considera-se o processo em duas etapas, como mostra o esquema da Figura 5.12:



**Figura 5.12** Esquema do processo que ocorre em dois passos.

O processo apresentado na Figura 5.12 pode ser equacionado assim:

- 1º passo

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- 2º passo

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Portanto, a equação matemática representando todo o processo fica:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.43)$$

A Equação 5.43 também pode ser reescrita por unidade de moles:

$$\frac{\Delta s}{R} = \frac{c_p}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.44)$$

De forma semelhante, para irmos de  $(v_1, T_1)$  para  $(v_2, T_2)$  por um processo em dois passos, temos:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (5.45)$$

A Equação 5.45 também pode ser reescrita por unidade de moles:

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{c_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (5.46)$$

Finalmente, para ir de  $(p_1, v_1)$  a  $(p_2, v_2)$  por um processo de dois passos, temos:

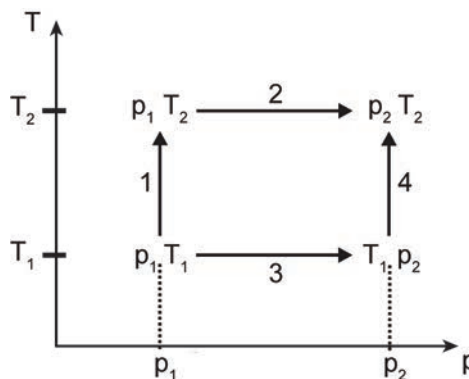
$$\Delta S = nc_v \ln \frac{p_2}{p_1} + nc_p \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (5.47)$$

Essas equações mostram que, se o estado inicial, o final e o  $c_p$  são conhecidos, é possível calcular  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para qualquer mudança – qualquer que seja o caminho – ocorrida em um gás ideal.

Portanto,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são funções de estado – dependem apenas do estado inicial e final, não importando o caminho seguido por eles –, uma vez que não incluem  $Q$  ou  $W$  em suas fórmulas.

#### 5.4.3.5 Trabalho reversível

O trabalho reversível de um processo que vai de  $(p_1, T_1)$  para  $(p_2, T_2)$  pode ser realizado por vários caminhos. A Figura 5.13 representa esses caminhos:



**Figura 5.13** Caminhos de um processo que vai de  $(p_1, T_1)$  para  $(p_2, T_2)$ , representados em um diagrama p-T.

Pela equação do trabalho reversível em pressão constante,  $W_{rev} = nR(T_2 - T_1)$ , e pela equação do trabalho reversível em  $T$  constante,  $W_{rev} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$ , podemos escrever a equação do trabalho para o processo de 1-2, apresentado na Figura 5.13:

$${}_1W_2 = nR(T_2 - T_1) - nRT_2 \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.48)$$

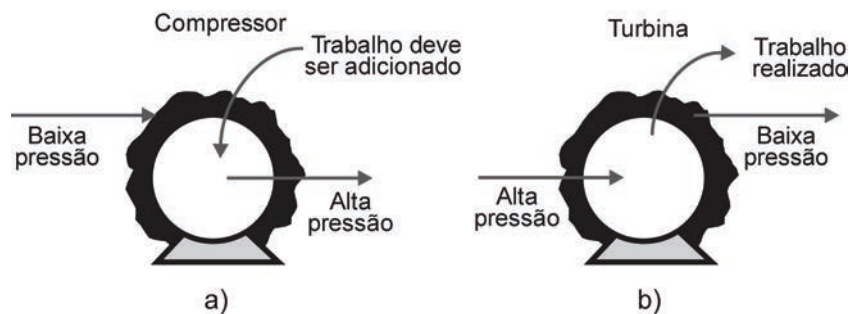
Para o processo 3-4, o equacionamento para o trabalho fica:

$${}_3W_4 = -nRT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + nR(T_2 - T_1) \quad (5.49)$$

As equações 5.48 e 5.49 mostram que o trabalho ( $W$ ) envolvido é diferente para os diferentes caminhos. Portanto, o trabalho, reversível ou não, depende do caminho escolhido. E, analogamente, o calor ( $Q$ ) também depende do caminho percorrido. Entretanto, a variação de entropia,  $\frac{Q_{rev}}{T}$  ou  $\int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ , não depende do caminho escolhido. Essa constatação pode ser verificada pelas equações 5.43, 5.45 e 5.46.

#### 5.4.3.6 Processo reversível adiabático

No processo reversível adiabático, tanto o calor ( $Q$ ) quanto a variação de entropia ( $\Delta S$ ) são iguais a zero. Essa é a representação da máquina ideal. Por exemplo: vamos considerar um compressor ou uma turbina, esquematizado na Figura 5.14 a) e b), respectivamente:



**Figura 5.14** a) Esquema de um compressor; b) Esquema de uma turbina.

Sem atrito e sem trocar calor com as vizinhanças, o compressor e a turbina podem ter seu desempenho revertido, um para o outro. Vamos ver agora o que acontece com o fluido que atravessa essa máquina reversível. Para cada mol escoando, tem-se:

- pela primeira lei (adiabática):  $q_{real} = 0$ ;

- para sistemas com escoamento:

$$-w = \Delta h + \Delta e_p + \Delta e_c;$$

- pela segunda lei (adiabático reversível):

$$\Delta S_{\text{fluido}} = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

- e, considerando as equações para o gás ideal, para  $\Delta u$ ,  $\Delta h$  e  $c_p$ , independente de  $p$  e  $v$  (adiabático reversível):

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

Essas máquinas são consideradas ideais porque demandam menos trabalho para comprimir ou produzem mais trabalho, quando funcionam como turbina, do que as máquinas reais que sofrem atrito.

Para um processo adiabático, porém irreversível – com calor gerado por atrito e incorporado ao fluido –, temos:

$$\Delta S_{\text{fluido}} > 0 \tag{5.50}$$

Para um processo reversível não adiabático – calor cedido para ou recebido do fluido que atravessa a máquina:

$\Delta S_{\text{fluido}}$  pode ser maior, menor ou igual a zero.

**Exemplo 5.3:** metano gasoso a 550 K e 5 bar sofre uma expansão reversível adiabática até 1 bar. Considerando gás ideal, qual a temperatura final?

$$c_p = 46,09 \text{ J/mol K}$$

**Solução:**

Para esse processo,  $\Delta s = 0$ :

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$46,09 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln \frac{T_2}{550 \text{ K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln \left( \frac{1 \text{ bar}}{5 \text{ bar}} \right)$$

$$\ln \frac{T_2}{550 \text{ K}} = -0,2902$$

$$\frac{T_2}{550 \text{ K}} = e^{(-0,2902)}$$

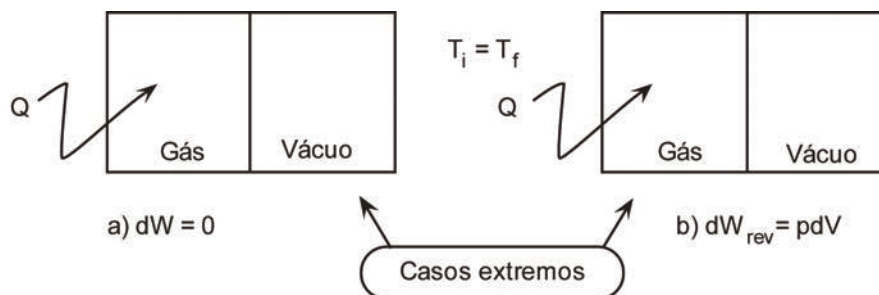
$$T_2 = 550 \text{ K} \cdot 0,748$$

$$T_2 = 411,5 \text{ K}$$

## 5.5 Trabalho perdido

O significado da variação de entropia para um processo irreversível pode ser ampliado com a introdução do conceito de trabalho perdido,  $W_{\text{perd}}$

Considere os sistemas a) e b), apresentados na Figura 5.15, sofrendo dois processos diferentes, nos quais se admite que haja transferência de calor, da vizinhança para o sistema, e que a temperatura final seja igual à inicial. São processos limites: em a) não há aumento de entropia e em b) esse aumento é máximo.



**Figura 5.15** Sistemas diferentes de trabalho: a) Trabalho igual a zero; b) Trabalho reversível igual a  $pdV$ .



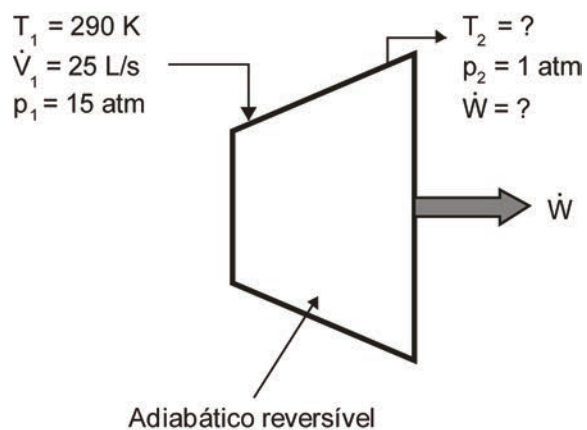
**Exemplo 5.4:** uma corrente de ar de 25 L/s sob pressão de 15 atm e temperatura de 290 K é lançada na atmosfera como descarte. Seria possível instalar uma turbina (veja Figura 5.16) com gerador elétrico para recuperar uma parte de toda essa energia disponível que é atualmente desperdiçada? Em caso positivo, calcule a potência gerada por uma turbina adiabática ideal e quanto dinheiro se irá recuperar em 30 dias, considerando o custo da energia elétrica em R\$ 0,20/kWh.

**Solução:**

Dados:  $\gamma = 1,4$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$c_p = 29,10 \frac{J}{mol K}$$



**Figura 5.16** Esquema de uma turbina.

**Solução:**

Primeiramente, calcula-se a vazão molar:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,52 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot 0,025 \text{ m}^3/\text{s}}{8,314 \text{ J/mol K} \cdot 290 \text{ K}} = 15,8 \text{ mol/s}$$

$$-w_{rev} = \Delta h + \Delta e_p + \Delta e_c$$

$$-w_{rev} = \Delta h$$

$$W_{rev} = -n\Delta H = -nc_p\Delta T$$

$$\therefore W_{rev} = -nc_p(T_2 - T_1)$$

Calcular  $T_2$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 290 \text{ K} \left( \frac{1 \text{ atm}}{15 \text{ atm}} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 133,774 \text{ K}$$

$$\therefore W_{rev} = -15,8 \frac{\text{moles}}{\text{s}} \cdot 29,10 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} (133,774 - 290) \text{ K}$$

$$W_{rev} = 71645 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 71645 \text{ W}$$

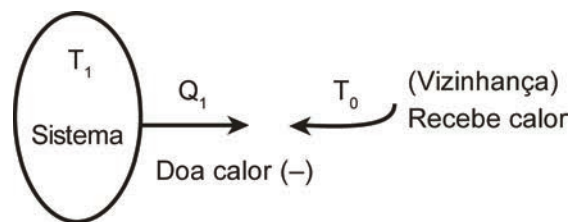
Dinheiro recuperado:

$$71645 \frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot \frac{3600 \cdot 24 \cdot 30 \text{ s}}{\text{mês}} \cdot \frac{0,2778 \text{ kWh}}{10^6 \text{ J}} \cdot \frac{\text{R\$ } 0,2}{\text{kWh}} = \text{R\$ } 10.317,70 / \text{mês}$$

## 5.6 Princípios de aumento de entropia

Analisamos agora a variação total na entropia de um sistema e de sua vizinhança quando o sistema sofre uma mudança de estado. Essa análise conduz ao princípio de aumento de entropia do universo.

