

Resumo de Termodinâmica Clássica

A termodinâmica clássica lida com os estados de equilíbrio de um sistema.

Sistema: é uma região imaginária que isolamos para estudo. Por ex. o gás dentro de um cilindro de um compressor. O que não pertence ao sistema é chamado de vizinhança do sistema.

Estado de um sistema: ao contrário da termodinâmica estatística, a termodinâmica clássica lida com as propriedades macroscópicas de um sistema. Nossa atenção é voltada para variáveis que podemos medir no laboratório. Por exemplo, podemos medir temperatura, pressão e volume do gás no cilindro do compressor.

Para uma dada quantidade homogênea de matéria, o estado é definido através do conhecimento simultâneo dos valores de p, ρ, T . É encontrado experimentalmente que quando p e T são fixados ρ tem um valor único, ou seja, somente 2 das 3 variáveis são independentes.

Podemos dizer então que existe uma equação de estado da forma $f(p, \rho, T) = 0$. Por exemplo, equação de estado para gás perfeito $p = \rho RT$.

Para a mistura homogênea de substâncias a concentração deve tb. ser especificada.

Equilíbrio: a palavra equilíbrio em termodinâmica clássica ~~substituída~~ usada para significar equilíbrio termodinâmico, que requer:

- 1 - equilíbrio mecânico (ausência de torques ou forças líquidas no sistema)
- 2 - equilíbrio térmico (ausência de gradientes de temperatura no sistema e na vizinhança)
- 3 - equilíbrio químico

Se alguma destas condições é violada o sistema sofre uma mudança de estado até que nova ~~condição~~ estado de equilíbrio seja encontrado.

Em problemas relacionados com escoamentos nós assumimos que o fluido, em qualquer ponto, está em equilíbrio termodinâmico local. Só com esta hipótese é que podemos pensar em falar em temperatura em um ponto de um fluido em escoamento. A validade desta hipótese é justificada pela concordância das previsões com resultados experimentais.

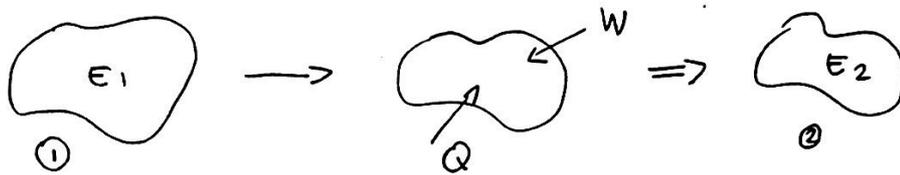
Processos reversíveis e irreversíveis:

Todos processos naturais ou espontâneos são irreversíveis, o que significa que durante o processo existem desvios do equilíbrio dentro do sistema. Estes desvios são caracterizados por fluxos de calor, massa ou momento gerados por gradientes de temperatura, concentração ou velocidade.

Em um processo reversível o sistema está sempre em equilíbrio. Um processo reversível pode ser imaginado como uma sucessão de estados de equilíbrio.

Primeira Lei da Termodinâmica:

Considere um sistema em um estado de equilíbrio ① que sofre uma mudança para um estado ② em razão de trabalho W feito sobre o sistema, e calor Q transferido para o sistema.



A 1ª lei diz:

Existe uma função E , energia interna, que depende só do estado do sistema e que para o processo acima varia de:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q + W$$

O estado do sistema pode também ser especificado quando são dados $\underline{e} = \rho$ ou $\underline{e} = T$, ou $\underline{e} = p$ etc. Onde e é energia interna por unidade de massa.

A 1ª lei pode ser escrita na forma diferencial

$$de = \delta q + \delta w$$

$$\text{ou} \quad \frac{de}{dt} = \frac{\delta q}{dt} + \frac{\delta w}{dt}$$

é importante distinguir a diferença entre os símbolos de , δq e δw . O primeiro representa uma diferencial exata, uma vez que, e depende apenas dos estados inicial e final.

então,

$$\int_{\text{estado 1}}^{\text{estado 2}} de = e_2 - e_1$$

δq e δw não são diferenciais exatas. Seu valor depende do caminho ou processo usado para a transição do estado ① para o estado ②. Uma expressão do tipo

$$\int_{\text{①}}^{\text{②}} \delta q \text{ não tem sentido se o caminho não for especificado.}$$

1ª lei e processos com escoamento.

A extensão da termodinâmica clássica para processos com escoamento requer:

- 1- hipótese de equilíbrio local em cada ponto do fluido para que variáveis termodinâmicas possam ser definidas.
2. A adição da energia cinética por unidade de massa à energia interna, dando a energia total por unidade de massa.

A primeira lei fica: $d(e + \frac{1}{2}v^2) = \delta q + \delta w$

para um processo reversível $\delta w = -pd(1/p)$, então

$$d(e + \frac{1}{2}v^2) = \delta q - pd(1/p)$$

Calores específicos:

Calor específico C é definido como o calor necessário para elevar de um grau uma unidade de massa, i.e.

$$C = \frac{\delta q}{dT}$$

Uma vez que δq é uma diferencial inexata, o calor específico depende do processo no qual o calor é cedido. Os calores específicos comuns estão associados com ^{processos a} pressão constante e volume constante. Então

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v \quad ; \quad c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p$$

A energia interna e pode ser considerada como função da temperatura e do volume, então:

$$de = \left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v dT$$

onde v é o volume por unidade de massa (volume específico).

