

# TDF

Samuel Fortunato

6 de dezembro de 2025

## Conteúdo

<b>1</b>	<b>Info</b>	<b>2</b>
1.1	Professor . . . . .	2
1.2	Bibliografia . . . . .	2
<b>I</b>	<b>Termodinâmica</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Leis da termodinâmica</b>	<b>4</b>
2.1	Lei zero da termodinâmica . . . . .	4
2.2	1ª Lei da Termodinâmica . . . . .	4
2.3	2ª Lei da Termodinâmica . . . . .	4
2.3.1	Enunciado de Clausius . . . . .	4
2.3.2	Enunciado de Kelvin-Planck . . . . .	4
2.3.3	Enunciado da entropia . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Sistemas e grandezas de estado. Pressão e temperatura.</b>	<b>5</b>
3.1	Sistemas Termodinâmicos . . . . .	5
3.1.1	Classificação de Sistemas . . . . .	5
3.2	Propriedades . . . . .	5
3.2.1	Propriedades intensivas e extensivas . . . . .	5
3.3	Equilíbrio . . . . .	5
3.4	Sistemas compressíveis simples . . . . .	5
3.5	Processos . . . . .	6
3.6	Volume Específico . . . . .	6
3.7	Pressão . . . . .	6
3.7.1	Medições de Pressão . . . . .	6
3.7.2	Equilíbrio hidrostático . . . . .	7
3.8	Temperatura . . . . .	7
3.8.1	Escala de temperatura . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Energia: Calor e Trabalho. 1ª lei da termodinâmica</b>	<b>8</b>
4.1	Conhecimento prévio . . . . .	8
4.2	Trabalho . . . . .	8
4.2.1	Convenção de sinais e notação . . . . .	8
4.2.2	Potência . . . . .	8
4.2.3	Trabalho de expansão ou compressão de um fluido . . . . .	9
4.2.4	Outros exemplos de trabalho . . . . .	9
4.3	Energia . . . . .	10
4.4	Calor . . . . .	10
4.4.1	Convenção de sinais e notação . . . . .	10
4.4.2	Calor num processo . . . . .	10

4.4.3	Modos de transferência de calor . . . . .	10
4.5	Primeira Lei da termodinâmica - Balanço energético . . . . .	11
4.6	Análise de Ciclos . . . . .	11
4.6.1	Ciclos de Potência . . . . .	11
4.6.2	Ciclos de refrigeração e bombas de calor . . . . .	11
4.6.3	Limitações de eficiência . . . . .	11
<b>5</b>	<b>Diagramas de fases. Calor latente</b>	<b>12</b>
5.1	Fases e substancias puras . . . . .	12
5.2	Relação $p - v - T$ . . . . .	12
5.2.1	Regiões de fase única . . . . .	12
5.2.2	Regiões de duas fases . . . . .	12
5.3	Projeções do diagrama $p - v - T$ . . . . .	13
5.3.1	Diagrama de fases . . . . .	13
5.3.2	Diagrama $p - v$ . . . . .	13
5.3.3	Diagrama $T - v$ . . . . .	13
5.4	Mudanças de fase . . . . .	13
5.4.1	Parâmetro de qualidade . . . . .	15
5.5	Calor latente . . . . .	15
5.6	Entalpia . . . . .	15
5.7	Calores específicos . . . . .	15
5.8	Aproximações para líquidos . . . . .	15
5.9	Modelo da substância incompressível . . . . .	16
5.9.1	Coefficientes de dilatação e compressibilidade . . . . .	16
5.10	Leis experimentais . . . . .	16
5.10.1	Lei de Boyle e Mariotte . . . . .	16
5.10.2	Lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac . . . . .	17
5.10.3	Lei de Avogadro . . . . .	17
5.10.4	Constante universal dos gases . . . . .	17
5.10.5	Fator de compressibilidade . . . . .	17
5.10.6	Compressibilidade generalizada . . . . .	18
<b>6</b>	<b>Gases ideais</b>	<b>20</b>
6.1	Equação de estado do gás ideal . . . . .	20
6.2	Modelo do gás ideal . . . . .	20
6.3	Energia interna, entalpia, e calores específicos de gases ideais . . . . .	20
<b>7</b>	<b>Reversibilidade e irreversibilidade: 2ª lei da termodinâmica</b>	<b>21</b>
7.1	Enunciados da 2ª Lei da Termodinâmica . . . . .	21
7.1.1	Enunciado de Clausius . . . . .	21
7.1.2	Enunciado de Kelvin-Planck . . . . .	21
7.1.3	Enunciado da entropia . . . . .	21
7.2	Processos reversíveis e irreversíveis . . . . .	21
7.3	Detalhar o enunciado de Kelvin-Planck . . . . .	22
7.4	Corolários de Carnot . . . . .	22
7.4.1	Ciclos de Potência . . . . .	22
7.4.2	Ciclos de refrigeração e de bomba de calor . . . . .	22
7.5	Escala de temperatura absoluta . . . . .	23
7.6	Rendimento máximo de ciclos . . . . .	23
7.6.1	Máquinas térmicas . . . . .	23
7.6.2	Ciclos de refrigeração/bomba de calor . . . . .	23
7.7	Desigualdade de Clausius . . . . .	23

<b>8</b>	<b>Entropia: Formulação da 2ª lei da Termodinâmica</b>	<b>24</b>
8.1	Definição de entropia . . . . .	24
8.2	Equações $T dS$ . . . . .	24
8.3	Entropia de substancias incompressíveis . . . . .	24
8.4	Balanço de entropia . . . . .	24
8.5	Interpretação estatística da entropia . . . . .	25
<b>II</b>	<b>Dinâmica de Fluidos</b>	<b>26</b>
<b>9</b>	<b>Introdução</b>	<b>27</b>
9.1	Volume de controlo (pag. 16) . . . . .	27
9.2	Campo de velocidades (pag. 17) . . . . .	27
9.3	Linhas de corrente / streamlines (pag. 41) . . . . .	27
<b>10</b>	<b>Relações integrais para um volume de controlo</b>	<b>28</b>
10.1	Caudal (pag. 138) . . . . .	28
10.2	Teorema do transporte de Reynolds . . . . .	28
10.2.1	Teorema do transporte de Reynolds aplicado à massa . . . . .	28

# 1 Info

## 1.1 Professor

José M. Castanheira

**e-mail:** jcast@ua.pt

**Gabinete:** 13.3.31.2

## 1.2 Bibliografia

**Fundamentals of Engineering Thermodynamics** - W. Greiner, Springer

**Fluid Mechanics** - Frank M. White. Henry Xue

Parte I

# Termodinâmica

## 2 Leis da termodinâmica

### 2.1 Lei zero da termodinâmica

*Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si.*

### 2.2 1ª Lei da Termodinâmica

*A variação de **energia total** de um sistema fechado é igual à diferença entre a energia transferida para o sistema sobre a forma de calor e o trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança.*

Expressa pela equação:

$$\Delta U = Q - W$$

### 2.3 2ª Lei da Termodinâmica

Existem 3 formas de enunciar a **2ª lei da termodinâmica**:

- Enunciado de Clausius
- Enunciado de Kelvin-Planck
- Enunciado da entropia

Os enunciados de Clausius e de Kelvin-Planck são as formulações mais comuns da 2ª lei, mas o enunciado da entropia é o mais útil, e aplicável a uma grande variedade de contextos. Este último enunciado irá ser estudado no próximo capítulo.