A Figura 5.17 mostra o esquema de um processo irreversível:



Processo real (irreversível)

**Figura 5.17** Processo irreversível.

Quando uma quantidade de calor  $Q_1$  é transferida de um sistema na temperatura  $T_1$  para as vizinhanças na temperatura  $T_0$ , mais baixa ( $T_0 < T_1$ ), a variação total de entropia é:

$$\Delta S_T = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$$

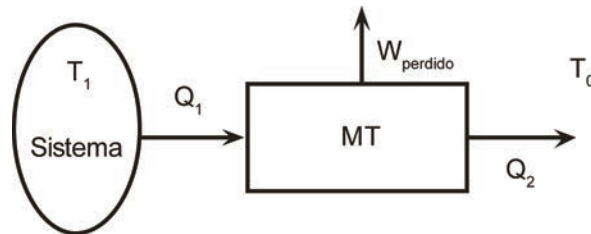
$$\Delta S_T = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_1}{T_0}$$

$$\Delta S_T = Q_1 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta S_T = Q_1 \left( \frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right) \quad (5.51)$$

Como  $T_1 > T_0$ , então,  $\Delta S_T \geq 0$  sempre.

Pensando em termos de uma máquina reversível: suponhamos que o calor  $Q_1$  seja transferido para uma máquina térmica (MT) reversível, que o absorva na temperatura  $T_1$ , convertendo-o parcialmente em  $W$  e rejeitando o restante na temperatura  $T_0$ , como mostra a Figura 5.18:



**Figura 5.18** Esquema de uma máquina térmica reversível.

Para essa máquina, temos as seguintes equações:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

$$W = Q_1 \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

$$W_{perdido} = Q_1 \left( \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right) \quad (5.52)$$

Então, a quantidade de trabalho que poderia ter sido obtida, mas que foi perdida em virtude da natureza irreversível do processo real, é dada pela Equação 5.52.

Nos processos reais, o trabalho efetuado está necessariamente entre esses dois casos extremos, e, portanto:

$$\delta W = pdV - \delta W_{perdido} \quad (5.53)$$

em que  $\delta W_{perdido}$  representa o grau de irreversibilidade no processo.

No entanto, temos:

$$\delta Q = dU + \delta W \rightarrow \text{caso geral de qualquer processo em sistemas fechados}$$

$$\delta Q_{rev} = dU + \delta W_{rev} \rightarrow \text{processos reversíveis}$$

Mas:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q_{rev} = TdS \\ \delta W_{rev} = pdV \end{array} \right\} dU = TdS - pdV$$

E assim:

$$\delta Q = (TdS - pdV) + (pdV - \delta W_{perdido}) \quad (5.54)$$

Portanto:

$$dS = \frac{\delta Q + \delta W_{perdido}}{T} \quad (5.55)$$

A Equação 5.55 é a expressão geral da segunda lei para sistemas fechados.

A variação de entropia de um sistema constitui-se, então, de duas parcelas: a variação devido à transferência de calor e a variação devido à irreversibilidade interna do sistema.

Voltando à Equação 5.51, temos:

$$\Delta S_T = Q_1 \left( \frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right) \quad (5.56)$$

$$\Delta S_T = \frac{W_{perdido}}{T_0} \quad (5.57)$$

Portanto:

$$W_{perdido} = T_0 \Delta S_T \quad (5.58)$$

em que  $T_0$  é a temperatura absoluta da vizinhança.

**Exemplo:** Em uma usina termoelétrica, a temperatura mais baixa em que o calor pode ser rejeitado é a temperatura da água de arrefecimento, que geralmente é a temperatura atmosférica.

Portanto,  $dS \geq 0$  sempre. Essa inequação expressa o princípio do aumento de entropia do universo que pode ser considerado como um enunciado geral quantitativo da Segunda Lei da Termodinâmica. Ele estabelece a única direção em que um processo pode ocorrer na natureza.

Se  $\Delta S_T \geq 0$ , então o  $W_{perdido} \geq 0$ . Assim, se o processo for completamente reversível, valerá a igualdade  $W_{perdido} = 0$ . Se for irreversível, valerá  $W_{perdido} > 0$ .

## 5.7 Considerações finais

A entropia é a grandeza física utilizada para enunciar a Segunda Lei da Termodinâmica quantitativamente. Ela mede a desordem microscópica de um sistema. A entropia é uma propriedade extensiva que pode ser transferida através das fronteiras de sistemas. A transferência de entropia acompanha tanto a transferência de calor quanto o fluxo de massa.

Ao contrário da massa e da energia, a entropia não é conservada, mas gerada no interior de sistemas quando irreversibilidades internas estão presentes. A geração de entropia é nula em todos os processos reversíveis, e todos os processos irreversíveis (reais) apresentam geração de entropia positiva.

As relações entre a entropia e as outras propriedades termodinâmicas são derivadas a partir de processos reversíveis. As variações de entropia podem ser obtidas a partir dos valores encontrados nas tabelas de propriedades termodinâmicas, que permitem calcular as variações de entropia de sólidos, líquidos e gases perfeitos.

A maioria dos dispositivos com escoamento em regime permanente opera sob condições adiabáticas, e o processo considerado ideal para esses dispositivos é o processo isentrópico.

## 5.8 Estudos complementares

ÇENGEL, Y. A. *Termodinâmica*. São Paulo: McGraw Hill, 2006.

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.



# **UNIDADE 6**

Termodinâmica dos processos  
de escoamento





## 6.1 Primeiras palavras

A maioria dos equipamentos usados nas indústrias químicas, de petróleo e agroindustriais é projetada prevendo a movimentação de fluidos, e uma compreensão do escoamento de fluidos é essencial para os engenheiros e tecnólogos que trabalham com esses equipamentos. A mecânica dos fluidos é a área de estudo do escoamento e engloba não somente os balanços da Termodinâmica, mas também o princípio do momento linear – Segunda Lei de Newton. Isso faz da mecânica dos fluidos um campo mais amplo de estudos. No entanto, os problemas cujas soluções dependem somente da conservação da massa e das leis da Termodinâmica são normalmente deixados de lado no estudo da mecânica dos fluidos e são tratados na área da Termodinâmica. Dessa forma, a mecânica lida com ampla variedade de problemas que requerem a utilização do princípio do momento. Essa divisão é arbitrária, porém ela é tradicional e conveniente.

A aplicação prática da Termodinâmica em processos com escoamento é normalmente referente a quantidades finitas do fluido que passam por mudanças de estado também finitas. É com essa visão que vamos tratar esta unidade.

## 6.2 Problematizando o tema

A Segunda Lei da Termodinâmica foi aplicada até aqui para um sistema fechado. Agora vamos aplicá-la para um volume de controle, ou seja, em processos de escoamento, em sistemas abertos. Por exemplo: considere o escoamento de um gás através de uma tubulação. Se os estados e as propriedades termodinâmicas do gás na entrada e na saída da tubulação forem conhecidos, a utilização da primeira lei estabelecerá a magnitude da troca de energia com as vizinhanças da tubulação. O mecanismo do processo, os detalhes do escoamento e a trajetória entre os estados efetivamente percorrida pelo fluido entre a entrada e a saída não são pertinentes para esse cálculo. No entanto, se tivermos somente o conhecimento incompleto dos estados inicial ou final do gás, então, serão necessárias informações mais detalhadas sobre o processo antes que algum cálculo seja efetuado. Por exemplo: a pressão na saída do gás pode não estar especificada. Nesse caso, devemos utilizar o princípio do momento da mecânica dos fluidos, e isso requer uma expressão empírica ou teórica para a tensão na parede interna da tubulação. As equações fundamentais da Termodinâmica comumente usadas em processos com escoamento serão apresentadas a seguir e posteriormente serão utilizadas em processos específicos, que serão também apresentados nesta unidade.

## 6.3 Equações fundamentais

Para facilitar a aplicação dos princípios da Termodinâmica em processos de escoamento, vamos considerar o escoamento unidirecional em qualquer seção reta do duto em que as propriedades termodinâmicas, cinéticas e dinâmicas são conhecidas ou estimadas, na entrada e na saída do equipamento em questão. Admitiremos também que não há variação dessas propriedades ao longo de qualquer reta perpendicular à direção do escoamento, na seção reta. Dessa forma, as propriedades conhecidas ou estimadas na seção reta têm valores que representam médias apropriadas sobre toda a seção.

### 6.3.1 Conservação de massa

A equação de continuidade expressa a lei da conservação de massa para fluidos em processo de escoamento e é escrita de modo que seja possível aplicá-la a um volume de controle. O volume de controle é, em geral, arbitrário, e se localiza dentro de uma superfície de controle que é permeável à passagem de matéria. É comum situar a superfície de controle perpendicularmente à direção do escoamento. As entradas e saídas são quase sempre fixas no espaço, de forma que a superfície de controle se encontra em repouso em todos os pontos em que ocorre transferência de fluido. Assim, o volume de controle está fixo nas suas entradas e saídas e não tem um movimento líquido de deslocamento.

A equação de continuidade para os processos de escoamento, que já foi relatada na Unidade 2, pode ser escrita como na Equação 6.1:

$$\frac{dm}{dt} + \Delta(\rho v A)_c = 0 \quad (6.1)$$

em que o símbolo  $\Delta$  indica a diferença entre as correntes de saída e de entrada,  $dm/dt$  é a taxa de variação com o tempo da massa total no volume de controle,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $v$  é a velocidade,  $A$  é a área da seção reta do duto de escoamento e  $\Delta(\rho v A)_c$  se aplica a todas as correntes.

### 6.3.2 Conservação de energia

A relação de conservação de energia, também já mencionada na Unidade 2, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d(mu)}{dt} + \Delta \left[ \left( h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c} \right) \dot{m} \right] = \dot{Q} - \dot{W} \quad (6.2)$$

Multiplicando a Equação 6.2 por  $dt$ , chega-se a:

$$d(mu) + \Delta \left[ \left( h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c} \right) dm \right] = \delta Q - \delta W \quad (6.3)$$

Nos processos estáticos, não existem correntes de fluido, e o segundo termo da Equação 6.3 é nulo. Assim:

$$mdu = \delta Q - \delta W \quad (6.4)$$

em que a massa  $m$  é a massa constante do sistema, e  $u$  é a energia interna por unidade de massa.

Em um processo de escoamento permanente, a energia interna total do volume de controle,  $mu$ , é constante e, portanto,  $d(mu)$  é zero. Além disso,  $\delta W = \delta W_e$ , pois a superfície de controle está fixa em todo o espaço. Então, a Equação 6.3 fica:

$$\Delta \left[ \left( h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c} \right) dm \right]_c = \delta Q - \delta W_e \quad (6.5)$$

e a Equação 6.2 pode ser escrita na forma:

$$\Delta \left[ \left( h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c} \right) \dot{m} \right] = \dot{Q} - \dot{W}_e \quad (6.6)$$

Essas equações são muito utilizadas, uma vez que os estados de escoamento em regime permanente são situações normais na indústria. Quando, no volume de controle, há apenas uma entrada e uma saída, a vazão mássica  $\dot{m}$  deve ser a mesma nas duas correntes, de modo que se tem:

$$\Delta h + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \Delta z \left( \frac{g}{g_c} \right) = q - w_e \quad (6.7)$$

### 6.3.3 Balanço de entropia

A entropia é transportada através da superfície de controle de duas maneiras:

- a) Transporte através da transferência de calor. Se calor escoar à taxa  $\dot{Q}_j$  através de uma porção da superfície de controle a  $T_{sc,j}$ , a taxa de transporte de entropia resultante será  $\dot{Q}_j/T_{sc,j}$ . Então, a soma desses termos fornece a

taxa líquida do transporte de entropia para dentro do volume de controle por esse mecanismo:

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{sc,j}}$$

b) Transporte pelas correntes: cada corrente carrega consigo entropia, com uma taxa de transporte igual a  $s \dot{m}$ . A taxa líquida de transporte para dentro do volume de controle por meio desse mecanismo é então:

$$-\Delta(s \dot{m})$$

Consequentemente o termo de transporte da entropia é:

$$\dot{S}_T = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{sc,j}} - \Delta(s \dot{m})$$

sendo  $\dot{S}_T$  o termo correspondente ao transporte líquido de entropia.

