

TERMODINÂMICA QUÍMICA

João Peixoto e António Vicente

2011

de zero a 3:

Lei Zero:

$$T_1 = T_2 \wedge T_2 = T_3 \Rightarrow T_1 = T_3$$

1.ª Lei: $dU = \delta Q + \delta W$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \dot{m}(h_2 + h_1) + \Delta \dot{E}_c +$$

2.ª Lei: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

3.ª Lei: $\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0 \text{ J/K}$

AUTORES

João Monteiro Peixoto

António Augusto Martins de Oliveira Soares Vicente

TÍTULO

Termodinâmica Química

PROMOTOR, EDITOR E DISTRIBUIDOR

Universidade do Minho

ISBN

978-989-97478-0-7

IMPRESSÃO

Reprografia da Universidade do Minho

Setembro 2011

Agradecimento

Não podemos deixar de referir
e prestar a nossa homenagem
ao Professor Luís Soares
pelos longos anos partilhados no ensino da Termodinâmica,
pelos ensinamentos e pelo material didático por ele deixado,
que serviu de base para parte deste texto.

A ele os nossos sinceros agradecimentos!

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Conceito e importância da Termodinâmica	1
1.2. Áreas de aplicação	1
1.3. O SI – Sistema Internacional de Unidades	2
1.3.1. Expressão e formato de valores de quantidades.....	3
1.3.2. Marcador decimal	4
1.4. Gases ideais	4
1.5. Gases reais	6
1.5.1. Factor de compressibilidade, z	7
1.5.2. Equações de gases reais: virial	8
1.5.3. Equações de gases reais: van der Waals.....	8
1.5.4. Equações de gases reais: Redlich-Kwong.....	9
1.6. Conceitos básicos em Termodinâmica	10
1.6.1. Termos básicos e definições.....	10
1.7. Um pouco de matemática	14
1.7.1. Diferenciais exactos e inexactos	14
1.8. Reversibilidade	15
2. TRABALHO E CALOR.....	17
2.1. Trabalho.....	17
2.1.1. Sistema compressível simples.....	18
2.1.2. Convenção de sinais.....	19
2.1.3. Cálculo do trabalho	19
2.1.4. Trabalho com sólidos e líquidos.....	21
2.2. Calor	24
2.3. Comparação entre calor e trabalho.....	25
2.4. Definição do sistema.....	26
2.5. Capacidades térmicas	27
2.5.1. Unidades SI	28
2.5.2. Capacidades térmicas de gases ideais	28
2.6. Lei zero.....	29

3. A PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS FECHADOS	31
3.1. As energias da primeira lei.....	31
3.1.1. Energia cinética e potencial.....	31
3.1.2. Energia total e energia interna.....	32
3.2. Expressões da primeira lei	32
3.3. Aplicação da primeira lei a casos particulares.....	33
3.3.1. Primeira lei num sistema isolado.....	33
3.3.2. Primeira lei num processo adiabático.....	34
3.4. Entalpia	34
3.5. Capacidades térmicas e primeira lei	35
3.5.1. Capacidade térmica a volume constante.....	35
3.5.2. Capacidade térmica a pressão constante.....	35
3.5.3. Relação entre C_p e C_V	35
3.5.4. Capacidades térmicas como $f(T)$	36
3.6. Aplicação da primeira lei a gases ideais.....	37
3.6.1. Relação entre C_p e C_V de gases ideais	37
3.6.2. Processo isocórico	37
3.6.3. Processo isobárico	38
3.6.4. Processo isotérmico.....	38
3.6.5. Processo adiabático reversível	38
3.6.6. Processo politrópico	41
3.7. A primeira lei em ciclos	41
3.8. Cálculo de ΔU e ΔH com leis pVT de gases reais	42
4. SUBSTÂNCIAS PURAS.....	43
4.1. Conceito de substância pura	43
4.2. Princípio de estado: número de propriedades independentes	44
4.3. Regra das fases	45
4.4. Superfície pVT	45
4.5. Superfícies bidimensionais	48
4.5.1. Diagrama pV	48
4.5.2. Diagrama pT	51
4.5.3. Diagrama ph	52
4.6. Propriedades das misturas bifásicas	53
4.6.1. Cálculo das propriedades termodinâmicas.....	53
4.6.2. Tabelas termodinâmicas da água	54

4.6.3. Calor e trabalho a partir de substâncias puras	61
5. A PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS ABERTOS	63
5.1. Conceitos básicos	63
5.1.1. Volume de controlo	63
5.1.2. Regime permanente.....	64
5.1.3. Lei de conservação da massa.....	64
5.2. Lei da conservação da energia	65
5.2.1. A lei da conservação da energia em sistema fechado e isolado	68
5.3. Aplicação da 1. ^a lei a sistemas estacionários comuns	69
5.3.1. Dispositivos de potência mecânica.....	69
5.3.2. Dispositivos de fornecimento e permuta de calor.....	72
5.3.3. Dispositivos de mistura, separação e transporte de fluidos	74
5.3.4. Dispositivos variadores da energia cinética	75
6. A SEGUNDA LEI, A TERCEIRA LEI E A ENTROPIA	79
6.1. A necessidade da 2. ^a lei	79
6.1.1. Enunciados da 2. ^a lei	81
6.1.2. Corolários da 2. ^a lei	82
6.2. A variação da entropia em processos reversíveis	86
6.2.1. Processo adiabático	86
6.2.2. Processo isotérmico	87
6.2.3. Processo isobárico	87
6.2.4. Processo isocórico	89
6.3. Funções auxiliares, aplicações da 1. ^a com a 2. ^a lei e relações de Maxwell	89
6.3.1. Funções auxiliares	89
6.3.2. Energia livre de Gibbs e trabalho útil	90
6.3.3. Energia livre de Helmholtz e trabalho útil total.....	91
6.3.4. A 1. ^a e a 2. ^a lei e as relações de Maxwell	91
6.3.5. Relações de Maxwell e equações de Clausius-Clapeyron e Antoine.....	92
6.4. Geração de entropia.....	94
6.5. Geração de entropia em sistemas fechados: substâncias puras	95
6.5.1. Diagrama Ts da água.....	96
6.5.2. Diagrama hs da água	97
6.6. Geração de entropia em sistemas fechados: leis pVT	98
6.6.1. Caso particular dum gás ideal	99
6.6.2. Representação gráfica de processos isentrópicos de gases ideais	101
6.7. Geração de entropia em sistemas fechados: substâncias incompressíveis	105

6.8. Geração de entropia em sistemas abertos	106
6.9. Análise isentrópica de dispositivos	110
6.9.1. Análise isentrópica de turbinas e compressores	111
6.9.2. Análise isentrópica de bombas	112
6.10. A terceira lei	116
7. CICLOS TERMODINÂMICOS	117
7.1. Ciclos de potência	117
7.1.1. Ciclos com transferência de calor externo	117
7.1.2. Ciclos de combustão interna	118
7.1.3. Eficiência em ciclos de potência	118
7.2. Ciclos de refrigeração	118
7.3. O ciclo de Carnot	120
7.3.1. Eficiência da máquina térmica, MT, de Carnot	120
7.3.2. Ciclo de Carnot de gás ideal	121
7.3.3. Ciclo de Carnot de vapor húmido (substância pura)	122
Bibliografia	125
Anexos.	127
Anexo 1. Formulário de Termodinâmica Química	127
Anexo 2. Tabela de Conversão de Unidades	133
Anexo 3. Exercícios Teórico-Práticos de Termodinâmica Química	135
Anexo 4. Propriedades Termodinâmicas da Água	148
Anexo 5. Constantes de van der Waals e Virial de algumas Substâncias	161
Anexo 6. Propriedades da Água Líquida e do Ar a 101.3 kPa	163
Anexo 7. Cartas Generalizadas de Factores de Compressibilidade, z	165
Anexo 8. Exame Resolvido de Termodinâmica Química	169

1. INTRODUÇÃO

1.1. Conceito e importância da Termodinâmica

A procura de energia para a realização de trabalho é uma demanda constante na história do Homem. Trabalho de braços ou tracção animal são ainda formas utilizáveis. Desta procura surgiram os moinhos de vento e hidráulicos, e as velas, mas o ponto mais importante do processo situa-se na criação da máquina a vapor. Verdadeira máquina termodinâmica, recorre à energia térmica (calor) obtida por combustão, para a transformar em energia mecânica. Da criatividade humana surgiram depois muitas outras máquinas, motores e engenhos (em inglês, *engine*, em francês, *engin*), cujos autores se denominaram engenheiros. A Energia (térmica, mecânica, cinética de translação e rotação, potencial, eléctrica, química, eólica, hidráulica, nuclear, solar, luminosa, ...) foi definida como a capacidade de produzir trabalho.

A Termodinâmica surge para tratar do estudo da energia e das variadíssimas formas que assume. Desde cedo se percebeu que a transformação entre as várias formas de energia não seguia um padrão universal. É fácil transformar qualquer tipo de energia em calor mas o inverso não é verdade. A energia térmica é a forma mais “degradada” de energia e a mais difícil de converter em trabalho. Nestas transformações verifica-se a lei da conservação da massa e da energia (1.^a lei da Termodinâmica), mas a possibilidade delas ocorrerem e a sua extensão/rendimento são governadas pela 2.^a lei, que afirma que a energia evolui espontaneamente de uma forma mais útil para outra menos utilizável. Quando um corpo cai por acção da gravidade e se imobiliza no solo, toda a energia cinética é convertida em calor. Quando um veículo trava (sem reaproveitamento da energia de travagem como acontece nos modernos veículos híbridos), toda a energia cinética é desperdiçada como calor.

A 3.^a lei aponta um limite em que a organização da matéria é total. A lei “zero” refere-se ao equilíbrio térmico.

1.2. Áreas de aplicação

Tratando de energia, nas suas formas, transformações e interacções com os materiais, a Termodinâmica tem aplicações variadíssimas, quase universais. Neste âmbito, os engenheiros podem intervir em centrais geradoras, motores, ar condicionado e refrigeração, turbos e turbinas, fornos, aquecedores, permutadores, etc. (figura 1.1). Biotecnologia, saúde, alimentação e ambiente são exemplos de especialidades em que a Termodinâmica está sempre presente.

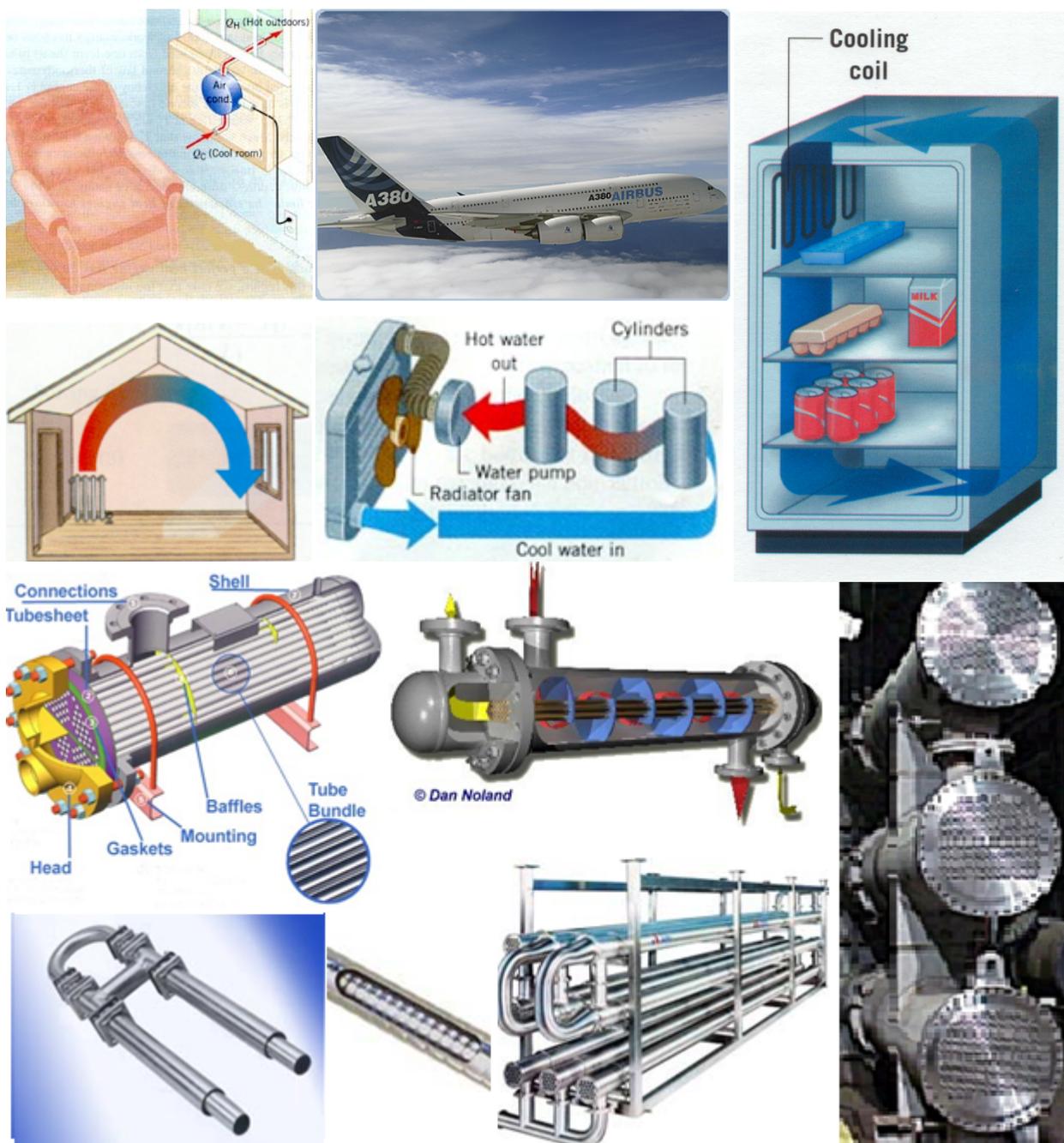


Figura 1.1. Alguns exemplos de aplicações termodinâmicas, como transportes, ar condicionado e aquecimento, refrigeração e permuta de calor em processos industriais.

1.3. O SI – Sistema Internacional de Unidades

Para apresentar valores de grandezas há apenas um sistema de unidades universalmente aceite: o SI. Todas as grandezas devem ser expressas com as unidades de base do SI, com os seus múltiplos e submúltiplos, e pelas unidades delas derivadas. Também se usam as unidades não-SI autorizadas. Havendo interesse em usar unidades fora do SI, as grandezas com essas unidades devem ser sempre apresentadas depois dos respectivos valores SI (indicação suplementar). Unidades de energia como a caloria, de que se conhecem sete definições

diferentes, devem ser evitadas. O joule, símbolo J, é a unidade de energia que se deve utilizar. Converter unidades de outros sistemas nas correspondentes SI será uma prática que ainda se manterá por muito tempo. O inverso não faz qualquer sentido.

1.3.1. Expressão e formato de valores de quantidades

As regras sobre nomes e símbolos das unidades e prefixos provêm do SI. Os nomes (*e.g.*, metro, joule, quilograma, milissegundo) devem ser tratados como texto normal (substantivos) e são escritos com letra minúscula, excepto se estão no início da frase. Os símbolos (*e.g.*, m, J, kg, ms) são únicos e invariáveis, constituindo o conjunto dum símbolo com um prefixo uma única identidade, sem espaços. Escrevem-se em romano (normal, direito), independentemente do tipo de letra do texto. Aos símbolos nunca deve ser acrescentado qualquer tipo de informação.

As regras referentes aos símbolos das grandezas são retiradas do SI e das instituições de normalização como o NIST e a ISO. É preferível usar símbolos normalizados (*e.g.*, p para pressão, P para potência, H para entalpia, T e t para temperatura absoluta e relativa), mas aceitam-se outros símbolos, desde que sejam devida e inequivocamente identificados. Grandezas diferentes devem ter símbolos diferentes quando usadas no mesmo espaço. Assim, “ v ” não deve representar, simultaneamente, volume específico e volume molar. Para valores específicos (mássicos) é usual utilizar letras minúsculas, enquanto o índice “m” é usado para referir propriedades molares. Para o volume existe V , V_m e v .

Os símbolos das quantidades (variáveis, constantes, parâmetros, matrizes, índices nos somatórios) escrevem-se em itálico (pH é a única excepção). Também são itálicos os índices que representam variáveis, como em “ c_p ” – capacidade térmica a pressão constante – e “ k_T ” – compressibilidade isotérmica. Termos descritivos, como o A em N_A (constante de Avogadro), escrevem-se em romano, acontecendo o mesmo com os símbolos químicos (*e.g.*, H_2S), e (número de Euler), exp, π , lg (\log_{10}), lb (\log_2), ln (\log_e), log e $\log_a x$, sin (e outros símbolos trigonométricos), d (diferencial, como em dx/dt), o símbolo de somatório, etc. Os símbolos de funções são itálicos: $f(x)$.

Se A representar o valor duma quantidade (variável ou não), sendo $\{A\}$ o valor numérico adimensional e $[A]$ a unidade, então: $A = \{A\} [A]$. Os símbolos das variáveis representam um número e uma unidade, pelo que não faz sentido dizer “à pressão p_1 kPa”. Sendo p_1 uma pressão ela já inclui uma unidade. Supondo que $p_1 = 10$ kPa, então p_1 kPa seriam 10 kPa^2 . Entre o valor numérico e a unidade deve existir sempre um espaço. Os valores numéricos escrevem-se sempre em romano, de forma que apareçam em grupos de três dígitos, a contar do marcador decimal,

para a esquerda e para a direita. Para números com apenas quatro dígitos, é facultativa a formação dos grupos de três (*e.g.*, 2 100. 344 5 ou 2100. 3445).

1.3.2. Marcador decimal

O marcador decimal é a vírgula (*e.g.*, em Portugal e na França), ou o ponto sobre a linha (*e.g.*, no Brasil, Estados Unidos e Reino Unido). Dígitos, espaços e marcador decimal é tudo o que pode aparecer num número. Nesta publicação usaremos o ponto como marcador decimal.

1.4. Gases ideais

Uma *equação de estado* é uma relação matemática entre a pressão, p , o volume (total, específico ou molar), V , v , V_m , e a temperatura do sistema, T . A figura 1.2 mostra o comportamento dum fluido que obedece à equação dos *gases perfeitos*, ou *ideais* (equações 1.1 e 1.2, respectivamente para base material ou molar e base mássica ou específica).

R é a constante universal dos gases perfeitos cujo valor é $8.314\ 510\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$. \bar{R} representa a constante específica para o gás (ou mistura) com massa molar M (ou média pesada das massas molares da mistura). \bar{R} tem um valor diferente para cada gás.

Um gás real verifica um *comportamento ideal*, de acordo com a teoria cinética dos gases, se as interações moleculares forem desprezáveis ou inexistentes. Verificam-se essas condições se as pressões forem suficientemente baixas e as temperaturas suficientemente elevadas (grande distância média entre as moléculas).

$$p V = n R T \Leftrightarrow p V_m = R T \quad (1.1)$$

$$p V = m \frac{R}{M} T = m \bar{R} T \Leftrightarrow p v = \bar{R} T \quad (1.2)$$

Outras condições de idealidade:

– Uma porção de gás perfeito é constituída por um grande número de moléculas (consideradas pontos materiais, ocupando um espaço desprezável) em movimento caótico;

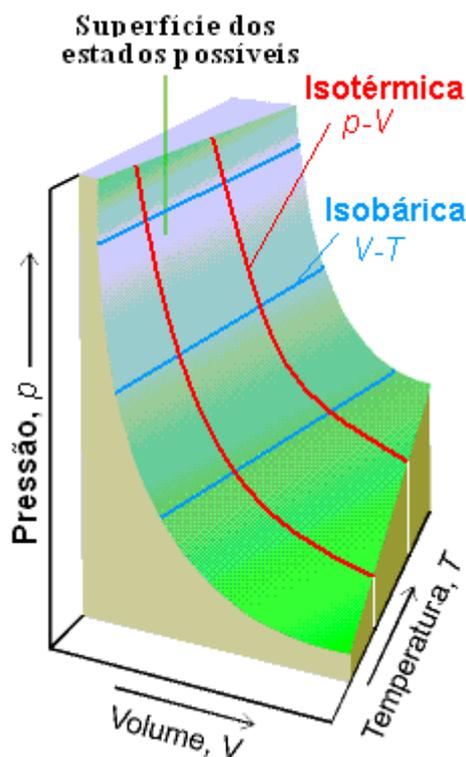


Figura 1.2. Superfície pVT de gás ideal.

– As colisões intermoleculares ou entre uma molécula e a parede do recipiente são perfeitamente elásticas e têm duração desprezável. Entre colisões, o movimento é rectilíneo.

As leis de Boyle, Charles e Dalton estão representadas na figura 1.3. São correlações obtidas a partir da equação dos gases ideais, nos casos particulares em que, além de n , uma das variáveis (p , V e T) é constante. A lei de Dalton refere-se a misturas de gases ideais.

Permanecendo T constante, a pressão duma certa quantidade de gás perfeito é proporcional ao inverso do volume: $p \propto 1/V$. O produto pV mantém-se constante. Esta relação constitui a lei de Boyle (equação 1.3 e figura 1.3, **a** e **b**). Nos processos a p constante, V aumenta linearmente com T . É esta a expressão da lei de Charles (equação 1.4 e figura 1.3, **c**). De acordo com esta lei, quando T se aproxima do zero absoluto, V tende também para zero. Nos processos isocóricos (V constante), p é directamente proporcional a T (equação 1.5).

$$p = \frac{k}{V} \quad \text{ou} \quad pV = k = nRT \quad (1.3)$$

$$V = k_1 \times T \quad (1.4)$$

$$p = k_2 \times T \quad (1.5)$$

A lei de Dalton (equação 1.6 e figura 1.3, **d**) afirma que a pressão total numa mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais, p_i , dos componentes da mistura. O componente i , de fracção molar x_i , é responsável pela pressão $p_i = x_i p$. Se o gás for perfeito, então a pressão parcial de cada componente seria a pressão que a mesma quantidade de cada gás exerceria no estado puro, nas mesmas condições (com V e T iguais aos da mistura).

$$p = \sum p_i \quad \text{com} \quad p_i = x_i p \quad \text{e} \quad \sum x_i = 1 \quad (1.6)$$

O princípio de Avogadro (equação 1.7) relaciona V e n quando p e T se mantêm constantes. Neste caso, V é directamente proporcional a n .

$$V = n k_3 = n \frac{RT}{p} \quad (1.7)$$

Exemplo 1.1. Se 1.00 kg de água for submetido a electrólise, com uma eficiência mássica de decomposição igual a 95 %, calcule o volume total ocupado pelos três componentes e as pressões parciais do vapor de água, do hidrogénio e do oxigénio, se a massa de água não-decomposta (5 % do total) estiver em fase gasosa e for aplicável a equação dos gases ideais, sendo a pressão total 0.120 MPa. Todo o sistema se encontra à temperatura normal. ($V = 1.05 \text{ m}^3$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2} = 76 \text{ kPa}$, $p_{\text{O}_2} = 38 \text{ kPa}$)

Exemplo 1.2. Uma dada quantidade de azoto encontra-se a 300 K e 10.13 MPa. Calcule a nova pressão se o sistema sofrer um processo isocórico (volume constante) até 500 K. A pressão alta implica desvios da idealidade. Calcule o erro relativo do valor de pressão obtido, sabendo que o valor experimental é 18.54 MPa. ($p = 16.88 \text{ MPa}$; -9.0%)

1.5. Gases reais

As interações moleculares originam desvios à idealidade, determinando o comportamento “real” dos gases. No entanto, para gases com M baixa e p e T pouco afastados dos valores normais (PTN), o desvio é pequeno. Sendo M elevada, T baixa e p elevada, os desvios serão apreciáveis, ao ponto de ser necessário optar por equações mais complexas.

Quando duas moléculas se aproximam (figura 1.4), antes do contacto, dominam as atracções, e a energia potencial atinge o seu mínimo. Na região de contacto, a energia potencial sobe bruscamente e as repulsões dominam.

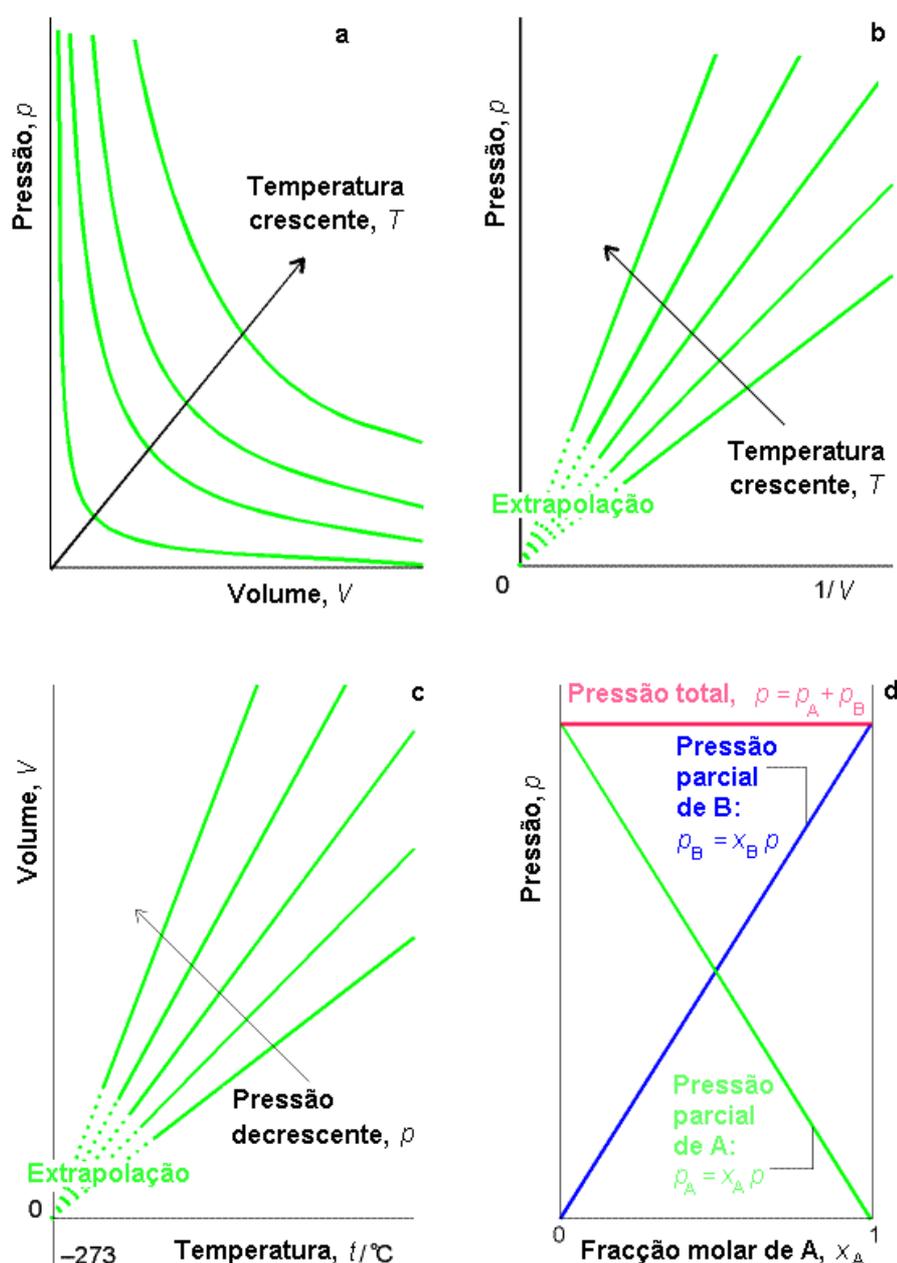


Figura 1.3. Relações de gases ideais: a) Isotérmicas pV (hipérboles); b) Lei de Boyle; c) Lei de Charles; d) Lei de Dalton.

Há uma grande variedade de equações de estado propostas para gases reais, quer de natureza semi-empírica, quer de natureza puramente empírica. Diferem na sua complexidade e, naturalmente, também na exactidão dos resultados. Para além das equações de estado, é possível efectuar cálculos com gases reais através de cartas de compressibilidade, propriedades estimadas e dados experimentais existentes para o gás ou mistura gasosa.

1.5.1. Factor de compressibilidade, z

A equação 1.8 define z , o factor de compressibilidade, que traduz o grau de desvio de um gás relativamente ao comportamento ideal. Para um gás perfeito, $z = 1$. A diferença para a unidade mede o desvio. Aproxima-se da unidade, a baixas pressões, mas com diferentes declives para os diferentes compostos (figura 1.5). Para pressões abaixo de 0.5 MPa, os desvios são inferiores a 5 % ($0.95 < z < 1.01$) para a maioria dos gases reais. Para cada gás, $z = f(\text{gás}, p, T)$.

Os valores de z podem ser lidos em tabelas ou em cartas generalizadas de compressibilidade (ver Anexo 7, cartas A7.1 a A7.4), em função das propriedades reduzidas, p_r e T_r . Uma propriedade reduzida é o número adimensional que resulta da divisão duma propriedade de estado pela correspondente propriedade crítica da substância em consideração. Assim, fica $T_r = T / T_c$ e $p_r = p / p_c$, etc. As propriedades críticas são características de cada substância.

A lei ou princípio dos estados correspondentes, PEC, baseia-se no uso de propriedades reduzidas. Afirma que todos os gases puros que estejam em estados correspondentes (isto é, que apresentem as mesmas propriedades reduzidas) têm o mesmo factor de compressibilidade (teorema dos estados correspondentes).

Em vez de $z = f(\text{gás}, p, T)$, passou-se a ter, genericamente, $z = f(p_r, T_r)$.

$$z = \frac{p V_m}{R T} = \frac{p V}{n R T} = \frac{p v}{\bar{R} T} = \frac{p V}{m \bar{R} T} = \frac{p V M}{m R T} \quad (1.8)$$

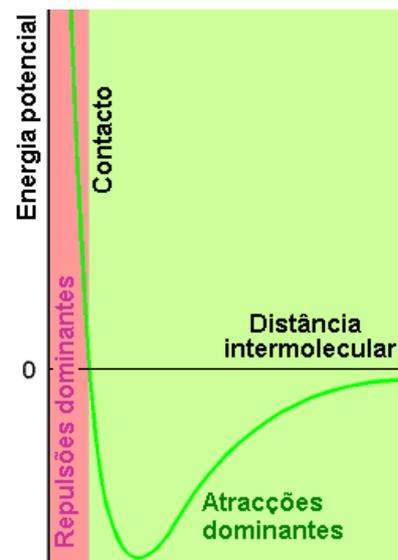


Figura 1.4. Energia potencial intermolecular vs distância e zonas de atracção e repulsão.

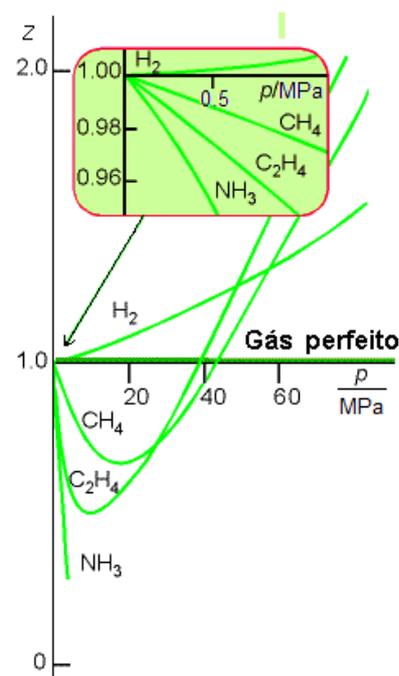


Figura 1.5. Variação de z com a pressão, para diferentes gases reais.

O PEC foi a resposta afirmativa à seguinte questão: “Será possível, transformando convenientemente as propriedades termodinâmicas p , V e T , obter propriedades generalizadas definidas de tal modo que, para valores idênticos dessas propriedades, os diversos gases reais tenham o mesmo comportamento (coordenadas normalizadas ou corrigidas)?” Com bom suporte experimental, usou-se p_c , V_c e T_c como factores de normalização.

Exemplo 1.3. Calcule o volume ocupado por 1.00 kg de vapor de água a 3.318 MPa e 550.21 K, com a equação dos gases ideais e com o factor de compressibilidade. Quantifique o afastamento do segundo valor em relação ao valor ideal e ao valor real que é 68.3 dm³. As propriedades críticas da água são $T_c = 647.30$ K e $p_c = 22.120$ MPa. ($V_{\text{ideal}} = 76.6$ dm³, $V_z = 68.9$ dm³; -10.1 % e 0.9 %)

1.5.2. Equações de gases reais: virial

A equação de virial, a par da equação de van der Waals descrita a seguir, é, entre muitas, uma das mais usadas para gases reais. Nos seus dois aspectos (equações 1.9 e 1.10), é uma série de potências do inverso do volume (forma de Kammerling-Onnes ou Leiden) ou da pressão (forma de Berlim). Os coeficientes B e C (ou B' e C') são o 2.º e o 3.º coeficiente de virial. Têm de ser conhecidos ou determinados para cada situação e são apenas função de T para cada substância. Normalmente a equação de virial é truncada no 2.º ou no 3.º coeficiente.

A equação de virial tem uma firme base teórica, apoiada na Termodinâmica Estatística, e tem em consideração as forças intermoleculares. No Anexo 5, tabela A5.2, encontram-se valores de constantes de virial de algumas substâncias.

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (1.9)$$

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (1.10)$$

1.5.3. Equações de gases reais: van der Waals

A equação de van der Waals (1.11) é uma equação semi-empírica que introduz duas correcções relativamente à equação dos gases ideais. Uma é relativa ao efeito do volume de facto ocupado pelas moléculas do gás, pelo que se subtrai ao volume total (V) um termo correctivo (nb) – co-volume – obtendo-se o volume disponível para o movimento livre, $V - nb$. A segunda correcção relaciona-se com o efeito das forças atractivas de facto existentes entre as moléculas do gás (designadas por forças de van der Waals) e os efeitos da proximidade de paredes onde o gás está contido. Em vez de p apenas, como na equação dos gases ideais, fica $p + \frac{n^2a}{V^2}$. É necessário salientar que a equação de van der Waals só deverá aplicar-se a gases cujo

afastamento da idealidade seja moderado, isto é, em condições em que a distância média entre as moléculas é relativamente grande.

A equação de van der Waals é cúbica no volume (equação 1.12). É por esse motivo que, na região de equilíbrio líquido-vapor (ver pormenores adiante, em substância puras, capítulo 4), tem três raízes para um dado estado a T e p . A maior das três é o volume molar do vapor saturado (a que interessa), enquanto a menor se refere a líquido saturado. A raiz intermédia não tem significado físico. Como regra prática, a solução correcta é sempre aquela que é mais próxima da solução obtida pela equação dos gases ideais, nas mesmas condições. Claro está que raízes negativas e imaginárias não têm qualquer significado.

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - n b) = n R T \Leftrightarrow p = \frac{R T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \Leftrightarrow \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R T \quad (1.11)$$

$$V_m^3 - \left(b + \frac{R T}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{a b}{p} = 0 \text{ (m}^3\text{/mol}^3\text{)} \quad (1.12)$$

As constantes obtêm-se experimentalmente ou a partir de dados cinéticos. No Anexo 5, tabela A5.1, encontram-se alguns valores das constantes (parâmetros a e b) de van der Waals. Em muitos casos pode-se usar, com boa aproximação, as relações 1.13 e 1.14 para o cálculo das constantes, partindo das propriedades críticas da substância.

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad (1.13)$$

$$b = \frac{R T_c}{8 p_c} \quad (1.14)$$

Na internet (e.g., <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/javascript/realgas.shtml>) há uma grande disponibilidade de software livre para o cálculo de propriedades de estado e parâmetros para a equação de van der Waals.

1.5.4. Equações de gases reais: Redlich-Kwong

A equação de van der Waals representa os dados $pV T$ correctamente apenas para pressões baixas e temperaturas elevadas. De entre as alternativas propostas, a equação de Redlich-Kwong (1.15) é a mais utilizada das equações com duas constantes. Ainda assim, apenas é aplicável a intervalos moderados de p e T .

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{T} V_m(V_m + b)}\right)(V_m - b) = R T \quad (1.15)$$

As constantes a e b têm um significado físico aproximado. Enquanto a se relaciona com as forças intermoleculares, b relaciona-se com o tamanho das moléculas. Podem ser calculadas

com as equações 1.16 e 1.17. Tal como acontece com a equação de van der Waals, sabendo que a isotérmica crítica de todas as substâncias tem um ponto de inflexão no ponto crítico (ver capítulo 4), deriva-se p em ordem a V , considerando $T = T_c$ e igualam-se a primeira e a segunda derivada a zero. Do sistema resulta $\Omega_a = 0.427\ 48$ e $\Omega_b = 0.086\ 64$. Valores mais exactos de Ω_a e Ω_b podem ser obtidos a partir de dados experimentais.

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} \quad (1.16)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{p_c} \quad (1.17)$$

Exemplo 1.4. Calcule o volume molar de vapor de água, a 3.318 MPa e 550.21 K, com a equação de van der Waals. Quantifique o afastamento percentual do valor obtido em relação ao valor real que é 1.23 dm³/mol. Para a água, $v_c = 3.17$ dm³/kg, $a = 5.536$ bar L²/mol² e $b = 30.49$ mL/mol. ($V_m = 1.28$ dm³/mol; 4.1 %)

1.6. Conceitos básicos em Termodinâmica

Vários termos, conceitos e convenções devem ser apresentados antes de se iniciar o estudo da Termodinâmica (de facto, de qualquer área de conhecimento). Os que se apresentam nas próximas páginas são fundamentais para a boa compreensão da disciplina.

1.6.1. Termos básicos e definições

Universo. É tudo o que é possível definir como alvo de qualquer estudo.

Sistema. É a parte do Universo que se pretende estudar em concreto.

Fronteira. É a superfície real ou imaginária que separa o sistema da parte restante do Universo. É o limite do sistema.

Vizinhança. Situada relativamente perto da fronteira, é a porção do Universo que vai interagir com o sistema, enquanto o restante Universo permanece inalterado.

Fronteira móvel ou deformável. Fronteira que permite ao sistema expandir-se ou contrair-se. Uma pastilha elástica, um balão ou a espuma de barbear a expandir-se quando sai da lata, são exemplos de sistemas com este tipo de fronteira.

Fronteira fixa ou rígida. O volume do sistema mantém-se inalterado. É o caso das fronteiras de sistemas contidos em recipientes rígidos como uma bebida numa garrafa fechada ou o gás numa botija.

Fronteira permeável e impermeável. Conforme pode ou não ser atravessada por massa,

permite ou não processos com transferência de massa.

Fronteira diatérmica e adiabática. No caso de a fronteira permitir a troca de energia sob a forma de calor com o exterior diz-se diatérmica e, caso contrário, diz-se adiabática.

Sistema fechado. Sistema cuja fronteira é impermeável (não há transferência de massa). Este sistema é muitas vezes referido como massa de controlo, sendo a massa constante e o volume variável. Permite trocas de energia.

Sistema aberto. Sistema com fronteira permeável. Também denominado volume de controlo, apresenta volume constante, mas a massa pode variar. Também permite trocas de energia (ver exemplos e esquema nas figuras 1.6 e 1.7).

Sistema isolado. Sistema em que a fronteira, além de impermeável, também não permite trocas de energia. Um sistema isolado é um conceito ideal, dado que na prática é impossível isolar completamente um sistema da sua vizinhança.

Sistema termicamente isolado. Por vezes, usa-se esta designação para um sistema que não permite trocas de energia sob a forma de calor (adiabático). De realçar que estas trocas de energia resultam de uma diferença de temperatura, ΔT .

Sistema mecanicamente isolado. Sistema que não permite trocas de energia sob a forma de trabalho (fronteiras fixas). As forças-motrizas/gradientes para as trocas de trabalho, ao contrário das trocas de calor, não são diferenças de temperatura.

Estado. É a condição em que um sistema se encontra num dado instante. O estado de um sistema é caracterizado pelas propriedades macroscópicas (*i.e.*, que se podem medir) x_n, y_n, z_n, \dots , que se designam, por isso, por propriedades de estado (*e.g.*, p, T, V, ρ).

Equilíbrio (macroscópico). É a condição de um sistema em que as propriedades macroscópicas do sistema não variam no tempo. Na Termodinâmica clássica, efectua-se a análise do sistema não durante o processo que se pretende analisar mas nos estados anterior e posterior à ocorrência desse processo, ou seja, quando o sistema se encontra em equilíbrio. Tipos mais específicos de equilíbrio referem-se a propriedades individuais, como é o caso dos seguintes:

Equilíbrio térmico. A temperatura é constante.

Equilíbrio mecânico. A pressão é constante.

Equilíbrio químico. A composição química e a estrutura interna são constantes.

Equilíbrio termodinâmico. Todas as propriedades se mantêm constantes.

Estas propriedades de estado têm um valor definido consoante o estado que caracterizam, nada dizendo sobre a forma como esse estado foi atingido, podendo existir vários caminhos possíveis (figura 1.8). Assim sendo, a diferença entre as propriedades de estado de um sistema que passa de um estado 1 a um estado 2 está dependente apenas desses mesmos estados e não da forma como essa passagem ocorreu.

Há um número mínimo de propriedades de estado necessárias para caracterizar esse mesmo estado – propriedades independentes – a partir das quais é possível calcular todas as outras propriedades de estado – propriedades dependentes. Pode concluir-se, então, que para que o estado 1 e o estado 2 sejam diferentes, pelo menos uma das propriedades independentes terá de ser diferente entre os dois estados.

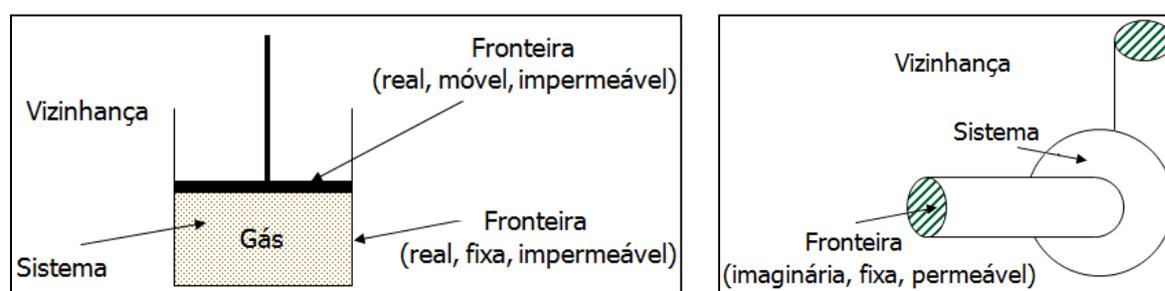


Figura 1.6. Cilindro com êmbolo (à esquerda), como exemplo de sistema fechado, e bomba centrífuga (à direita), como exemplo de sistema aberto.

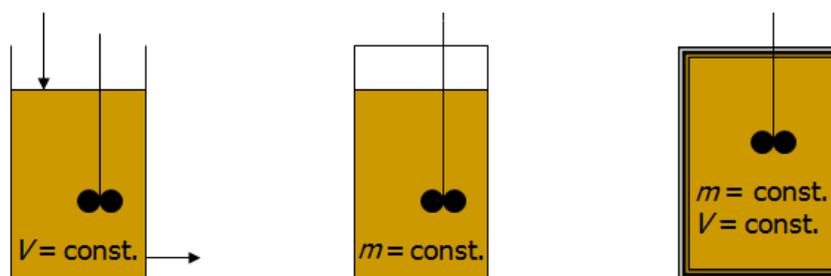


Figura 1.7. Representação esquemática de um sistema aberto (à esquerda), um sistema fechado (ao centro) e um sistema isolado (à direita).

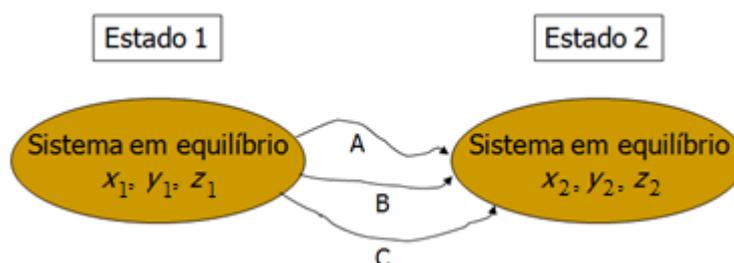


Figura 1.8. Há vários caminhos possíveis entre dois estados de equilíbrio.

Ao contrário das propriedades de estado, há outras que são função das alterações por que o sistema passa, quando evolui de um estado para outro: propriedades de processo ou de linha. Estas dependem da história do sistema e, conseqüentemente, têm valores diferentes consoante o percurso seguido para evoluir de um estado para o outro. Os exemplos mais importantes destas propriedades, descritas no próximo capítulo, são o calor (Q , q , Q_m) e o trabalho (W , w , W_m).

Processo e ciclo. Na sequência do que se referiu, quando se regista a variação de uma ou mais propriedades de estado de um sistema diz-se que ocorreu uma mudança de estado do sistema. À sucessão de estados através dos quais o sistema passa desde o estado inicial até ao estado final chama-se processo (figura 1.9).

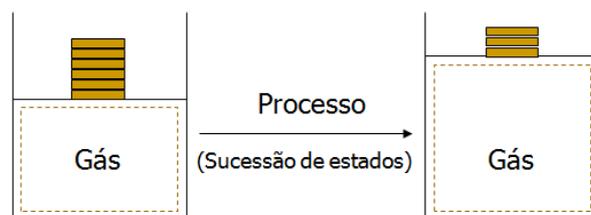


Figura 1.9. Processo, definido como uma sucessão de estados, mais ou menos variada, entre um estado inicial e um estado final.

Diz-se que uma sequência de processos

(muitas vezes referido como um processo apenas) é cíclica, ou simplesmente um ciclo, se o estado de partida (inicial) coincide com o de chegada (final), após o sistema ter passado por várias mudanças de estado (figura 1.10). Neste caso, após o ciclo ser concluído, as propriedades de estado retomam os seus valores iniciais.

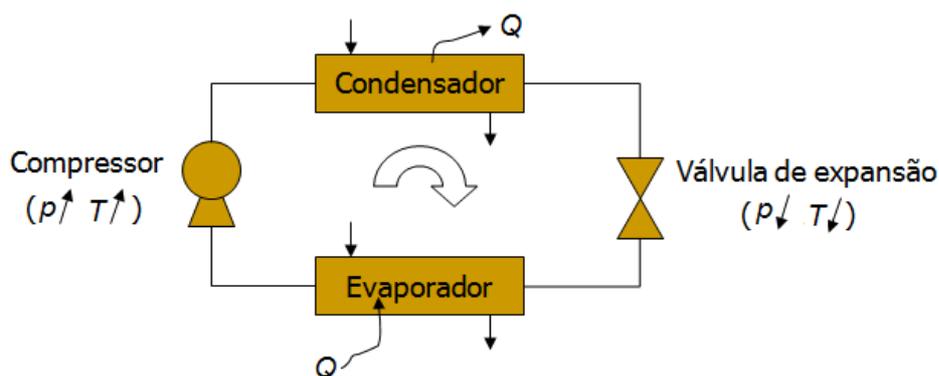


Figura 1.10. Máquina frigorífica, um dispositivo que funciona em ciclo (processo cíclico).

Propriedades intensivas e extensivas. Se são proporcionais à massa do sistema, as propriedades termodinâmicas dizem-se extensivas (e.g., volume, V , massa, m , entalpia, H , energia interna, U , quantidade de matéria, n). Se são independentes da massa do sistema, as propriedades dizem-se intensivas (e.g., pressão, p , temperatura, T , entalpia específica, h , volume molar, V_m , energia interna específica, u , e todas as outras propriedades específicas e molares).

Chamam-se propriedades específicas ou mássicas as propriedades divididas pela massa do sistema. Assim sendo, as propriedades específicas não dependem da massa do sistema e são, portanto, propriedades intensivas.

Semelhantemente, são propriedades materiais ou molares as propriedades divididas pela quantidade de matéria do sistema. Assim sendo, também as propriedades molares são propriedades intensivas.

Exemplo 1.5. Dê um exemplo de um processo real em ciclo e de um processo não-cíclico, retirados dos sistemas biológicos dos seres humanos.

1.7. Um pouco de matemática

Para resolver os exercícios (das aulas e dos testes e exames) com segurança e destreza, é fundamental dominar o uso da calculadora, para além do cálculo normal, nomeadamente na definição de rectas a partir de dois pontos, na execução de interpolações, no cálculo de zeros de equações não-lineares (com métodos gráficos e por tentativas), em cálculo integral básico, e mesmo um pouco de cálculo matricial. Num exame de 2.5 h, numa estimativa simples, a diferença entre os que dominam estes aspectos e os que apenas dominam cálculos básicos pode ultrapassar os 30 min, o que representa 4 valores em 20, no mínimo.

Na maioria dos casos, os integrais que têm de ser calculados nesta unidade curricular são do tipo $I = \int_{x_1}^{x_2} k(x+a)^n dx$, sendo n , k e a quaisquer números reais, incluindo números negativos. Na resolução consideram-se os seguintes casos:

- Para $n = -1$, a integração dá: $I = k \ln \frac{(x_2+a)}{(x_1+a)}$ ou, sendo $a = 0$: $I = k \ln \frac{x_2}{x_1}$.
- Para $n = 0$, fica apenas o integral da constante: $I = k (x_2 - x_1)$.
- Restantes casos: $I = \frac{k}{n+1} \times [(x_2 + a)^{n+1} - (x_1 + a)^{n+1}]$.
- Restantes casos mas com $a = 0$: $I = \frac{k}{n+1} \times (x_2^{n+1} - x_1^{n+1})$.

1.7.1. Diferenciais exactos e inexactos

Seja uma função $z(x, y)$. Se ela tiver derivadas parciais contínuas, o seu diferencial total ou exacto tem a seguinte expressão: $dz(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$. A equação diferencial geral de primeira ordem $g(x, y)dx + h(x, y)dy = 0$ é chamada exacta se o primeiro membro da equação for o diferencial total ou exacto $dz(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ da função $z(x, y)$. Se

não existir nenhuma função de x e y que faça da expressão anterior um diferencial total, então trata-se de um diferencial inexacto.

Se um diferencial é exacto, ele verifica as seguintes três condições:

$$i. \left[\frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial x} \right]_y$$

ii. $\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} dz(x, y)$ Este integral deve ser função dos pontos extremos, apenas, e independente do percurso.

$$iii. \oint_c dz(x, y) = 0 \quad \text{O integral num percurso fechado "C" qualquer é zero.}$$

Os diferenciais das propriedades termodinâmicas (de estado) são exactos e denotam-se, por isso, por dp , dV , dE , dU , ... Os diferenciais dos processos de transporte/transferência de energia (e.g., calor e trabalho) são inexactos e denotam-se, para os distinguir dos primeiros, por δW e δQ .

Na integração destes diferenciais, tomando como exemplo a pressão, para os exactos, e o trabalho para os inexactos, obtém-se: $\int_1^2 dp = (p_2 - p_1)$ e $\int_1^2 \delta W = W$. Ao contrário da pressão, o calor e o trabalho não são a diferença entre valores de um estado inicial e um final mas sim um resultado do que acontece entre esses dois estados.

Exemplo 1.6. Mostre que a expressão $y dx + x dy$ é um diferencial exacto, enquanto esse facto não se verifica com $y dx - x dy$.

1.8. Reversibilidade

Um processo diz-se reversível quando o sistema passa por uma série contínua de estados de equilíbrio, podendo o sistema e a sua vizinhança ser reconduzidos em qualquer instante ao estado inicial. Um tal processo é ideal dado que é inatingível, na prática, mas permite por isso mesmo definir a eficiência (η) de processos reais.

No processo ideal (reversível), o atrito com as paredes do cilindro não existiria, a viscosidade do gás seria nula e o processo seria realizado em etapas sucessivas com valores de ds infinitesimais, tais que o processo tenderia em cada instante para o equilíbrio e seria sempre possível revertê-lo, invertendo o sentido de ds (figura 1.11). O tempo necessário para o processo reversí-

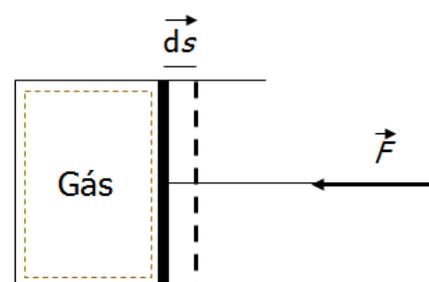


Figura 1.11. Compressão ideal de um gás num cilindro, como seqüência de deslocamentos infinitesimais reversíveis.

vel teria de ser muito mais alargado. Quanto mais brusco for o processo, mais irreversibilidades são geradas e mais distante se fica do estado inicial quando se reverte o processo.

Ciclo (processo cíclico) e processo reversível são conceitos absolutamente diferentes mas muitas vezes confundidos. Se é certo que podemos abstrair e supor que há processos cíclicos reversíveis (como veremos adiante com o ciclo de Carnot), é verdade que os ciclos reais nunca o são. O ciclo pressupõe que se parta de um estado e a ele se volte, de forma reversível ou não, através de uma sequência de processos. É, por isso, melhor dizer ciclo do que processo cíclico, porque é usual que um ciclo seja uma sequência de vários processos. Como veremos, um ciclo de Carnot é uma sequência de quatro processos, todos reversíveis, dois isotérmicos e dois adiabáticos. Um frigorífico funciona ciclicamente mas todos os processos são, mais ou menos, irreversíveis.

2. TRABALHO E CALOR

Vimos que o trabalho e o calor são propriedades de processo ou de linha. Para o trabalho usaremos W , w e W_m como símbolos, respectivamente, para valor total, específico e material. Equivalentemente, para o calor, Q , q e Q_m . Como se trata de diferenciais inexactos, eles são identificados por δW e δQ , sendo: $\int_1^2 \delta W = W$ e $\int_1^2 \delta Q = Q$. Das próprias definições é fácil concluir que $W = m w = n W_m$.

2.1. Trabalho

O conceito de trabalho, desde Newton, está relacionado com o efeito de forças, quer para empurrar como para puxar objectos. A equação 2.1 foi apresentada por Newton para a definição do trabalho de uma força F que provoca um deslocamento x . Convém lembrar que $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$.

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

Muitas outras formas de trabalho surgiram depois. O trabalho electromagnético refere-se ao deslocamento de cargas (a unidade SI de carga é o coulomb, C) por uma diferença de potencial (a unidade SI é o volt, V), sendo $1 \text{ J} = 1 \text{ V C}$. Há também o trabalho da tensão superficial, o trabalho elástico de molas, o trabalho químico (resultante, por exemplo, da combustão de gasolina e outros combustíveis) e outros.

Termodinamicamente, define-se *trabalho* como a transferência de energia através da fronteira do sistema de uma forma organizada, tal que poderia ser toda utilizada no levantamento de um peso, por exemplo. Este conceito de trabalho refere-se à energia trocada através da fronteira do sistema. As transferências de energia ocorridas totalmente dentro do sistema não se consideram trabalho. Conforme se depreende do conceito, o trabalho é função do percurso.

Se, num sistema, tivermos uma fronteira móvel, as forças aplicadas na fronteira podem ser decompostas em componentes tangenciais e normais. À componente tangencial dividida pela área chama-se tensão de corte (σ). À componente normal dividida pela área chama-se pressão (p). Ambas as componentes poderão contribuir

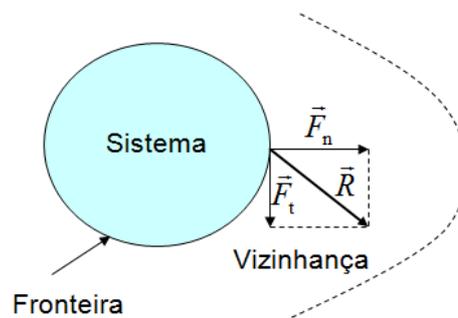


Figura 2.1. Componentes das forças aplicadas a um sistema com fronteira móvel.

para realizar trabalho mas, em Termodinâmica, a contribuição da componente normal é habitualmente a mais importante.

2.1.1. Sistema compressível simples

Um sistema compressível simples (figura 2.2) é aquele em que as únicas trocas de energia realizadas sob a forma de trabalho são resultado da variação de pressão (e, por consequência, variação de volume). Num tal sistema, não se consideram os efeitos da viscosidade nem as forças de atrito (sistema ideal – reversível).

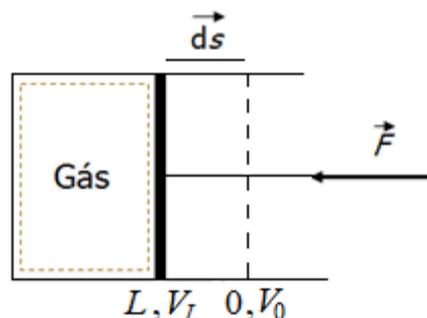


Figura 2.2. Sistema compressível simples (cilindro ideal).

O trabalho de compressão (figura 2.2) realizado pela força paralela ao deslocamento ds (considerando que a força e o deslocamento têm a mesma direção e integrando a equação 2.1 entre 0 e L) é $W_{0,L} = \int_0^L F ds$. Considerando que a área da secção recta do cilindro é constante e igual a A , que F/A é a pressão (p) e $s \times A$ é o volume, então converte-se o integral anterior, cujas variáveis são força e deslocamento, num integral com pressão e volume, multiplicando e dividindo por A , obtendo-se a equação 2.2, que está escrita para o caso mais genérico. Representando graficamente o processo num diagrama pressão-volume (pV), obtém-se a área que corresponde ao trabalho. O cálculo da área pode ser feito por métodos de integração numérica (e.g., método de Simpson, método dos trapézios) ou, conhecida ou definida a função $p = f(V)$, por integração analítica.

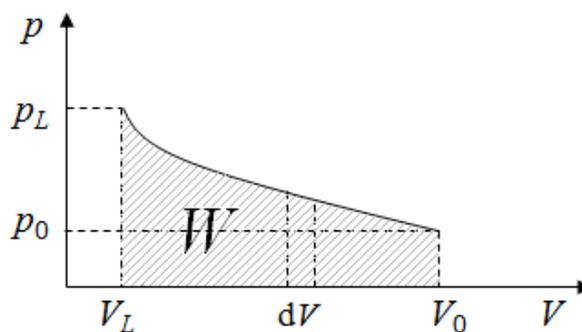


Figura 2.3. O trabalho pode ser calculado pela área debaixo da curva da função, $p = f(V)$, entre o estado inicial e o final.

Por razões óbvias, ao trabalho exercido por ou sobre um sistema compressível simples dá-se o nome de trabalho “ $p dV$ ” ou trabalho de volume. Os processos com pistão e cilindro são característicos dos motores de combustão interna dos automóveis e de muitas outras máquinas. O movimento resultante da expansão provoca o movimento de rotação de um eixo, podendo este ser aproveitado de várias formas.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.2)$$

2.1.2. Convenção de sinais

Há duas convenções usuais, ambas frequentemente encontradas na literatura. Uma delas considera positivo o trabalho (e outras formas de energia, como o calor), quando ele é realizado pela fronteira do sistema sobre a vizinhança. Se acontece o inverso e é a vizinhança que fornece trabalho ao sistema, então ele é negativo. As implicações de escolher esta ou outra convenção são a troca de alguns sinais nas equações de definição e nas expressões das leis e outras equações. Aqui usaremos a convenção oposta à descrita acima. O trabalho, e outras formas de energia, são considerados positivos quando recebidos, isto é, realizados sobre o sistema e negativos na situação inversa, ou seja, realizado pelo sistema, sobre a vizinhança (figura 2.4). À luz desta convenção, quando o volume do gás contido no cilindro diminui ($dV < 0 \text{ m}^3$), esse facto será consequência de trabalho realizado pelo exterior sobre o sistema, e portanto positivo. Assim, para respeitar a convenção, terá de ser colocado um sinal negativo na expressão do trabalho $p \, dV$, o que significa transformar a equação 2.2 na equação 2.4. Na forma diferencial temos a equação 2.3.

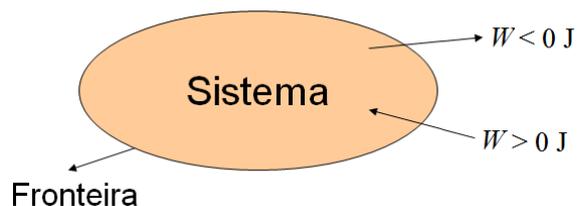


Figura 2.4. Convenção de sinais para o trabalho.

$$\delta W = -p \, dV \quad (2.3)$$

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

É evidente que a equação 2.4 tem as equivalentes específicas e materiais expressas nas equações 2.5 e 2.6.

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} p \, dv \quad \text{e} \quad W = m w = -m \int_{v_1}^{v_2} p \, dv \quad (2.5)$$

$$W_m = - \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} p \, dV_m \quad \text{e} \quad W = n W_m = -n \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} p \, dV_m \quad (2.6)$$

Em qualquer caso, é necessário conhecer a relação entre p e V , seja ela a função $p = f(V)$, ou, em alternativa, a função $V = f(p)$.

2.1.3. Cálculo do trabalho

Processo isocórico. Como V é constante, então dV é nulo, pelo que $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = 0 \text{ J}$.

Isto acontece independentemente do sistema considerado.

Processo isobárico. Como p é constante, o resultado da integração dum constante resume-se a

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -p(V_2 - V_1) = p(V_1 - V_2).$$

Este resultado é também independente do sistema considerado. No caso particular de um gás ideal, tem-se $V = \frac{nR}{p}T$, pelo que a expressão

$$\text{anterior se transforma em } W_{1,2} = -p(V_2 - V_1) = -p \left(\frac{nR}{p}T_2 - \frac{nR}{p}T_1 \right) = -nR(T_2 - T_1).$$

Numa expansão contra uma pressão externa fixa, o trabalho calcula-se da mesma forma, sendo p substituído pela referida pressão externa. No caso particular dum expansão no vazio, a pressão externa inicial é nula. Uma boa estimativa é considerar que o trabalho é nulo, apesar de haver alguma pressão no final do processo, devida à presença de moléculas após a expansão.

Processo isotérmico reversível. Neste caso, a relação entre p e V já depende do tipo de sistema e pode tomar variados aspectos. Particularmente no caso de um gás ideal, sabe-se que se verifica a

$$\text{relação } p = \frac{nRT}{V} = \frac{k}{V}, \text{ com } k = nRT. \text{ Por isso, } W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{k}{V} dV = -k \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Sabendo que p é inversamente proporcional a V , é indiferente escrever $\frac{V_2}{V_1}$ ou $\frac{p_1}{p_2}$. Por isso, as seguintes são

$$\text{equivalentes: } W_{1,2} = -k \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = -k \ln \frac{p_1}{p_2} = k \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

$$\text{Em base mássica: } W_{1,2} = -\bar{R}T(\ln v_2 - \ln v_1) = -\bar{R}T \ln \frac{v_2}{v_1} = -\bar{R}T \ln \frac{p_1}{p_2} = \bar{R}T \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Calcula-se o valor do trabalho total, a partir do específico ou material, com $W_{1,2} = m w_{1,2} = n W_{m1,2}$.

Exemplo 2.1. Um gás ideal tem um volume inicial de 0.3 m^3 e expande-se reversivelmente para um volume final de 0.6 m^3 . A pressão inicial do gás é 0.1 MPa . Determine o trabalho permutado se t for mantida constante, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. ($W = 20.78 \text{ kJ}$)

Processo adiabático reversível. Tal como no caso anterior, a relação entre p e V depende do tipo de sistema. No caso de um gás ideal, num processo adiabático reversível, demonstra-se que $pV^\gamma = k$ ou $p v^\gamma = k_1$, isto é, o produto da pressão pelo volume elevado a γ mantém-se constante (k e k_1 são constantes). A constante γ é o coeficiente adiabático ($\gamma > 1$) e define-se pela equação 2.7. Nesta equação, c_p e c_v são as capacidades térmicas (ou caloríficas), respectivamente, a pressão e a volume constante (que têm valores constantes para cada gás perfeito).

Integrando com $p = kV^{-\gamma}$, obtém-se $W_{1,2} = \frac{k}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$. O valor de k calcula-se com os

dados de qualquer estado do processo, incluindo o inicial e o final, ficando $k = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$.

Por substituição chega-se a $W_{1,2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma-1} = \frac{m\bar{R}(T_2 - T_1)}{\gamma-1}$. Convém lembrar que

usando volumes molares ou específicos, o trabalho obtido não será o total mas sim o molar ou o específico, pela mesma ordem.

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \tag{2.7}$$

Processo politrópico. Um processo politrópico, qualquer que seja o tipo de sistema (fechado) considerado, é aquele em que $p V^m = k \Leftrightarrow p = \frac{k}{V^m} = k V^{-m}$, com k e m constantes. Para obter o trabalho basta calcular $-\int_{V_1}^{V_2} k V^{-m} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{k}{V^m} dV$. Claro que o integral depende do valor de m , havendo duas situações principais: $m = 1$ e $m \neq 1$. Sendo $m = 1$, da integração da função hiperbólica resulta $\boxed{W_{1,2} = -k \ln \frac{V_2}{V_1}}$, com $k = p_1 V_1 = p_2 V_2$. Nos restantes casos, quando $m \neq 1$, as expressões são semelhantes às do processo adiabático, bastando trocar γ por m , tendo em conta que $k = p_1 V_1^m = p_2 V_2^m$. As expressões para o trabalho total, específico e molar são:

$$\boxed{W_{1,2} = \frac{k}{m-1} (V_2^{1-m} - V_1^{1-m})} \text{ ou } \boxed{W_{1,2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{m-1}} \text{ ou } \boxed{W_{1,2} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{m-1}} \text{ ou } \boxed{W_{m1,2} = \frac{p_2 V_{m2} - p_1 V_{m1}}{m-1}}.$$

No caso particular de um gás ideal são válidas as expressões anteriores mas como $p_1 V_1 = n R T_1$ e $p_2 V_2 = n R T_2$, fica, para $m = 1$, $k = p_1 V_1 = p_2 V_2 = n R T_1 = n R T_2$. Sendo $m \neq 1$, é válida a seguinte expressão para gás ideal: $\boxed{W_{1,2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{m-1} = \frac{n R (T_2 - T_1)}{m-1}}$. Convém não confundir a constante m com o símbolo de massa (*e.g.*, usar m' para símbolo de massa ou outro símbolo para o coeficiente politrópico), se usar a equação em base específica.

A tabela 2.1 apresenta uma compilação das expressões para o cálculo do trabalho.

2.1.4. Trabalho com sólidos e líquidos

Apesar das propriedades termodinâmicas primárias (*e.g.*, pressão, volume, temperatura, energia interna, entalpia, entropia) e das suas inter-relações serem suficientes para definir a maioria das situações termodinâmicas de engenharia, outras há que têm interesse particular em certas aplicações. As derivadas duma propriedade em relação a outras constituem em si mesmas novas propriedades. Veremos um exemplo, adiante, na definição das capacidades térmicas. Aqui concentramos a atenção nos conceitos de compressibilidade isotérmica e expansão isobárica.

Compressibilidade isotérmica é uma medida da variação relativa do volume de um fluido ou sólido como resposta à variação de pressão, sendo a temperatura constante. A expansão isobárica é uma medida da variação relativa do volume de um fluido ou sólido como resposta à variação da temperatura, com pressão constante. Pode-se expressar a variação do volume dum sistema em função da pressão e da temperatura. Do que vimos em 1.7.1, chega-se à equação diferencial apresentada na equação 2.8. Para obter a variação relativa (ou fraccional) dividiu-se a equação pelo volume, V . Nesta equação, os coeficientes de dp e dT são de tal forma importantes que têm nomes e símbolos próprios.