#### 2.3.1 Enunciado de Clausius

*É impossível para qualquer sistema operar de forma que o **único** resultado seja uma transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente.*

O enunciado de Clausius não impossibilita a transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente, mas tal transferência implica outros efeitos no sistema, na vizinhança, ou em ambos.

#### 2.3.2 Enunciado de Kelvin-Planck

*É impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e fornecer energia por trabalho à sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de **um único reservatório** de temperatura.*

O enunciado de Kelvin-Planck não impossibilita um sistema de realizar trabalho a partir de calor transferido de um único reservatório, mas implica que esse sistema não realiza um ciclo.

O enunciado de Kelvin-Planck pode ser expressado analiticamente pela equação:

$$W_{\text{ciclo}} \leq 0 \quad (\text{com um único reservatório})$$

#### 2.3.3 Enunciado da entropia

A entropia é uma propriedade extensiva de um sistema, tal como a massa e a energia, mas ao contrário destas, a entropia pode ser gerada quando existem *irreversibilidades* no sistema.

*É impossível para qualquer sistema operar de forma a que entropia seja destruída.*

## 3 Sistemas e grandezas de estado. Pressão e temperatura.

### 3.1 Sistemas Termodinâmicos

Um **sistema termodinâmico** é uma porção do universo constituída por matéria e/ou radiação e separada da sua **vizinhança** por paredes reais ou imaginárias, nomeadas de **fronteira**.

#### 3.1.1 Classificação de Sistemas

Os sistemas termodinâmicos podem ser classificados como:

- **Fechados** - Permitem a troca de energia com a vizinhança, mas não de matéria.
- **Abertos** - Permitem a troca de energia e massa com a vizinhança.
- **Isolados** - Não permitem a troca de energia nem massa com a vizinhança.

Sistemas fechados são comumente chamados de **massas de controlo** e sistemas abertos de **volumes de controlo**.

### 3.2 Propriedades

Uma **propriedade** é uma característica de um sistema termodinâmico à qual se pode atribuir valores quantitativos em cada instante sem conhecer os processos pelos quais o sistema passou.

Isto é, uma **propriedade** é uma característica mensurável de um sistema, que é independente do que aconteceu antes no sistema.

Ao conjunto dos valores das propriedades de um sistema chama-se **estado do sistema**.

#### 3.2.1 Propriedades intensivas e extensivas

As propriedades de um sistema dividem-se em:

- **Propriedades intensivas** - propriedades cuja magnitude é independente do tamanho do sistema.  
*e.g.*: Temperatura,  $T$ ; Densidade,  $\rho$ ; Temperatura de fusão,  $T_m$ ,
- **Propriedade extensivas** - propriedades cuja magnitude é aditiva para subsistemas.  
*e.g.*: Massa,  $m$ ; Volume,  $V$ ; Rigidez da mola,  $k$ ,

### 3.3 Equilíbrio

Diz-se que um sistema está num **estado de equilíbrio termodinâmico** quando as condições da vizinhança são fixas e o sistema evoluiu para um estado que não varia com o tempo e que é independente dos estados anteriores.

Este estado só se alterará se a vizinhança do sistema for sujeita a alterações.

### 3.4 Sistemas compressíveis simples

Quando analisamos **sistemas compressíveis simples** (sistemas macroscopicamente homogêneos, isotrópicos e não carregados) aplica-se o seguinte **postulado de estado**:

O estado de um **sistema compressível simples** é completamente especificado por duas propriedades independentes e pela massa de cada substância que o constitui.

Um sistema compressível simples é geralmente caracterizado pela pressão,  $p$ , temperatura,  $T$ , volume,  $V$ , e pela sua composição (*e.g.* massa dos elementos). Logo, pelo *postulado de estado* uma das propriedades do sistema é determinada pelas outras duas através de uma **equação de estado**:

$$X_3 = f(X_1, X_2)$$

onde  $X_i$  representa uma variável de estado.

### 3.5 Processos

Um processo é a mudança que um sistema sofre de um estado de equilíbrio para outro. Se qualquer propriedade do sistema muda diz-se que ocorre um processo.

**Processo Adiabático** Processo que ocorre sem transferência de energia por calor.

**Processo Diabático** O oposto de adiabático, processo em que ocorre transferência de energia por calor.

**Processo Isotérmico** Processo ao longo do qual não há mudança de temperatura.

**Processo Isocórico** Processo que ocorre sem alteração de volume do sistema.

**Processo Isopícnico** Processo a densidade constante

**Processo Politrópico** Processo que obedece a relação:  $PV^n = \text{constante}$

### 3.6 Volume Específico

O **Volume Específico** ( $v$ ) é definido como o inverso da densidade:

$$v = \frac{1}{\rho}$$

sendo a densidade dada pela expressão já conhecida:  $\rho = \frac{m}{V}$

### 3.7 Pressão

A **Pressão** ( $P$  ou  $p$ ) é a força exercida perpendicularmente por unidade de área de uma superfície.

$$p = \lim_{A \rightarrow A'} \left( \frac{F_{normal}}{A} \right)$$

sendo  $A'$  a menor área para a qual existe um valor definido da expressão.<sup>1</sup>

#### 3.7.1 Medições de Pressão

- **Pressão Absoluta** - obtida por aplicação direta da fórmula acima. É medida em referência a um vácuo absoluto, onde a pressão é 0.
- **Pressão Atmosférica** - pressão (absoluta) do ar na atmosfera terrestre, que varia principalmente com a altitude, entre outros fatores. Tem o valor ao nível do mar tabelado de: 101.325 Pa, 1013.25 mbar, 760 mmHg, 29.9212 inHg ou 14.696 psi.
- **Pressão Manométrica** - pressão medida relativamente à pressão atmosférica local. Tem o valor zero quando a pressão do fluido é igual à pressão atmosférica.

$$p_{gauge} = p_{abs} - p_{atm}$$

- **Pressão de Vácuo** - módulo de uma pressão manométrica negativa. Usada quando a pressão a ser medida é inferior à atmosférica, isto é, existe um vácuo.