O termo de acúmulo é a taxa de variação com o tempo da entropia total do fluido contido no interior do volume de controle  $d(ms)/dt$ . Dessa forma, o balanço de entropia pode ser escrito na forma:

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{sc,j}} - \Delta(S \dot{m}) + \dot{S}_G = \frac{d(ms)}{dt} \quad (6.8)$$

sendo  $\dot{S}_G$  a taxa de geração de entropia no volume de controle.

De acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, o termo de geração de entropia é zero para processos reversíveis, e positivo para processos irreversíveis. Consequentemente  $\dot{S}_G \geq 0$ . Um aumento de entropia reflete irreversibilidades no interior do volume de controle, isto é, irreversibilidades internas.

### 6.3.4 Bocais

Os bocais são dispositivos que provocam a troca entre a energia cinética e a energia interna de um fluido em consequência da modificação da seção reta oferecida ao escoamento. Seções convergentes e divergentes são utilizadas em turbinas, motores a jato, ejetores e difusores. Não é possível fazer uma análise termodinâmica entre o comprimento do bocal e a área da seção reta, pois esse

é um problema de mecânica dos fluidos. Na maioria das vezes, é possível conformar os bocais de modo a se ter um escoamento quase isentrópico.

### 6.3.5 Processos de estrangulamento

Quando um fluido escoar através de uma restrição, como um orifício, uma válvula parcialmente fechada ou um tampão poroso, sem qualquer variação apreciável na energia cinética, o resultado principal desse processo é uma queda de pressão no fluido. Tal processo de estrangulamento não produz trabalho no eixo e resulta em uma variação de elevação desprezível. Na ausência de transferência de calor, a Equação 6.7 reduz-se a:

$$\Delta h = 0$$

ou

$$h_2 = h_1$$

Consequentemente, o processo ocorre em entalpia constante.

Como a entalpia de um gás ideal depende apenas da temperatura, um processo de estrangulamento não modifica a temperatura de um gás ideal. Para a maioria dos gases reais em condições moderadas de temperatura e pressão, uma redução de pressão em entalpia constante resulta em uma diminuição na temperatura. Por exemplo: se o vapor-d'água a 1.000 kPa e 300 °C for estrangulado em 101,325 kPa (pressão atmosférica),

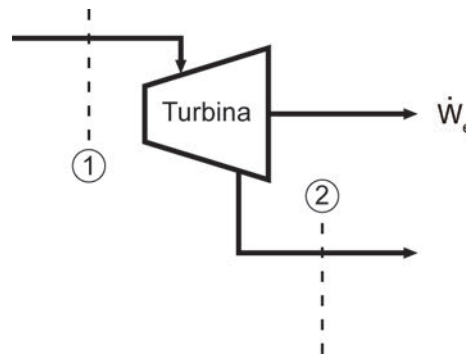
$$h_2 = h_1 = 3.052,1 \text{ kJ kg}^{-1}$$

A interpolação nas tabelas de vapor nessa entalpia e em uma pressão de 101,325 kPa indica uma temperatura a jusante de 288,88 °C. A temperatura diminui, mas o efeito é pequeno.

### 6.3.6 Turbinas (expansores)

Uma turbina (expansor) é constituída por um conjunto alternado de bocais e pás giratórias por meio do qual um vapor ou um gás escoar em um processo de expansão em estado estacionário, cujo efeito global é a conversão eficiente da energia interna de uma corrente de alta pressão em trabalho no eixo. Quando o vapor-d'água fornece a força motriz, como em uma usina termoelétrica, o equipamento é chamado de turbina. Quando um gás em alta pressão, como a amônia ou o

etileno em uma planta química ou petroquímica, é o fluido de trabalho, o equipamento é frequentemente chamado de expansor. O processo em ambos os casos é apresentado na Figura 6.1:



**Figura 6.1** Escoamento em estado estacionário através de uma turbina ou expansor.

As equações 6.6 e 6.7 são relações de energia apropriadas. Entretanto, o termo da variação da energia potencial pode ser omitido, porque há pequenas variações de elevação. Além disso, em qualquer turbina corretamente projetada, a transferência de calor é desprezível, e os tubos de entrada e de saída são dimensionados de modo a tornar as velocidades aproximadamente iguais. Conseqüentemente, as equações 6.6 e 6.7 reduzem-se a:

$$\dot{W}_e = \dot{m}\Delta h \quad (6.9)$$

e

$$w_e = \Delta h \quad (6.10)$$

Normalmente as condições na entrada  $T_1$  e  $p_1$  e a pressão na descarga  $p_2$  são conhecidas. Dessa forma, na Equação 6.10, somente  $h_1$  é conhecida, e  $h_2$  e  $w_e$  são incógnitas. A equação da energia, isoladamente, não permite a elaboração de qualquer cálculo. Entretanto, se o fluido no interior da turbina passar por um processo de expansão que é reversível e também adiabático, então o processo será isentrópico, e  $s_2 = s_1$ . Essa segunda equação permite determinar o estado final do fluido e, como consequência, o valor de  $h_2$ . Para esse caso particular, podemos avaliar  $w_e$  pela Equação 6.10, escrita na forma:

$$w_e (\text{isentrópico}) = (\Delta h)_s \quad (6.11)$$

O trabalho no eixo, dado pela Equação 6.11, é numericamente o máximo que pode ser obtido de uma turbina adiabática com condições de entrada especificadas juntamente com a pressão na descarga. As turbinas reais produzem menos trabalho, pois o processo de expansão real é irreversível. Consequentemente a eficiência da turbina pode ser definida como:

$$\eta \equiv \frac{w_e}{w_e(\text{isentrópico})} \quad (6.12)$$

em que  $w_e$  é o trabalho de eixo real. Pelas equações 6.10 e 6.11:

$$\eta \equiv \frac{\Delta h}{(\Delta h)_s} \quad (6.13)$$

Os valores de eficiência ( $\eta$ ) para turbinas ou expansores bem-projetados estão normalmente na faixa de 0,7 a 0,8.

### 6.3.7 Compressores

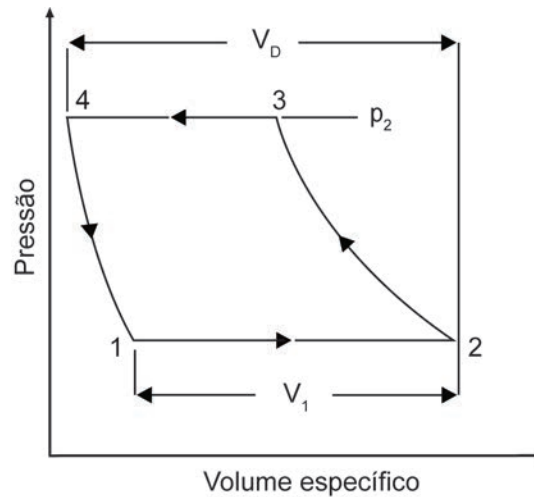
Os compressores, os sopradores, os ventiladores e as bombas de vácuo são largamente usados na indústria para o transporte de fluidos, para o estabelecimento de pressão apropriada à realização de reações, aos processos de separação e à operação dos instrumentos pneumáticos, para a transferência de energia mecânica a um fluido visando à agitação ou ao transporte de partículas sólidas etc.

O projeto desses equipamentos depende notavelmente da transferência de momento e inclui os efeitos das forças de atrito entre as superfícies sólidas e o fluido. Portanto, o estudo detalhado de compressores constitui uma área da mecânica dos fluidos e não da Termodinâmica. Os balanços de energia podem ser usados para descrever as exigências globais de energia nos equipamentos, e deles pode-se deduzir resultados quantitativos pertinentes à operação ótima, sem atrito (reversível).

Para ilustrar a operação de um compressor, é conveniente considerar um tipo alternativo, pois os processos do ciclo podem ser representados em um diagrama p-v (Figura 6.2). Durante um ciclo ocorrem os processos: a) com a válvula de admissão aberta e a de descarga fechada, admite-se gás sob baixa pressão no cilindro à medida que o pistão se desloca – a reta 1-2 na Figura 6.2 representa o caso ideal; b) com as válvulas fechadas, o pistão inverte o seu curso e comprime o gás até a pressão de descarga (linha 2-3) – na prática, o processo de compressão é mais adiabático do que isotérmico; c) com a válvula de descarga aberta e a de admissão fechada, o gás em alta pressão é descarregado (linha 3-4)



– no final do processo de descarga, o volume morto do cilindro ( $V_4$ ) ainda contém gás; d) à medida que o pistão retrocede, a pressão cai até que a válvula de admissão seja atingida e aberta, repetindo-se, então, o ciclo (linha 4-1).



**Figura 6.2** Ciclo de um compressor alternativo a um só estágio.

Do balanço de energia mecânica aplicado ao processo todo entre as linhas de admissão e de descarga, desprezando as modificações de energia potencial e cinética e o atrito, dá:

$$w_e = - \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (6.14)$$

em que  $v$  é o volume específico, e  $w_e$  é o trabalho por unidade de massa do gás comprimido. O trabalho também é a soma de parcelas  $\int p dv$  dos quatro processos 1-2, 2-3, 3-4 e 4-1 que aparecem na Figura 6.2. Portanto, o trabalho que aparece nessa figura é o correspondente a um ciclo.

A Equação 6.7 aplicada ao processo global é:

$$w_e = q - \Delta h = q - (h_2 - h_1) \quad (6.15)$$

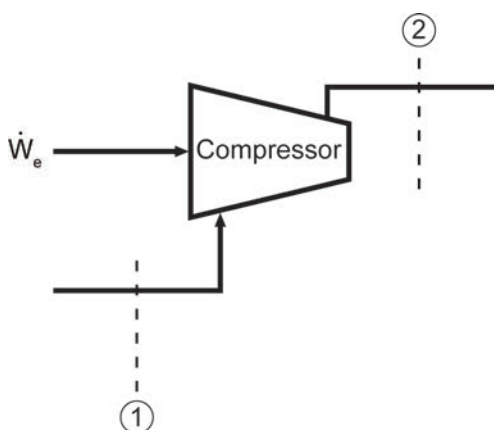
$w_e$ , de acordo com a Equação 6.14, é um valor ideal correspondente à operação reversível (sem atrito). A Equação 6.15 é aplicável também à operação irreversível. Uma vez que os compressores operam em condições mais próximas das adiabáticas do que das isotérmicas, o processo reversível será próximo de um processo a entropia constante. Se as propriedades termodinâmicas forem conhecidas, a Equação 6.15 será vantajosa, pois se reduz a:

$$w_e = -(h_2 - h_1)_{S \text{ constante}} \quad (6.16)$$

Quando o processo durante a etapa de compressão é conhecido no plano p-v, é conveniente usar a Equação 6.14.