Usando a 1ª lei,

$$de = \delta q - p dv = \left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v dT$$

a volume constante

$$\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v = \frac{\delta q}{dT} = c_v$$

Uma variável de estado de grande utilidade no estudo de problemas de escoamento é a entalpia específica h definida como,

$$n = e + p/p$$

h pode ser considerada função de p e T , então:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT$$

Quando a 1ª lei,

$$\delta q - p dV = de = dh - v dp - p dV$$

$$\therefore dh = \delta q + v dp$$

a pressão constante,

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

Entropia e segunda lei da Termodinâmica

Uma variável de estado muito importante introduzida na segunda lei da termodinâmica é a entropia S . Usaremos s para entropia por unidade de massa.

Na termodinâmica clássica entropia é introduzida através de argumentos sobre máquinas térmicas, ciclo de Carnot etc. Em termodinâmica estatística entropia aparece como uma medida da desordem de um sistema com ^{maior} entropia associada com maior desordem. Processos naturais ocorrem na direção que leva a aumento de entropia do sistema e vizinhança.

A segunda lei da termodinâmica pode ser formulada da seguinte forma:

- 1- Existe uma variável de estado s , entropia, e uma variável T , temperatura absoluta, de tal forma que a diferença de entropia entre os estados A e B é dada por

$$s_B - s_A = \int_A^B \frac{\delta q}{T}$$

onde a integral é avaliada através de um caminho reversível entre os estados A e B, ~~onde~~

- 2- Para um processo arbitrário entre estados A e B a variação de entropia é dada por

$$\int_A^B \frac{\delta q}{T} \leq s_B - s_A$$

onde a igualdade vale para processos reversíveis.

Para trabalhar com escoamento de fluidos é conveniente considerar a variação de entropia de um sistema como composta de duas partes:

$$ds = ds_e + ds_i \quad \text{ou}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{ds_e}{dt} + \frac{ds_i}{dt} \quad \text{onde}$$

$\frac{ds_e}{dt}$ = taxa de aumento de entropia devido à interação do sistema com a vizinhança

$\frac{ds_i}{dt}$ = taxa de aumento de entropia devido a processos ocorrendo dentro do sistema

Se o sistema está a temperatura constante e a interação com a vizinhança é uma transferência reversível de calor,

$$\frac{dQ_e}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}$$

Memo se o sistema for isolado da vizinhança (processo adiabático)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} \geq 0$$

Equação de Gibbs:

Para processos reversíveis $dQ_e = Tds$

Primeira lei;

$$de = dQ_e - pd(v/p)$$

$$de = Tds - pd(v/p)$$

ou usando entalpia $h = e + p/p$

$$dh = Tds + \frac{1}{p} dp$$

estas equações envolvem somente diferenciais exatas e variáveis de estado.

Relações termodinâmicas de Maxwell

Quatro identidades úteis surgem das definições das várias funções de estado. Começando com a equação de Gibbs

$$Tds = de + pdv$$

veremos

que

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_s = -p$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial s}\right)_v = T$$

tomando a derivada dupla $\frac{\partial^2 e}{\partial u \partial \lambda}$ obtemos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_v = - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\lambda$$

Esta é uma das relações de Maxwell, As outras 3 podem ser derivadas de forma similar através das derivadas duplas das funções $e + pv$, $e - T\lambda$ e $e + pv - T\lambda$

As equações de Maxwell são:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_v = - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\lambda$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

————— λ —————

Resumo:

Os resultados da termodinâmica clássica são aplicáveis a problemas de escoamento de fluidos desde que:

- 1 - seja assumido equilíbrio local na vizinhança de cada partícula de fluido de maneira que as variáveis de estado possam ser definidas.
- 2 - seja adicionada a energia cinética à energia interna obtendo-se $e + \frac{1}{2} v^2$ para a energia por unidade de massa.

3 - seja assumido que as propriedades de um volume homogêneo finito sejam dadas pela soma das prop. por unidade de massa
 exemplo:

$$\text{massa do sistema: } \int_{V(t)} \rho \, dV$$

$$\text{energia do sistema: } \int_{V(t)} \rho \left(e + \frac{1}{2} v^2 \right) dV$$

$$\text{entropia do sistema: } \int_{V(t)} \rho s \, dV \quad \text{etc.}$$

A termodinâmica clássica nos fornece os seguintes resultados úteis:

$$\text{equações de estado } \begin{cases} f(p, \rho, T) = 0 \\ e = e(p, T) \end{cases}$$

$$\text{equações de Gibbs: } \begin{aligned} T ds &= de + p d(1/\rho) \\ T ds &= dh - \frac{1}{\rho} dp \end{aligned}$$

$$1^{\text{a}} \text{ lei: } \frac{d}{dt} \left(e + \frac{1}{2} v^2 \right) = \frac{\delta q}{dt} - p \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad \text{proc. reversível}$$

$$2^{\text{a}} \text{ lei: } \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{\delta q}{dt} + \frac{d\Delta_i}{dt} \geq 0$$