---

<sup>1</sup> $A'$  é suficientemente grande para efeitos de partículas individuais serem desprezáveis, mas suficientemente pequena para ser considerada um ponto



### 3.7.2 Equilíbrio hidrostático

Quando um fluido se encontra num campo gravítico  $\vec{g}$ , a pressão cresce na direção do campo. A equação obtém-se aplicando a 2ª Lei de Newton a um volume infinitesimal.

$$d\vec{F}_{press} = - \left( \frac{\partial p}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial p}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial p}{\partial z} \hat{k} \right) dx dy dz$$

obtendo-se, de forma mais geral:

$$\vec{\nabla} p = \rho \vec{g}$$

## 3.8 Temperatura

### 3.8.1 Escalas de temperatura

Para a definição de uma escala de temperatura é necessário a escolha de dois estados de referência, chamados **pontos fixos**. O estado escolhido é normalmente o ponto triplo da água.

**Escala Kelvin** Baseia-se no ponto triplo da água, atribuindo o valor de 273.16 K à temperatura nesse estado. O valor de 0 K representa o zero absoluto, e temperaturas inferiores a esta não estão definidas.

**Celcius** Baseia-se no **ponto de fusão do gelo** e no **ponto de ebulição da água** atribuindo-lhes, respetivamente, os valores de 0 °C e 100 °C

**Fahrenheit e Rankine** Baseadas na escala Kelvin, e menos comuns. Relacionam-se através das equações:

$$^{\circ}R = 1.8 \cdot K$$

$$^{\circ}F = ^{\circ}R - 459.67$$

$$^{\circ}F = 1.8 \cdot ^{\circ}C + 32$$

A relação entre as 4 escalas nos pontos fixos é representada na tabela 1

	K	°C	°R	°F
Zero Absoluto	0.00	-273.15	0.00	-459.67
Ponto de fusão	273.15	0.00	491.67	32.0
Ponto triplo	273.16	0.01	491.69	32.02
Ponto de Ebulição	373.15	100.0	671.67	212

Tabela 1: Relações entre escalas de temperatura

## 4 Energia: Calor e Trabalho. 1ª lei da termodinâmica

### 4.1 Conhecimento prévio

Já conhecemos uma série de definições relacionadas com conceitos energéticos:

$$W_{\vec{F}} = \int_{s_1}^{s_2} \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (1)$$

$$\Delta KE = \frac{1}{2}m(V_2^2 - V_1^2) \quad (2)$$

$$\Delta PE = -mg(z_2 - z_1) \quad (3)$$

$$\Delta E_m = \Delta KE + \Delta PE \quad (4)$$

sendo (1) a definição de trabalho de uma força, (2) a (variação de) energia cinética, (3) a (variação de) energia potencial, e (4) a (variação de) energia mecânica. A partir da equação 4 deduz-se o princípio da conservação da energia.

São também já conhecidas as relações entre as grandezas:

$$\Delta KE = W_{\vec{F}_R}$$

$$\Delta PE = W_{\vec{F}_C}$$

$$\Delta E_m = W_{\vec{F}_{NC}}$$

sendo  $\vec{F}_R$  a resultante das forças,  $\vec{F}_C$  o somatório das forças conservativas, e  $\vec{F}_{NC}$  o somatório das forças não conservativas.

### 4.2 Trabalho

Em termodinâmica uma interação é caracterizada como trabalho se o efeito dessa interação na vizinhança do sistema puder ser substituída pela subida ou descida de um peso.

Trabalho é um processo de transferência de energia.

#### 4.2.1 Convenção de sinais e notação

Trabalho feito **pelo** sistema:  $W > 0$

Trabalho feito **no** sistema:  $W < 0$

**Diferencial do trabalho** O trabalho não é uma propriedade do sistema. Ao contrário de outras grandezas, como o volume ou a pressão, o trabalho não tem um valor definido para cada estado, apenas sendo definido para um processo, ou seja, mudança de um estado para outro.

Assim sendo adota-se a notação  $\delta W$  para o diferencial do trabalho em vez do expectável  ~~$dW$~~ .

#### 4.2.2 Potência

A taxa de transferência de energia por trabalho é denominada por **Potência**:

$$\dot{W} = \frac{\delta W}{dt}$$

Quando o trabalho resulta de uma força macroscópica observável é válida a formula:

$$\dot{W} = \vec{F} \cdot \vec{V}$$

### 4.2.3 Trabalho de expansão ou compressão de um fluido

O trabalho realizado por um sistema que consiste num fluido dentro de um pistão quando este é deslocado é dado por:

$$\delta W = p A dx$$

sendo  $p$  a pressão do fluido e  $A$  a área da face do pistão.

O produto  $A dx$  representa uma mudança de volume,  $dV$ . A equação pode ser integrada para uma mudança de volume de  $V_1$  a  $V_2$  obtendo-se a seguinte expressão, válida para todos os sistemas, em processos quase-estáticos:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (5)$$

**Processos politrópicos** Para avaliar o integral da equação (5) é necessário obter uma relação entre a pressão  $p$  e o volume  $V$ . Uma das relações que pode ser considerada é aquela que representa um processo politrópico:

$$\begin{aligned} pV^n &= \text{constante} \\ \text{OU} \\ pv^n &= \text{constante} \end{aligned}$$

Outras relações entre  $p$  e  $V$  podem ser consideradas.