A compressão de gases pode ser realizada em equipamentos com pás rotativas – parecidos com uma turbina operando no sentido oposto – ou em cilindros com pistões com movimentação alternativa. Os equipamentos rotativos são utilizados para altas vazões volumétricas, em que a pressão na descarga não é tão alta. Para altas pressões, são necessários compressores alternativos.

As equações da energia são independentes do tipo do equipamento. Na verdade, elas são iguais às equações para as turbinas ou expansores, porque aqui também as variações nas energias cinética e potencial são consideradas desprezíveis. Dessa forma, as equações 6.9 a 6.11 são utilizadas na compressão adiabática, processo apresentado pela Figura 6.3:



**Figura 6.3** Processo de compressão em estado estacionário.

Em um processo de compressão, o trabalho isentrópico, conforme fornecido pela Equação 6.11, é o trabalho de eixo mínimo necessário para compressão de um gás de um dado estado inicial até uma dada pressão de descarga. Assim, definimos uma eficiência do compressor como:

$$\eta \equiv \frac{w_e(\text{isentrópico})}{w_e}$$

ou

$$\eta \equiv \frac{(\Delta h)_e}{\Delta h} \quad (6.17)$$

As eficiências dos compressores estão normalmente na faixa de 0,7 a 0,8.

### 6.3.8 Ejetores

Os ejtores removem gases ou vapores de um espaço onde há vácuo e os comprimem para descarregá-los em uma pressão superior. Quando a mistura dos gases ou vapores com o fluido motriz é permitida, os ejtores normalmente apresentam custos fixos e de manutenção menores em comparação a outros tipos de bombas de vácuo. Como mostrado na Figura 6.4, um ejtor é constituído por um bocal convergente-divergente interno, através do qual o fluido motriz, usualmente vapor-d'água, é alimentado, e por um bocal externo maior, através do qual passam os gases e vapores extraídos e o fluido motriz. A quantidade de movimento do fluido em alta velocidade que deixa o bocal motriz é parcialmente transferida aos gases e aos vapores extraídos, e a velocidade da mistura é conseqüentemente menor do que a do fluido motriz ao deixar o bocal menor. Todavia, ela é superior à velocidade do som, e, assim, o bocal maior atua como um difusor convergente-divergente, no qual a pressão aumenta e a velocidade diminui, passando pela velocidade do som na garganta. As equações do escoamento nos bocais são aplicáveis aos ejtores. Em virtude de o processo de mistura ser complicado, o projeto dos ejtores é, em grande parte, empírico:

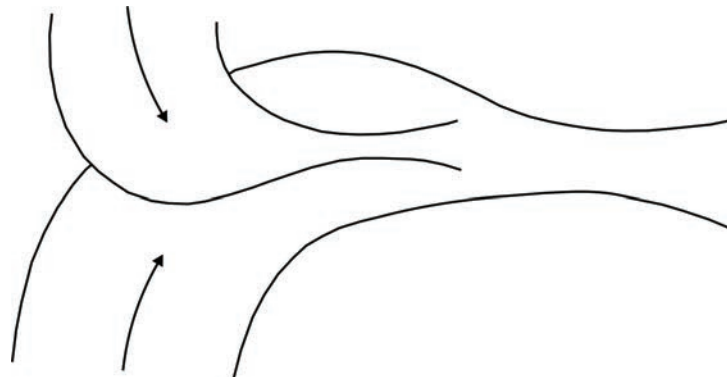


Figura 6.4 Ejtor de simples estágio.

## 6.4 Considerações finais

Os processos termodinâmicos que ocorrem em um volume de controle podem ser classificados em processos com escoamento em regime permanente e em regime transiente. A grande maioria das máquinas e sistemas térmicos

opera em um regime muito próximo ao permanente. Quando ocorre em regime permanente, as quantidades de massa e de energia dentro do volume de controle permanecem constantes.

Nesta unidade, a Segunda Lei da Termodinâmica foi adaptada para descrever processos que ocorrem, em regime permanente, em sistemas simples (como turbinas, bocais, compressores e bombas). A expressão geral do trabalho do eixo reversível de um processo simples foi desenvolvida a partir da segunda lei. Essa equação evidencia a importância do volume específico no trabalho de eixo necessário para realizar o processo. A equação do balanço global de energia, desenvolvida para um fluido incompressível, sem trabalho de eixo, é adequada para descrever o comportamento do escoamento de líquidos e de fases a baixa velocidade.

Os dispositivos e as máquinas reais operam de modo irreversível, o que leva à geração de entropia na operação desses equipamentos. A entropia total está sempre aumentando em operações reais.

Nesta unidade também foram definidos vários tipos de eficiência para avaliar o afastamento do processo ideal do real. As eficiências são definidas como uma razão entre os trabalhos.

## 6.5 Estudos complementares

ÇENGEL, Y. A. *Termodinâmica*. São Paulo: McGraw Hill, 2006.

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.



# **UNIDADE 7**

Ciclos termodinâmicos



## 7.1 Primeiras palavras

Duas áreas importantes de aplicação da Termodinâmica são a geração de potência e a refrigeração, ambas realizadas geralmente por sistemas que operam segundo um ciclo termodinâmico. Os ciclos termodinâmicos podem ser divididos em duas categorias gerais: os ciclos de potência e os ciclos de refrigeração.

Os dispositivos ou sistemas utilizados para produzir potência são geralmente chamados de motores ou máquinas, e os ciclos termodinâmicos nos quais eles operam são chamados de ciclos de potência. Os dispositivos ou sistemas utilizados para produzir um efeito de refrigeração são chamados de refrigeradores, condicionadores de ar ou bombas de calor, e os ciclos nos quais eles operam são chamados de ciclos de refrigeração.

Os ciclos termodinâmicos podem também ser categorizados como ciclos a gás e ciclos a vapor, dependendo da fase do fluido de trabalho. Nos ciclos a gás, o fluido de trabalho permanece na fase gasosa em todo o ciclo, enquanto nos ciclos a vapor, o fluido de trabalho existe na fase vapor durante uma parte do ciclo e na fase líquida durante outra parte.

Os ciclos termodinâmicos podem ser classificados ainda de outra forma: ciclos fechados e abertos. Nos ciclos fechados, o fluido de trabalho volta ao estado inicial no final do ciclo e circula novamente. Nos ciclos abertos, o fluido de trabalho é renovado ao final de cada ciclo, em vez de circular novamente. Nos motores dos automóveis, ocorre a exaustão e a substituição dos gases de combustão pela mistura de ar fresco e combustível ao final de cada ciclo.

As máquinas térmicas são caracterizadas como máquinas de combustão interna e externa, dependendo de como o calor é fornecido para o fluido de trabalho. Nas máquinas de combustão externa, como as usinas de potência a vapor, por exemplo, o calor é fornecido ao fluido de trabalho de uma fonte externa, como uma fornalha, um reator nuclear e até mesmo o sol. Nos motores de combustão interna, como os motores dos automóveis, isso é feito pela queima do combustível dentro das fronteiras do sistema. Nesta unidade, alguns ciclos de potência serão analisados.

## 7.2 Problematicando o tema

Antes do desenvolvimento de usinas geradoras nucleares, todas as parcelas importantes de energia mecânica usada pela humanidade eram provenientes do sol. Apesar de ainda não existirem métodos econômicos para conversão direta da radiação solar em trabalho em uma escala de grandes dimensões, pesquisas importantes estão sendo realizadas a fim de resolver essa dificuldade.



Em uma usina geradora convencional, a energia molecular do combustível é libertada por um processo de combustão. A função do dispositivo motriz é a de converter parte do calor de combustão em energia mecânica. Em uma usina nuclear, o processo de fissão liberta a energia do núcleo do átomo na forma de calor, e esse calor é parcialmente convertido em trabalho.

Em uma forma de máquina térmica, o fluido operante fica completamente confinado e sofre um processo cíclico, envolvendo vaporização e condensação. Há transferência de calor para o fluido de uma outra parte do aparelho através de uma parede real. Exemplo disso é uma usina de carvão, com o vapor de água servindo de fluido operante. Nesse caso, os gases de combustão estão separados do vapor pelas paredes dos tubos de fogo da caldeira. A máquina de combustão interna é outra forma de máquina térmica, caracterizada pela evolução direta de calor dentro do dispositivo de produção de trabalho. Como exemplos podem ser citados o motor Otto e a turbina de combustão a gás.

Analisando o ciclo Otto, pode-se concluir que ao aumentar a razão de compressão, aumenta-se o rendimento térmico do motor. Isso também é verdade para o motor real, embora os rendimentos do ciclo Otto sejam significativamente maiores do que os rendimentos reais.

Nesta unidade, vamos tratar os ciclos ideais de potência e de refrigeração, considerando vapores e gases ideais como sendo fluidos de trabalho. Além disso, comentaremos sobre os motivos que levam os ciclos reais a se desviarem dos ideais. No decorrer da unidade, serão feitas considerações acerca das modificações dos ciclos básicos que objetivam o aumento do rendimento do ciclo.

### **7.3 Introdução aos ciclos de potência**

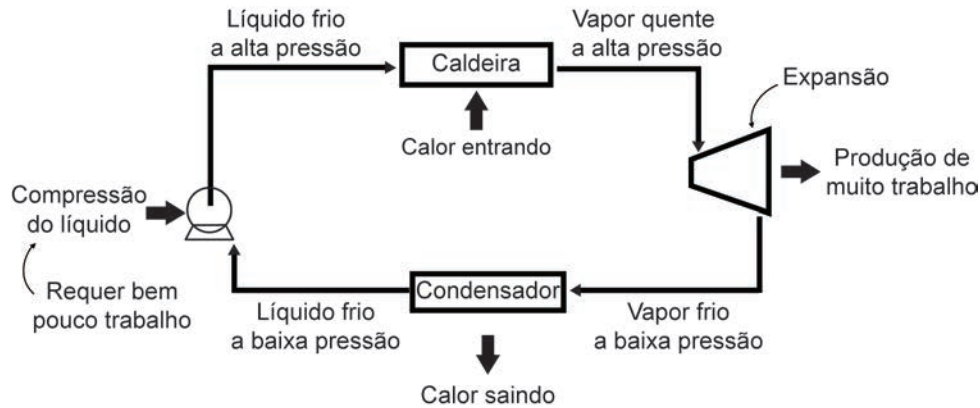
Consideramos, na Unidade 5, as máquinas térmicas cíclicas que utilizavam quatro processos distintos. Vimos também que é possível operar essas máquinas em regime permanente a partir de processos que envolvem escoamentos em dispositivos e, assim, produzir trabalho na forma de rotação de um eixo.

Existem três tipos de engenhos para transformar calor em trabalho:

- dispositivo ciclo fechado;
- dispositivo de um único passe, ciclo aberto;
- dispositivo a gás de um único passe, ciclo aberto.