Tabela 2.1. Expressões para o cálculo do trabalho, conhecida a função $p = f(V)$, para gases ideais e outros sistemas em processos isocóricos, isobáricos, isotérmicos, adiabáticos e politrópicos

Processo	Condição	Sistema	Trabalho material e específico, W_m e w	Trabalho total, W
Isocórico	V constante	Qualquer	$W_{m1,2}$ e $w_{1,2}$ nulos	$W_{1,2}$ nulo
Isobárico	p constante	Qualquer	$W_{m1,2} = -p (V_{m2} - V_{m1})$ $w_{1,2} = -p (v_2 - v_1)$	$W_{1,2} = -p (V_2 - V_1)$
Isotérmico reversível	T constante	Gás ideal	$W_{m1,2} = -R T \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}} = R T \ln \frac{p_2}{p_1}$ $w_{1,2} = -\bar{R} T \ln \frac{v_2}{v_1} = \bar{R} T \ln \frac{p_2}{p_1}$ Notas: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_{m2}}{V_{m1}} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$ $k = nRT = m \bar{R} T = p_1 V_1 = p_2 V_2$	$W_{1,2} = -k \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W_{1,2} = -n R T (\ln V_2 - \ln V_1)$ $W_{1,2} = -k \ln \frac{p_1}{p_2} = k \ln \frac{p_2}{p_1}$ $W_{1,2} = n R T \ln \frac{p_2}{p_1}$
		Outros	Variável	Variável
Adiabático reversível	$Q = 0$ J $p V^\gamma$ constante	Gás ideal	$W_{m1,2} = \frac{p_2 V_{m2} - p_1 V_{m1}}{\gamma - 1} = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $w_{1,2} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{\gamma - 1} = \frac{\bar{R}(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ Nota: $k = p V^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$	$W_{1,2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ $W_{1,2} = \frac{k}{\gamma - 1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$ $W_{1,2} = \frac{n R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{m \bar{R}(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$
		Outros	Variável	Variável
Politrópico reversível	$p V^b$ constante	Gás ideal $b = 1$	Equivale ao processo isotérmico reversível	
		Gás ideal $b \neq 1$	$W_{m1,2} = \frac{R(T_2 - T_1)}{b - 1}$ $w_{1,2} = \frac{\bar{R}(T_2 - T_1)}{b - 1}$	$W_{1,2} = \frac{n R(T_2 - T_1)}{b - 1} = \frac{m \bar{R}(T_2 - T_1)}{b - 1}$
		Qualquer $b = 1$	$W_{m1,2} = -p_1 V_{m1} \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$ $w_{1,2} = -p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$	$W_{1,2} = -k \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W_{1,2} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ Nota: $k = p V = p_1 V_1 = p_2 V_2$
		Qualquer $b \neq 1$	$W_{m1,2} = \frac{p_2 V_{m2} - p_1 V_{m1}}{b - 1}$ $w_{1,2} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{b - 1}$	$W_{1,2} = \frac{k}{b - 1} (V_2^{1-b} - V_1^{1-b})$ $W_{1,2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{b - 1}$ Nota: $k = p V^b = p_1 V_1^b = p_2 V_2^b$
Qualquer	---	Qualquer	$W_{m1,2} = \frac{W_{1,2}}{n}$ $w_{1,2} = \frac{W_{1,2}}{m}$	$W_{1,2} = n W_{m1,2}$ $W_{1,2} = m w_{1,2}$

Nota: Usou-se o símbolo “b” em vez de “m” para o coeficiente politrópico, para evitar confusão com o símbolo habitual de massa, m .

O primeiro (equação 2.9) é o coeficiente de compressibilidade isotérmica, k . Utiliza-se o sinal (-) porque V diminui com o aumento de p e a derivada parcial é, portanto, sempre negativa. Obtêm-se assim valores de k positivos. O segundo (equação 2.10) é o coeficiente de dilatação isobárica, β .

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.8)$$

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.9)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.10)$$

Os dois coeficientes são determinados a partir de dados experimentais e encontram-se tabelados para muitos materiais. Apesar de serem eles mesmos funções de p e T , k e β variam pouco e podem ser considerados constantes, ou adoptado um valor médio, excepto para intervalos muito grandes de p e T . Apesar de serem mais úteis para sólidos e líquidos, estes coeficientes também podem ser calculados para gases, mas aqui não são, de forma alguma, constantes. Da análise dimensional das equações de definição pode-se concluir facilmente que k e β são, respectivamente, inverso de pressão e inverso de temperatura pelo que as unidades SI respectivas são Pa^{-1} e K^{-1} (ou $^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Exemplo 2.2. Mostre que o coeficiente de compressibilidade isotérmica, k , e o coeficiente de dilatação isobárica, β , de gases ideais são, respectivamente, $1/p$ e $1/T$.

Combinando as equações 2.8, 2.9 e 2.10, obtém-se a equação 2.11, que usaremos para o cálculo do trabalho na compressão e expansão de sólidos e líquidos.

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - k dp \Leftrightarrow dV = \beta V dT - k V dp \quad (2.11)$$

Até agora temos vindo a usar $p = f(V)$, para calcular o trabalho. Obviamente também é possível utilizar $V = f(p)$. No caso de sólidos e líquidos, a segunda opção é a mais adequada.

Trabalho em processos isotérmicos de sólidos e líquidos. Para transformações isotérmicas, a equação 2.11 simplifica-se, ficando apenas $dV = -k V dp$. Esta relação pode ser substituída na equação 2.4, $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$, obtendo-se $W = -\int_{p_1}^{p_2} p(-k V dp)$. Sabendo que, para sólidos e líquidos, k e V não variam significativamente com p , o trabalho de compressão ou expansão de um sólido ou líquido poderá ser dado pela equação 2.12, que resulta da integração da expressão anterior. Nesta equação, tal como na equação 2.13, m é a massa de sólido ou líquido e ρ é a respectiva massa volúmica.

$$W = k V \int_{p_1}^{p_2} p \, dp = \frac{1}{2} k V (p_2^2 - p_1^2) = \frac{k m}{2\rho} (p_2^2 - p_1^2) \quad (2.12)$$

Trabalho em processos isobáricos de sólidos e líquidos. Em transformações isobáricas, a equação 2.11 fica apenas $dV = \beta V dT$. Substituindo, como no caso anterior, na equação 2.4, obtém-se $W = - \int_{T_1}^{T_2} p(\beta V dT)$. Mantendo as considerações sobre k e V , e alargando-as a β , o trabalho de compressão ou expansão de um sólido ou líquido poderá ser dado pela equação 2.13.

$$W = -\beta p V \int_{T_1}^{T_2} dT = -\beta p \frac{m}{\rho} (T_2 - T_1) \quad (2.13)$$

2.2. Calor

Antes do desenvolvimento da Termodinâmica moderna, o calor era considerado um fluido, denominado calórico. Por isso se dizia que os sistemas recebiam e tinham calor. Hoje sabe-se que a energia térmica recebida é armazenada como energia interna, mas persistem muitos termos de uso corrente baseados no calor, como é o caso do calor específico.

Sabemos que dois corpos a temperaturas diferentes, postos em contacto, sofrem alteração da temperatura. O mais frio aquece e o mais quente arrefece. A transferência acaba quando as duas temperaturas ficam iguais. O calor, ou, mais correctamente, a energia térmica, é a energia que atravessa a fronteira de um sistema devido a uma diferença de temperatura.

O calor pode ser visto como uma forma desorganizada de transferência de energia ao nível molecular. Esta forma de transferência de energia resulta de actividade molecular que não é directamente utilizável, por exemplo, para levantar um peso. O trabalho é visto como uma forma organizada, que pode ser utilizada no levantamento de um peso.

Manteremos, para o calor, a convenção de sinais adoptada para o trabalho: o calor transferido para o sistema é positivo e o calor cedido pelo sistema (para a vizinhança) é negativo. Conforme já foi mencionado, um processo em que não há trocas de calor com a vizinhança denomina-se adiabático.

Como o trabalho, o calor é uma variável de processo, ou seja, o calor transferido durante o processo é dependente do percurso do sistema entre o estado inicial e o estado final. Deste modo, conclui-se que também o calor é um diferencial inexacto, utilizando-se por isso a notação δQ , sendo $\int_1^2 \delta Q = Q$. O calor não está num determinado sistema. Flui entre sistemas, alterando a energia cinética e potencial dos átomos e moléculas, o que pode resultar, por exemplo, em modificações da temperatura do sistema ou em mudanças de estado.

Quando uma transferência de calor é responsável por fazer variar a temperatura dum sistema, diz-se que se trata de calor sensível (ver figura 2.5). Porém, nem sempre há alteração da temperatura quando um sistema troca calor com a vizinhança. A troca de calor, positiva ou negativa, pode ser usada pelo sistema para promover uma mudança de estado (*e.g.*, calor de solidificação, de fusão, de vaporização, de condensação) e nesse caso denomina-se calor latente. Como exemplo refira-se o calor latente de fusão (também chamado entalpia de fusão) da água, a 0 °C, que é o calor absorvido por uma dada quantidade de gelo (habitualmente 1 kg ou 1 mol) para passar do estado sólido ao estado líquido, à pressão normal.

Da figura 2.5 pode-se concluir que o calor latente de fusão (que é igual a 334 kJ/kg e é simétrico do calor latente de solidificação) é bastante menor que o calor latente de vaporização (2260 kJ/kg, simétrico do calor latente de condensação). Também se verifica que o calor necessário para subir 1 °C é semelhante no gelo e no vapor, mas bastante maior (mais do que o dobro) no líquido.

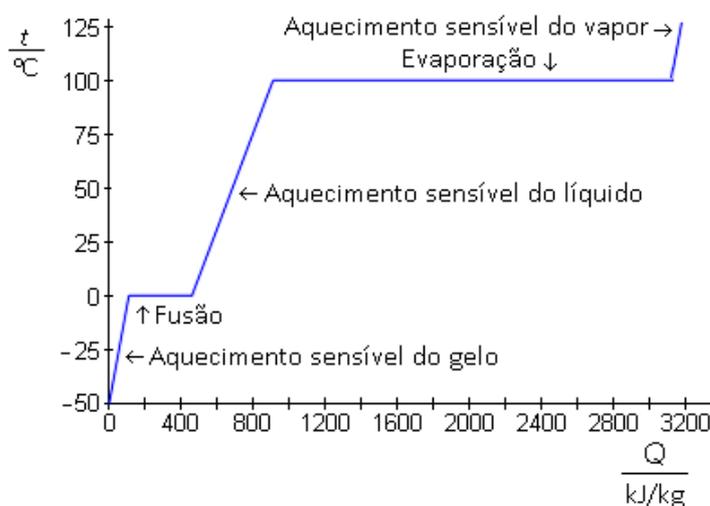


Figura 2.5. Calor absorvido por 1 kg de água para elevar a temperatura desde -50 °C até 125 °C, à pressão normal.

O destino final de todas as formas de energia mais nobres (*e.g.*, cinética, potencial, química, eléctrica) é transformarem-se em calor, que é a forma de energia mais degradada. Quando um veículo trava e se imobiliza, toda a sua energia cinética é convertida em calor, por atrito. O inverso, transformar completamente calor em energia cinética, é impossível, como veremos, ao apresentar a segunda lei. Dentro dos sistemas com peças em movimento, como numa turbina (ver adiante), há energia cinética que se transforma em calor por atrito (irreversibilidades), prejudicando o desempenho da máquina.

2.3. Comparação entre calor e trabalho

O calor e o trabalho apresentam um conjunto de semelhanças importantes:

- São fenómenos transitórios: não são propriedades de estado (os sistemas não possuem calor nem trabalho), mas calor e/ou trabalho cruzam a fronteira do sistema quando este sofre uma mudança de estado;

- São fenómenos de fronteira: observam-se apenas nas fronteiras do sistema, representando a energia que atravessa essas fronteiras;
- São funções de linha ou variáveis de processo, e δQ ou δW são diferenciais inexactos.

2.4. Definição do sistema

É fundamental definir convenientemente o sistema, com as fronteiras mais apropriadas, pois disto depende a possibilidade ou a impossibilidade de calcular Q e/ou W permutados.

No exemplo da figura 2.6, os dois blocos têm temperaturas tais que $T_1 < T_2$. É evidente que no equilíbrio se verifica a condição $T_1 < T_3 < T_2$. Na hipótese da esquerda é considerado sistema o conjunto dos dois blocos pelo que as únicas trocas de calor acontecem dentro do sistema e, por isso, $Q = 0$ J. Na hipótese da direita considera-se sistema apenas o bloco 1, que troca calor com uma vizinhança constituída pelo bloco 2. Neste caso, Q é positivo.

No caso esquematizado na figura 2.7, a natureza das trocas de energia pode ser diferente consoante o sistema escolhido. Se o sistema considerado for apenas o gás, então a energia atravessa a fronteira do sistema devido à diferença de temperatura entre as paredes do recipiente e o gás ($Q > 0$ J; $W = 0$ J). Se o sistema for o conjunto do gás, resistências e parede externa isolada, a energia atravessa a fronteira do sistema sob a forma de corrente eléctrica, pelo que há trabalho (eléctrico) realizado sobre o sistema ($Q = 0$ J; $W > 0$ J).

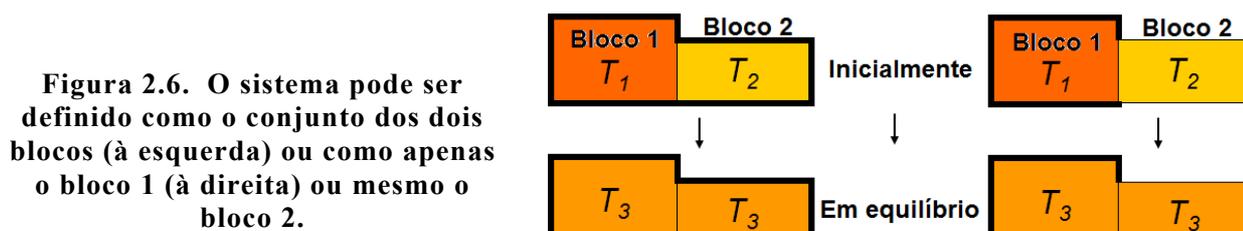
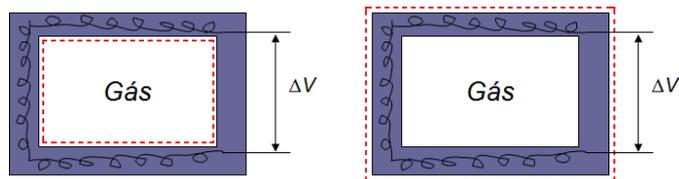


Figura 2.7. À esquerda o sistema é apenas o gás, enquanto que à direita a resistência eléctrica e o isolamento externo também fazem parte do sistema.



Exemplo 2.3. Critique as afirmações seguintes: i) “O calor contido no vapor de água é...”; ii) “A troca de energia sob a forma de calor provoca inevitavelmente um aumento de temperatura.”; iii) “A variação de temperatura de um sistema implica sempre permuta de energia sob a forma de calor.”

2.5. Capacidades térmicas

À propriedade “capacidade térmica” é mais habitual chamar-se “capacidade calorífica” ou “calor específico”, apesar da primeira forma ser a mais correcta, e serem todas equivalentes. Quando um dado sistema, de massa m (quantidade de matéria n), submetido a um processo sem mudança de fase, permuta com o exterior uma dada quantidade de energia sob a forma de calor, δQ , fazendo variar a temperatura do sistema de dT , define-se capacidade calorífica C , à temperatura T e para o processo considerado, pela equação 2.14. Considerando um sistema de massa ou quantidade de matéria unitária, ter-se-á a capacidade calorífica específica, c , ou a capacidade calorífica molar, C_m , definidas pelas equações 2.15 e 2.16. C é a propriedade extensiva, sendo c e C_m as propriedades intensivas correspondentes. Claro que $C = m c = n C_m$, e destas chega-se às equações 2.17, que relacionam a capacidade térmica específica com a material (molar), pois $m/n = M$, sendo M a massa molar da substância.

$$C \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{T, \text{processo}} \quad (2.14)$$

$$c \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{T, \text{processo}} \quad (2.15)$$

$$C_m \equiv \left(\frac{\delta Q_m}{dT} \right)_{T, \text{processo}} \quad (2.16)$$

$$C_m = c M \quad \text{e} \quad c = \frac{C_m}{M} \quad (2.17)$$

Assim, a capacidade calorífica será a energia absorvida ou cedida por um corpo, sob a forma de calor e sem mudança de fase, dividida pela variação da temperatura no processo considerado. Dado que, para uma mesma variação de temperatura do sistema, a quantidade de calor trocada também depende do processo, o valor da capacidade calorífica variará não só com a temperatura mas também com o processo considerado.

Quando um processo decorre a pressão ou volume constante, a capacidade calorífica também se diz a pressão constante (C_p , c_p , C_{mp}) e volume constante (C_V , c_V , C_{mV}), respectivamente. Neste caso, como o processo já está especificado, as capacidades caloríficas a volume e pressão constantes são propriedades do sistema.

Genericamente, as capacidades térmicas aumentam com a temperatura, em toda a gama de temperaturas, para todos os estados da matéria. Os gases ideais perfeitos têm capacidades térmicas constantes. Os gases ideais semi-perfeitos têm capacidades térmicas apenas dependentes da temperatura. De qualquer forma, para variações pequenas de temperatura, é sempre possível utilizar um valor constante ou um valor médio da capacidade térmica.

Muitas substâncias, quando no estado líquido ou sólido, apresentam alterações muito pequenas do volume específico (ou da massa volúmica), quando são submetidas a grandes variações de outras propriedades, como pressão e temperatura. Esses sólidos e líquidos denominam-se incompressíveis e são representados pela equação $v = k$, sendo k uma constante. Usualmente, para um dado líquido ou sólido incompressível, $c_p = c_v = c$ e $C_{mp} = C_{mv} = C_m$.

Nas condições ambientais usuais, a água líquida tem $c = 4.186$ kJ/(kg K), enquanto o gelo tem $c = 2.09$ kJ/(kg K) e o vapor tem uma capacidade térmica semelhante à do gelo. O calor específico da água líquida é anormalmente elevado na natureza, e por isso a água tem um papel importante na regulação da temperatura, nos ecossistemas e no clima da Terra. A grande diferença entre os calores específicos de líquido e vapor implica que não se possa usar um único valor para representar misturas de líquido com vapor.

Exemplo 2.4. Calcule o calor e o tempo necessário para aquecer 2 kg de água líquida de 20 °C a 30 °C, sabendo que a potência térmica efectiva do queimador é 200 W e a capacidade térmica da água é $c = 4.2$ kJ/(kg K). ($Q = 84$ kJ; $t = 7$ min)

2.5.1. Unidades SI

Se notarmos por parênteses rectos a unidade de uma grandeza, então:

$$\text{i) } [C] = \text{J/K} = \text{J K}^{-1} = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = \frac{\text{J}}{\text{K}} = \text{J/}^\circ\text{C} = \text{J }^\circ\text{C}^{-1} = \text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{ii) } [c] = [c_p] = [c_v] = \text{J/(kg K)} = \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \frac{\text{J}}{\text{kg K}} = \text{J/(kg }^\circ\text{C)}$$

$$\text{iii) } [C_m] = [C_{mp}] = [C_{mv}] = \text{J/(mol K)} = \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = \text{J/(mol }^\circ\text{C)}$$

2.5.2. Capacidades térmicas de gases ideais

Para gás ideal demonstra-se a validade das equações 2.18, 2.19 (com valores totais), 2.20 (em base mássica ou específica) e 2.21 (em base material ou molar).

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \gamma \quad (2.18)$$

$$C_p = C_v + m \bar{R} = C_v + n R \quad (2.19)$$

$$c_p = c_v + \bar{R} \quad (2.20)$$

$$C_{mp} = C_{mv} + R \quad (2.21)$$

Sabe-se da teoria cinética dos gases que os valores das capacidades térmicas molares de gases perfeitos se podem calcular, com boa aproximação, a partir do valor da constante universal dos gases perfeitos. Para pressões baixas e temperaturas pouco elevadas (abaixo de

400 °C) as previsões são bastante satisfatórias para gases monoatômicos e diatômicos. Para gases poliatômicos a previsão é menos confiável. À medida que T aumenta, as capacidades térmicas, tanto a p como a V constante, aumentam simultaneamente, mantendo a diferença de valor e, por isso, fazendo baixar o valor de γ . Os valores usados habitualmente, para grupos de gases com base no tamanho e estrutura molecular, são os seguintes:

– Moléculas monoatômicas: $C_{mp} = \frac{5}{2}R$ e $C_{mV} = \frac{3}{2}R$; $\gamma = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{5}{3} = 1.67$;

– Moléculas diatômicas: $C_{mp} = \frac{7}{2}R$ e $C_{mV} = \frac{5}{2}R$; $\gamma = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{7}{5} = 1.40$;

– Moléculas poliatômicas maiores: $\gamma = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} \cong 1.3$.

A água e o ar estão presentes num grande número de processos do dia-a-dia. Só que ao contrário do vapor de água, o ar pode ser sempre considerado ideal em condições ambientais habituais. Para o ar ideal, a partir das equações 2.18 a 2.21, sendo $\gamma = 1.40$, obtêm-se os valores $C_{mp} = 29.101$ J/(mol K), $C_{mV} = 20.786$ J/(mol K), $c_p = 1008.68$ J/(kg K) e $c_V = 720.48$ J/(kg K), com $M = 28.85$ g/mol (79 % de azoto e 21 % de oxigénio, em base molar), de que resulta $\bar{R} = R/M = 288.20$ J/(kg K).

2.6. Lei zero

Diz-se que um sistema está em equilíbrio térmico quando não há qualquer transferência de energia térmica entre a vizinhança e o sistema.

Se o sistema 1, o sistema 2 e o sistema 3 são três sistemas termodinâmicos distintos, a lei zero da Termodinâmica pode ser expressa como:

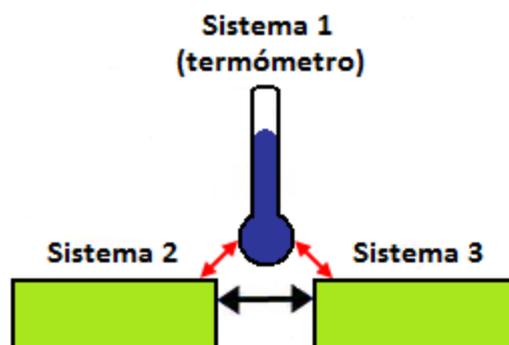
"Se o sistema 2 e o sistema 3 estão ambos em equilíbrio térmico com o sistema 1, então o sistema 2 está em equilíbrio térmico com o sistema 3".

A lei zero está esquematizada na figura 2.8. É fácil concluir que dois sistemas em equilíbrio térmico têm a mesma temperatura. O equilíbrio termodinâmico de dois sistemas pressupõe igualdade de várias propriedades (*e.g.*, p , para o equilíbrio mecânico, composição e estrutura, para o equilíbrio químico), incluindo a temperatura, pelo que dois sistemas em equilíbrio termodinâmico também estão em equilíbrio térmico.

Apesar de ter surgido como lei da Termodinâmica depois da formulação da primeira lei (bem como da segunda e da terceira), a lei zero ficou com esta denominação porque, de facto, o

conceito de equilíbrio térmico e os pressupostos e importância desta lei precederam o surgimento das restantes leis. A lei zero foi apresentada como tal por Fowler e Planck, na década de 1930.

Figura 2.8. Se as setas vermelhas, entre os sistemas 2 ou 3 e o termómetro, representarem equilíbrio térmico, então a seta preta, entre os sistemas 2 e 3, também tem de representar equilíbrio térmico.



3. A PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS FECHADOS

A primeira lei é a lei da conservação da energia.

Na análise que se segue, a lei da conservação da massa também se verifica.

Muitos tentaram em vão, ao longo da História, descobrir uma máquina ou processo de que resultasse mais energia do que aquela que lhe era fornecida. Tal máquina violaria a primeira lei e teria, por isso, movimento perpétuo da primeira espécie. Esta máquina é impossível de construir. O máximo que uma máquina pode fornecer, no limite ideal, é a energia que recebe.

A existência de atrito (irreversibilidades) permite afirmar que a energia debitada por uma máquina é sempre inferior à que lhe é fornecida.

3.1. As energias da primeira lei

Sendo a lei da conservação da energia, todas as formas de energia estão, à partida, envolvidas. Na prática, os processos são simplificados e é usual considerar apenas o calor e o trabalho, tratados no capítulo anterior, a energia interna e, em alguns casos, a energia cinética e a energia potencial.

O fornecimento de energia a partir de dispositivos mecânicos ou eléctricos também poderá ser considerado.

3.1.1. Energia cinética e potencial

As equações 3.1 e 3.2, totais e específicas, definem a energia cinética, E_c , e a energia potencial, E_p . Constituem a energia externa ($E_c + E_p$) do sistema, e são as formas de energia relacionadas com a posição e com a velocidade do sistema em termos macroscópicos. Para evitar confusão com o volume específico e com a entalpia (definida adiante com o símbolo h), notaremos a velocidade por \bar{v} e as cotas (posição vertical) por z . As outras variáveis terão os símbolos habituais. As variações de E_c e de E_p , entre os estados 1 e 2, são descritas pelas equações 3.3 e 3.4.

$$E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad e \quad e_c = \frac{1}{2} \bar{v}^2 \quad (3.1)$$

$$E_p = m g z \quad e \quad e_p = g z \quad (3.2)$$

$$\Delta E_c = 0.5 m (\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2) \quad (3.3)$$

$$\Delta E_p = m g (z_2 - z_1) \quad (3.4)$$

3.1.2. Energia total e energia interna

A energia total do sistema, E , inclui a energia externa (cinética e potencial) e a energia interna, U , que inclui quaisquer outras formas de energia (equação 3.5). A variação de E , ΔE , é o somatório das variações das três formas de energia, $\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$.

$$E = E_c + E_p + U \quad \text{ou} \quad e = e_c + e_p + u \quad (3.5)$$

A energia interna está relacionada com a estrutura interna do sistema, isto é, com a quantidade total de energia devida à presença, posição relativa e movimento dos seus componentes (*e.g.*, átomos e moléculas). Também pode ser considerada a soma de uma componente cinética e uma componente potencial. A energia cinética interna está associada à translação de moléculas, rotação de grupos de moléculas e de átomos e vibração entre átomos e movimento dos electrões dentro dos átomos. A energia potencial interna encontra-se associada às forças atractivas e repulsivas entre as moléculas, átomos, electrões e núcleos.

O valor absoluto da energia interna, U_o , de um corpo de massa m_o , em repouso, pode ser calculado pela famosa equação de Einstein (3.6), a partir da massa do sistema e do quadrado da velocidade da luz no vazio. Porém, os valores seriam de ordem de grandeza muito elevada (próximo de 10^{17} J para 1 kg), mas as variações de massa devidas às trocas de energia seriam ínfimas e difíceis de quantificar. Por isso, em alternativa mais praticável, escolhe-se um estado de referência arbitrário e atribui-se um valor de referência a U . Para gases ideais calculam-se apenas as variações de energia interna dos sistemas. Existem estados de referência diferentes, de diferentes autores, mas os valores de ΔU calculados são os mesmos, desde que se tenha o cuidado de não misturar fontes de dados diversas.

$$U_o = E_o = m_o c^2 \quad (3.6)$$

Exemplo 3.1. Que volume de água líquida ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$) se deve transformar em energia, pela equação de Einstein, para obter uma energia equivalente a toda a energia eléctrica que se gasta no mundo durante 1 d, sabendo que a potência eléctrica média mundial é cerca de 1 TW.

($V = 0.96 \text{ dm}^3 \cong 1 \text{ L}$)

3.2. Expressões da primeira lei

Basicamente, a 1.^a lei da Termodinâmica afirma que “a variação da energia total (E) – cinética (E_c), potencial (E_p) e interna (U) – de um sistema fechado, num dado processo, é igual ao trabalho (W) realizado por ou sobre o sistema mais o calor (Q) trocado nesse processo”. Matematicamente, a lei é representada pela equação 3.7. Não havendo variações significativas

de energia cinética, nem potencial, a equação simplifica-se (3.8). Na maior parte das aplicações com sistemas fechados é a equação 3.8 aquela que se utiliza.

$$dE = \delta Q + \delta W \text{ ou } \Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \quad (3.7)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ ou } \Delta U = Q + W \quad (3.8)$$

O trabalho envolvido na 1.^a lei em sistemas fechados é sobretudo trabalho de volume mas outras formas podem ser incluídas.

Em alternativa pode-se afirmar que “embora a energia assuma várias formas, a energia total permanece constante, apenas se transformando entre formas diferentes”.

A 1.^a lei não permite determinar se um dado processo ocorre ou não (isto só pode ser determinado pela 2.^a lei), mas apenas fazer um balanço energético no caso de o processo ocorrer. A 1.^a lei aceita que se diga que um corpo quente recebeu 100 J de calor de um corpo frio, por contacto, desde que o calor que um dá seja recebido pelo outro. Na prática este processo nunca ocorre, como veremos adiante pela 2.^a lei.

Exemplo 3.2. Um sistema fechado, inicialmente em equilíbrio na superfície da terra, passa por um processo no qual recebe 60 kJ, sob a forma de trabalho. Durante o processo o sistema perde para a vizinhança 600 J, como calor. No final do processo, o sistema encontra-se a uma velocidade de 44.2 m/s e a uma altitude de 200 m. A massa do sistema é de 20 kg. Determine a variação da energia interna do sistema.

($\Delta U = 637 \text{ J}$)

Exemplo 3.3. Há 10 kg de vapor de água num conjunto pistão-cilindro. O vapor passa por uma expansão em que a sua energia interna específica passa de $u_1 = 2700 \text{ kJ/kg}$, para $u_2 = 2600 \text{ kJ/kg}$. Simultaneamente o vapor recebe uma transferência de 100 kJ de energia térmica. Recebe também 20 kJ na forma de trabalho mecânico, através de uma hélice. Considere $\Delta E_c + \Delta E_p \approx 0 \text{ J}$. Determine o trabalho realizado pelo vapor sobre o pistão, durante o processo.

($W = -1120 \text{ kJ}$)

3.3. Aplicação da primeira lei a casos particulares

Vimos que, integrando a equação diferencial da 1.^a lei, se obtinha a equação 3.7 ou 3.8. Vimos também que ΔE era calculada pela soma de três parcelas, cada uma delas uma função de estado ($\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$), sendo ela mesma, por isso mesmo, uma propriedade de estado. Mesmo sendo uma função de estado, também é possível calcular ΔE como a soma de duas propriedades de processo ($Q + W$).

3.3.1. Primeira lei num sistema isolado

No caso particular de um sistema isolado, dado que não ocorrem trocas de energia com a vizinhança, pode enunciar-se a 1.^a lei de forma alternativa: “A energia de um sistema isolado mantém-se constante”. Logo, $\Delta E = 0 \text{ J}$. Apesar de a energia total do sistema permanecer

constante, pode haver conversões múltiplas de energia cinética, potencial e interna, ocorrendo dentro do sistema, sem qualquer participação da vizinhança.

3.3.2. Primeira lei num processo adiabático

No processo adiabático, verifica-se que $Q = 0$ J e, portanto, $\Delta E = W$. Sendo o trabalho a única interação com o meio ambiente, nos processos que ocorram entre os mesmos estados inicial e final, independentemente do processo, o trabalho terá sempre o mesmo valor, pois é igual à variação duma propriedade de estado.

3.4. Entalpia

Uma combinação de variáveis de estado é ainda uma variável de estado. Todas as combinações são possíveis mas somente em alguns casos as funções obtidas são úteis. É este o caso da entalpia (H), definida pela equação 3.9, para valores totais, mássicos e materiais. Diferenciando a primeira, $dH = dU + d(pV)$, obtém-se a equação 3.10. Obtém-se resultados semelhantes com a equação mássica e com a material.

$$H = U + pV \text{ ou } h = u + p v \text{ ou } H_m = U_m + p V_m \quad (3.9)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (3.10)$$

Para uma transformação isobárica, reversível, de um sistema cuja única interação não-térmica (trabalho) com o exterior resulta da variação de volume do sistema (isto é, não há contribuições nem de energia cinética, nem potencial e só há trabalho de volume), da primeira lei resulta $dE = dU = \delta Q + \delta W \Leftrightarrow dU = \delta Q - p dV \Leftrightarrow dU + p dV = \delta Q$. Por outro lado, da equação (3.10), para um processo isobárico, resulta $dH = dU + p dV$. Comparando as duas últimas conclui-se que $dH = \delta Q$. Esta equação é válida para transformações isobáricas em que a única forma de trabalho envolvida resulta da variação de volume.

Ficou evidente que se podem escrever diversas equações recorrendo a U ou a H , substituindo uma pela outra, usando a equação que as relaciona (3.9). Porém, para processos isocóricos em sistemas fechados (batch), as equações com U são mais convenientes. Já para processos isobáricos e sistemas abertos (ver adiante), as equações com H são muito mais interessantes; além disso, este tipo de processos é bastante mais frequente. Por isso é mais comum encontrar tabelas com valores de h (ver Anexo 4, tabelas A4.1, A4.2 e A4.3) do que com valores de u .

Exemplo 3.4. Calcule ΔU e ΔH num processo isobárico com $Q = 1.0$ MJ e $\Delta V = 10$ m³, sabendo que $p = 100$ kPa. ($\Delta U = 0$ J e $\Delta H = 1.0$ MJ)

3.5. Capacidades térmicas e primeira lei

A 1.^a lei da Termodinâmica permite definir rigorosamente C_p e C_V . Num sistema em que o único trabalho permutado com a vizinhança é o que resulta da variação de volume, tem-se: $dU = \delta Q - p dV$.

Vimos que a definição clássica de capacidade calorífica (C) era: $dQ = C dT$.

Sendo U a propriedade de interesse, e tratando-se de uma substância pura simples, o número de variáveis de estado independentes é 2 (ver capítulo seguinte sobre substâncias puras). Seleccionando T e V , e derivando a função $U = f(T, V)$, obtemos a equação 3.11.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (3.11)$$

3.5.1. Capacidade térmica a volume constante

No processo isocórico, $dV = 0 \text{ m}^3$. Por isso, $-p dV = 0 \text{ J}$ e $W = 0 \text{ J}$. Da 1.^a lei em sistemas fechados resulta $dU = \delta Q$. Por definição de C_V , $\delta Q = C_V dT$, sendo também $dU = C_V dT$. Combinando esta última com a equação 3.11, tem-se $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$. Simplificando esta, chega-se, por fim, à equação de definição de capacidade térmica a volume constante (3.12).

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (3.12)$$

3.5.2. Capacidade térmica a pressão constante

No processo isobárico $dp = 0 \text{ Pa}$. Partindo da equação da 1.^a lei, $dU = \delta Q - p dV$, e derivando-a em ordem a T , fica $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Leftrightarrow \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Mas, por definição de C_p , $\delta Q = C_p dT \Leftrightarrow C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_p$. Desta resulta, agrupando, $C_p = \left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right)_p$ e como, por definição, $U + pV = H$, chega-se, por fim, à equação de definição de capacidade térmica a pressão constante (3.13).

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (3.13)$$

3.5.3. Relação entre C_p e C_V

Em conclusão, as equações de definição apresentadas mostram que:

– Tanto C_p como C_V são propriedades do sistema (propriedades de estado) e podem ser definidas em função de outras propriedades do sistema;

– As relações são válidas para qualquer substância e qualquer processo;

– C_p está relacionada com a variação de H e C_V com a variação de U ;

– C_p e C_V medem a variação de U e H com T , mas essas variações podem ocorrer devido a transferências de energia sob qualquer forma e não apenas sob a forma de calor.

Pode-se, então, deduzir a relação entre C_p e C_V .

Conforme já se viu (equação 3.11): $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$. Se dividirmos esta equação (os dois membros) por ∂T , a p constante, obtemos: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

Vimos também que $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ que é equivalente a $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Usando também a equação 3.12, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, e substituindo estas duas últimas na anterior, chegamos a $C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$. Esta é equivalente à equação 3.14, que relaciona as duas capacidades térmicas, como se pretendia.

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.14)$$

3.5.4. Capacidades térmicas como $f(T)$

Como foi afirmado antes, a capacidade térmica de sólidos, líquidos e gases reais, genericamente, aumenta com T . Para muitas substâncias existem correlações disponíveis na literatura para o uso de c_p como função de T , permitindo integrar as equações no cálculo de ΔU , ΔH , ΔS , etc. Sempre que a variação da capacidade térmica seja pequena, o uso de valores médios, \bar{c}_p , na gama de T em uso, facilitam bastante as determinações. Para grandes variações de T , que impliquem erros mais grosseiros no uso de c_p constante ou médio, recorre-se a equações do tipo das expressas pelas equações 3.15 a 3.18, desde que se disponha dos respectivos coeficientes, válidos para a gama de temperatura pretendida.

$$c_p = a + b T + c T^2 \quad (3.15)$$

$$c_p = a + b T + c T^2 + d T^3 \quad (3.16)$$

$$c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} \quad (3.17)$$

$$c_p = x + w T + y T^{-2} + z T^2 \quad (3.18)$$

3.6. Aplicação da primeira lei a gases ideais

Um gás ideal é uma substância inexistente, com um comportamento característico, que pode, em teoria, ser atingido por uma substância real, gasosa, a uma dada temperatura e cuja pressão se diminui indefinidamente. Pode definir-se gás ideal como a substância para a qual, a qualquer pressão e temperatura:

- i) p , T e V obedecem à equação de estado dos gases ideais: $pV = nRT$;
- ii) A variação da energia interna, U , a T constante, é independente de V :

No caso de um gás ideal, a energia interna, U , e a entalpia, H , são funções de T , apenas, pelo que se pode escrever: $C_p = \frac{dH}{dT}$ e $C_V = \frac{dU}{dT}$. Assim, neste caso, o cálculo de ΔU e ΔH , com $\Delta U = \int_1^2 C_V dT = m \int_1^2 c_V dT = n \int_1^2 C_{mV} dT$ e $\Delta H = \int_1^2 C_p dT = m \int_1^2 c_p dT = n \int_1^2 C_{mp} dT$, é válido (para gás ideal) independentemente do processo considerado. A utilização de C_V e C_p não implica que o processo tenha de ser a volume ou a pressão constante, respectivamente.

Exemplo 3.5. Calcule ΔU e ΔH num processo isotérmico de gás ideal em que $\Delta V = -20 \text{ m}^3$.

3.6.1. Relação entre C_p e C_V de gases ideais

Da equação 3.14, válida para qualquer sistema, temos: $C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Também se verifica, para gás ideal, que $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ Pa}$. Derivando a equação dos gases ideais, chega-se a $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$. Combinando as anteriores, obtém-se a relação entre as capacidades térmicas totais, já apresentada na equação 2.19. De forma semelhante obtêm-se as relações para valores específicos (equação 2.20) e materiais (equação 2.21).

3.6.2. Processo isocórico

No processo isocórico, $dV = 0 \text{ m}^3$, pelo que $W = 0 \text{ J}$. Pela 1.^a lei, com trabalho nulo, fica $dU = \delta Q = C_V dT$. Integrando esta última relação, com C_V variável, conhecendo-se $C_V = f(T)$ (gás semi-perfeito) ou C_V constante (gás perfeito ou valor médio de C_V), obtêm-se, respectivamente, as equações 3.19 e 3.20, para o cálculo de ΔU . O calor fornecido ao sistema corresponde ao aumento da energia interna do sistema e, inversamente, o calor cedido pelo sistema corresponde à diminuição da energia interna do sistema.

$$\Delta U = n \Delta U_m = m \Delta u = Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (3.19)$$

$$\Delta U = Q = C_V \Delta T = n C_{mV} \Delta T = m c_V \Delta T \quad (3.20)$$

3.6.3. Processo isobárico

No processo isobárico, $dp = 0$ Pa, pelo que $W = -p(V_2 - V_1)$. Pela 1.ª lei, com trabalho nulo, fica $dU = \delta Q + \delta W = C_V dT$. Integrando esta última relação, com C_V variável, conhecendo-se $C_V = f(T)$ (gás semi-perfeito) ou C_V constante (gás perfeito ou valor médio de C_V), obtêm-se, respectivamente, as equações 3.21 e 3.22, para o cálculo de ΔU .

Para o cálculo do calor num processo isobárico, tem-se $dH = \delta Q = C_p dT$. Partindo desta, à semelhança do que se viu para ΔU , chega-se às equações 3.23 e 3.24. A variação da entalpia do sistema é correspondente ao calor permutado pelo sistema.

$$\Delta U = Q + W = Q - p(V_2 - V_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (3.21)$$

$$\Delta U = Q + W = Q - p(V_2 - V_1) = C_V \Delta T = n C_{mV} \Delta T = m c_V \Delta T \quad (3.22)$$

$$\Delta H = n \Delta H_m = m \Delta h = Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (3.23)$$

$$\Delta H = Q = C_p \Delta T = n C_{mp} \Delta T = m c_p \Delta T \quad (3.24)$$

3.6.4. Processo isotérmico

Vimos que o trabalho num processo isotérmico de gás ideal se calculava com a equação $W = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -n R T \ln \frac{p_1}{p_2}$. Neste caso, $dT = 0$ K implica que $\Delta U = \Delta H = 0$ J. Pela 1.ª lei, com ΔU nula, fica $Q = -W$.

Estas equações para o cálculo de Q e W aplicam-se a processos isotérmicos reversíveis de gases ideais. Se o processo em questão for irreversível, embora ΔU continue a ser nulo (lembramos que U é uma propriedade de estado e portanto não depende do facto de o processo ser reversível ou não, mas apenas dos estados inicial e final do processo), os valores de W e Q serão diferentes consoante o processo.

3.6.5. Processo adiabático reversível

Num processo adiabático Q é nulo. Por isso, $dU = \delta W = -p dV$. Tratando-se de gás ideal também se verifica $dU = C_V dT$. Combinando as equações obtêm-se $-p dV = C_V dT$. Substituindo, nesta última igualdade, a expressão de p dada pela equação dos gases ideais, resulta $-\frac{n R T}{V} dV = C_V dT$. Separando as variáveis e integrando, $n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$.

Antes de integrar e simplificar a equação obtida, recordemos as relações entre as capacidades térmicas e o coeficiente adiabático (equações 2.18 a 2.21):

$$\begin{cases} \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \gamma \\ C_p = C_V + m \bar{R} = C_V + n R \\ c_p = c_v + \bar{R} \\ C_{mp} = C_{mV} + R \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{n R}{C_V} = \frac{R}{C_{mV}} = \gamma - 1 \\ \frac{m \bar{R}}{C_V} = \frac{\bar{R}}{c_v} = \gamma - 1 \end{cases}$$

Apesar de se ter transcrito todas as equações, na resolução de problemas trabalha-se, usualmente, apenas numa das bases, mássica ou material. As conclusões são equivalentes.

Voltando agora à integração, $n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \frac{n R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Leftrightarrow$

$$\Leftrightarrow \frac{n R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \frac{R}{C_{mV}} \ln \frac{V_2}{V_1} = - \ln \frac{T_2}{T_1} \Leftrightarrow \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_{mV}}} = \ln \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_{mV}}} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Considerando o estado final (2) como um estado genérico qualquer, com volume V e temperatura T , fica $\left(\frac{V}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_{mV}}} = \frac{T_1}{T} \Leftrightarrow T V^{\frac{R}{C_{mV}}} = T_1 V_1^{\frac{R}{C_{mV}}} \Leftrightarrow T V^{\gamma-1} = k = T_1 V_1^{\gamma-1}$. A equação obtida pode ser escrita em base molar e específica (3.25) e é equivalente às equações 3.26 e 3.27. Basta substituir T e/ou V pela expressão destas variáveis, dada pela equação dos gases ideais, e rearranjar. Vemos que a 1.ª lei permite, assim, obter equações aplicáveis a processos adiabáticos reversíveis. Os valores das constantes $k, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ e k_7 , todas com dimensões, são diferentes para cada equação. São todas positivas. Usam-se aqui índices diferentes apenas para as distinguir. Nas equações 3.25 e 3.26, os expoentes (γ e $\gamma-1$) são positivos, pelo que T e V , tal como p e V , variam em sentido inverso, num processo adiabático. Pelo contrário, na equação 3.27 os expoentes são negativos e p e T variam no mesmo sentido. Logo, sempre que ΔV é positivo, Δp e ΔT são negativos e vice-versa.

$$T V^{\gamma-1} = k \Leftrightarrow T v^{\gamma-1} = k_1 \Leftrightarrow T V_m^{\gamma-1} = k_2 \quad (3.25)$$

$$p V^\gamma = k_3 \Leftrightarrow p v^\gamma = k_4 \Leftrightarrow p V_m^\gamma = k_5 \quad (3.26)$$

$$p T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = k_6 \Leftrightarrow T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = k_7 \quad (3.27)$$

Exercício resolvido 3.1. Calcule as capacidades térmicas específicas e molares do ar seco, sabendo que tem comportamento de gás ideal, considerando que a composição volumétrica é 790 mL/L e 210 mL/L (equivalentes às percentagens volumétricas de 79 % e 21 %), respectivamente para azoto e oxigénio, e conhecendo o coeficiente adiabático que é igual a 1.40. Num processo adiabático dum sistema com 1 mol, partindo de PTN até atingir 300 K, calcule p e V finais, ΔU , ΔH e W . Considere $M(\text{N}_2) = 28.0 \text{ g/mol}$ e $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g/mol}$. Tente resolver antes de ver a solução.

Resolução

Para gases ideais, as fracções volumétricas são iguais às fracções molares:

$$x(\text{N}_2) = 790/1000 = 0.790 \quad x(\text{O}_2) = 210/1000 = 0.210$$

A massa molar média pesada da mistura será

$$M = (0.790 \times 28.0 + 0.210 \times 32.0) \text{ g/mol} = 28.8 \text{ g/mol}$$

$$R = 8.3145 \text{ J/(mol K)} \quad \text{e} \quad \bar{R} = \frac{R}{M} = \frac{8.3145}{28.8 \times 10^{-3}} \text{ J/(kg K)} = 288.7 \text{ J/(kg K)}$$

Combinando as seguintes equações, calculam-se as capacidades térmicas intensivas numa base ou noutra. Escolhemos, arbitrariamente, a base molar e, no fim, calculamos as capacidades térmicas específicas a partir das molares:

$$\begin{cases} \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \gamma = 1.4 \\ C_{mp} - C_{mV} = R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_{mp} = 29.1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ C_{mV} = 20.8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} c_p = \frac{C_{mp}}{M} = 1.01 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \\ c_V = \frac{C_{mV}}{M} = 0.72 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \end{cases}$$

PTN equivale a $T_1 = 273.15 \text{ K}$ e $p_1 = 101.3 \text{ kPa}$ (1 atm). Para alguns autores (e instituições de normalização) a pressão normal já é 100 kPa (1 bar), mas usaremos aqui o primeiro valor. Assim, $V_1 = n R T_1/p_1 = 22.4 \text{ dm}^3$. $22.4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ é, de facto, o volume molar PTN mais referido.

Com as equações 3.25 e 3.26:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Leftrightarrow \left(\frac{V_2}{22.4 \text{ dm}^3}\right)^{0.4} = \frac{273.15}{300} \Leftrightarrow V_2 = \left(\frac{273.15}{300}\right)^{\frac{1}{0.4}} \times 22.4 \text{ dm}^3 = 17.7 \text{ dm}^3$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} \Leftrightarrow p_2 = \left(\frac{22.4}{17.7}\right)^{1.4} \times 101.3 \text{ kPa} = 140.9 \text{ kPa}$$

Como suposto, num processo adiabático de gás ideal, se T aumenta, p aumenta e V diminui.

Sendo um processo adiabático, $Q = 0 \text{ J}$ e:

$$\Delta U = W = n C_{mV} (T_2 - T_1) = 1 \times 20.8 \times (300 - 273.15) \text{ J} = 558 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{mp} (T_2 - T_1) = 1 \times 29.1 \times (300 - 273.15) \text{ J} = 781 \text{ J} = 0.78 \text{ kJ}$$

Em alternativa: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1) =$

$$= (558 + 140.9 \times 17.7 - 101.3 \times 22.4) \text{ J} = 783 \text{ J} = 0.78 \text{ kJ}$$

3.6.6. Processo politrópico

Todas as transformações estudadas até agora podem ser consideradas casos particulares dum caso geral: $p V^m = k$ (m e k são constantes). Os casos característicos estão sintetizados na tabela 3.1. Além dos valores de tabelados, m poderá assumir diferentes valores para diferentes transformações. Muitos processos de compressão e expansão, adiabáticos ou não, são processos politróticos de gases reais ou ideais e mesmo líquidos e sólidos. São exemplos os processos em motores de combustão interna e compressores.

O processo isotérmico requer trocas de calor completas com a vizinhança, enquanto o processo adiabático as exclui completamente. Na prática, a maioria dos processos situa-se entre estes dois extremos.

Tabela 3.1. As várias transformações politróticas de expressão geral $p V^m = k$

Transformações		Expressão	Expoente
Denominação	Condição constante		m
Isobárica	p	$p V^0 = k$	0
Isotérmica	T ou $p V$	$p V^1 = k$	1
Adiabática	$p V^\gamma$	$p V^\gamma = k$	γ
Isocórica	V	$p^0 V = k$	---
		$p V^\infty = k$	∞

Nota: o valor de k é diferente para transformações diferentes.

3.7. A primeira lei em ciclos

Numa sucessão de processos cíclica, todas as propriedades de estado partem de um dado estado e regressam a ele, após um certo número de estados intermédios. Por isso, todas as variações das propriedades de estado são nulas: $\oint dE = 0$ J. Logo, $0 \text{ J} = Q + W \Leftrightarrow Q = -W$.

Até agora trataram-se casos de processos isolados, em que um sistema era conduzido de um estado inicial a um estado final, passando por uma infinidade de estados intermédios. Um sistema, porém, pode sofrer uma série de transformações sucessivas, que podem ser tratadas separadamente, adicionando-se algebricamente os valores das propriedades de estado ou de processo, no sentido de se obter o seu valor total (entre o estado inicial e o estado final).

A soma algébrica das variações das propriedades de estado iguala a variação entre os dois estados extremos. Assim, para as variações totais de energia interna e entalpia, ΔU_t e ΔH_t , entre os estados 1 e n , sendo m o penúltimo estado, fica:

$$\Delta U_t = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} + \dots + \Delta U_{mn} = \Delta U_{1n}$$

$$\Delta H_t = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{34} + \dots + \Delta H_{mn} = \Delta H_{1n}$$

O mesmo não se passa com as propriedades de processo, sendo necessário determinar todas as parcelas para obter o valor global. As equações para Q_t e W_t , equivalentes às anteriores para ΔU_t e ΔH_t , mas agora tratando-se de variáveis de processo, são:

$$Q_t = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + \dots + Q_{mn}$$

$$W_t = W_{12} + W_{23} + W_{34} + \dots + W_{mn}$$

Se, após uma série de processos sucessivos, o sistema retorna ao estado inicial, o conjunto de processos é cíclico e constitui um ciclo. A variação global de qualquer propriedade de estado é nula. Por isso, $\Delta U_t = \Delta H_t = 0$ J, mas Q_t e W_t continuam a calcular-se pela soma das contribuições dos vários processos do ciclo.

3.8. Cálculo de ΔU e ΔH com leis pVT de gases reais

Foram apresentadas cinco leis pVT no capítulo 1: lei dos gases ideais (equação 1.1), factor de compressibilidade (equação 1.8), virial (equação 1.9), van der Waals (equação 1.11) e Redlich-Kwong (equação 1.15). São leis com três variáveis – pVT – e uma ou várias constantes. Muitas outras equações existem para gases reais.

A integração das equações 3.28 e 3.29, depois de calculadas e substituídas as derivadas parciais, permite obter $\Delta U = n \Delta U_m = m \Delta u$ e, da mesma forma, ΔH , em processos de gases que obedecem a leis pVT , incluindo a lei dos gases ideais. Com gases ideais estas equações simplificam-se bastante, como já se viu.

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad \text{ou} \quad dU_m = C_{mV} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - p \right] dV_m \quad (3.28)$$

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad \text{ou} \quad dH_m = C_{mP} dT + \left[T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right] dp \quad (3.29)$$

Exemplo 3.6. Mostre que integrando as equações 3.28 e 3.29, com a equação dos gases ideais, se obtêm as equações 3.21 e 3.23.

4. SUBSTÂNCIAS PURAS

4.1. Conceito de substância pura

Substância pura é uma substância homogénea, com uma composição química idêntica em todas as fases (*e.g.*, água, amoníaco ou azoto). Não reage nem se decompõe.

É possível que uma substância pura possa existir em diferentes fases:

- Uma ou mais fases sólidas puras;
- Fase líquida;
- Fase de vapor;
- Mistura de fases líquida e de vapor (em equilíbrio);
- Mistura de fases líquida e sólida (em equilíbrio);
- Mistura de fases sólida e de vapor (em equilíbrio);
- Mistura de fases sólida, líquida e de vapor (em equilíbrio).

A água – H_2O – é uma substância pura, dado que a sua composição química é a mesma no gelo, na água líquida e no vapor de água.

Uma mistura de ar líquido e gasoso não é uma substância pura, pois a composição da fase líquida é diferente da da fase gasosa (embora se comporte como uma substância pura desde que não haja mudança de fase).

Uma mistura 1:2 de O_2 e H_2 gasosos, contida num recipiente com água líquida, também não é uma substância pura pois a composição química é diferente nas duas fases (embora a composição elementar seja idêntica).

Uma substância pura **simples** é aquela que apresenta uma única interação não-térmica (isto é, uma única forma de trabalho). Em particular, se essa única forma de trabalho for devida a variações de volume (expansão ou compressão), isto é, trabalho ' $p dV$ ', então tem-se uma substância **compressível** simples. Para outras formas de trabalho (*e.g.*, trabalho de magnetização) adoptam-se outras designações (no exemplo, substância *magnética* simples).

As substâncias compressíveis simples e as suas propriedades são utilizadas em muitos problemas de engenharia: centrais de vapor, sistemas de refrigeração, sistemas de distribuição e tratamento de água e de vapor, etc.

Além destes, podem estudar-se outros sistemas recorrendo aos mesmos princípios e métodos, embora as substâncias em questão não sejam realmente substâncias puras: em máquinas de combustão interna e externa, nos casos em que o fluido operante é o ar, ou outras misturas de substâncias puras na ausência de reacção química, etc.

4.2. Princípio de estado: número de propriedades independentes

Já foi referido que para determinar o estado termodinâmico dum sistema é necessário conhecer um número mínimo de propriedades do sistema – *propriedades independentes* – a partir das quais se podem calcular os valores das propriedades restantes – *propriedades dependentes*. Por isso é necessário determinar o número de propriedades independentes necessário em cada caso, para especificar o estado dum sistema.

Esse número é igual ao número N de interacções possíveis, correspondendo $N - 1$ a interacções sob a forma de trabalho e 1 à interacção térmica (sob a forma de calor).

O enunciado do parágrafo anterior chama-se Princípio de Estado e não se aplica a misturas nem a casos em que ocorre reacção química.

Assim sendo, uma substância pura simples (e, em particular, uma substância compressível simples) é definida por duas propriedades independentes (x e y), dado que o número de interacções térmicas e o número de interacções não-térmicas (trabalho $p dV$ – substância compressível simples) são ambos iguais a um (1), perfazendo um total igual a dois (2).

Qualquer outra propriedade termodinâmica z – propriedade dependente – pode ser obtida por meio de uma relação que a expresse em função das independentes (x e y): $z = f(x, y)$. Esta relação denomina-se Equação de Estado e tanto pode ter uma forma simples (e.g., equação de estado dos gases ideais), como uma forma mais complexa, caso em que normalmente os resultados vêm expressos sob a forma de tabelas ou de gráficos (superfícies de estado).

É fundamental verificar se as duas propriedades escolhidas são de facto independentes (isto é, se é possível variar uma delas sem variar a outra). Veja-se o exemplo a seguir descrito. Como se viu, $U = f(T)$. Se escolhermos U e T para definir p , fazendo $p = f(U, T)$, estaremos a cometer um erro, porque U e T são dependentes.

Para que o sistema fique completamente descrito, deve especificar-se pelo menos uma propriedade extensiva. Esta permite ter o conhecimento da massa (ou quantidade de matéria) do sistema. No entanto, se o objectivo for apenas estudar o equilíbrio entre fases, basta considerar

propriedades intensivas (*e.g.*, p , T , concentração), dado que o equilíbrio de fases não depende da quantidade de cada fase em presença.

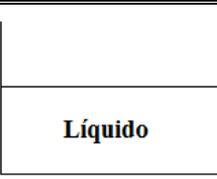
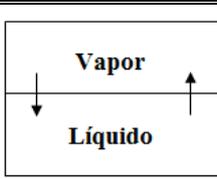
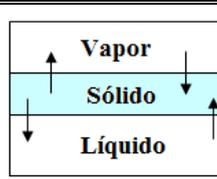
4.3. Regra das fases

O número de graus de liberdade ou variância do sistema (f), que é o número de propriedades das fases individuais que podem ser variadas independentemente sem alteração do número de fases do sistema (isto é, o número de propriedades independentes que necessitam ser especificadas para determinar todas as propriedades intensivas de cada fase do sistema), é definido pela equação 4.1. Esta expressão é, de facto, um caso particular da regra das fases de Gibbs (equação 4.2) que indica o número de graus de liberdade para um sistema multicomponente e multifásico. Nesta, f é o número de graus de liberdade, C é o número de componentes do sistema e F é o número de fases em presença. Na tabela 4.1 temos a regra das fases, em promenor, para uma substância pura, de que é exemplo obrigatório a água.

$$f = 3 - F \quad (4.1)$$

$$f = C + 2 - F \quad (4.2)$$

Tabela 4.1. Regra das fases para uma substância pura (*e.g.*, H₂O)

Sistema com uma substância pura, $C = 1$			
Fases presentes			
Número de fases, F	1	2	3
Propriedades a fixar	T e p	T ou p	Nenhuma
Graus de liberdade, f	2	1	0
Expressão para f	$f = C + 2 - F = 3 - F$		

4.4. Superfície pVT

Vimos no capítulo 1, na figura 1.2, o aspecto da superfície tridimensional dos estados possíveis para um gás ideal. A superfície é formada pelos pontos de coordenadas p , v e T . As intersecções da superfície por planos paralelos a dois eixos (figura 1.3) revela curvas isotérmicas parabólicas, em diagrama pV , e comportamento linear nas isobáricas em diagrama Tv e nas isocóricas em diagrama pT . A superfície de gás ideal e as projecções das referidas intersecções podem ser vistas na figura 4.1.

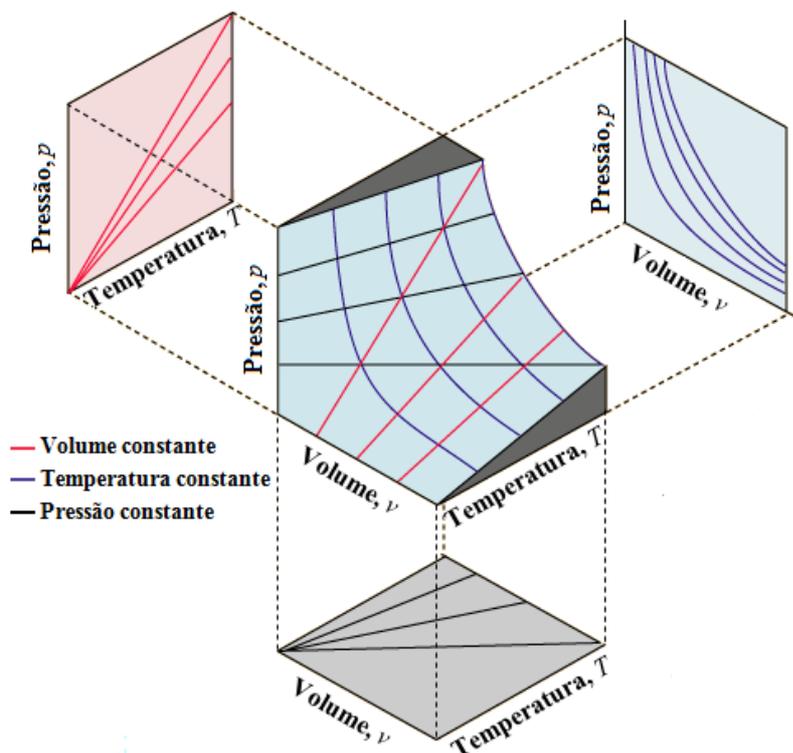


Figura 4.1. Superfície pVT dum gás ideal e respectivas projecções bidimensionais.

O comportamento “suave”, sem variações bruscas das propriedades, típico da relação entre propriedades termodinâmicas (superfícies de estado) de gases ideais, deixa de se verificar quando se trata de substâncias puras (figuras 4.2 e 4.3). Nestas, ocorrem várias zonas de mudança de fase, com vários equilíbrios possíveis. Mesmo assim, na região de vapor, longe das zonas de mudança de estado (para alguns autores a zona de gás), a superfície é semelhante à que vimos para um gás ideal, apesar de haver, evidentemente, desvios da idealidade.

Analisando as superfícies de estado, verifica-se que:

- Há regiões da superfície em que a substância se encontra numa única fase (superfícies curvas);

- As regiões bifásicas (constituídas por pares de fases em equilíbrio: sólido-líquido; líquido-vapor; sólido-vapor) são superfícies desenvolvidas por linhas paralelas ao eixo dos volumes já que, nessas regiões, as linhas de p constante (isobáricas) são também linhas de T constante (isotérmicas), mas não de v constante (isocóricas); quando projectadas em diagrama pT estas superfícies projectam-se como linhas;

- O usualmente chamado ponto triplo (onde coexistem as três fases: sólido, líquido e vapor) é, de facto, representado por uma linha – linha tripla – em que p e T são constantes mas o volume pode variar. Projectada em diagrama pT , a linha tripla transforma-se num ponto.

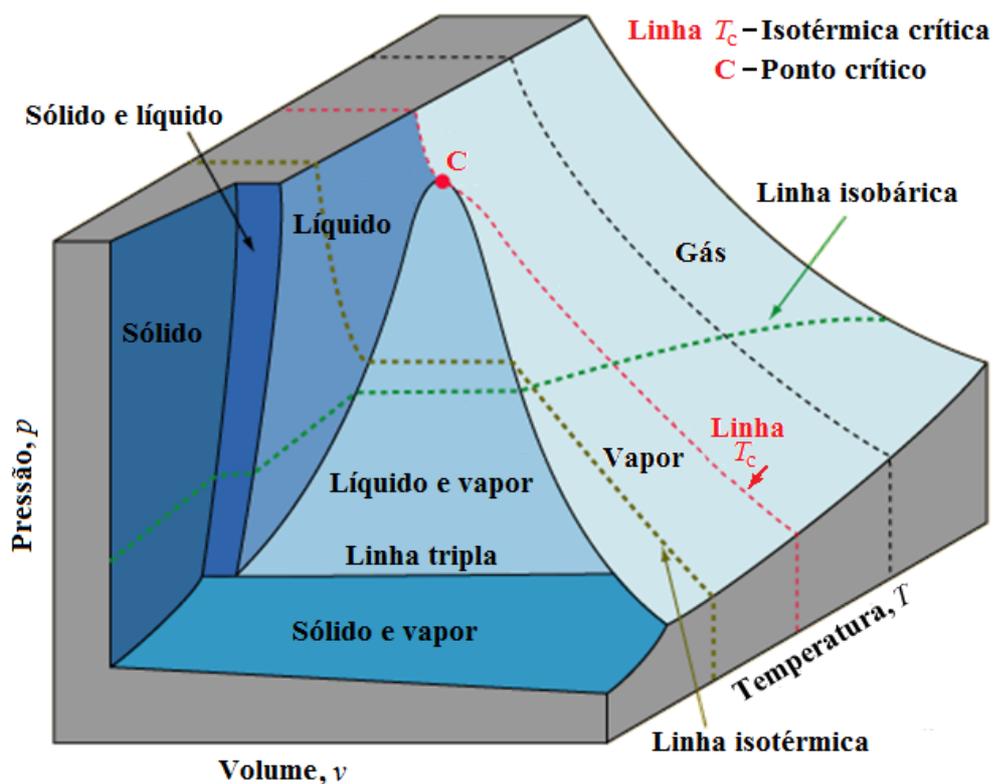


Figura 4.2. Superfície pVT de substâncias puras que contraem quando congelam (todas as substâncias naturais, excepto a água).

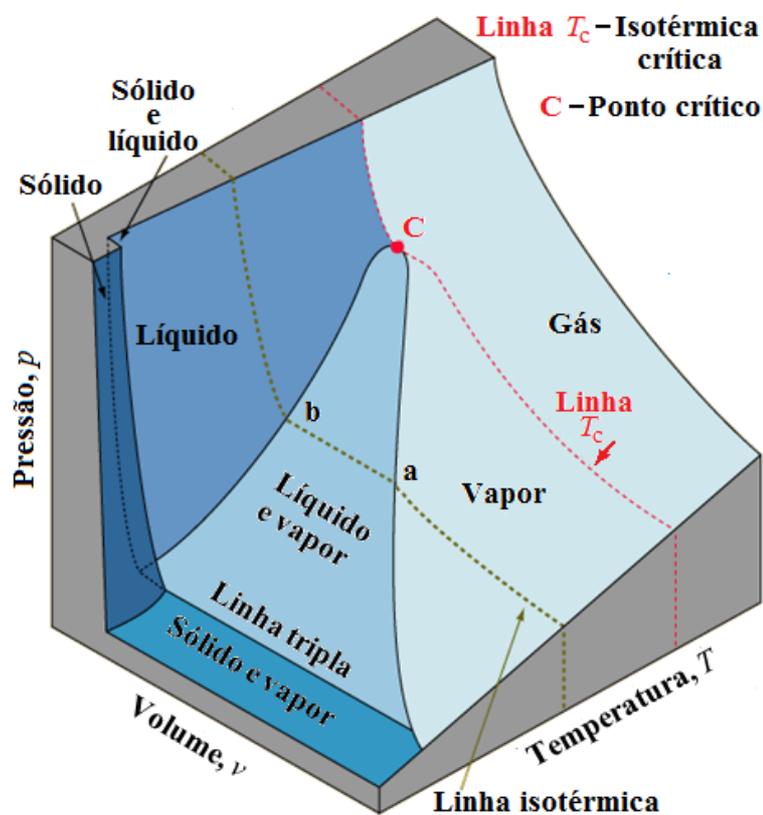


Figura 4.3. Superfície pVT de substâncias puras que expandem quando congelam, como a água.

As figuras 4.2 e 4.3 são basicamente iguais. De facto, apenas dois aspectos (fáceis de observar nas superfícies de estado) distinguem as substâncias puras que contraem das que expandem quando congelam:

– As “normais”, que contraem quando congelam (todas as naturais excepto a água), apresentam a superfície de equilíbrio sólido-líquido, para uma dada p ou T de fusão/solidificação, de forma que o volume de líquido é maior que o do sólido correspondente. Com a água (e com o PVC, policloroeteno ou policloreto de vinilo) acontece o contrário: o volume do sólido é maior do que o do líquido. Por isso, a massa volúmica do gelo é menor que a do líquido e o sólido flutua;

– Observada em projecção pT , a superfície sólido-líquido apresenta-se como uma linha. Se a linha se inclina para a direita quando p aumenta, isso significa que a T de fusão aumenta com p . No caso da água, a T de fusão diminui quando p aumenta e a linha inclina-se para a esquerda. É possível passar de sólido a líquido, isotermicamente, bastando para isso subir o valor da pressão. É este facto que permite patinar sobre gelo. Por efeito da elevada pressão do patim (peso do patinador dividido pela pequena área de contacto do patim), o gelo funde instantaneamente porque a T actual é muito maior do que a T de fusão à nova p . O líquido permite um deslizar suave.

4.5. Superfícies bidimensionais

A projecção em duas dimensões das superfícies de estado de substâncias puras, como se viu para gases ideais, originam os diagramas pv , pT e Tv . Os dois primeiros são os mais interessantes e a combinação com outras propriedades termodinâmicas permite construir outros diagramas de interesse prático, como o ph . Depois da apresentação da 2.^a lei (capítulo 6) e da propriedade entropia, s , analisaremos também os diagramas Ts e hs . Usaremos os diagramas da água, devido ao imenso interesse para os processos industriais e ambientais, e referiremos as diferenças mais importantes em relação a outras substâncias puras, quando for conveniente.

4.5.1. Diagrama pv

O diagrama pv (figura 4.4) é o mais utilizado na análise de processos que utilizam substâncias puras.

Analisemos agora o processo de compressão isotérmica duma substância pura (gás real). Por definição de gás ideal, se for comprimido isotermicamente (qualquer que seja p e T), ele não

Continuando a compressão, agora totalmente no estado líquido, v continua a decrescer. Porém, enquanto que no vapor um pequeno aumento de p provocava grande diminuição de v , agora v é praticamente invariável. Nesta região o líquido diz-se comprimido ou subarrefecido.

Na zona de líquido comprimido, a isotérmica é agora quase vertical e diz-se, por isso, que o líquido é praticamente incompressível.

Para compressão a temperaturas crescentes (isotérmicas de valor mais elevado) o comportamento será idêntico, reduzindo-se apenas a diferença entre os volumes específicos do vapor saturado, v_v , e do líquido saturado, v_l . Essa diferença anula-se para uma temperatura designada por temperatura crítica, T_c . A isotérmica crítica tem um ponto de inflexão onde $v_v = v_l$. O volume correspondente a esse ponto é o volume crítico, v_c , e a pressão de saturação é a pressão crítica, p_c . Trata-se do ponto **C** que se denomina ponto crítico.

Acima de T_c (região supercrítica ou hipercrítica) o gás (fluido supercrítico) não pode ser condensado, ou seja, não ocorre a separação em duas fases de densidades diferentes, sendo possível passar directamente de vapor a líquido.

A linha que passa nos pontos **a**, **b** e **C** designa-se por linha de saturação ou linha de coexistência e delimita a região bifásica, na qual líquido e vapor estão em equilíbrio entre si – região de saturação. A parte da linha de saturação que passa em **a**, vinda de **C**, e continua para baixo até à linha tripla representa a linha de vapor saturado. A parte da linha de saturação que vai de **C** até à linha tripla, passando por **b**, representa a linha de líquido saturado.

Quando se vai de **a** para **b**, pelo segmento de recta que une os dois pontos (removendo calor latente), o vapor saturado inicial (100 % em **a**) vai condensando, com a consequente diminuição de volume (o volume de vapor é muito maior que o do líquido em equilíbrio), até ficar totalmente condensado em **b**. No sentido inverso, o líquido evapora (sofre ebulição, vaporiza), expandindo-se à medida que a percentagem de vapor na mistura vai aumentando (por entrada de calor latente de vaporização).