### 4.2.4 Outros exemplos de trabalho

**Extensão de uma barra sólida** Numa barra fixa em  $x = 0$  à qual é aplicada uma tensão normal  $\sigma$  o trabalho é dado por:

$$W = - \int_{x_1}^{x_2} \sigma A dx$$

**Extensão de um filme de líquido** Para um líquido suspenso numa estrutura de arame, sustentado pela tensão superficial do mesmo. Sendo  $\tau$  a tensão superficial exercida pelo filme num arame móvel, o trabalho é dado por:

$$W = - \int_{A_1}^{A_2} \tau dA$$

**Potência transmitida por um eixo** Num eixo a rodar com velocidade angular  $\omega$  que exerce um torque  $\tau$  na vizinhança, o trabalho realizado em  $n$  rotações é dado por:

$$W = 2\pi n \tau$$

e a equação da potência transmitida para a vizinhança é:

$$\dot{W} = \tau \omega$$

**Trabalho elétrico** Num sistema constituído por uma bateria de diferença de potencial  $\varepsilon$ , conectada a um circuito externo com uma corrente  $I$ . Sendo  $Q$  a carga que atravessa um ponto do circuito, o trabalho é dado por

$$\delta W = -\varepsilon dQ$$

e a potência transmitida é

$$\dot{W} = -Ei$$

### 4.3 Energia

Em termodinâmica a energia é dividida em 3 componentes:

- **Energia Cinética**  $KE$  - Associada com o movimento do sistema como um todo.
- **Energia Potencial Gravítica**  $PE$  - Relacionada com a posição do sistema como um todo, no campo gravítico terrestre.
- **Energia Interna**  $U$  - Todas as outras formas de energia.

Assim sendo, a energia total de um sistema é dada por:

$$E = KE + PE + U$$

e a variação da energia é representada por:

$$\Delta E = \Delta KE + \Delta PE + \Delta U$$

### 4.4 Calor

Até agora foram consideradas as transferências de energia que podem ser consideradas trabalho, mas é possível haver outras formas de transferência de energia. A este tipo de interação chama-se **calor**.

#### 4.4.1 Convenção de sinais e notação

Calor é a transferência de energia de e para um sistema. Por convenção considera-se positiva quando o sistema ganha energia e negativa quando o sistema transfere energia para a vizinhança.

Energia transferida **para** o sistema:  $Q > 0$

Energia transferida **do** sistema:  $Q < 0$

Tal como o trabalho, o calor não é uma propriedade do sistema, logo não tem um valor definido para um estado, sendo também usada a notação  $\delta Q$  em vez de  $\Delta Q$ .

#### 4.4.2 Calor num processo

O calor transferido num processo entre o estado 1 e o estado 2 é dado por:

$$Q = \int_1^2 \delta Q$$

Para calcular o integral é útil definir uma grandeza denominada **taxa de transferência de calor** dada por:

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt}$$

sendo assim a energia transferida por calor entre os instantes  $t_1$  e  $t_2$  dada por:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt$$

#### 4.4.3 Modos de transferência de calor

Existem 3 modos básicos de transferência de energia por calor: condução, convecção e radiação.

## 4.5 Primeira Lei da termodinâmica - Balanço energético

Das experiências de Joule, entre outros, surgiu a primeira lei da termodinâmica:

*A variação de **energia total** de um sistema fechado é igual à diferença entre a energia transferida para o sistema sobre a forma de calor e o trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança.*

Esta é expressa pela equação:

$$\Delta U = Q - W \quad (6)$$

em que o significado das variáveis está expresso na tabela 2.

Símbolo	Variável	Unidades
$\Delta E$	Variação de energia total	Joule (J)
$Q$	Energia transferida para o sistema por calor	Joule (J)
$W$	Energia transferida para a vizinhança por trabalho do sistema	Joule (J)

Tabela 2: Variáveis na 1ª Lei da Termodinâmica

## 4.6 Análise de Ciclos

Quando são analisados ciclos de um sistema, a variação de energia é nula.

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - W \\ \Leftrightarrow Q &= W \end{aligned}$$

Se considerarmos o calor de entrada  $Q_{in}$  e o calor de saída  $Q_{out}$  como quantidades positivas, o trabalho total é dado por:

$$W_{ciclo} = Q_{in} - Q_{out}$$

### 4.6.1 Ciclos de Potência

Um ciclo de potência é uma série de processos que converte energia térmica em trabalho. A eficiência térmica (rendimento) do ciclo é calculado com a equação:

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{in}} \quad (7)$$

### 4.6.2 Ciclos de refrigeração e bombas de calor

Um ciclo de refrigeração / bomba de calor é um sistema que transmite energia por calor de uma fonte para um acumulador, que se encontra a temperatura mais elevada, necessitando um trabalho positivo para tal.

A eficiência (coeficiente de performance) de um **Ciclo de Refrigeração** é dada por:

$$\beta = \frac{Q_{in}}{W_{ciclo}} \quad (8)$$

e para uma **Bomba de Calor** calcula-se com:

$$\gamma = \frac{Q_{out}}{W_{ciclo}} \quad (9)$$

### 4.6.3 Limitações de eficiência

Devido à 2ª Lei da Termodinâmica, que será estudada mais tarde, todos os coeficientes de eficiência mencionados ( $\eta$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) têm um valor teórico máximo de 1, mas em aplicações reais vão ser sempre menores que 1.

## 5 Diagramas de fases. Calor latente

### 5.1 Fases e substâncias puras

Uma **Substância Pura** é uma cuja composição química é uniforme. Uma substância pura pode existir em várias **fases**

Uma **fase** de uma substância é uma quantidade de substância com propriedades **físicas** homogêneas. Homogeneidade neste contexto significa que toda a matéria é **sólida**, **líquida** ou **gasosa**. Um sistema pode conter uma ou mais fases.

### 5.2 Relação $p - v - T$

Em sistemas compressíveis simples, sabe-se por procedimento experimental que a Temperatura  $T$  e o Volume específico  $v$  podem ser considerados como independentes e a Pressão  $p$  pode ser determinada como função destes dois:  $p = p(T, v)$ . O gráfico desta função é uma superfície, a superfície  $p - v - T$

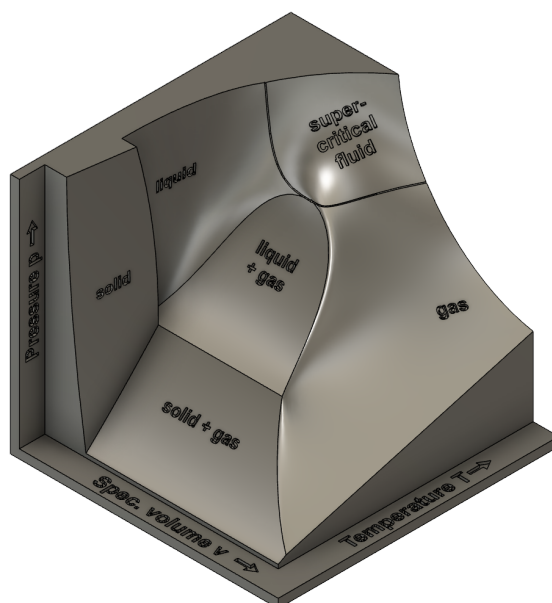


Figura 1: Diagrama  $p - v - T$  de uma substância que expande ao solidificar

#### 5.2.1 Regiões de fase única

Num diagrama  $p - v - T$  de uma substância há regiões em que apenas existe uma fase: região sólida, líquida, e gasosa. Nestas regiões o estado do sistema fica definido por **duas** das seguintes propriedades: pressão, volume específico e temperatura.