Vamos destacar nesta unidade o dispositivo ciclo fechado. Essa classe de dispositivo, mostrado na Figura 7.1, faz um fluido circular, aquecendo-o e vaporizando-o em alta pressão, expandindo-o e, então, resfriando-o e condensando-o,

tudo feito de modo que possa gerar trabalho. Tais equipamentos necessitam tanto de caldeira como de resfriador-condensador:



**Figura 7.1** Dispositivo ciclo fechado.

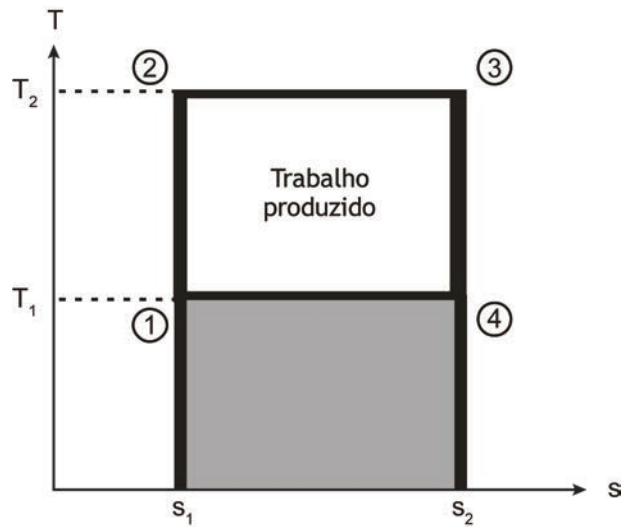
Vimos na Unidade 5 que o ciclo de Carnot é o mais eficiente modo de produzir trabalho a partir do fluxo de calor proveniente de uma fonte em alta temperatura  $T_q$  para uma temperatura baixa  $T_f$ . Em geral, a eficiência de produção de trabalho é definida como:

$$\eta = \frac{\text{trabalho realizado}}{\text{calor da fonte de alta temperatura}} = \frac{|w|}{|q_q|} = \frac{|q_q| - |q_f|}{|q_q|} \quad (7.1)$$

Para o ciclo de Carnot, a eficiência depende somente da temperatura da fonte de calor e da baixa temperatura do reservatório de calor, ou:

$$\eta = \frac{T_q - T_f}{T_q} \quad (7.2)$$

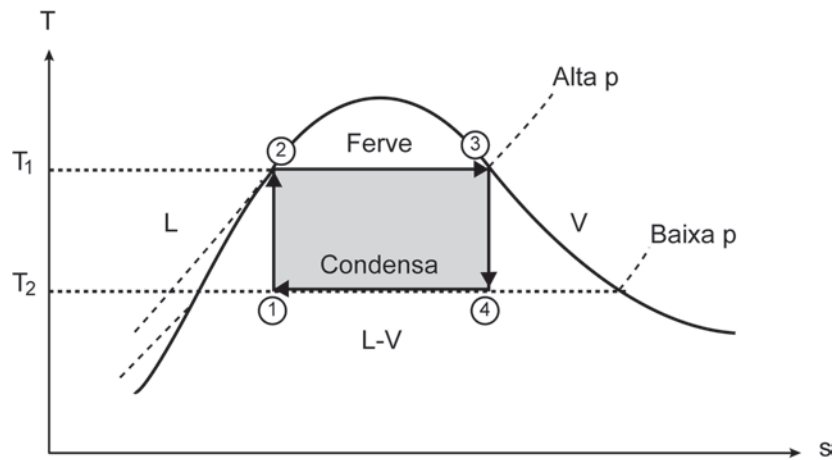
Esse ciclo é representado por um retângulo no diagrama T-s, como se vê na Figura 7.2:



**Figura 7.2** Diagrama T-s – ciclo de Carnot.

Na Figura 7.2, a área em cinza corresponde, em valor absoluto, ao fluxo de calor da fonte fria. Já a soma das áreas em branco e em cinza corresponde, em valor absoluto, ao fluxo de calor da fonte quente. A área branca delimitada pelos estados 1-4 representa o trabalho produzido pelo ciclo.

Na Figura 7.3, podemos verificar, no diagrama T-s, um ciclo de Carnot operando com um fluido real, por exemplo, a substância água nos estados líquido e vapor. Nesse ciclo, verifica-se que, nos passos de 2 para 3 e de 4 para 1, o processo absorve ou rejeita calor quando a temperatura é constante. Isso só pode ser realizado na região de duas fases:



**Figura 7.3** Diagrama T-s de um ciclo de Carnot.

O problema de operação do ciclo de Carnot é fazer uma turbina operar com uma mistura de líquido e vapor. Turbinas alimentadas por vapor saturado produzem uma corrente de saída com alta quantidade de líquido, o que provoca problemas significativos de erosão. Analogamente, bombas operando com uma

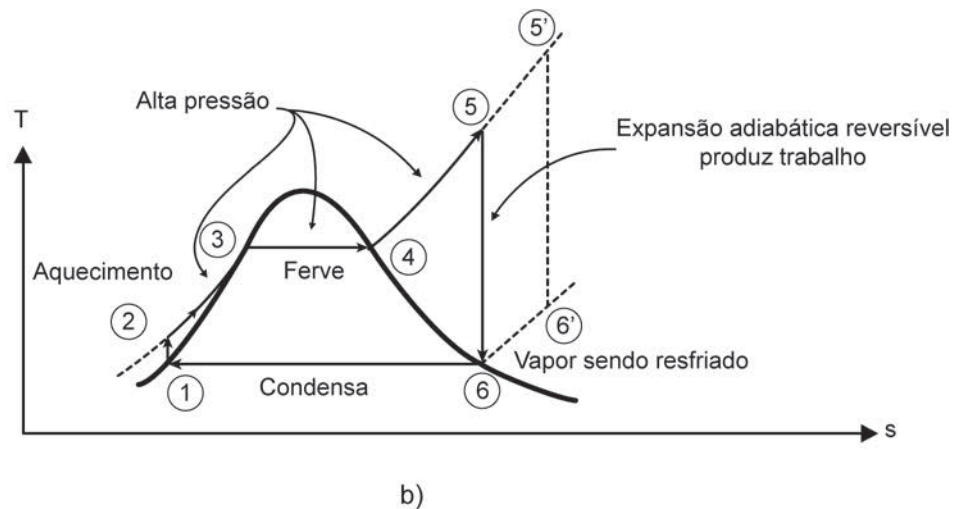
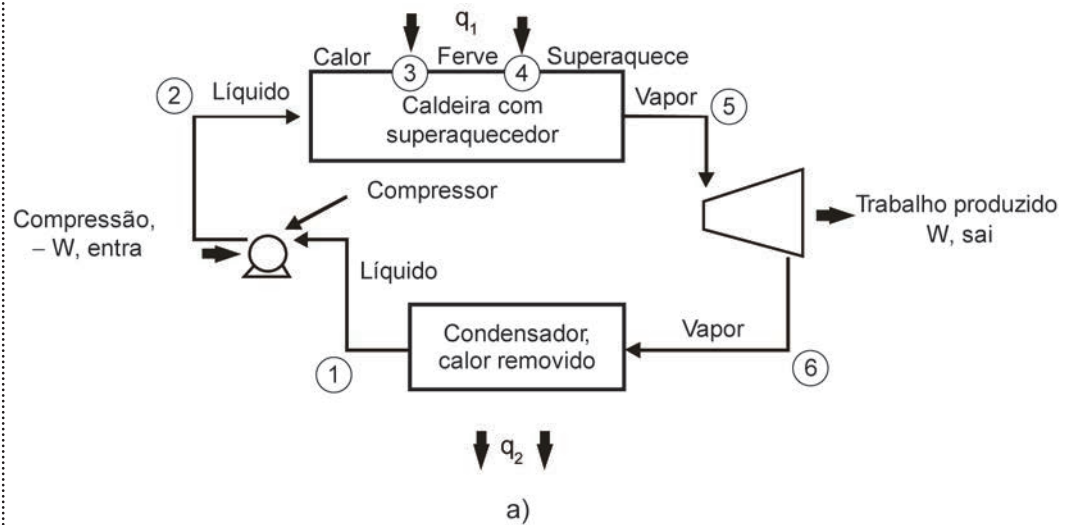
mistura de líquido e vapor na entrada, ponto 1, e líquido saturado na saída, ponto 2, apresentam problemas.

Também problemas como a cavitação e a erosão das pás de turbinas tornam impossível operar na região de duas fases. Então, somos forçados a operar a etapa de produção de potências desses dispositivos na região de uma única fase de vapor. Isso é feito por meio do ciclo de Rankine.

No próximo item, será considerado o ciclo de Rankine. Esse ciclo é ideal, é constituído por quatro processos que ocorrem em regime permanente e opera na região de saturação e na região de superaquecimento. Isso é feito para maximizar a diferença entre os volumes específicos relativos aos processos de expansão e compressão. O ciclo de Rankine é o modelo ideal para as centrais térmicas a vapor utilizadas na produção de potência.

## **7.4 O ciclo de Rankine ideal**

O ciclo de Rankine, na realidade, aproxima-se do ciclo de Carnot ideal, sendo efetuado nas unidades nucleares modernas, geradoras de vapor saturado. As turbinas dessas unidades são projetadas de modo que a umidade formada na expansão do vapor saturado seja removida nas diversas etapas do processo. Sem isso, o excesso de umidade provocaria graves efeitos de erosão na turbina. A Figura 7.4 mostra o dispositivo do ciclo de Rankine:



**Figura 7.4** a) Dispositivo do ciclo de Rankine; b) Representação do ciclo de Rankine no diagrama T-s.

O caminho 1-2-3-4-5-6-1 da Figura 7.4 representa o ciclo de Rankine ideal. Desprezando as contribuições de variações de energia potencial e cinética, a eficiência desse ciclo, tal como o ciclo de Carnot, é dada por:

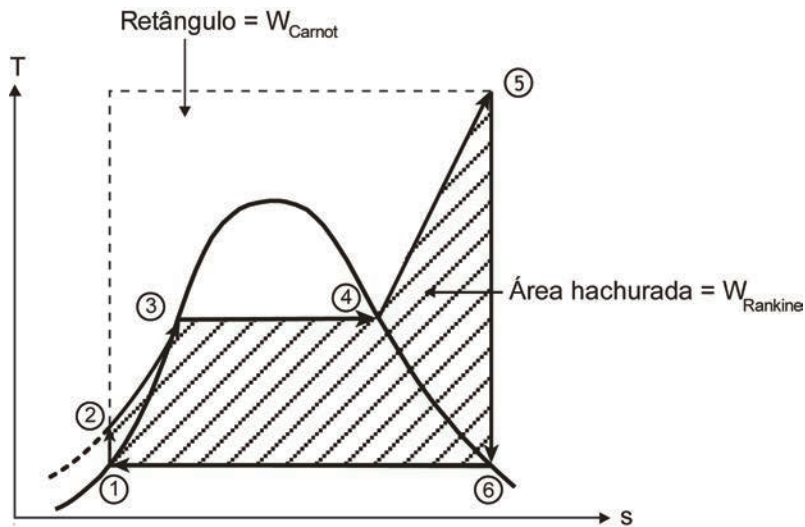
$$\eta = \frac{|q_q| - |q_f|}{|q_q|} = \frac{(h_5 - h_2) - (h_6 - h_1)}{(h_5 - h_2)} \quad (7.3)$$

em que  $Q = m\Delta H$  ou  $q = \Delta h$ .