Embora seja desnecessário, distingue-se vapor de gás. O termo *vapor* aplica-se à fase gasosa que está em equilíbrio com o líquido (i.e., saturado) ou a uma temperatura inferior a T_c . O termo *gás* aplica-se quando $T > T_c$. Em qualquer dos casos, se a temperatura do vapor (e, por maioria de razão, a do gás) for superior à temperatura de saturação, T_s , correspondente à pressão a que se encontra, o vapor diz-se sobreaquecido. A diferença entre a temperatura do vapor e T_s designa-se por grau de sobreaquecimento (*gsa*). Se a temperatura do líquido for inferior à T_s correspondente à pressão a que se encontra, o líquido diz-se subarrefecido ou comprimido.

No diagrama pv (figura 4.4) há informação que será analisada mais adiante (voltaremos a este diagrama), nomeadamente sobre as linhas azuis (isentrópicas, entropia específica, s , constante) e as linhas de isocomposição (título de vapor, x , constante).

4.5.2. Diagrama pT

O símbolo " T " é o mais usado tanto para temperatura absoluta (escala Kelvin) como para relativa (escala Celsius). Para distinguir estas duas escalas também se usa, para a escala relativa, o símbolo " t ". Por isso, pode-se dizer diagrama pT ou diagrama pt , desde que a escala esteja bem identificada no eixo respectivo do diagrama, indicando a unidade correspondente (K ou $^{\circ}\text{C}$).

O diagrama pT (figura 4.5) é normalmente designado por diagrama de fases. Nele, as regiões monofásicas ficam separadas entre si por linhas (que representam as regiões bifásicas do diagrama tridimensional) e a coexistência, em equilíbrio, das 3 fases é representada por um ponto – o ponto triplo. Neste diagrama, as regiões monofásicas estão separadas entre si por linhas que representam as pressões e temperaturas às quais podem coexistir duas fases saturadas. A transição sólido-líquido designa-se por fusão, a de sólido-vapor por sublimação e a de líquido-vapor por vaporização.

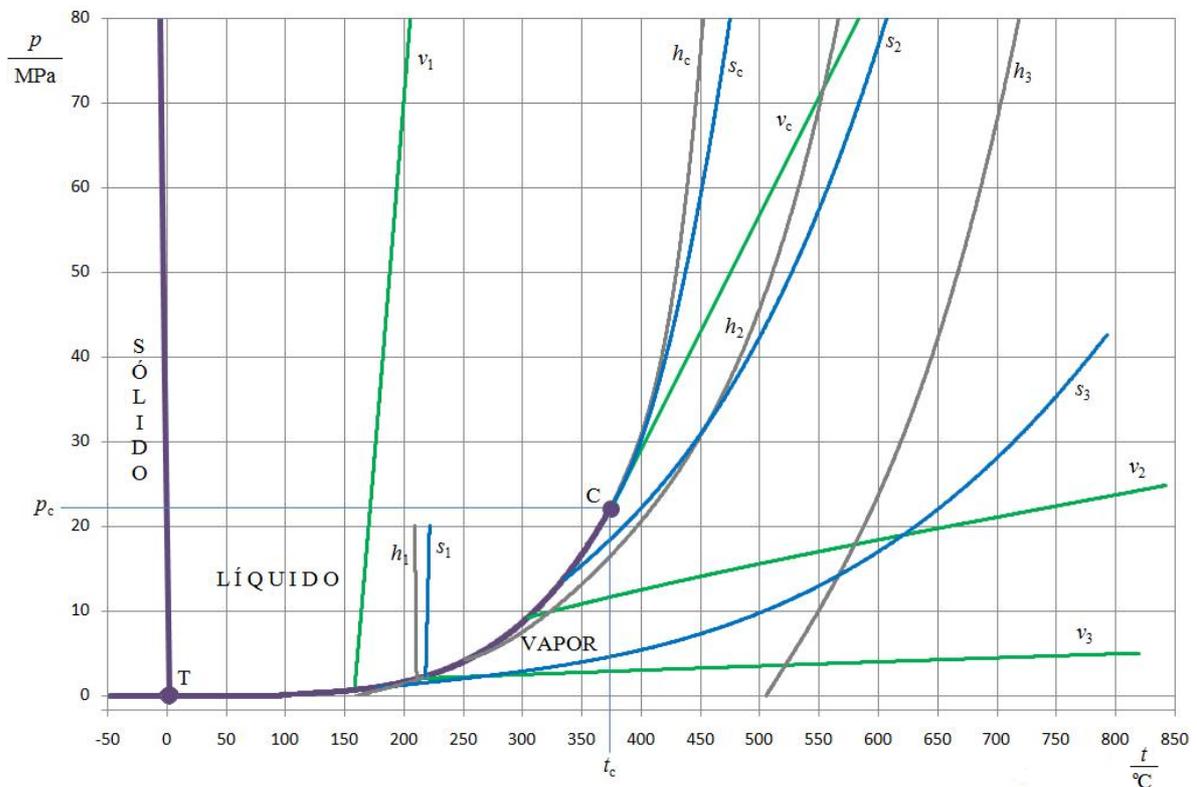


Figura 4.5. Diagrama pt , pressão vs temperatura, da água, na região de sólido, líquido e vapor, com exemplos de isolinhas características ($v_1=1.1 \text{ dm}^3/\text{kg}$, $v_2=20 \text{ dm}^3/\text{kg}$, $v_3=100 \text{ dm}^3/\text{kg}$; $h_1=900 \text{ kJ/kg}$, $h_2=2800 \text{ kJ/kg}$, $h_3=3500 \text{ kJ/kg}$; $s_1=2.5 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $s_2=5.4 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $s_3=6.6 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; C – ponto crítico; T – ponto triplo).

Uma particularidade de algumas isentálpicas pode ser observada seguindo a curva h_2 , a partir da região de gás. Ela desce até entrar na zona bifásica líquido-vapor mas, mais abaixo, volta a emergir. Este facto nunca acontece com as isocóricas (nem com as isentrópicas).

É de realçar que a linha sólido-líquido se inclina para a esquerda com p crescente, como foi referido (a temperatura de fusão diminui quando p aumenta).

4.5.3. Diagrama ph

O diagrama ph (figura 4.6) encontra-se em coordenadas semi-logarítmicas pelo que as linhas representam, de facto, $\lg p = f(h)$.

Neste diagrama, há a destacar três aspectos importantes:

– A isentálpica $h = 2700$ kJ/kg, por exemplo, atravessa a zona bifásica (entra na região de vapor e sai na mesma região), mostrando aqui também que há isentálpicas que entram e voltam a sair daquela zona. O mesmo não se passa com as isocóricas e as isentrópicas;

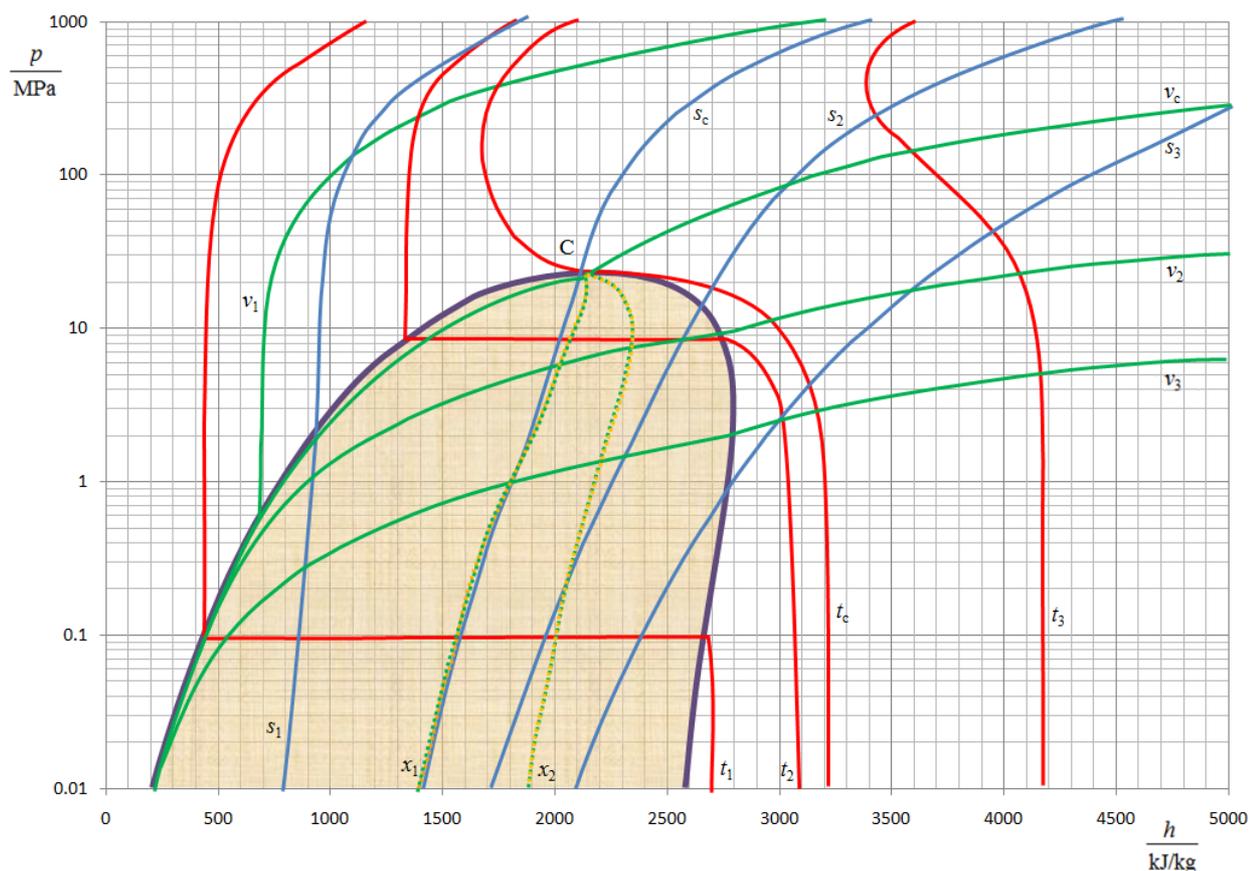


Figura 4.6. Diagrama ph , pressão vs entalpia específica, da água, na região de líquido e vapor, em coordenadas semi-logarítmicas (logaritmos decimais da pressão) com exemplos de isolinhas características ($v_1=1.1$ dm³/kg, $v_2=20$ dm³/kg, $v_3=100$ dm³/kg; $t_1=100$ °C, $t_2=300$ °C, $t_3=800$ °C; $s_1=2.5$ kJ kg⁻¹ K⁻¹, $s_2=5.4$ kJ kg⁻¹ K⁻¹, $s_3=6.6$ kJ kg⁻¹ K⁻¹; $x_1=0.50$, $x_2=0.70$; C – ponto crítico).

– As isotérmicas apresentam curvaturas pronunciadas para $p > p_c$, são coincidentes com as isobáricas na zona bifásica e muito próximas das isentálpicas nas restantes zonas (excepto na saída da zona bifásica do lado do vapor);

– Para $p < p_c$, a entalpia de líquido comprimido varia muito pouco com p se T e v permanecerem constantes. Para $p < 1$ MPa e temperaturas elevadas (por exemplo $t_3 = 800$ °C, vapor sobreaquecido), as isentálpicas coincidem com as isotérmicas, mostrando a aproximação do comportamento do vapor a gás ideal. Nesse caso, $\Delta T = 0$ K $\Rightarrow \Delta h = 0$ kJ/kg.

4.6. Propriedades das misturas bifásicas

Quando um sistema contém uma mistura de duas fases, torna-se necessário conhecer as quantidades relativas de cada uma das fases para que seja possível conhecer-se as propriedades totais da mistura. Quando a mistura é constituída por líquido e vapor, a fracção mássica de vapor na mistura designa-se por título (x_v), ou qualidade, da mistura. A fracção mássica do líquido recebe a designação de teor de humidade (x_l) da mistura. Evidentemente que $x_l = 1 - x_v$.

Por definição, sendo m a massa e V o volume, com os índices “v” e “l” a representar vapor e líquido, pode-se escrever: $x_v = \frac{m_v}{m_v + m_l}$, $x_l = \frac{m_l}{m_v + m_l} = 1 - x_v$, $V_{\text{total}} = V = V_v + V_l$ e, por fim, $m_{\text{total}} = m = m_v + m_l$. Usando agora a definição de volume específico, v , e fazendo as transformações necessárias: $v = \frac{V}{m} = \frac{V_v + V_l}{m_v + m_l} = \frac{V_v}{m_v + m_l} + \frac{V_l}{m_v + m_l} = \frac{V_v}{m_v + m_l} \times \frac{m_v}{m_v} + \frac{V_l}{m_v + m_l} \times \frac{m_l}{m_l} =$

$$= \frac{V_v}{m_v} \times \frac{m_v}{m} + \frac{V_l}{m_l} \times \frac{m_l}{m} = v_v x_v + v_l x_l = v_v x_v + v_l (1 - x_v).$$

Esta expressão para o cálculo do volume específico (obtida por um processo que seria igual para qualquer outra propriedade específica) poderia ser obtida de forma intuitiva: o volume específico da mistura (v) é a soma do volume específico do vapor (v_v) multiplicado pela fracção de vapor (x_v), com o volume específico do líquido (v_l) multiplicado pela fracção de líquido (x_l).

Generalizando, o valor duma propriedade específica, z , duma mistura líquido-vapor, pode calcular-se através da equação 4.3, conhecido o título. Para calcular o título, conhecida uma propriedade qualquer, usa-se a mesma equação explicitada para o título.

$$z = z_v x_v + z_l x_l = z_v x_v + z_l (1 - x_v) \Leftrightarrow x_v = \frac{z - z_l}{z_v - z_l} \quad (4.3)$$

4.6.1. Cálculo das propriedades termodinâmicas

Já se referiu que é possível exprimir uma dada variável termodinâmica em função de

propriedades termodinâmicas independentes por meio de uma equação de estado. Para substâncias puras simples, a equação incluirá três propriedades, sendo duas independentes e a terceira dependente. Normalmente, escolhem-se p , T e V , dado tratar-se de variáveis que se medem facilmente e que possibilitam, portanto, a fácil obtenção dos dados necessários.

Não havendo equações de estado adequadas, as propriedades podem ser determinadas experimentalmente e registadas em cartas e/ou tabelas de propriedades. Infelizmente, as tabelas disponíveis estão limitadas a um número reduzido de gases e líquidos (*e.g.*, água, fluidos refrigerantes como o Suva[®] HFC-134a, ar, O₂).

4.6.2. Tabelas termodinâmicas da água

Quando é necessária informação detalhada numa grande gama de estados, não é possível obtê-la a partir duma única equação de estado. Por isso se recorre a dados tabelados. Pela sua inquestionável e universal importância, nomeadamente em processos industriais e centrais geradoras, há muita informação tabular relativa à água. Os valores tabelados podem ser transpostos para gráficos (*e.g.*, figuras 4.4, 4.5 e 4.6), para mais fácil visualização da forma como as propriedades variam em determinados processos.

T e p são as duas propriedades mais fáceis de medir e por isso aparecem nas tabelas, usualmente, como propriedades independentes. Os intervalos entre valores de linhas e colunas adjacentes devem ser tais que se verifique comportamento linear: dois pontos adjacentes podem ser ligados por um segmento de recta para calcular valores intermédios. Prolongar o segmento para fora do último ponto duma linha ou coluna – extrapolação – pode introduzir erros maiores. Este facto – linearidade – nem sempre se verifica em tabelas com fins meramente pedagógicos, por razões de simplificação, mas assume-se aqui esse comportamento. Não havendo linearidade, as interpolações (ou extrapolações) com vários pontos dão resultados mais exactos. Usualmente, nas calculadoras e computadores, os mesmos algoritmos (*e.g.*, Lagrange) são usados para interpolações e extrapolações.

Na interpolação linear, a melhor opção é usar um algoritmo da máquina calculadora. São pequenos programas, simples, fáceis de introduzir nas calculadoras habitualmente usadas no ensino secundário, quando elas não os incluem de origem. As alternativas são duas: usar proporcionalidade directa (regra de três simples) entre intervalos equivalentes ou definir a recta que passa nos dois pontos e pedir o valor de x da recta, para um dado valor de y , ou vice-versa.

Exercício resolvido 4.1. Sendo 10 o valor de x_1 para $y_1 = 22$, e $x_2 = 15$ para $y_2 = 10$, calcule, com três algarismos, o valor de y_3 para $x_3 = 11$, e o valor de x_4 para $y_4 = 5$.

Resolução

A tabela seguinte apresenta os dados e o que se pretende calcular. Neste exemplo, far-se-á primeiro a resolução por regra de três simples, e, depois, a partir da definição da recta que passa nos dois pontos dados. Para as interpolações na calculadora (bastante mais simples e muito mais seguro) apenas se obtém o resultado, depois de se introduzirem os dados (neste caso, os dois pontos dados) e o valor conhecido (x ou y).

O cálculo de y_3 é feito por interpolação e o de x_4 por extrapolação, ambas lineares.

x	10	11	15	$x_4 = ?$
y	22	$y_3 = ?$	10	5

A diferença $(15 - 10)$, em x , está para a diferença $(10 - 22)$, em y , como a diferença $(11 - 10)$, em x , está para a diferença $(y_3 - 22)$, em y , como a diferença $(15 - 11)$, em x , está para a diferença $(10 - y_3)$, em y . Dito de forma equivalente (numa abordagem mais matemática), porque os três pontos usados em cada cálculo estão sobre a mesma recta: o declive da recta definida por dois pontos (os “extremos”, por exemplo) é igual ao declive entre outros dois (por exemplo, um dos “extremos” e o que se quer calcular). A igualdade dos dois quocientes que definem o declive permite ficar como incógnita apenas o valor pretendido.

$$\begin{aligned} \text{Equacionando: } \frac{15-10}{10-22} &= \frac{11-10}{y_3-22} = \frac{15-11}{10-y_3} \Leftrightarrow \frac{5}{-12} = \frac{1}{y_3-22} = \frac{4}{10-y_3} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow y_3 &= \frac{-12}{5} + 22 = 4 \times \frac{12}{5} + 10 = 19.6. \end{aligned}$$

Apesar da dupla resolução, basta uma. É importante manter sempre as diferenças pela mesma ordem. Para o cálculo de x_4 , o processo é idêntico: $\frac{10-15}{22-10} = \frac{15-x_4}{10-5} \Leftrightarrow x_4 = 5 \times \frac{5}{12} + 15 = 17.1$.

Definindo a recta que passa nos dois pontos, obtém-se: $y = -2.4x + 46 \Leftrightarrow x = -\frac{y-46}{2.4} = \frac{46-y}{2.4}$.

Para $x = 11$, vem $y = 19.6$; para $y = 5$, fica $x = 17.1$.

Centraremos a aprendizagem nas tabelas da água, mas o processo de cálculo é o mesmo com tabelas de outras substâncias.

As tabelas da água incluem as propriedades temperatura Celsius, t , pressão absoluta, p , entalpia específica, h , entropia específica, s , e volume específico, v . A entropia específica será apresentada e definida no capítulo 6, juntamente com a 2.^a lei da termodinâmica, mas os processos de cálculo são exactamente os mesmo que apresentaremos para as restantes propriedades. A energia interna, u , não faz parte destas tabelas. Seria redundante, pois pode ser calculada pela definição de entalpia, anteriormente apresentada, agora explicitada para a energia interna específica: $u = h - pv$.

As tabelas são normalmente de três tipos. Cada um deles tem características especiais e processos de cálculo e simplificações próprios. O primeiro passo perante um problema é localizar o estado a partir dos dados, para saber quais as tabelas que se deve utilizar. Para cada temperatura, t (usamos t e não T porque nas tabelas as temperaturas estão normalmente expressas com graus Celsius), há uma pressão de saturação, p_s . Para cada p , pela mesma razão, há uma temperatura de saturação, t_s . Cada par de valores, p_s e t_s , representa o conjunto de estados em que líquido e vapor estão em equilíbrio (saturados). Além disso, t_s é a temperatura de ebulição (Q positivo) e condensação (Q negativo) à pressão p_s . Variando p_s , isotermicamente, ou t_s , isobaricamente, a mistura deixa de estar saturada.

Havendo informação sobre p e t , dum determinado estado, há três possibilidades:

i) Para a pressão dada, p , verifica-se que $t = t_s$. Equivalentemente, para a temperatura dada, t , tem-se $p = p_s$. O sistema está saturado. Pode-se ter líquido saturado apenas ($x_v = 0$), vapor saturado ($x_v = 1$), ou uma mistura dos dois ($0 < x_v < 1$). É necessária outra propriedade para definir o estado do sistema, além de p e t , que não são independentes neste caso. Deve consultar as tabelas de líquido e vapor saturados.

ii) Para a pressão dada, p , verifica-se que $t > t_s$. Equivalentemente, para a temperatura dada, t , tem-se $p < p_s$. O sistema é vapor sobreaquecido. Como regra simplista pode-se dizer que temperatura mais alta e pressão mais baixa favorecem o estado gasoso. Deve consultar as tabelas de vapor sobreaquecido.

iii) Para a pressão dada, p , verifica-se que $t < t_s$. Equivalentemente, para a temperatura dada, t , tem-se $p > p_s$. O sistema é líquido comprimido. Como regra simplista pode-se dizer que temperatura mais baixa e pressão mais alta implicam estado líquido. Deve consultar as tabelas de líquido comprimido.

Havendo informação sobre p ou t , de um determinado estado, e uma segunda propriedade (pode ser x_v , h , s ou v) há também três possibilidades (z representa h , s ou v):

a) Para o valor de p (ou t), a segunda propriedade é x_v ou $z_1 \leq z \leq z_v$. O sistema está saturado. Pode ser líquido saturado apenas ($x_v = 0$ e $z = z_1$), vapor saturado ($x_v = 1$ e $z = z_v$) ou uma mistura ($0 < x_v < 1$). Consulte as tabelas de líquido e vapor saturados.

b) Para o valor de p (ou t), a segunda propriedade não é x_v e $z > z_v$. Trata-se de vapor sobreaquecido. Consulte as tabelas de vapor sobreaquecido.

c) Para o valor de p (ou t), a segunda propriedade não é x_v e $z < z_1$. O sistema é líquido comprimido. Consulte as tabelas de líquido comprimido.

Noutros casos, sem ser conhecido o valor de p nem t , o cálculo é mais complicado e poderá ter de ser efectuado por tentativas, dependendo da restante informação disponível. Uma boa alternativa é recorrer aos programas informáticos disponibilizados na internet, muitos deles gratuitos e de excelente qualidade, para o cálculo das propriedades termodinâmicas da água. Um bom exemplo pode encontrar-se em <http://www.dofmaster.com/steam.html>.

As tabelas termodinâmicas aqui usadas para a água têm como referência o ponto triplo: à pressão de 0.6112 kPa e à temperatura de 0.01 °C, a energia interna específica e a entropia específica de líquido saturado são ambas nulas. Apesar de ser esta a referência mais usual para a água, há outras, tanto para a água como para outras substâncias puras, pelo que é preciso algum cuidado para não misturar dados de tabelas com referências diferentes.

Tabelas de líquido e vapor saturado (tabela de saturação), TLVS. As duas primeiras colunas são, pela ordem, entradas de temperatura e das correspondentes pressões de saturação (Anexo 4, tabela A4.1). Os três pares de colunas seguintes contêm os valores para líquido e vapor saturado, das propriedades específicas entalpia (h_l e h_v), entropia (s_l e s_v) e volume (v_l e v_v).

Exercício resolvido 4.2. Descubra todas as propriedades dos seguintes estados da água:

i) Líquido saturado com $s = 0.2963$ kJ/(kg K); ii) Líquido saturado a 90 °C; iii) Vapor saturado a 1.00 MPa.

Resolução

Sempre que o sistema esteja saturado, ou, equivalentemente, seja dado o título, usar TLVS.

i) Sendo, neste caso, $x_v = 0$, descobre-se a linha onde $s_l = 0.2963$ kJ/(kg K); acontece a 20 °C, e por isso $p = 2.3366$ kPa; também $h = 83.9$ kJ/kg e $v = 1.0017$ dm³/kg; calcula-se a energia interna com $u = h - p v = 83.9$ kJ/kg. Com sólidos e líquidos, $h \cong u$.

ii) Com $x_v = 0$, na linha de $t = 90$ °C, lê-se $p = 70.109$ kPa, $h = 376.9$ kJ/kg, $s = 1.1925$ kJ/(kg K) e $v = 1.0361$ dm³/kg; calcula-se $u = 376.8$ kJ/kg.

iii) Sendo vapor saturado, $x_v = 1$, e para $p = 1.00$ MPa, tira-se $t = 179.88$ °C, $h = 2776.2$ kJ/kg, $s = 6.5828$ kJ/(kg K) e $v = 194.30$ dm³/kg; calcula-se $u = 2581.9$ kJ/kg. Neste caso, já u é claramente menor que h , mas da mesma ordem de grandeza, como seria de esperar.

Exercício resolvido 4.3. Descubra todas as propriedades dos seguintes estados da água:

i) $x_v = 0.50$, a 100 °C; ii) $s = s_c$ e $t = 170$ °C; iii) 100 dm³/kg e 203 °C.

Resolução

i) Na linha de 100 °C, ler $p = 101.325$ kPa (1 atm) e calcular a semi-soma ($x_v = 0.50$) dos valores de líquido e vapor saturados: $h = x_v h_v + x_l h_l = x_v h_v + (1 - x_v) h_l = 0.50h_v + 0.50h_l = 0.50(2676.0 + 419.1)$ kJ/kg = 1547.6 kJ/kg; pelo mesmo processo, $s = 4.3312$ kJ/(kg K) e

$v = 837.02 \text{ dm}^3/\text{kg}$; por fim, calcula-se $u = 1462.8 \text{ kJ/kg}$.

ii) Nas TLVS, para $t = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, verifica-se que $s_l < s < s_v$ e, por isso, temos mistura saturada. Sendo $s = s_c = 4.4429 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, na linha de $t = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, verificamos que $s_l = 2.0416 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ e $s_v = 6.6630 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, pelo que, $4.4429 = x_v \times 6.6630 + (1 - x_v) \times 2.0416$, que equivale a escrever: $x_v = \frac{4.4429 - 2.0416}{6.6630 - 2.0416} = 0.5196$. Conhecido o título, já é possível calcular as outras propriedades: $h = [0.5196 \times 2767.1 + (1 - 0.5196) \times 719.1] \text{ kJ/kg} = 1783.2 \text{ kJ/kg}$. Pelo mesmo processo obtém-se $v = 126.56 \text{ dm}^3/\text{kg}$ e, por fim, $u = 1683.0 \text{ kJ/kg}$. Claro que, na zona de mistura de líquido e vapor, $p = p_s = 792.02 \text{ kPa}$.

iii) A linha de $t = 203 \text{ }^\circ\text{C}$, nas TLVS, não existe. As adjacentes são as linhas de temperatura $201.37 \text{ }^\circ\text{C}$ e $205 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores de saturação destas duas linhas enquadram o valor de v dado pelo que se trata de mistura de líquido e vapor saturado. Normalmente, o primeiro passo seria calcular o título. Neste caso é preciso calcular os valores de saturação para $t = 203 \text{ }^\circ\text{C}$, por interpolação. A tabela seguinte inclui os valores interpolados, incluindo o valor da pressão.

$t/^\circ\text{C}$	p/MPa	$h/(\text{kJ/kg})$		$s/[\text{kJ}/(\text{kg K})]$		$v/(\text{dm}^3/\text{kg})$		
		h_l	h_v	s_l	s_v	v_l	---	v_v
201.37	1.60	858.5	2791.7	2.3436	6.4176	1.1586	---	123.70
203	1.6558	865.9	2792.6	2.3590	6.4055	1.1612	100	119.81
205	1.7243	875.0	2793.8	2.3778	6.3906	1.1644	---	115.03

Exemplo da interpolação para h_l :

$$\frac{201.37 - 205}{858.5 - 875.0} = \frac{201.37 - 203}{858.5 - \{h_l\}} \Leftrightarrow h_l = \left[858.5 - \frac{(858.5 - 875.0)(201.37 - 203)}{(201.37 - 205)} \right] \text{ kJ/kg} = 865.9 \text{ kJ/kg}.$$

A partir do valor de v calcula-se o título: $x_v = \frac{100 - 1.1612}{119.81 - 1.1612} = 0.8330$. Com o título calculam-se $h = [0.8330 \times 2792.6 + (1 - 0.8330) \times 865.9] \text{ kJ/kg} = 2470.8 \text{ kJ/kg}$ e $s = 5.7297 \text{ kJ}/(\text{kg K})$. Por fim, calcula-se $u = h - p v = 2305.2 \text{ kJ/kg}$.

Tabelas de vapor sobreaquecido, TVS. São tabelas com entradas de p e t (Anexo 4, tabela A4.2). Quaisquer duas propriedades são independentes e permitem calcular todas as outras. Para uma dada p , o vapor só é sobreaquecido se $t > t_s$. Por isso é que aparecem algumas células sem informação, porque nessas seria $t < t_s$. Há informação do valor de t_s para cada p .

Exercício resolvido 4.4. i) Determine todas as propriedades da água no estado que é definido por $p = 3.0 \text{ bar}$ e $s = 9.0577 \text{ kJ}/(\text{kg K})$; ii) Calcule primeiro s e só depois p , sabendo que $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ e $h = 3380.0 \text{ kJ/kg}$.

Resolução

i) Verifica-se primeiro que s é maior que s_v na linha de $p = 0.30 \text{ MPa} = 3.0 \text{ bar}$, das TLVS. Por isso, trata-se de vapor sobreaquecido. Nas TVS, na coluna de $p = 0.30 \text{ MPa}$, procura-se a célula

com o valor se s dado. Encontra-se a $t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo $h = 4157.3 \text{ kJ/kg}$ e $v = 1649.9 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Obtém-se $u = 3662.3 \text{ kJ/kg}$.

ii) Sendo $t_c < t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, estamos na região de gás e usam-se as TVS. Primeiro localiza-se, nas linhas de $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, o valor dado de $h = 3380.0 \text{ kJ/kg}$. Encontra-se este valor de h entre as colunas correspondentes às pressões 0.25 MPa e 0.30 MPa . Os valores para as interpolações necessárias para calcular s e p constam da tabela que se segue.

$t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$p/\text{MPa} \rightarrow$	0.25	p	0.30
	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	3380.4	3380.0	3379.8
	$s/[\text{kJ}/(\text{kg K})] \rightarrow$	8.2686	s	8.1838

$$\text{Interpolação para } s: \frac{3379.8-3380.4}{8.1838-9.2686} = \frac{3379.8-3380.0}{8.1838-\{s\}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow s = \left[8.1838 - \frac{(8.1838-9.2686)(3379.8-3380.0)}{(3379.8-3380.4)} \right] \text{ kJ}/(\text{kg K}) = 8.2121 \text{ kJ}/(\text{kg K}).$$

$$\text{Para } p: \frac{3379.8-3380.4}{0.30-0.25} = \frac{3379.8-3380.0}{0.30-\{p\}} \Leftrightarrow p = \left[0.30 - \frac{(0.30-0.25)(3379.8-3380.0)}{(3379.8-3380.4)} \right] \text{ MPa} = 0.283 \text{ MPa}.$$

Exercício resolvido 4.5. i) Determine h e v da água a $p = 0.28 \text{ MPa}$ e $t = 210 \text{ }^\circ\text{C}$; ii) Calcule h , sabendo que $t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 1000 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

Resolução

i) Como para a pressão dada, $t > t_s$, estamos perante vapor sobreaquecido: TVS. Não existe a coluna de $p = 0.28 \text{ MPa}$, nem a linha de $t = 210 \text{ }^\circ\text{C}$. É necessária uma interpolação dupla. Tanto se pode interpolar para construir os valores da linha como os da coluna. Exemplifica-se com a coluna. Construída a coluna, faz-se a interpolação para h e v .

$t/^\circ\text{C}$	$p/\text{MPa} \rightarrow$	0.25	0.28	0.30
200	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	2868.0	2866.5	2865.5
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	861.98	774.60	716.35
210	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	---	h	---
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	---	v	---
250	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	2969.6	2968.6	2067.9
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	957.41	860.83	796.44

$$\text{Interpolação para } h: \frac{\{h\}-2866.5}{210-200} = \frac{2968.6-2866.5}{250-200} \Leftrightarrow h = \left[2866.5 + \frac{10(2968.6-2866.5)}{50} \right] \text{ kJ/kg} =$$

$$= 2886.9 \text{ kJ/kg. Pelo mesmo método, } v = 791.84 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

ii) A $300 \text{ }^\circ\text{C}$, o volume dado é maior que v_v : TVS. O volume específico dado situa-se entre as colunas de $p = 0.25 \text{ MPa}$ e $p = 0.30 \text{ MPa}$. A seguir transcrevem-se os valores adjacentes e a interpolação para calcular h .

$t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$	$p/\text{MPa} \rightarrow$	0.25	---	0.30
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	1051.6	1000	875.29
	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	3070.9	h	3069.7

Interpolação para h : $\frac{\{h\}-3069.7}{1000-875.29} = \frac{3070.9-3069.7}{1051.6-875.29} \Leftrightarrow h = 3070.5 \text{ kJ/kg}$

Tabelas de líquido comprimido (ou líquido subarrefecido), TLC. São tabelas com entradas de p e t (Anexo 4, tabela A4.3). De novo, quaisquer duas propriedades são independentes e permitem calcular todas as outras. Observando uma isotérmica (linha) é evidente que as propriedades (h , s e v) variam muito pouco, mesmo com variações muito grandes de p . A simplificação mais usual em líquido comprimido é desprezar a compressão e considerar que temos líquido saturado, à temperatura dada. Tratando-se de um balanço numa corrente líquida, o erro da aproximação na entrada anula o da saída e o cálculo é muito mais simples, sem grande prejuízo da exactidão. Esta simplificação é tanto mais inócua quanto mais baixo o valor de p em questão.

Exercício resolvido 4.6. i) Determine h , s e v da água a $p = 2.5 \text{ MPa}$ e $t = 20 \text{ °C}$. Quantifique, para os três valores, o erro relativo de desprezar a compressão; ii) Calcule h , desprezando ou não a compressão, sendo $t = 60 \text{ °C}$ e $p = 30 \text{ bar}$; iii) Descubra v , para $h = 200 \text{ kJ/kg}$ e $p = 3.0 \text{ MPa}$.

Resolução

i) Sendo $t = 20 \text{ °C}$ muito menor que $t_s = 223.94 \text{ °C}$, para $p = 2.5 \text{ MPa}$, temos líquido comprimido. Na célula correspondente à intersecção da linha de 20 °C com a coluna de $p = 2.5 \text{ MPa}$, encontram-se os valores pretendidos. Nas TLVS lêem-se, a 20 °C , h_l , s_l e v_l . Encontram-se as leituras e os erros relativos (módulo da diferença dos valores dividida pelo valor LC). Há um pequeno erro na entalpia (abaixo de 3 %), mas os outros dois erros são praticamente nulos.

	$h/(\text{kJ/kg})$	$s/[\text{kJ}/(\text{kJ K})]$	$v/(\text{dm}^3/\text{kg})$
Valores de líquido comprimido, LC \rightarrow	86.30	0.2961	1.0006
Valores, a 20 °C , de líquido saturado, LS \rightarrow	83.9	0.2963	1.0017
Erro relativo, $E/\%$ \rightarrow	2.78	0.08	0.11

ii) Para $p = 3.0 \text{ MPa} = 30 \text{ bar}$, $t_s = 233.84 \text{ °C}$, pelo que $t < t_s$ e trata-se de líquido comprimido. Nas TLVS encontra-se $h_l = 251.1 \text{ kJ/kg}$, para $t = 60 \text{ °C}$. Das TLC resulta $h = 253.60 \text{ kJ/kg}$, por interpolação. O erro é apenas $\frac{253.60-251.1}{253.60} \times 100 \% = 1 \%$.

iii) Para $p = 3.0 \text{ MPa}$, $h_l = 1008.3 \text{ kJ/kg}$. Sendo $h < h_l$, trata-se de líquido comprimido. O valor de h dado não se encontra na TLC. A coluna para $p = 3.0 \text{ MPa}$ também não. O primeiro passo é localizar $h = 200 \text{ kJ/kg}$ na tabela. Situa-se algures entre as quatro células que resultam da intersecção das colunas de $p = 2.5 \text{ MPa}$ e $p = 5.0 \text{ MPa}$, com as linhas de $t = 40 \text{ °C}$ e $t = 60 \text{ °C}$, na coluna de $p = 3.0 \text{ MPa}$. Por interpolação preenche-se a coluna correspondente a $p = 3.0 \text{ MPa}$. Os valores interpolados são apresentados na tabela do início da próxima página.

A interpolação para o cálculo de v é a seguinte: $\frac{\{v\}-1.0065}{200-170.21} = \frac{1.0158-1.0065}{253.60-170.21} \Leftrightarrow$

$$\Leftrightarrow v = 1.0065 + \frac{(200-170.21)(1.0158-1.0065)}{253.60-170.21} \text{ dm}^3/\text{kg} = 1.0098 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

$t/^{\circ}\text{C}$	$p/\text{MPa} \rightarrow$	2.5	3.0	5.0
40	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	169.77	170.21	171.97
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	1.0067	1.0065	1.0056
---	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	---	200	---
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	---	$v = ?$	---
60	$h/(\text{kJ/kg}) \rightarrow$	253.17	253.60	255.30
	$v/(\text{dm}^3/\text{kg}) \rightarrow$	1.0160	1.0158	1.0149

Interpolando para a temperatura, obtinha-se $t = 47.14^{\circ}\text{C}$. Das TLVS para esta t , o valor de v_1 , também obtido por interpolação, seria $1.0108 \text{ dm}^3/\text{kg}$. O erro de desprezar a compressão e considerar líquido saturado seria $E = \frac{1.0108 - 1.0098}{1.0098} \times 100\% = 0.1\%$, confirmando o baixo erro cometido nesta aproximação.

Exemplo 4.1. Preencha completamente as linhas com os valores das propriedades termodinâmicas da água em falta, sendo pressão, p , temperatura Celsius, t , volume específico, v , título, x_v , grau de sobreaquecimento, gsa , entalpia específica, h , e energia interna específica, u . Há, em cada linha, duas propriedades independentes que permitem calcular as restantes da linha.

$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{t}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{v}{\text{m}^3/\text{kg}}$	x_v	$\frac{gsa}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{h}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{u}{\text{kJ/kg}}$
2.0					2797.2	
	400	1.5492				
0.35	250					
0.40		0.1521				

4.6.3. Calor e trabalho a partir de substâncias puras

A obtenção de trabalho a partir de calor tem sido uma das importantes actividades que recorre a substâncias puras. A máquina a vapor e depois o motor a vapor recorreram à mais fantástica de todas: a água. A temperatura a que mudam de estado, vaporização ou condensação, é a característica mais importante, sendo a capacidade térmica outro aspecto importante. Na obtenção de trabalho, o ideal é uma substância cujo ponto de ebulição/condensação se situe acima da temperatura ambiente, normalmente até 300°C . As centrais geradoras, sejam elas nucleares, termoeléctricas ou solares térmicas, todas usam água como fluido operante, aproveitando as suas propriedades. Embora de forma diferente, as centrais hidroeléctricas também usam água, mas sem mudanças de estado físico, permanecendo no estado líquido.

No processo inverso, em que se pretende transferir calor duma região fria para outra a temperatura mais elevada, é necessário fornecer trabalho ao sistema. Estão neste caso os frigoríficos, e a refrigeração em geral, e os sistemas de ar condicionado. Para se conseguir este efeito, o ideal é agora uma substância cujo ponto de ebulição/condensação esteja abaixo das temperaturas ambientais usuais. Normalmente são temperaturas de ebulição/condensação até

-40 °C. O fluido refrigerante adequado é o que tem um rendimento elevado, de forma duradoura, sem apresentar perigos ambientais. Nas primeiras décadas do século XX, usou-se o amoníaco que tinha a desvantagem de ser corrosivo e tóxico. Foi progressivamente substituído pelos CFCs, dos quais o mais utilizado foi o diclorodifluorometano (também denominado Freon-12 e R12), que viriam a revelar-se lesivos da camada do ozono, pelo que foram maioritariamente descontinuados nas décadas de 80 e 90. Os substitutos recentes pertencem ao grupo dos Suvas, que são compostos sem cloro, de que é exemplo o 1,1,1,2-tetrafluoroetano (equivalente a HFC-134a). São utilizados fluidos refrigerantes com uma única substância pura, ou misturas de duas ou mais, dependendo das temperaturas de operação do sistema.

Exemplo 4.2. Escreva as fórmulas químicas do Freon-12 e do HFC-134a.

No próximo capítulo analisaremos sistemas abertos, na produção de energia e não só, com dispositivos como permutadores de calor, turbinas, compressores e válvulas. Um circuito, que utiliza um refrigerante para absorver calor da terra (energia geotérmica) no Inverno e rejeitar calor no mesmo local no Verão, está esquematizado na figura 4.7.

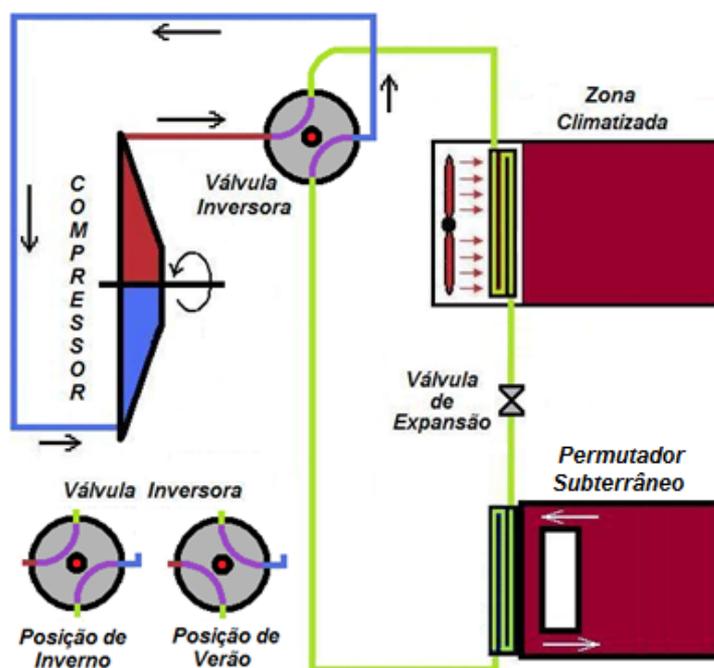


Figura 4.7. Diagrama duma bomba de calor que pode fornecer calor no Inverno e frio no Verão, a partir da energia geotérmica, utilizando uma válvula que inverte o sentido do fluxo de fluido refrigerante no circuito, de acordo com a estação do ano.

5. A PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS ABERTOS

Quando pensamos num ser vivo, como uma pessoa, é fácil perceber que não estamos perante um sistema fechado, nem isolado. De facto, continuamente há caudais de oxigénio a entrar nos pulmões e dióxido de carbono e vapor de água a sair. Ingerimos comida sólida e líquida e produzimos correntes líquidas, sólidas e gasosas de excreções. Evaporamos água à superfície e libertamos calor permanentemente. Produzimos trabalho muscular.

Em processos industriais há um sem-número de situações que utilizam sistemas abertos. Basta referir as linhas de montagem dum aparelho electrónico ou a pasteurização do leite. No entanto, a produção em contínuo de energia numa central nuclear (a partir da fissão do núcleo) ou numa central termoelétrica (a partir da queima de carvão, ou da energia solar) são exemplos mais interessantes para a termodinâmica. A água que entra fria num cilindro eléctrico para ser aquecida por calor proveniente duma resistência eléctrica, saindo depois do cilindro a alta temperatura, é apenas mais um exemplo.

5.1. Conceitos básicos

5.1.1. Volume de controlo

No capítulo 1, vimos que um sistema com fronteira permeável constituía um sistema aberto, por permitir a passagem de massa através da fronteira. Havendo massa em movimento, é mais fácil fixar o volume onde a massa se encontra. Por isso se usa a denominação “volume de controlo” (figura 5.1).

Num sistema fechado, o tempo não é uma variável importante. Já num sistema aberto o tempo é fundamental, dado que dele dependem as quantidades trocadas (seja de massa, seja de energia). A massa (ou a quantidade de matéria) que entra e sai do volume de controlo, dividida pelo tempo decorrido, constitui o caudal mássico (ou material) de entrada e de saída. Comparando com o sistema fechado, a massa de controlo transforma-se no caudal mássico que atravessa o volume de controlo.

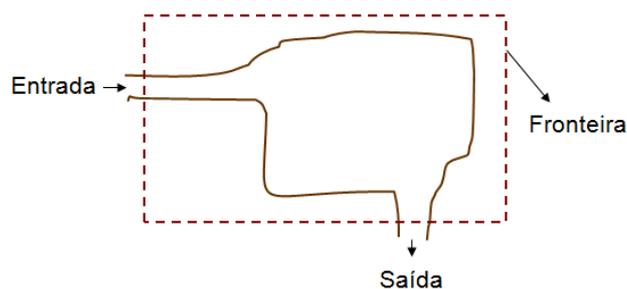


Figura 5.1. Esquema simbólico dum sistema aberto, com o volume de controlo onde a massa circula, havendo neste caso apenas uma entrada e uma saída.

5.1.2. Regime permanente

Se as propriedades do sistema não variam ao longo do tempo, o sistema diz-se em regime permanente (ou estacionário). Caso contrário, diz-se em regime não-permanente (ou transiente). As condições para que um sistema se possa considerar em regime permanente são:

- Os caudais e os estados das correntes de entrada e de saída não se alteram com o tempo;
- O estado em cada ponto do sistema não sofre alterações, facto que distingue o estado estacionário do estado transiente. No entanto, podem ocorrer variações cíclicas do estado em cada ponto do sistema (volume de controlo);
- A energia (calor e trabalho “externo”) é transferida a uma taxa constante ou então os valores médios de transferência de energia não se alteram.

5.1.3. Lei de conservação da massa

O balanço de massa a um sistema aberto (volume de controlo), como o representado na figura 5.1, pode ser enunciado da seguinte forma: a acumulação de massa (m_{ac}) é igual à massa que entra (m_e) subtraída da massa que sai (m_s). Com símbolos: $m_{ac} = m_e - m_s$. Usaremos sempre os índices (não-ítilicos) “e” e “s” para representar entrada e saída, respectivamente. Havendo mais do que uma entrada e/ou saída, as massas são substituídas pelos somatórios adequados. É evidente que o balanço é negativo se sai mais massa do que a que entra. É positivo no caso inverso. É nulo se a massa que entra iguala a que sai.

Este enunciado da lei de conservação da massa só é válido se um conjunto de hipóteses simplificativas se verificar:

- Hipótese 1: há um número restrito de entradas e de saídas na fronteira, onde esta é permeável;
- Hipótese 2: o escoamento é perpendicular à secção recta em cada entrada e saída;
- Hipótese 3: as propriedades são constantes (ou são constantes os respectivos valores médios) em toda a secção recta da entrada ou saída.

Na notação para caudais (*e.g.*, mássico, material, volúmico), acrescenta-se um ponto sobre o símbolo anterior (*e.g.*, m para massa, n para quantidade de matéria, e V para volume), significando a primeira derivada em ordem ao tempo: $\dot{m} = \frac{\partial m}{\partial t}$, e o mesmo para \dot{n} e \dot{V} .

Voltando ao balanço, mas agora considerando caudais, tem-se: $\dot{m}_e = \int_{m_e} d\dot{m} \cong \sum_e \dot{m}_e$ e $\dot{m}_s = \int_{m_s} d\dot{m} \cong \sum_s \dot{m}_s$. Assim, a equação 5.1 é o aspecto genérico do balanço de massa do sistema aberto. Se o regime e o estado forem estacionários, então $\frac{\partial m}{\partial t} = 0$ kg/s, e obtém-se a equação 5.2.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \dot{m}_e - \dot{m}_s = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s \quad (5.1)$$

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s \quad (5.2)$$

Por seu lado, a massa no interior do sistema (m) pode ser expressa pela equação 5.3. O caudal mássico é definido pela equação 5.4, em que \bar{v} representa a velocidade média do fluido e a variável A é a área da secção transversal. O índice “sis” representa sistema.

$$m = \int_{m_{\text{sis}}} dm = \int_{V_{\text{sis}}} \rho dV = \int_{V_{\text{sis}}} \frac{dV}{v} \quad (5.3)$$

$$\dot{m} = \rho \dot{V} = \frac{\dot{V}}{v} = \rho A \bar{v} = \dot{n} M \quad (5.4)$$

Considerando o sistema da figura 5.2, podemos relacionar as três variáveis de cada região do sistema, pela equação 5.5. Cada membro da equação representa o caudal mássico. Esta é a equação da continuidade para o sistema, considerando válidas as hipóteses apresentadas anteriormente. Para um fluido considerado incompressível (*e.g.*, água líquida), a massa volúmica é praticamente constante, pelo que a equação 5.5 se simplifica, transformando-se na equação 5.6.



Figura 5.2. Esquema para demonstração da equação da continuidade.

$$\rho_1 A_1 \bar{v}_1 = \rho_2 A_2 \bar{v}_2 \quad (5.5)$$

$$A_1 \bar{v}_1 = A_2 \bar{v}_2 \quad (5.6)$$

5.2. Lei da conservação da energia

A acumulação de energia num sistema aberto é igual à energia total que entra menos a energia total que sai, mais o trabalho e o calor permutados, pelo que o balanço de energia para um sistema aberto será o apresentado na equação 5.7. De forma mais simples, pode-se dizer que a diferença entre a energia que entra e a que sai, somada com as trocas com a vizinhança (*e.g.*, trabalho e calor), dá a energia acumulada.

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \dot{E}_e - \dot{E}_s + \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.7)$$

Na equação 5.7, o termo de acumulação representa a variação de energia total no sistema aberto, em termos da soma das contribuições dos valores elementares, que pode ser representado pela equação 5.8 e/ou pela equação 5.9, se ρ puder ser considerado constante.

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial \left(\int_{V_{\text{sis}}} \rho e \, dV \right)}{\partial t} \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial \left(\int e \, dm \right)}{\partial t} \quad (5.9)$$

Os termos \dot{E}_e e \dot{E}_s correspondem à energia transportada pelo fluxo mássico para dentro e para fora do sistema, respectivamente, ou seja:

– Para um número n de entradas, $\dot{E}_e = \int_{m_e} e \, d\dot{m} \cong \sum_n e_e \dot{m}_e$;

– Para um número m de saídas, $\dot{E}_s = \int_{m_s} e \, d\dot{m} \cong \sum_m e_s \dot{m}_s$.

O termo da transferência de calor dividido pelo tempo em que ocorre, ou seja, a potência térmica, \dot{Q} , corresponde à energia térmica transportada através de qualquer porção da fronteira. O termo referente à transferência de trabalho dividido pelo tempo, \dot{W} , corresponde à formulação definida no capítulo 2. As contribuições de trabalho “ $p \, dV$ ”, assim como de trabalho eléctrico e outras formas de trabalho, estão assim incluídas no balanço de energia, constituindo um termo genérico de potência, \dot{W}_{gen} . Para somar a este termo, há ainda a considerar o trabalho devido às tensões de corte ($\tau \, dA \, \bar{v}$) e o trabalho devido à rotação de turbinas, agitadores ou outros dispositivos mecânicos dentro do sistema. Representaremos a soma das contribuições destas potências simplesmente por \dot{W} .

Por fim, dever-se-á considerar o trabalho (ou a potência, se o trabalho for dividido pelo tempo) devido ao escoamento do fluido (*flow work*), denominado trabalho interno, que notaremos por \dot{W}_{int} . Na figura 5.3, dm_e e dm_s são as massas elementares que entram e saem, respectivamente, no intervalo de tempo dt . As pressões p_e e p_s assumem-se constantes e são exercidas sobre a superfície dA , à entrada e à saída, respectivamente. Os diferenciais dx_e e dx_s são os deslocamentos das massas elementares, respectivamente, à entrada e à saída, no intervalo de tempo dt . Finalmente, F_e e F_s são as forças exercidas sobre o elemento de fluido à entrada e à saída, respectivamente.

Partindo da definição de p e de trabalho numa força e integrando, depois de derivar em ordem ao tempo, será, na entrada do sistema (figura 5.3), $\dot{W}_{\text{int},e} = \int_{x_e} F_e \frac{dx_e}{dt} = \int_{A_e} p_e \, dA_e \frac{dx_e}{dt}$. Sabendo que $\frac{dV_{\text{ent}}}{dt} = \bar{v} \, dA_{\text{ent}}$, que $\bar{v} = \frac{dx_{\text{ent}}}{dt}$ e também que $\rho \, v = 1$, fazendo as substituições

adequadas, vem: $\dot{W}_{\text{int,e}} = \int_{A_e} p_e \frac{dv_e}{dt} \rho v$. Considerando ρ e v propriedades constantes em toda a secção, verifica-se que $\frac{dv_e}{dt} \rho = \frac{dm_e}{dt} = d\dot{m}_e$. Finalmente, pode-se escrever, para um número n de entradas, $\dot{W}_{\text{int,e}} = \int_{A_e} p_e v_e d\dot{m}_e \cong \sum_n p_e v_e \dot{m}_e$. De igual modo, para um número m de saídas, $\dot{W}_{\text{int,s}} = \int_{A_s} p_s v_s d\dot{m}_s \cong \sum_m p_s v_s \dot{m}_s$.



Figura 5.3. Esquema para apoio da definição de trabalho interno, devido ao escoamento do fluido.

Em resumo, o balanço de energia ao sistema aberto, dividido pelo tempo (potências), terá de contemplar os seguintes termos:

- Energia permutada sob a forma de calor, \dot{Q} , e de trabalho, \dot{W} ;
- Trabalho devido ao escoamento do fluido (realizado sobre as massas elementares, dm , de fluido, para as forçar a entrar, deslocar-se e sair do sistema), $\dot{W}_{\text{int}} = \dot{W}_{\text{int,e}} - \dot{W}_{\text{int,s}}$;
- Transporte de energia devido ao escoamento de massa para o interior, $\sum_n \dot{m}_e e_e = \dot{E}_e$;
- Transporte de energia devido ao escoamento de massa para o exterior, $\sum_m \dot{m}_s e_s = \dot{E}_s$;
- Acumulação de energia, $\frac{\partial E}{\partial t}$.

Considerando o sistema aberto genérico, esquematizado na figura 5.4, pode-se escrever o balanço de energia descrito pela equação 5.10. Substituindo as expressões vistas atrás, para cada parcela, chega-se à equação 5.11.

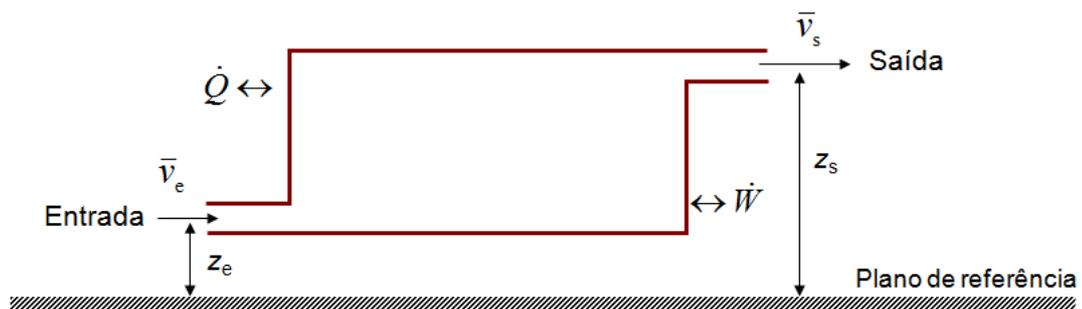


Figura 5.4. Esquema dum sistema aberto genérico, com as variáveis de relevo para o balanço de energia.

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \dot{E}_e - \dot{E}_s + \dot{W} + \dot{Q} + \dot{W}_{\text{int},e} - \dot{W}_{\text{int},s} \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum_n \dot{m}_e e_e - \sum_m \dot{m}_s e_s + \dot{W} + \dot{Q} + \sum_n p_e v_e \dot{m}_e - \sum_m p_s v_s \dot{m}_s \quad (5.11)$$

Por outro lado, sabendo que a energia específica total do sistema, e , é a soma da energia interna específica, u , com a energia cinética específica, e_c , e a energia potencial específica, e_p , substituindo pelas respectivas expressões e rearranjando, obtém-se a equação 5.12 (os índices dos somatórios foram removidos para simplificação). Lembrando, porém, que $h = u + p v$, por fim, pode-se escrever a equação 5.13, que é a expressão da 1.^a lei da Termodinâmica para um sistema aberto. Ela pode ainda ser rearranjada, separando os termos da energia, tomando o aspecto da equação 5.14. Se o sistema estiver em regime permanente e estado estacionário, então $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$ W, e esta parcela pode ser retirada da equação.

No segundo membro da equação 5.14, encontram-se, pela ordem, a variação da entalpia, $\Delta \dot{H}$, a variação da energia cinética, $\Delta \dot{E}_c$, a variação da energia potencial, $\Delta \dot{E}_p$, e o termo de acumulação. Em regime permanente e estado estacionário, obtém-se a equação 5.15, bastante mais simples, substituindo na equação 5.14 os termos indicados acima.

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum \dot{m}_e \left(u_e + \frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + g z_e \right) + \sum p_e v_e \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \left(u_s + \frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + g z_s \right) - \sum p_s v_s \dot{m}_s + \dot{W} + \dot{Q} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + g z_e \right) - \sum \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + g z_s \right) + \dot{W} + \dot{Q} \quad (5.13)$$

$$\dot{W} + \dot{Q} = (\sum \dot{m}_s h_s - \sum \dot{m}_e h_e) + \frac{1}{2} (\sum \dot{m}_s \bar{v}_s^2 - \sum \dot{m}_e \bar{v}_e^2) + g (\sum \dot{m}_s z_s - \sum \dot{m}_e z_e) + \frac{\partial E}{\partial t} \quad (5.14)$$

$$\dot{W} + \dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p \quad (5.15)$$

5.2.1. A lei da conservação da energia em sistema fechado e isolado

Um sistema fechado é um caso particular do caso genérico da equação 5.14. Porém, neste caso, não há massa a entrar nem massa a sair do sistema. Todos os caudais são nulos, pelo que $\dot{W} + \dot{Q} = \frac{\partial E}{\partial t}$. É também evidente que, não havendo caudais, a variação no tempo deixa de ter importância e pode ser retirada da equação ficando apenas $W + Q = \Delta E$, que é a equação 3.7, apresentada no capítulo 3, ou seja, a 1.^a lei da Termodinâmica em sistemas fechados.

Para um sistema isolado, dado que além de não existirem trocas de massa também não se dão trocas de energia (sob a forma de calor ou trabalho) vem, como já vimos, $\Delta E = 0$ J.

Exemplo 5.1. Calcule o diâmetro interno dum tubo onde circula água, com um caudal material igual a 54.0 kmol/h, sabendo que a água se encontra a 100 °C, o título de vapor é 0.030 e a água desloca-se com uma velocidade média de 1.0 m/s.
($d = 133$ mm)

5.3. Aplicação da 1.^a lei a sistemas estacionários comuns

Os exemplos seguintes referem-se aos dispositivos mais habituais em instalações de processos contínuos. Considera-se aqui que todos funcionam em regime permanente (RP) e estado estacionário (EE), pelo que serão sempre nulos os termos da acumulação (massa e energia). Todos os dispositivos referidos depois dos dispositivos de potência mecânica têm a parcela do trabalho nula ($\dot{W} = 0 \text{ W}$), por não serem dispositivos de potência.

Apesar de as simplificações indicadas não serem absolutamente correctas ou obrigatórias, elas facilitam muito os cálculos, sem introduzirem erros exagerados. Não havendo informação que contrarie a aplicação da simplificação, ou por falta de dados para calcular todas as variáveis da equação 5.15, as simplificações são mesmo necessárias.

5.3.1. Dispositivos de potência mecânica

As turbinas, associadas a geradores eléctricos, são o dispositivo mais utilizado para retirar potência dum fluido ($\dot{W} < 0 \text{ W}$), e transferi-la para a rotação (energia cinética de rotação) das próprias pás, simultaneamente accionando um gerador. A figura 5.5 exhibe fotografias de turbinas de vários tipos. Na tabela 5.1 enunciam-se características deste grupo de dispositivos.

As turbinas a vapor são muito usadas nas clássicas centrais nucleares, termoeléctricas e geotérmicas de alta temperatura e nas novas centrais térmicas solares. Nestas todas, a potência resulta sobretudo da diminuição da entalpia do vapor, ocorrendo redução simultânea de T e p .

As turbinas hidroeléctricas também funcionam a água, mas ela encontra-se no estado líquido e a potência resulta sobretudo de variações de energia de pressão (potencial) e cinética.

As turbinas eólicas utilizam energia cinética de translação do ar (vento). Podem ser instaladas em terra ou no mar.

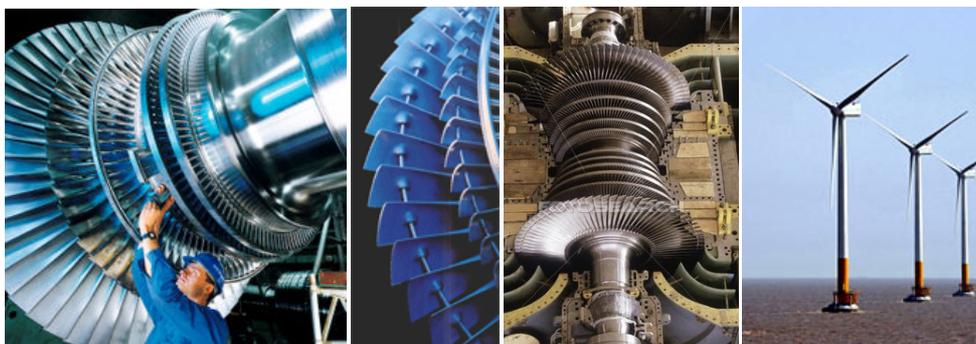


Figura 5.5. Exemplos de imagens de turbinas.

Os compressores, os ventiladores e as bombas são inversos das turbinas ($\dot{W} > 0$ W), pois consomem energia eléctrica (ou outra forma) que transformam em energia mecânica, que depois fornecem ao fluido operante. Os primeiros dois funcionam com fase gasosa, enquanto as bombas são usadas para elevar a pressão de correntes líquidas.

Os compressores elevam a pressão do fluido e distinguem-se dos simples ventiladores porque estes praticamente só fornecem energia cinética. Encontram-se compressores em circuitos de ar condicionado, ar comprimido, frigoríficos, etc.

Neste grupo de dispositivos, a parcela $\Delta\dot{E}_p$ é usualmente baixa. No entanto, mesmo sendo pequenas quando comparados com $\Delta\dot{H}$, nas turbinas, tanto $\Delta\dot{E}_p$ como $\Delta\dot{E}_c$ podem ser significativas. Também \dot{Q} , nas turbinas, é geralmente pequena, quando comparado com \dot{W} . As turbinas a vapor, devido às altas temperaturas, têm tendência a libertar mais calor (\dot{Q} negativo).

Nos compressores, ventiladores e bombas, \dot{Q} costuma ser desprezável. No entanto, nos compressores isotérmicos é preciso remover mais calor porque o processo de compressão faz subir a temperatura do fluido, tornando-se \dot{Q} importante. Concretamente no caso de um compressor isotérmico de ar ideal, sem considerar $\Delta\dot{E}_p$ nem $\Delta\dot{E}_c$, $\Delta T = 0$ K $\Rightarrow \Delta\dot{H} = 0$ W e o balanço resume-se a $\dot{Q} = -\dot{W}$. A potência pode ser calculada com uma equação para o cálculo do trabalho num processo isotérmico de gás ideal, multiplicada pelo caudal mássico (ou material):

$$\dot{W} = \dot{m} w = -\dot{m} \bar{R} T \ln \frac{v_2}{v_1} = -\dot{m} \bar{R} T \ln \frac{p_1}{p_2} = \dot{m} \bar{R} T \ln \frac{p_2}{p_1} = \dot{n} R T \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Vimos, para sistemas constituídos por fluidos incompressíveis, que $du = c dT$. Também se sabe que, da definição de entalpia ($h = u + p v$), vem $dh = du + p dv + v dp$. Admitamos que um dispositivo é percorrido por um fluido incompressível (e.g., água no estado líquido, numa bomba, num tubo, numa turbina hidroeléctrica), num tempo de passagem curto, em que T não varia e $dT = 0$ K. Então, sendo T e v constantes, fica apenas $dh = v dp$. Integrando, obtém-se a relação $\Delta h = v \Delta p = v(p_s - p_e) = \frac{p_s - p_e}{\rho}$. Combinando esta expressão de Δh com o balanço representado pela equação 5.14, considerando apenas uma entrada e uma saída, chega-se à equação 5.16, que é o balanço de energia num processo isotérmico estacionário, quando o fluido operante é aproximadamente incompressível.

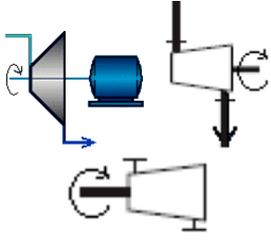
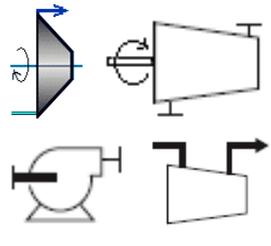
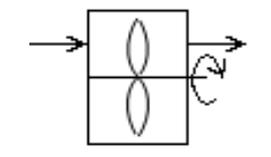
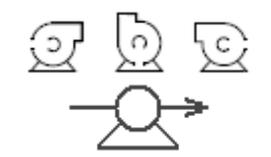
Concretamente, no caso do balanço a uma bomba, com a entrada e a saída ao mesmo nível ($\Delta\dot{E}_p = 0$ W), e também com tubagens de igual diâmetro ($\Delta\dot{E}_c = 0$ W), na entrada e na saída, sem trocas significativas de calor, como é normal, a equação 5.16 transforma-se na 5.17. Esta equação é muito mais conveniente para calcular a potência fornecida pela bomba ao fluido

porque a variação visível e fácil de medir ocorre em p e não h . A equação 5.17 permite calcular a potência fornecida pela bomba ao fluido e será igual à potência consumida pela bomba se ela for reversível e adiabática. Nas bombas reais, devido aos curtos tempos de passagem, o fluxo é praticamente adiabático, mas a potência consumida é sempre maior do que fornecida.

$$\dot{W} + \dot{Q} = \dot{m} \left(\frac{p_s - p_e}{\rho} \right) + 0.5 \dot{m} (\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2) + \dot{m} g(z_s - z_e) \quad (5.16)$$

$$\dot{W}_{\text{rev}} = \dot{m} v(p_s - p_e) \quad (5.17)$$

Tabela 5.1. Características e balanço da turbina, do compressor, do ventilador e da bomba

Sistema e Simbologia	Factos/Simplificações \Rightarrow Consequências	Balanço de Energia
Turbina 	RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ Trabalho não-nulo $\Rightarrow \dot{W} < 0$ W $z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W (i) $z_e \neq z_s$ e $\bar{v}_e \neq \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c$ e $\Delta \dot{E}_p$ não-nulos Fronteira adiabática $\Rightarrow \dot{Q} \cong 0$ W (ii) Fronteira diatérmica $\Rightarrow \dot{Q} \neq 0$ W	$\dot{W} + \dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p$ $\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$ $\Delta \dot{E}_c = 0.5 \dot{m}(\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2)$ $\Delta \dot{E}_p = \dot{m} g(z_s - z_e)$ Verificando-se (i) + (ii): $\dot{W} = \Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$
Compressor 	RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ Trabalho não-nulo $\Rightarrow \dot{W} > 0$ W $z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W (i) $z_e \neq z_s$ e $\bar{v}_e \neq \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c$ e $\Delta \dot{E}_p$ não-nulos Fronteira adiabática $\Rightarrow \dot{Q} \cong 0$ W (ii) Fronteira diatérmica $\Rightarrow \dot{Q} \neq 0$ W Processo isotérmico $\Rightarrow \dot{Q} < 0$ W	$\dot{W} + \dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p$ $\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$ $\Delta \dot{E}_c = 0.5 \dot{m}(\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2)$ $\Delta \dot{E}_p = \dot{m} g(z_s - z_e)$ Verificando-se (i) + (ii): $\dot{W} = \Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$
Ventilador 	RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ Trabalho não-nulo $\Rightarrow \dot{W} > 0$ W $\bar{v}_s > \bar{v}_e \Rightarrow \Delta \dot{E}_c > 0$ W $z_e \cong z_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W Processo rápido $\Rightarrow \dot{Q} \cong 0$ W	$\dot{W} = \Delta \dot{E}_c$ $\Delta \dot{E}_c = 0.5 \dot{m}(\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2)$
Bomba 	RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ Trabalho não-nulo $\Rightarrow \dot{W} > 0$ W $z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W Processo rápido $\Rightarrow \dot{Q} \cong 0$ W	$\dot{W} = \Delta \dot{H}$ $\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$ $\dot{W}_{\text{rev}} = \dot{m} v(p_s - p_e)$

Aplicada a um tubo em que se dá o escoamento dum fluido incompressível e isotérmico (e.g., redes de distribuição de água), podendo ocorrer variações de \dot{E}_p e \dot{E}_c , de forma quase

adiabática, e sendo, evidentemente, $\dot{W} = 0$ W, obtém-se a equação 5.18, usada em mecânica de fluidos, que é a equação de Bernoulli.

$$\left(\frac{p_s - p_e}{\rho}\right) + 0.5(\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2) + g(z_s - z_e) = 0 \text{ m}^2/\text{s}^2 = 0 \text{ J/kg} \quad (5.18)$$

5.3.2. Dispositivos de fornecimento e permuta de calor

Basicamente há duas formas de transferir energia térmica, que são da maior importância para a termodinâmica: a partir duma fonte da vizinhança (*e.g.*, um aquecedor eléctrico, uma combustão, um cilindro, um esquentador) que fornece calor ao sistema, ou por transferência entre duas correntes do sistema. Ao primeiro grupo pertencem as caldeiras e ao segundo os permutadores de calor (ver figura 5.6 e tabela 5.2). São ambos dispositivos com trabalho nulo. Não havendo indicação em contrário, consideram-se isobáricos, e também sem variações importantes de \dot{E}_p e \dot{E}_c .