#### 5.2.2 Regiões de duas fases

Entre as fases de fase única encontram-se zonas em que existem duas fases em equilíbrio: líquido-gas, sólido-líquido, e sólido-vapor.

Nas zonas de duas fases, a pressão e a temperatura não são independentes e o estado do sistema não pode ser definido apenas por temperatura e pressão. Para descrever o estado numa região de duas fases, é necessário indicar o volume específico, juntamente com a temperatura **ou** a pressão.

Um estado onde uma mudança de fase se inicia é chamado de **estado de saturação**.

As 3 fases podem existir em equilíbrio ao longo de uma linha chamada **triple line** ou **linha tripla**.

A zona líquido-vapor é chamada de **saturation dome** ou **cúpula de saturação**, e é limitada pelas linhas de líquido saturado e vapor saturado. No topo da cúpula, encontra-se o **ponto crítico**. A cúpula é limitada inferiormente pela linha tripla.

## 5.3 Projeções do diagrama $p - v - T$

### 5.3.1 Diagrama de fases

Ao projetar a superfície  $p - v - T$  no plano pressão-temperatura, obtém-se um **diagrama de fases**.

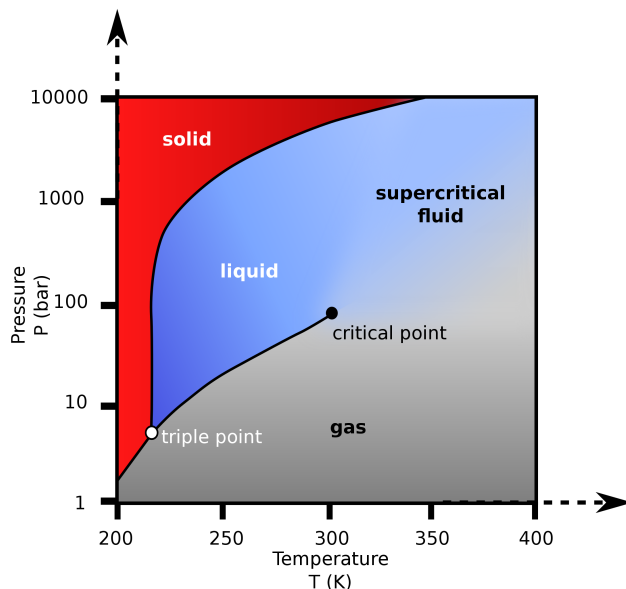


Figura 2: Diagrama de Fases

Neste tipo de diagramas, as regiões de duas fases reduzem-se a uma linha. Um ponto nesta linha representa todas as misturas de duas fases à temperatura e pressão do ponto.

A linha tripla (da superfície  $p - v - T$ ) é projetada num ponto, chamado de **ponto triplo**.

### 5.3.2 Diagrama $p - v$

Projetando a superfície  $p - v - T$  no plano pressão-volume específico, obtém-se um diagrama  $p - v$ .

Este tipo de diagrama é útil para a resolução de alguns exercícios, e é muitas vezes apresentado com linhas de temperatura constante. Quando o sistema se encontra numa região de duas fases, a temperatura constante, a pressão mantém-se também constante com mudanças de  $v$ . (as linhas isotérmicas são horizontais na cúpula de saturação).

### 5.3.3 Diagrama $T - v$

Projetando a superfície  $p - v - T$  para o plano temperatura-volume específico, obtém-se um diagrama  $T - v$ .

Tal como o diagrama  $p - v$ , o diagrama  $T - v$  é útil na resolução de problemas, e é apresentado muitas vezes com linhas de pressão constante.

Para pressões abaixo da pressão do ponto crítico, a pressão mantém-se constante com mudanças de temperatura, enquanto é atravessada a região de 2 fases (ocorre mudança de estado).

## 5.4 Mudanças de fase

Um sistema constituído por 1 kg de água a uma temperatura de 20 °C e a uma pressão de 1.014 bar é aquecido a pressão constante.

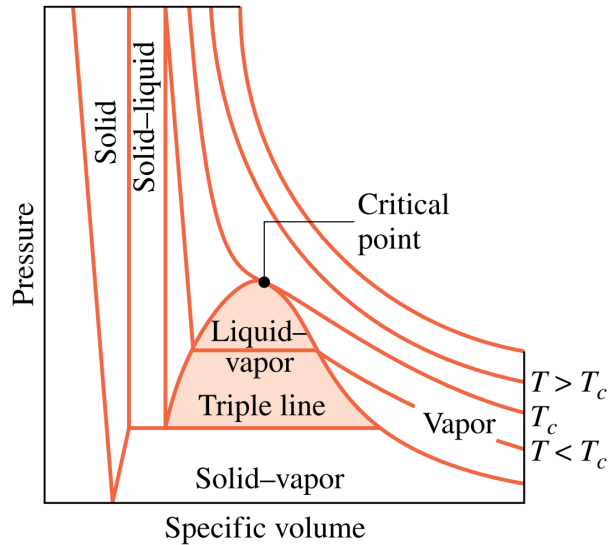


Figura 3: Diagrama  $p - v$

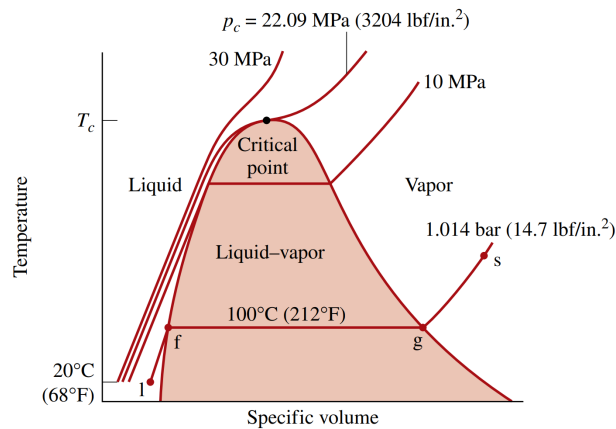


Figura 4: Diagrama  $T - v$

**Estado líquido** O sistema inicia numa fase líquida, denominada de **líquido sub-arrefecido**, **líquido comprimido**, ou apenas líquido. À medida que aumenta a temperatura, o volume específico aumenta gradualmente até atingir o ponto  $f$  da figura 4. Ao estado representado pelo ponto  $f$  chama-se **líquido saturado**.