Para comprimir um líquido é requerido bem pouco trabalho, portanto  $h_1 \approx h_2$ . Obtém-se, então:

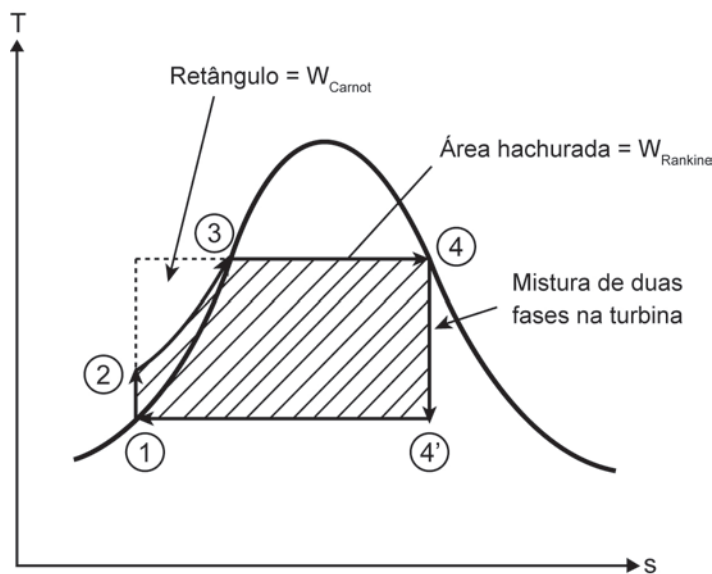
$$\eta = \frac{h_5 - h_6}{h_5 - h_1} \quad (7.4)$$

A eficiência do ciclo de Rankine pode ser mais bem comparada ao ciclo de Carnot no diagrama T-s, como mostra a Figura 7.5:



**Figura 7.5** Comparação dos ciclos de Carnot e Rankine ideal.

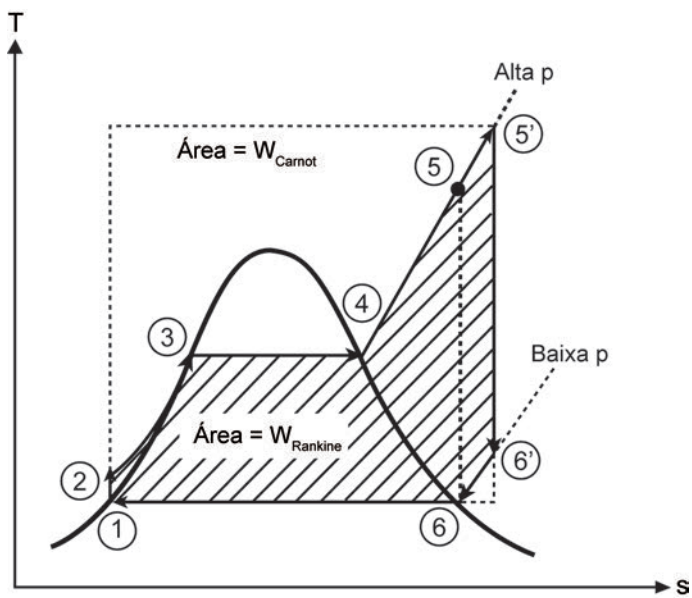
A eficiência ficaria mais próxima do ciclo de Carnot se fôssemos capazes de usar o ciclo 1-2-3-4-4' da Figura 7.6:



**Figura 7.6** Diagrama T-s.

Para garantir que, na expansão, o vapor não se condense na turbina e a arruíne, ou seja, de modo que o ponto 6 na Figura 7.5 não caia na região de duas fases, o vapor é, em geral, aquecido ligeiramente além do ponto 5, por exemplo, o ponto 5', da Figura 7.7. Nessa situação, o ciclo torna-se 1-2-3-4-5'-6'-1. Nesse caso, como  $h_1 \approx h_2$ , a eficiência se torna:

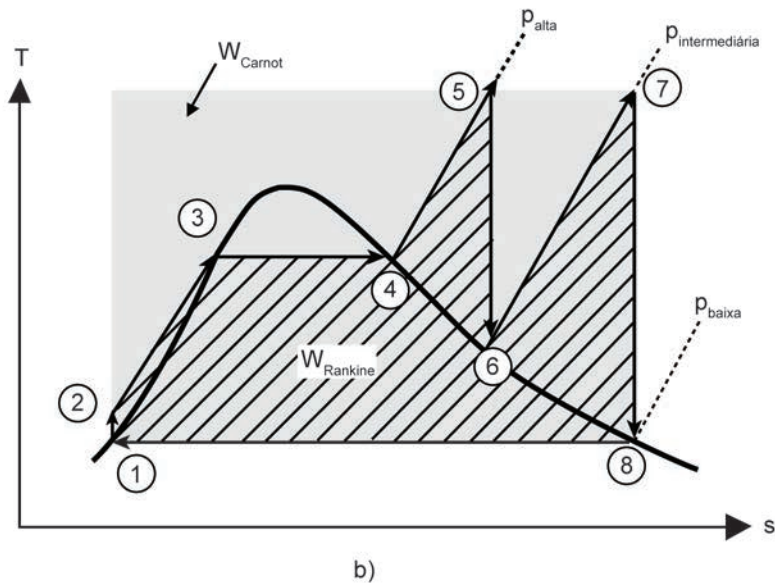
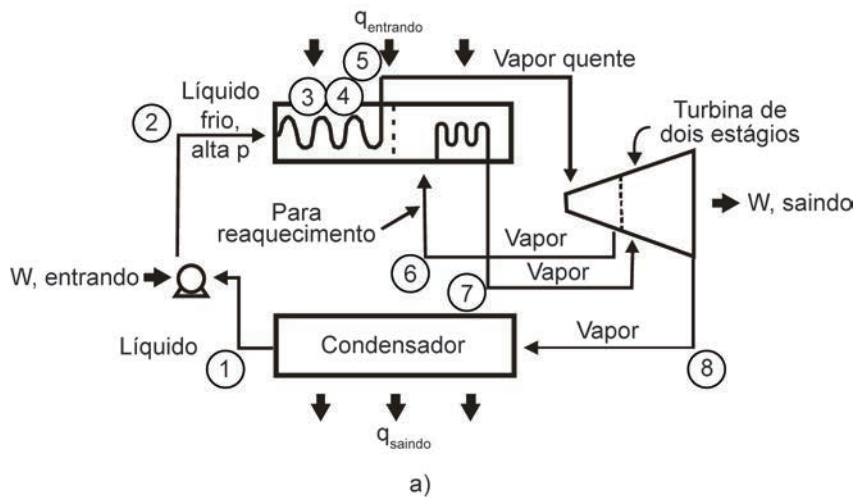
$$\eta = \frac{h'_5 - h'_6}{h'_5 - h_1} \quad (7.5)$$



**Figura 7.7** Diagrama T-s.

### 7.4.1 Ciclo de Rankine com reaquecimento

Para nos aproximarmos mais ainda do ciclo de Carnot e evitar as temperaturas extremamente altas do ponto 5', fazemos um ciclo com reaquecimento. A Figura 7.8 mostra o mais simples desses ciclos, o ciclo com um único reaquecimento:



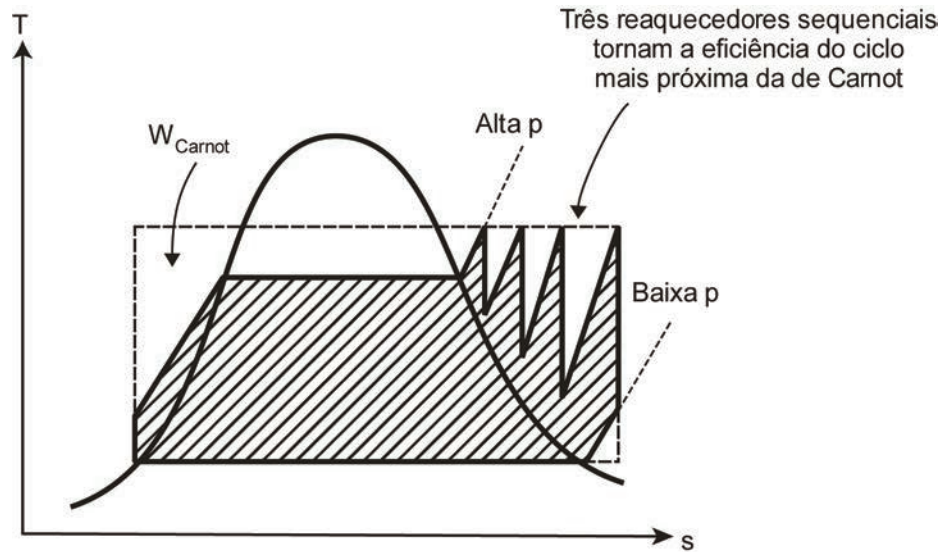
**Figura 7.8** a) Dispositivo do ciclo de Rankine com reaquecimento; b) Representação do ciclo no diagrama T-s.

Muitas variações e ciclos alternativos foram propostos e estão em uso, como:

- ciclos com múltiplos reaquecimentos (Figura 7.9);
- ciclos regenerativos;
- uso de aquecimentos de água de alimentação, e assim por diante.

Detalhes sobre esses sistemas não serão abordados neste livro.





**Figura 7.9** Ciclos com múltiplos reaquecimentos.

## 7.5 O ciclo de refrigeração de Rankine

O dispositivo ciclo de refrigeração de Rankine, bem como sua representação no diagrama T-s e no diagrama p-v, são apresentados nas figuras 7.10 e 7.11.

O coeficiente de desempenho do refrigerador Rankine ( $\beta$ ) ou ar-condicionado pode ser obtido com a primeira e com a segunda lei:

$$\beta_{\text{refrig}} = \frac{\text{calor removido pelo refrigerador}}{\text{trabalho adicionado}} = \frac{|q_f|}{|w|} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (7.6)$$

Analogamente à bomba de calor de Rankine, o interesse é no calor recebido, então:

$$\beta_{\text{refrig}} = \frac{\text{calor transferido para o ambiente}}{\text{trabalho adicionado}} = \frac{|q_q|}{|w|} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (7.7)$$

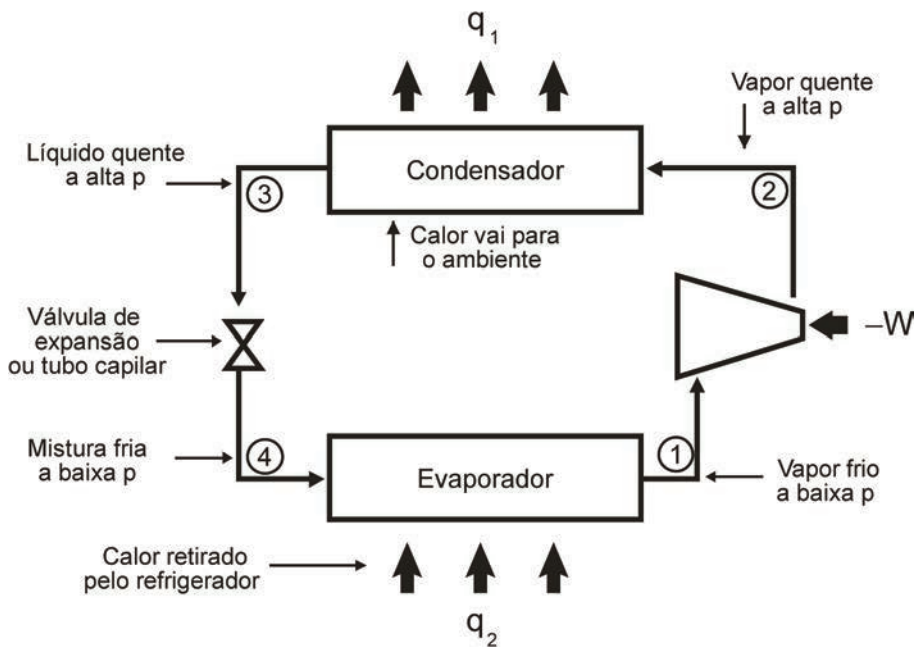


Figura 7.10 Representação do ciclo de refrigeração de Rankine.