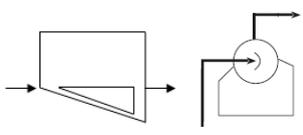
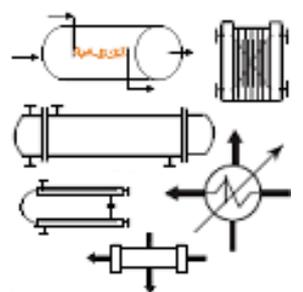
Caldeiras são dispositivos para fornecer calor ao sistema, pelo que \dot{Q} é sempre positivo. É através delas que a energia é introduzida no sistema, queimando carvão, gás, biomassa, etc., ou focando nelas os raios solares ou o calor proveniente de fissão nuclear. Por isso precedem a maioria das turbinas a vapor. Usualmente, considera-se que o calor é fornecido a partir dum queimador que se encontra a uma dada temperatura fixa.

Há uma grande variedade de permutadores de calor quanto à arquitectura: carcaça e tubos, tubos concêntricos, placas, etc. Distinguem-se das caldeiras porque possuem duas correntes, isto é, têm duas entradas e duas saídas. Uma das correntes recebe calor (entalpia) e a outra fornece-o. Se omitirmos a informação da corrente que fornece o calor e a considerarmos fora do sistema, como vizinhança, o permutador passa a ser, tecnicamente, uma caldeira, excepto quanto à temperatura do queimador.



Figura 5.6. Exemplos de imagens duma caldeira (à esquerda) e dois permutadores (à direita).

Tabela 5.2. Características da caldeira e do permutador

Sistema e Simbologia	Factos/Simplificações \Rightarrow Consequências	Balço de Energia
<p>Caldeira</p> 	<p>RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos</p> <p>1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$</p> <p>Trabalho nulo $\Rightarrow \dot{W} = 0$ W</p> <p>$z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W</p> <p>Fronteira diatérmica $\Rightarrow \dot{Q} > 0$ W</p>	$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$
<p>Permutador</p> 	<p>RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos</p> <p>2 entradas e 2 saídas $\Rightarrow \dot{m}_{e1} = \dot{m}_{s1} = \dot{m}_1$ (i)</p> <p>$\dot{m}_{e2} = \dot{m}_{s2} = \dot{m}_2$</p> <p>1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_{e1} = \dot{m}_{s1} = \dot{m}_1$ (ii)</p> <p>Trabalho nulo $\Rightarrow \dot{W} = 0$ W</p> <p>$z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W</p> <p>Fronteira adiabática $\Rightarrow \dot{Q} \cong 0$ W (iii)</p> <p>Fronteira diatérmica $\Rightarrow \dot{Q} \neq 0$ W (iv)</p>	<p>$\Delta \dot{H}_1 = \dot{m}_1(h_{s1} - h_{e1})$</p> <p>$\Delta \dot{H}_2 = \dot{m}_2(h_{s2} - h_{e2})$</p> <p>Verificando-se (i) + (iii):</p> <p>$\Delta \dot{H}_1 = -\Delta \dot{H}_2 \Leftrightarrow \Delta \dot{H}_1 + \Delta \dot{H}_2 = 0$ W</p> <p>(i) + (iv): $\dot{Q} = \Delta \dot{H}_1 + \Delta \dot{H}_2$</p> <p>(ii) + (iii): $\dot{Q}_p = \Delta \dot{H}_1$</p> <p>(ii) + (iv): $\dot{Q} + \dot{Q}_p = \Delta \dot{H}_1$</p>

O permutador de calor é composto por dois circuitos, cujos fluidos nunca se misturam. Ocorrem apenas interações térmicas. Podem ocorrer ou não trocas de calor (\dot{Q}) com o exterior (usualmente são pouco importantes), mas existe sempre troca de calor entre os dois circuitos, ou seja, entre os fluidos do permutador. Quando uma das correntes condensa é usual chamar condensador ao permutador. Se há evaporação, temos um evaporador ou gerador de vapor.

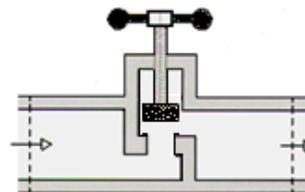
O balanço pode incluir ou não as duas correntes. Além da troca de calor entre elas, pode haver permuta com a vizinhança se o sistema não for termicamente isolado e houver grandes ΔT entre o permutador e a vizinhança. Por isso o balanço pode assumir três aspectos diferentes:

- Duas correntes, 1 e 2, que trocam **entalpia** entre si, mas não há permutas com a vizinhança e $\dot{Q} = 0$ W, pelo que $\Delta \dot{H}_1$ é igual a $-\Delta \dot{H}_2$;
- Duas correntes que trocam **entalpia** entre si e ainda podem trocar \dot{Q} com a vizinhança;
- Uma só corrente que troca \dot{Q}_p com a outra, considerada uma vizinhança (podendo ainda o conjunto trocar \dot{Q} com outras vizinhanças).

Quando se afirma que um permutador é adiabático, é evidente que não se pode concluir que não há trocas de calor. Se assim fosse, não seria um permutador. Apenas significa que não há trocas além da que ocorre entre as duas correntes do dispositivo. Se só uma corrente for considerada sistema e a outra for considerada uma vizinhança, então pode ser enganoso dizer que o permutador é adiabático.

5.3.3. Dispositivos de mistura, separação e transporte de fluidos

As válvulas são provavelmente o dispositivo mais universal em instalações industriais. Há uma grande variedade quanto à função, materiais, dimensões, pressões e temperaturas de funcionamento e tamanhos, mas o balanço de energia é sempre o mesmo. Em termos simples, nas válvulas a entalpia permanece constante (ver tabela 5.3). São dispositivos isentálpicos. Funcionalmente, provocam quedas de pressão e servem para regular caudais e abrir e fechar circuitos onde passam fluidos, permitindo direccionar correntes. A figura 5.7 mostra o desenho interno dum tipo de válvulas.



Laminar e estrangular, a que correspondem as denominações “válvulas de laminagem” e “válvulas de estrangulamento”, são termos habituais para referir as válvulas e as suas funções.

Figura 5.7. Esquema dum válvula de laminagem em corte longitudinal.

Tabela 5.3. Características da válvula, do misturador, do separador e do tubo

Sistema e Simbologia	Factos/Simplificações ⇒ Consequências	Balanço de Energia
Válvula 	RP e EE ⇒ $\partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída ⇒ $\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ Trabalho e calor nulos ⇒ $\dot{W} = \dot{Q} = 0$ W $z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s$ ⇒ $\Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W	$\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e) = 0$ W $h_s = h_e$
Misturador 	RP e EE ⇒ $\partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 2 entradas e 1 saída ⇒ $\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2$ Trabalho nulo ⇒ $\dot{W} = 0$ W $z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s$ ⇒ $\Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W Fronteira adiabática ⇒ $\dot{Q} \cong 0$ W Fronteira diatérmica ⇒ $\dot{Q} \neq 0$ W	$\dot{Q} = \sum \Delta \dot{H}$ $\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$ $\dot{Q} = \dot{m}_3 h_3 - (\dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_1 h_1) =$ $= \dot{m}_1(h_3 - h_1) + \dot{m}_2(h_3 - h_2)$
Separador 	RP e EE ⇒ $\partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 2 saídas ⇒ $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$ Trabalho nulo ⇒ $\dot{W} = 0$ W $z_e \cong z_s$ e $\bar{v}_e \cong \bar{v}_s$ ⇒ $\Delta \dot{E}_c = \Delta \dot{E}_p \cong 0$ W Fronteira adiabática ⇒ $\dot{Q} \cong 0$ W Fronteira diatérmica ⇒ $\dot{Q} \neq 0$ W	$\dot{Q} = \sum \Delta \dot{H}$ $\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_s - h_e)$ $\dot{Q} = (\dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3) - \dot{m}_1 h_1 =$ $= \dot{m}_2(h_2 - h_1) + \dot{m}_3(h_3 - h_1)$
Tubo 	RP e EE ⇒ $\partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída ⇒ $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ Trabalho nulo ⇒ $\dot{W} = 0$ W Fronteira adiabática ⇒ $\dot{Q} \cong 0$ W Processo isotérmico ⇒ $\Delta T = 0$ K Fluido incompressível ⇒ ρ é constante	$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p = 0$ W $\frac{\Delta \dot{H}}{\dot{m}} = (h_2 - h_1) = \Delta h$ $\Delta h = v(p_2 - p_1) = \frac{p_2 - p_1}{\rho}$ $\Delta h + 0.5(\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2) + g(z_2 - z_1) = 0 \frac{J}{kg}$

Misturadores e separadores (ou repartidores) são também muito frequentes em instalações e servem para juntar duas ou mais correntes, vindas de locais diferentes, ou dividir uma corrente em duas ou mais. Na tabela 5.3 mostram-se exemplos simples de balanços, facilmente adaptáveis a casos mais complexos.

Nos misturadores e separadores, dependendo dos tempos, dimensões, materiais e isolamentos, pode haver uma parcela \dot{Q} significativa. Sendo \dot{Q} nulo, então a soma da energia que entra na câmara sob a forma de entalpia é igual à soma das entalpias de saída. Se $\dot{Q} \neq 0 \text{ W}$, então o valor desta parcela representa a diferença entre as entalpias de saída e as de entrada.

Quando várias correntes entram e saem de uma câmara, deslocam-se sempre de zonas de pressão mais elevada para zonas de pressões menores. Em estado estacionário, as diferenças de pressão são praticamente nulas, entre os vários pontos de entrada e saída. Para garantir que os fluxos ocorrem de acordo com os sentidos pretendidos, é quase sempre necessário instalar válvulas para baixar a pressão das correntes de pressão mais alta, para a pressão da câmara. Além disso, é usual usar dispositivos (nas próprias válvulas reguladoras) para impedir que o sentido dos fluxos seja alterado por efeito das pressões. São os dispositivos anti-refluxo.

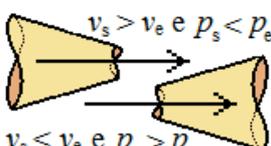
5.3.4. Dispositivos variadores da energia cinética

Tubeiras e difusores são os dois tipos mais básicos de dispositivos que transformam pressão em velocidade, e vice-versa, por alteração da área da secção (tabela 5.4) do tubo onde o fluido se movimenta.

Na tubeira a secção é diminuída, na direcção do fluxo, permitindo aumentar a velocidade e, por consequência, a energia cinética. É o princípio que se utiliza no bico duma mangueira, para obter um jacto com maior alcance. Com o difusor acontece o oposto. Apanha-se uma área maior, a menor distância.

A mudança acontece, usualmente, num comprimento curto, sendo o calor insignificante. Na equação do balanço de energia ficam apenas a entalpia e a energia cinética.

Tabela 5.4. Características da tubeira e do difusor

Sistema e Simbologia	Factos/Simplificações \Rightarrow Consequências	Balanço de Energia
Tubeira e Difusor 	RP e EE $\Rightarrow \partial E/\partial t$ e $\partial m/\partial t$ nulos 1 entrada e 1 saída $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$ Trabalho e calor nulos $\Rightarrow \dot{W} = \dot{Q} = 0 \text{ W}$ $z_e \cong z_s \Rightarrow \Delta \dot{E}_p \cong 0 \text{ W}$	$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c = 0 \text{ W}$ $\dot{m}(h_s - h_e) = -0.5 \dot{m}(\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2)$ $(h_s - h_e) = 0.5 (\bar{v}_e^2 - \bar{v}_s^2)$ $\Delta h = -0.5 \Delta(\bar{v}^2)$

Exercício resolvido 5.1. Uma turbina recebe 1.0 kg/s de vapor de água a 0.30 MPa e 150 °C. A pressão à saída é 0.10 MPa e o fluido tem aí um título de 0.98. O quadrado da velocidade média do fluido varia 1 m²/s² e é descarregado 4 m abaixo da entrada. Trocam-se 10 kW, sob a forma de energia térmica, com a vizinhança. Calcule a potência da turbina considerando (i) tudo e (ii) só as entalpias. Quantifique os erros, de cada parcela e total, da segunda abordagem.

Resolução

i) Para as condições dadas no enunciado, encontra-se, nas tabelas de vapor sobreaquecido, o valor $h_1 = 2760.4$ kJ/kg e calcula-se $h_2 = 2630.2$ kJ/kg, a partir das tabelas de líquido e vapor saturados. Nesta turbina, $\Delta\dot{E}_c$ e $\Delta\dot{E}_p$ são negativas, tal como o calor trocado com a vizinhança, naturalmente mais fria. Substituindo na equação 5.15:

$$\begin{aligned}\dot{W} - 10 \text{ kW} &= [1.0(2630.2 - 2760.4) - 1.0 \times 0.5 \times 1/1000 - 1.0 \times 9.81 \times 4/1000] \text{ kW} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \dot{W} - 10 \text{ kW} &= (-130.2 \quad -0.0005 \quad -0.0392) \text{ kW} \Leftrightarrow \dot{W} = -120.2 \text{ kW}.\end{aligned}$$

ii) $\dot{W} = -130.2$ kW

As parcelas da energia cinética e potencial representam praticamente 0.0 % do total, pelo que, neste caso, podiam ter sido ignoradas. Ignorar a parcela da energia térmica implicaria um erro, por excesso, de 8.3 %.

Exercício resolvido 5.2. Uma turbina recebe 1.0 kg/s de ar ideal ($M = 29$ g/mol e $\gamma = 1.4$), à temperatura de 150 °C. A pressão à saída é 0.10 MPa e o volume molar aí é 27.69 dm³/mol, o que implica $T = 333$ K = 60 °C. O quadrado da velocidade média do fluido varia 1 m²/s² e é descarregado 4 m abaixo da entrada. Troca-se calor com a vizinhança num valor igual a 10 kW. Calcule a potência. Quantifique os erros de ignorar $\Delta\dot{E}_c$, $\Delta\dot{E}_p$ e \dot{Q} .

Resolução

Faz-se como no exercício 5.1, excepto no cálculo de $\Delta\dot{H}$ (começar por calcular c_p):

$$\Delta\dot{H} = \dot{m} c_p \Delta T = 1.0 \times 1.0035(60 - 150) \text{ kW} = -90.32 \text{ kW} \Rightarrow \dot{W} = -80.36 \text{ kW}.$$

As parcelas da energia cinética e potencial continuam a representar praticamente 0.0 % do total. Ignorar a parcela da energia térmica implicaria, neste caso, um erro, por excesso, de 12.4 %.

Exemplo 5.2. Um compressor a vapor de água recebe vapor saturado a 2.0 bar. Na saída tem-se uma entalpia de 3162.4 kJ/kg. Sendo $\dot{Q} = 0$ W, $\Delta\dot{H} \gg \Delta\dot{E}_c + \Delta\dot{E}_p$ e $\dot{m} = 3.60$ Mg/h, calcule a potência, \dot{W} , e a pressão na saída, p_2 , sabendo que $t_2 = 350$ °C.

($\dot{W} = 456.1$ kW; $p_2 = 0.80$ MPa)

Exemplo 5.3. Para um compressor isotérmico de gás ideal, calcule as potências mecânica e térmica, \dot{W} e \dot{Q} , se o caudal for 10.00 mol/s, $t = 0$ °C e a subida de pressão for tal que $p_2 = 10 p_1$. Faça as simplificações que achar necessárias.

($\dot{W} = -\dot{Q} = 52.3$ kW)

Exemplo 5.4. Um pequeno dispositivo recebe água a 1 m/s, com $\dot{m} = 2.0$ kg/s e $h_1 = 875.0$ kJ/kg. A única alteração significativa é a variação da velocidade para o quádruplo da registada na entrada. Diga de que tipo de dispositivo se trata e calcule a entalpia da água na saída do dispositivo. Se tivesse a mesma situação, com os mesmos dados

(excepto h_1), mas agora com ar ideal ($c_p = 1.00 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), qual seria a variação da temperatura do ar na passagem pelo dispositivo?

$$(h_2 \cong h_1; \Delta T = -0.012 \text{ K})$$

Exemplo 5.5. Uma corrente de água de 0.5 kg/s é totalmente condensada num permutador por aquecimento duma corrente de ar ideal ($c_p = 1.0035 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ até $120 \text{ }^\circ\text{C}$. A água tem $h_1 = 2682.6 \text{ kJ/kg}$ e sai a $81.35 \text{ }^\circ\text{C}$. O caudal de ar ideal é 10 kg/s . Calcule o calor que se perde para a vizinhança.

$$(\dot{Q} = -67.15 \text{ kW})$$

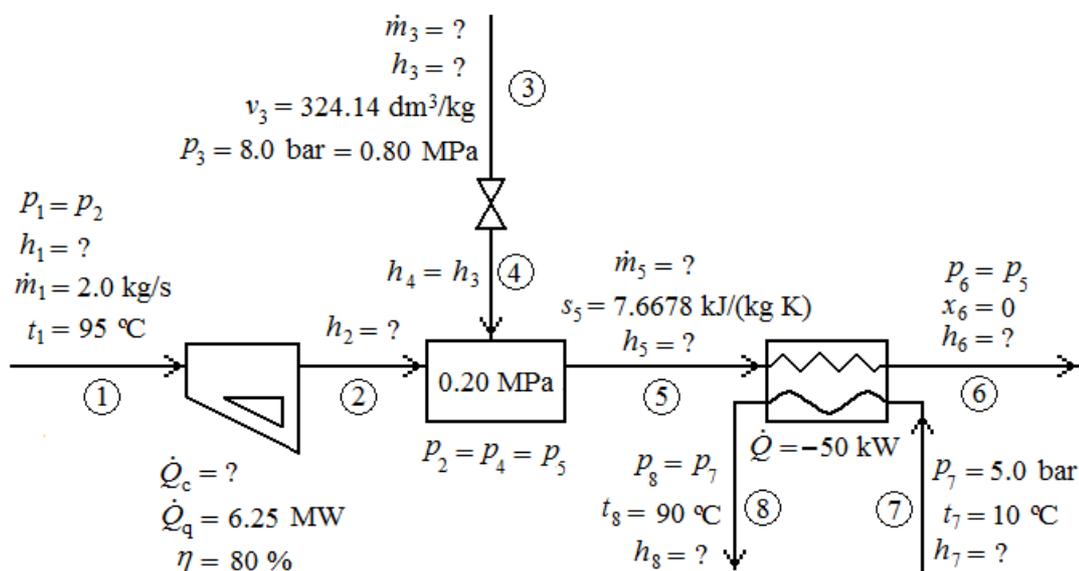
Exercício resolvido 5.3. Um caudal de 2.0 kg/s de água, a $95 \text{ }^\circ\text{C}$, é enviado para uma caldeira cujo queimador produz $\dot{Q}_q = 6.25 \text{ MW}$. A eficiência na transferência de calor para a água é de 80% . Da caldeira, o fluido vai misturar-se com uma corrente de vapor sobreaquecido, que é enviada a 8.0 bar e $v_3 = 324.14 \text{ dm}^3/\text{kg}$. A mistura é feita a 0.20 MPa . A corrente misturada tem $s_5 = 7.6678 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ e vai ser totalmente condensada por troca de calor com uma corrente de água líquida (a 5.0 bar) que aquece de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ até $90 \text{ }^\circ\text{C}$. No permutador perdem-se 50 kW de energia térmica para a vizinhança. Calcule o caudal mássico, \dot{m}_7 , de água de arrefecimento, depois de esquematizar o processo, identificando todas as variáveis envolvidas.

Resolução

Feito o esquema, começa-se por marcar os dados e identificar as variáveis em falta. Depois, calculam-se ou lêem-se (nas tabelas) os valores em cada ponto, a partir dos dados. Por fim, fazem-se os balanços de massa e energia, para obter os valores ainda em falta.

Sendo a caldeira e o permutador (em cada corrente) isobáricos, e sabendo que todas as correntes do misturador têm a mesma pressão, fica-se logo a saber que $p_1 = p_2 = p_4 = p_5 = p_6 = 0.20 \text{ MPa}$ e $p_7 = p_8 = 0.50 \text{ MPa} = 5.0 \text{ bar}$.

Das TLVS, com p_1 e t_1 , obtém-se $h_1 = 398.0 \text{ kJ/kg}$, se desprezarmos a compressão e considerarmos líquido saturado a t_1 . Fazendo dupla interpolação, nas TLC, resulta $h_1 = 398.1 \text{ kJ/kg}$, o que evidencia que os múltiplos cálculos são desnecessários e podem ser ultrapassados fazendo a simplificação referida, se não houver indicação em contrário.



Das TVS, com p_3 e v_3 , obtém-se, sabendo que a válvula é isentálpica, $h_3 = h_4 = 3057.3$ kJ/kg.

Com p_5 e s_5 , por interpolação nas TVS, obtém-se, $h_5 = 2950.4$ kJ/kg. Com p_6 e x_6 , nas TLVS, vem $h_6 = 504.7$ kJ/kg.

Para o balanço ao permutador, é necessário conhecer h_7 e h_8 . Trata-se de líquido comprimido. Sempre que seja uma corrente líquida na entrada e na saída, a aproximação a líquido saturado, desprezando a compressão, é sempre uma boa opção. Demonstrá-lo-emos fazendo o cálculo das duas formas. Com líquido saturado temos, das TLVS, $h_7 = 42.0$ kJ/kg e $h_8 = 376.9$ kJ/kg, sendo $\Delta h_{78} = h_8 - h_7 = (376.9 - 42.0)$ kJ/kg = 334.9 kJ/kg.

Interpolando/extrapolando nas TLC, obtém-se $h_7 = 42.5$ kJ/kg e $h_8 = 377.3$ kJ/kg, de que resulta $\Delta h_{78} = h_8 - h_7 = (377.3 - 42.5)$ kJ/kg = 334.8 kJ/kg que é, praticamente, o mesmo resultado.

Para o balanço de energia à caldeira: $\dot{Q}_c = 0.80 \dot{Q}_q = 0.80 \times 6.25$ MW = 5.0 MW.

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_1 (h_2 - h_1) \Leftrightarrow 5.0 \times 10^3 = 2.0 \left(\frac{h_2}{\text{kJ/kg}} - 398.0 \right) \Leftrightarrow h_2 = 2898.0 \text{ kJ/kg.}$$

No balanço de energia ao misturador, a única incógnita é $\dot{m}_3 = \dot{m}_4$:

$$\dot{m}_2 (h_5 - h_2) + \dot{m}_3 (h_5 - h_4) = 0 \text{ W} \Leftrightarrow \dot{m}_3 = 0.98 \text{ kg/s.}$$

Com $\dot{m}_5 = \dot{m}_1 + \dot{m}_3 = 2.98$ kg/s, pode-se fazer o balanço energético ao permutador, e assim calcular \dot{m}_7 :

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_5 (h_6 - h_5) + \dot{m}_7 (h_8 - h_7) \Leftrightarrow \dot{m}_7 = 21.6 \text{ kg/s.}$$

6. A SEGUNDA LEI, A TERCEIRA LEI E A ENTROPIA

6.1. A necessidade da 2.ª lei

A 1.ª lei traduz a forma como a energia dum sistema é alterada pela sua transferência através da fronteira e pelo transporte de matéria de e para o sistema. Trata-se, portanto, dum simples processo “contabilístico” que descreve as variações de energia do sistema. Como se verá, a 2.ª lei, por seu turno, também relaciona uma propriedade do sistema (a entropia, S) com transferências de energia através da fronteira, mas a relação apenas especifica a direcção dessa mudança. Tal como todas as outras leis da Termodinâmica clássica, a 2.ª lei não se pode provar. Trata-se apenas duma forma de exprimir observações experimentais.

De facto, há vários exemplos que demonstram que a 1.ª lei é insuficiente para descrever completamente os sistemas.

Veamos a figura 6.1. Trata-se da expansão dum gás no vazio, num sistema isolado. Se o sistema for térmica e mecanicamente isolado, a 1.ª lei afirma que nada acontece e que nada há de diferente nos dois processos inversos **a)** e **b)**. Em ambos, as relações seguintes são válidas: há conservação de massa ($m_1 = m_2$) e energia ($\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12} = 0$ J). No entanto, sabemos que o caso **b)** é impossível: por muito que se espere, e quer se recolque ou não a divisão, o gás nunca volta a ocupar apenas a metade inicial. A 1.ª lei não nos permite distinguir as duas situações, pelo que nos deparamos com a necessidade de ter outra lei fundamental.

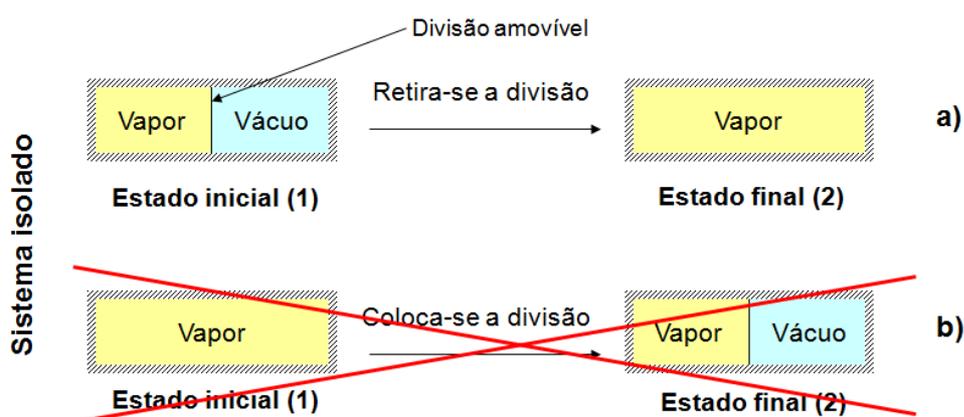


Figura 6.1. Exemplo da irreversibilidade da expansão no vazio, num sistema isolado.

Veamos agora um segundo exemplo, esquematizado na figura 6.2. No caso **a)**, dois corpos, a temperaturas diferentes, isolados do exterior, são colocados em contacto e trocam calor até atingirem o equilíbrio térmico. No caso **b)** espera-se que o mesmo processo de troca

de calor seja invertido, voltando o sistema à situação inicial. Mais uma vez, tanto no primeiro como no segundo caso, há conservação de massa ($m_{A,1} + m_{B,1} = m_{A,2} + m_{B,2}$; $m_1 = m_2$) e energia [$(U_{A,2} + U_{B,2}) - (U_{A,1} + U_{B,1}) = Q_{12} + W_{12} = 0 \text{ J} \Leftrightarrow (U_{A,2} + U_{B,2}) = (U_{A,1} + U_{B,1}) \Leftrightarrow U_2 = U_1$]. Porém, mais uma vez, sabemos que o caso **b)** é impossível, por muito que se espere. A 1.ª lei não permite distinguir a situação **a)** da **b)**.

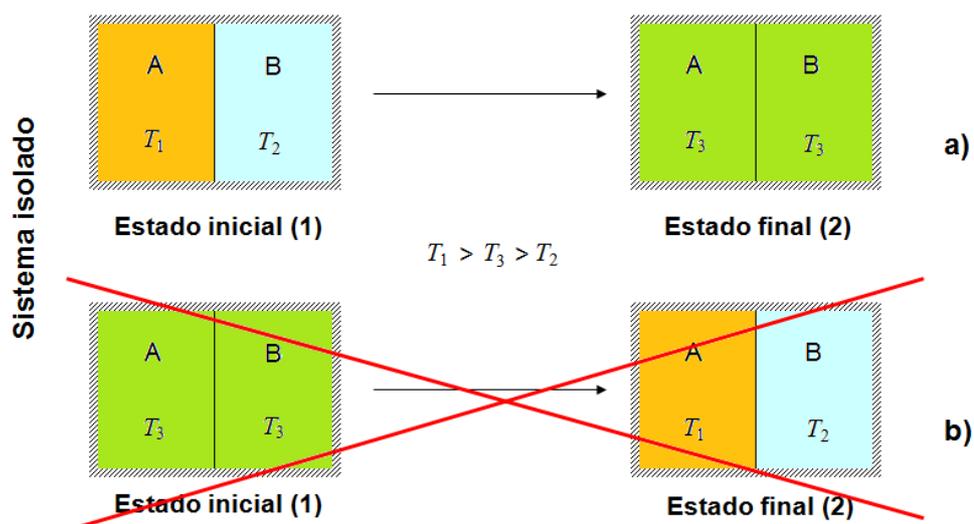


Figura 6.2. Exemplo da irreversibilidade da troca de calor por contacto entre dois corpos a temperaturas diferentes, num sistema isolado.

Seguem-se outros exemplos, de observação comum ou experimental:

- Na dissipação de energia numa resistência eléctrica, sob a forma de calor, não é possível recuperar a energia eléctrica através da cedência de calor à resistência;
- Quando se transporta energia sob a forma de calor, apenas uma fracção dessa energia se pode converter em trabalho;
- Corpos quentes arrefecem mas frios não aquecem espontaneamente (num único processo não se pode aquecer um corpo quente com um frio);
- Pratos partem e nunca se remendam sozinhos e os objectos caem mas nunca sobem;
- O tempo só tem um sentido (envelhecemos);
- Sistemas isolados tendem para um equilíbrio;
- Transformações espontâneas só acontecem no sentido da redução da qualidade da energia (mais dispersa e caótica, com menor capacidade de realizar trabalho) e no sentido da desorganização (maior desordem, menor probabilidade, maior dificuldade de identificar, menor informação, maior incerteza);

– Os processos espontâneos (naturais) são irreversíveis: mistura de água com álcool, mistura de dois gases a p , v e T constantes com Q e W nulos.

6.1.1. Enunciados da 2.^a lei

Todos os exemplos anteriores permitem, desde já, apresentar as duas características principais da 2.^a lei da Termodinâmica:

- A 2.^a lei determina a direcção em que um dado processo pode ocorrer;
- Existe uma propriedade do sistema que muda na direcção especificada, indicando deste modo qual dos processos será possível: se o processo $A \rightarrow B$ for possível, então o processo inverso, $B \rightarrow A$, é impossível.

Qualquer dos exemplos acima permite concluir que o sistema tende sempre para a maior desordem. Assim, a propriedade associada à 2.^a lei terá de ser uma medida dessa desordem ou incerteza. No 1.^o exemplo, a desordem do sistema como um todo não aumenta, mas aumenta a incerteza acerca da posição das moléculas, que no estado 2 têm mais espaço para se movimentarem. Também a transferência de calor faz aumentar a incerteza sobre a posição das moléculas e átomos do material que se aquece. O calor é, por isso, considerado como uma forma de energia “desorganizada”, degradada. De facto, o sistema isolado, como um todo, tende sempre para a maior desordem embora os sub-sistemas que o constituem possam estar sujeitos a um aumento ou diminuição dessa desordem. A vida é um desafio permanente às leis da Natureza.

A propriedade que descreve a desordem ou incerteza chama-se entropia, S . A direcção do processo, ou de mudança de estado especificada pela variação de entropia, está intimamente ligada com a direcção da transferência de calor.

Vários autores produziram enunciados da 2.^a lei da Termodinâmica. Utilizaremos aqui o de Kelvin-Planck: “é impossível efectuar a transferência de calor de uma fonte quente a temperatura uniforme e obter uma quantidade de trabalho equivalente sem provocar a alteração do estado termodinâmico de outro corpo qualquer”. Por outras palavras, a 2.^a lei obriga sempre a fazer uma análise do sistema e da sua vizinhança. A transformação $W \rightarrow Q$ é possível, fácil e completa. Para a inversa, $Q \rightarrow W$, há a impossibilidade de acontecer de forma completa.

Na definição de entropia, nos balanços de entropia, e na definição de máquinas térmicas é fundamental conhecer o conceito de fonte térmica (ou reservatório térmico). Dá-se essa denominação a um corpo relativamente grande, capaz de ceder ou receber calor, sem que haja alterações significativas das condições do sistema por si constituído, nomeadamente da própria

temperatura. Apesar de parecer um conceito difícil de encontrar na Natureza é, de facto, bastante habitual. Se uma pessoa mergulhar num grande lago depois de uma corrida pode trocar suor e calor com a água, mas as propriedades da água do lago não se alteram significativamente por isso. Quando respiramos num espaço grande, trocamos vários gases e calor com o ar, mas não alteramos de forma sensível as propriedades do ar. Quando umas dezenas de bactérias (digamos 1 μL de meio), a 15 $^{\circ}\text{C}$, são inoculadas numa placa de Petri com agar, a 20 $^{\circ}\text{C}$, vai haver troca de calor entre o agar e as bactérias, mas é pouco provável que a temperatura da placa se afaste de forma mensurável do valor inicial.

6.1.2. Corolários da 2.^a lei

Este enunciado permite formular vários corolários, que traduzem situações práticas importantes para a aplicação da 2.^a lei.

1.^o **Corolário.** Se, num processo cíclico (figura 6.3), um sistema permutar uma quantidade de calor Q_q com uma fonte à temperatura T_q e uma outra quantidade de calor Q_f com outra fonte à temperatura T_f , então verifica-se a relação (Carnot): $\frac{Q_q}{Q_f} = f(T_q, T_f)$.

O grau de “proveitabilidade” da energia vai depender da forma como a energia se encontra inicialmente. Assim, segundo este corolário, a energia, quando sob a forma de calor, não é totalmente aproveitada.

2.^o **Corolário.** A relação entre Q_q e Q_f (devida a Kelvin) pode ser expressa sob a forma da equação 6.1. T_q e T_f são temperaturas termodinâmicas (absolutas) e os calores Q_q e Q_f respeitam a convenção de sinais.

$$\frac{Q_q}{Q_f} = -\frac{T_q}{T_f} \Leftrightarrow \frac{Q_q}{|Q_f|} = \frac{T_q}{T_f} \Leftrightarrow \frac{|Q_q|}{|Q_f|} = \frac{T_q}{T_f} \quad (6.1)$$

3.^o **Corolário.** É devido a Clausius, e afirma que existe uma função de estado extensiva – a entropia, S – definida pela equação 6.2. Nesta equação, o índice “rev” refere-se a processo reversível. Esta definição é válida apenas para sistemas fechados e é dela que se parte para efectuar muitos cálculos envolvendo a 2.^a lei. A entropia é uma função de estado, pelo que é independente do processo. Assim, para calcular a variação de entropia num processo irreversível imaginamos um outro, qualquer, desde que seja reversível, entre os mesmos estados inicial e final e calculamos a variação de entropia deste último, como se encontra esquematizado na

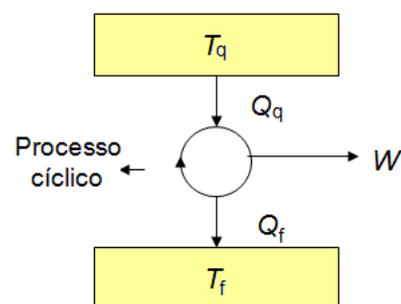


Figura 6.3. Esquema duma máquina térmica para apresentação do 1.^o e 2.^o corolários.

figura 6.4. Este método de cálculo será utilizado em quase todos os processos reais, dado que todos são, na realidade, irreversíveis.

Se tivermos um gráfico de $T = f(S)$, sendo $T dS = \delta Q$ e, por isso, $Q = \int_1^2 T dS$, é evidente que a área abaixo da curva (ou seja, o integral) representa o calor trocado no processo. Tal como acontece no cálculo de W , com diagramas $p = f(V)$, também aqui a área só equivale exactamente a Q nos processos reversíveis.

$$dS \equiv \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} \quad (6.2)$$

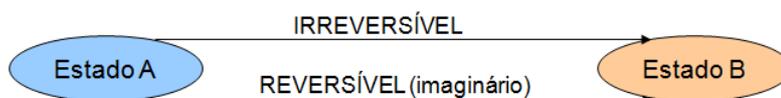


Figura 6.4. Para calcular a variação de entropia no processo irreversível, usa-se a informação reversível entre os estados A e B.

4.º **Corolário.** Num processo adiabático, a entropia dum sistema ou aumenta ou se mantém constante: $(dS)_{\text{ad}} \geq 0 \text{ J/K}$. Se se mantém constante, o processo é reversível: $(dS)_{\text{ad}} = 0 \text{ J/K}$. Se aumenta, o processo é irreversível $(dS)_{\text{ad}} > 0 \text{ J/K}$. Este corolário aplica-se apenas a sistemas fechados, de fronteiras adiabáticas. Para sistemas abertos e para sistemas fechados de fronteiras diatérmicas, a entropia do sistema pode aumentar ou diminuir. Um processo em que a entropia se mantém constante é chamado *processo isentrópico*. Nestes processos, $dS = 0 \text{ J/K}$.

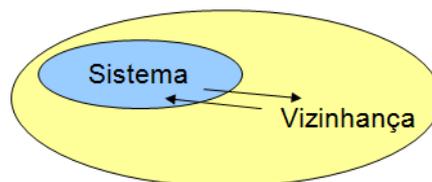
Os dois corolários anteriores, conjugados, permitem obter um enunciado alternativo da 2.ª lei: “a entropia dum sistema fechado, de fronteiras adiabáticas, ou aumenta (num processo irreversível) ou permanece constante (num processo reversível), sendo essa função de estado definida pela equação 6.2”.

Para um sistema de fronteiras adiabáticas e uma transformação infinitesimal, teremos: $dS = \delta S_{\text{ger}}$. No segundo membro, δS_{ger} é a entropia gerada ou criada no processo (em consequência das irreversibilidades existentes).

Para que um processo seja possível, a entropia gerada deverá ser, portanto, positiva ($S_{\text{ger}} > 0 \text{ J/K} \Rightarrow$ processo irreversível), ou nula ($S_{\text{ger}} = 0 \text{ J/K} \Rightarrow$ processo reversível). Para o cálculo da entropia gerada num processo, considera-se um sistema que interacciona com a sua vizinhança (figura 6.5), englobando as duas partes no cálculo da entropia gerada. Para o conjunto do sistema com a vizinhança, e para que o processo seja possível, terá de se verificar: $S_{\text{ger}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0 \text{ J/K}$. É claro que os índices “ger”, “sis” e “viz” representam, pela ordem, gerada, sistema e vizinhança. Desta forma, qualquer sistema, adiabático ou não, poderá

ser tratado de igual modo. No adiabático, porém, verifica-se que ΔS_{viz} é nula, dado que não há calor trocado com a vizinhança.

Figura 6.5. Sistema e vizinhança são englobados para efeitos de cálculo da entropia gerada no processo.



5.º **Corolário.** É impossível construir um dispositivo que, operando ciclicamente, tenha por único efeito transferir calor duma fonte fria para uma fonte quente, como está esquematizado na figura 6.6, em que se verifica que $T_q > T_f$, $Q_q = Q_f$ e $W = 0$ J. Tal dispositivo denomina-se máquina com movimento perpétuo da segunda espécie, por violar a 2.ª lei.

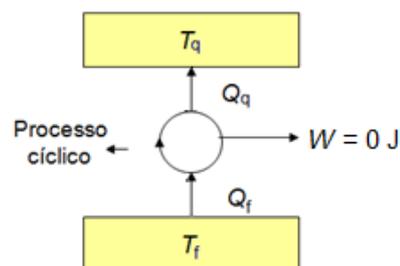


Figura 6.6. Máquina térmica impossível de construir, por violar a segunda lei da Termodinâmica.

6.º **Corolário.** Todas as máquinas térmicas que operem reversivelmente entre as mesmas duas fontes térmicas, uma quente e uma fria, têm o mesmo rendimento térmico (ou termodinâmico). Define-se rendimento térmico duma máquina térmica como a razão entre o efeito útil pretendido e a energia que é paga para o conseguir. No caso dum motor térmico, MT, por exemplo, o efeito útil é o trabalho produzido (positivo), W' , e a energia que é paga é aquela que é recebida da fonte quente sob a forma de calor, Q_q . Pela convenção de sinais, sabemos que o trabalho retirado do sistema é negativo pelo que $W' = -W$, sendo o rendimento definido pela equação 6.3. O calor fornecido pela “fonte quente” é normalmente proveniente, de forma directa ou indirecta, de um combustível.

$$\eta_{\text{MT}} = -\frac{W}{Q_q} = \frac{W'}{Q_q} \quad (6.3)$$

Vejamus o caso concreto deste corolário (figura 6.7). Por aplicação da 1.ª lei da Termodinâmica (para um processo cíclico):

$$\Delta E = \oint dE = 0 \text{ J} = Q + W \Leftrightarrow Q = -W.$$

Com $Q = Q_q + Q_f = -W = W'$, $Q_q = |Q_q|$ e $-Q_f = |Q_f|$, obtém-se, por aplicação do 2.º corolário (para um processo reversível), a equação 6.4, para o cálculo da eficiência, apenas com os valores das temperaturas das fontes. Efectivamente, do 2.º corolário vem $\frac{|Q_f|}{Q_q} = \frac{T_f}{T_q}$. Como $\eta = \frac{W'}{Q_q} = \frac{Q_q + Q_f}{Q_q} = \frac{Q_q - |Q_f|}{Q_q} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_q}$, reunindo

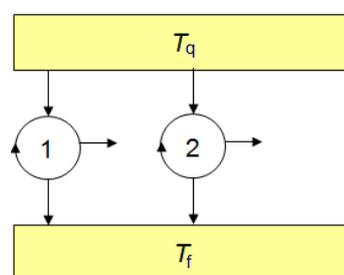


Figura 6.7. Sendo o 1 e o 2 processos cíclicos reversíveis, então as duas máquinas têm a mesma eficiência.

as duas relações, chega-se à equação 6.4. O segundo membro da equação 6.4 denomina-se *factor de Carnot*.

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad (6.4)$$

Assim, conclui-se que o rendimento, η , depende apenas das temperaturas das fontes quente e fria (T_q e T_f , respectivamente) e não do tipo de máquina.

7.º Corolário. É impossível construir um dispositivo que opere entre duas fontes e tenha um rendimento superior ao de uma máquina térmica que opere reversivelmente entre essas mesmas fontes (figura 6.8).

A inexistência de irreversibilidades implica que a energia aproveitada seja máxima pois nada se perde (por exemplo, por atrito). Os rendimentos são tais que $\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}$ e $\eta_1 < \eta_2$. Para a máquina 2, a reversível, o rendimento é igual ao factor de Carnot, ou seja, $\eta_2 = 1 - \frac{T_f}{T_q}$.

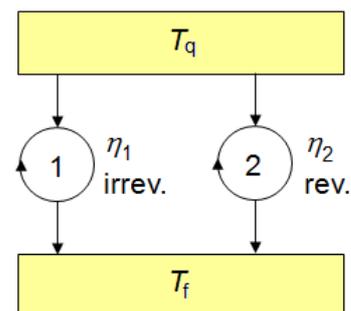


Figura 6.8. A máquina reversível tem sempre o rendimento máximo.

8.º Corolário. O rendimento térmico (eficiência) de qualquer máquina térmica que opere entre mais de duas fontes térmicas (figura 6.9) é inferior ao duma máquina térmica que opere apenas entre a fonte à temperatura mais elevada e a fonte à temperatura mais baixa: $\eta_1 < \eta_2$. As temperaturas indicadas obedecem às seguintes relações: $T_q^{(1)} > T_q^{(2)} > T_q^{(m-1)} > T_q^{(m)}$ e também $T_f^{(1)} > T_f^{(2)} > T_f^{(n-1)} > T_f^{(n)}$.

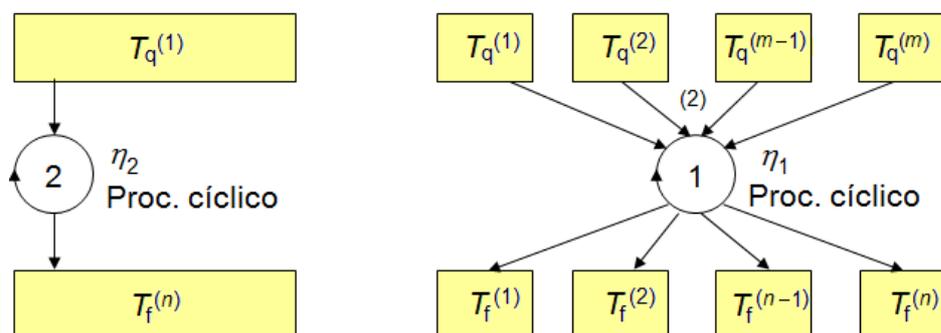


Figura 6.9. Esquema para demonstração do 8.º corolário: quanto mais alta for T_q e mais baixa for T_f , maior a eficiência. Fontes múltiplas entre $T_q^{(1)}$ e $T_f^{(n)}$ (à direita) são menos eficientes do que apenas o par $T_q^{(1)}$ e $T_f^{(n)}$ (à esquerda).

Exemplo 6.1. Qual é a eficiência máxima dum motor de combustão que funcione entre 3300 K (temperatura no cilindro) e 1400 K (escape)? Compare com a eficiência real que ronda os 25 %. Qual seria o trabalho no caso ideal e real, se o calor da fonte quente fosse 100 kJ? Determine o calor rejeitado para a fonte fria no caso reversível. ($\eta = 0.576$; $\eta_{\text{real}} \cong 0.43 \eta$; $W'_{\text{rev}} = 57.6$ kJ; $W' = 25$ kJ; $Q_f = -42.4$ kJ)

Exemplo 6.2. Suponha que um vendedor lhe apresenta uma máquina térmica que irá funcionar entre fontes térmicas a 2000 K e 227 °C. O vendedor anuncia uma eficiência de 60 %, para um calor da fonte quente igual a 2000 J. Verifique se a informação dada pelo vendedor é verdadeira, e, nesse caso, qual seria o trabalho útil. Não sendo verdadeira, quais seriam os valores correctos da eficiência e do trabalho se a máquina tivesse um comportamento reversível.

(Falsa; $\eta_{\text{rev}} = 0.50 = 50\%$; $W' = 1200\text{ J}$; $W'_{\text{rev}} = 1000\text{ J}$)

6.2. A variação da entropia em processos reversíveis

Todos os processos reais são geradores de irreversibilidades em grau variável. Uma das causas principais é o atrito, que degrada energias mais valiosas, produzindo calor, sendo impossível converter totalmente esse calor de novo na energia que o originou. A reversibilidade, nos processos motivados por diferenças de T ou p , exige que essas diferenças sejam infinitesimais. Nas trocas de calor por diferenças de T e nas expansões (ou compressões) por diferenças de p , as irreversibilidades aumentam quando as diferenças são maiores. Maiores Δp e ΔT (ou outros gradientes) implicam maiores irreversibilidades e maior geração de entropia, S_{ger} . Quando as diferenças se anulam, o processo tende para a reversibilidade, para o equilíbrio. Claro que o tempo necessário para o processo decorrer aumenta, quando as diferenças se reduzem. Outra causa de irreversibilidades é a mistura de duas substâncias diferentes.

Nas expansões não-resistidas (contra vácuo), claramente irreversíveis, o trabalho é quase nulo. Numa expansão equivalente, mas reversível, o trabalho é máximo (em módulo). Pode-se dizer que as irreversibilidades desperdiçam trabalho, gerando entropia. Entre estes dois casos extremos há uma infinidade de possibilidades quanto a graus de irreversibilidade dos processos.

As irreversibilidades são muitas vezes difíceis de quantificar pelo que se recorre com mais frequência ao cálculo de propriedades em processos reversíveis, que permitem obter resultados iguais no cálculo de variações de propriedades de estado. A geração de entropia (balanço de entropia) é uma medida das irreversibilidades dos processos.

Os corolários da 2.^a lei podem ser aplicados ao cálculo da variação de entropia nas várias situações a seguir analisadas.

6.2.1. Processo adiabático

Por se tratar dum processo adiabático, a transferência de calor é nula, $Q = 0\text{ J}$, pelo que a integração da equação 6.2 permite concluir de forma simples que $\Delta S_{\text{rev}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = 0\text{ J}$.

A entropia mantém-se constante e o processo diz-se isentrópico, isto é, verificam-se as duas condições necessárias para um processo isentrópico: reversível e adiabático.

6.2.2. Processo isotérmico

Com T constante, a integração da equação 6.2 também é bastante simples, porque $1/T$ sai do integral: $\Delta S_{\text{rev}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$. Sendo Q_{rev} positivo, então ΔS também é positivo. A entropia aumenta ou diminui conforme o sistema recebe ou cede calor, respectivamente.

Casos particulares importantes de processos isotérmicos são as mudanças de fase. Num processo isotérmico reversível, tem-se: $T_{\text{fonte térmica}} = T_{\text{sistema}} \pm dT$. Assim sendo, a mudança de fase ocorrerá reversivelmente em condições de equilíbrio (ou quase-equilíbrio) a temperatura constante. Por exemplo, no caso da *fusão* (mas é semelhante para qualquer outra mudança de fase), verifica-se a equação 6.5. Dado que o processo é isotérmico e também isobárico, então, $Q_{\text{fusão}} = \Delta H_{\text{fusão}}$ (calor de fusão ou entalpia de fusão) pois $Q = \Delta H$ em processos isobáricos e, como $Q_{\text{fusão}}$ é sempre positivo, vem $\Delta H_{\text{fusão}} > 0$ J. Assim sendo, pode-se concluir que a entropia de fusão é positiva: $\Delta S_{\text{fusão}} = S_{\text{liq}} - S_{\text{sól}} > 0$ J/K. Por isso, $S_{\text{liq}} > S_{\text{sól}}$. O estado líquido, por ser menos estruturado que o sólido, tem maior entropia. Nesta mudança de fase, este comportamento é igual para todas as substâncias, facto que não se verifica quanto à variação do volume que, para a água é $V_{\text{sól}} > V_{\text{liq}}$, mas verifica-se o oposto para as restantes substâncias naturais.

$$\Delta S_{\text{fusão}} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{fusão}}}{T_{\text{fusão}}} \quad (6.5)$$

6.2.3. Processo isobárico

Nos processos isobáricos, convém distinguir duas situações: sem mudança de fase e com mudança de fase.

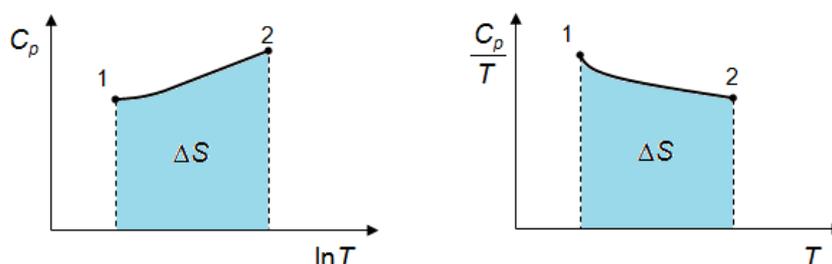
Sem mudança de fase. Sendo um processo isobárico (calor é H), $\delta Q = dH = C_p dT$. Substituindo na equação 6.2 e arranjando: $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_p}{T}$. Integrando, a variação de entropia entre as temperaturas T_1 e T_2 será: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} C_p d(\ln T)$. Para resolver este integral e calcular ΔS , por via analítica ou gráfica, é necessário conhecer a função $C_p = f(T)$, ou ter dados experimentais de $C_p = f(\ln T)$ ou $\frac{C_p}{T} = f(T)$, como se pode observar na figura 6.10. Conhecendo-se a função $C_p = f(T)$, o cálculo é analítico, havendo duas situações principais a considerar:

– Se C_p é constante ou é bem aproximado por um valor médio, \bar{C}_p , então, conforme o caso, $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ ou $\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$. É preciso frisar que o \bar{C}_p é definido de forma diferente em

situações diferentes. Para ΔH , por exemplo, temos $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \bar{C}_p (T_2 - T_1)$ e, para o cálculo de \bar{C}_p , $\bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1}$. Para o cálculo de ΔS é diferente: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ e, também diferente do anterior, $\bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$.

– Se C_p é variável com T , e não aproximável a uma constante, então integra-se a respectiva função, entre as múltiplas existentes. Sendo, por exemplo, $C_p = a + b T + c T^2$, obtém-se $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + b T + c T^2}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + c T \right) dT = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} (T_2^2 - T_1^2)$.

Figura 6.10. A variação da entropia pode ser calculada pela área indicada. A variação é positiva quando T aumenta e negativa quando T diminui.



Com mudança de fase. Supondo a passagem duma massa m duma substância pura do estado sólido, a T_0 , até ao estado de vapor a T , com p constante, eventualmente passando por um estado sólido diferente (Sólido II, sII), o esquema para o cálculo da variação de entropia está esquematizado na figura 6.11. Nesta figura, o processo cuja variação de entropia se pretende calcular é o que se encontra colorido, na parte superior do esquema; para esse cálculo utiliza-se a sequência de processos “alternativos” representada a preto na parte inferior do esquema, ou seja, a variação total de entropia, ΔS , entre o estado sólido (Sólido I, sI) e o estado de vapor será dada, à semelhança do que acontece com as outras propriedades de estado, pelo seguinte somatório: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$.

As equações para o cálculo de cada parcela, são basicamente de dois tipos: sem e com mudança de fase. Para as primeiras é necessário conhecer uma expressão da capacidade térmica da fase em questão (pode ser constante ou função de T , conforme referido em 2.5). Para as segundas é preciso ter o valor do calor latente respectivo (entalpia para a mudança de estado). Seguem-se as sete expressões. Quatro são referentes a calor sensível (aqui, aquecimento) e as três restantes referem-se a calores latentes (mudanças de fase): $\Delta S_1 = \int_{T_0}^{T_R} C_{p,sI} \frac{dT}{T}$; $\Delta S_2 = \frac{\Delta H_R}{T_R}$; $\Delta S_3 = \int_{T_R}^{T_{fus}} C_{p,sII} \frac{dT}{T}$; $\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$; $\Delta S_5 = \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_{p,líq} \frac{dT}{T}$; $\Delta S_6 = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$; $\Delta S_7 = \int_{T_{vap}}^T C_{p,vap} \frac{dT}{T}$.

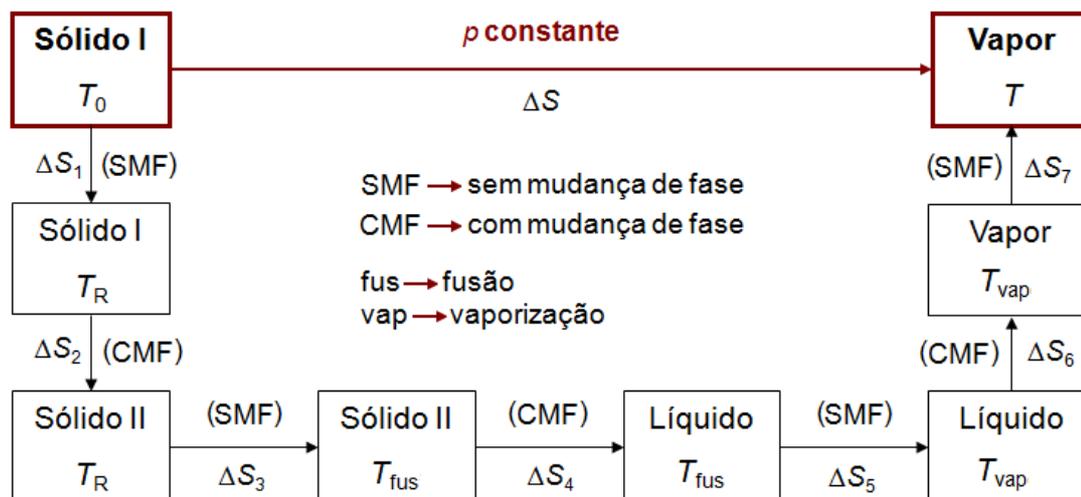


Figura 6.11. A variação da entropia pode ser calculada pelo processo directo de Sólido I, a T_0 , até Vapor, a T , ou pelo somatório de todos os ΔS de ΔS_1 a ΔS_7 .

6.2.4. Processo isocórico

Como nos processos isobáricos, convém distinguir as situações sem mudança de fase e com mudança de fase.

Sem mudança de fase. O cálculo de ΔS neste caso é feito da mesma forma que num processo isobárico sem mudança de fase, substituindo C_p por C_V . Sendo um processo isocórico, temos W nulo (calor é agora U) e, pela 1.ª lei, $\delta Q = dU = C_V dT$. Substituindo na equação 6.2 e arranjando: $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V dT}{T} = C_V d(\ln T) \Rightarrow \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}$. Integrando, ΔS entre T_1 e T_2 será: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} C_V d(\ln T)$. Para resolver este integral e calcular ΔS , por via analítica ou gráfica, é necessário conhecer a função $C_V = f(T)$, ou então ter dados experimentais de $C_V = f(\ln T)$ ou $\frac{C_V}{T} = f(T)$, como se viu para o processo isobárico.

Com mudança de fase. Um processo isocórico com mudança de fase corresponde a um processo isobárico mais um processo isotérmico.

6.3. Funções auxiliares, aplicações da 1.ª com a 2.ª lei e relações de Maxwell

6.3.1. Funções auxiliares

As funções já conhecidas (p , V , T , U e S) são suficientes para a caracterização e tratamento termodinâmico dum sistema. No entanto, a utilização de outras funções (como H , por exemplo) pode ser mais conveniente em determinadas situações. Além da entalpia, cuja definição já se estudou, definem-se ainda duas funções que incluem S na definição: a energia

livre de Gibbs, G , (equação 6.6) e a energia livre de Helmholtz, A , (equação 6.7). Uma vez que $H = U + p V$, então a relação entre A e G será: $G = U + p V - T S = U - T S + p V = A + p V$ (ver resultado na equação 6.8).

$$G \equiv H - T S \quad (6.6)$$

$$A \equiv U - T S \quad (6.7)$$

$$G \equiv A + p V \quad (6.8)$$

6.3.2. Energia livre de Gibbs e trabalho útil

Derivando a equação 6.6, obtém-se $dG = dH - d(T S) = dH - S dT - T dS$. Para um processo reversível ($T dS = \delta Q$), isotérmico ($dT = 0$ K) e isobárico ($dP = 0$ Pa), e ainda substituindo dH por $dU + V dp + p dV$, vem: $dG = dU + p dV - \delta Q$.

Sendo, pela 1.^a lei, $dU = \delta W + \delta Q$, e considerando que δW neste caso representa todo o trabalho realizado por ou sobre o sistema (quer seja de expansão/compressão, quer seja outro tipo de trabalho) vem: $dG = \delta W + \delta Q + p dV - \delta Q = \delta W + p dV$.

Considerando W^* o trabalho não de volume (não de expansão/compressão), isto é, o trabalho trocado na fronteira do sistema que não resulta de efeitos de pressão, então o trabalho total é: $\delta W = -p dV + \delta W^*$. Resulta, por substituição na expressão anterior, $dG = \delta W^*$.

Definindo W'^* como trabalho útil não de volume, simétrico de W^* (ou seja, $W'^* = -W^*$), pode-se concluir de $dG = \delta W^* = -\delta W'^*$, que $\Delta G = G_2 - G_1 = W^* = -W'^* \Leftrightarrow W'^* = G_1 - G_2$. Ou seja: num processo que se realize reversivelmente, a temperatura e pressão constantes (e.g., mudança de fase reversível), o trabalho útil (não de volume) produzido pelo sistema iguala a variação (diminuição) da energia livre de Gibbs. Se o processo for irreversível, então $T dS > Q$ e $W'^* < G_1 - G_2$. Nos processos possíveis $W'_{\text{máx}} = G_1 - G_2$.

Portanto, pode-se concluir que o trabalho útil máximo será igual à maior diferença de energia livre de Gibbs do sistema, ou seja, a temperatura e pressão constantes a variação (diminuição) de energia livre de Gibbs representa o trabalho (não de volume) máximo (que ocorre em processos reversíveis).

Se o único trabalho for o de volume, então $W'^* = 0$ J e $G_2 \leq G_1$.

Assim sendo, é possível, analisando apenas o sistema e não a vizinhança (recorde-se que com a propriedade entropia era necessária a análise do sistema e da vizinhança), avaliar se o processo é possível ou impossível, reversível ou irreversível:

- Processo possível: $\begin{cases} W'^* = G_1 - G_2 \rightarrow \text{Processo reversível} \\ W'^* < G_1 - G_2 \rightarrow \text{Processo irreversível} \end{cases}$
- Processo impossível: $W'^* > G_1 - G_2$.

6.3.3. Energia livre de Helmholtz e trabalho útil total

Derivando agora a equação 6.7 obtém-se $dA = dU - d(TS) = dU - S dT - T dS$. Para um processo reversível ($T dS = \delta Q$) e isotérmico ($dT = 0$ K), vem: $dA = dU - \delta Q$.

Sendo, pela 1.^a lei, $dU = \delta W + \delta Q$, e considerando que δW neste caso representa todo o trabalho realizado por ou sobre o sistema (quer seja de expansão/compressão, quer seja outro tipo de trabalho) vem: $dA = \delta W + \delta Q - \delta Q = \delta W$.

Considerando W' o trabalho útil total (incluindo o trabalho de volume), obtém-se as duas relações: $\Delta A = W$ e $W' = A_1 - A_2$.

Conclui-se então que num processo que se realize reversivelmente, a temperatura constante, a variação da energia livre de Helmholtz é igual ao trabalho útil total (incluindo o trabalho de volume). Se o processo for irreversível, então $T \Delta S > Q$ e, portanto, $W' < A_1 - A_2$. Logo, o trabalho útil total máximo (incluindo o trabalho de volume), correspondente à situação de um processo reversível, é igual à maior diferença de energia livre de Helmholtz do sistema.

6.3.4. A 1.^a e a 2.^a lei e as relações de Maxwell

Considere um sistema fechado constituído por uma substância pura simples. Partindo da definição de trabalho, $\delta W = -p dV$, do calor pela 2.^a lei, $\delta Q = T dS$, da definição de entalpia e das energias livres, G e A , e combinando tudo com a 1.^a lei, chega-se às relações da primeira linha de cada célula da segunda coluna da tabela 6.1. Na primeira coluna encontram-se as variáveis escolhidas para definir as propriedades U , H , A e G . Por comparação dos pares de equações da segunda coluna, membro a membro, chega-se às definições de T , p , V e S , da terceira coluna, emparelhadas na última linha da tabela.

As quatro relações de Maxwell ocupam a última coluna da tabela 6.1.

Anteriormente, no capítulo 1 (subcapítulo 1.7.1), vimos que a primeira condição para que uma equação diferencial geral de primeira ordem numa função $z(x, y)$ [como é o caso da equação $dz(x, y) = g(x, y)dx + h(x, y)dy$] seja um diferencial exacto, é que se verifique que é verdadeira a igualdade $\left[\frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial x} \right]_y$. Aplicando esta igualdade das derivadas parciais às equações diferenciais da segunda coluna (primeiras linhas), obtém-se as relações de Maxwell.

Exemplificando para a equação $dU = T dS - p dV$, o paralelismo é o seguinte:

$U(S, V) = z(x, y)$	$T = g(x, y)$	$-p = h(x, y)$	$S = x$	$V = y$
$dU = dz$	$\partial T = \partial g$	$-\partial p = \partial h$	$dS = dx$	$dV = dy$
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left[\frac{\partial g(x, y)}{\partial y}\right]_x$		$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial x}\right]_y$	

De forma idêntica para as outras funções, descobrem-se as restantes relações de Maxwell (última coluna da tabela 6.1).

Tabela 6.1. Relações de Maxwell e definições de p , V , T e S , a partir da comparação das equações diferenciais obtidas da aplicação da 1.ª e 2.ª lei e das definições de H , A e G , com equações definidas a partir de duas variáveis de estado à escolha

Par de variáveis para cada função	Pares de equações diferenciais	Definições de p , V , T e S	Relações de Maxwell
$U = f(S, V)$	$dU = T dS - p dV$ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = f(S, p)$	$dH = T dS + V dp$ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$A = f(T, V)$	$dA = -S dT - p dV$ $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$	$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
$G = f(T, p)$	$dG = -S dT + V dp$ $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$
Pares de definições para cada uma das variáveis, T, p, V e S			
$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

6.3.5. Relações de Maxwell e equações de Clausius-Clapeyron e Antoine

Uma das utilidades das relações de Maxwell vai ser exemplificada agora. Partamos da relação $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$. Se considerarmos um processo de mudança de fase isotérmico, como

por exemplo a evaporação de um líquido saturado, então o membro direito da equação anterior será, simplesmente: $\frac{S_v - S_l}{V_v - V_l}$. Por outro lado, numa mudança de fase, p e T dependem apenas uma da outra, pelo que a derivada parcial do membro esquerdo da equação pode passar a derivada total e $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{sat}} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l}$. Para uma mudança de fase isotérmica e isobárica (e.g., evaporação), a equação $dH = T dS + V dp$ permite obter $H_v - H_l = T (S_v - S_l) \Leftrightarrow S_v - S_l = \frac{H_v - H_l}{T_{\text{sat}}}$. Substituindo na equação anterior, chega-se à equação 6.9, que tem o nome de Clausius-Clapeyron.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{sat}} = \frac{H_v - H_l}{T_{\text{sat}}(V_v - V_l)} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{sat}}(V_v - V_l)} \quad (6.9)$$

Se voltarmos atrás à figura 4.5 – diagrama pT da água –, percebemos que a equação 6.9 representa a derivada da função. A transição sólido-líquido é uma linha quase vertical porque os valores mínimos de Δv levam a derivada para valores muito negativos. Pelo contrário, na transição líquido-vapor, a linha é quase horizontal (derivada quase nula) a baixas pressões porque os Δv são gigantescos (comparativamente) nessa região. À medida que se sobe para o ponto crítico, esses valores diminuem de forma mais pronunciada, em relação às outras variáveis, e a derivada vai aumentando suavemente.

A equação de Clausius-Clapeyron permite, por exemplo, calcular ΔH_{vap} (e também os valores de ΔH para outras mudanças de fase) a partir de dados de p , v e T . Além disso, pode utilizar-se esta equação para construir a curva de saturação entre quaisquer estados de saturação, obtendo-se a equação 6.10. Esta equação terá de ser integrada numericamente, dado que todas as propriedades do integrando são dependentes da temperatura. Podem, no entanto, utilizar-se algumas hipóteses simplificativas:

- ΔH_{vap} é independente de T ;
- $V_l \ll V_v$, pelo que $V_v - V_l \cong V_v$;
- O vapor comporta-se como gás ideal.

Sendo válidas estas aproximações, pode-se escrever $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \frac{RT}{p}} = \frac{p \Delta H_{\text{vap}}}{R T^2}$. Esta equivale a $\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2}$, de cuja integração resulta a equação 6.11. A e B são constantes adimensionais cujos valores dependem das unidades em que se exprimem os valores de t e p .

$$(p_2 - p_1)_{\text{sat}} = \int_{T_{\text{sat}1}}^{T_{\text{sat}2}} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T(V_v - V_l)} dT \quad (6.10)$$

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T} + A \Rightarrow \ln \frac{p}{[p]} = A - \frac{B}{273.15 + \frac{t}{^{\circ}\text{C}}} \quad (6.11)$$

Esta equação terá erros tanto maiores quanto mais nos aproximarmos da zona crítica (deixa de ser válida, por exemplo, a hipótese de gás ideal), pelo que Antoine propôs uma equação semi-empírica (equação 6.12), com 3 constantes empíricas (A , B e C) – a Equação de Antoine. As constantes, calculadas a partir de valores experimentais, tomam valores diferentes de acordo com as unidades usadas para p e t . Verifica-se que esta equação apresenta erros relativamente pequenos numa gama alargada de pressões e temperaturas.

$$\ln \frac{p}{[p]} = A - \frac{B}{C + \frac{t}{[t]}} \quad (6.12)$$

6.4. Geração de entropia

A geração de entropia é uma ocorrência permanente em todos os processos reais. Basicamente é o resultado do balanço global de entropia, incluindo todas as variações, das massas ou correntes envolvidas, e ainda de todas as vizinhanças (figura 6.5) com que o sistema tenha trocas de calor. Vimos que nos processos reversíveis este balanço é nulo. Quanto maiores forem as irreversibilidades produzidas no processo, mais positivo será o balanço. Como tal, é uma propriedade de processo.