**Mistura líquido-vapor** Após atingir o estado de líquido saturado, qualquer transferência adicional de calor leva à formação de vapor, sem qualquer alteração da temperatura. O sistema consiste numa mistura de duas fases líquido-gás. Ao continuar a transferir energia por calor, o sistema chega eventualmente ao ponto  $g$  da figura 4. A este estado chama-se **vapor saturado**.

**Estado gasoso** Assim que o sistema atinge o estado de vapor saturado, transferência adicional de energia leva ao aumento tanto da temperatura como do volume específico. Este estado corresponde ao ponto  $s$  da figura 4, e é chamado de **vapor sobre-aquecido**, ou simplesmente vapor.



### 5.4.1 Parâmetro de qualidade

Para misturas líquido-vapor, é conveniente definir o parâmetro de qualidade:

$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{liquid} + m_{vapor}} \quad (10)$$

## 5.5 Calor latente

O **calor latente** é a quantidade de calor que uma unidade de massa de substância deve receber ou ceder para mudar de fase.

## 5.6 Entalpia

Numa mudança de fase, o **calor latente** não corresponde à variação de energia interna do sistema ( $\Delta U$ ) uma vez que durante uma mudança de fase há expansão/contração do sistema, logo é realizado trabalho.

calor latente  $\neq \Delta U$

$$calor\ latente = \Delta U + W = \Delta U + \int_{v_i}^{v_f} p dV$$

É assim conveniente definir uma variável de estado tal que a sua variação durante uma mudança de fase corresponda ao calor latente. Essa variável é a entalpia:

$$H = U + pV \quad (11)$$

ou expressa por unidade de massa (entalpia específica):

$$h = u + pv \quad (12)$$

ou por mole:

$$\bar{h} = \bar{u} + p\bar{v} \quad (13)$$

As unidades para a entalpia são as mesmas de energia interna (J).

## 5.7 Calores específicos

Duas propriedades importantes em termodinâmica são conhecidas como **calores específicos**, notados como  $c_v$  e  $c_p$ . São propriedades intensivas e são definidas como as derivadas da energia interna específica,  $u$ , e da entalpia específica,  $h$ :

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (14)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (15)$$

## 5.8 Aproximações para líquidos

Usando dados experimentais (ver valores tabelados) conclui-se que, a temperatura constante, o volume específico  $v$  e a energia interna específica  $u$  variam muito pouco com a pressão.

São assim usadas as seguintes aproximações para cálculos:

$$v(T, p) \approx v_f(T) \quad (16)$$

$$u(T, p) \approx u_f(T) \quad (17)$$

onde  $v_f$  e  $u_f$  são os valores dessas propriedades para um líquido saturado.

Pode também ser obtida uma aproximação da entalpia usando as equações (16), (17) e a definição de entalpia (12):

$$h(T, p) \approx h_f(T)$$

## 5.9 Modelo da substância incompressível

Através de aproximações e para simplificar cálculos usa-se o **modelo da substância incompressível**, onde o volume específico é constante e a energia interna específica é considerada apenas função da temperatura:

$$\begin{aligned}v &= \text{constante} \\ u &= u(T)\end{aligned}$$

Sendo a energia apenas dependente da temperatura, então o **calor específico**  $c_v$  é também uma função da temperatura:

$$c_v(T) = \frac{du}{dT}$$

mas a **entalpia** depende da pressão e temperatura:

$$h(T, p) = u(T) + pv$$

Numa substância incompressível os calores específicos  $c_p$  e  $c_v$  são iguais, sendo representados apenas como  $c$ .

As equações para a variação da energia interna e da entalpia são:

$$\begin{aligned}\Delta u &= \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT \\ \Delta h &= \Delta u + v(p_2 - p_1)\end{aligned}$$

Em intervalos de temperatura pequenos,  $c$  pode ser considerado constante, sem perda significativa de precisão, obtendo-se:

$$\begin{aligned}\Delta u &= c(T_2 - T_1) \\ \Delta h &= c(T_2 - T_1) + v(p_2 - p_1)\end{aligned}$$

### 5.9.1 Coeficientes de dilatação e compressibilidade

Substâncias incompressíveis são apenas uma idealização. As propriedades que caracterizam a variação de volume devido à pressão ou à temperatura são o **coeficiente de dilatação volumétrica**:

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

e o **coeficiente de compressibilidade isotérmica**:

$$k = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

## 5.10 Leis experimentais

Abaixo são enunciadas uma série de leis obtidas de resultados experimentais:

### 5.10.1 Lei de Boyle e Mariotte

Num processo **isotérmico** a pressão e o volume dos estados finais e iniciais são inversamente proporcionais:

$$p_i V_i = p_f V_f$$

### 5.10.2 Lei dos volumes de Charles e Gay-Lussac

Para uma temperatura de referência  $T_0$ , todos os gases tem o mesmo coeficiente de expansão térmica volumétrica médio:

$$\overline{\beta}_0 = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0}$$

sendo assim a variação de volume de um gás proporcional à variação de temperatura:

$$V - V_0 = \overline{\beta}_0 V_0 (T - T_0)$$

mínimo de temperatura, bla bla bla, escala absoluta de temperatura ????

Definição de escala de temperatura absoluta:

$$T = 273.15 \lim_{p_{PT} \rightarrow 0} \left( \frac{p}{p_{PT}} \right) (\text{K})$$

a volume  $V$  constante, onde  $p_{PT}$  é a pressão do gás à temperatura do ponto triplo da água.

### 5.10.3 Lei de Avogadro

Segundo a lei de Avogadro, nas mesmas condições de pressão e temperatura, todos os gases têm o mesmo volume molar:

$$\bar{v} = \frac{V}{n} = f(p, T)$$

### 5.10.4 Constante universal dos gases

De resultados experimentais concluiu-se que a razão  $p\bar{v}/T$  tende para um valor constante a pressões baixas, independentemente da temperatura e do gás em consideração.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p\bar{v}}{T} = \bar{R} \quad (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad (18)$$

A esta constante  $\bar{R}$  chama-se **constante universal dos gases**, e tem o valor de  $R^* = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

A constante universal dos gases pode ser expressa em ordem à massa molar de uma molécula  $M$ , usando-se apenas o símbolo  $R$  para este valor (sem a linha):

$$R = \frac{R^*}{M} \quad (\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$$

### 5.10.5 Fator de compressibilidade

A razão adimensional denominada **fator de compressibilidade**  $Z$  é definida como:

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

Expressando a equação (18) em termos do fator de compressibilidade obtém-se:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$$

ou seja, o fator de compressibilidade tende para 1 a pressões baixas.