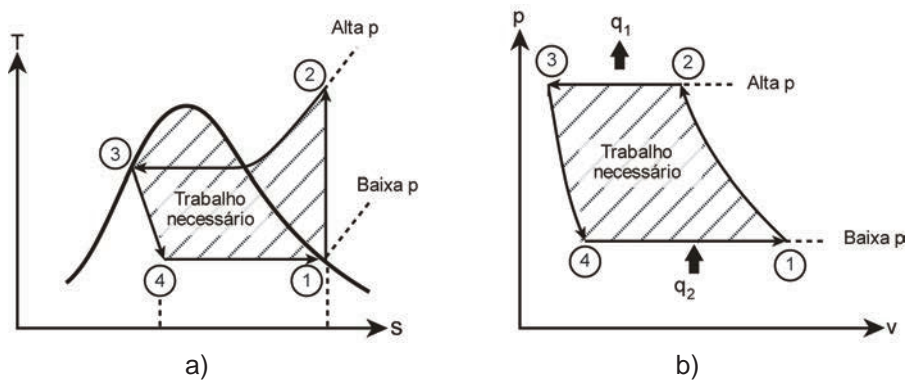


Figura 7.11 a) Diagrama T-s do ciclo de refrigeração de Rankine; b) Diagrama p-v do ciclo de refrigeração de Rankine.

## 7.6 Dispositivos a gás de único passe

Carros, caminhões, aviões grandes ou pequenos, tratores etc. são máquinas projetadas para extrair trabalho útil da energia química contida nos combustíveis. Essas máquinas são motores que fazem isso por meio de várias manipulações, aquecendo, resfriando, comprimindo e expandindo gases gerados pelo combustível. Vamos analisar essas transformações utilizando, como aproximação, a lei dos gases ideais. Esses motores não operam em ciclos no que se refere ao fluido de trabalho, mas são analisados como se na verdade operassem.

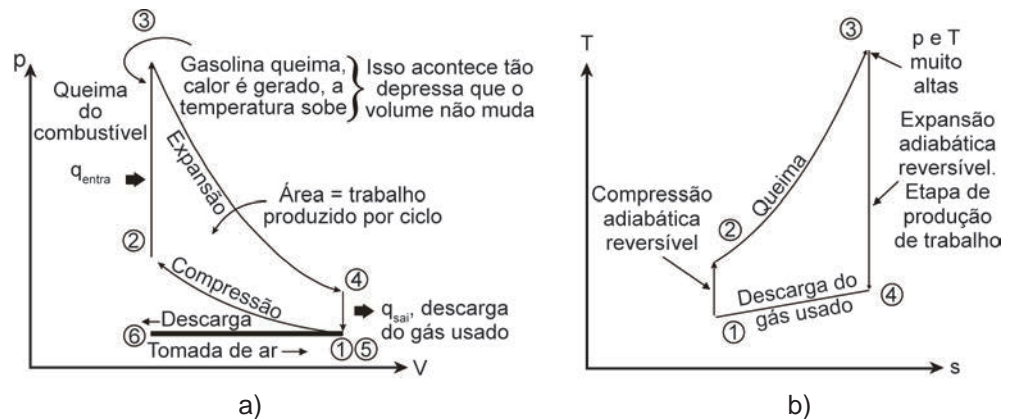
## 7.6.1 Motor a gasolina ideal: o ciclo Otto

Uma máquina de combustão interna emprega uma mistura do próprio combustível e de ar como o fluido operante. Com isso, a energia térmica do processo de combustão está disponível no interior da máquina motriz, por exemplo, dentro de um conjunto de cilindro-pistão.

O motor de combustão interna pode ser construído em modelo pequeno e compacto, podendo operar em altas temperaturas e, por isso, com eficiências relativamente elevadas.

O motor comum a gasolina, de cilindro-pistão, completa um ciclo a cada quatro deslocamentos do pistão, sendo, por isso, chamados de motor de combustão interna de quatro tempos.

Alguns motores pequenos de motocicletas e motosserras, ultraleves etc. completam um ciclo a cada dois deslocamentos e, portanto, são chamados de motores de dois tempos. Esses motores são analisados pelo ciclo Otto e a Figura 7.12 mostra a operação de um motor de quatro tempos nos diagramas p-v e T-s:



**Figura 7.12** a) Representação de um motor Otto no diagrama p-v; b) Representação de um motor Otto no diagrama T-s.

O ciclo Otto comum, usado nos automóveis, consiste em um tempo de admissão, praticamente isobárico, durando o período em que a mistura de combustível e ar é introduzida no cilindro. Durante o segundo tempo, todas as válvulas estão fechadas, e a mistura de combustível e ar é comprimida, quase adiabaticamente. A mistura é, então, inflamada, e o processo de combustão é tão rápido em relação à velocidade do movimento do pistão que o volume permanece aproximadamente constante. Os produtos da combustão, em alta temperatura e pressão, expandem-se. Quando a válvula de descarga é aberta no final da expansão, a pressão é rapidamente reduzida a um valor pouco superior à pressão

de descarga. Esse processo é aproximadamente isocórico. Finalmente, durante o tempo de descarga, o pistão expelle os gases de combustão remanescentes no cilindro em um processo aproximadamente isobárico. Essas quatro etapas formam um ciclo.

Para determinar a eficiência desse motor, considere 1 mol de um gás ideal de  $C_v$  constante, ou seja,  $C_v$  independente da temperatura.

- Passo 1-2

(Compressão adiabática reversível)  $\begin{cases} q = 0 \\ |w_{entra}| = -_2\Delta u_1 \\ \Delta s = 0 \end{cases}$

- Passo 2-3

(Aquecimento em volume constante)  $\begin{cases} |q_{entra}| = c_v(T_3 - T_2) \\ w = 0 \\ \Delta s > 0 \end{cases}$

- Passo 3-4

(Expansão adiabática reversível)  $\begin{cases} {}_3q_4 = 0 \\ |w_{sai}| = -_3\Delta u_4 \\ \Delta s = 0 \end{cases}$

- Passo 4-1 ou 4-5-6-1

(Resfriamento a volume constante)  $\begin{cases} |q_{sai}| = c_v(T_4 - T_1) \\ w = 0 \\ \Delta s < 0 \end{cases}$

Combinando todos esses termos, obtém-se a eficiência do motor de ciclo Otto:

$$\eta = \frac{|q_{entra}| - |q_{sai}|}{|q_{entra}|} = \frac{c_v(T_3 - T_2) - c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)} \quad (7.8)$$

E para um gás ideal:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_4}{v_3}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_3}{T_4}$$

Então, encontra-se:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - r_c^{1-\gamma} \quad (7.9)$$

sendo  $r_c = \text{taxa de compress\~ao}$ :  $r_c = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$

A efici\~encia de um motor a gasolina \u00e9 determinada pela sua taxa de compress\~ao. Quanto maior  $r_c$ , maior ser\u00e1 a efici\~encia. Autom\u00f3veis t\~em  $r_c$  em torno de 8 ou 9.

### 7.6.2 Motores a diesel ideais: o ciclo Diesel

Nos motores a gasolina, a mistura ar-combust\u00edvel \u00e9 comprimida e, ent\~ao, inflamada (explode) praticamente de forma instant\u00e2nea sob a a\u00e7\~ao de uma centelha. Desse modo, assume-se que a adi\u00e7\~ao de calor \u00e9 feita instantaneamente.

O motor a diesel difere do motor Otto principalmente por ter a temperatura final do processo de compress\~ao t\~ao alta que a combust\~ao se inicia espontaneamente. Essa temperatura mais elevada \u00e9 conseguida mediante a continua\u00e7\~ao da etapa de compress\~ao at\u00e9 uma press\~ao mais elevada ou at\u00e9 uma raz\~ao de compress\~ao maior. Nos motores a diesel, o ar \u00e9 comprimido sozinho e, s\u00f3 ent\~ao, o combust\u00edvel \u00e9 introduzido, inflamando \u00e0 medida que se mistura com o ar quente e comprimido. Essa combust\~ao \u00e9 mais lenta do que nos motores a gasolina, de modo que o pist\~ao se desloca durante a combust\~ao, e o processo ocorre idealmente em uma press\~ao constante. Na Figura 7.13, est\~ao apresentados os diagramas p-v e T-s desse ciclo:

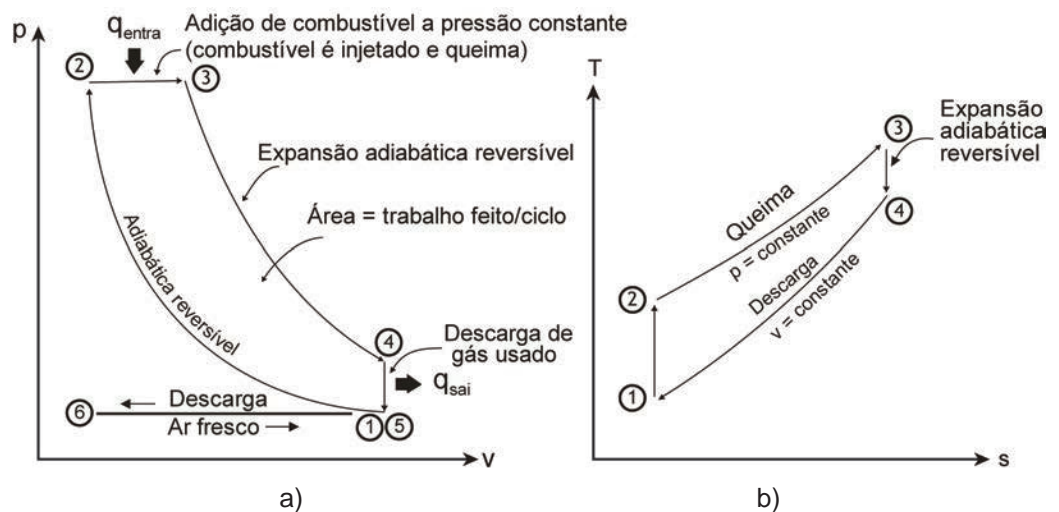


Figura 7.13 a) Diagrama p-v do ciclo Diesel; b) Diagrama T-s do ciclo Diesel.

Em geral, a eficiência do motor Otto é mais elevada que a do motor Diesel para a mesma razão de compressão. No entanto, as dificuldades que aparecem com a pré-ignição limitam a razão de compressão do motor Otto, de modo que se podem usar maiores razões no motor Diesel, com o que se obtêm eficiências mais elevadas.