Encontram-se muitos símbolos e denominações para a geração de entropia, tanto para sistemas fechados como abertos: variação de entropia do universo, $\Delta S_{\text{universo}}$, ΔS_{gerada} , ΔS_{total} , $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{prod}}$, $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{gerada}}$, etc. Aqui usaremos o nome “geração de entropia”, com os símbolos S_{ger} e s_{ger} (total e específica para sistemas fechados), e também \dot{S}_{ger} (total para sistemas abertos).

A 2.^a lei exige, para que um processo seja possível, que $S_{\text{ger}} > 0$ J/K ou $\dot{S}_{\text{ger}} > 0$ W/K (processo irreversível), ou nula $S_{\text{ger}} = 0$ J/K ou $\dot{S}_{\text{ger}} = 0$ W/K (processo reversível).

Para a entropia há várias unidades possíveis, conforme a circunstância. Da equação de definição de entropia (6.2), para valores totais de sistemas fechados, é fácil perceber que a unidade resultante é J/K (calor dividido por temperatura). Em base específica a unidade muda para J/(kg K), enquanto em base material a unidade é J/(mol K).

Se os valores de entropia específica e material forem multiplicados, respectivamente, por um caudal mássico ou material (sistemas abertos) fica-se com J/(s K) = W/K, que é a unidade usada nos valores totais dos balanços de entropia.

6.5. Geração de entropia em sistemas fechados: substâncias puras

A equação 6.13 é o balanço de entropia em sistemas fechados. Havendo várias trocas de calor com diversas vizinhanças, o segundo membro deve incluir o somatório de todas as contribuições. Para sistemas formados por substâncias puras, o cálculo de ΔS_{sis} pode ser feito a partir de equações de definição e das leis, mas basicamente faz-se por leitura das propriedades de estado nas respectivas tabelas de propriedades termodinâmicas. O processo de cálculo é igual ao indicado para as outras propriedades (*e.g.*, h e v), como foi apresentado no capítulo 4. Nas tabelas da água, tanto nas TLC, como TLVS e TVS, encontram-se valores de entropia específica, expressa com a unidade kJ/(kg K).

$$S_{\text{ger}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0 \text{ J/K} \quad (6.13)$$

Para o cálculo da variação da entropia da vizinhança, como para o sistema, é necessário integrar a equação 6.2. Por isso, é necessário conhecer uma expressão de $\delta Q = f(T)$. Os casos que resultam em processos mais simples de cálculo são aqueles em que o calor é trocado com uma fonte térmica, cuja T , por definição, é constante (T_{viz} , neste caso). Sendo os calores sempre referidos ao sistema, por simplicidade (convenção de sinais), então o calor da vizinhança é sempre o simétrico do calor do sistema. Se para o sistema o calor for Q , então para a vizinhança é $-Q$. Da integração da equação 6.2 resulta: $\Delta S_{\text{viz}} = \int \frac{\delta(-Q)}{T_{\text{viz}}} = \int \frac{\delta Q_{\text{viz}}}{T_{\text{viz}}} = -\frac{Q}{T_{\text{viz}}}$.

No capítulo 4 analisámos vários diagramas da água, nomeadamente o pv . Nessa ocasião ainda não tínhamos apresentado a entropia. Olhando agora a figura 6.12, vemos que é necessário conhecer os valores de s_1 e s_2 para calcular a variação de entropia quando o sistema passa do estado 1 para o 2. No estado 1 a pressão é p_1 , mas precisamos de conhecer x_{v1} ou outra propriedade (que não T_1), para definir todas as propriedades de estado em 1. No estado 2 sabemos que $v_2 = v_1$ e a temperatura é T_2 (isotérmica que passa em 2). Determinados s_1 e s_2 , o valor de ΔS_{sis} é $s_2 - s_1$. Sendo m a massa do sistema, então, para calcular o valor total da variação de entropia do sistema: $\Delta S_{\text{sis}} = m s_2 - m s_1 = m(s_2 - s_1)$.

Analisando agora as isentrópicas do diagrama pv (a azul na figura 4.4), verifica-se que são funções com primeira derivada negativa (decrecente da esquerda para a direita) e segunda positiva (concavidade voltada para cima). Os três aspectos mais importantes a realçar são:

- No sentido decrescente de p , se uma isentrópica entra na zona bifásica, já não volta a sair. Claro que no sentido inverso, se a isentrópica emerge, não volta a entrar nessa região;

– As isentrópicas aumentam de valor da esquerda para a direita. No exemplo da figura 6.12, o valor de ΔS_{sis} seria positivo (aumento do valor de s ou $s_2 > s_1$). Seria negativo no processo inverso, de 2 para 1. Em todos os diagramas que vimos e nos dois seguintes, há sempre um aumento da entropia quando se caminha no sentido do líquido para o vapor, da esquerda para a direita;

– Na região de vapor sobreaquecido, longe da zona de saturação, as isotérmicas e as isentrópicas têm derivadas com os mesmos sinais. A primeira derivada da isentrópica é mais negativa (maior em módulo) do que a derivada da isotérmica que a intersecta nesse mesmo estado. Acima da intersecção, a isentrópica fica por cima da isotérmica. Este comportamento é semelhante ao que veremos para gases ideais.

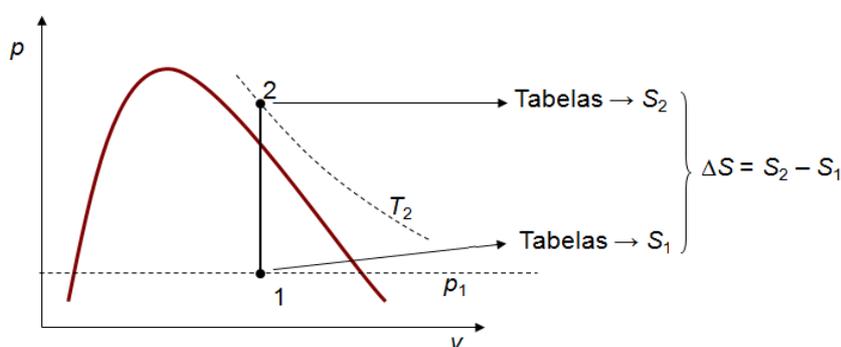


Figura 6.12. Diagrama $p-v$ para demonstração do cálculo de ΔS numa substância pura num processo de compressão isocórica, desde mistura de líquido e vapor até vapor sobreaquecido.

Em relação ao diagrama pT , figura 4.5, convém referir que as isentrópicas têm sempre primeira derivada positiva (crescentes) e segunda também positiva (concavidade para cima).

Em diagrama $\lg p = f(h)$, figura 4.6, verifica-se que as isentrópicas são todas crescentes (primeira derivada positiva), com concavidade voltada para baixo (segunda derivada negativa).

Exemplo 6.3. 1 kg de vapor de água saturado, a 101.3 kPa, é completamente condensado. i) Calcule a entropia de condensação; ii) Calcule a variação da entropia da vizinhança (considerando o processo reversível, com p e T constantes e $T_{\text{viz}} = T_{\text{cond}}$); iii) Calcule a geração de entropia no processo reversível; iv) Calcule a geração de entropia se o calor for rejeitado para uma fonte a 25 °C.

[i) $\Delta S_{\text{cond}} = -6.0485$ kJ/K; ii) $\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta S_{\text{cond}} = 6.0485$ kJ/K; iii) $S_{\text{ger}} = 0$ kJ/K; iv) $S_{\text{ger}} = 1.525$ kJ/K]

6.5.1. Diagrama Ts da água

Depois do diagrama $p-v$, é o diagrama Ts (figura 6.13) que mais se utiliza para visualizar a evolução das propriedades de substâncias puras. As isobáricas têm um comportamento inverso das isotérmicas em diagrama $p-v$. As isentálpicas tendem, evidentemente, para a horizontal, coincidindo com isotérmicas, na região de baixas pressões em vapor sobreaquecido (aproximação a

gás ideal). Nesta mesma região, as isocóricas e as isobáricas têm primeira e segunda derivadas positivas (são crescentes, com concavidade para cima), sendo a primeira derivada da isocórica maior que a da isobárica, no mesmo estado (ponto). Na região bifásica, as isotérmicas são também isobáricas, como não podia deixar de acontecer.

A curva de saturação é aproximadamente simétrica, com o ponto crítico no cimo, ao contrário do que se verifica em diagrama pv , com uma curva muito assimétrica.

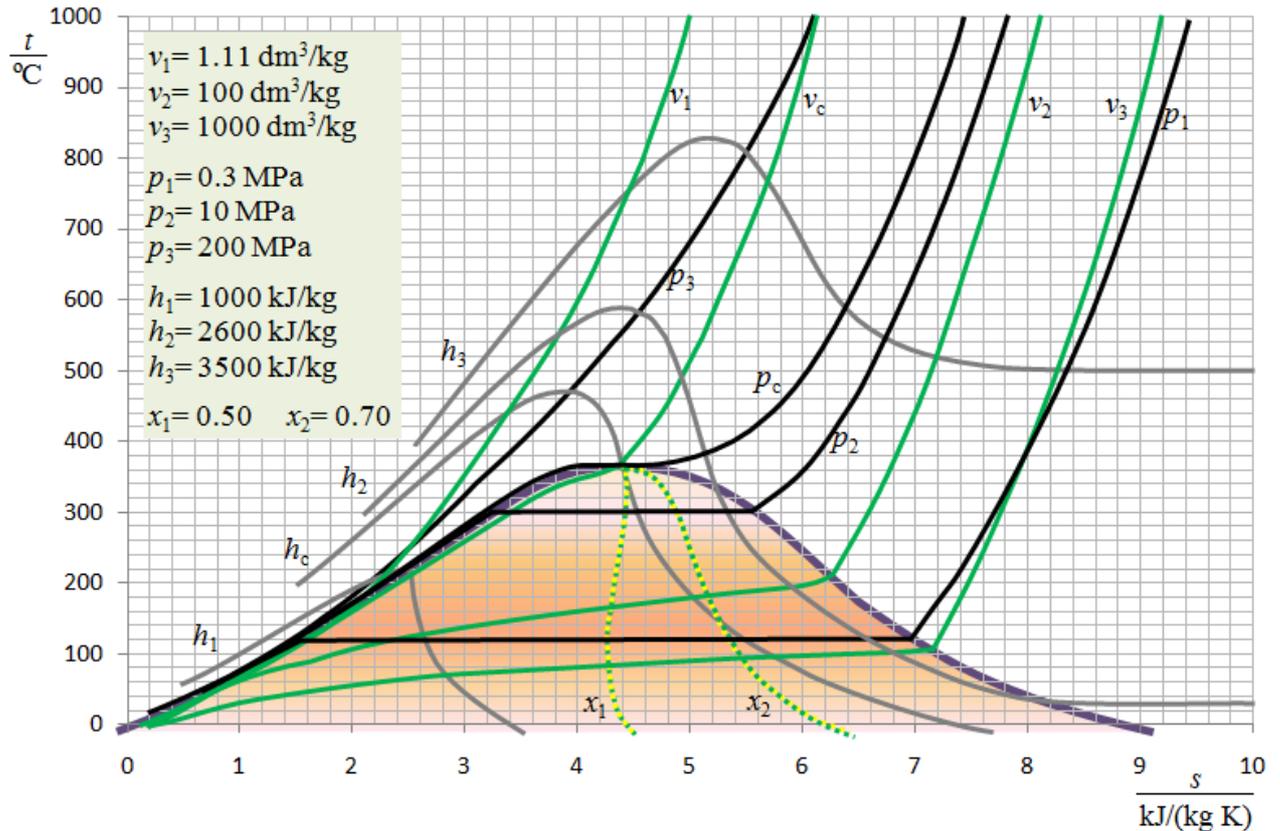


Figura 6.13. Diagrama ts , temperatura vs entropia específica, da água, na região de líquido e vapor, com exemplos de isolinhas características.

6.5.2. Diagrama hs da água

O último que apresentamos é o diagrama hs (figura 6.14) – diagrama de Mollier – que tem a vantagem de relacionar as duas propriedades mais importantes em termos de balanços: entalpia e entropia. Repare-se que as isotérmicas tendem para as isentálpicas na região de vapor sobreaquecido e baixas pressões (comportamento de gás ideal).

Tanto neste como nos outros diagramas, na região hipercrítica, para valores de s próximos de s_c , o comportamento é claramente distinto de qualquer aproximação a gás ideal.

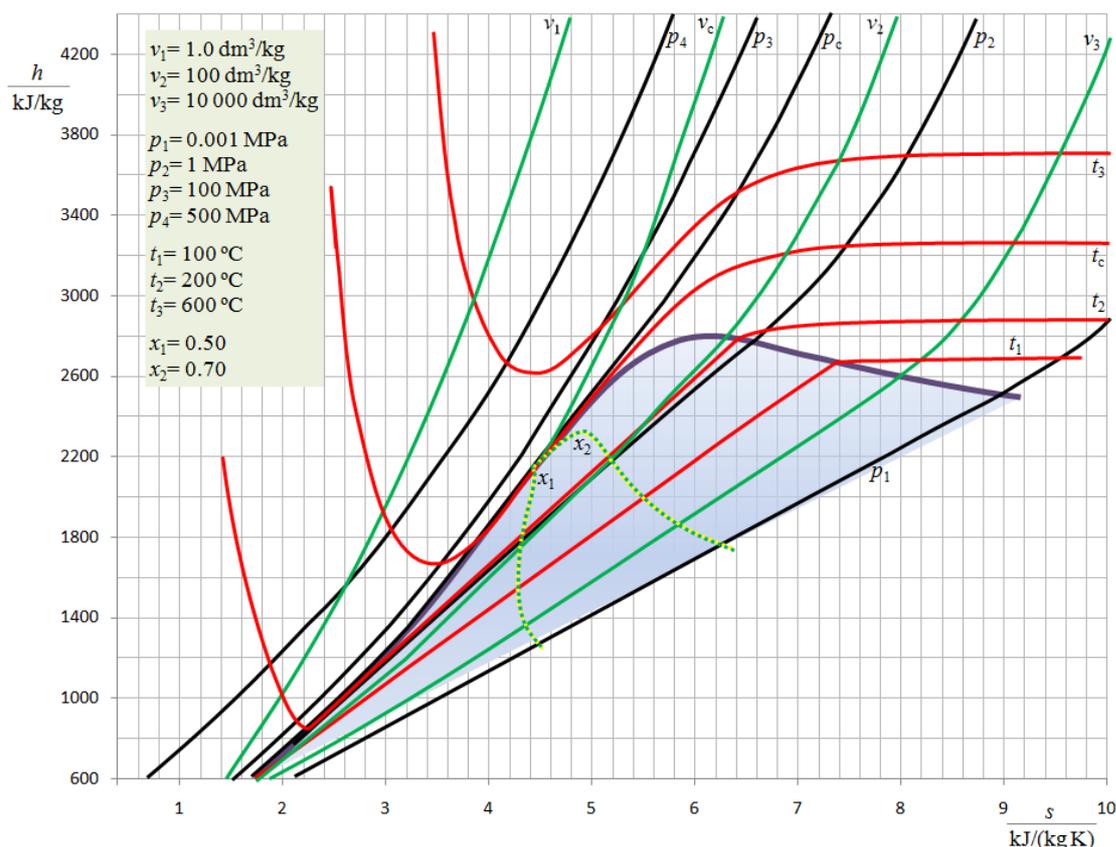


Figura 6.14. Diagrama h_s , entalpia vs entropia específicas (diagrama de Mollier), da água, na região de líquido e vapor, com exemplos de isolinhas características.

6.6. Geração de entropia em sistemas fechados: leis pvT

Apresentámos várias leis pvT no capítulo 3, bem como as equações para o cálculo de Δu (equação 3.28) e Δh (equação 3.29). Com a equação dos gases ideais, vimos que estas equações ficam bastantes simplificadas. Para o cálculo de Δs ou ΔS_m , introduzem-se agora as equações equivalentes 6.14 e 6.15. Depois de calculadas e substituídas as derivadas parciais (basta uma delas), é possível integrar (entre os estados inicial e final) e calcular a variação da entropia. Para obter ΔS , a partir de Δs ou ΔS_m , basta multiplicar por m ou n , respectivamente.

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mV} \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} dV_m \quad (6.14)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mP} \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p dp \quad (6.15)$$

O cálculo de ΔS_{viz} faz-se como descrito antes, no subcapítulo 6.5, para substância puras.

Exemplo 6.4. Para um gás real que obedeça à equação de van der Waals, com c_p e c_V constantes, verifique se o cálculo de Δu e Δs , entre os estados 1 e 2, se pode fazer com as seguintes equações: $\Delta u = c_V \Delta T - a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)$ e $\Delta S = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}$.

6.6.1. Caso particular dum gás ideal

Para um gás ideal, com a respectiva lei, a derivada parcial da equação 6.14 é: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\bar{R}}{v}$ e $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m}$. Para a equação 6.15 fica: $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{R}}{p}$ e $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$. Substituindo nas equações 6.14 e 6.15, obtêm-se as equações 6.16 e 6.17.

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + \bar{R} \frac{dv}{v} \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mV} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m} \quad (6.16)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \bar{R} \frac{dp}{p} \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mp} \frac{dT}{T} + R \frac{dp}{p} \quad (6.17)$$

Estes resultados podem ser conseguidos a partir das equações 6.18 e 6.19, obtidas da 1.^a lei (apenas com trabalho externo de expansão/compressão) e da 2.^a lei (calor em processos reversíveis). Estas equações foram anteriormente apresentadas na tabela 6.1. Substituindo du por $c_V dT$ e dh por $c_p dT$ (ou as equivalentes em base material) e sabendo que, para gases ideais, também é $\frac{p}{T} = \frac{\bar{R}}{v}$, obtêm-se as equações 6.16 e 6.17, depois de resolver em ordem a ds .

$$du = T ds - p dv \Leftrightarrow dU_m = T dS_m - p dV_m \Leftrightarrow dU = T dS - p dV \quad (6.18)$$

$$dh = T ds + v dp \Leftrightarrow dH_m = T dS_m - p dV_m \Leftrightarrow dH = T dS - p dV \quad (6.19)$$

Nas próximas demonstrações e deduções vai privilegiar-se a base mássica por questões de simplicidade, apresentando as conclusões nas duas bases.

Para calcular $\Delta S = S_2 - S_1 = m \Delta s = m (s_2 - s_1)$, integra-se uma das equações, 6.16 ou 6.17. Da integração resultam as equações 6.20 e 6.21, que se transformam nas equações 6.22 e 6.23, se considerarmos c_p e c_V constantes (gás ideal perfeito), ou for possível usar valores médios das capacidades térmicas, para o intervalo de temperaturas considerado. Tal como com o C_p , também o \bar{C}_V para o cálculo da entalpia é diferente do \bar{C}_V para o cálculo da entropia.

$$\Delta S = m \Delta s = m \left(\int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T} + \bar{R} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad \text{ou} \quad n \Delta S_m = n \left(\int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \right) \quad (6.20)$$

$$\Delta S = m \Delta s = m \left(\int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad \text{ou} \quad n \Delta S_m = n \left(\int_{T_1}^{T_2} C_{mp} \frac{dT}{T} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (6.21)$$

Por substituição de $\frac{T_2}{T_1}$ por $\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}$, na equação 6.22 ou 6.23, e usando a relação entre c_p , c_V e \bar{R} (equação 2.20), rearranjando depois, chega-se à terceira equação (6.24) para o cálculo de ΔS , agora com as variáveis p e v , completando-se as três combinações possíveis das variáveis da equação dos gases ideais, duas a duas. Estas três equações, todas equivalentes, serão as mais utilizadas nos exemplos de cálculo de ΔS , desde que se possa considerar que o gás ideal tem

capacidades térmicas constantes. Deste modo, conclui-se que basta conhecer os estados inicial e final do sistema para poder calcular ΔS , não interessando os valores (percurso) intermédios. Além disso, e para as restrições explicitadas, estas equações são aplicáveis a qualquer processo (isobárico, isocórico, isotérmico ou adiabático).

$$\Delta S = m \left(c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \bar{R} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = n \left(C_{mV} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \right) \quad (6.22)$$

$$\Delta S = m \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = n \left(C_{mP} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (6.23)$$

$$\Delta S = m \left(c_V \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = n \left(C_{mV} \ln \frac{p_2}{p_1} + C_{mP} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad (6.24)$$

Convém lembrar que o balanço de entropia só fica completo depois de se adicionar a parcela correspondente à contribuição da vizinhança, ou seja, ΔS_{viz} .

Processo adiabático reversível de gás ideal. No capítulo 2, vimos que $pV^\gamma = k$, ou, ainda, $p v^\gamma = k_1$ é a relação entre p e V (ou v), para gás ideal, num processo adiabático reversível. Partindo da equação 6.24, e sabendo que ds é nulo nesse tipo de processo, pode-se escrever (omitindo as unidades): $0 = ds = c_p \frac{dv}{v} + c_V \frac{dp}{p} \Leftrightarrow \frac{c_p}{c_V} \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0 \Leftrightarrow \gamma \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0 \Leftrightarrow$

$$\Leftrightarrow \gamma d(\ln v) + d(\ln p) = 0 \Leftrightarrow d(\ln v^\gamma) + d(\ln p) = 0 \Leftrightarrow d[\ln(p v^\gamma)] = 0 \Leftrightarrow p v^\gamma = k.$$

Igualar a zero as equações 6.22, 6.23 e 6.24 é equivalente a resolver a equação $p v^\gamma = k$ e também equivale a termos um processo adiabático reversível de gás perfeito. Partindo da equação $p v^\gamma = k$, ainda se podem encontrar mais relações equivalentes. De facto, para o processo 1 a 2: $p v^\gamma = k \Leftrightarrow p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma \Leftrightarrow \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\gamma \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1}$. Estas igualdades são semelhantes às que se obtêm num processo politrópico, bastando trocar o coeficiente da adiabática pelo coeficiente da politrópica. Claro que na politrópica as relações não equivalem a variação nula de entropia, excepto se o coeficiente for igual a $\gamma = c_p/c_V$.

Para processos isocóricos, isobáricos e isotérmicos de gases ideais seguem-se algumas expressões mais simples para o cálculo de ΔS .

$$\textbf{Processo isocórico} \left(\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \right). \Delta S = m \Delta s = n \Delta S_m = m c_V \ln \frac{p_2}{p_1} = m c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = n C_{mV} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

$$\textbf{Processo isobárico} \left(\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \right). \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m c_p dT}{T} = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = m c_p \ln \frac{v_2}{v_1} = n C_{mV} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\textbf{Processo isotérmico} \left(\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2} \right) \text{ e } (\delta Q = -\delta W = p dV). \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m \bar{R} T}{V} \frac{dV}{T} = \\ = \int_{V_1}^{V_2} m \bar{R} \frac{dV}{V} = m \bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{p_1}{p_2} = -n R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

6.6.2. Representação gráfica de processos isentrópicos de gases ideais

A representação gráfica de processos, mesmo que apenas em esboço, permite visualizar a direcção dos processos e mesmo a possibilidade de acontecerem ou não, sobretudo no que toca à entropia. Nas tabelas 6.2 a 6.10, encontram-se várias representações de diagramas de gases ideais perfeitos, com a definição da 1.^a e 2.^a derivadas para cada caso, para justificar o tipo de curvas, em cinco processos de referência: **isotérmicos**, isobáricos, **isocóricos**, isentálpicos e **isentrópicos**. Cada um destes processos será identificado por uma cor diferente (como já aconteceu antes com os diagramas da água), pelo que se recomenda, em caso de impressão, que se mantenham as cores ou se identifiquem as isolinhas, de forma clara. Mesmo que se usem as mesmas letras para símbolos das constantes (*e.g.*, *k* e *C*), é evidente que elas têm valores diferentes em equações diferentes.

Utiliza-se a base mássica meramente por questões de simplicidade. Na base material (molar), ou com valores totais, as curvas são semelhantes. Também por razões de simplicidade, anulam-se as referências quando se integra entre o estado de referência e o actual (*e.g.*, energia interna no estado de referência é $u_0 = 0$ J/kg, quando $T_0 = 0$ K; $s_0 = 0 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$, quando $\ln \frac{T_0}{\text{K}} = 0$, ou seja, quando $T_0 = 1$ K). Anulando as referências tem-se, por exemplo, $u = c_V T$ e $h = c_p T$, resultantes da integração de $du = c_V dT$ e $dh = c_p dT$, em vez de $u - u_0 = c_V (T - T_0)$ e, para a entalpia, $h - h_0 = c_p (T - T_0)$. Assim, $T = u/c_V = h/c_p$. Também para simplificar, omitem-se as unidades quando o valor da grandeza for nulo, e nos argumentos de funções logarítmicas e exponenciais, onde se assume que a variável representa apenas um valor numérico adimensional.

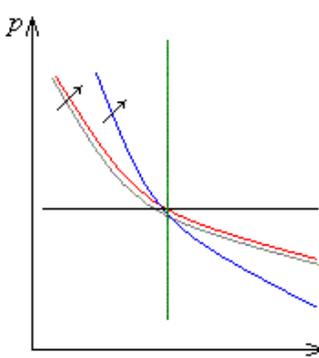
Partindo da equação 6.19, num **processo isobárico**: $dh = c_p dT = T ds + v dp = T ds \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow c_p dT = T ds \Leftrightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \frac{1}{c_p} \int_{s_0}^s ds \Leftrightarrow \ln T - \ln T_0 = \frac{s-s_0}{c_p} \Leftrightarrow T = \exp\left(\frac{s}{c_p}\right) = e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)}$.

Ainda a equação 6.19, desta vez num **processo isotérmico**: $dh = c_p dT = T ds + v dp \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow -v dp = T ds \Leftrightarrow -dp = \frac{p}{R} ds \Leftrightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{ds}{R} \Leftrightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_{s_0}^s -\frac{ds}{R} \Leftrightarrow \ln p = -\frac{s}{R} \Leftrightarrow p = e^{\left(\frac{-s}{R}\right)}$.

De forma semelhante, mas a partir da equação 6.18, e agora num **processo isocórico**:
 $du = c_V dT = T ds - p dv = T ds \Leftrightarrow c_V dT = T ds \Leftrightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \frac{1}{c_V} \int_{s_0}^s ds \Leftrightarrow \ln T = \frac{s}{c_V} \Leftrightarrow T = e^{\left(\frac{s}{c_V}\right)}$.

Vemos que a relação entre T e s é do tipo exponencial, na isobárica e na isocórica, tal como o que se passa entre p e s , na isotérmica. Usaremos estes factos na definição das derivadas dos processos correspondentes.

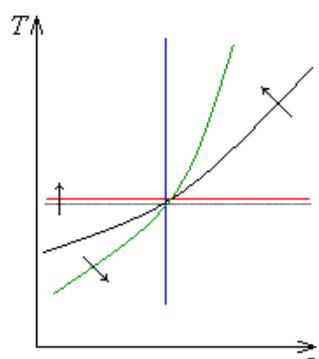
Tabela 6.2. Diagrama $p-v$ de gás ideal, com a 1.^a e 2.^a derivada para cada processo

Processo	1. ^a derivada	2. ^a derivada	Diagrama
Isotérmico $p = \frac{\bar{R}T}{v}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{\bar{R}T}{v^2} = -\frac{p}{v} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2\bar{R}T}{v^3} = \frac{2p}{v^2} > 0$	<p>Pressão vs Volume</p>  <p>Nota: as setas sobre as isolinhas indicam o seu sentido crescente.</p>
Isobárico $p = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_p = 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_p = 0$	
Isocórico $v = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v = \infty$	---	
Isentálpico $dh = 0$ $c_p dT = 0$ $dT = 0$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_h = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p}{v} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_h = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2p}{v^2} > 0$	
Isentrópico $p = \frac{k}{v^\gamma}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{\gamma k}{v^{1+\gamma}} = -\gamma \frac{p}{v} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_s = \frac{k(\gamma+1)\gamma}{v^{2+\gamma}} > 0$	

Nota: i) A isentálpica, a isotérmica e a isentrópica têm derivadas com sinais iguais (são todas curvas decrescentes com concavidade voltada para cima). As duas primeiras têm 1.^{as} derivadas iguais (se h não varia, então T também é constante) mas a isentrópica tem declive mais negativo e, por isso, maior 1.^a derivada em módulo: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. $\Leftrightarrow \left|\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right|$ porque $\gamma > 1$.

ii) C e k são constantes positivas. C é diferente para cada caso.

Tabela 6.3. Diagrama $T-s$ de gás ideal, com a 1.^a e 2.^a derivada para cada processo

Processo	1. ^a derivada	2. ^a derivada	Diagrama
Isotérmico $T = C$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_T = 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_T = 0$	<p>Temperatura vs Entropia</p>  <p>Nota: as setas sobre as isolinhas indicam o seu sentido crescente.</p>
Isobárico $T = e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{1}{c_p} e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)} = \frac{T}{c_p} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_p = \frac{1}{c_p^2} e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)} = \frac{T}{c_p^2} > 0$	
Isocórico $T = e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{1}{c_v} e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)} = \frac{T}{c_v} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_v = \frac{1}{c_v^2} e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)} = \frac{T}{c_v^2} > 0$	
Isentálpico $dh = 0$ $c_p dT = 0$ $dT = 0$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_h = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_T = 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_h = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_T = 0$	
Isentrópico $s = C$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_s = \infty$	---	

Nota: i) A isobárica e a isocórica têm derivadas com sinais iguais (são ambas curvas crescentes com concavidade voltada para cima). A isocórica tem 1.^a derivada maior do que a 1.^a derivada da isobárica. De facto, $\frac{T}{c_v} > \frac{T}{c_p}$ porque $c_v < c_p$.

ii) C é uma constante positiva, diferente para cada caso.

Tabela 6.4. Diagrama hs de gás ideal, com a 1.ª e a 2.ª derivada para cada processo

Processo	1.ª derivada	2.ª derivada	Diagrama
Isotérmico $dT = 0$ $c_p dT = 0$ $dh = 0$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = 0$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_T = 0$	<p>Entalpia vs Entropia</p> <p>Nota: as setas sobre as isolinhas indicam o seu sentido crescente.</p>
Isobárico $h = c_p e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)}$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = \frac{c_p e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)}}{c_p} = T > 0$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_p = \frac{1}{c_p} e^{\left(\frac{s}{c_p}\right)} = \frac{T}{c_p} > 0$	
Isocórico $h = c_p e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)}$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = \frac{c_p e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)}}{c_v} = \gamma T > 0$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_v = \frac{\gamma}{c_v} e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)} = \frac{\gamma T}{c_v} > 0$	
Isentálpico $h = C$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_h = 0$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_h = 0$	
Isentrópico $s = C$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_s = \infty$	---	

Nota: i) A isobárica e a isocórica têm derivadas com sinais iguais (são ambas curvas crescentes com concavidade voltada para cima). A isocórica tem 1.ª derivada maior do que a 1.ª derivada da isobárica. De facto, $\gamma T > T$, porque $\gamma > 1$. As curvas são do mesmo tipo das encontradas no diagrama Ts . De facto, ter h , u ou T é semelhante porque estas três variáveis se relacionam entre si por expressões em que apenas aparece uma constante positiva que não altera o sinal das derivadas.
ii) C é uma constante positiva, diferente para cada caso.

Tabela 6.5. Diagrama ps de gás ideal, com a 1.ª e a 2.ª derivada para cada processo

Processo	1.ª derivada	2.ª derivada	Diagrama
Isotérmico $p = e^{\left(\frac{-s}{\bar{R}}\right)}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = -\frac{e^{\left(\frac{-s}{\bar{R}}\right)}}{\bar{R}} = -\frac{p}{\bar{R}} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_p = \frac{e^{\left(\frac{-s}{\bar{R}}\right)}}{\bar{R}^2} = \frac{p}{\bar{R}^2} > 0$	<p>Pressão vs Entropia</p> <p>Nota: as setas sobre as isolinhas indicam o seu sentido crescente.</p>
Isobárico $p = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p = 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_p = 0$	
Isocórico $p = k e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \frac{k}{c_v} e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)} = \frac{p}{c_v} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_v = \frac{k}{c_v^2} e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)} = \frac{p}{c_v^2} > 0$	
Isentálpico $p = e^{\left(\frac{-s}{\bar{R}}\right)}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = -\frac{e^{\left(\frac{-s}{\bar{R}}\right)}}{\bar{R}} = -\frac{p}{\bar{R}} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_p = \frac{e^{\left(\frac{-s}{\bar{R}}\right)}}{\bar{R}^2} = \frac{p}{\bar{R}^2} > 0$	
Isentrópico $s = C$	$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_s = \infty$	---	

Nota: i) Na isocórica, $p = k T = \frac{\bar{R}}{v} T = k e^{\left(\frac{s}{c_v}\right)}$.

ii) Na isentálpica as derivadas são iguais às da isotérmica: se $dh = 0$, então $dT = 0$.

Por substituição na isentrópica: $p v^\gamma = k \Leftrightarrow \frac{\bar{R}T}{v} v^\gamma = k \Leftrightarrow T = \frac{k}{\bar{R}} v^{1-\gamma} \Leftrightarrow T = k_1 v^{1-\gamma} \Leftrightarrow$
 $\Leftrightarrow \frac{u}{c_v} = k_1 v^{1-\gamma} \Leftrightarrow u = k_2 v^{1-\gamma} \Leftrightarrow p = k_3 T^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)} \Leftrightarrow p = k_4 h^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)}$. Todos os k_i são positivos.

Tabela 6.6. Diagrama hT de gás ideal, com a 1.ª e 2.ª derivada para cada processo

Processo	1.ª derivada	2.ª derivada	Diagrama
Isotérmico $T = C$ $h = C$	$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_T = 0$	---	
Isobárico Isocórico Isentrópico	$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,v,s} = c_p > 0$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T^2}\right)_{p,v,s} = 0$	
Isentálpico $h = C$ $T = C$	$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_T = 0$	---	

Nota: Na isotérmica e na isentálpica temos pontos porque nenhuma das variáveis se altera. Nos restantes processos, é sempre $dh = c_p dT$, sendo a derivada positiva igual a c_p , que é o declive das rectas.

Tabela 6.7. Diagrama uv de gás ideal, com a 1.ª e 2.ª derivada para cada processo

Processo	1.ª derivada	2.ª derivada	Diagrama
Isotérmico Isentálpico $T = C$ $h = u = k$	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,h} = 0$	$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_{T,h} = 0$	
Isobárico $u = k v$	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = k = \frac{c_v p}{R} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_p = 0$	
Isocórico $v = C$	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_v = \infty$	---	
Isentrópico $u = k v^{1-\gamma}$	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = k(1-\gamma)v^{-\gamma} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s = k\gamma(\gamma-1)v^{1-\gamma} > 0$	

Setas: ver nota nas anteriores.

Nota: Na isobárica, $T = \frac{p}{R} v \Leftrightarrow \frac{u}{c_v} = \frac{p}{R} v \Leftrightarrow u = \frac{c_v p}{R} v \Leftrightarrow u = k v$.

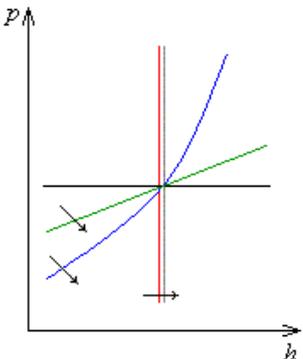
Tabela 6.8. Diagrama pT de gás ideal, com a 1.ª e 2.ª derivada para cada processo

Processo	1.ª derivada	2.ª derivada	Diagrama
Isotérmico Isentálpico $T = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T,h} = \infty$	---	
Isobárico $p = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_p = 0$	
Isocórico $p = k T$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = k = \frac{\bar{R}}{v} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$	
Isentrópico $p = k T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \frac{k\gamma}{\gamma-1} T^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{c_p}{v} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_s = \frac{k\gamma}{(\gamma-1)^2} T^{\frac{2-\gamma}{\gamma-1}} > 0$	

Setas: ver nota nas anteriores.

Nota: Na isentrópica, e da equação 6.17, $ds = c_p \frac{dT}{T} - \bar{R} \frac{dp}{p} = 0 \Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{c_p}{\bar{R}} \frac{p}{T} = \frac{c_p}{\bar{R}} \frac{\bar{R}}{v} = \frac{c_p}{v} > \frac{\bar{R}}{v}$
Assim, a isentrópica tem 1.ª derivada maior do que a 1.ª derivada da isocórica, pois $c_p > \bar{R}$.

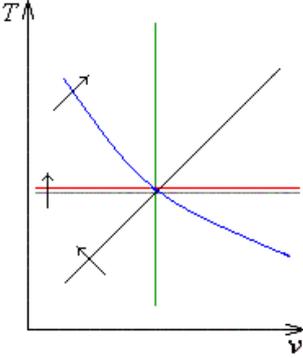
Tabela 6.9. Diagrama ph de gás ideal, com a 1.^a e a 2.^a derivada para cada processo

Processo	1. ^a derivada	2. ^a derivada	Diagrama
Isotérmico Isentálpico $h = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_{T,h} = \infty$	---	Pressão vs Entalpia 
Isobárico $p = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_p = 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial h^2}\right)_p = 0$	
Isocórico $p = k h$	$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_v = k = \frac{\bar{R}}{c_p} \frac{1}{v} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial h^2}\right)_v = 0$	
Isentrópico $p = k h^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_s = \frac{k \gamma}{\gamma-1} h^{\left(\frac{1}{\gamma-1}\right)} = \frac{c_p}{v} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial h^2}\right)_s = \frac{k \gamma}{(\gamma-1)^2} h^{\left(\frac{2-\gamma}{\gamma-1}\right)} > 0$	

Setas: ver nota nas anteriores.

Nota: Na isentrópica, e da equação 6.17, $ds = \frac{dh}{T} - \bar{R} \frac{dp}{p} = 0 \Leftrightarrow \frac{dp}{dh} = \frac{p}{\bar{R}T} = \frac{1}{v} > \frac{\bar{R}}{c_p} \frac{1}{v}$. Assim, a isentrópica tem 1.^a derivada maior do que a 1.^a derivada da isocórica, pois $1 > \frac{\bar{R}}{c_p}$.

Tabela 6.10. Diagrama Tv de gás ideal, com a 1.^a e a 2.^a derivada para cada processo

Processo	1. ^a derivada	2. ^a derivada	Diagrama
Isotérmico Isentálpico $T = C$	$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{T,h} = 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_{T,h} = 0$	Temperatura vs Volume 
Isobárico $T = k v$	$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = k = \frac{p}{\bar{R}} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p = 0$	
Isocórico $v = C$	$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v = \infty$	---	
Isentrópico $T = k v^{1-\gamma}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = k(1-\gamma)v^{-\gamma} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_s = \gamma \frac{k(\gamma-1)}{v^{\gamma+1}} > 0$	

Setas: ver nota nas anteriores.

6.7. Geração de entropia em sistemas fechados: substâncias incompressíveis

As substâncias incompressíveis, sólidas e líquidas, obedecem, caracteristicamente, à equação $v = k$, o que implica que $W = 0$ J. Além disso, têm $c_p = c_v = c$ e, ficando para base material, $C_{mp} = C_{mv} = C_m$. Logo, em base mássica, da 1.^a lei, verifica-se que $\delta q = du = c dT$. Para o balanço de entropia, o calor resulta da integração de $\delta q = c dT$, sendo $Q = m c \Delta T$. Com o calor calcula-se ΔS_{viz} , havendo a necessária informação sobre a transferência. Para o cálculo de ΔS_{sis} , integra-se a equação 6.2, com $\delta q = c dT$, ficando $\Delta S_{sis} = m c \ln \frac{T_2}{T_1}$. A soma destas duas contribuições permite calcular S_{ger} .

Exercício resolvido 6.1. Em recipiente isolado, a 101.3 kPa, misturam-se 25 g de gelo, a 0 °C, com 200 g de água líquida, a 50 °C [$\Delta_{\text{fus}}H_m = 6.01$ kJ/mol e $c_{\text{liq}} = 4.19$ kJ/(kg K)]. Calcule a temperatura final e a geração de entropia.

Resolução

Tratando-se de materiais aproximadamente incompressíveis, o calor iguala ΔU que, na maioria dos casos, é praticamente igual a ΔH (mais rigorosamente, $\Delta H = \Delta U + V \Delta p$; na isotérmica, fica apenas $\Delta H = V \Delta p$). Em processos isobáricos o calor é mesmo igual a ΔH . Sendo um recipiente isolado, o calor é apenas entalpia trocada entre as partes que se misturam, dentro do sistema. Fazendo o balanço, com calor externo nulo, depois de calcular o calor de fusão em base mássica,

$$\Delta_{\text{fus}}h = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6.01}{0.018015} \text{ kJ/kg} = 333.6 \text{ kJ/kg, fica:}$$

$$Q = 0 \text{ J} = m_{\text{gelo}} \Delta_{\text{fus}}h + m_{\text{gelo}} c_{\text{liq}} (t - 0 \text{ °C}) + m_{\text{liq}} c_{\text{liq}} (t - 50 \text{ °C}) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 0.025 \times 333.6 + 0.025 \times 4.19 \frac{t}{\text{°C}} + 0.200 \times \left(\frac{t}{\text{°C}} - 50 \right) = 0 \Leftrightarrow t = 35.6 \text{ °C} = 308.8 \text{ K}$$

Para fazer o balanço de entropia, consideram-se três corpos diferentes: o gelo (que recebe calor latente, aumentando a sua entropia), a água líquida que resulta da fusão do gelo (recebe calor sensível para aquecer até a temperatura final, T_f , e tem ΔS_{liq1} positivo) e a água inicialmente líquida, que não muda de estado (cede calor aos outros e, por isso, tem ΔS_{liq2} negativo).

$$\begin{aligned} S_{\text{ger}} &= \Delta S_{\text{gelo}} + \Delta S_{\text{liq1}} + \Delta S_{\text{liq2}} = m_{\text{gelo}} \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}} + m_{\text{gelo}} c_{\text{liq}} \ln \frac{T_f}{T_{\text{gelo}}} + m_{\text{liq2}} c_{\text{liq}} \ln \frac{T_f}{T_{\text{liq2}}} = \\ &= \left(0.025 \times \frac{333.6 \times 10^3}{273.15} + 0.025 \times 4.19 \times 10^3 \ln \frac{308.8}{273.15} + 0.2 \times 4.19 \times 10^3 \ln \frac{308.8}{323.15} \right) \text{ J/K} = \\ &= (30.53 + 12.85 - 38.06) \text{ J/K} = 5.32 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Exemplo 6.5. 1 kg de metal a 500 °C, com $c_p = 400$ J/(kg K), é mergulhado em 2 L de água a 0 °C. Calcule a temperatura final e a geração de entropia, se $Q = 0$ J. ($t = 22.8$ °C; $S_{\text{ger}} = 288$ J/K)

6.8. Geração de entropia em sistemas abertos

O que se disse sobre geração de entropia em sistemas fechados ainda se mantém. A grande diferença, no balanço global de entropia, é que agora temos caudais em vez de massas, e fala-se de taxas de geração (entropia dividida pelo tempo em que é gerada), em contínuo. Notaremos a geração em contínuo por \dot{S}_{ger} e a unidade em que a entropia total é expressa, resultante de dividir a entropia por tempo, é $\frac{\text{J/K}}{\text{s}} = \frac{\text{W}}{\text{K}}$.

Um sistema só funciona em contínuo se, depois de somadas todas as contribuições do sistema e da ou das vizinhanças, $\dot{S}_{\text{ger}} > 0 \text{ W/K}$ (processo irreversível, real), ou $\dot{S}_{\text{ger}} = 0 \text{ W/K}$ (processo reversível).

Como no caso da 1.^a lei, também com a 2.^a lei teremos hipóteses simplificativas:

- Entradas e saídas bem definidas;
- Escoamento perpendicular às secções rectas das entradas e das saídas;
- Propriedades uniformes nas secções rectas das entradas e das saídas.

Ao efectuar o balanço da entropia do sistema, como o esquematizado na figura 6.15, haverá que considerar:

- A entropia na entrada do sistema, dividida pelo tempo: $\dot{m}_e s_e$;
- A entropia na saída do sistema, dividida pelo tempo: $\dot{m}_s s_s$;
- A variação de entropia da vizinhança, resultante da permuta de calor com o sistema, referindo-se o “S” do integral à superfície através da qual é feita a transferência: $\int_S \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt}$;
- A acumulação de entropia: $\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{ac}}$ ou \dot{S}_{ac} ;
- A entropia gerada: $\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{gerada}}$ ou \dot{S}_{ger} .

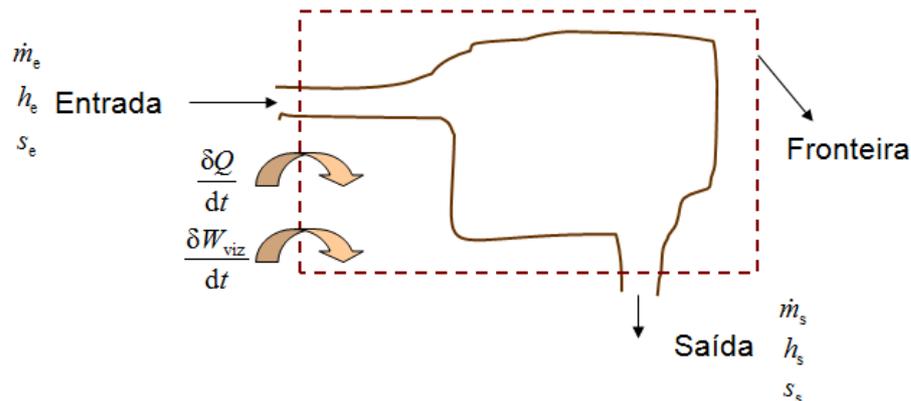


Figura 6.15. Esquema dum volume de controlo com uma entrada e uma saída, havendo trocas de calor e trabalho através da fronteira, e informação para os balanços de entalpia e entropia.

O balanço de entropia, considerando todas as contribuições (equação 6.25), é o seguinte:

$$\text{Entropia}_{\text{gerada}} = \text{Entropia}_{\text{saída}} - \text{Entropia}_{\text{entrada}} + \text{Entropia}_{\text{acumulada}} \geq 0 \text{ W/K.}$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \left(\sum_e \dot{m}_e s_e + \int_S \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt} \right) + \dot{S}_{\text{ac}} \geq 0 \text{ W/K} \quad (6.25)$$

Convém ter em atenção que o somatório das entropias de entrada pode aumentar ou diminuir no processo, e que a contribuição da vizinhança pode ser positiva ou negativa conforme o calor trocado seja negativo ou positivo para o sistema e, inversamente, positivo ou negativo para a vizinhança. O balanço global é que deve ser sempre positivo ou nulo. No caso particular de um processo reversível, $\dot{S}_{\text{ger}} = 0 \text{ W/K}$.

Os sistemas abertos de maior interesse (*e.g.*, turbinas, bombas, caldeiras, compressores) funcionam em regime permanente e estado estacionário e, por isso, têm $\dot{S}_{\text{ac}} = 0 \text{ W/K}$. Se a energia térmica for transferida através da superfície do sistema, numa ou várias zonas, a partir de i fontes térmicas (cada uma com a sua temperatura constante, $T_{\text{viz},i}$), então, nestas condições, a equação 6.25 simplifica-se, originando a equação 6.26. Em balanços em que haja apenas uma corrente e uma troca de calor com uma fonte (*e.g.*, uma caldeira), o balanço simplifica-se ainda mais (equação 6.27).

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_{S_i} \frac{\dot{Q}_i}{T_{\text{viz},i}} = \sum_i \dot{m}_i (s_s - s_e)_i - \sum_{S_i} \frac{\dot{Q}_i}{T_{\text{viz},i}} \quad (6.26)$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \dot{m}(s_s - s_e) - \frac{\dot{Q}}{T_{\text{viz}}} \quad (6.27)$$

Ao efectuar balanços de entropia com substâncias puras, os valores da entropia específica necessários são calculados a partir das tabelas termodinâmicas. Tratando-se de gás ideal, os valores de $\Delta s = (s_s - s_e)$, para cada corrente, calculam-se com as equações 6.20 a 6.24, oportunamente apresentadas.

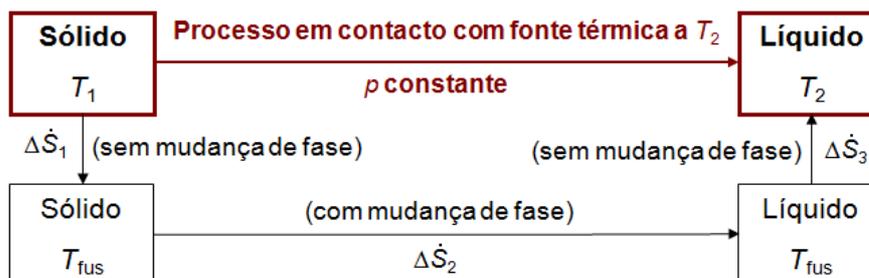
Exercício resolvido 6.2. Gelo a T_1 é aquecido por contacto com uma fonte térmica a T_2 , a pressão constante (p), sendo $T_1 < T_{\text{fus}} < T_2$. São conhecidos o caudal mássico (\dot{m}), a temperatura de fusão (T_{fus}), a entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}}h$) e as capacidades térmicas específicas do gelo (c_{gelo}) e do líquido ($c_{\text{líq}}$). i) Efectue o balanço de entropia, considerando as capacidades térmicas como funções da temperatura; ii) Repita, considerando as capacidades térmicas constantes.

Resolução

A relação $T_1 < T_{\text{fus}} < T_2$ obriga a considerar três mudanças importantes de cuja soma resulta o processo total (ver esquema adiante): aquecimento do gelo até T_{fus} ; fusão a T_{fus} ; aquecimento do líquido até T_2 . Para resolver o problema é necessário calcular $\Delta\dot{S}_1$, $\Delta\dot{S}_2$ e $\Delta\dot{S}_3$, bem como os correspondentes calores, \dot{Q}_1 , \dot{Q}_2 e \dot{Q}_3 . Como o caudal é sempre o mesmo, é mais simples calcular os valores específicos e multiplicar, no fim, pelo caudal. Assim, i) $\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3$

$$\Delta s_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} c_{\text{gelo}} \frac{dT}{T} \quad \Delta s_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}} \quad \Delta s_3 = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_2} c_{\text{líq}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta\dot{S}_{\text{sis}} = \dot{m} \Delta s = \dot{m}(\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) = \dot{m} \Delta s_1 + \dot{m} \Delta s_2 + \dot{m} \Delta s_3 = \Delta\dot{S}_1 + \Delta\dot{S}_2 + \Delta\dot{S}_3$$



$$\Delta h = q = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = q_1 + q_2 + q_3$$

$$q_1 = h_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} c_{\text{gelo}} dT \quad q_2 = h_2 = \Delta_{\text{fus}} h \quad q_3 = h_3 = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_2} c_{\text{líq}} dT$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} = \dot{m} \Delta h = \dot{m}(\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3) = \dot{m} q_1 + \dot{m} q_2 + \dot{m} q_3 = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3$$

$$\Delta \dot{S}_{\text{viz}} = -\frac{\dot{Q}}{T_2} = -\frac{\Delta \dot{H}}{T_2} = -\dot{m} \frac{\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3}{T_2} = -\dot{m} \frac{q_1 + q_2 + q_3}{T_2} = -\frac{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3}{T_2}$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \Delta \dot{S}_{\text{sis}} + \Delta \dot{S}_{\text{viz}} = \dot{m} \Delta s - \frac{\dot{Q}}{T_2} = \dot{m}(\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) - \dot{m} \frac{q_1 + q_2 + q_3}{T_2}$$

ii) Mantém-se o processo anterior. A diferença é que agora se resolvem os integrais:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3$$

$$\Delta s_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} c_{\text{gelo}} \frac{dT}{T} = c_{\text{gelo}} \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \quad \Delta s_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{T_{\text{fus}}} \quad \Delta s_3 = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_2} c_{\text{líq}} \frac{dT}{T} = c_{\text{líq}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta \dot{S}_{\text{sis}} = \dot{m}(\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) \quad \Delta h = q = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = q_1 + q_2 + q_3$$

$$q_1 = h_1 = c_{\text{gelo}} (T_{\text{fus}} - T_1) \quad q_2 = h_2 = \Delta_{\text{fus}} h \quad q_3 = h_3 = c_{\text{líq}} (T_2 - T_{\text{fus}})$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} = \dot{m}(\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3) = \dot{m}(q_1 + q_2 + q_3)$$

$$\Delta \dot{S}_{\text{viz}} = -\frac{\dot{Q}}{T_2} = -\frac{\Delta \dot{H}}{T_2} = -\dot{m} \frac{\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3}{T_2} = -\dot{m} \frac{q_1 + q_2 + q_3}{T_2}$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \Delta \dot{S}_{\text{sis}} + \Delta \dot{S}_{\text{viz}} = \dot{m} \Delta s - \frac{\dot{Q}}{T_2} = \dot{m}(\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) - \dot{m} \frac{q_1 + q_2 + q_3}{T_2}$$

Exercício resolvido 6.3. Numa central térmica, a fonte quente é vapor a 800 K e a fonte fria é ar a 373 K. Por cada 1000 W fornecidos quanta energia se pode obter? Quanto calor é rejeitado? Se o sistema funcionar em ciclo, qual é a geração de entropia?

Resolução

O máximo acontece no processo reversível: $\eta = 1 - \frac{373}{800} = 0.534$ ($\eta_{\text{real}} \cong 0.40$)

$$\dot{W} = 0.534 \times 1000 \text{ W} = -534 \text{ W} \quad \frac{373}{800} = -\frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_q} \Leftrightarrow \dot{Q}_f = -\frac{373 \times 1000}{800} \text{ W} = -466 \text{ W}$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = -\frac{\dot{Q}_f}{T_f} - \frac{\dot{Q}_q}{T_q} = -\left(\frac{-466}{373} - \frac{1000}{800}\right) \frac{\text{W}}{\text{K}} = 0 \text{ W/K (um ciclo reversível não gera entropia)}$$

Exemplo 6.6. Uma turbina recebe 1.0 kg/s de vapor de água, a 500 °C e 6.0 MPa. A pressão de saída é 10 kPa. Calcule \dot{W} e \dot{S}_{ger} nos seguintes casos: i) Turbina isentrópica; ii) Turbina adiabática, com $x_{v2} = 0.90$; iii) O calor é $\dot{Q} = -200$ kW, com $x_{v2} = 1.0$ e $T_{\text{viz}} = 20$ °C.

[i) $\dot{W} = -1.24$ MW, $\dot{S}_{\text{ger}} = 0 \frac{\text{W}}{\text{K}}$; ii) $\dot{W} = -1.08$ MW, $\dot{S}_{\text{ger}} = 0.519 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$; iii) $\dot{W} = -637$ kW, $\dot{S}_{\text{ger}} = 1.95 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$]

Exemplo 6.7. Uma turbina recebe 1.0 kg/s de ar ideal, com $c_p = 1.0035$ kJ/(kg K) e $M = 0.029$ kg/mol, a 500 °C e 6.0 MPa. A pressão de saída é 10 kPa. Calcule \dot{W} e \dot{S}_{ger} nos seguintes casos: i) Turbina isentrópica; ii) Turbina adiabática, com $T_2 = 200$ K; iii) O calor é $\dot{Q} = -200$ kW, com $T_2 = 200$ K e $T_{\text{viz}} = 20$ °C.

[i) $\dot{W} = -651$ kW, $\dot{S}_{\text{ger}} = 0 \frac{\text{W}}{\text{K}}$; ii) $\dot{W} = -575$ kW, $\dot{S}_{\text{ger}} = 477 \frac{\text{W}}{\text{K}}$; iii) $\dot{W} = -375$ kW, $\dot{S}_{\text{ger}} = 1.16 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$]

6.9. Análise isentrópica de dispositivos

Não há dispositivos isentrópicos. Todas as máquinas reais geram entropia. No entanto, muitos processos reais aproximam-se de processos isentrópicos.

A análise isentrópica interessa sobretudo aos dispositivos de potência: turbinas, compressores e bombas. Todos geram entropia, em grau variável, que depende da qualidade dos materiais, da própria construção, do estado das peças rotativas e dos esquemas de manutenção.

Notaremos com o índice “is” as propriedades do dispositivo isentrópico hipotético.

Do exposto, pode-se concluir que uma máquina isentrópica é uma idealização. É uma máquina perfeita, sem qualquer atrito, em que nenhuma forma de energia mais valiosa é convertida, involuntariamente, em energia térmica. Não permite perdas de calor por transferência para a vizinhança, ou seja, é também uma máquina adiabática. Não existindo realmente, a máquina isentrópica serve de termo de comparação para máquinas reais, permitindo definir o rendimento isentrópico, η_{is} . Nos dispositivos que retiram energia (potência) do fluido circulante ($\dot{W} < 0$ W), como é o caso das turbinas, pretende-se que retirem o máximo possível pelo que a máquina ideal apresenta o máximo valor (em módulo). Como se pretendem valores de η_{is} entre 0 % e 100 % (ou, então, entre 0 e 1), é usada a equação 6.28. Nos dispositivos inversos (*e.g.*, compressores e bombas), que fornecem energia ao fluido ($\dot{W} > 0$ W), pretende-se que gastem o mínimo pelo que a potência real é maior que a isentrópica. Claro que a máquina não pode receber (\dot{W}) menos do que o que fornece ao sistema (\dot{W}_{is}). A equação é agora a 6.29.

$$\eta_{\text{is}} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{\text{is}}} \quad (6.28)$$

$$\eta_{\text{is}} = \frac{\dot{W}_{\text{is}}}{\dot{W}} \quad (6.29)$$

No cálculo de \dot{W} e \dot{W}_{is} usam-se as equações apresentadas no capítulo anterior (equação 5.14 e tabela 5.1). A análise parte das seguintes considerações:

- As pressões de trabalho, p_e e p_s ou p_1 e p_2 , o caudal, a natureza do fluido, e o modo de operação são os mesmos para a máquina real e para a máquina isentrópica;
- Todas as simplificações (e.g., $\Delta\dot{E}_c = \Delta\dot{E}_p \cong 0$ W) efectuadas para a máquina real devem ser repetidas para a máquina isentrópica;
- O dispositivo isentrópico é adiabático. Havendo energia térmica trocada com o exterior, ela só entra no cálculo de \dot{W} , sendo considerada nula no cálculo de \dot{W}_{is} ;
- Na entrada do dispositivo, o estado é fixado (não muda na análise dos dois dispositivos). É igual para ambos os tipos, real e isentrópico: h_1, T_1, p_1, s_1 , etc. são comuns;
- Na saída do dispositivo isentrópico, a entropia, $s_{s,is}$ ou s_{2is} , é igual à entropia de entrada, s_e ou s_1 . É a chamada hipótese isentrópica: se o dispositivo fosse isentrópico, então a entropia não aumentava entre a entrada e a saída. Com água, ou outra substância pura, impõe-se $s_{2is} = s_1$, e calculam-se as restantes propriedades, nomeadamente h_{2is} (para substâncias puras) e T_{2is} (para gases ideais ou reais). Para gases, em vez de impor $s_{2is} = s_1$, resolve-se uma equação que se aplique para o cálculo de Δs , fazendo $\Delta s = 0$ J/(kg K), o que equivale a $s_{2is} = s_1$. Para gases perfeitos podem-se usar as equações da adiabática reversível ($p v^\gamma = k$ e as suas equivalentes) ou as equações para o cálculo de Δs (6.22, 6.23 e 6.24), anulando Δs .

Definindo os estados de entrada e saída, para as duas situações, calcula-se o rendimento isentrópico. Em alternativa, dependendo dos dados do problema, usa-se o rendimento conhecido para calcular outras propriedades.

6.9.1. Análise isentrópica de turbinas e compressores

As turbinas têm eficiências, tipicamente, entre os 60 % e os 80 %. Turbinas de maiores dimensões podem atingir os 90 %. Se for aplicável a equação da potência na sua forma mais simples, então a equação 6.28 fica apenas $\eta_{is} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{is}} = \frac{\dot{m}(h_2-h_1)}{\dot{m}(h_{2is}-h_1)} = \frac{h_2-h_1}{h_{2is}-h_1}$.

Nos diagramas da figura 6.16 vemos a trajectória isentrópica e a trajectória real entre as pressões de operação da turbina a partir da condição inicial comum. Fica claro que na turbina real a entalpia não diminui tanto como devia e que a entropia aumenta em vez de se manter constante.

Os compressores pretendem elevar a pressão do fluido (em fase gasosa) à custa de um trabalho mínimo. As eficiências típicas rondam os 60 %. No entanto, compressores bem

projectados podem ter eficiências até 85 %. Se for aplicável a equação da potência na sua forma mais simples, então a equação 6.29 reduz-se a $\eta_{is} = \frac{\dot{W}_{is}}{\dot{W}} = \frac{\dot{m}(h_{2is}-h_1)}{\dot{m}(h_2-h_1)} = \frac{h_{2is}-h_1}{h_2-h_1}$.

Na figura 6.16 vemos a trajectória isentrópica e a trajectória real entre as pressões de operação do compressor. É evidente a grande subida da temperatura a acompanhar o aumento da pressão, mesmo no processo isentrópico. Este efeito nem sempre é desejável pelo que, muitas vezes, se retira calor para minimizar o efeito, passando a operação a ser isotérmica. Por esta razão, muitas vezes compara-se o compressor real com o isotérmico reversível, para efeitos de cálculo da eficiência, em vez de se recorrer à análise isentrópica.

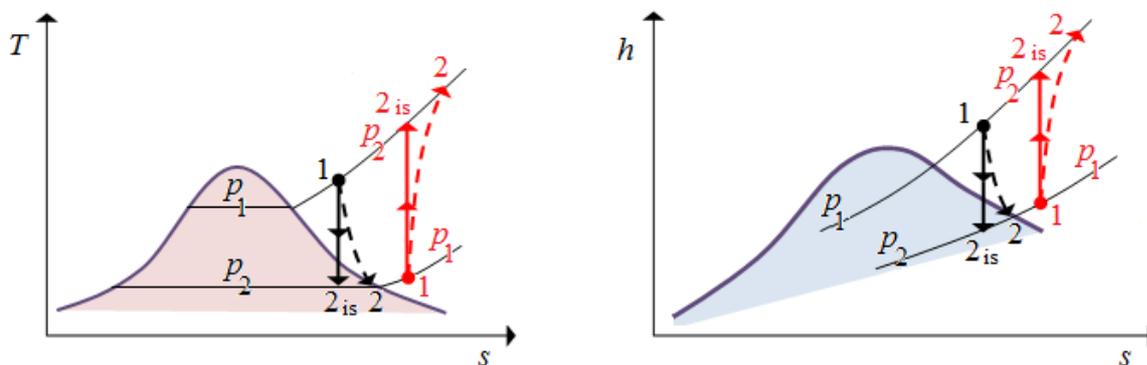


Figura 6.16. Trajectória do processo real (linha descontinua) e isentrópico (linha contínua vertical) da turbina (linhas pretas descendentes) e do compressor (linhas vermelhas ascendentes) em diagramas Ts e hs .

6.9.2. Análise isentrópica de bombas

Funcionando praticamente de forma isotérmica, isocórica (líquido incompressível) e adiabática, o balanço da bomba é bastante simples. Vimos que a energia transferida para o líquido na bomba, de forma reversível, era definida pela equação $\dot{W}_{is} = \dot{m} v(p_2 - p_1)$. Assim, a eficiência isentrópica é calculada com a equação 6.29, sendo $\eta_{is} = \frac{\dot{W}_{is}}{\dot{W}} = \frac{\dot{m} v(p_2 - p_1)}{\dot{W}}$. O volume específico do líquido na bomba, v , pode ser um valor médio entre a entrada e a saída mas é pouco significativa a variação de v , para variações de pressão moderadas, pelo que se pode usar o valor de entrada ou de saída da bomba.

Os rendimentos isentrópicos de bombas situam-se normalmente acima de 75 %.

Exercício resolvido 6.4. Uma turbina a vapor de água tem $T_1 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e $p_1 = 4.0 \text{ MPa}$. A mistura (líquido e vapor) de saída está a $p_2 = 0.1 \text{ MPa}$. O caudal de água é de 0.50 kg/s . Determine a potência real e isentrópica e a geração de entropia, nas situações seguintes: i) A turbina é adiabática e o rendimento isentrópico é igual a 0.95; ii) A turbina é ainda adiabática, mas o rendimento isentrópico é reduzido para 0.80; iii) O módulo da potência calorífica trocada com o exterior é igual a 20 kW e o rendimento isentrópico é 0.80, sendo a temperatura ambiente (da vizinhança) igual a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resolução

Assumindo que as variações de energia cinética e potencial não são importantes na análise da turbina, que há regime permanente e funcionamento em estado estacionário, a equação do balanço de energia reduz-se a $\dot{W} + \dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1)$. Para η_{is} , a equação a usar é $\eta_{is} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{is}}$, que

fica mais simples em i) e ii), por ser \dot{Q} nulo: $\eta_{is} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{is}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2is} - h_1}$.

i) Com $\dot{Q} = 0$ W, por se tratar duma turbina adiabática, e $\eta_{is} = 0.95$, começa-se por definir as propriedades de interesse na entrada. Aqui o vapor está sobreaquecido, como seria de esperar por se tratar duma turbina a vapor, pelo que se recorre às TVS para ler os valores de h_1 e s_1 . Para a temperatura $T_1 = 350$ °C e $p_1 = 4.0$ MPa, encontra-se, na célula respectiva, $h_1 = 3095.1$ kJ/kg e $s_1 = 6.5870$ kJ/(kg K).

Hipótese isentrópica: $s_{2is} = s_1$. Para este valor de entropia no ponto 2, onde $p_2 = 0.1$ MPa, verifica-se nas TLVS que se trata de mistura. Calcula-se, por

isso, o título de vapor: $x_{v2is} = \frac{6.5870 - 1.3027}{7.3598 - 1.3027} = 0.8724$.

Com o título: $h_{2is} = [0.8724 \times 2675.4 + (1 - 0.8724) \times 417.5]$ kJ/kg = 2387.3 kJ/kg.

Já se pode calcular a potência isentrópica:

$$\dot{W}_{is} = \dot{m}(h_{2is} - h_1) = 0.50(2387.3 - 3095.1) \text{ kW} = -353.9 \text{ kW}$$

Usa-se agora a equação do rendimento isentrópico para determinar a potência real:

$$\eta_{is} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{is}} \Leftrightarrow \dot{W} = \eta_{is} \dot{W}_{is} = -0.95 \times 353.9 \text{ kW} = -336.2 \text{ kW}$$

Procede-se agora à determinação da entalpia real na saída da turbina:

$$\dot{W} = \dot{m}(h_2 - h_1) = -336.2 \text{ kW} \Leftrightarrow h_2 = 2422.7 \text{ kJ/kg}$$

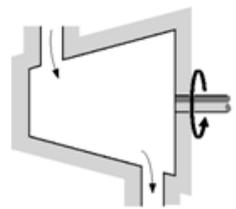
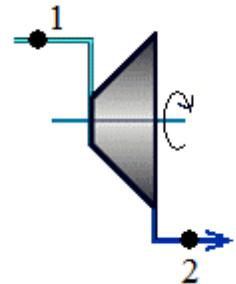
Para este valor de entalpia no ponto 2, a p_2 , verifica-se nas TLVS, de novo, para concluir que se continua a ter mistura de líquido e vapor. Calcula-se, por isso, o título de vapor real, x_{v2} , e com o título calcula-se o valor real de entropia na saída:

$$x_{v2} = \frac{2422.7 - 417.5}{2675.4 - 417.5} = 0.8881$$

$$s_2 = [0.8881 \times 7.3598 + (1 - 0.8881) \times 1.3027] \text{ kJ/kg} = 6.6820 \text{ kJ/(kg K)}$$

Finalmente, calcula-se a geração de entropia:

$$\dot{S}_{ger} = \dot{m} \Delta s = \dot{m}(s_2 - s_1) = 0.50(6.6820 - 6.5870) \text{ kW/K} = 47.5 \text{ W/K}$$



ii) Agora é $\dot{Q} = 0$ W e $\eta_{is} = 0.80$. As propriedades na entrada e na hipótese isentrópica não se alteram. Por isso, também \dot{W}_{is} permanece igual a -353.9 kW. Agora \dot{W} é 80 % de \dot{W}_{is} , ou seja, $\dot{W} = -283.1$ kW. Com este valor, determina-se de novo h_2 . Obtém-se $h_2 = 2528.9$ kJ/kg, que continua a ser mistura, pelo que se repete o cálculo do título. O novo título é 0.9351, o que permite calcular o novo $s_2 = 6.9667$ kJ/(kg K) e, finalmente, a geração de entropia:

$$\dot{S}_{ger} = \dot{m}(s_2 - s_1) = 0.50(6.9667 - 6.5870) \text{ kW/K} = 189.9 \text{ W/K}$$

iii) Agora é $\dot{Q} = -20$ kW e $\eta_{is} = 0.80$. As propriedades na entrada e na hipótese isentrópica não se alteram. Continua a ser $\dot{W}_{is} = -353.9$ kW e $\dot{W} = 0.80 \dot{W}_{is} = -283.1$ kW. Para o cálculo do novo h_2 tem de se usar o valor de \dot{Q} que é negativo porque a temperatura alta do fluido na turbina implica que as trocas de calor sejam da turbina para a vizinhança, que se encontra a uma temperatura muito menor. Com $\dot{W} + \dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1)$, obtém-se, sucessivamente, o valor da entalpia, $h_2 = 2488.9$ kJ/kg, o título, $x_{v2} = 0.9174$, a entropia, $s_2 = 6.8595$ kJ/(kg K) e, por fim, a entropia gerada: $\dot{S}_{ger} = \dot{m} \Delta s - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} = \left[0.50(6.8595 - 6.5870) - \frac{-20}{293} \right] \text{ kW/K} = 204.5 \text{ W/K}$.