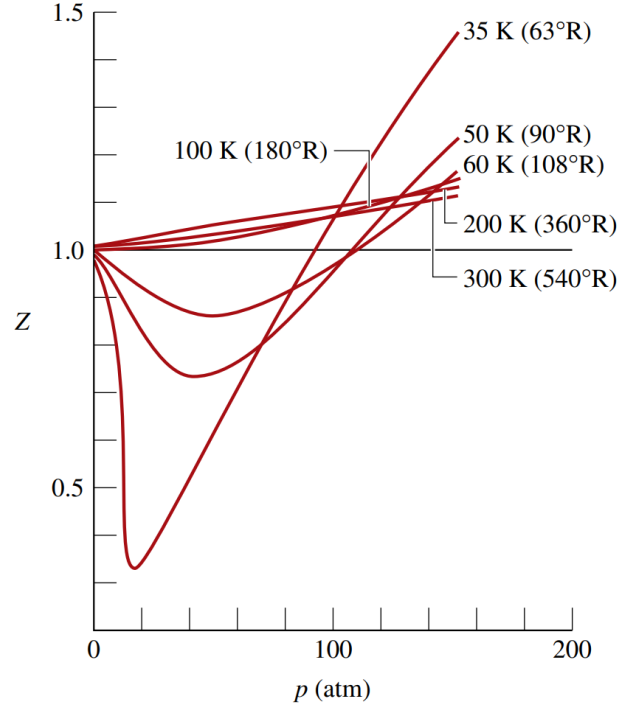


Figura 5: Fator de Compressibilidade  $Z$  em função da pressão  $p$ , a temperatura constante  $T$

#### 5.10.6 Compressibilidade generalizada

A figura 5 apresenta o fator de compressibilidade para o hidrogénio, mas os gráficos são **qualitativa-mente** iguais (gráficos parecidos) para todos os gases. Se as coordenadas forem mudadas, é obtida igualdade **quantitativa** (gráficos iguais com valores iguais). Para obter esta igualdade, o fator de compressibilidade  $Z$  é representado nos eixos **pressão reduzida**  $p_R$ , e **temperatura reduzida**  $T_R$ , definidas como:

$$p_R = \frac{p}{p_c}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

onde  $p_c$  e  $T_c$  são a pressão e temperatura do ponto crítico (desse gás).

A representação do gráfico de  $Z$  nestas coordenadas é igual para todos os gases, obtendo-se um gráfico de compressibilidade generalizado (figura 6).

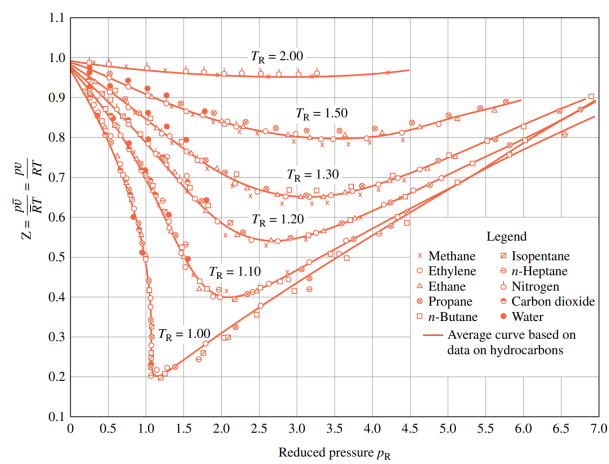


Figura 6: Gráfico de compressibilidade generalizado

## 6 Gases ideais

Nesta secção introduz-se o modelo do gas ideal

### 6.1 Equação de estado do gás ideal

Como visto na secção anterior, quando a pressão é baixa relativamente à pressão crítica, e/ou quando a temperatura é elevada em relação à temperatura crítica, o fator de compressibilidade é aproximadamente 1. Nestas situações, assume-se  $Z = 1$ , ou seja:

$$pv = RT$$

conhecida como a **equação de estado do gás ideal**.

Existem formas alternativas da mesma equação, obtidas com as relações  $v = \frac{V}{m}$ ,  $v = \frac{\bar{v}}{M}$  e  $R = \frac{\bar{R}}{M}$ :

$$pV = mRT$$

$$p\bar{v} = \bar{R}T$$

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

### 6.2 Modelo do gás ideal

O modelo do gás ideal é definido por 3 equações, que podem ser usadas com um certo grau de erro, uma vez que gases reais se aproximam deste modelo.

$$pv = RT \quad (19)$$

$$u = u(T) \quad (20)$$

$$h = h(T) = u(T) + RT \quad (21)$$

### 6.3 Energia interna, entalpia, e calores específicos de gases ideais

Num gás ideal, como a energia interna  $u$  específica depende apenas da temperatura  $T$ , o calor específico  $c_v$  também depende apenas de  $T$ .

$$c_v(T) = \frac{du}{dT}$$

De igual forma, como a entalpia específica  $h$  depende apenas de  $T$ , então o calor específico  $c_p$  também é uma função apenas da temperatura.

$$c_p(T) = \frac{dh}{dT}$$

Diferenciando a equação (21) em relação à temperatura, obtém-se:

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

de onde se obtém a relação:

$$c_p(T) = c_v(T) + R$$

Sabe-se também que  $c_p > c_v$ , logo, a razão de calores específicos,  $k = \frac{c_p(T)}{c_v(T)}$ , é função apenas da temperatura e  $k > 1$ .

## 7 Reversibilidade e irreversibilidade: 2ª lei da termodinâmica

### 7.1 Enunciados da 2ª Lei da Termodinâmica

Existem 3 formas de enunciar a 2ª lei da termodinâmica:

- Enunciado de Clausius
- Enunciado de Kelvin-Planck
- Enunciado da entropia

Os enunciados de Clausius e de Kelvin-Planck são as formulações mais comuns da 2ª lei, mas o enunciado da entropia é o mais útil, e aplicável a uma grande variedade de contextos. Este último enunciado irá ser estudado no próximo capítulo.