Para avaliar a eficiência do motor Diesel, é preciso definir duas relações:

$$\text{Razão de compressão: } r_c = \frac{V_1}{V_2} \quad (7.10)$$

$$\text{Razão de expansão: } r_e = \frac{V_4}{V_3} \quad (7.11)$$

Então, com um gás ideal:

$$T_1 = T_2 \left( \frac{1}{r_c} \right)^{\gamma-1} \quad (7.12)$$

$$T_4 = T_3 \left( \frac{1}{r_e} \right)^{\gamma-1} \quad (7.13)$$

Combinando a expansão acima com a da eficiência, tem-se:

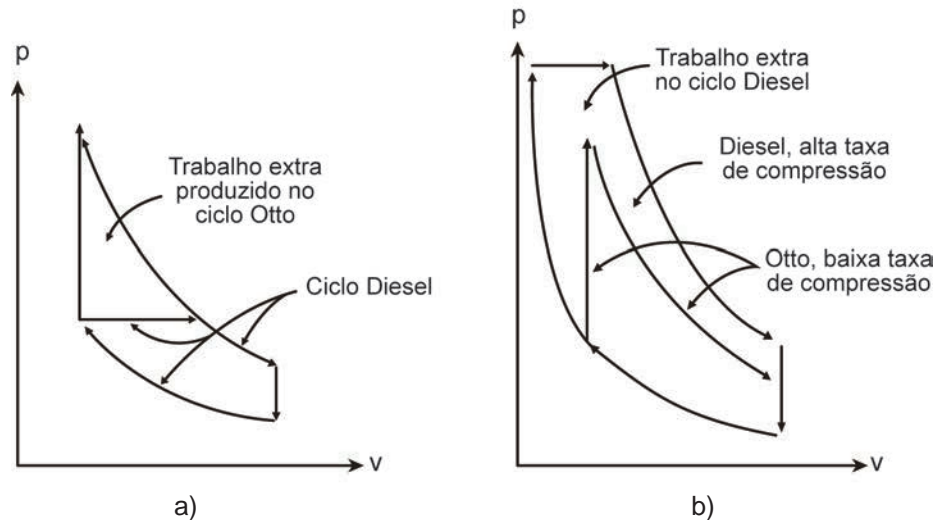
$$\eta = \frac{|W|}{|q_{entra}|} = \frac{|{}_2q_3| - |{}_4q_1|}{|{}_2q_3|} = \frac{c_p(T_3 - T_2) - c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \right) \quad (7.14)$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\left( \frac{1}{r_e} \right)^{\gamma} - \left( \frac{1}{r_c} \right)^{\gamma}}{\left( \frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_c} \right)} \quad (7.15)$$

### 7.6.3 Comparação entre os motores a gasolina e a diesel

A Figura 7.14 compara o ciclo Otto e o Diesel tanto para taxas de compressão iguais quanto para taxas de compressão diferentes. Vemos que, para a mesma relação de compressão, esquema da Figura 7.14 a), o diesel tem uma eficiência menor. Contudo, o motor Diesel pode operar com taxas de compressão bem maiores, até 20, caso em que passa a ser muito mais eficiente que o motor

Otto. Nos motores reais, os vários passos não são tão distintos como mostrados nas figuras 7.12 e 7.13, porque os passos adiabáticos não são realmente adiabáticos, ocorrem atritos. Apesar disso, a consideração adiabática é o caminho que os engenheiros usam para estudar a operação desses motores.



**Figura 7.14** a) Para a mesma taxa de compressão; b) Para diferentes taxas de compressão.

## 7.6.4 Turbina a gás (ciclo Brayton ou Joule)

Analisando os motores Otto e Diesel, pode-se perceber que a utilização direta de energia dos gases em alta temperatura e elevada pressão, sem a transferência de calor externo, tem certas vantagens. No entanto, a turbina é mais eficiente que o pistão alternativo na utilização de energia, principalmente tendo em vista o atrito que acompanha a conversão contínua do movimento do pistão e o atrito na operação das válvulas.

Uma turbina em uma instalação estacionária de produção de energia – ciclo de Rankine – é mais eficiente, em termos de atrito, do que um motor de movimento alternativo. Motores de combustão interna, entretanto, têm vantagem em relação aos que têm fonte de calor externa, pois são motores menos complicados.

Tenta-se, com as turbinas de combustão, combinar as vantagens dos dois tipos de motores.

A Figura 7.15 apresenta o ciclo esquemático de uma turbina de combustão. A Figura 7.16 mostra os diagramas ideais p-v e T-s por mol que passa por esse motor:

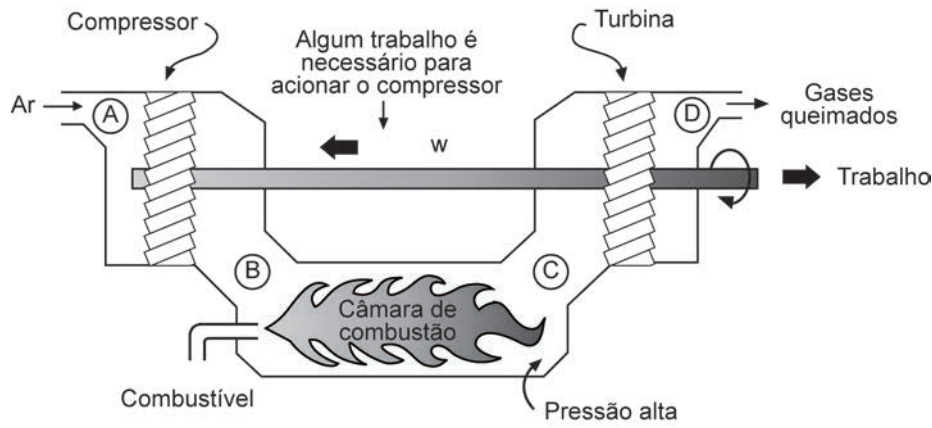


Figura 7.15 Principais elementos de uma turbina de combustão.

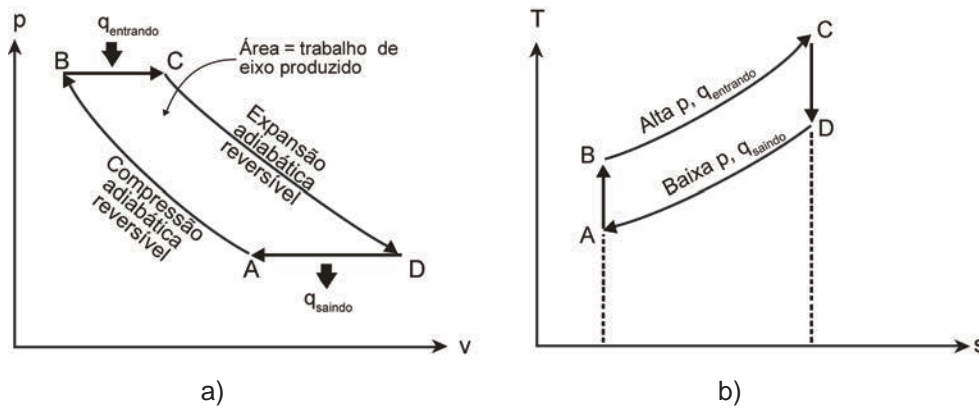


Figura 7.16 a) Diagrama p-v de uma turbina de combustão; b) Diagrama T-s de uma turbina de combustão.

Quanto mais elevada for a temperatura dos gases de combustão que entram na turbina, mais elevada será sua eficiência. Pás de turbinas de cerâmica resistem a altas temperaturas e estão sendo usadas nas turbinas mais modernas. A temperatura limite está determinada pela resistência mecânica do metal das lâminas da turbina. Uma vez que essa temperatura depende da taxa de transferência de calor dos gases, quaisquer meios para reduzir a taxa de transferência e resfriar as lâminas permitem a operação com temperaturas mais elevadas do gás.

A eficiência desse motor é:

$$\eta = \frac{|{}_C W_D| - |{}_A W_B|}{|{}_B q_C|} = \frac{|{}_B q_C| - |{}_A q_D|}{|{}_B q_C|} = \frac{|q_q| - |q_f|}{|q_q|} \quad (7.16)$$

Para um gás ideal:

$$\eta = \frac{c_p (T_C - T_B) - c_p (T_D - T_A)}{c_p (T_C - T_B)} \quad (7.17)$$



E para expansão e compressão reversível e adiabática entre  $p_B (= p_C)$  e  $p_A (= p_D)$ :

$$\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_C}{p_D}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_C}{T_D} \quad (7.18)$$

Combinando a Equação 7.16 e 7.18, tem-se:

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \left(\frac{p_A}{p_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (7.19)$$

ou

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q} = 1 - \left(\frac{p_A}{p_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (7.20)$$

## 7.7 Considerações finais

Nesta unidade vimos os ciclos termodinâmicos. Quando se produz uma quantidade líquida de trabalho em um ciclo, o chamamos de ciclo de potência. O ciclo de Carnot não é o mais adequado para os ciclos de potência a vapor porque não pode ser aproximado na prática.

O ciclo de potência a vapor mais simples é o ciclo de Rankine. O calor fornecido ao ciclo pode ser obtido, por exemplo, na combustão de um combustível fóssil. Quando a temperatura da fonte de calor é baixa, ou muito alta, outras substâncias podem ser utilizadas como fluido de trabalho no lugar da água. Ele opera por quatro processos reversíveis: fornecimento de calor a pressão constante em uma caldeira, expansão isentrópica em uma turbina, rejeição de calor a pressão constante em um condensador e compressão isentrópica em uma bomba. O vapor sai do condensador como líquido saturado à pressão do condensador.

O ciclo ideal para motores modernos de turbina a gás é o ciclo Brayton. Esses equipamentos são geralmente utilizados nos motores a jato ou na geração de eletricidade. Eles são formados por quatro processos reversíveis: compressão isentrópica, fornecimento de calor a pressão constante, expansão isentrópica, e rejeição de calor a pressão constante.

O ciclo Otto é o ciclo ideal dos motores alternativos de ignição por centelha e é formado por quatro processos reversíveis: compressão isentrópica, fornecimento

de calor a volume constante, expansão isentrópica e rejeição de calor a volume constante.

O ciclo Diesel é o ciclo ideal dos motores alternativos de ignição por compressão. Ele é muito parecido com o ciclo Otto. A diferença é que o processo de fornecimento de calor a volume constante é substituído pelo processo de fornecimento de calor a pressão constante.

Os dispositivos que produzem refrigeração são chamados de refrigeradores, e os ciclos que os operam são chamados de ciclos de refrigeração. Os fluidos de trabalho utilizados nos refrigeradores são os chamados refrigerantes.

## 7.8 Estudos complementares

ÇENGEL, Y. A. *Termodinâmica*. São Paulo: McGraw Hill, 2006.

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.



## Referências consultadas

ÇENGEL, Y. A. *Termodinâmica*. São Paulo: McGraw Hill, 2006.

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica amistosa para engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Introdução à Termodinâmica para Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.



## **SOBRE AS AUTORAS**

### **Mônica L. Aguiar**

Professora Associada do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). cursou Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e graduou-se em 1988. Obteve seus títulos de mestre (1991) e doutora (1995) em Engenharia Química pela UFSCar. Tem experiência nessa área, com ênfase em operações de separação e mistura, atuando principalmente nos seguintes temas: filtração de gases, filtros de tecido, porosidade, material particulado, força de adesão, força de adesão de tortas de filtração de gases, monitoramento ambiental, poluição atmosférica e poluição *indoor*.

### **Caliane B. B. Costa**

Possui graduação (1999), mestrado (2003) e doutorado (2006) em Engenharia Química pela Unicamp na área de modelagem matemática e otimização de processos de cristalização. Atualmente é professora adjunta do DEQ/UFSCar, tendo lecionado, ao longo de sua vida profissional, disciplinas nas áreas de processos químicos, fenômenos de transporte e termodinâmica, além de disciplinas experimentais. Publicou 15 artigos científicos em periódicos internacionais, mais de 20 trabalhos completos em eventos científicos e 10 capítulos de livro. Atua com pesquisas nas áreas de modelagem, otimização e controle de processos químicos.