Exercício resolvido 6.5 Um compressor adiabático, com $\eta_{is} = 0.60$, comprime ar ideal a 0°C , aumentando a pressão até 0.666 MPa. Sendo o caudal 72 kmol/h e sabendo que a temperatura aumenta 187 K no compressor, calcule a potência real e isentrópica, a pressão na entrada do compressor e a geração de entropia. Considere que o ar tem as seguintes: $c_p = 1.0035$ kJ/(kg K) e $M = 0.029$ kg/mol.

Resolução

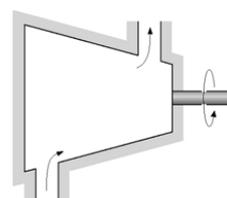
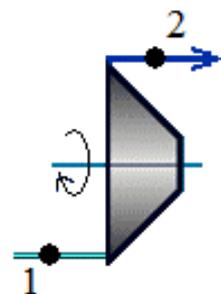
Assumir que as variações de energia cinética e potencial não são importantes na análise do compressor é necessário pois não há qualquer informação sobre diâmetros e cotas, de entrada e saída do dispositivo. O compressor é adiabático e, por isso, $\dot{Q} = 0$ W. Sendo regime permanente e funcionamento em estado estacionário, a equação do balanço de energia reduz-se a $\dot{W} = \dot{m}(h_2 - h_1) = \dot{m} c_p(T_2 - T_1)$.

Para o rendimento isentrópico a equação a usar é a mais simples:

$$\eta_{is} = \frac{\dot{W}_{is}}{\dot{W}} = \frac{h_{2is} - h_1}{h_2 - h_1}$$

Embora seja indiferente usar base mássica ou material, como c_p é dado em base mássica, usaremos essa.

O valor valor de $\bar{R} = \frac{R}{M}$, é 286.7 J/(kg K). Com este e o c_p dado, calcula-se o coeficiente da adiabática, a partir das relações entre c_p , c_v e \bar{R} . Resulta o valor esperado para o ar: $\gamma = 1.40$.



Segue-se a conversão do caudal material a mássico:

$$\dot{m} = \dot{n} M = 72 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times 0.029 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 0.58 \text{ kg/s}$$

Com a equação do balanço, sabendo que ΔT é igual a 187 K, calcula-se a potência real:

$$\dot{W} = \dot{m}(h_2 - h_1) = \dot{m} c_p(T_2 - T_1) = 0.58 \times 1.0035 \times 187 \text{ kW} = 108.8 \text{ kW}$$

Usando a equação do rendimento isentrópico, determina-se a potência isentrópica:

$$\eta_{\text{is}} = \frac{\dot{W}_{\text{is}}}{\dot{W}} \Leftrightarrow \dot{W}_{\text{is}} = \eta_{\text{is}} \dot{W} = 0.60 \times 108.8 \text{ kW} = 65.28 \text{ kW}$$

Com a equação do balanço de energia, nas condições isentrópicas, calcula-se ΔT_{is} :

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{is}} &= \dot{m}(h_{2\text{is}} - h_1) = \dot{m} c_p(T_{2\text{is}} - T_1) = 65.28 \text{ kW} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 65.28 &= 0.58 \times 1.0035 \times \frac{\Delta T_{\text{is}}}{\text{K}} \Leftrightarrow \frac{\Delta T_{\text{is}}}{\text{K}} = 112 \Leftrightarrow \Delta T_{\text{is}} = 112 \text{ K} \end{aligned}$$

Como é dado $T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$, então $T_{2\text{is}} = (273 + 112) \text{ K} = 385 \text{ K}$.

O valor de $T_{2\text{is}}$ resulta numa passagem isentrópica no compressor. Usando uma das equações para o cálculo de Δs de gás ideal (e.g., equação 6.23) e igualando-a a zero, calcula-se o único valor em falta que é a pressão de entrada, p_1 . Em alternativa pode-se resolver a equação $p v^\gamma = k$, que é equivalente a $\frac{T_{2\text{is}}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$:

$$\frac{T_{2\text{is}}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Leftrightarrow \frac{385}{273} = \left(\frac{0.666 \text{ MPa}}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Leftrightarrow p_1 = 0.200 \text{ MPa}$$

Em alternativa a esta, mas com o mesmo resultado:

$$\begin{aligned} \Delta s &= c_p \ln \frac{T_{2\text{is}}}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} = 0 \text{ J/(kg K)} \Leftrightarrow 1.0035 \ln \frac{385}{273} = 0.2867 \ln \frac{0.666 \text{ MPa}}{p_1} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow p_1 &= 0.200 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Utiliza-se agora a equação anterior para o cálculo da geração de entropia, mas agora com T_2 real. Como é dado $T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$, e sabemos que a temperatura aumenta 187 K, então, determina-se T_2 , Δs e \dot{S}_{ger} : $T_2 = (273 + 187) \text{ K} = 460 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} \Delta s &= c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(1.0035 \ln \frac{460}{273} - 0.2867 \ln \frac{0.666}{0.200}\right) \text{ kJ/(kg K)} = \\ &= 0.1787 \text{ kJ/(kg K)} \end{aligned}$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \dot{m} \Delta s = (0.58 \times 0.1787) \text{ kW/K} = 0.1036 \text{ W/K}$$

6.10. A terceira lei

À medida que a temperatura duma substância pura é reduzida, o intervalo de valores de energia que os átomos e moléculas que constituem o sistema podem tomar torna-se sucessivamente menor. No limite, quando o sistema se aproxima do zero absoluto, a energia de todas as partículas torna-se reduzida e, de facto, também se aproxima de zero. Nesse limite, o nosso conhecimento sobre o sistema também se torna completo (o sistema está ordenado) e a nossa incerteza sobre o estado do sistema (medida pela entropia) torna-se zero. Esta observação, formulada por Nernst, está expressa na 3.^a Lei da Termodinâmica: “A entropia de cada substância pura em equilíbrio termodinâmico tende para zero, à medida que a temperatura tende para o zero absoluto”. Matematicamente: $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0 \text{ J/K}$.

Para obter os valores-padrão de entropia no estado de referência (25 °C e 100 kPa, ou outro), bastará integrar desde o zero absoluto até aos valores de referência. Obtêm-se assim os valores de entropia absoluta, referidas a um estado de referência comum. Isto é importante quando se pretendem analisar reacções químicas e problemas de combustão. Na prática, não há nenhuma substância em estado tão perfeitamente cristalino para que se possa considerar a sua entropia igual a zero. Dizemos que as substâncias têm, portanto, uma *desordem residual* à qual se associa um valor residual positivo de entropia.

7. CICLOS TERMODINÂMICOS

Os pilares da 1.^a e 2.^a leis da Termodinâmica estão relacionados com os estudos de ciclos. Os ciclos são importantes em várias aplicações de engenharia, nomeadamente na geração de potência, como é o caso da propulsão de veículos e centrais geradoras, e em refrigeração.

7.1. Ciclos de potência

7.1.1. Ciclos com transferência de calor externo

As máquinas que transformam energia térmica em trabalho chamam-se máquinas térmicas, motores térmicos ou motores de calor. São dispositivos que operam segundo ciclos termodinâmicos, realizando trabalho à custa da transferência de energia térmica de um corpo a T elevada, T_q , para outro a T baixa, T_f . Veremos adiante em mais pormenor o ciclo de Carnot. Aqui daremos apenas exemplos de outros ciclos, sem nos debruçarmos demasiado sobre eles.

Ciclos de Stirling e Ericsson. São dois ciclos semelhantes, com dispositivos mecânicos diferentes. O fluido de trabalho é uma substância compressível (eventualmente aproximável a gás ideal, como no caso de se tratar de ar) que é submetida aos seguintes processos, em ciclo: adição isotérmica de energia, Q_q (1→2); redução isocórica (isométrica) de pressão (2→3); rejeição isotérmica de energia, Q_f (3→4); aumento isocórico (isométrico) de pressão (4→1).

Ciclo de Brayton ou ciclo de Joule. O fluido de trabalho é uma substância compressível (*e.g.*, ar) que é submetida à seguinte sequência: adição isobárica de energia, Q_q (1→2); expansão isentrópica (2→3); rejeição isobárica de energia, Q_f (3→4); compressão isentrópica (4→1).

Ciclo de Rankine. É o ciclo comum de geração de potência nas centrais de vapor de água. Utiliza frequentemente água, mas pode usar outras substâncias puras, aproveitando as suas características de mudança de fase. A sequência num ciclo simples idealizado é:

- 1 → 2 – Aquecimento isobárico de líquido até à saturação, numa caldeira;
- 2 → 3 – Adição de calor para vaporizar todo o líquido, isobárica e isotermicamente, até vapor saturado, ainda na caldeira;
- 3 → 4 – Expansão isentrópica para produção de trabalho, numa turbina;
- 4 → 5 – Condensação isotérmica e isobárica do vapor, até $x_{v5} = 0$, num permutador;
- 5 → 1 – Compressão isocórica do líquido até à pressão inicial, numa bomba (5→1).

7.1.2. Ciclos de combustão interna

Como o próprio nome sugere, agora o calor resulta da combustão duma substância, facto que ocorre dentro do próprio sistema, em vez de haver calor fornecido por uma fonte a alta temperatura. São exemplos destes ciclos o ciclo de *Brayton* de combustão interna, o ciclo de *Otto* e o ciclo *diesel*.

7.1.3. Eficiência em ciclos de potência

Vimos na apresentação do 6.º corolário e do 7.º corolário da 2.ª lei, nas equações 6.3 e 6.4, a definição de eficiência duma máquina térmica: $\eta_{MT} = -\frac{w}{Q_q} = \frac{w'}{Q_q}$ e $\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q}$. Esta última expressão representa a eficiência máxima (máquina reversível) para qualquer dispositivo que opere entre T_q e T_f , independentemente do tipo de máquina.

7.2. Ciclos de refrigeração

Este grupo de ciclos representa o inverso dos ciclos de potência com fornecimento de calor externo (a partir duma fonte quente). De facto, em refrigeração pretende-se sempre receber calor duma região de temperatura mais baixa e enviá-lo para uma zona com temperatura mais elevada (de dentro dum frigorífico para fora; de dentro duma sala para o exterior a uma temperatura muito mais elevada). Claro que a 2.ª lei garante que esta ocorrência é impossível apenas por contacto entre a fonte de calor e o receptor do mesmo. É necessária a intervenção dum terceiro protagonista: um fornecedor de trabalho para promover a transferência (figura 7.1).

Os sistemas de ar condicionado e as bombas de calor (ver figura 4.7), são exemplos de sistemas que usam ciclos de compressão de vapor (figura 7.2), para transferirem energia térmica (Q_f) de reservatórios a baixa temperatura, T_f , para reservatórios a alta temperatura, T_q . Na zona do evaporador o efeito na vizinhança é de arrefecimento, porque é removido calor. Na região do condensador ocorre o efeito contrário, pois aí liberta-se calor latente de vaporização. Estes dispositivos são projectados para aproveitar um dos efeitos ou ambos.

Para os ciclos de refrigeração e bombas de calor, é usado como indicador de eficiência o conceito de coeficiente de desempenho, cuja sigla mais conhecida é *COP* (do inglês, *coefficient*

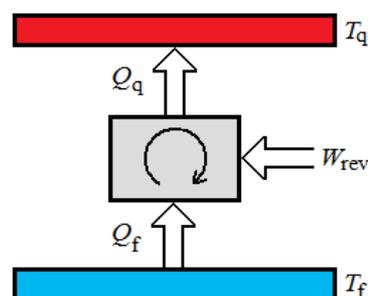


Figura 7.1. Calor duma fonte fria, a T_f , é transferido para uma fonte quente, a T_q , à custa de trabalho externo.

of performance). O COP é definido como a razão entre o efeito de aquecimento (Q_q) ou arrefecimento (Q_f) conseguido e a energia externa necessária para o sistema funcionar (maioritariamente é o trabalho para a compressão, W , mas não só). Se os índices MF e BC significarem máquina frigorífica (efeito de arrefecimento) e bomba de calor (efeito de aquecimento), então as equações 7.1 e 7.2 definem os respectivos $COPs$. É evidente que quanto maior for o valor do COP , mais eficiente é o sistema. Para sistemas reversíveis, a eficiência é máxima, representando os limites superiores de qualquer máquina real.

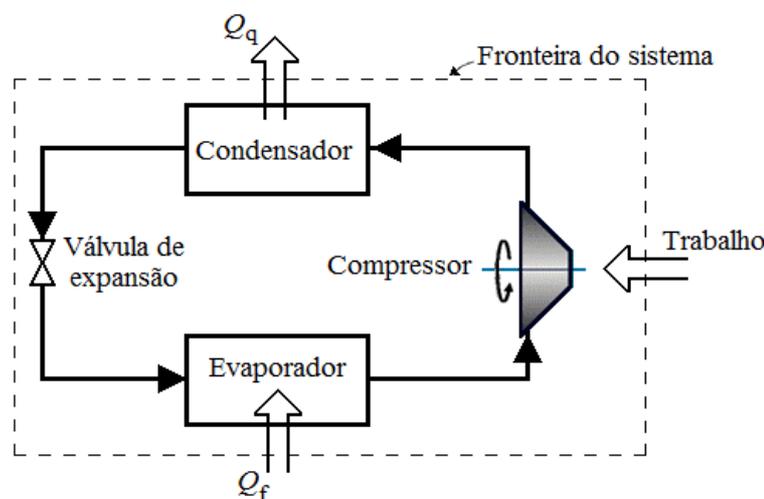


Figura 7.2. Esquema do ciclo de compressão de vapor.

$$COP_{MF} = \frac{Q_f}{W} \quad (7.1)$$

$$COP_{BC} = -\frac{Q_q}{W} = \frac{|Q_q|}{W} \quad (7.2)$$

As equações aplicáveis para os sistemas reversíveis são as 7.3 e 7.4. Os $COPs$ são valores positivos que podem ir até várias unidades e mesmo dezenas. Analisando as equações dos $COPs$, é fácil de perceber, que $COP_{BC} - COP_{MF} = 1$.

$$COP_{MF}^{rev} = \left(\frac{Q_f}{W}\right)_{rev} = \frac{Q_f}{|Q_q| - Q_f} = \frac{Q_f}{-Q_q - Q_f} = \frac{1}{\frac{T_q}{T_f} - 1} \quad (7.3)$$

$$COP_{BC}^{rev} = \left(\frac{|Q_q|}{W}\right)_{rev} = \frac{|Q_q|}{|Q_q| - Q_f} = \frac{-Q_q}{-Q_q - Q_f} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_q}} \quad (7.4)$$

Quando se representam ciclos reversíveis, os dispositivos equivalentes aos da figura 7.1 são aproximações apenas, que se assumem como sendo reversíveis. Para a compressão usa-se o compressor ou a bomba, para a expansão a turbina, para o fornecimento de calor pode ser uma caldeira e, para a rejeição de calor, um condensador.

7.3. O ciclo de Carnot

O Ciclo de Carnot é, genericamente, um ciclo reversível (ideal), constituído por quatro processos, dois isotérmicos e dois adiabáticos (isentrópicos), alternadamente:

1 → 2 – Adição isotérmica de calor à temperatura T_q ;

2 → 3 – Expansão adiabática entre T_q e T_f ;

3 → 4 – Extracção isotérmica de calor à temperatura T_f ;

4 → 1 – Compressão adiabática entre T_f e T_q .

É possível realizar o ciclo de Carnot no sentido directo (motor de Carnot) ou no sentido inverso (máquina frigorífica de Carnot), apenas trocando adição com extracção, se mantivermos o início do ciclo pela adição de calor (figura 7.3):

1 → 2 – Adição isotérmica de calor à temperatura T_f ;

2 → 3 – Compressão adiabática entre T_f e T_q ;

3 → 4 – Extracção isotérmica de calor à temperatura T_q ;

4 → 1 – Expansão adiabática entre T_q e T_f .

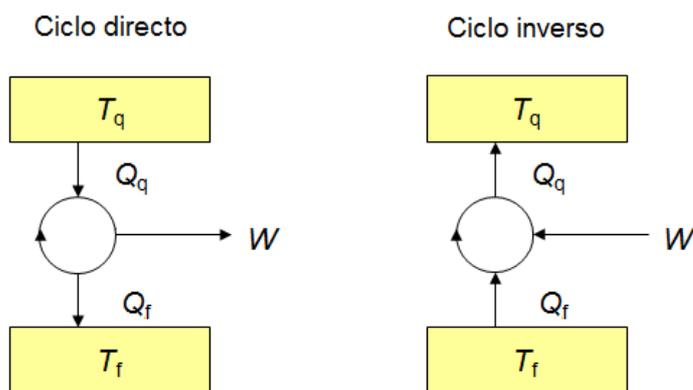


Figura 7.3. Motor de Carnot (à esquerda) e máquina frigorífica de Carnot (à direita).

7.3.1. Eficiência da máquina térmica, MT, de Carnot

A uma MT de Carnot, aplicam-se os seguintes teoremas:

- i) As MT reversíveis, que operem entre as mesmas T_q e T_f , têm a mesma eficiência.
- ii) A eficiência das MT reversíveis, entre quaisquer T_q e T_f , é sempre máxima.
- iii) Para a mesma T_q , quanto mais baixa for T_f , maior é a eficiência (e W') da MT.

Por aplicação da 1.^a lei a um processo cíclico: $\Delta E = \oint dE = 0 \text{ J} = Q + W \Leftrightarrow Q = -W$. Daqui resulta que a soma dos trabalhos iguala o simétrico da soma dos calores do ciclo. Por isso pode-se escrever: $Q_q + Q_f = -W = W'$.

A MT de Carnot é, por definição, uma máquina reversível e, por isso, a eficiência é determinada por: $\eta_{\text{MT}} = -\frac{W}{Q_q} = \frac{W'}{Q_q} = \frac{Q_q + Q_f}{Q_q} = \frac{Q_q - |Q_f|}{Q_q} = 1 + \frac{Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_q}$. Pela 2.^a lei, para as isotérmicas reversíveis, vimos que $Q_q = Q_{12} = m T_q (s_2 - s_1)$ e $Q_f = Q_{34} = m T_f (s_4 - s_3)$. Os dois Δs são simétricos: $(s_2 - s_1) = -(s_4 - s_3)$. Por isso, substituindo em $1 + \frac{Q_f}{Q_q}$, obtém-se: $\eta_{\text{MT}} = 1 + \frac{Q_f}{Q_q} = 1 + \frac{m T_f (s_4 - s_3)}{m T_q (s_2 - s_1)} = 1 - \frac{T_f (s_4 - s_3)}{T_q (s_2 - s_1)} = 1 - \frac{T_f}{T_q}$. Desta última expressão resulta que aumentar T_q , com T_f constante, ou reduzir T_f , com T_q constante, são formas de aumentar a eficiência do ciclo. Além disso, a eficiência tende para 100 % quando T_f se aproxima do zero absoluto.

7.3.2. Ciclo de Carnot de gás ideal

Os diagramas $p v$ e $T s$ (figura 7.4) são ideais para a análise do ciclo. De facto, a área da figura formada pelos quatro processos, no diagrama $p v$, dá directamente o trabalho útil do ciclo ($W' = -W$). De forma idêntica, a área rectangular do diagrama $T s$ também representa o trabalho útil porque é igual ao calor total do ciclo.

Os processos 1→2 e 3→4 são as isotérmicas, sendo $T_1 = T_2 = T_q$ e também $T_3 = T_4 = T_f$. Os processos 2→3 e 4→1, pela ordem, são a expansão e a compressão isentrópicas. Conhecidos os valores de $s_1 = s_4$ e $s_2 = s_3$, então $\Delta s_{12} = s_2 - s_1$, e T_q , permitem calcular o calor fornecido pela fonte quente: $q_q = T_q \Delta s_{12} = T_q (s_2 - s_1)$. Para o cálculo de q_f fica: $q_f = T_f \Delta s_{34} = T_f (s_4 - s_3)$. Para valores totais de Q e W , é evidente que é necessário multiplicar pela massa do sistema. Para sistemas abertos multiplica-se pelo caudal.

O ciclo da máquina frigorífica de Carnot (na sequência inversa, partindo da adição de calor da fonte fria, ponto 4, fica: 4→3→2→1→4) tem os mesmos diagramas, para os mesmos valores de T e s , podendo W e Q ser calculados da mesma forma, apenas trocando os sinais.

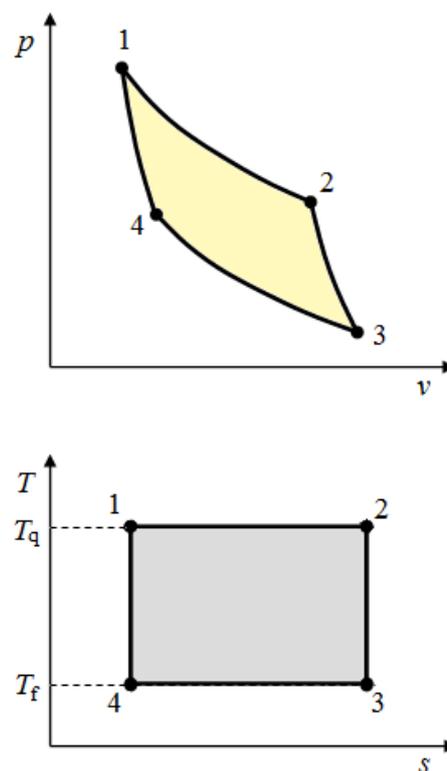


Figura 7.4. Diagramas $p v$ e $T s$ dum ciclo de Carnot (máquina térmica) dum gás ideal.

Para o cálculo das propriedades de estado desconhecidas nos quatro pontos característicos usam-se, evidentemente, as equações aplicáveis a gases ideais, nomeadamente as equações simplificadas dos processos isotérmicos e as relações entre as três variáveis no processo adiabático. Claro que as leis da Termodinâmica também são aplicáveis.

$$\text{Sistema fechado. } W_{12} = -Q_{12} = n R T_q \ln \frac{p_2}{p_1} = m \bar{R} T_q \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$W_{34} = -Q_{34} = n R T_f \ln \frac{p_4}{p_3} = m \bar{R} T_f \ln \frac{p_4}{p_3} = -n R T_f \ln \frac{p_3}{p_4} = -n R T_f \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{De } \frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{T_q}{T_f}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \text{ e } \frac{p_2}{p_3} = \left(\frac{T_q}{T_f}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \text{ (adiabáticas), chega-se a } \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4}$$

$$Q_{23} = Q_{41} = 0 \text{ J} \quad W_{23} = -W_{41} \quad W = -Q = -(Q_{12} + Q_{34})$$

$$W = n R T_q \ln \frac{p_2}{p_1} - n R T_f \ln \frac{p_2}{p_1} = n R (T_q - T_f) \ln \frac{p_2}{p_1} = m \bar{R} (T_q - T_f) \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Sistema aberto. Para obter \dot{W} e \dot{Q} , a partir das propriedades de estado, deve-se substituir os valores de n por \dot{n} ou m por \dot{m} .

7.3.3. Ciclo de Carnot de vapor húmido (substância pura)

Mantém-se a informação anterior sobre o ciclo de Carnot. O facto de se tratar de vapor húmido traz apenas algumas especificidades deste tipo de sistemas. De facto, se o ponto inicial for considerado líquido saturado ($x_v = 0$) e o segundo estado for vapor saturado ($x_v = 1$), então os processos isotérmicos são também isobáricos. O ciclo está esquematizado na figura 7.5 e a representação em diagrama pv e Ts (figura 7.6) ajuda a perceber estas diferenças. Em alternativa ao caso genérico, quando o fluido circulante é vapor húmido, os processos do ciclo são:

1 → 2 – Vaporização isotérmica a T_q ; 2 → 3 – Expansão adiabática entre T_q e T_f ;

3 → 4 – Condensação isotérmica a T_f ; 4 → 1 – Compressão adiabática entre T_f e T_q .

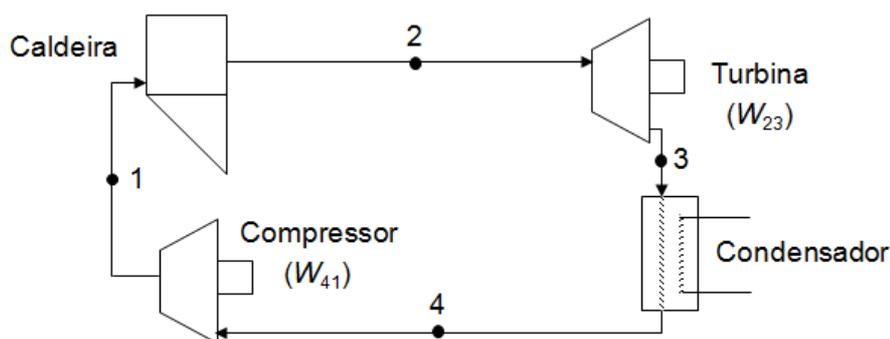


Figura 7.5. Esquema dos dispositivos dum motor de Carnot de vapor húmido (substância pura).

Para a determinação das propriedades nos estados 1, 2, 3 e 4, recorre-se às tabelas termodinâmicas. Claro que se pode definir um ciclo sem os pontos 1 e 2 coincidirem com título nulo e título unitário, mas o processo de cálculo é semelhante.

Analisando os diagramas pv e Ts duma substância pura, ressalta a maior diferença para os diagramas de gás ideal. Ela reside no facto das isotérmicas serem agora, simultaneamente, isobáricas. Devido a esse facto, o calor, aplicando a 1.^a lei, é igual à variação de entalpia (nos processos $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$). O diagrama Ts é rectangular, como acontece com os gases ideais. A área definida pelo ciclo continua a permitir calcular os calores e os trabalhos do ciclo, em ambos os diagramas.

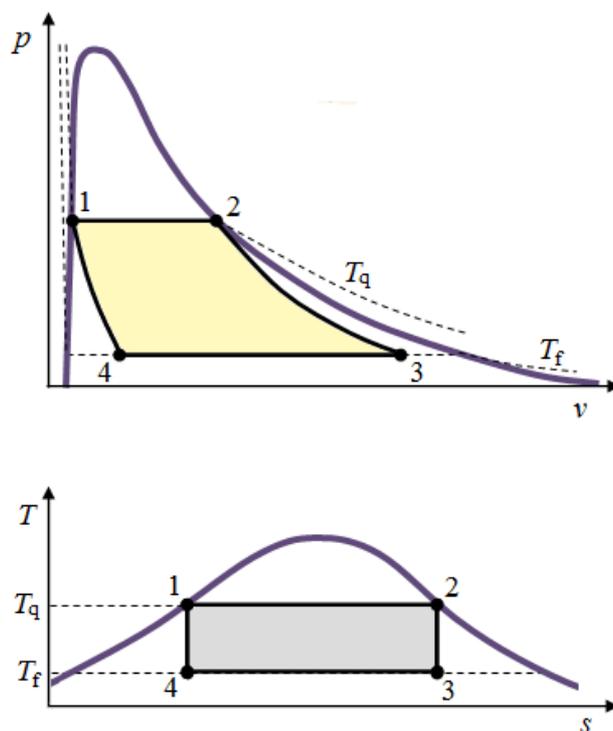


Figura 7.6. Diagramas pv e Ts dum ciclo de Carnot (máquina térmica) duma substância pura (vapor húmido).

Aplicando as equações de balanço a cada um dos componentes do ciclo (em RP e EE):

Caldeira. Isobárica e isotérmica.

$$\dot{Q}_q = \dot{Q}_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) \Leftrightarrow q_q = h_2 - h_1 \qquad \dot{Q}_q = \dot{m} T_q (s_2 - s_1)$$

Condensador. Isobárico e isotérmico.

$$\dot{Q}_f = \dot{Q}_{34} = \dot{m} (h_4 - h_3) \Leftrightarrow q_f = h_4 - h_3 \qquad \dot{Q}_f = \dot{m} T_f (s_4 - s_3)$$

Turbina. Isentrópica.

$$\dot{W}_{23} = \dot{m} (h_3 - h_2) \Leftrightarrow w_{23} = h_3 - h_2$$

Compressor. Isentrópico.

$$\dot{W}_{41} = \dot{m} (h_1 - h_4) \Leftrightarrow w_{41} = h_1 - h_4$$

Uma das variáveis de avaliação duma máquina de Carnot é a razão de trabalhos, R_w , definida como a razão entre o trabalho útil do ciclo, \mathcal{W} , e o módulo do trabalho da expansão adiabática (na turbina), $|W_{23}|$, conforme expresso na equação 7.5.

$$R_w = \frac{-W}{|W_{23}|} = \frac{W'}{|W_{23}|} = \frac{W}{w_{23}} \qquad (7.5)$$

Exercício resolvido 7.1. Ar perfeito ($M = 29$ g/mol e $\gamma = 1.4$) a 1000 kPa, com $v_1 = 0.15$ m³/kg, entra num ciclo de Carnot (máquina térmica de Carnot). Calcule o rendimento do ciclo sabendo que $v_2 = 0.60$ m³/kg e $p_3 = 10$ kPa.

Resolução

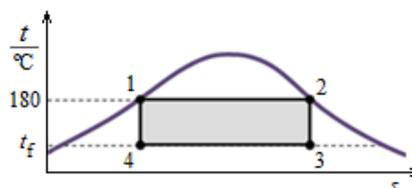
$$T_1 = \frac{p_1 v_1}{\bar{R}} = \frac{1000 \times 10^3 \times 0.15}{8.3145/0.029} \text{ K} = 523 \text{ K} \qquad T_2 = T_1.$$

$$p_2 = \frac{\bar{R} T_2}{v_2} = \frac{8.3145/0.029 \times 523}{0.60} \text{ Pa} = 250 \text{ kPa}$$

$$s_3 = s_2 \Leftrightarrow c_p \ln \frac{T_3}{T_2} = \bar{R} \ln \frac{p_3}{p_2} \Leftrightarrow \frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Leftrightarrow T_3 = 208 \text{ K}$$

$$\eta_{\text{MT}} = 1 - \frac{T_f}{T_q} = 1 - \frac{208}{523} = 0.602.$$

Exemplo 7.1. Para o ciclo de Carnot da figura à direita, com $\dot{m} = 1.0$ kg/s e $\eta = 0.287$, sendo o fluido operante a água (vapor húmido), determine: \dot{Q}_q , \dot{Q}_f , \dot{W} , h_4 , R_w e \dot{S}_{ger} .
($\dot{Q}_q = 2012.5$ kW; $\dot{Q}_f = -1435.0$ kW; $\dot{W} = -578$ kW;
 $h_4 = 674.0$ kJ/kg; $R_w = 0.866$; $\dot{S}_{\text{ger}} = 0$ W/K)



Bibliografia

1. John R. Howell e Richard O. Buckius (1987). **Fundamentals of Engineering Thermodynamics, SI version**. McGraw-Hill, Inc.
2. Octave Levenspiel (2000). **Understanding Engineering Thermo**. OSU Bookstore, Inc.
3. J. M. Smith, H. C. Van Ness e M. M. Abbott (2007). **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7.^a edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A.
4. Edmundo Gomes de Azevedo (1995). **Termodinâmica Aplicada**. Escolar Editora.
5. P. W. Atkins (1999). **Physical Chemistry**. 6th Ed. (reprint), Oxford University Press.
6. Reid, Prauznitz and Sherwood (1977). **The Properties of Gases and Liquids**. 3rd Ed., McGraw-Hill, New York.
7. Apontamentos de Termodinâmica do Professor Doutor Luís Soares.

A N E X O S

Página

Anexo 1. Formulário de Termodinâmica Química ... 127

Anexo 2. Tabela de Conversão de Unidades ... 133

Anexo 3. Exercícios Teórico-Práticos de Termodinâmica Química ... 135

Anexo 4. Propriedades Termodinâmicas da Água ... 148

Tabela A4.1. Líquido e vapor saturados ... 149

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido ... 153

Tabela A4.3. Líquido comprimido ... 159

Anexo 5. Constantes de van der Waals e Virial de Algumas Substâncias ... 161

Tabela A5.1. Constantes de van der Waals ... 161

Tabela A5.2. Constantes de virial de alguns gases ... 161

Anexo 6. Propriedades da Água Líquida e do Ar a 101.3 kPa ... 163

Tabela A6.1. Propriedades da água líquida a 101.3 kPa ... 163

Tabela A6.2. Propriedades do ar a 101.3 kPa ... 164

Anexo 7. Cartas Generalizadas de Factores de Compressibilidade, z ... 165

Cartas A7.1. Carta generalizada de z a baixas pressões ... 165

Cartas A7.2. Carta generalizadas de z a médias pressões ... 166

Cartas A7.3. Carta generalizada de z a altas pressões ... 167

Cartas A7.4. Carta generalizada de z para alguns gases ... 168

Anexo 8. Exame Resolvido de Termodinâmica Química ... 169

Anexo 1

FORMULÁRIO DE TERMODINÂMICA QUÍMICA

Capítulo 1

$$p V = n R T \Leftrightarrow p V_m = R T \quad (1.1)$$

$$p V = m \frac{R}{M} T = m \bar{R} T \Leftrightarrow p v = \bar{R} T \quad (1.2)$$

$$p = \frac{k}{V} \quad \text{ou} \quad p V = k = n R T \quad (1.3)$$

$$V = k_1 \times T \quad (1.4)$$

$$p = k_2 \times T \quad (1.5)$$

$$p = \sum p_i \quad \text{com} \quad p_i = x_i p \quad \text{e} \quad \sum x_i = 1 \quad (1.6)$$

$$V = n k_3 = n \frac{R T}{p} \quad (1.7)$$

$$z = \frac{p V_m}{R T} = \frac{p V}{n R T} = \frac{p v}{\bar{R} T} = \frac{p V}{m \bar{R} T} = \frac{p V M}{m R T} \quad (1.8)$$

$$z = \frac{p V_m}{R T} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (1.9)$$

$$z = \frac{p V_m}{R T} = 1 + B' p + C' p^2 + \dots \quad (1.10)$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n b) = n R T \Leftrightarrow p = \frac{R T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \Leftrightarrow \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R T \quad (1.11)$$

$$V_m^3 - \left(b + \frac{R T}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{a b}{p} = 0 \quad (\text{m}^3/\text{mol}^3) \quad (1.12)$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad (1.13)$$

$$b = \frac{R T_c}{8 p_c} \quad (1.14)$$

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} \right) (V_m - b) = R T \quad (1.15)$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} \quad (1.16)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{p_c} \quad (1.17)$$

Capítulo 2

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

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.2)$$

$$\delta W = -p dV \quad (2.3)$$

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

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} p dv \text{ e } W = m w = -m \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (2.5)$$

$$W_m = - \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} p dV_m \text{ e } W = n W_m = -n \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} p dV_m \quad (2.6)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.7)$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.8)$$

$$k = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.9)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.10)$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - k dp \Leftrightarrow dV = \beta V dT - k V dp \quad (2.11)$$

$$W = k V \int_{p_1}^{p_2} p dp = \frac{1}{2} k V (p_2^2 - p_1^2) = \frac{k m}{2 \rho} (p_2^2 - p_1^2) \quad (2.12)$$

$$W = -\beta p V \int_{T_1}^{T_2} dT = -\beta p V (T_2 - T_1) \quad (2.13)$$

$$C \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{T, \text{processo}} \quad (2.14)$$

$$c \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{T, \text{processo}} \quad (2.15)$$

$$C_m \equiv \left(\frac{\delta Q_m}{dT} \right)_{T, \text{processo}} \quad (2.16)$$

$$C_m = c M \text{ e } c = \frac{C_m}{M} \quad (2.17)$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \gamma \quad (2.18)$$

$$C_p = C_V + m \bar{R} = C_V + n R \quad (2.19)$$

$$c_p = c_v + \bar{R} \quad (2.20)$$

$$C_{mp} = C_{mV} + R \quad (2.21)$$

Capítulo 3

$$E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \text{ e } e_c = \frac{1}{2} \bar{v}^2 \quad (3.1)$$

$$E_p = m g z \text{ e } e_p = g z \quad (3.2)$$

$$\Delta E_c = 0.5 m (\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2) \quad (3.3)$$

$$\Delta E_p = m g (z_2 - z_1) \quad (3.4)$$

$$E = E_c + E_p + U \text{ ou } e = e_c + e_p + u \quad (3.5)$$

$$U_o = E_o = m_o c^2 \quad (3.6)$$

$$dE = \delta Q + \delta W \text{ ou } \Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \quad (3.7)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ ou } \Delta U = Q + W \quad (3.8)$$

$$H = U + p V \text{ ou } h = u + p v \text{ ou } H_m = U_m + p V_m \quad (3.9)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (3.10)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.11)$$

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.12)$$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.13)$$

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.14)$$

$$c_p = a + b T + c T^2 \quad (3.15)$$

$$c_p = a + b T + c T^2 + d T^3 \quad (3.16)$$

$$c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} \quad (3.17)$$

$$c_p = x + w T + y T^{-2} + z T^2 \quad (3.18)$$

$$\Delta U = n \Delta U_m = m \Delta u = Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (3.19)$$

$$\Delta U = Q = C_V \Delta T = n C_{mV} \Delta T = m c_V \Delta T \quad (3.20)$$

$$\Delta U = Q + W = Q - p(V_2 - V_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (3.21)$$

$$\Delta U = Q + W = Q - p(V_2 - V_1) = C_V \Delta T = n C_{mV} \Delta T = m c_V \Delta T \quad (3.22)$$

$$\Delta H = n \Delta H_m = m \Delta h = Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (3.23)$$

$$\Delta H = Q = C_p \Delta T = n C_{mp} \Delta T = m c_p \Delta T \quad (3.24)$$

$$T V^{\gamma-1} = k \Leftrightarrow T v^{\gamma-1} = k_1 \Leftrightarrow T V_m^{\gamma-1} = k_2 \quad (3.25)$$

$$p V^\gamma = k_3 \Leftrightarrow p v^\gamma = k_4 \Leftrightarrow p V_m^\gamma = k_5 \quad (3.26)$$

$$p T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = k_6 \Leftrightarrow T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = k_7 \quad (3.27)$$

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad \text{ou} \quad dU_m = C_{mv} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - p \right] dV_m \quad (3.28)$$

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad \text{ou} \quad dH_m = C_{mp} dT + \left[T \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_p - v_m \right] dp \quad (3.29)$$

Capítulo 4

$$f = 3 - F \quad (4.1)$$

$$f = C + 2 - F \quad (4.2)$$

$$z = z_v x_v + z_1 x_1 = z_v x_v + z_1 (1 - x_v) \Leftrightarrow x_v = \frac{z - z_1}{z_v - z_1} \quad (4.3)$$

Capítulo 5

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \dot{m}_e - \dot{m}_s = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s \quad (5.1)$$

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s \quad (5.2)$$

$$m = \int_{m_{\text{sis}}} dm = \int_{V_{\text{sis}}} \rho dV = \int_{V_{\text{sis}}} \frac{dV}{v} \quad (5.3)$$

$$\dot{m} = \rho \dot{V} = \frac{\dot{V}}{v} = \rho A \bar{v} = \dot{n} M \quad (5.4)$$

$$\rho_1 A_1 \bar{v}_1 = \rho_2 A_2 \bar{v}_2 \quad (5.5)$$

$$A_1 \bar{v}_1 = A_2 \bar{v}_2 \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \dot{E}_e - \dot{E}_s + \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial (\int_{V_{\text{sis}}} \rho e dV)}{\partial t} \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial (\int e dm)}{\partial t} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \dot{E}_e - \dot{E}_s + \dot{W} + \dot{Q} + \dot{W}_{\text{int},e} - \dot{W}_{\text{int},s} \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum_n \dot{m}_e e_e - \sum_m \dot{m}_s e_s + \dot{W} + \dot{Q} + \sum_n p_e v_e \dot{m}_e - \sum_m p_s v_s \dot{m}_s \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum \dot{m}_e \left(u_e + \frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + g z_e \right) + \sum p_e v_e \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \left(u_s + \frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + g z_s \right) - \sum p_s v_s \dot{m}_s + \dot{W} + \dot{Q} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + g z_e \right) - \sum \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + g z_s \right) + \dot{W} + \dot{Q} \quad (5.13)$$

$$\dot{W} + \dot{Q} = (\Sigma \dot{m}_s h_s - \Sigma \dot{m}_e h_e) + \frac{1}{2} (\Sigma \dot{m}_s \bar{v}_s^2 - \Sigma \dot{m}_e \bar{v}_e^2) + g(\Sigma \dot{m}_s z_s - \Sigma \dot{m}_e z_e) + \frac{\partial E}{\partial t} \quad (5.14)$$

$$\dot{W} + \dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p \quad (5.15)$$

$$\dot{W} + \dot{Q} = \dot{m} \left(\frac{p_s - p_e}{\rho} \right) + 0.5 \dot{m} (\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2) + \dot{m} g (z_s - z_e) \quad (5.16)$$

$$\dot{W}_{\text{rev}} = \dot{m} v (p_s - p_e) \quad (5.17)$$

$$\left(\frac{p_s - p_e}{\rho} \right) + 0.5 (\bar{v}_s^2 - \bar{v}_e^2) + g (z_s - z_e) = 0 \text{ m}^2/\text{s}^2 = 0 \text{ J/kg} \quad (5.18)$$

Capítulo 6

$$\frac{Q_q}{Q_f} = -\frac{T_q}{T_f} \Leftrightarrow \frac{Q_q}{|Q_f|} = \frac{T_q}{T_f} \Leftrightarrow \frac{|Q_q|}{|Q_f|} = \frac{T_q}{T_f} \quad (6.1)$$

$$dS \equiv \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \quad (6.2)$$

$$\eta_{\text{MT}} = -\frac{W}{Q_q} = \frac{W'}{Q_q} \quad (6.3)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad (6.4)$$

$$\Delta S_{\text{fusão}} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{fusão}}}{T_{\text{fusão}}} \quad (6.5)$$

$$G \equiv H - T S \quad (6.6)$$

$$A \equiv U - T S \quad (6.7)$$

$$G \equiv A + p V \quad (6.8)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{sat}} = \frac{H_v - H_l}{T_{\text{sat}}(V_v - V_l)} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{sat}}(V_v - V_l)} \quad (6.9)$$

$$(p_2 - p_1)_{\text{sat}} = \int_{T_{\text{sat}1}}^{T_{\text{sat}2}} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T(V_v - V_l)} dT \quad (6.10)$$

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T} + A \Rightarrow \ln \frac{p}{[p]} = A - \frac{B}{273.15 + \frac{t}{^{\circ}\text{C}}} \quad (6.11)$$

$$\ln \frac{p}{[p]} = A - \frac{B}{C + \frac{t}{[t]}} \quad (6.12)$$

$$S_{\text{ger}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0 \text{ J/K} \quad (6.13)$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mV} \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dV_m \quad (6.14)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mP} \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (6.15)$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \bar{R} \frac{dv}{v} \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mV} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m} \quad (6.16)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \bar{R} \frac{dp}{p} \quad \text{ou} \quad dS_m = C_{mp} \frac{dT}{T} + R \frac{dp}{p} \quad (6.17)$$

$$du = T ds - p dv \Leftrightarrow dU_m = T dS_m - p dV_m \Leftrightarrow dU = T dS - p dV \quad (6.18)$$

$$dh = T ds + v dp \Leftrightarrow dH_m = T dS_m - p dV_m \Leftrightarrow dH = T dS - p dV \quad (6.19)$$

$$\Delta S = m \Delta s = m \left(\int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + \bar{R} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad \text{ou} \quad n \Delta S_m = n \left(\int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \right) \quad (6.20)$$

$$\Delta S = m \Delta s = m \left(\int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad \text{ou} \quad n \Delta S_m = n \left(\int_{T_1}^{T_2} C_{mP} \frac{dT}{T} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (6.21)$$

$$\Delta S = m \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \bar{R} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = n \left(C_{mV} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \right) \quad (6.22)$$

$$\Delta S = m \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = n \left(C_{mP} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (6.23)$$

$$\Delta S = m \left(c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = n \left(C_{mV} \ln \frac{p_2}{p_1} + C_{mP} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) \quad (6.24)$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \left(\sum_e \dot{m}_e s_e + \int_S \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt} \right) + \dot{S}_{\text{ac}} \geq 0 \text{ W/K} \quad (6.25)$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_{S_i} \frac{\dot{Q}_i}{T_{\text{viz},i}} = \sum_i \dot{m}_i (s_s - s_e)_i - \sum_{S_i} \frac{\dot{Q}_i}{T_{\text{viz},i}} \quad (6.26)$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \dot{m}(s_s - s_e) - \frac{\dot{Q}}{T_{\text{viz}}} \quad (6.27)$$

$$\eta_{\text{is}} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{\text{is}}} \quad (6.28)$$

$$\eta_{\text{is}} = \frac{\dot{W}_{\text{is}}}{\dot{W}} \quad (6.29)$$

Capítulo 7

$$COP_{\text{MF}} = \frac{Q_f}{W} \quad (7.1)$$

$$COP_{\text{BC}} = -\frac{Q_q}{W} = \frac{|Q_q|}{W} \quad (7.2)$$

$$COP_{\text{MF}}^{\text{rev}} = \left(\frac{Q_f}{W} \right)_{\text{rev}} = \frac{Q_f}{|Q_q| - Q_f} = \frac{Q_f}{-Q_q - Q_f} = \frac{1}{\frac{T_q}{T_f} - 1} \quad (7.3)$$

$$COP_{\text{BC}}^{\text{rev}} = \left(\frac{|Q_q|}{W} \right)_{\text{rev}} = \frac{|Q_q|}{|Q_q| - Q_f} = \frac{-Q_q}{-Q_q - Q_f} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_q}} \quad (7.4)$$

$$RT = \frac{-W}{|W_{23}|} = \frac{W'}{|W_{23}|} = \frac{W}{W_{23}} \quad (7.5)$$

Anexo 2

TABELA DE CONVERSÃO DE UNIDADES

COMPRIMENTO	1 m = 3.281 ft = 39.37 in = 6.214E-4 mi = 1E6 μm = 1E9 nm = 1E12 pm 1 ft = 0.3048 m = 12 in = 0.333 yd 1 mi = 1609 m 1 nmi = 1852 m 1 in = 2.540 cm 1 Å = 1E-10 m = 0.1 nm 1 ua = 1.495 98E11 m
ÁRREA	1 m ² = 10.76 ft ² 1 ha = 1 hm ² = 1E4 m ² 1 ft ² = 0.0929 m ²
VOLUME	1 m ³ = 35.31 ft ³ = 6.102E4 in ³ = 1000 L = 1E6 mL = 264.2 USgal = 220.0 UKgal 1 ft ³ = 0.028 32 m ³ 1 USgal = 3.785 dm ³ 1 UKgal = 4.546 dm ³
MASSA	1 kg = 1000 g = 2.205 lb 1 lb = 0.4536 kg = 453.6 g 1 t = 1 Mg = 1E3 kg 1 u = 1 Da = 1.6605E-27 kg
VELOCIDADE	1 m/s = 3.6 km/h = 2.237 mi/h = 1.944 nmi/h = 1.944 kn 1 kn (nó) = 1 nmi/h = 1.852 km/h = 0.5144 m/s (kn = nó = milha náutica por hora)
MASSA VOLÚMICA	1 kg/m ³ = 1E-3 g/cm ³ = 62.43E-3 lb/ft ³ 1 lb/ft ³ = 16.02 kg/m ³ 1 g/cm ³ = 1000 kg/m ³ = 62.43 lb/ft ³
QUANTIDADE DE MATÉRIA	1 mol = 2.205E-3 lbmol 1 kmol = 2.205 lbmol 1 lbmol = 453.6 mol
FORÇA	1 N = 1E5 dyn = 0.2248 lb _f = 0.1020 kg _f 1 lb _f = 4.448 N 1 kg _f = 9.807 N = 2.205 lb _f
PRESSÃO (mmHg a 0 °C)	1 Pa = 1 N/m ² = 208.9E-4 lb _f /ft ² = 9.869E-6 atm = 1.450E-4 psi = = 1.020E-5 kg _f /cm ² = 1E-5 bar = 7.501E-3 mmHg = 0.1020 kg _f /m ² 1 bar = 1E5 Pa = 0.9869 atm 1 psi = 1 lb _f /in ² = 144 lb _f /ft ² = 6895 Pa 1 atm = 1.013E5 Pa = 760 mmHg = 2116 lb _f /ft ² = 14.70 psi = 1.033 kg _f /cm ² 1 lb _f /ft ² = 47.88 Pa 1 mmHg = 1 Torr = 133.3 Pa
ENERGIA Btu e cal – Unidades Termoquímicas Btu* e cal* – Valores da Tabela Internacional de Vapor	1 J = 1E7 erg = 0.7376 ft lb _f = 0.2390 cal = 9.478E-4 Btu* = 2.778E-7 kWh 1 cal = 4.184 J = 3.968E-3 Btu = 3.966E-3 Btu* = 0.9993 cal* = 3.086 ft lb _f 1 cal* = 4.187 J = 3.968E-3 Btu* = 3.971E-3 Btu = 1.001 cal 1 Btu = 1054 J = 0.9993 Btu* = 252.0 cal = 251.8 cal* 1 Btu* = 1055 J = 1.001 Btu = 252.0 cal* = 252.2 cal 1 kWh = 3.6E6 J 1 ft lb _f = 1.286E-3 Btu = 1.356 J 1 eV = 1.602E-19 J
ENERGIA ESPECÍFICA	1 J/kg = 0.4299E-3 Btu/lb = 0.2390 cal/kg = 0.3346 ft lb _f /lb 1 Btu*/lb = 2.326 kJ/kg = 0.5559 kcal/kg = 778.2 ft lb _f /lb
ENERGIA MOLAR	1 J/mol = 0.001 kJ/mol = 0.2390 cal/mol = 0.4299 Btu*/lbmol 1 kcal/mol = 4184 J/mol = 1799 Btu*/lbmol 1 Btu*/lbmol = 0.5559E-3 kcal/mol = 2.326 J/mol
POTÊNCIA (hp – unidade UK)	1 W = 0.7376 ft lb _f /s = 1.341E-3 hp = 3.412 Btu*/h = 0.8598 kcal*/h 1 Btu*/s = 1055 W = 778.2 ft lb _f /s = 1.415 hp Btu*/h = 0.2931 W 1 hp = 550.0 ft lb _f /s = 2544 Btu*/h = 745.7 W 1 kcal/h = 1.162 W
FLUXO DE ENERGIA	1 W/m ² = 0.3170 Btu*/(h ft ²) 1 Btu*/(h ft ²) = 3.155 W/m ²
TEMPERATURA	1 K (ΔT) = 1 °C = 1.8 °R = 1.8 °F t/°C = (5/9) (t/°F - 32) T/K = t/°C + 273.15 = (5/9) (t/°F + 459.67) = (5/9) T/°R T/°R = 1.8 T/K = t/°F + 459.67 = 1.8 (t/°C + 273.15) t/°F = 1.8 t/°C + 32
CONDUTIVIDADE TÉRMICA	1 W/(m K) = 0.8598 kcal*/(m h K) = 0.5778 Btu*/(ft h °F) = 4.018 lb ft/(s ³ °F) 1 Btu*/(ft h °F) = 1.731 W/(m K) 1 lb _f /(s °F) = 1.914E-2 cal/(s cm K) = 4.626 Btu*/(ft h °F) = 8.007 W/(m K)
COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	1 W/(m ² K) = 0.8598 kcal*/(m ² h K) = 0.1761 Btu*/(ft ² h °F) 1 kcal*/(m ² h K) = 1.163 W/(m ² K) = 0.2048 Btu*/(ft ² h °F) 1 Btu*/(ft ² h °F) = 5.678 W/(m ² K)
CAPACIDADE TÉRMICA E ENTROPIA ESPECÍFICAS	1 J/(kg K) = 0.2388E-3 Btu*/(lb °R) = 0.2388 cal*/(kg K) 1 kcal*/(kg K) = 1 Btu*/(lb °R) = 4.187 kJ/(kg K) 1 cal*/(g °C) = 1 Btu*/(lb °F) 1 cal*/(g K) = 1 Btu*/(lb °R)

Anexo 3

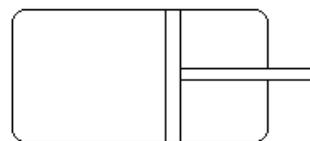
EXERCÍCIOS TEÓRICO-PRÁTICOS DE TERMODINÂMICA QUÍMICA

1. DIMENSÕES, UNIDADES E EQUAÇÃO DOS GASES IDEAIS

- 1.1 Verifique se o produto pV (p = pressão, V = volume) tem as dimensões de uma energia.
- 1.2 Para um dado sistema, o coeficiente de transferência de calor, h , obtido experimentalmente, foi de $h = 396 \text{ Btu}/(\text{ft}^2 \text{ }^\circ\text{F h})$. Calcule
- o valor desse coeficiente, sendo a unidade $\text{kcal}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C h})$;
 - o mesmo valor com unidade SI.
- R: a) $1934 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C h})$; b) $2.25 \text{ kW}/(\text{m}^2 \text{ K})$
- 1.3 Determine a temperatura à qual corresponde o mesmo valor numérico tanto em escala Fahrenheit como Celsius.
- 1.4 Calcule a massa molar dum gás ideal, para o qual uma amostra de 23.8 mL tem a massa de 0.057 g, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 683 mmHg.
- R: $M = 65 \text{ g/mol}$
- 1.5 Prove que o volume de 1 mol dum gás ideal, em condições PTN, é aproximadamente 22.4 L.
- 1.6 Calcule a massa volúmica e o volume específico do azoto, considerado como gás ideal, em condições PTN ($T = 273 \text{ K}$; $p = 101.3 \text{ kPa}$). A massa molar do azoto (M) é 28.016 kg/kmol.
- R: $v = 0.80 \text{ L/g}$; $\rho = 1.25 \text{ g/L}$
- 1.7 Converta no valor com unidade SI a pressão de 28.2 in Hg.
- R: $p = 95 \text{ kPa}$
- 1.8 Calcule a energia cinética, expressa com a unidade Btu, dum carro com 4 000 lb_m, deslocando-se a 60 mi/h.
- R: $E_c = 618 \text{ Btu}$
- 1.9 O coeficiente de transferência de calor, dum tubo para o ar ambiente, pode ser calculado com a seguinte expressão: $h = 0.026 \frac{G^{0.6}}{D^{0.4}}$, sendo $\text{Btu}/(\text{ft}^2 \text{ }^\circ\text{F h})$ a unidade de h , $\text{lb}_m/(\text{ft}^2 \text{ h})$ a de G , e ft a unidade de D , que é um diâmetro. De forma mais simples e mais clara pode-se escrever: $\frac{h}{\text{Btu}/(\text{ft}^2 \text{ }^\circ\text{F h})} = 0.026 \frac{\left(\frac{G}{\text{lb}_m/(\text{ft}^2 \text{ h})}\right)^{0.6}}{\left(\frac{D}{\text{ft}}\right)^{0.4}}$
- Se h for expresso com a unidade $\text{cal}/(\text{cm}^2 \text{ }^\circ\text{C min})$, mantendo as restantes, qual o valor da constante a usar?
 - Se, além do pretendido na alínea anterior, se considerar que G e D devem vir expressos com as unidades $\text{g}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ e cm , respectivamente, determine a nova constante.
- R: a) 2.1×10^{-4} ; b) 1.5×10^{-2}
- 1.10 O caudal de um óleo numa refinaria é de $50 \times 10^3 \text{ USgal/d}$. Sendo a densidade (massa volúmica) relativa do óleo igual a 0.8927, calcule o caudal expresso com a unidade lb_m/s .
- R: $\dot{m} = 4.3 \text{ lb}_m/\text{s}$
- 1.11 Calcule a massa de árgon, contida num recipiente com 11.6 L, à pressão de 735 mmHg e a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.
- R: $m = 0.015 \text{ kg}$
- 1.12 Determine a pressão exercida por 30 g de H_2 , contido num recipiente de 1.0 m^3 , sendo a temperatura $18 \text{ }^\circ\text{C}$.
- R: $p = 36 \text{ kPa}$
- 1.13 Determine a densidade relativa do amoníaco gasoso a $268 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1.49 bar.
- R: $d = 0.588$

2. TRABALHO

2.1 0.050 m³ de um fluido, a 10 bar, estão contidos num cilindro provido de um êmbolo. Calcule o trabalho realizado pelo fluido quando se expande reversivelmente,

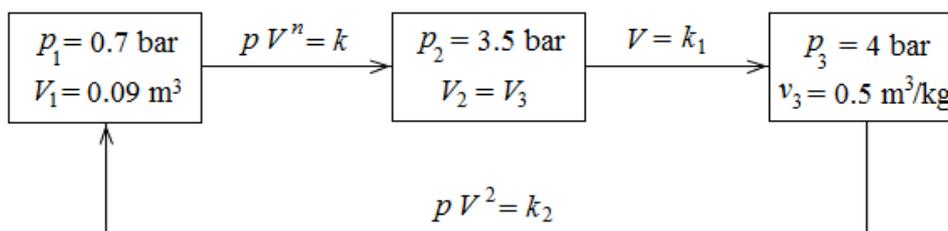


- a) a pressão constante até um volume final de 0.20 m³;
- b) variando a pressão linearmente com o volume, até um volume de 0.20 m³ e uma pressão de 2 bar;
- c) segundo a lei $pV = k$, até um volume de 0.10 m³, sendo k uma constante;
- d) segundo a relação $pV^3 = C$, até um volume de 0.06 m³, sendo C uma constante;
- e) de acordo com a lei $p = (A/V^2 - B/V)$, até um volume final de 0.10 m³ e uma pressão de 1.0 bar. A e B são constantes.

R: a) $W = -150$ kJ; b) $W = -90.0$ kJ; c) $W = -34.7$ kJ; d) $W = -7.64$ kJ; e) $W = -19.2$ kJ

2.2 Um fluido com $p = 0.70$ bar e ocupando um volume de 90 dm³, foi comprimido reversivelmente até uma pressão de 3.5 bar, segundo a lei $pV^n = k$; em seguida foi aquecido reversivelmente, a volume constante ($V = k_1$), até uma pressão de 4.0 bar (tendo então um volume específico de 0.50 m³/kg), após o que foi expandido reversivelmente até ao estado inicial, segundo a lei $pV^2 = k_2$. k , k_1 e k_2 são constantes.

- a) Determine a massa de fluido.
- b) Calcule o trabalho total permutado durante o ciclo.
- c) Esquematize o ciclo em diagrama pV .



R: a) $m = 76$ g; b) $W = -0.61$ kJ

2.3 Um gás ideal é aquecido a volume constante, desde a pressão inicial p_1 , até duplicar a pressão; em seguida sofre uma expansão isotérmica até à pressão inicial, após o que é comprimido a pressão constante, até ao volume inicial. Considerando que as transformações são reversíveis e que $p_1 = 2.0$ bar e $V_1 = 4.0$ m³,

- a) calcule o trabalho total, indicando se foi realizado por ou sobre o gás;
- b) represente as transformações em diagramas pV e pT .

R: $W = -309$ kJ

2.4 Calcule o trabalho para comprimir 1.0 L de mercúrio a 0 °C, desde a pressão de 1.0 atm até 4000 atm. Suponha que o coeficiente de compressibilidade isotérmica é constante e igual a 38.5×10^{-12} /Pa.

R: $W = 3.16$ kJ

2.5 Considere um cilindro com êmbolo, contendo um fluido. Sobre o êmbolo são colocados pesos. A pressão inicial é de $p_1 = 200$ kPa e o volume inicial é de $V_1 = 0.04$ m³. Calcule o trabalho nos seguintes casos:

- a) É fornecido calor ao sistema até que o volume seja de 0.1 m³, mantendo p constante;
- b) É fornecido calor ao sistema até que o volume seja de 0.1 m³, mas são retirados pesos de modo que $pV = k$;
- c) É fornecido calor até que V seja igual a 0.1 m³, mas agora de modo que $pV^{1.3} = k_1$;
- d) Supondo que, no instante inicial, se fixa o êmbolo e que o sistema perde calor até que p seja 100 kPa.
- e) Represente todos os processos num diagrama pV .

R: a) $W = -12$ kJ; b) $W = -7.33$ kJ; c) $W = -6.41$ kJ; d) $W = 0$ J

3. A PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS FECHADOS

3.1 Uma dada massa dum gás perfeito, a 20 °C e 100 kPa, ocupa um volume de 0.30 m³. O gás é comprimido isotermicamente até 500 kPa, sendo em seguida expandido adiabaticamente até ao volume inicial. Admitindo que as transformações são reversíveis, calcule:

- a) O calor recebido ou rejeitado pelo gás;
 b) A variação de energia interna; [$\gamma = 1.4$ e $c_p = 1.0$ kJ/(kg K)]
 c) A massa do gás.

R: a) $Q_t = -48.3$ kJ; b) $U_{13} = -35.6$ kJ; c) $m = 0.353$ kg

3.2 As propriedades dum dado gás estão relacionadas por duas equações, quando as variáveis nelas incluídas estão expressas com as seguintes unidades: $p \rightarrow$ Pa, $v \rightarrow$ m³/kg, $t \rightarrow$ °C e $u \rightarrow$ kJ/kg. As equações são: (i) $p v = 310 (t + 273)$ (ii) $u = u_o + 0.84 t$.

Um cilindro provido de êmbolo contém 20 dm³ desse gás, a 80 °C e a 350 kPa. O gás expande-se realizando um trabalho de 2.9 kJ e cedendo 1.9 kJ de calor.

- a) Determine a temperatura do gás após a expansão.
 b) Admita que o gás sofre uma transformação adiabática reversível, entre os mesmos estados, e calcule o trabalho permutado.
 c) Calcule c_p e c_v (capacidades térmicas específicas).

R: a) $t = -9.3$ °C; b) $W = -4.8$ kJ; c) $c_v = 0.84$ kJ/(kg K) e $c_p = 1.15$ kJ/(kg K)

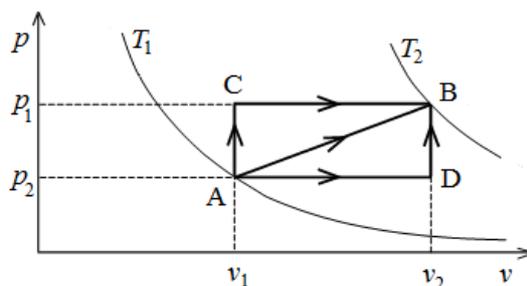
3.3 Num cilindro dum motor de combustão interna, os gases têm 800 kJ/kg de energia interna e um volume específico de 60 dm³/kg, no início da expansão. Esta pode ser assumida como seguindo a lei reversível $pV^{1.5} =$ constante, de 55 bar até 1.4 bar. A energia interna, no final da expansão, é igual a 230 kJ/kg. Calcule a energia térmica específica rejeitada para a água de refrigeração durante a expansão.

R: $q = -105$ kJ/kg

3.4 Um gás ideal, para o qual $c_v = 5R/2$, sofre as transformações ACB, ADB e AB, indicadas no diagrama ($p-v$).

Verifica-se que $p_2 = 2p_1$ e $v_2 = 2v_1$.

Calcule, apenas em função de R e de T_1 , o calor material (ou energia térmica molar) recebida em cada uma das transformações. As duas curvas que passam em A e B, notadas por T_1 e T_2 , são isotérmicas.



R: $Q_m^{ACB} = 19 RT_1/2$; $Q_m^{AB} = 9 RT_1$; $Q_m^{ADB} = 17 RT_1/2$

3.5 1.0 kg de um fluido, à pressão de 1.0 bar e ocupando um volume de 193.8 L, é aquecido num recipiente de paredes rígidas, até se atingir a temperatura de 180 °C. De seguida, o fluido sofre uma expansão, através do movimento de uma das paredes do recipiente, segundo a lei $pV^{1.1} = k$, até à pressão inicial. Admitindo que as transformações são reversíveis, calcule o trabalho e o calor permutados, bem como a variação de energia interna, sofridas pelo fluido, no caso de este ser ar, considerado gás ideal ($\gamma = 1.4$; $M = 29$ g/mol).

R: $W = -206.0$ kJ; $Q = 430.1$ kJ; $\Delta U = 224.1$ kJ

3.6 Na fase de compressão num cilindro dum motor de combustão interna, o calor rejeitado para a água de arrefecimento é de 45 kJ/kg e o trabalho fornecido é de 90 kJ/kg. Determine a variação de energia interna

específica do fluido (constituído por uma mistura de ar com gasolina), indicando se houve um aumento ou uma perda.

$$R: \Delta u = 45 \text{ kJ/kg}$$

- 3.7 No cilindro dum motor, o ar comprimido tem uma energia interna de 420 kJ/kg, no início da expansão, e de 200 kJ/kg, depois da expansão. Sendo o trabalho realizado pelo ar, durante a expansão, de 100 kJ/kg, determine o fluxo de calor, de ou para o cilindro.

$$R: q = -120 \text{ kJ/kg}$$

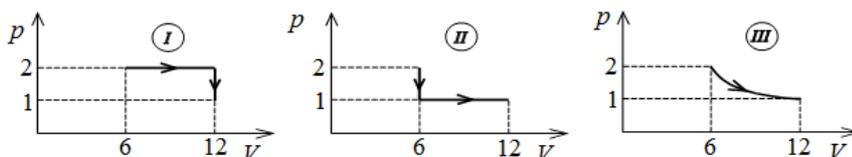
- 3.8 Num compressor de ar, a energia interna deste fluido mantém-se constante, na fase de compressão. Sabendo que o ar rejeita 50 kJ/kg de calor (para a água de arrefecimento), calcule o trabalho específico que é necessário fornecer.

$$R: w = 50 \text{ kJ/kg}$$

- 3.9 Certa massa de gás, com 1500 kJ de energia interna, está contida num cilindro com isolamento termicamente perfeito. O gás sofre então uma expansão (devida ao movimento do pistão), até que a energia interna tome o valor de 1400 kJ. Calcule o trabalho realizado pelo gás. Seguindo o gás uma evolução de acordo com a lei $pV^2 = k$ e sendo a pressão inicial e o volume inicial de 28 bar e 0.60 m^3 , respectivamente, calcule a pressão e o volume finais.

$$R: W = -100 \text{ kJ}; p = 2.48 \text{ MPa}; V = 0.638 \text{ m}^3$$

- 3.10 Uma massa de gás perfeito, à pressão de 2.0 bar, ocupando um volume de 6.0 m^3 , é aquecido, evoluindo segundo três processos diferentes, indicados na figura, até ocupar um volume de 12 m^3 , à pressão de 1.0 bar. Determine, para cada processo (considere a situação III como sendo um dos processos habituais, que possa ser uma aproximação conveniente para a curva dada),



- a) o trabalho realizado e o calor necessário;
b) as variações de energia interna e de entalpia.

$$R: \text{a) } I \rightarrow W = -1.2 \text{ MJ}; II \rightarrow W = -0.60 \text{ MJ}; III \rightarrow W = -0.83 \text{ MJ}; I, II, III \rightarrow Q = -W$$

- 3.11 Qual é o calor recebido por 3.0 mol de um gás ideal que se expande isotermicamente, à temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, desde a pressão inicial de 5.0 atm, até à pressão final de 3.0 atm?

$$R: Q = 3.48 \text{ kJ}$$

- 3.12 Calcular a variação de temperatura de uma massa de gás perfeito, cuja pressão varia de um valor p_1 até $6p_1$, sendo V_1 o volume inicial. Considere a variação de pressão

- a) a volume constante;
b) segundo uma adiabática de equação $pV^\gamma = k$.

$$R: \text{a) } \Delta T = 5 \frac{p_1 V_1}{n R}; \text{ b) } \Delta T = p_1 V_1 \frac{6^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)-1}}{n R}$$

- 3.13 Um gás perfeito passa do estado inicial (p_1, V_1, T_1) para o estado final (p_2, V_2, T_2), por uma transformação adiabática. Mostre que, se lhe fornecermos, numa transformação isocórica, o calor equivalente ao trabalho realizado pelo gás durante o processo anterior, no novo estado final, a temperatura voltará a ser T_2 .

- 3.14 Uma mole de moléculas dum gás perfeito, em equilíbrio com determinada fonte térmica, ocupa o volume V_1 , num cilindro em que uma das bases é um êmbolo em que se exerce uma pressão p_1 .

- a) A pressão exterior é bruscamente reduzida para um valor p_2 ($p_2 < p_1$). Calcular o calor extraído à fonte térmica, até se atingir um novo equilíbrio;
b) Resolver a alínea anterior, supondo agora que a força exterior é reduzida lentamente.

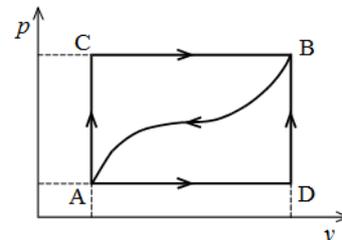
$$R: \text{a) } Q = p_2(V_2 - V_1); \text{ b) } Q = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 3.15 A relação de compressão dum motor é $V_1/V_2 = 15$. Um cilindro contém ar à pressão $p_1 = 1.5 \text{ bar}$ e à temperatura de 283 K, no início da compressão. Calcular

- a) a temperatura e a pressão, na fase final da compressão, admitindo que o ar se comporta como um gás perfeito e que a compressão é adiabática ($\gamma = 1.4$);
 b) o trabalho realizado, sendo $V_1 = 15 \text{ cm}^3$.

R: a) $p_2 = 66.5 \text{ bar}$; $T_2 = 836 \text{ K}$; b) $W = 11 \text{ J}$

- 3.16 Quando se leva um sistema do estado A para o estado B, pelo caminho ACB (conforme se pode observar no diagrama seguinte), fornece-se ao sistema energia térmica numa quantidade igual a 80 J e, simultaneamente, o sistema realiza um trabalho de 30 J .



- a) Que calor receberá o sistema, ao longo de ADB, se o trabalho por ele realizado for de 10 J ? Tenha em conta a convenção de sinais!
 b) O sistema regressa do estado B ao estado A, pela transformação representada pela curva, sendo-lhe fornecido o trabalho de 20 J . Verifique se absorve ou cede calor e em que quantidade.
 c) Se a variação de energia interna ($U_D - U_A$) for igual a 40 J , determine qual o calor correspondente às transformações AD e DB, sendo o trabalho $W_{AD} = 10 \text{ J}$.

R: a) $Q_{ADB} = 60 \text{ J}$; b) $Q_{BA} = -70 \text{ J}$; c) $Q_{AD} = 50 \text{ J}$; $\Delta U_{DB} = 10 \text{ J}$

- 3.17 1 mol dum gás perfeito sofre uma transformação cíclica reversível, constituída por duas isotérmicas, às temperaturas T_1 e T_2 , e por duas isobáricas às pressões p_1 e p_2 . Mostrar que o calor fornecido, pelo exterior, ao gás perfeito, durante aquela transformação, é $Q = R(T_2 - T_1) \ln \frac{p_2}{p_1}$.

- 3.18 Considere um sistema cuja energia interna é representada adequadamente pela expressão $U = \frac{3}{2}nRT + k$ e, para o qual, $\frac{\partial V}{\partial T} = n \frac{R}{p}$. Calcular o C_V e o C_p para o referido sistema.

R: $C_p = \frac{5}{2}nR$

- 3.19 O sistema que se pretende estudar é constituído por 10 L dum gás monoatômico, considerado perfeito, à temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão de 10 atm .

- a) Suponha que o gás sofre uma expansão adiabática até um estado cuja pressão é 1.0 atm . Calcule o volume e a temperatura, no estado final, bem como a variação de energia interna e o trabalho realizado na transformação.
 b) Suponha agora que a pressão exterior é subitamente diminuída para o valor de 1.0 atm e que o gás se expande sob isolamento térmico perfeito, contra a pressão exterior. Calcule o volume e a temperatura, no estado final, bem como a variação de energia interna e o trabalho realizado na nova transformação.

R: a) $V_2 = 39.7 \text{ L}$; $T_2 = 108.4 \text{ K}$; $\Delta U = W = -9.15 \text{ kJ}$; b) $V_2 = 64.0 \text{ L}$; $T_2 = 174.7 \text{ K}$; $\Delta U = W = -5.47 \text{ kJ}$

- 3.20 Calcule o trabalho máximo que se pode obter, numa expansão adiabática de 1.0 kg de hidrogénio, à temperatura inicial de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, considerado como gás perfeito.

R: $W_{\text{máx}} = -3.88 \text{ MJ}$

- 3.21 Calcule o calor necessário para triplicar o volume de 1 g de hidrogénio a $22 \text{ }^\circ\text{C}$, durante uma transformação isotérmica reversível.

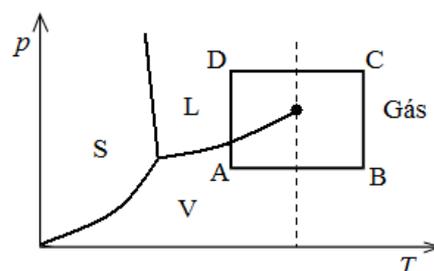
R: $Q = 1.35 \text{ kJ}$

- 3.22 1 kg de hélio, à temperatura inicial de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e com um volume de 0.1 m^3 , é expandido adiabaticamente até um volume triplo do volume inicial e, seguidamente, aquecido isocoricamente até à temperatura inicial. Admitindo que o hélio se comporta como um gás ideal [$M = 4.003 \text{ kg/kmol}$ e $c_p = 5.1931 \text{ kJ/(kg K)}$], calcule o calor e o trabalho permutados, bem como a variação de energia interna.

R: $Q = 1.09 \text{ MJ}$; $W = -1.09 \text{ MJ}$; $\Delta U = 0 \text{ kJ}$

4. SUBSTÂNCIAS PURAS

4.1 Considere o diagrama pT , à direita, relativo a uma transformação cíclica duma dada substância pura. Represente o ciclo num diagrama pv .



4.2 Um recipiente de paredes rígidas com a capacidade de 30 dm^3 , contém uma mistura bifásica de líquido e vapor de água, a uma pressão de 0.80 bar . A massa total de água é de 14 kg . Calcule o calor necessário para que a pressão atinja 68 bar . Calcule o título no novo estado final.

R: $Q = 12.54 \text{ MJ}$; $x_{v2} = 0.03$

4.3 Uma pequena cápsula tem um volume de 16.4 cm^3 , contendo água líquida a 68 bar e $38 \text{ }^\circ\text{C}$. A cápsula é colocada no interior de um grande recipiente com 30 dm^3 . Neste recipiente é feito o vácuo, sendo então a cápsula quebrada através de um mecanismo apropriado, de modo que a água se evapore para ocupar o volume total do recipiente. Sabendo que este se encontra em contacto térmico com o exterior e que se atinge uma temperatura final de equilíbrio de $38 \text{ }^\circ\text{C}$, determine

- a) o estado final da água, indicando o título se tivermos mistura de vapor mais líquido;
b) o calor trocado com o exterior.

R: a) $x_v = 0.084$; b) $Q = 3.2 \text{ kJ}$

4.4 Calcule o volume ocupado por 1 kg de vapor de água a 45 bar e $322.5 \text{ }^\circ\text{C}$,

- a) pela equação dos gases ideais;
b) pela lei dos estados correspondentes;
c) utilizando tabelas de vapor. Compare com os anteriores.

R: a) $V = 61.1 \text{ dm}^3$; b) $V = 55.0 \text{ dm}^3$; c) $V = 54.5 \text{ dm}^3$

4.5 Azoto a 300 K , com $v = 0.89 \text{ m}^3/\text{kg}$, é comprimido isotermicamente até $p = 0.20 \text{ MPa}$, pressão à qual ocupa um volume específico de $0.44 \text{ m}^3/\text{kg}$. Utilizando a equação de van der Waals, calcule a pressão inicial bem como o trabalho e o calor permutados durante a transformação.

R: $p_1 = 0.100 \text{ MPa}$; $W = 62.69 \text{ kJ}$; $Q = -62.89 \text{ kJ}$

4.6 1 kg de água, à pressão de 1.0 bar e ocupando um volume de 193.8 L , é aquecido num recipiente de paredes rígidas, até se atingir a temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$. De seguida, o fluido sofre uma expansão, através do movimento duma das paredes do recipiente, segundo a lei $pV^{1.1} = k$, até à pressão inicial. Admitindo que as transformações são reversíveis, calcule o trabalho e o calor permutados, bem como a variação de energia interna.

R: $W = -367.4 \text{ kJ}$; $Q = 2071.6 \text{ kJ}$; $\Delta U = 1704.2 \text{ kJ}$

4.7 Vapor de água a 7.0 bar , com $x_v = 0.90$, expande-se reversivelmente, a pressão constante, até à temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule o trabalho realizado, o calor fornecido e a variação de energia interna, todos específicos, durante o processo.

R: $w = -38.1 \text{ kJ/kg}$; $q = 288.7 \text{ kJ/kg}$; $\Delta u = 251.6 \text{ kJ/kg}$

4.8 Uma massa de água (vapor saturado seco) de 0.50 kg , a 7.0 bar , expande-se reversivelmente num cilindro, contra um êmbolo, até se atingir uma pressão de 0.15 bar . Calcule a variação de energia interna sofrida pelo vapor, admitindo que durante o processo se fornece calor continuamente, de modo a manter constante a temperatura.

R: $\Delta U = 6.64 \text{ kJ}$

- 4.9 Num cilindro, provido de um êmbolo móvel que garante uma evolução a pressão constante, existe vapor húmido com um título de 0.50, a uma pressão de 7.0 bar, ocupando um volume de 14 dm³. Calcule o calor que é necessário fornecer à mistura, para que esta ocupe, no estado final, um volume de 70 dm³.

R: $Q = 240 \text{ kJ}$

- 4.10 A um bloco de gelo, a 0 °C, com o volume de 900 cm³, forneceu-se o calor necessário para o converter em água líquida, a 4 °C e à pressão atmosférica normal. Calcule o trabalho e a variação da energia interna, no decorrer da transformação. O capacidade térmica da água líquida, entre os 0 °C e os 4 °C, é aproximadamente 4.20 J/(g K) e a sua massa volúmica, a 4 °C, é 1.0 g/cm³. O calor latente de fusão do gelo, a 101.3 kPa, é 80 cal/g e a sua densidade, a 0 °C, é de 0.917.

R: $W = +7.6 \text{ J}$; $\Delta U = +290.1 \text{ kJ}$

- 4.11 Complete o seguinte quadro, utilizando as tabelas de vapor de água (*gsa* é o grau de sobreaquecimento):

Pressão	Temperatura	Volume	Título	Sobreaquecimento	Entalpia	Energia interna
$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{t}{\text{°C}}$	$\frac{v}{\text{m}^3/\text{kg}}$	x_v	$\frac{gsa}{\text{°C}}$	$\frac{h}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{u}{\text{kJ/kg}}$
2.0					2797.2	
0.5		0.3565				
	188					2400
0.3	200					
	250	1.6013				
	297		0.95			

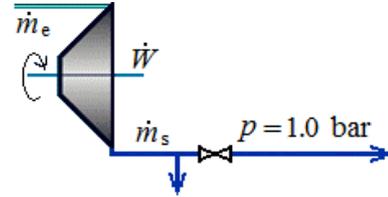
- 4.12 Calcule o calor que é necessário fornecer a 1 kg de azoto, para o aquecer, a pressão constante, de 127 °C a 627 °C ($M = 28 \text{ g/mol}$).

R: $Q = 519.6 \text{ kJ}$

- 4.13 Diga quais são as diferenças mais importantes entre um diagrama pT de água e de dióxido de carbono. Explique porquê.
- 4.14 Analisando a região supercrítica do diagrama ph da água, pode-se concluir facilmente que as isotérmicas da relação $\lg p = f(h)$ não são, matematicamente, funções. Explique com um exemplo de valores aproximados extraídos do diagrama referido.

5. A PRIMEIRA LEI EM SISTEMAS ABERTOS

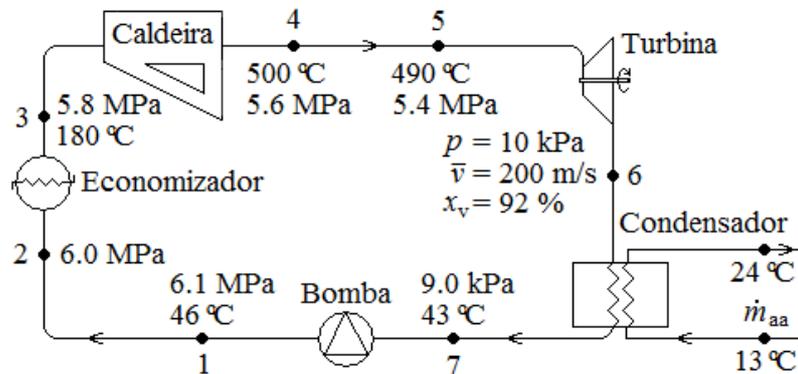
- 5.1 Uma turbina recebe 5000 kg/h de vapor de água a 40 bar e 300 °C. O vapor entra na turbina com uma velocidade de 60 m/s e é descarregado 3 m abaixo da entrada, com uma velocidade de 200 m/s. A turbina desenvolve uma potência de 650 kW e as perdas de calor estão estimadas em cerca de 30 kW. Uma pequena porção do vapor descarregado pela turbina passa numa válvula de estrangulamento, a qual descarrega o vapor à pressão de 1 bar. Calcule a temperatura e o título do vapor à saída da válvula.



R: $x_v = 0.90$; $t = 99.63$ °C

- 5.2 O esquema representa uma instalação propulsora a vapor. O caudal de água circulante é de 90 Mg/h. A conduta entre a caldeira e a turbina tem um diâmetro de 20 cm. Entre o condensador e a caldeira o diâmetro é de 7.5 cm. Calcule:

- A potência mecânica produzida pela turbina;
- A potência térmica transferida no condensador, no economizador e na caldeira;
- O diâmetro do tubo no ponto 6, ou seja, na ligação entre a turbina e o condensador;
- O caudal mássico de água de arrefecimento (\dot{m}_{aa}) que passa através do condensador;
- A potência mecânica absorvida pela bomba.



R: a) $\dot{W}_t = -25.3$ MW; b) $\dot{Q}_{67} = -55.3$ MW; $\dot{Q}_{23} = 14.2$ MW; $\dot{Q}_{34} = 66.5$ MW
 c) $d_6 = 1.47$ m; d) $\dot{m}_{aa} = 1.20$ Mg/s; e) $\dot{W}_b = 446$ kW; $\dot{W}_{rev} = 153$ kW;

- 5.3 Um caudal de 0.10 kg/s de vapor, a 350 °C, é misturado, a 19.1 bar, com 0.10 kg/s de vapor saturado seco, proveniente dum processo fabril. A mistura é seguidamente expandida numa turbina, de 50 kW de potência, atingindo-se a pressão final de 4.0 bar. O tanque misturador tem perdas de calor na ordem dos 17.8 kW. Calcule o título do vapor à saída da turbina.

R: $x_v = 0.95$

- 5.4 Numa serpentina que se encontra no interior de uma fornalha de grandes dimensões, onde existem gases quentes a 800 °C, flui 1.0 kg/s de água. Esta entra no estado líquido, a 30 °C, e sai a 600 °C. Segue então para um tanque misturador onde é feita uma injeção, \dot{m} , de água líquida, também a 30 °C. A pressão em todo o sistema mantém-se constante e igual a 50 bar. Determine:

- A potência térmica fornecida pela fornalha à água;
- O caudal de injeção, \dot{m} , para que o vapor de água, à saída, seja saturado (seco).

R: a) $\dot{Q} = 3.53$ MW; b) $\dot{m} = 0.33$ kg/s

- 5.5 Através duma conduta com 50 mm de diâmetro, escoava-se vapor húmido, a uma pressão de 50 bar, com um título de 0.96. O vapor é estrangulado, adiabaticamente, até à pressão de 10 bar. Calcule o diâmetro que deve ter a conduta após a válvula, de modo que o vapor não sofra variação de velocidade.

R: $d = 112$ mm

- 5.6 O compressor duma turbina a gás aspira ar ambiente a uma pressão absoluta de 1.0 bar e 25 °C. A pressão do ar, na descarga do compressor, é de 4.0 bar e a sua temperatura é de 200 °C. A velocidade do ar, na zona de sucção do compressor, é praticamente desprezável, tendo, na descarga, uma velocidade de 90 m/s. O caudal mássico de ar é de 1000 kg/min e a entalpia específica do ar é directamente proporcional à sua temperatura. Calcule a potência necessária para accionar o compressor.

$$R: \dot{W} = 2.99 \text{ MW}$$

- 5.7 Uma turbina recebe 25 Mg/h de vapor, procedente duma caldeira, a 10 bar e 200 °C. O vapor é descarregado num condensador, à pressão absoluta de 5.0 kPa. A entalpia do vapor, à entrada da turbina, é 2828 J/g. Na descarga, é 2040 J/g. Se o processo de expansão for essencialmente adiabático e se forem desprezáveis as variações de energia potencial e cinética, calcule a potência mecânica desenvolvida pela turbina.

$$R: \dot{W} = -5.47 \text{ MW}$$

- 5.8 Suponhamos que, num edifício com 1800 m de altura, o vapor para o sistema de aquecimento entra num tubo ao nível da rua, como vapor saturado seco, a 2.0 kg_f/cm². No último andar, a pressão é de 1.0 kg_f/cm² e o calor transferido do vapor, à medida que ele sobe, é de 30 kcal/kg. Quantifique a parcela associada à variação da energia potencial gravítica e calcule o título do vapor na extremidade superior do tubo.

$$R: \Delta e_p = 17.6 \text{ kJ/kg}; x_v = 0.95$$

- 5.9 Uma turbina pequena e de alta velocidade opera com ar comprimido e produz 0.10 kW. As condições de admissão e descarga são, respectivamente, 4.0 kg_f/cm², 27 °C e 1.0 kg_f/cm², -50 °C. Supondo que as velocidades de entrada e saída são baixas, calcular o caudal mássico de ar comprimido.

$$R: \dot{m} = 1.29 \text{ g/s}$$

- 5.10 Uma turbina a vapor desenvolve 82.06 kW, com um caudal mássico de 600 kg/h. O vapor, a 14 kg_f/cm² e 230 °C, é estrangulado para 11 kg_f/cm², antes de entrar na turbina. À saída, a pressão é de 0.070 kg_f/cm². Determine o título do vapor, na descarga da turbina.

$$R: x_v = 0.923$$

- 5.11 Pretende-se condensar vapor por injeção directa de água fria ($p = 101.3 \text{ kPa}$, $t = 15 \text{ °C}$). O vapor entra através duma tubagem de 10 cm de diâmetro, com $p = 1.00 \text{ atm}$, $x_v = 0.90$ e $\dot{m} = 450 \text{ kg/h}$. A mistura de água e condensado sai a 95 °C. Estimam-se perdas para o exterior de 8.50 MJ/h. Calcule:

a) O caudal da água de arrefecimento;

b) O diâmetro da tubagem de descarga, sabendo que a velocidade da mistura é igual à do vapor, na entrada.

$$R: \text{a) } \dot{m} = 2.73 \text{ Mg/h}; d = 7.0 \text{ mm}$$

6. A SEGUNDA LEI

6.1 Vapor de água, à pressão de 7.0 bar, com um título de 0.96, é estrangulado (isentalpicamente) até à pressão de 3.6 bar. Calcule a variação de entropia sofrida pelo vapor.

$$R: \Delta s = 0.282 \text{ kJ}/(\text{kg K})$$

6.2 Calcule a variação de entropia quando oxigénio gasoso, à temperatura de 298.15 K, passa a oxigénio líquido, a 90.15 K. O ponto de ebulição normal do oxigénio é 90.15 K; a C_{mp} do oxigénio gasoso é 6.96 cal/(mol K) e o calor latente de vaporização é 1268.8 cal/mol.

$$R: \Delta s = -93.7 \text{ J}/(\text{mol K})$$

6.3 Um volume de 20 dm³ de ar, a 15 °C e 1.05 bar, é aquecido a volume constante até atingir a pressão de 4.2 bar. Seguidamente é arrefecido, a pressão constante, até à temperatura inicial. Calcule o calor total permutado pelo gás e a respectiva variação de entropia.

$$R: Q = -6.4 \text{ kJ}; \Delta S = -10 \text{ J/K} \quad [c_p = 1.0 \text{ kJ}/(\text{kg K}) \text{ e } M = 29 \text{ g/mol}]$$

6.4 Uma turbina recebe 14 kg/s dum fluido, a 3.0 bar e 150 °C. Admitindo que a pressão de saída é 1.0 bar e que a eficiência isentrópica da turbina é 0.85, calcule a potência desenvolvida pela turbina, bem como a variação de entropia entre a entrada e a saída,

a) se o fluido for o vapor de água;

b) se o fluido for o ar, considerado como gás ideal ($\gamma = 1.4$; $M = 29 \text{ g/mol}$).

$$R: \text{a) } \dot{W} = -2.27 \text{ MW}; \Delta \dot{S} = 1.08 \text{ kW/K}; \text{ b) } \dot{W} = -1.36 \text{ MW}; \Delta \dot{S} = 0.751 \text{ kW/K}$$

6.5 Pretende-se aquecer 30 Mg/h de água, de 30 °C até 80 °C, usando 100 Mg/h de gases de combustão a 300 °C. Calcule a entropia gerada no processo.

[c_p (gás) = 1.0 J/(g K); c_p (água) = 4.184 J/(g K)].

$$R: \dot{S}_{\text{ger}} = 2.1 \text{ kW/K}$$

6.6 Dez moles de heptano, a 540.17 K, são comprimidas, isotermicamente, desde a pressão de 300 atm até à pressão final de 600 atm. Sabendo que o gás, para estes valores de T e p , obedece à lei dos estados correspondentes (com $z = 0.2 + 0.1 p_r$), e $p_c = 27.0 \text{ atm}$, calcule

a) as variações de energia interna, entropia e entalpia, sofridas pelo gás;

b) o calor e o trabalho permutados.

$$R: \text{a) } \Delta U = -49.9 \text{ kJ}; \Delta S = -104 \text{ J/K}; \Delta H = 0 \text{ kJ}; \text{ b) } Q = -56.1 \text{ kJ}; W = 6.2 \text{ kJ}$$

6.7 Calcule a variação de entropia, quando gelo, a -10 °C, passa a água subarrefecida, à mesma temperatura. São conhecidos: c_p (gelo) = 2.092 kJ/(kg K); c_p (líquido) = 4.184 kJ/(kg K); ΔH_m (fusão a 0 °C) = 1436 cal/mol.

$$R: \Delta s = 1.15 \text{ kJ}/(\text{kg K})$$

6.8 Calcule a variação de entropia de 1.0 kg de ar que se expande, politropicamente, desde a pressão de 6.3 bar e 550 °C, até à pressão de 1.05 bar. O índice de expansão é 1.3 e $c_p = 1.0 \text{ kJ}/(\text{kg K})$.

$$R: \Delta s = 0.11 \text{ kJ}/(\text{kg K})$$

6.9 Vapor de água saturado, a 100 bar, expande-se, isotérmica e reversivelmente, até à pressão de 10 bar. Calcule o trabalho e o calor permutados durante o processo.

$$R: q = 902 \text{ kJ/kg}; w = -637 \text{ kJ/kg}$$

6.10 Uma resistência de 20 Ω , de massa 5.0 g, termicamente isolada, com capacidade térmica de 850 J/(kg K), é atravessada por $I = 10 \text{ A}$, durante 1.0 s. A temperatura inicial é 10 °C. Calcule ΔS da resistência e S_{ger} .

$$R: \Delta S_{\text{sis}} = S_{\text{ger}} = 4.2 \text{ J/K}$$

7. CICLO DE CARNOT (GÁS IDEAL E VAPOR HÚMIDO)

- 7.1 Represente um ciclo de Carnot, para gás ideal, em diagramas Tv , hp , hT e sv .
- 7.2 Um ciclo de Carnot opera entre $307\text{ }^\circ\text{C}$ e $17\text{ }^\circ\text{C}$, tendo ar como fluido operante. As pressões máxima e mínima são, respectivamente, 62.4 bar e 1.04 bar . Calcule a eficiência térmica do ciclo e a razão de trabalhos.
- c) $\eta = 0.50$; $R_w = 0.66$
- 7.3 Considere um ciclo de Carnot, em que o fluido de trabalho é vapor de água húmido, funcionando entre as pressões de 30 bar e 0.040 bar . Calcule
- o calor e o trabalho permutados durante o ciclo;
 - a eficiência ou rendimento termodinâmico do ciclo;
 - a razão de trabalhos e o consumo específico de vapor, CEV (razão entre a massa de vapor consumido e o trabalho útil, este usualmente expresso com a unidade kWh, mas o MJ, megajoule, é uma excelente alternativa).
- R: a) $q_q = 1794\text{ kJ/kg}$; $q_f = -1071\text{ kJ/kg}$; $w' = 723\text{ kJ/kg}$; b) $\eta = 40.4\%$;
c) $R_w = 0.771$; $CEV = 1.38\text{ kg/MJ} = 4.98\text{ kg/kWh}$
- 7.4 Uma central a vapor opera segundo um ciclo de Carnot, entre uma pressão de 42 bar , na caldeira, e uma pressão de 0.035 bar , no condensador. Calcule
- o trabalho útil específico realizado pelo ciclo;
 - o trabalho específico realizado na expansão isentrópica.
- R: a) $w' = 730\text{ kJ/kg}$; b) $w_{23} = -991\text{ kJ/kg}$

- 7.5 Um grande reservatório a $100\text{ }^\circ\text{C}$ fornece calor a uma fonte térmica a $0\text{ }^\circ\text{C}$, fazendo assim funcionar um motor de Carnot. O fluido operante é água.
- Calcule o rendimento termodinâmico do ciclo.
 - Se o fluido fosse um gás ideal, qual seria o novo rendimento?
- R: a) $\eta = 0.268$

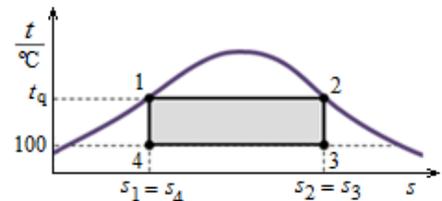
- 7.6 Um vendedor dum empresa apresenta uma máquina térmica de Carnot para funcionar entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura mais baixa, acima de $0\text{ }^\circ\text{C}$. O vendedor anuncia um rendimento termodinâmico de 40% . Supondo que as máquinas reais têm rendimentos termodinâmicos que são apenas 50% dos rendimentos de máquinas de Carnot a funcionar entre as mesmas temperaturas, diga qual teria de ser a máxima temperatura da fonte fria para o vendedor estar a falar verdade.

R: $T_f = 74.6\text{ K} = -198.6\text{ }^\circ\text{C}$

- 7.7 A figura ao lado representa um ciclo de Carnot a vapor húmido (água). Sendo, para este ciclo, o rendimento termodinâmico $\eta = 0.349$ e para um caudal de vapor húmido $\dot{m} = 10\text{ kg/s}$, responda às seguintes questões:

- Que representa a área do rectângulo, com valor positivo e negativo?
- Descubra qual é o valor da temperatura da fonte quente, bem como os valores de h_1 , h_2 , s_1 e s_2 ;
- Calcule a potência térmica da fonte quente;
- Calcule a razão de trabalhos.

R: b) $T_q = 573.20\text{ K} = 300\text{ }^\circ\text{C}$; $h_1 = 1345.1\text{ kJ/kg}$, $h_2 = 2751.0\text{ kJ/kg}$, $s_1 = 3.2552\text{ kJ/(kg K)}$
e $s_2 = 5.7081\text{ kJ/(kg K)}$; c) $\dot{Q}_q = 14.06\text{ MW}$; d) $R_w = 0.711$



8. PROBLEMAS DE EXAME

8.1 \dot{m}_1 de vapor, a 20 bar e 400 °C, são estrangulados numa válvula de laminagem até à pressão de 5.0 bar, após o que são misturados com um caudal adequado de água (\dot{m}_2), a 15 °C, de modo que da mistura resulte vapor saturado seco. Em seguida, este vapor é utilizado para aquecer um depósito onde circulam 2.0 kg/s de água líquida que entra a 15 °C e sai a 130 °C. O depósito perde para o ambiente 100 kW de calor. Sabendo que o vapor, depois de aquecer o depósito, sai com um título de 0.20, determine

- a razão entre os caudais \dot{m}_2 e \dot{m}_1 e o caudal de vapor \dot{m}_1 necessário;
- a variação de entropia do Universo, sendo a temperatura ambiente de 20 °C.

$$\text{R: a) } \dot{m}_2/\dot{m}_1 = 0.1867; \dot{m}_1 = 0.10 \text{ kg/s; b) } \dot{S}_{\text{ger}} = 1.157 \text{ kW/K}$$

8.2 Duas correntes de ar, uma com um caudal de 0.30 kg/s e 80 °C e a outra com um caudal de 0.20 kg/s e 100 °C, são misturadas num tanque, à pressão de 1.0 bar, registando-se 16 kW de perdas térmicas. Seguidamente, a mistura é comprimida até 3.0 bar e segue para um permutador, onde entra a 600 °C, saindo a 20 °C. Nesta mesma fábrica, uma corrente de vapor com um caudal de 1.6 kg/s, um grau de sobreaquecimento de 88 °C e uma pressão de 20 bar, passa por uma válvula de laminagem, da qual sai a 10 bar para, seguidamente, entrar numa turbina de 350 kW de potência, onde há 80 kW de perdas térmicas, e saindo a 3.0 bar. Posteriormente, o vapor entra, em contracorrente, no mesmo permutador em que a corrente de ar, anteriormente referida, passava. A temperatura do ar ambiente permanece constante e igual a 15 °C. Calcule, admitindo que o ar se comporta como um gás ideal,

- o rendimento isentrópico do compressor;
- o título à saída da turbina, bem como o trabalho que a mesma forneceria se funcionasse isentropicamente;
- a temperatura de saída do vapor do permutador;
- a variação de entropia do Universo.

$$\text{R: a) } \eta_{\text{is}} = 0.22; \text{ b) Sem título; } \dot{W}_{\text{is}} = -421.4 \text{ kW; c) } t = 235 \text{ °C; c) } \dot{S}_{\text{ger}} = 1.17 \text{ kW/K}$$

8.3 Uma esfera de chumbo, com 0.100 kg, inicialmente em equilíbrio mecânico e térmico com a atmosfera, cai de uma altitude de 30 m, relativamente a um plano de referência. A esfera sofre as seguintes transformações:

- 1 → 2: Queda livre, dum estado 1 a um estado 2, definido este exactamente antes do choque;
- 2 → 3: Choque e imobilização contra o plano do estado 2, no estado 3.

Admitindo que a energia cinética da esfera é absorvida pelo plano (33.33 %) e pela própria esfera (66.67 %) e considerando a temperatura do ar igual a 20 °C, sendo a capacidade térmica do chumbo $c_p(\text{Pb}) = 0.126 \text{ kJ/(kg K)}$, calcule a evolução da temperatura e da entropia da esfera, bem como a geração de entropia.

$$\text{R: } T: 293 \text{ K} \rightarrow 293 \text{ K} \rightarrow 295 \text{ K; } \Delta S_{12} = 0 \text{ J/K; } \Delta S_{23} = 85.7 \text{ mJ/K; } S_{\text{ger}} = 0.1191 \text{ J/K}$$

8.4 Numa instalação industrial, 0.50 kg/s de vapor, a 294 °C e com um título de 0.95, são misturados com outro caudal de vapor de 0.20 kg/s, que está à temperatura de 800 °C. A mistura é efectuada a 80 bar perdendo-se, nesse processo, 73.1 kW de energia térmica. Seguidamente, a corrente resultante passa por uma turbina, saindo a 10 bar, com um título de 0.95. Para descarregar esta corrente para o ar, no estado de vapor seco, faz-se passá-la, previamente, por um permutador, no qual o outro fluido é ar (gás ideal, $M = 29 \text{ g/mol}$; $\gamma = 1.4$) que entra a 25 °C e sai a 600 °C. A temperatura ambiente, igual a 25 °C, mantém-se constante. Calcule,

- o rendimento isentrópico da turbina;
- o caudal mássico de ar a utilizar no permutador e a variação de entropia do Universo.

$$\text{R: a) } \eta_{\text{is}} = 0.76; \text{ b) Permutador impossível: } 10 \text{ bar e } x_v = 0.95. \Rightarrow 180 \text{ °C: o ar nunca pode atingir os } 180 \text{ °C e muito menos } 600 \text{ °C, apenas por troca de energia térmica.}$$

- 8.5 Num condensador, pretende-se que um caudal de vapor de água de 31.6 kg/s, com um título igual a 0.92, e um outro caudal de vapor de 7.0 kg/s, com um título igual a 0.90, sejam arrefecidos e passem ao estado de líquido saturado, com a pressão a 0.040 bar. Para esse efeito, a água de refrigeração, a utilizar no condensador, deverá entrar no mesmo à pressão de 2.3 bar, sob a acção duma bomba cujo rendimento isentrópico é igual 70 %, sendo obtida por mistura de dois caudais à pressão de 1.0 bar, respectivamente 2104 kg/s, à temperatura de 14 °C e 40.5 kg/s, à temperatura de 10 °C. Calcule, admitindo que a água líquida tem um volume específico de 1.00 dm³/kg e um calor específico de 4.18 kJ/(kg K),
- a) a temperatura a que a água de refrigeração deve entrar no condensador e a potência nominal da bomba;
- b) o calor permutado no permutador.

$$\text{R: a) } t_4 = 14 \text{ °C; } \dot{W}_b = 428.9 \text{ kW; b) } \dot{Q}_p = -86.07 \text{ MW}$$

- 8.6 Uma peça de cobre é aquecida até à temperatura de 80 °C, sendo depois mergulhada num recipiente contendo água à temperatura de 20 °C. A temperatura da peça de cobre diminui até uma temperatura final, T_2 , e a temperatura da água aumenta igualmente até à temperatura T_2 . Sabendo que a massa de água é 1.0 kg, a massa da peça de cobre é 0.50 kg, o calor específico do cobre é 0.385 kJ/(kg K) e o calor específico da água é 4.18 kJ/(kg K), determine, justificando, a variação de energia interna do sistema e a temperatura final, T_2 .

$$\text{R: a) } \Delta U = 0 \text{ J; } T_2 = 295.8 \text{ K} = 22.6 \text{ °C}$$

- 8.7 Água, a 10 bar e 130 °C, é aquecida, isobaricamente, até 200 °C e, posteriormente, arrefecida, isocoricamente, até $p_3 = 2.0$ bar. Represente graficamente o processo em diagramas $p-v$ e $T-s$ e calcule o trabalho e o calor permutados em cada transformação.

$$\text{R: } w_{12} = -204.8 \text{ kJ/kg; } q_{12} = 2279.7 \text{ kJ/kg; } w_{23} = 0 \text{ kJ/kg; } q_{23} = -1651.0 \text{ kJ/kg}$$

- 8.8 A pressão num bloco de cobre, cuja massa é 1.0 kg, é aumentada de 0.10 MPa até 100 MPa, enquanto a temperatura é mantida constante a 15 °C. Determine, sendo $8.6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ o coeficiente de compressibilidade isotérmica, $5.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ o coeficiente de dilatação isobárica e 0.114 dm³/kg o volume específico do cobre,

a) o trabalho realizado;

b) a variação de entropia.

$$\text{R: a) } W = 4.9 \text{ J; b) } \Delta S = -0.569 \text{ J/K}$$

- 8.9 10 mol de monóxido de carbono, CO, ocupando um volume de 1.5 m³, são arrefecidas, reversivelmente e a pressão constante (101.3 kPa), recebendo um trabalho de 140 kJ. Considere que o gás obedece à equação de estado $(p_r + \frac{3}{v_r^2})(3v_r - 1) = 8T_r$. Calcule o calor trocado com o exterior, durante a transformação, bem como as variações de entalpia e entropia entre os dois estados. Considere $\frac{c_{mV}}{\text{J/(mol K)}} = 18.8 + 0.655 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}}$.

$$\text{R: } Q = \Delta H = -719.5 \text{ kJ; } \Delta S = -783.6 \text{ J/K}$$

- 8.10 Vapor de água, a 500 °C e 200 bar, com um caudal de 1.0 kg/s, passa por uma válvula de laminagem de onde sai a 25 bar. Em seguida, é expandido numa turbina adiabática, a qual desenvolve uma potência de 907.86 kW. O vapor segue da turbina para um condensador à pressão de 0.30 bar. Sabendo que o arrefecimento é efectuado por 50 L/s de água líquida, entrando a 20 °C e saindo a 30 °C, determine o rendimento isentrópico da turbina e a variação de entropia do Universo.

$$\text{R: } \eta_{is} = 1.04 = 104 \text{ \% (impossível); } \dot{S}_{ger} = 1.672 \text{ kW/K}$$

Anexo 4**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA ÁGUA****Tabela A4.1.** Líquido e Vapor Saturados ... 149**Tabela A4.2.** Vapor Sobreaquecido ... 153**Tabela A4.3.** Líquido Comprimido ... 159

Tabela A4.1. Líquido (l) e vapor (v) saturados: valores específicos de entalpia (h_l e h_v), entropia (s_l e s_v) e volume (v_l e v_v), em função da temperatura Celsius de saturação (t_s) e/ou da pressão absoluta de saturação (p_s)

Temperatura	Pressão	Entalpia		Entropia		Volume	
		$\frac{t_s}{^\circ\text{C}}$	$\frac{p_s}{\text{kPa}}$	$\frac{h_l}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{h_v}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{s_l}{\text{kJ}/(\text{kg K})}$	$\frac{s_v}{\text{kJ}/(\text{kg K})}$
0.01	0.6112	0.0006	2501.6	0.0000	9.1575	1.0002	206 163
1	0.6566	4.2	2503.4	0.0153	9.1311	1.0001	192 607
5	0.8718	21.0	2510.7	0.0762	9.0269	1.0000	147 163
6.98	1.0	29.3	2514.4	0.1060	8.9767	1.0001	129 210.7
10	1.2270	42.0	2519.9	0.1510	8.9020	1.0003	106 430
15	1.7039	62.9	2529.1	0.2243	8.7826	1.0008	77 978
17.51	2.0	73.5	2533.6	0.2606	8.7246	1.0012	67 011.6
20	2.3366	83.9	2538.2	0.2963	8.6684	1.0017	57 838
24.10	3.0	101.0	2545.6	0.3543	8.5785	1.0027	45 670.0
25	3.1660	104.8	2547.3	0.3670	8.5592	1.0029	43 402
28.98	4.0	121.4	2554.5	0.4225	8.4755	1.0040	34 803.3
30	4.2415	125.7	2556.4	0.4365	8.4546	1.0043	32 929
32.90	5.0	137.8	2561.6	0.4763	8.3960	1.0052	28 194.5
35	5.6216	146.6	2565.4	0.5049	8.3543	1.0060	25 245
36.18	6.0	151.5	2567.5	0.5209	8.3312	1.0064	23 740.6
39.03	7.0	163.4	2572.6	0.5591	8.2767	1.0074	20 530.4
40	7.3750	167.5	2574.4	0.5721	8.2583	1.0078	19 546
41.54	8.0	173.9	2577.1	0.5926	8.2295	1.0084	18 103.8
43.79	9.0	183.3	2581.1	0.6224	8.1881	1.0094	16 203.4
45	9.5820	188.4	2583.3	0.6383	8.1661	1.0099	15 276
45.83	10.0	191.8	2584.8	0.6493	8.1511	1.0102	14 673.7
50	12.335	209.3	2592.2	0.7035	8.0776	1.0121	12 046
50.27	12.5	210.4	2592.6	0.7070	8.0729	1.0122	11 895.5
54.00	15.0	226.0	2599.2	0.7549	8.0093	1.0140	10 022.1
55	15.741	230.2	2601.0	0.7677	7.9926	1.0145	9578.9
57.23	17.5	239.5	2604.9	0.7960	7.9557	1.0157	8671.0
60	19.920	251.1	2609.7	0.8310	7.9108	1.0171	7678.5
60.09	20.0	251.5	2609.9	0.8321	7.9094	1.0172	7649.2
64.99	25.0	272.0	2618.3	0.8933	7.8323	1.0199	6204.0
65	25.009	272.0	2618.4	0.8933	7.8322	1.0199	6202.3
69.13	30.0	289.3	2625.4	0.9441	7.7695	1.0223	5229.0
70	31.162	293.0	2626.9	0.9548	7.7565	1.0228	5046.3
72.71	35.0	304.3	2631.5	0.9878	7.7166	1.0245	4525.5
75	38.549	313.9	2635.4	1.0154	7.6835	1.0259	4134.1
75.89	40.0	317.7	2636.9	1.0261	7.6709	1.0265	3993.2
78.74	45.0	329.6	2641.7	1.0603	7.6306	1.0284	3576.1
80	47.360	334.9	2643.8	1.0753	7.6132	1.0292	3409.1
81.35	50.0	340.6	2646.0	1.0912	7.5947	1.0301	3240.1
85	57.803	355.9	2652.0	1.1343	7.5454	1.0326	2828.8

Nota: Nas tabelas A2.1, A2.2 e A2.3, a referência é líquido saturado com energia interna e entropia nulas no ponto triplo ($t = 0.01$ °C e $p = 0.6112$ kPa), sendo a entalpia também aproximadamente nula.

Tabela A4.1. Líquido (l) e vapor (v) saturados (continuação)

Temperatura	Pressão	Entalpia		Entropia		Volume	
		h_l	h_v	s_l	s_v	v_l	v_v
t_s °C	p_s MPa	$\frac{h_l}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{h_v}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{s_l}{\text{kJ/(kg K)}}$	$\frac{s_v}{\text{kJ/(kg K)}}$	$\frac{v_l}{\text{dm}^3/\text{kg}}$	$\frac{v_v}{\text{dm}^3/\text{kg}}$
85.95	0.0600	359.9	2653.6	1.1455	7.5327	1.0333	2731.7
89.96	0.070	376.8	2660.1	1.1921	7.4804	1.0361	2364.7
90	0.070 109	376.9	2660.1	1.1925	7.4799	1.0361	2361.3
93.51	0.080	391.7	2665.8	1.2330	7.4352	1.0387	2086.9
95	0.084 526	398.0	2668.1	1.2501	7.4166	1.0399	1982.2
96.71	0.090	405.2	2670.9	1.2696	7.3954	1.0412	1869.1
99.63	0.100	417.5	2675.4	1.3027	7.3598	1.0434	1693.7
100	0.101 325	419.1	2676.0	1.3069	7.3554	1.0437	1673.0
105	0.120 80	440.2	2683.7	1.3630	7.2962	1.0477	1419.3
110	0.143 27	461.3	2691.3	1.4185	7.2388	1.0519	1209.9
111.37	0.150	467.1	2693.4	1.4336	7.2234	1.0530	1159.0
115	0.169 06	482.5	2698.7	1.4733	7.1832	1.0562	1036.3
120	0.198 54	503.7	2706.0	1.5276	7.1293	1.0606	891.52
120.23	0.200	504.7	2706.3	1.5301	7.1268	1.0608	885.40
125	0.232 10	525.0	2713.0	1.5813	7.0769	1.0652	770.23
130	0.270 13	546.3	2719.9	1.6344	7.0261	1.0700	668.14
133.54	0.30	561.4	2724.7	1.6717	6.9909	1.0735	605.53
135	0.313 08	567.7	2726.6	1.6869	6.9766	1.0750	581.81
140	0.361 38	589.1	2733.1	1.7390	6.9284	1.0801	508.49
143.63	0.40	604.7	2737.6	1.7764	6.8943	1.0839	462.20
145	0.415 52	610.6	2739.3	1.7906	6.8815	1.0853	445.97
150	0.476 00	632.1	2745.4	1.8416	6.8358	1.0908	392.45
151.85	0.50	640.1	2747.5	1.8604	6.8192	1.0920	381.86
155	0.543 33	653.8	2751.2	1.8923	6.7911	1.0964	346.44
158.84	0.60	670.4	2755.5	1.9308	6.7575	1.1009	315.46
160	0.618 06	675.5	2756.7	1.9425	6.7475	1.1022	306.76
164.96	0.70	697.1	2762.0	1.9918	6.7052	1.1082	272.68
165	0.700 77	697.3	2762.0	1.9923	6.7048	1.1082	272.40
170	0.792 02	719.1	2767.1	2.0416	6.6630	1.1145	242.55
170.41	0.80	720.9	2767.5	2.0457	6.6596	1.1150	240.26
175	0.892 44	741.1	2771.8	2.0906	6.6221	1.1209	216.54
175.36	0.90	742.6	2772.1	2.0941	6.6192	1.1213	214.82
179.88	1.00	762.6	2776.2	2.1382	6.5828	1.1274	194.30
180	1.0027	763.1	2776.3	2.1393	6.5819	1.1275	193.80
185	1.1233	785.3	2780.4	2.1876	6.5424	1.1344	173.86
187.96	1.20	798.4	2782.7	2.2160	6.5194	1.1386	163.21
190	1.2551	807.5	2784.3	2.2356	6.5036	1.1415	156.32
195	1.3987	829.9	2787.8	2.2833	6.4654	1.1489	140.84
195.04	1.40	830.1	2787.8	2.2836	6.4651	1.1489	140.73

Nota: Ao contrário do que acontece na página anterior em que a unidade de pressão absoluta é o quilopascal (kPa), nesta e em todas as próximas páginas das tabelas A2.1, A2.2 e A2.3, a unidade em que a pressão está expressa é o megapascal (MPa).

Tabela A4.1. Líquido (l) e vapor (v) saturados (continuação)

Temperatura	Pressão	Entalpia		Entropia		Volume	
		h_l	h_v	s_l	s_v	v_l	v_v
t_s °C	p_s MPa	$\frac{h_l}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{h_v}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{s_l}{\text{kJ/(kg K)}}$	$\frac{s_v}{\text{kJ/(kg K)}}$	$\frac{v_l}{\text{dm}^3/\text{kg}}$	$\frac{v_v}{\text{dm}^3/\text{kg}}$
200	1.5549	852.4	2790.9	2.3307	6.4278	1.1565	127.16
201.37	1.60	858.5	2791.7	2.3436	6.4176	1.1586	123.70
205	1.7243	875.0	2793.8	2.3778	6.3906	1.1644	115.03
207.11	1.80	884.5	2794.8	2.3976	6.3751	1.1678	110.33
210	1.9077	897.7	2796.2	2.4247	6.3539	1.1726	104.24
212.37	2.00	908.6	2797.2	2.4468	6.3367	1.1766	99.549
215	2.1060	920.6	2798.3	2.4713	6.3176	1.1811	94.625
218.40	2.25	936.3	2799.4	2.5030	6.2932	1.1871	88.680
220	2.3198	943.7	2799.9	2.5178	6.2817	1.1900	86.038
223.94	2.50	961.9	2800.9	2.5542	6.2537	1.1972	79.915
225	2.5501	966.9	2801.2	2.5641	6.2461	1.1992	78.349
229.06	2.75	985.9	2801.9	2.6015	6.2174	1.2069	72.691
230	2.7976	990.3	2802.0	2.6102	6.2107	1.2087	71.450
233.84	3.00	1008.3	2802.3	2.6455	6.1838	1.2163	66.632
235	3.0632	1013.8	2802.3	2.6561	6.1756	1.2187	65.245
238.32	3.25	1029.6	2802.3	2.6866	6.1524	1.2255	61.474
240	3.3478	1037.6	2802.2	2.7020	6.1406	1.2291	59.654
242.54	3.50	1049.7	2802.0	2.7252	6.1229	1.2345	57.028
245	3.6523	1061.6	2801.6	2.7478	6.1057	1.2399	54.606
246.53	3.75	1069.0	2801.3	2.7618	6.0950	1.2434	53.439
250	3.9776	1085.8	2800.4	2.7935	6.0708	1.2513	50.037
250.33	4.00	1087.4	2800.3	2.7965	6.0685	1.2521	49.749
255	4.3246	1110.2	2798.7	2.8392	6.0359	1.2632	45.896
257.41	4.50	1122.1	2797.7	2.8612	6.0191	1.2691	44.035
260	4.6943	1134.9	2796.4	2.8848	6.0010	1.2756	42.134
263.92	5.00	1154.5	2794.2	2.9207	5.9735	1.2858	39.425
265	5.0877	1159.9	2793.5	2.9306	5.9658	1.2887	38.710
269.94	5.50	1184.9	2789.9	2.9758	5.9309	1.3023	35.624
270	5.5058	1185.2	2789.9	2.9763	5.9304	1.3025	35.588
275	5.9496	1210.9	2785.5	3.0222	5.8947	1.3170	32.736
275.56	6.00	1213.7	2785.0	3.0274	5.8907	1.3187	32.433
280	6.4202	1236.8	2780.4	3.0683	5.8586	1.3324	30.126
280.83	6.5	1241.2	2779.5	3.0760	5.8526	1.3350	29.714
285	6.9186	1263.2	2774.5	3.1146	5.8220	1.3487	27.733
285.80	7.0	1267.5	2773.4	3.1220	5.8161	1.3514	27.368
290	7.4461	1290.0	2767.6	3.1611	5.7848	1.3659	25.535
290.51	7.5	1292.7	2766.9	3.1658	5.7810	1.3678	25.323
294.98	8.0	1317.2	2759.9	3.2077	5.7470	1.3843	23.521
295	8.0037	1317.3	2759.8	3.2079	5.7469	1.3844	23.513

Tabela A4.1. Líquido (l) e vapor (v) saturados (conclusão)

Temperatura	Pressão	Entalpia		Entropia		Volume	
		$\frac{t_s}{^\circ\text{C}}$	$\frac{p_s}{\text{MPa}}$	$\frac{h_l}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{h_v}{\text{kJ/kg}}$	$\frac{s_l}{\text{kJ/(kg K)}}$	$\frac{s_v}{\text{kJ/(kg K)}}$
299.24	8.5	1340.8	2752.4	3.2480	5.7141	1.4010	21.923
300	8.5927	1345.1	2751.0	3.2552	5.7081	1.4041	21.649
303.31	9.0	1363.8	2744.6	3.2867	5.6820	1.4179	20.493
305	9.2144	1373.4	2741.1	3.3029	5.6685	1.4252	19.927
307.22	9.5	1386.2	2736.3	3.3242	5.6506	1.4351	19.206
310	9.8700	1402.4	2730.0	3.3512	5.6278	1.4480	18.334
310.96	10.0	1408.1	2727.7	3.3606	5.6198	1.4526	18.041
315	10.561	1432.1	2717.6	3.4002	5.5858	1.4726	16.856
318.04	11.0	1450.6	2709.3	3.4304	5.5596	1.4887	16.007
320	11.289	1462.6	2703.7	3.4500	5.5423	1.4995	15.480
324.64	12.0	1491.7	2698.2	3.4971	5.5003	1.5267	14.285
325	12.056	1494.0	2688.0	3.5008	5.4969	1.5289	14.195
330	12.863	1526.5	2670.2	3.5528	5.4490	1.5615	12.989
330.81	13.0	1531.9	2667.0	3.5614	5.4409	1.5671	12.800
335	13.712	1560.3	2649.7	3.6063	5.3979	1.5978	11.854
336.63	14.0	1571.5	2642.4	3.6241	5.3804	1.6105	11.498
340	14.605	1595.5	2626.2	3.6616	5.3427	1.6387	10.780
342.12	15.0	1610.9	2615.1	3.6857	5.3180	1.6578	10.343
345	15.545	1632.5	2598.9	3.7193	5.2828	1.6858	9.7631
347.32	16.0	1650.4	2584.9	3.7470	5.2533	1.7102	9.3099
350	16.535	1671.9	2567.7	3.7800	5.2177	1.7411	8.7991
352.26	17.0	1691.6	2551.6	3.8106	5.1856	1.7695	8.3721
355	17.577	1716.6	2530.4	3.8489	5.1442	1.8085	7.8592
356.96	18.0	1734.8	2513.9	3.8766	5.1127	1.8399	7.4973
360	18.675	1764.2	2485.4	3.9210	5.0600	1.8959	6.9398
361.44	19.0	1778.7	2470.5	3.9430	5.0330	1.9262	6.6759
365	19.833	1818.0	2428.0	4.0021	4.9579	2.0160	6.0116
365.71	20.0	1826.6	2418.2	4.0151	4.9410	2.0374	5.8745
367.5	20.435	1850.1	2390.9	4.0505	4.8944	2.0985	5.5191
369.79	21.0	1886.3	2347.5	4.1049	4.8222	2.2018	5.0225
370	21.054	1890.2	2342.8	4.1108	4.8144	2.2136	4.9728
372	21.562	1935.6	2287.0	4.1794	4.7240	2.3636	4.4389
373	21.820	1970.5	2244.0	4.2326	4.6559	2.4963	4.0840
373.5	21.950	1997.0	2212.2	4.2730	4.6058	2.6079	3.8451
373.68	22.0	2010.3	2196.6	4.2934	4.5814	2.6675	3.7347
374	22.081	2046.7	2156.2	4.3493	4.5185	2.8427	3.4659
374.1	22.107	2071.1	2135.9	4.3868	4.4871	2.9690	3.3392
374.15	22.120	2107.4	2107.4	4.4429	4.4429	3.17	3.17

Nota: Os pares de valores das propriedades de líquido e vapor saturados da última linha são iguais, pois referem-se ao ponto crítico ($t_c = 374.15 \text{ }^\circ\text{C}$ e $p_c = 22.120 \text{ MPa}$), no qual líquido e vapor deixam de se distinguir.

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido: valores específicos de entalpia (h), entropia (s) e volume (v), em função da temperatura Celsius (t) e da pressão absoluta (p)

t °C	p / MPa → (t_s /°C)→	0.002 (17.5)	0.006 (36.2)	0.010 (45.8)	0.020 (60.1)	0.030 (69.1)	0.050 (81.3)	0.075 (91.8)	0.10 (99.6)
20	h kJ/kg s kJ/(kg K) v dm ³ /kg	2538.6 8.7404 67 582							
50		2594.4 8.9226 74 524	2593.5 8.4135 24 812	2592.7 8.1757 14 869					
100		2688.5 9.1934 86 080	2688.0 8.6854 28 676	2687.5 8.4486 17 195	2686.3 8.1261 8584.7	2685.1 7.9363 5714.4	2682.6 7.6953 3418.1	2679.4 7.5014 2269.8	2676.2 7.3618 1695.5
150		2783.7 9.4327 97 628	2783.4 8.9251 32 532	2783.1 8.6888 19 512	2782.3 8.3676 9748.0	2781.6 8.1791 6493.2	2780.1 7.9406 3889.3	2778.2 7.7500 2587.3	2776.3 7.6137 1936.3
200		2880.0 9.6479 109 171	2879.8 9.1406 37 383	2879.6 8.9045 21 825	2879.2 8.5839 10 907	2878.7 8.3960 7267.5	2877.7 8.1587 4356.0	2876.6 7.9697 2900.2	2875.4 7.8349 2172.3
250		2977.7 9.8441 120 711	2977.6 9.3369 40 232	2977.4 9.1010 24 136	2977.1 8.7806 12 064	2976.8 8.5930 8039.7	2976.1 8.3564 4820.5	2975.3 8.1681 3210.9	2974.5 8.0342 2406.1
300		3076.8 10.0251 132 251	3076.7 9.5179 44 079	3076.6 9.2820 26 445	3076.4 8.9618 13 219	3076.1 8.7744 8810.8	3075.7 8.5380 5283.9	3075.1 8.3502 3520.5	3074.5 8.2166 2638.7
350		3177.5 10.1934 143 790	3177.4 9.6863 47 927	3177.3 9.4504 28 754	3177.1 9.1303 14 374	3176.9 8.9430 9581.2	3176.6 8.7068 5746.7	3176.1 8.5191 3829.4	3175.6 8.3858 2870.8
400		3279.7 10.3512 155 329	3279.6 9.8441 51 773	3279.6 9.6083 31 062	3279.4 9.2882 15 529	3279.3 9.1010 10 351	3279.0 8.8649 6209.1	3278.6 8.6773 4138.0	3278.2 8.5442 3102.5
450		3383.6 10.5001 166 867	3383.6 9.9930 55 620	3383.5 9.7572 33 371	3383.4 9.4372 16 684	3383.3 9.2499 11 121	3383.0 9.0139 6671.4	3382.7 8.8265 4446.4	3382.4 8.6934 3334.0
500		3489.2 10.6413 178 405	3489.2 10.1342 59 467	3489.1 9.8984 35 679	3489.0 9.5779 17 839	3488.9 9.3906 11 891	3488.7 9.1552 7133.5	3488.4 8.9683 4776.2	3488.1 8.8348 3565.3
600		3705.6 10.9044 201 482	3705.6 10.3973 67 159	3705.5 10.1616 40 295	3705.4 9.8416 20 147	3705.4 9.6544 13 430	3705.2 9.4185 8057.4	3705.0 9.2312 5370.9	3704.8 9.0982 4027.7
700		3928.8 11.1464 224 558	3928.8 10.6394 74 852	3928.8 10.4036 44 910	3928.7 10.0836 22 455	3928.7 9.8965 14 969	3928.6 9.6606 8981.0	3928.4 9.4734 5986.9	3928.2 9.3405 4489.8
800		4158.7 11.3712 247 634	4158.7 10.8642 82 544	4158.7 10.6284 49 526	4158.7 10.3085 24 762	4158.6 10.1213 16 508	4158.5 9.8855 9904.4	4158.4 9.6983 6602.6	4158.3 9.5654 4951.7

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido (continuação)

t °C	p / MPa → (t_s / °C) →	0.15 (111.4)	0.20 (120.2)	0.25 (127.4)	0.30 (133.5)	0.35 (138.9)	0.40 (143.6)	0.44 (147.1)	0.50 (151.8)
150		2772.5 7.4194 1285.2	2768.5 7.2794 959.54	2764.5 7.1689 764.09	2760.4 7.0771 633.74	2756.3 6.9982 540.58	2752.0 6.9285 470.66	2748.5 6.8780 426.14	
200		2872.9 7.6433 1444.4	2870.5 7.5072 1080.4	2868.0 7.4001 861.98	2865.5 7.3119 716.35	2863.0 7.2366 612.31	2860.4 7.1708 534.26	2858.3 7.1234 484.59	2855.1 7.0592 424.96
250		2972.9 7.8447 1601.3	2971.2 7.7096 1198.9	2969.6 7.6042 957.41	2967.9 7.5176 796.44	2966.2 7.4441 681.44	2964.5 7.3800 595.19	2963.1 7.3340 540.30	2961.1 7.2721 474.43
300		3073.3 8.0280 1757.0	3072.1 7.8937 1316.2	3070.9 7.7891 1051.6	3069.7 7.7034 875.29	3068.4 7.6307 749.33	3067.2 7.5675 654.85	3066.2 7.5223 594.73	3064.8 7.4614 522.58
350	$\frac{h}{\text{kJ/kg}}$	3174.7 8.1976 1912.2	3173.8 8.0638 1432.8	3172.8 7.9597 1145.2	3171.9 7.8744 953.52	3170.9 7.8022 816.57	3170.0 7.7395 713.85	3169.2 7.6946 648.49	3168.1 7.6343 570.05
400	$\frac{s}{\text{kJ/(kg K)}}$	3277.5 8.3562 2066.9	3276.7 8.2226 1549.2	3275.9 8.1188 1238.5	3275.2 8.0338 1031.4	3274.4 7.9619 883.45	3273.6 7.8994 772.50	3273.0 7.8548 701.89	3272.1 7.7948 617.16
450	$\frac{v}{\text{dm}^3/\text{kg}}$	3381.7 8.5056 2221.5	3381.1 8.3722 1665.3	3380.4 8.2686 1331.5	3379.8 8.1838 1109.0	3379.2 8.1120 950.11	3378.5 8.0497 830.92	3378.0 8.0052 755.07	3377.2 7.9454 664.05
500		3487.6 8.6472 2375.9	3487.0 8.5139 1781.2	3486.5 8.4104 1424.4	3486.0 8.3257 1186.5	3485.4 8.2540 1016.6	3484.9 8.1919 889.19	3484.4 8.1475 808.10	3483.8 8.0879 710.78
550		3595.1 8.7819 2530.2	3594.7 8.6487 1897.1	3594.2 8.5453 1517.2	3593.7 8.4608 1263.9	3593.3 8.3892 1083.0	3592.8 8.3271 947.35	3592.4 8.2828 861.01	3591.8 8.2233 757.41
600		3704.4 8.9108 2684.5	3704.0 8.7776 2012.9	3703.6 8.6743 1609.9	3703.2 8.5898 1341.2	3702.7 8.5183 1149.3	3702.3 8.4563 1005.4	3702.0 8.4121 913.85	3701.5 8.3526 803.95
650		3815.3 9.0343 2838.6	3815.0 8.9012 2128.6	3814.6 8.7980 1702.5	3814.2 8.7135 1418.5	3813.9 8.6421 1251.4	3813.5 8.5802 1063.4	3813.3 8.5359 966.62	3812.8 8.4766 850.42
700		3927.9 9.1531 2992.7	3927.6 9.0201 2244.2	3927.3 8.9169 1795.1	3927.0 8.8325 1495.7	3926.7 8.7611 1281.8	3926.4 8.6992 1121.4	3926.1 8.6550 1019.3	3925.8 8.5957 896.85
750		4042.2 9.2676 3146.8	4041.9 9.1346 2359.8	4041.7 9.0314 1887.6	4041.4 8.9471 1572.8	4041.1 8.8757 1348.0	4040.8 8.8139 1179.3	4040.6 8.7697 1072.0	4040.3 8.7105 943.22
800		4158.0 9.3781 3300.8	4157.8 9.2452 2475.4	4157.6 9.1420 1980.1	4157.3 9.0577 1649.9	4157.1 8.9864 1414.1	4156.9 8.9246 1237.2	4156.7 8.8805 1124.6	4156.4 8.8213 989.56

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido (continuação)

t °C	p / MPa → (t_s / °C) →	0.54 (154.8)	0.60 (158.8)	0.64 (161.4)	0.70 (165.0)	0.74 (167.2)	0.80 (170.4)	0.84 (172.4)	0.90 (175.4)
170		2786.2 6.8742 363.68	2781.8 6.8177 325.67	2778.8 6.7825 304.27	2774.2 6.7330 276.73	2771.1 6.7017 260.84			
200		2853.0 7.0201 392.56	2849.7 6.9662 352.04	2847.6 6.9327 329.24	2844.2 6.8859 299.92	2842.0 6.8565 283.00	2838.6 6.8148 260.79	2836.3 6.7885 247.74	2832.7 6.7508 230.32
250		2959.7 7.2345 438.64	2957.6 7.1829 393.91	2956.2 7.1510 368.74	2954.0 7.1066 336.74	2952.6 7.0788 317.71	2950.4 7.0397 293.21	2949.0 7.0151 278.82	2946.8 6.9800 259.63
300		3063.8 7.4246 483.38	3062.3 7.3740 434.39	3061.3 7.3430 406.83	3059.8 7.2997 371.39	3058.8 7.2727 350.96	3057.3 7.2348 324.14	3056.2 7.2109 308.39	3054.7 7.1771 287.39
350	h kJ/kg	3167.4 7.5979 527.45	3166.2 7.5479 474.19	3165.5 7.5172 444.23	3164.3 7.4745 405.71	3163.5 7.4480 383.50	3162.4 7.4107 354.34	3161.6 7.3862 337.22	3160.5 7.3540 314.40
400	s kJ/(kg K)	3271.5 7.7586 571.14	3270.6 7.7090 513.61	3270.0 7.6785 481.24	3269.0 7.6362 439.64	3268.4 7.6099 415.65	3267.5 7.5729 384.16	3266.9 7.5497 365.67	3266.0 7.5169 341.01
450	v dm ³ /kg	3376.7 7.9094 614.60	3376.0 7.8600 552.80	3375.4 7.8297 518.03	3374.7 7.7875 473.34	3374.2 7.7614 447.57	3373.4 7.7246 413.74	3372.9 7.7016 393.87	3372.1 7.6689 367.39
500		3483.3 8.0519 657.92	3482.7 8.0027 591.84	3482.2 7.9725 554.67	3481.6 7.9305 506.89	3481.1 7.9044 479.33	3480.5 7.8678 443.17	3480.0 7.8449 421.93	3479.4 7.8124 393.61
550		3591.5 8.1874 701.13	3590.9 8.1383 630.78	3590.5 8.1082 591.20	3589.9 8.0663 540.33	3589.6 8.0403 510.99	3589.0 8.0038 472.49	3588.6 7.9809 449.88	3588.1 7.9486 419.73
600		3701.2 8.3168 744.25	3700.7 8.2678 669.63	3700.4 8.2377 627.65	3699.9 8.1959 573.68	3699.5 8.1700 542.57	3699.1 8.1336 501.72	3698.7 8.1108 477.74	3698.2 8.0785 445.76
650		3812.5 8.4408 787.31	3812.1 8.3919 708.41	3811.8 8.3618 664.03	3811.4 8.3201 606.97	3811.1 8.2942 574.07	3810.7 8.2579 530.89	3810.4 8.2351 505.53	3810.0 8.2030 471.72
700		3925.5 8.5268 830.31	3925.1 8.5111 747.14	3924.9 8.4811 700.36	3924.5 8.4395 640.21	3924.3 8.4136 605.53	3923.9 8.3773 560.01	3923.7 8.3546 533.28	3923.3 8.3225 497.63
750		4040.1 8.6748 873.27	4039.8 8.6259 785.83	4039.5 8.5960 736.64	4039.2 8.5544 673.40	4039.0 8.5286 636.94	4038.7 8.4923 589.08	4038.5 8.4697 560.97	4038.1 8.4376 523.50
800		4156.2 8.7856 916.19	4155.9 8.7368 824.47	4155.7 8.7069 772.88	4155.5 8.6653 706.55	4155.3 8.6395 668.31	4155.0 8.6033 618.11	4154.8 8.5591 561.83	4154.5 8.5486 549.33

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido (continuação)

t °C	p / MPa → (t_s / °C) →	1.00 (179.9)	1.10 (184.1)	1.25 (189.8)	1.50 (198.3)	1.75 (205.7)	2.0 (212.4)	2.3 (219.5)	2.5 (223.9)
200		2826.8 6.6922 205.92	2820.7 6.6379 185.92	2811.2 6.5630 161.88	2794.7 6.4508 132.38				
250		2943.0 6.9259 232.75	2939.3 6.8764 210.75	2933.5 6.8088 184.33	2923.5 6.7099 151.99	2913.2 6.6233 128.85	2902.4 6.5454 111.45	2888.9 6.4605 95.513	2879.5 6.4077 86.985
300		3052.1 7.1251 257.98	3049.6 7.0778 233.91	3045.6 7.0136 205.02	3038.9 6.9207 169.70	3032.1 6.8405 144.45	3025.0 6.7696 125.50	3016.4 6.6935 108.18	3010.4 6.6470 98.925
350		3158.5 7.3031 282.43	3156.6 7.2569 256.28	3153.7 7.1944 224.90	3148.7 7.1044 186.53	3143.7 7.0273 159.12	3138.6 6.9596 138.56	3132.4 6.8877 119.77	3128.2 6.8442 109.75
400	h kJ/kg	3264.4 7.4665 306.49	3262.9 7.4209 278.24	3260.5 7.3593 244.35	3256.6 7.2709 202.92	3252.7 7.1955 173.32	3248.7 7.1296 151.13	3243.9 7.0598 130.85	3240.7 7.0178 120.04
450	s kJ/(kg K)	3370.8 7.6190 330.30	3369.5 7.5737 299.96	3367.6 7.5128 263.55	3364.3 7.4253 219.05	3361.1 7.3509 187.26	3357.8 7.2859 163.42	3353.9 7.2174 141.65	3351.3 7.1763 130.04
500	v dm ³ /kg	3478.3 7.7627 353.96	3477.2 7.7177 321.53	3475.5 7.6571 282.60	3572.8 7.5703 235.03	3470.0 7.4965 201.04	3467.3 7.4323 175.55	3464.0 7.3646 152.28	3461.7 7.3240 139.87
550		3587.1 7.8991 377.52	3586.2 7.8543 342.98	3584.7 7.7940 301.54	3582.4 7.7077 250.89	3580.0 7.6344 214.71	3577.6 7.5472 187.57	3574.8 7.5035 162.80	3572.9 7.4633 149.58
600		3697.4 8.0292 400.98	3696.6 7.9845 364.35	3695.4 7.9244 320.39	3693.3 7.8385 266.66	3691.3 7.7656 258.00	3689.2 7.7022 199.50	3686.7 7.6355 173.22	3685.1 7.5956 159.21
650		3809.3 8.1537 424.38	3808.5 8.1092 385.65	3807.5 8.0493 339.18	3805.7 7.9636 282.37	3803.9 7.8910 241.80	3802.1 7.8279 211.36	3800.0 7.7616 183.58	3798.6 7.7220 168.76
700		3922.7 8.2734 447.73	3922.0 8.2289 406.90	3921.1 8.1691 357.91	3919.6 8.0838 298.03	3918.0 8.0114 255.25	3916.5 7.9485 223.17	3914.6 7.8825 193.88	3913.4 7.8431 178.26
750		4037.6 8.3885 471.03	4037.1 8.3441 428.11	4036.3 8.2845 376.59	4034.9 8.1993 313.64	4033.6 8.1272 268.66	4032.2 8.0645 234.94	4030.6 7.9988 204.14	4029.5 7.9595 187.72
800		4154.1 8.4997 494.30	4153.6 8.4553 449.21	4152.9 8.3958 395.24	4151.7 8.3108 329.21	4150.6 8.2388 282.04	4149.4 8.1763 246.66	4148.0 8.1108 214.37	4147.0 8.0716 197.14

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido (continuação)

t °C	p / MPa → (t_s / °C) →	3.0 (233.8)	3.5 (242.5)	4.0 (250.3)	4.5 (257.4)	5.0 (263.9)	6.0 (275.6)	7.0 (285.8)	8.0 (295.0)
240	h kJ/kg s kJ/(kg K) v dm ³ /kg	2822.9 6.2241 68.162							
250		2854.8 6.2857 70.551	2828.1 6.1732 58.693						
280		2942.0 6.4479 77.124	2922.6 6.3490 64.768	2902.0 6.2576 55.441	2880.2 6.1714 48.128	2856.9 6.0886 42.219	2804.9 5.9270 33.173		
300		2995.1 6.5422 81.159	2979.0 6.4491 67.424	2962.0 6.3642 58.833	2944.2 6.2852 51.336	2925.5 6.2105 45.301	2885.0 6.0692 36.145	2839.4 5.9327 29.457	2786.8 5.7942 24.264
350		3117.5 6.7471 90.526	3106.5 6.6626 76.776	3095.1 6.5870 66.446	3083.3 6.5182 58.396	3071.2 6.4545 51.941	3045.8 6.3386 42.222	3018.7 6.2333 35.233	2989.9 6.1349 29.948
400		3232.5 6.9246 99.310	3224.2 6.8443 84.494	3215.7 6.7733 73.376	3207.1 6.7093 64.721	3198.3 6.6508 57.791	3180.1 6.5462 47.379	3161.2 6.4536 39.922	3141.6 6.3694 34.310
450		3344.6 7.0854 107.79	3338.0 7.0074 91.886	3331.2 6.9388 79.958	3324.4 6.8774 70.677	3317.5 6.8217 63.250	3303.5 6.7230 52.103	3289.1 6.6368 44.131	3274.3 6.5597 38.145
500		3456.2 7.2345 116.08	3450.6 7.2183 99.088	3445.0 7.0909 86.341	3439.3 7.0311 76.427	3433.7 6.9770 68.494	3422.2 6.8818 56.592	3410.6 6.7993 48.086	3398.8 6.7262 41.704
550		3568.1 7.3748 124.26	3563.4 7.2993 106.17	3558.6 7.2333 92.598	3553.8 7.1746 82.044	3549.0 7.1215 73.602	3539.3 7.0285 60.937	3529.6 6.9485 51.889	3519.7 6.8778 45.102
600		3681.0 7.5079 132.34	3676.9 7.4332 113.15	3672.8 7.3680 98.763	3668.6 7.3100 87.570	3664.5 7.2578 78.616	3656.2 7.1664 65.184	3647.9 7.0880 55.590	3639.5 7.0191 48.394
650		3795.0 7.6349 140.36	3791.4 7.5607 120.07	3787.9 7.4961 104.86	3784.3 7.4388 93.025	3780.7 7.3872 83.559	3773.5 7.2971 69.359	3766.4 7.2200 59.217	3759.2 7.1523 51.611
700		3910.3 7.7564 148.32	3907.2 7.6828 126.94	3904.1 7.6187 110.90	3901.0 7.5619 98.425	3897.9 7.5108 88.446	3891.7 7.4217 73.478	3885.4 7.3456 62.787	3879.2 7.2790 54.770
750		4026.8 7.8733 156.24	4024.1 7.8000 133.76	4021.4 7.7363 116.89	4018.8 7.6799 103.78	4016.1 7.6292 93.288	4010.7 7.5409 77.551	4005.3 7.4657 66.311	3999.9 7.3999 57.882
800		4144.7 7.9857 164.12	4142.4 7.9128 140.54	4140.0 7.8495 122.85	4137.7 7.7934 109.10	4135.3 7.7431 98.093	4130.7 7.6554 81.587	4126.0 7.5808 69.798	4121.3 7.5158 60.956

Tabela A4.2. Vapor sobreaquecido (conclusão)

t °C	p / MPa → (t_s / °C) →	9.0 (303.3)	10.0 (311.0)	12.5 (327.8)	15.0 (342.1)	17.5 (354.6)	20.0 (365.7)	21.0 (369.8)	22.0 (373.7)
310		2783.2 5.7486 21.434							
350		2959.0 6.0408 25.792	2925.8 5.9489 22.421	2828.0 5.7155 16.122	2694.8 5.4467 11.462				
400		3121.2 6.2915 29.929	3099.9 6.2182 26.408	3042.9 6.0481 20.010	2979.1 5.8876 15.661	2906.3 5.7274 12.460	2820.5 5.5585 9.9470	2781.3 5.4863 9.0714	2738.8 5.4102 8.2510
450		3259.2 6.4894 33.480	3243.6 6.4243 29.742	3203.0 6.2778 22.987	3159.7 6.1468 18.451	3113.6 6.0251 15.184	3064.3 5.9089 12.707	3043.6 5.8633 11.874	3022.3 5.8179 11.113
500	h kJ/kg	3386.8 6.6600 36.737	3374.6 6.5994 32.760	3343.3 6.4654 25.590	3310.6 6.3487 20.795	3276.5 6.2432 17.359	3241.1 6.1456 14.771	3226.5 6.1082 13.907	3211.7 6.0357 12.399
550	s kJ/(kg K)	3509.8 6.8143 39.822	3499.8 6.7564 35.597	3474.4 6.6298 27.987	3448.3 6.5213 22.909	3421.6 6.4250 19.276	3394.1 6.3374 16.548	3382.9 6.3043 15.638	3371.6 6.2721 14.810
600	v dm ³ /kg	3631.1 6.9574 42.798	3622.7 6.9457 38.320	3601.4 6.7796 30.259	3579.8 6.6764 24.884	3557.8 6.5858 21.043	3535.5 6.5043 18.161	3526.5 6.4737 17.201	3517.4 6.4441 16.327
650		3752.0 7.0919 45.695	3744.7 7.0373 40.963	3726.6 6.9190 32.446	3708.3 6.8979 31.135	3689.8 6.7328 22.713	3671.1 6.6554 19.672	3663.6 6.6265 18.658	3656.1 6.5986 17.737
700		3873.0 7.2196 48.534	3866.8 7.1660 43.546	3851.1 7.0504 34.570	3835.4 6.9536 28.587	3819.7 6.8698 24.314	3803.8 6.7953 21.111	3797.5 6.7677 20.044	3791.1 6.7410 19.074
750		3994.5 7.3414 51.326	3989.1 7.3196 46.083	3975.6 7.1752 36.645	3962.1 7.0806 30.356	3948.5 6.9989 25.865	3935.0 6.9267 22.499	3929.5 6.9000 21.377	3924.1 6.8743 20.357
800		4116.7 7.4579 54.080	4112.0 7.4058 48.580	4100.3 7.2942 38.682	4088.6 7.2013 32.086	4077.0 7.1215 27.376	4065.3 7.0511 23.845	4060.6 7.0251 22.669	4055.9 7.0001 21.599

Tabela A4.3. Líquido comprimido ou subarrefecido: valores específicos de entalpia (h), entropia (s) e volume (v), em função da temperatura Celsius (t) e da pressão absoluta (p)

t °C	p / MPa → (t_s /°C)→	$\{p_s\}$	2.5 (223.94)	5.0 (263.92)	7.5 (290.51)	10.0 (310.96)
0			2.51 0.0000 0.9989	5.06 0.0002 0.9977	7.59 0.0004 0.9965	10.12 0.0005 0.9953
20		83.9 0.2963 1.0017	86.30 0.2961 1.0006	88.65 0.2956 0.9995	90.99 0.2950 0.9984	93.33 0.2945 0.9972
40		167.5 0.5721 1.0078	169.77 0.5715 1.0067	171.97 0.5705 1.0056	174.18 0.5696 1.0045	176.38 0.5686 1.0034
60		251.1 0.8310 1.0171	253.17 0.8297 1.0160	255.30 0.8285 1.0149	257.36 0.8270 1.0138	259.49 0.8258 1.0127
80		334.9 1.0753 1.0292	336.86 1.0737 1.0280	338.85 1.0720 1.0268	340.84 1.0704 1.0256	342.83 1.0688 1.0245
100	$\frac{h}{\text{kJ/kg}}$	419.1 1.3069 1.0437	420.86 1.3050 1.0425	422.72 1.3030 1.0410	424.62 1.3011 1.0397	426.50 1.2992 1.0385
120	$\frac{s}{\text{kJ/(kg K)}}$	503.7 1.5276 1.0606	505.33 1.5255 1.0590	507.09 1.5233 1.0576	508.87 1.5210 1.0565	510.64 1.5189 1.0549
140	$\frac{v}{\text{dm}^3/\text{kg}}$	589.1 1.7390 1.0801	590.49 1.7368 1.0788	592.15 1.7343 1.0768	593.78 1.7317 1.0752	595.42 1.7292 1.0737
160		675.5 1.9425 1.1022	676.65 1.9404 1.1006	678.12 1.9375 1.0988	679.54 1.9344 1.0972	681.08 1.9317 1.0953
180		763.1 2.1393 1.1275	763.9 2.1372 1.1262	765.25 2.1341 1.1240	766.55 2.1308 1.1219	767.84 2.1275 1.1199
200		852.4 2.3307 1.1565	852.8 2.3294 1.1555	853.9 2.3255 1.1530	854.8 2.3214 1.1505	856.0 2.3178 1.1480
220		943.7 2.5178 1.1900	943.7 2.5174 1.1898	944.4 2.5128 1.1866	945.0 2.5083 1.1835	945.9 2.5039 1.1805
240		1037.6 2.7020 1.2291		1037.8 2.6984 1.2264	1038.0 2.6930 1.2225	1038.1 2.6872 1.2187
260		1134.9 2.8848 1.2756		1134.9 2.8840 1.2750	1134.5 2.8774 1.2698	1134.2 2.8709 1.2648
280		1236.8 3.0683 1.3324			1236.2 3.0646 1.3292	1234.1 3.0548 1.3216
$\{t_s\}$			961.9 2.5542 1.1972	1154.5 2.9207 1.2858	1292.7 3.1658 1.3678	1408.1 3.3606 1.4526

Notas: 1) Na terceira coluna, encontram-se os valores de líquido saturado (h , s e v) para as temperaturas da primeira coluna, sendo notados por $\{p_s\}$ os valores numéricos das p_s correspondentes.

2) Na última linha, em que $\{t_s\}$ representa os valores numéricos das t_s correspondentes às pressões da primeira linha, encontram-se os valores de líquido saturado (h , s e v) correspondentes.

Tabela A4.3. Líquido comprimido ou subarrefecido (conclusão)

t °C	p / MPa → (t_s / °C) →	15.0 (342.12)	20.0 (365.71)	25.0	30.0	50.0
0		15.15	20.14	25.09	30.01	49.35
		0.0007	0.0008	0.0009	0.0008	0.000
		0.9928	0.9904	0.9881	0.9857	0.9767
20		97.99	102.62	107.24	111.84	130.02
		0.2934	0.2923	0.2911	0.2899	0.2848
		0.9950	0.9928	0.9907	0.9886	0.9804
40		180.78	185.16	189.52	193.89	211.21
		0.5666	0.5646	0.5626	0.5607	0.5527
		1.0013	0.9992	0.9971	0.9951	0.9872
60		263.67	267.85	271.98	276.19	292.79
		0.8232	0.8206	0.8178	0.8154	0.8052
		1.0105	1.0084	1.0062	1.0042	0.9962
80		346.81	350.80	354.75	358.77	374.70
		1.0656	1.0624	1.0591	1.0561	1.0440
		1.0222	1.0199	1.0177	1.0156	1.0073
100	$\frac{h}{\text{kJ/kg}}$	430.28	434.06	437.85	441.66	456.89
		1.2955	1.2917	1.2881	1.2844	1.2703
		1.0361	1.0337	1.0313	1.0290	1.0201
120	$\frac{s}{\text{kJ/(kg K)}}$	514.19	517.76	521.32	524.93	539.39
		1.5145	1.5102	1.5059	1.5018	1.4857
		1.0522	1.0496	1.0470	1.0445	1.0348
140	$\frac{v}{\text{dm}^3/\text{kg}}$	598.72	602.04	605.37	608.75	622.35
		1.7242	1.7193	1.7144	1.7098	1.6915
		1.0707	1.0678	1.0650	1.0621	1.0515
160		684.09	687.12	690.16	693.28	705.92
		1.9260	1.9204	1.9148	1.9096	1.8891
		1.0918	1.0885	1.0853	1.0821	1.0703
180		770.50	773.20	775.89	778.73	790.25
		2.1210	2.1147	2.1083	2.1024	2.0794
		1.1159	1.1120	1.1083	1.1047	1.0912
200		858.2	860.5	862.8	865.3	875.5
		2.3104	2.3031	2.2961	2.2893	2.2634
		1.1433	1.1388	1.1344	1.1302	1.1146
220		947.5	949.3	951.2	953.1	961.7
		2.4953	2.4870	2.4789	2.4711	2.4419
		1.1748	1.1693	1.1640	1.1590	1.1408
240		1039.0	1040.0	1041.4	1042.6	1049.2
		2.6771	2.6674	2.6583	2.6490	2.6158
		1.2114	1.2046	1.1983	1.1920	1.1702
260		1133.4	1133.5	1134.2	1134.3	1138.2
		2.8576	2.8459	2.8357	2.8243	2.7860
		1.2550	1.2462	1.2384	1.2303	1.2034
280		1232.1	1230.6	1230.3	1229.0	1229.3
		3.0393	3.0248	3.0126	2.9986	2.9537
		1.3084	1.2965	1.2863	1.2755	1.2415
300		1337.3	1333.3	1330.2	1327.8	1323.0
		3.2260	3.2071	3.1900	3.1741	3.1200
		1.3770	1.3596	1.3442	1.3304	1.2860
320		1453.2	1444.6	1438.9	1432.7	1420.2
		3.4247	3.3979	3.3764	3.3539	3.2868
		1.4724	1.4437	1.4214	1.3997	1.3388
{ t_s }		1610.9	1826.6			
		3.6857	4.0151			
		1.6578	2.0374			

Anexo 5

CONSTANTES DE van der WAALS E VIRIAL DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS

Tabela A5.1. Constantes de van der Waals

Gás	$\frac{a}{\text{atm L}^2/\text{mol}^2}$	$\frac{b}{\text{mL/mol}}$
Ar	1.363	32.19
C ₂ H ₄	4.530	57.14
C ₂ H ₆	5.562	63.80
C ₆ H ₆	18.24	115.4
CH ₄	2.283	42.78
Cl ₂	6.579	56.22
CO	1.505	39.85
CO ₂	3.640	42.67
H ₂	0.2476	26.61
H ₂ O	5.536	30.49
H ₂ S	4.490	42.87
He	0.03457	23.70
Kr	2.349	39.78
N ₂	1.408	39.13
Ne	0.2135	17.09
NH ₃	4.225	37.07
O ₂	1.378	31.83
SO ₂	6.803	56.36
Xe	4.250	51.05

Tabela A5.2. Constantes de virial de alguns gases

Gás	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{B}{\text{cm}^3/\text{mol}}$	$\frac{C}{\text{cm}^6/\text{mol}^2}$
Acetona, C ₃ H ₆ O	323	- 1425	
Água H ₂ O	263	- 1500	
	373	- 451	
Amoníaco, NH ₃	298	- 261	
	323	- 209	
	273	- 21	1173
Árgon, Ar	298	- 16	
	313	- 13	
	100	- 149	
	183	- 55	
	263	- 25	
Azoto, N ₂	298	- 5	
	300	- 4	
	500	+ 17	
	273	- 2000	
Benzeno, C ₆ H ₆	276	- 1570	
	333	- 500	
1, 3-Butadieno, C ₄ H ₆			

Tabela A5.2. Constantes de virial de alguns gases (conclusão)

Gás	T K	B cm ³ /mol	C cm ⁶ /mol ²
n-Butano, C ₄ H ₁₀	460	- 265	30 250
Clorofórmio, CHCl ₃	328	- 963	
Cripton, Kr	275		1760
	173	- 460	
	183	- 340	
Dióxido de carbono, CO ₂	273	- 150	
	298	- 124	4931
	423	- 52	3046
Dióxido de enxofre, SO ₂	430	- 159	9000
Etano, C ₂ H ₆	300	- 183	
Etanol, C ₂ H ₅ OH	328	- 1523	
	250	- 201	
	276	- 158	
Etileno, C ₂ H ₄	308	- 122	
	313	- 127	
	473	- 43	- 200
n-Heptano, C ₇ H ₁₆	298	- 2790	
n-Hexano, C ₆ H ₁₄	323	- 1512	
Hidrogénio, H ₂	173	9	
Isopropanol, C ₃ H ₈ O	473	- 388	- 26 000
	182	- 130	5000
	273	- 55	
	250	- 66	
Metano, CH ₄	300	- 42	
	323	- 33	
	373	- 20	
	273	- 4068	
Metanol, CH ₃ OH	323	- 1200	
Monóxido de carbono, CO	115	- 145	4019
Naftaleno, C ₁₀ H ₈	308	- 1382	
	263	- 12	
Oxigénio, O ₂	273	- 22	
n-Pentano, C ₅ H ₁₂	373	- 621	
1,1,1,2-Tetrafluoroetano, C ₂ H ₂ F ₄	340	- 349	31 790
	160	- 436	
	182	- 333	
	195	- 292	
	275	- 150	
Xénon, Xe	300	- 128	
	325	- 109	
	350	- 93	
	400	- 69	

Anexo 6

PROPRIEDADES DA ÁGUA LÍQUIDA E DO AR A 101.3 kPa

Tabela A6.1. Propriedades da água líquida a 101.3 kPa

Temperatura		Massa volúmica ³ $\rho/(\text{kg/m}^3)$	Viscosidade dinâmica ¹ $\mu/(\text{mPa s})$	Condutividade térmica ² $k/[\text{W}/(\text{m K})]$	Capacidade calorífica ¹ $c/[\text{kJ}/(\text{kg K})]$	Pressão de vapor ³ p_v/kPa	Conc. de O ₂ na saturação ⁴ salinidade nula sal. = 10 g/L	
T/K	$t/^\circ\text{C}$						$c_{\text{O}_2}/(\text{mg/L})$	$c_{\text{O}_2}/(\text{mg/L})$
273.15	0	999.839	1.7921	0.571	4.220	0.610	14.60	13.64
275.15	2	999.940	1.6728			0.706	13.81	12.91
277.15	4	999.972	1.5674			0.813	13.09	12.25
278.15	5	999.964	1.5201 ⁱ	0.579 ⁱ	4.208 ⁱ	0.872	12.76	11.94
279.15	6	999.940	1.4728			0.935	12.44	11.65
281.15	8	999.848	1.3860			1.073	11.83	11.09
283.15	10	999.699	1.3077	0.586	4.195	1.228	11.28	10.58
285.15	12	999.497	1.2363			1.402	10.77	10.11
287.15	14	999.244	1.1709			1.598	10.29	9.68
288.15	15	999.099	1.1410 ⁱ	0.594 ⁱ	4.190 ⁱ	1.705	10.07	9.47
289.15	16	998.943	1.1111			1.818	9.86	9.28
291.15	18	998.595	1.0559			2.063	9.45	8.90
293.15	20	998.204	1.0050	0.601	4.185	2.338	9.08	8.56
293.35	20.2	998.162	1.0000			2.366	9.04 ⁱ	8.53 ⁱ
295.15	22	997.770	0.9579			2.643	8.73	8.23
297.15	24	997.296	0.9142			2.983	8.40	7.93
298.15	25	997.045	0.8937	0.609 ⁱ	4.182	3.167	8.24	7.79
299.15	26	996.783	0.8737			3.361	8.09	7.65
301.15	28	996.233	0.8360			3.779	7.81	7.38
303.15	30	995.647	0.8007	0.616	4.181	4.243	7.54	7.14
305.15	32	995.026	0.7679			4.755	7.29	6.90
307.35	34	994.371	0.7371			5.319	7.05	6.68
309.15	36	993.684	0.7085			5.941	6.82	6.47
311.15	38	992.965	0.6814			6.625	6.61	6.28
313.15	40	992.215	0.6560	0.632	4.181	7.376	6.41	6.09
315.15	42	991.436	0.6321			8.199		
317.15	44	990.628	0.6097			9.100	Calor latente de vaporização a 25 °C ¹	
319.15	46	989.792	0.5883			10.09	$\lambda_v = 44\,045 \text{ J/mol}$	
321.15	48	988.928	0.5683			11.16	$\lambda_v = 2\,444.9 \text{ kJ/kg}$	
323.15	50	988.037	0.5494	0.646	4.183	12.33		
325.15	52	987.120	0.5315			13.61		
327.15	54	986.177	0.5146			15.00	Calor latente de vaporização a 100 °C ¹	
329.15	56	985.219	0.4985			16.51	$\lambda_v = 40\,662 \text{ J/mol}$	
331.15	58	984.217	0.4832			18.14	$\lambda_v = 2257.1 \text{ kJ/kg}$	
333.15	60	983.200	0.4688	0.659	4.187	19.92		
338.15	65	980.557	0.4375 ⁱ			25.00		
343.15	70	977.771	0.4061	0.675	4.192	31.16	Calor latente de fusão a 0 °C ¹	
348.15	75	974.850	0.3813 ⁱ			38.54	$\lambda_f = 6\,013.4 \text{ J/mol}$	
353.15	80	971.799	0.3565	0.689	4.199	47.34	$\lambda_f = 333.79 \text{ kJ/kg}$	
358.15	85	968.621	0.3365 ⁱ			57.81		
363.15	90	965.321	0.3165	0.703	4.208	70.09		
368.15	95	961.902	0.3002 ⁱ			84.51	Massa molar	
373.15	100	958.365	0.2838	0.716	4.219	101.325	$M = 0.018\,015\,3 \text{ kg/mol}$	

1 – Extraído de “Transport Processes and unit Operations”, Geankoplis, 1993.

2 – Extr. de “Problemas de Ing. Química”, Garcia e Barreiro, 1968. Convertido a SI com $1 \text{ kcal}/(\text{m h K}) = 1.1631 \text{ W}/(\text{m K})$.

3 – Extraído de “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 1984. Convertido a SI com $1 \text{ mmHg} = 133.32 \text{ Pa}$.

4 – Extraído de “Wastewater Engineering, treatment, disposal and reuse”, Metcalf & Eddy, 1991.

i – Valores obtidos por interpolação a partir das tabelas originais.

r. nogueira e j. peixoto, 2001.

Tabela A6.2. Propriedades do ar a 101.3 kPa

Temperatura		Massa volúmica ³	Viscosidade dinâmica ^{1,2,4}	Condutividade térmica ¹	Capacidade calorífica ¹	Número de Prandtl	Cf. volumétrico de expansão ⁵
<i>T</i> /K	<i>t</i> /°C	ρ /(kg/m ³)	μ /(μPa s)	<i>k</i> /[mW/(m K)]	<i>c_p</i> /[kJ/(kg K)]	$N_{Pr} = c_p \mu / k$	β /(1/KK)
255.4	-17.8	1.382	16.2	22.50	1.0048	0.723	3.92
273.15	0	1.292	17.2	24.23	1.0048	0.713	3.66
278.15	5	1.269	17.6 ⁱ	24.58 ⁱ	1.0048 ⁱ	0.719	3.60
283.15	10	1.247	17.8	24.92	1.0048	0.718	3.53
288.15	15	1.225	17.9	25.28 ⁱ	1.0048 ⁱ	0.711	3.47
293.15	20	1.204	18.0 ⁱ	25.64 ⁱ	1.0048 ⁱ	0.705	3.41
298.15	25	1.184	18.3 ⁱ	26.01 ⁱ	1.0048 ⁱ	0.707	3.35
303.15	30	1.164	18.6 ⁱ	26.40 ⁱ	1.0048 ⁱ	0.708	3.30
311.0	37.8	1.135	19.0	27.00	1.0048	0.707	3.22
313.15	40	1.127	19.1 ⁱ	27.18 ⁱ	1.0051 ⁱ	0.706	3.19
318.15	45	1.109	19.4 ⁱ	27.59 ⁱ	1.0059 ⁱ	0.707	3.14
323.15	50	1.092	19.6 ⁱ	28.00 ⁱ	1.0066 ⁱ	0.705	3.09
328.15	55	1.076	19.8 ⁱ	28.40 ⁱ	1.0074 ⁱ	0.702	3.05
333.15	60	1.059	20.1 ⁱ	28.81 ⁱ	1.0082 ⁱ	0.703	3.00
338.8	65.6	1.042	20.3	29.25	1.0090	0.700	2.95
343.15	70	1.029	20.5 ⁱ	29.56 ⁱ	1.0090 ⁱ	0.700	2.91
353.15	80	0.999	20.9 ⁱ	30.25 ⁱ	1.0090 ⁱ	0.697	2.83
366.5	93.3	0.963	21.5	31.15	1.0090	0.696	2.73
373.15	100	0.946	21.8 ⁱ	31.64 ⁱ	1.0100 ⁱ	0.696	2.68
394.3	121.1	0.895	22.7	33.23	1.0132	0.692	2.54
422.1	148.9	0.836	23.7	35.31	1.0174	0.683	2.37
449.9	176.7	0.785	25.0	37.21	1.0216	0.686	2.22
477.6	204.4	0.739	26.0	38.94	1.0258	0.685	2.09
505.4	232.2	0.698	27.1	40.84	1.0300	0.683	1.98
533.2	260.0	0.662	28.0	42.58	1.0341	0.680	1.88
Composição do ar seco na atmosfera ⁶							
Componente	<i>M</i> /(g/mol)	<i>c</i> /(dm ³ /m ³)	<i>x</i> /(mol/mol)	Massa molar média do ar seco			
Azoto, N ₂	28.0134	780.850	0.780 850	$M_{ar} = 28.964$ g/mol			
Oxigénio, O ₂	31.9988	209.500	0.209 500	$M_{ar} = 0.028 964$ kg/mol			
Árgon, Ar	39.948	9.300	0.009 300				
Dióxido C, CO ₂	44.0098	0.320	0.000 320				
Néon, Ne	20.179	0.018	0.000 018	Propriedades do ar normal (PTN)			
Hélio, He	4.00260	0.005 2	0.000 005 2				
Metano, CH ₄	16.04276	0.001 5	0.000 001 5	$p = 101.325$ kPa			
Monóxido C, CO	28.0104	0.000 1	0.000 000 1	$t = 0$ °C $T = 273.15$ K			
Ozono, O ₃	47.9982	0.000 02	0.000 000 02	$V_m = 22.414$ dm ³ /mol			
Outros: Kr, H ₂ , Xe, NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S, N ₂ O, NO _x , ...		0.005 18	0.000 005 18				

1 – Extraído de “Transport Processes and unit Operations”, Geankoplis, 1993.

2 – Extraído de “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 1984.

3 – Calculados com a equação dos gases ideais: ρ /(kg/m³) = $m/V = pM/(RT) = 101\,325 \times 0.028\,964 / (8.3145 \times T/K)$.

4 – O cálculo de $\mu(p, t)$ pode ser feito com boa aproximação com: μ /(μPa s) = $17.11 + 0.0536 t/°C + 1.2077 \times 10^{-4} p/kPa$.

Equação extraída de “Introduction to Environmental Engineering”, Davis and Cornwel, 1991.

5 – $\beta_{ideal} = (1/V) (dV/dT)_p = (1/V) [d(n R T/p)/dT]_p = n R/(p V) = n R/(n R T) = 1/T$ (boa aproximação para o ar ambiente).

6 – Extraído de “Chemistry, Man and Environmental Change”, Giddings, 1973.

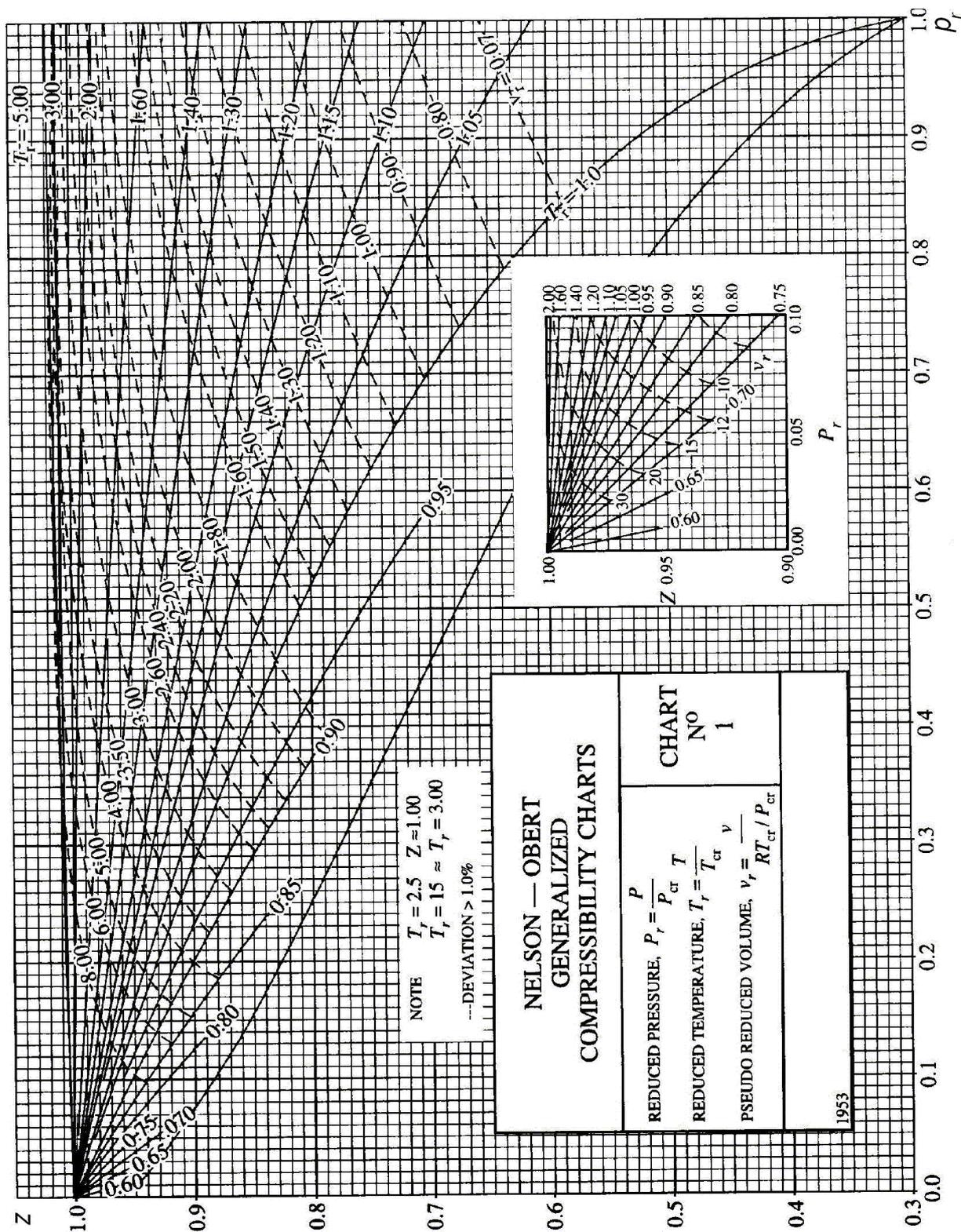
i – Valores obtidos por interpolação a partir das tabelas originais.

r. nogueira e j. peixoto, 2001.

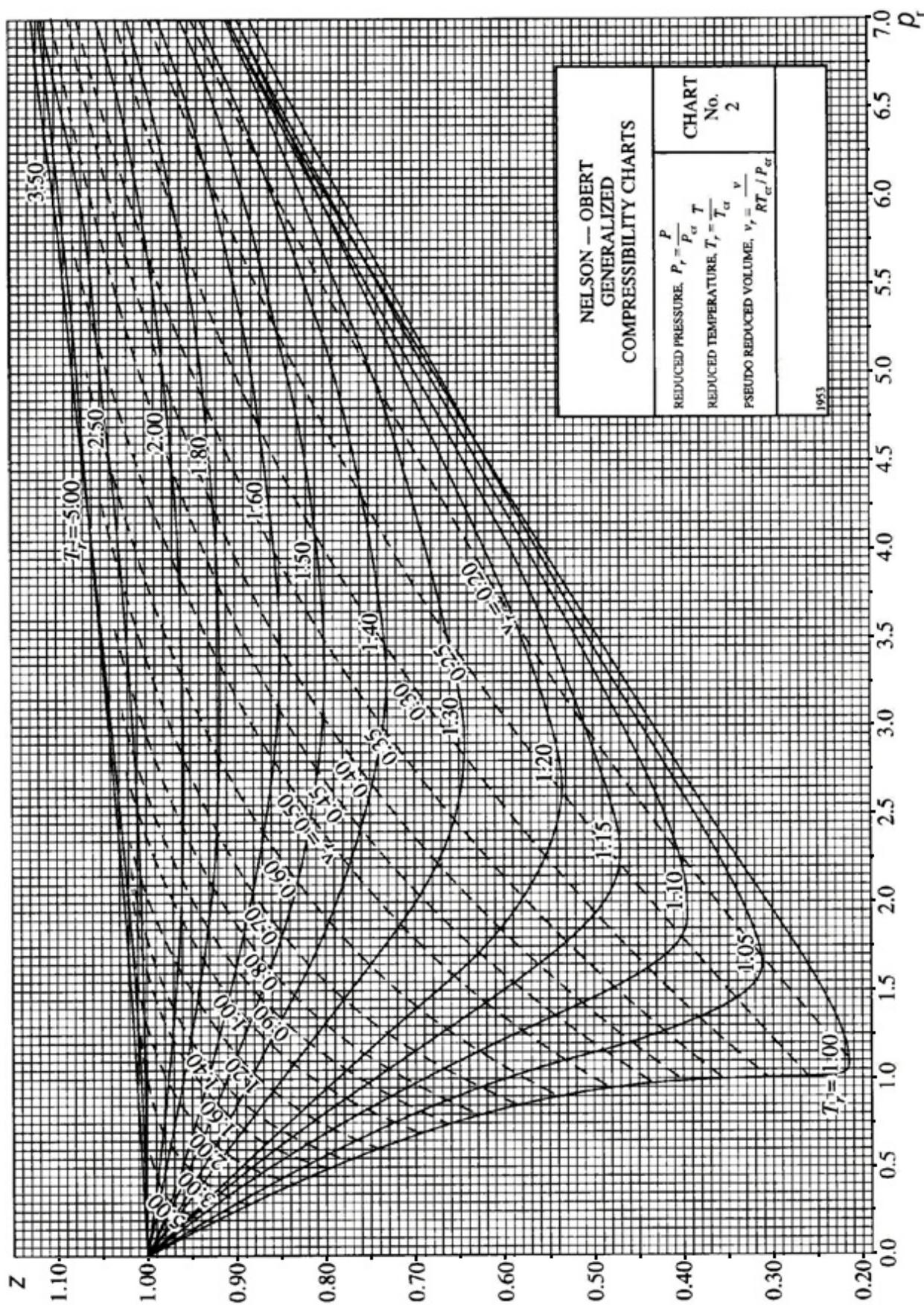
Anexo 7

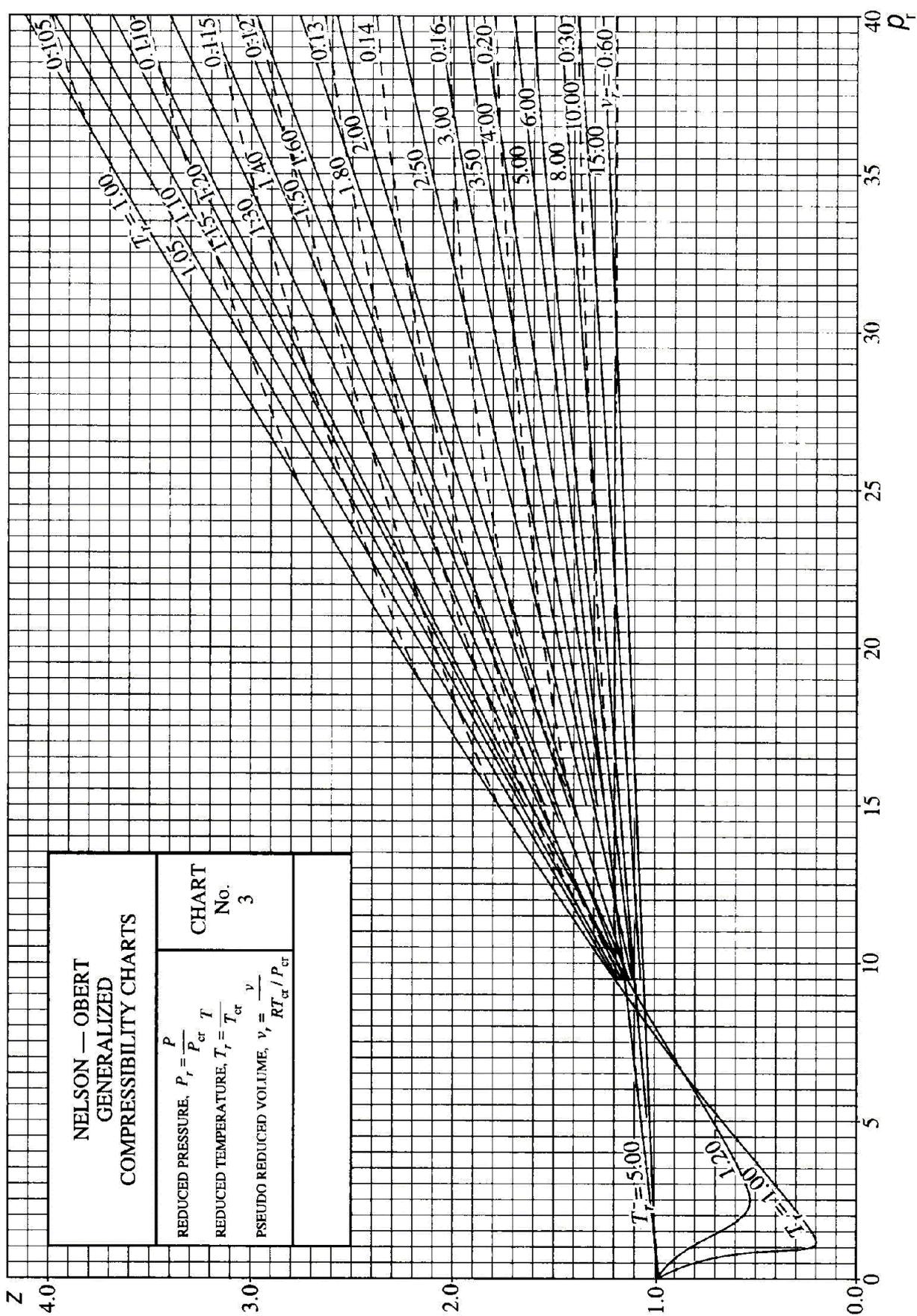
CARTAS GENERALIZADAS DE FACTORES DE COMPRESSIBILIDADE, z

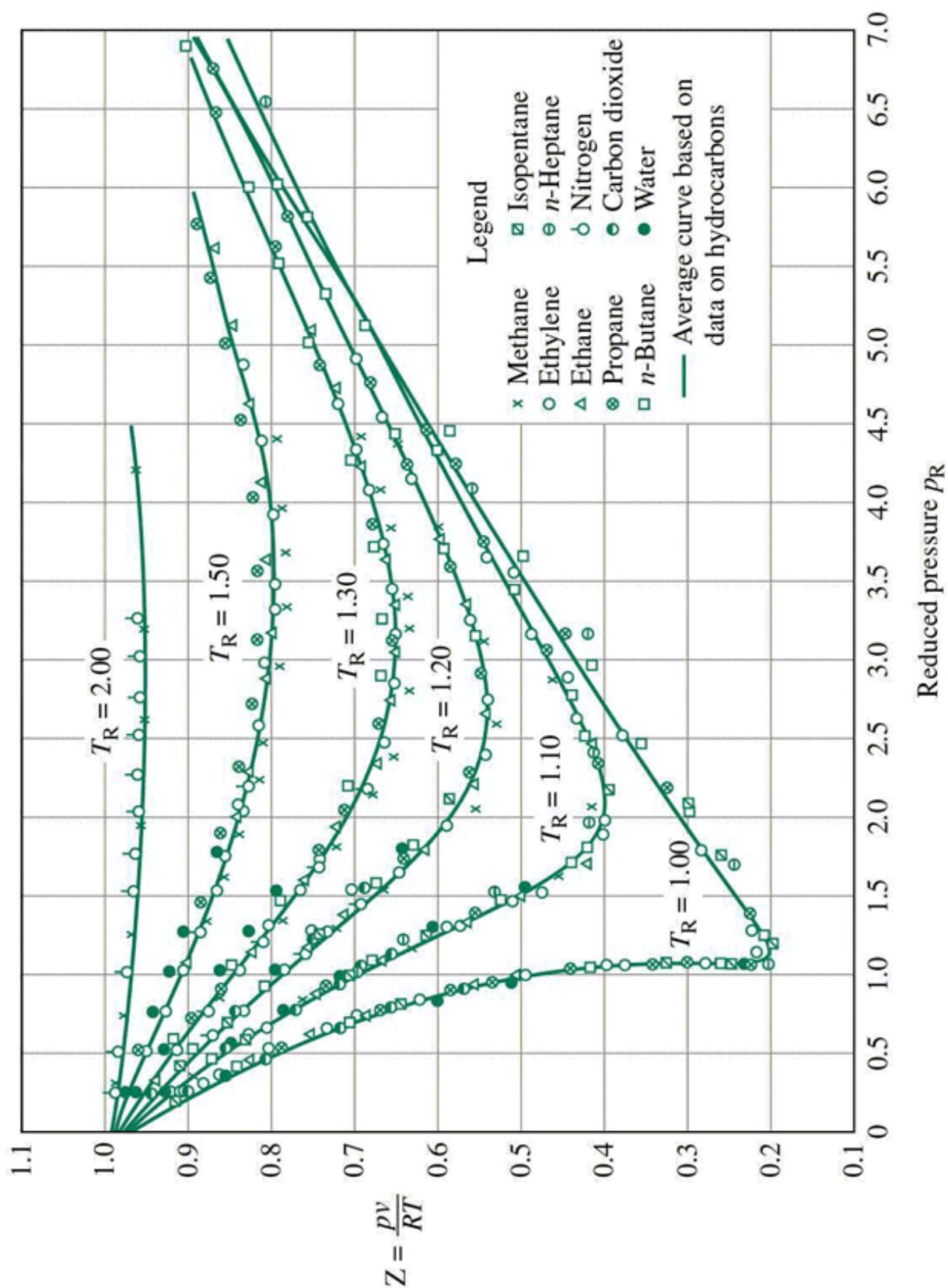
Carta A7.1. Carta generalizada de z a baixas pressões



Carta A7.2. Carta generalizada de z a médias pressões



Carta A7.3. Carta generalizada de z a altas pressões

Carta A7.4. Carta generalizada de z para alguns gases

Anexo 8

EXAME RESOLVIDO DE TERMODINÂMICA QUÍMICA**MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA BIOLÓGICA**
Termodinâmica Química

É permitida apenas a consulta das tabelas e do formulário.
Indique todos os cálculos e as unidades das grandezas utilizadas.
Refira todas as simplificações que efectuar e justifique todas as respostas apresentadas.

Parte Teórico-Prática

Nota: Use 5 algarismos significativos nos cálculos intermédios.

1. Depois de sair duma caldeira, uma corrente de vapor de água (a $p_1 = 3.5$ MPa) passa num permutador antes de ser enviada para uma turbina adiabática para geração de energia eléctrica. No permutador, uma corrente de ar de 241.4 kmol/h a alta temperatura ($T_4 = 900$ K) aumenta o grau de sobreaquecimento do vapor de forma a chegar à turbina com $T_2 = 723$ K. No permutador há perdas para o exterior de 9.945 kW, como energia térmica, e o ar arrefece até $T_5 = 800$ K. Depois de sair da turbina, os valores específicos do volume e da entropia do vapor são $v_3 = 885.40$ dm³/kg e $s_3 = 7.1268$ kJ/(kg K). É de 2.88 Mg/h, o caudal de vapor de água. O coeficiente adiabático e a capacidade térmica do ar a volume constante são, respectivamente, $\gamma = 1.40$ e 20.786 J/(mol K).

Referindo as simplificações que efectuar, calcule:

- 1.1. A entropia específica do vapor à saída da caldeira (s_1).
 - 1.2. A potência real e isentrópica e o rendimento isentrópico da turbina.
 - 1.3. A energia interna específica do vapor na entrada da turbina.
 - 1.4. A entropia total gerada na turbina.
2. Um bloco de cobre com uma massa de 1.20 kg, a 1000 K, é mergulhado num grande lago cuja água se encontra a 8.0 °C. As capacidades térmicas da água líquida e do cobre são, respectivamente, 4.19 kJ/(kg K) e 24.2 J/(mol K). A massa molar do cobre é 63.5 g/mol.
 - 2.1. Calcule a variação da entropia do universo durante o processo de transferência de calor até o sistema cobre-água atingir o equilíbrio. O valor encontrado está de acordo com a segunda lei? Explique porquê.
 - 2.2. Se o mesmo bloco de cobre, a 1000 K, fosse colocado numa sala isolada, com um volume interior de 100 m³, contendo ar ideal perfeito, em condições de pressão e temperatura normais, qual seria a variação da temperatura da sala desde o momento da colocação do cobre na sala até ao momento em que o bloco atingisse a temperatura de 8.0 °C? Diga, justificando, se foi atingido o equilíbrio térmico entre o ar e o cobre.

Parte Teórica

3. Uma massa m dum fluido que ocupa inicialmente o volume V_1 , à temperatura T_1 , é submetida a uma sequência cíclica de quatro processos reversíveis:

- (1) \rightarrow (2) – Expansão isotérmica até V_2 ;
- (2) \rightarrow (3) – Redução isocórica de pressão até p_3 ;
- (3) \rightarrow (4) – Redução isobárica de volume;
- (4) \rightarrow (1) – Compressão adiabática;

3.1. Sabendo que o fluido operante é a água, que no estado (1) é vapor húmido ($x_v = 0.50$) e no estado (3) é vapor sobreaquecido, diga, justificando, se são verdadeiras ou falsas as seguintes afirmações:

- a) “No processo (1) \rightarrow (2), a variação de entropia pode ser calculada por: $\Delta S = \frac{\Delta H_{12}}{T}$ ”;
- b) “No processo (3) \rightarrow (4), o calor permutado pode ser calculado por: $Q = \int_{T_3}^{T_4} m c_p dT$ ”;
- c) “No processo (4) \rightarrow (1), o trabalho pode ser calculado por: $W = \int_{T_4}^{T_1} m c_v dT$ ”.

3.2. Se o fluido for o ar, considerado gás ideal ($c_p = k$ e $\gamma = 1.40$):

- a) “A entropia do ar no estado (2) é superior à entropia do ar no estado (4)”;
- b) “Se o processo (1) \rightarrow (2), fosse irreversível, a variação da entropia do ar e da vizinhança aumentariam”.

3.3. Represente, justificando, o ciclo em diagrama pv , se o fluido operante for o ar ideal.

4. Se um processo ocorre espontaneamente e no decurso desse processo o sistema recebe da vizinhança energia sob a forma de calor, que poderá afirmar sobre a variação de entropia do sistema?

5. Um caudal mássico \dot{m}_1 dum vapor sobreaquecido, a T_1 e p_1 (corrente 1), é estrangulado numa válvula até p_2 (corrente 2), antes de se misturarem a essa pressão com outro caudal mássico \dot{m}_3 dum vapor húmido ($x_{v3} = 0.8$) a T_3 (corrente 3). As perdas de calor da câmara de mistura para o exterior são \dot{Q}_{mist} . O vapor resultante (corrente 4) é sobreaquecido numa caldeira (onde é fornecido \dot{Q}_{cald}) de onde sai (corrente 5) para ser expandido numa turbina até p_6 , de onde sai como vapor saturado (corrente 6).

5.1. Esquematize a instalação e reduza as equações de balanço de energia e de entropia do sistema global à sua forma mais simples, introduzindo e justificando as hipóteses simplificativas que tenha utilizado.

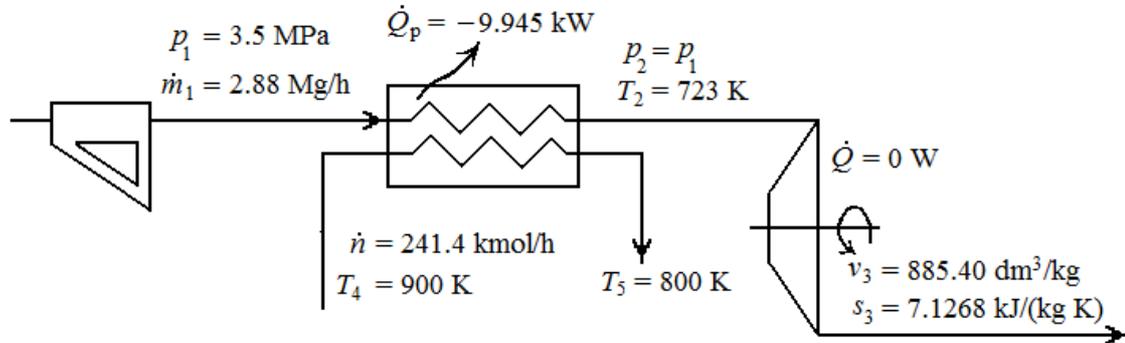
5.2. Diga, justificando, se são verdadeiras ou falsas as afirmações seguintes:

- a) “É possível calcular a temperatura T_4 do vapor à saída da câmara de mistura”;
- b) “É possível calcular o trabalho da turbina e o seu rendimento isentrópico”;
- c) “A entropia do vapor à saída da câmara de mistura, s_4 , é tal que se verifica a relação: $(\dot{m}_1 + \dot{m}_3) s_4 > \dot{m}_1 s_1 + \dot{m}_3 s_3$ ”.

RESOLUÇÃO

Parte Teórico-Prática

1. O esquema da instalação é o seguinte (considera-se RP e EE):



1.1. Considerando isobáricas as duas correntes do permutador, então $p_2 = p_1$ e o estado 2 fica

definido por p_2 e T_2 . Com $t_2 = 450$ °C e p_2 , lê-se, nas TVS, $\left\{ \begin{array}{l} h_2 = 3338.0 \text{ kJ/kg} \\ v_2 = 91.886 \text{ dm}^3/\text{kg} \\ s_2 = 7.0074 \text{ kJ}/(\text{kg K}) \end{array} \right.$

Conversão dos caudais para as unidades de base:

$$\dot{m}_1 = 2.88 \text{ Mg/h} = 0.800 \text{ kg/s} \quad \dot{n} = 241.4 \text{ kmol/h} = 67.056 \text{ mol/s}$$

Cálculo de C_{mp} do ar: $C_{mp} = 1.40 C_{mV} = 1.40 \times 20.786 \text{ J}/(\text{mol K}) = 29.100 \text{ J}/(\text{mol K})$

Fazendo o balanço de energia ao permutador, calcula-se a única incógnita que é h_1 :

$$\begin{aligned} \dot{Q}_p &= \dot{m}_1 (h_2 - h_1) + \dot{n} C_{mp} (T_5 - T_4) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow -9.945 &= 0.800 \times (3338.0 - \frac{h_1}{\text{kJ/kg}}) + 67.056 \times \frac{29.100}{1000} (800 - 900) \Leftrightarrow h_1 = 3106.5 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Com h_1 e p_1 , nas TVS, lê-se $s_1 = 6.6626 \text{ kJ}/(\text{kg K})$

1.2. Os estados 2 e 3, entrada e saída da turbina, estão totalmente definidos. Com v_3 e s_3 , verifica-se que se trata de vapor saturado, pelo que $x_{v3} = 1$ e, das TLVS, $h_3 = 2706.3 \text{ kJ/kg}$ e ainda $p_3 = 0.20 \text{ MPa}$.

Numa turbina adiabática, assumindo que as energias cinética e potencial não têm variações significativas, quando comparadas com a variação da entalpia, fica apenas: $\dot{W} = \dot{m}_1 (h_3 - h_2)$. Substituindo os valores nesta equação obtém-se:

$$\dot{W} = 0.800 (2706.3 - 3338.0) \text{ kW} = -505.36 \text{ kW}$$

Colocando a hipótese isentrópica, seria $s_{3is} = s_2 = 7.0074 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, em vez do valor fornecido $s_3 = 7.1268 \text{ kJ}/(\text{kg K})$. Claro que s_3 seria menor se a turbina fosse isentrópica.

Com s_{3is} e p_3 verifica-se que há mistura de líquido e vapor saturados. Logo, calcula-se o título na

$$\text{hipótese isentrópica: } x_{3is} = \frac{s_{3is} - s_{l3}}{s_{v3} - s_{l3}} = \frac{7.0074 - 1.5301}{7.1268 - 1.5301} = 0.97867$$

$$h_{3is} = x_{3is} h_{l3} + (1 - x_{3is}) h_{v3} = [0.97867 \times 2706.3 + (1 - 0.97867) 504.7] \text{ kJ/kg} = 2659.3 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_{is} = 0.800 (2659.3 - 3338.0) \text{ kW} = -542.06 \text{ kW}$$

$$\eta_{is} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{is}} = \frac{505.36}{542.06} = 0.9307 \text{ (valor alto de rendimento isentrópico)}$$

$$1.3. u_2 = h_2 - p_2 v_2 = (3338.0 - 3.5 \times 10^3 \times 91.886 \times 10^{-3}) \text{ kJ/kg} = 3016.4 \text{ kJ/kg}$$

$$1.4. \dot{S}_{ger} = \dot{m}_1 (s_3 - s_2) = 0.800 (7.1268 - 7.0074) \text{ kW/K} = 95.52 \text{ W/K}$$

2. Considera-se o cobre como sistema e a água como fonte térmica (vizinhança isotérmica). O processo é isobárico.

2.1. A energia térmica recebida pela água é igual à cedida pelo cobre, $Q_{Cu} = -Q_{H_2O}$.

$$Q_{Cu} = m_{Cu} c_{Cu} (T_{eq} - T_1) = 1.20 \times \frac{24.2}{0.0635} \times (8.0 + 273.15 - 1000) \text{ J} = -328.75 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{Cu} = \int_{T_1}^{T_{eq}} m_{Cu} c_{Cu} \frac{dT}{T} = \left(1.20 \times \frac{24.2}{0.0635} \ln \frac{273.15 + 8.0}{1000} \right) \text{ J/K} = -580.28 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{H_2O} = \frac{Q_{H_2O}}{T_{eq}} = -\frac{Q_{Cu}}{T_{eq}} = -\frac{-328.75 \times 10^3}{8.0 + 273.15} = 1169.30 \text{ J/K}$$

$$S_{ger} = \Delta S_{Cu} + \Delta S_{H_2O} = (-580.28 + 1169.30) \text{ J/K} = 589.0 \text{ J/K}$$

Trata-se dum processo irreversível, porque a transferência nunca é equilibrada (excepto quando se atinge o equilíbrio térmico e o processo acaba). Por isso, tinha de haver geração de entropia, sendo a parcela positiva maior que a negativa e, assim, $S_{ger} > 0 \text{ J/K}$, como exigido pela 2.ª lei.

2.2. Se for PTN, com $T = 0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$ e $p = 101.3 \text{ kPa}$, um volume de 100 m^3 , conteria uma quantidade de matéria $n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \times 10^3 \times 100}{8.3145 \times 273.15} \text{ mol} = 4.4604 \text{ kmol}$. Esta matéria recebia a energia térmica calculada na alínea anterior (correspondente a arrefecer o cobre até 8.0 °C), de forma isocórica, com $V = 100 \text{ m}^3$, pelo que $Q = \Delta U$. Logo,

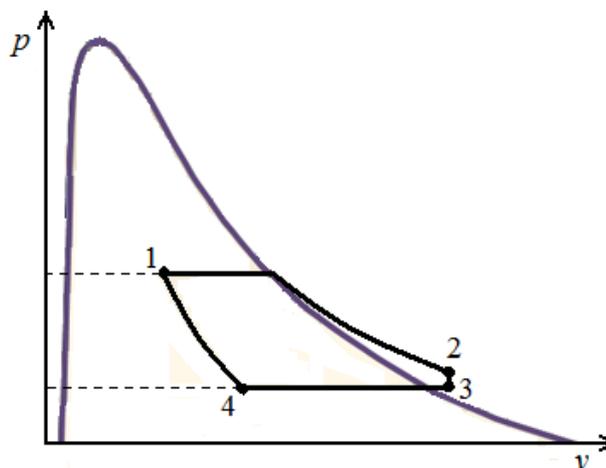
$$Q_{ar} = -Q_{Cu} = 328.75 \times 10^3 \text{ J} = n C_{mV} \Delta T \Leftrightarrow \Delta T = \frac{328.75 \times 10^3}{4.4604 \times 10^3 \times 20.786} \text{ K} = 3.546 \text{ K} = 3.546 \text{ °C}$$

Quando o cobre atingisse os 8.0 °C , o ar da sala teria subido de 0 °C para 3.546 °C e, por isso, o equilíbrio térmico entre o ar e o cobre não teria sido atingido. Seria atingido a uma temperatura algures entre 8.0 °C e 3.546 °C , realmente bastante próxima desta última (a 3.57 °C).

Parte Teórica

3.

3.1. Observando o ciclo em diagrama pV , é fácil perceber que a isocórica (2) \rightarrow (3) obriga o estado 2 a ser vapor sobreaquecido, tal como o estado 3. Por isso, a pressão em (2) é menor do que em (1) e o processo isotérmico (1) \rightarrow (2) só é isobárico na zona bifásica.



a) No processo (1) \rightarrow (2), a variação de entropia do fluido só podia ser calculada

pela expressão $\Delta S = \frac{\Delta H_{12}}{T}$, se o processo fosse isotérmico (verifica-se esta parte) e se o calor fosse igual a ΔH . Esta última é falsa porque a pressão varia no processo. A afirmação é falsa.

b) O processo (3) \rightarrow (4) é isobárico e, por isso, o calor permutado é igual a ΔH . A expressão dada poderia ser usada no cálculo de $\Delta H = Q$, se c_p , na expressão $Q = \int_{T_3}^{T_4} m c_p dT$, pudesse representar o sistema neste processo, mas tal não acontece. De facto, o processo começa em vapor sobreaquecido, mas depois entra na zona bifásica, com aumento progressivo da quantidade de líquido. As capacidades térmicas do líquido e do vapor são muito diferentes pelo que a afirmação é falsa.

c) Sendo uma adiábática, $Q = 0$ J e, pela 1.ª lei, $W = \Delta U$. Embora o título não varie muito na adiábática, não deixa de ser variável, pelo que a quantidade de líquido e vapor é variável e o valor de c_V , em $W = \int_{T_4}^{T_1} m c_V dT$, não pode representar simultaneamente líquido e vapor. Se pudesse, a afirmação era verdadeira. Assim, é falsa.

3.2. Sendo ar com comportamento de gás perfeito, aplicam-se as equações correspondentes, nomeadamente a seguinte, e as suas equivalentes: $\Delta S = m \left(c_V \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \right)$.

a) Para podermos afirmar que a entropia do ar no estado (2) é superior à entropia do ar no estado (4), a entropia terá de diminuir nos processos (2) \rightarrow (3) e (3) \rightarrow (4). Se aumentar num e baixar no outro processo, então nada se pode concluir. Da equação acima, com p e v , conclui-se que num processo isocórico (logaritmo da razão dos volumes é nulo) com $p_2 < p_1$ (logaritmo negativo), vem $\Delta S < 0$ J/K. Com a mesma equação, mas agora para um processo isobárico, a conclusão é a mesma, trocando a pressão com o volume. Por isso, a afirmação é verdadeira.

b) O valor de ΔS do sistema não depende do tipo de processo a que ele é submetido, mas sim dos estados inicial e final. O mesmo processo, (1) \rightarrow (2), implica o mesmo valor de ΔS do ar. Sendo um processo irreversível, a 2.ª lei exige que haja geração de entropia, pelo que a variação da entropia da vizinhança será diferente. No processo reversível $\Delta S_{\text{sis}} = -\Delta S_{\text{viz}}$. No processo irreversível, ΔS_{sis} mantém-se e ΔS_{viz} será mais positivo ou menos negativo. Neste caso, ΔS_{sis} é positivo. De facto, $\Delta S = m \left(c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \bar{R} \ln \frac{v_2}{v_1} \right) > 0$ J/K, porque o primeiro membro anula-se, por ser $T_2 = T_1$, e o segundo é positivo porque o volume aumenta. Assim, no processo irreversível, a entropia da vizinhança seria menos negativa. Globalmente a afirmação é falsa, embora a entropia da vizinhança aumentasse em termos relativos.

3.3. O diagrama p v para o ciclo de ar ideal é a figura que se segue.

Processo isotérmico: (1) \rightarrow (2)

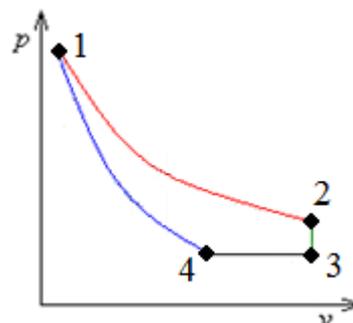
Função	1.ª derivada negativa Curva decrescente	2.ª derivada positiva Concavidade voltada para cima
$p = \frac{\bar{R}T}{v}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{\bar{R}T}{v^2} = -\frac{p}{v} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2\bar{R}T}{v^3} = \frac{2p}{v^2} > 0$

Sendo uma expansão,
 $V_2 > V_1$.

Processo isocórico: (2) \rightarrow (3)

Função	1.ª derivada infinita Recta vertical
$v = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v = \infty$

Trata-se duma redução de pressão pelo que
 $p_3 < p_2$.



Processo isobárico: (3) \rightarrow (4)

Função	1.ª derivada nula Recta horizontal	2.ª derivada nula Sem concavidades
$p = C$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_p = 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_p = 0$

Trata-se duma redução de volume pelo que
 $V_4 < V_3$.

Processo isentrópico: (4) \rightarrow (1)

Função	1.ª derivada negativa Curva decrescente	2.ª derivada positiva Concavidade voltada para cima
$p = \frac{k}{v^\gamma}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{\gamma k}{v^{1+\gamma}} = -\gamma \frac{p}{v} < 0$	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_s = \frac{k(\gamma+1)\gamma}{v^{2+\gamma}} > 0$

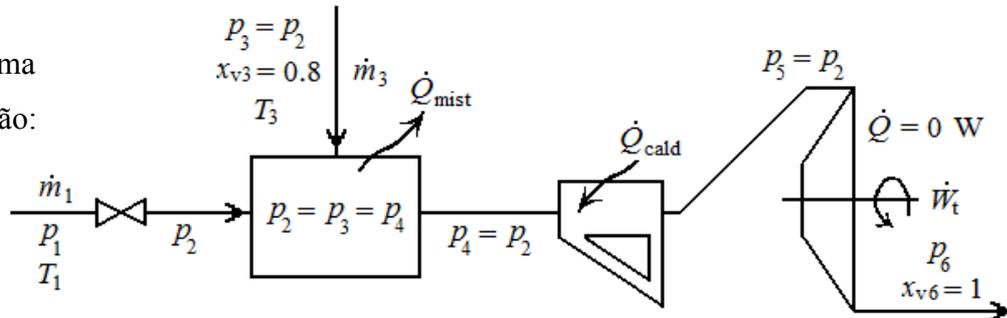
É um processo de compressão pelo que a pressão aumenta de p_4 até p_1 e, por

isso, $p_1 > p_4$. As derivadas da isotérmica e da isentrópica têm os mesmos sinais. Deve-se realçar a relação entre as primeiras: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\gamma \frac{p}{v} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Como são ambas negativas e $\gamma > 1$, então a isentrópica tem sempre 1.ª derivada mais negativa (mais próxima da vertical) do que a isotérmica.

4. Um processo que ocorre espontaneamente é um processo irreversível, gerador de entropia. Se a vizinhança fornece calor ao sistema, então ΔS_{viz} é negativo. Para haver geração de entropia, ΔS_{sis} terá de ser positivo e maior, em módulo, do que o ΔS_{viz} .

5.

5.1. Esquema da instalação:



Assume-se regime permanente e estado estacionário (não há acumulação).

Os valores indicados são os dados do problema, exceptuando o calor e a potência da turbina. Nada é referido sobre o calor, pelo que se assume que é adiabática. Também na turbina, embora se pudessem considerar variações de energia cinética e potencial, nada é dito sobre cotas e diâmetros de tubagens, pelo que se considera que a variação de entalpia é muito maior que as outras duas variações, que serão desprezadas: $\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p \cong \Delta \dot{H}$.

A caldeira e o misturador são considerados isobáricos.

Nestas condições, o balanço de entalpia é o seguinte: $\dot{W} + \dot{Q} = \Delta \dot{H} \Leftrightarrow$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \dot{W}_t + \dot{Q}_{\text{mist}} + \dot{Q}_{\text{cald}} &= \\ &= \dot{m}_1(h_6 - h_1) + \dot{m}_3(h_6 - h_3) = (\dot{m}_1 + \dot{m}_3)h_6 - (\dot{m}_1h_1 + \dot{m}_3h_3) \end{aligned}$$

Para o balanço de entropia, também se tem de considerar que são conhecidas as temperaturas das duas vizinhanças que trocam energia térmica com o sistema, ou seja, na caldeira (T_{cald}) e no misturador (T_{mist}). O balanço de entropia é:

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{ger}} &= \dot{m}_1(s_6 - s_1) + \dot{m}_3(s_6 - s_3) - \left(\frac{\dot{Q}_{\text{cald}}}{T_{\text{cald}}} + \frac{\dot{Q}_{\text{mist}}}{T_{\text{mist}}} \right) = \\ &= (\dot{m}_1 + \dot{m}_3)s_6 - \dot{m}_1s_1 - \dot{m}_3s_3 - \frac{\dot{Q}_{\text{cald}}}{T_{\text{cald}}} - \frac{\dot{Q}_{\text{mist}}}{T_{\text{mist}}} \end{aligned}$$

5.2.

a) Com as simplificações consideradas, é, de facto, possível calcular a temperatura T_4 do vapor à saída da câmara de mistura. O estado (1) está totalmente definido por p_1 e T_1 que são independentes por se tratar de vapor sobreaquecido. Do balanço à válvula, resulta $h_2 = h_1$ e o estado (2) fica definido por h_2 e p_2 . No estado (3), p_3 ou T_3 e x_{v3} definem tudo. Do balanço de energia ao misturador, de que também se conhecem os caudais, resulta como única incógnita, h_4 :

$\dot{Q}_{\text{mist}} = \dot{m}_1(h_4 - h_2) + \dot{m}_3(h_4 - h_3)$. Com h_4 e p_4 , o estado (4) fica também totalmente definido, incluindo T_4 .

b) Do balanço de energia à caldeira surge apenas h_5 como incógnita:

$\dot{Q}_{\text{cald}} = (\dot{m}_1 + \dot{m}_3)(h_5 - h_4) = \dot{m}_5(h_5 - h_4)$. Resolvida esta, obtém-se h_5 que, com p_5 , define o estado de entrada na turbina (5). A saída da turbina, estado (6), está totalmente definido por p_6 e x_{v6} . Com estados de entrada e saída definidos é evidentemente possível fazer o balanço à turbina, sendo, neste caso, apenas $\dot{W} = \dot{m}_5(h_6 - h_5)$. Desta obtém-se a potência real. Conhecido s_5 , pode-se efectuar a hipótese isentrópica, fazendo $s_{6\text{is}} = s_5$, e com p_6 , definir o novo estado (6) e calcular o novo valor da entalpia, isto é, $h_{6\text{is}}$. Com esta, calcula-se a potência isentrópica por: $\dot{W}_{\text{is}} = \dot{m}_5(h_{6\text{is}} - h_5)$. A razão das potências permite obter, por fim, o rendimento isentrópico da turbina: $\eta_{\text{is}} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{\text{is}}}$.

c) A inequação dada diz que a entropia do sistema aumenta no conjunto da válvula com o misturador. Se efectuarmos o balanço de entropia a este conjunto, obtemos:

$\dot{S}_{\text{ger}} = (\dot{m}_1 + \dot{m}_3)s_4 - \dot{m}_1s_1 - \dot{m}_3s_3 - \frac{\dot{Q}_{\text{mist}}}{T_{\text{mist}}} > 0$ W/K. Rearranjando a inequação deste balanço fica: $(\dot{m}_1 + \dot{m}_3)s_4 > \dot{m}_1s_1 + \dot{m}_3s_3 + \frac{\dot{Q}_{\text{mist}}}{T_{\text{mist}}}$. Como \dot{Q}_{mist} é uma parcela negativa (perde-se calor para a vizinhança), não se pode concluir se a inequação é correcta, podendo ser ou não, dependendo do valor de \dot{Q}_{mist} e da temperatura da vizinhança, T_{mist} . Apesar de a mistura e a expansão na válvula serem irreversíveis, não é obrigatório que a entropia do sistema aumente porque há uma contribuição positiva da vizinhança para o balanço ser positivo. A saída de calor contribui para baixar a entropia do sistema, aumentando a da vizinhança. Se \dot{Q}_{mist} fosse positivo, a inequação era obrigatoriamente verdadeira: quando a entropia da vizinhança baixa, a do sistema é obrigada a aumentar.