#### 7.1.1 Enunciado de Clausius

*É impossível para qualquer sistema operar de forma que o **único** resultado seja uma transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente.*

O enunciado de Clausius não impossibilita a transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente, mas tal transferência implica outros efeitos no sistema, na vizinhança, ou em ambos.

#### 7.1.2 Enunciado de Kelvin-Planck

*É impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e fornecer energia por trabalho à sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de **um único reservatório** de temperatura.*

O enunciado de Kelvin-Planck não impossibilita um sistema de realizar trabalho a partir de calor transferido de um único reservatório, mas implica que esse sistema não realiza um ciclo.

O enunciado de Kelvin-Planck pode ser expressado analiticamente pela equação:

$$W_{\text{ciclo}} \leq 0 \quad (\text{com um único reservatório})$$

#### 7.1.3 Enunciado da entropia

A entropia é uma propriedade extensiva de um sistema, tal como a massa e a energia, mas ao contrário destas, a entropia pode ser gerada quando existem *irreversibilidades* no sistema. Este conceito será estudado em profundidade no próximo capítulo.

*É impossível para qualquer sistema operar de forma a que entropia seja destruída.*

### 7.2 Processos reversíveis e irreversíveis

Um processo é dito de **irreversível** se o sistema e todas as partes de sua vizinhança não puderem ser exatamente restauradas para os respectivos estados iniciais após a ocorrência do processo.

Um sistema que sofre um processo irreversível não está necessariamente impedido de voltar ao seu estado inicial, mas isto implicaria mudanças na vizinhança. É impossível reverter **ambos** (sistema e vizinhança) para o seu estado inicial. Uma consequência da segunda lei da termodinâmica é que todos os processos naturais espontâneos são irreversíveis.

Um processo é **reversível** se o sistema e a vizinhança puderem retornar aos seus estados iniciais. Isto acontece quando:

1. O processo é quase estático
2. Não é acompanhado de quaisquer efeitos dissipativos

### 7.3 Detalhar o enunciado de Kelvin-Planck

A expressão analítica do enunciado de Kelvin-Planck pode ser decomposta entre processos reversíveis e irreversíveis:

$$W_{ciclo} \leq 0 \begin{cases} < 0 : & \text{irreversibilidade} \\ = 0 : & \text{reversibilidade} \end{cases}$$

### 7.4 Corolários de Carnot

#### 7.4.1 Ciclos de Potência

Recordando, a eficiência ou rendimento,  $\eta$  de uma máquina térmica é dado pela razão entre o trabalho realizado e o calor recebido num ciclo:

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \quad (22)$$

Se hipoteticamente  $Q_C = 0$  o sistema iria receber energia do reservatório quente,  $Q_H$ , e produzir uma quantidade de trabalho igual à energia recebida (eficiência máxima,  $\eta = 1$ ). No entanto, esta hipótese viola o enunciado de Kelvin-Planck.

Assim sendo em qualquer ciclo de potência, apenas uma parte da energia recebida como calor  $Q_H$  é obtida como trabalho. A restante energia,  $Q_C$  é descarregada para o reservatório frio. Logo, **a eficiência térmica de um ciclo de potência é sempre inferior a 100%.** -  $\eta < 100\%$  (sistemas reais)

Os corolários de Carnot, consequência da 2ª Lei da Termodinâmica, dizem nos que:

1. A eficiência,  $\eta$ , de um ciclo de potência irreversível, realizado entre dois reservatórios térmicos, é inferior à eficiência de um ciclo reversível, realizado entre os mesmos reservatórios.
2. Todos os ciclos de potência reversíveis, que se realizem entre os mesmos reservatórios térmicos, tem a mesma eficiência,  $\eta$ .

#### 7.4.2 Ciclos de refrigeração e de bomba de calor

O raciocínio anterior pode ser igualmente aplicado a ciclos de refrigeração e de bomba de calor, cuja eficiência/rendimento é dada por:

$$\beta = \frac{Q_C}{W_{ciclo}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \quad (\text{Ciclos de Refrigeração})$$
$$\gamma = \frac{Q_C}{W_{ciclo}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \quad (\text{Bombas de Calor})$$

Aplicando o mesmo raciocínio, obtém-se os corolários:

1. Os coeficientes de performance de uma bomba de calor ou ciclo de refrigeração tendem para  $+\infty$  quando  $W_{ciclo}$  tende para 0, No entanto, num ciclo irreversível são sempre um valor real, finito.
2. O coeficiente de performance de um ciclo de refrigeração/bomba de calor é sempre menor que o coeficiente de performance de um ciclo reversível, quando estes operam entre os mesmos reservatórios térmicos.
3. Todos os ciclos de refrigeração/bomba de calor que operam entre os mesmos dois reservatórios termicos têm o mesmo coeficiente de performance.



## 7.5 Escala de temperatura absoluta

Do segundo corolário de Carnot sabemos que qualquer sistema que execute um ciclo reversível entre dois reservatórios de temperatura tem o mesmo rendimento, logo, devido à definição de rendimento (22), sabemos que a razão  $\frac{Q_C}{Q_H}$  depende apenas das temperaturas dos reservatórios:

$$\left(\frac{Q_C}{Q_H}\right) = f(T_C, T_H)$$

Esta equação é a base para a definição de uma escala de temperatura termodinâmica, havendo diversas escolhas para a função  $f$ , mas a **Escala Kelvin** é definida com  $f = \frac{T_H}{T_C}$ . Obtém-se assim:

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} \quad (\text{ciclos reversíveis}) \quad (23)$$

Esta equação, no entanto, dá nos apenas a razão entre temperaturas, sendo necessário adotar um valor de referência, que é como já sabemos, a temperatura no ponto triplo da água ( $T_{TP} = 273.16$  K). Assim temos a definição da escala Kelvin, dada por:

$$T = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_{TP}|} \text{ K}$$

## 7.6 Rendimento máximo de ciclos

### 7.6.1 Máquinas térmicas

Das equações 22 e 23 obtém-se uma expressão para a eficiência de um ciclo **reversível** a operar entre dois reservatórios, chamada de **eficiência de Carnot**:

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Esta é a eficiência **máxima** de qualquer ciclo a operar entre reservatórios de temperatura  $T_C$  e  $T_H$ , e aumenta à medida que  $T_H$  aumenta e  $T_C$  diminui.

### 7.6.2 Ciclos de refrigeração/bomba de calor

Pelo mesmo raciocínio chega-se às equações para a eficiência máxima de ciclos de refrigeração (24) e de bomba de calor (25):

$$\beta_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (24)$$

$$\gamma_{max} = \frac{T_H}{T_H - T_C} \quad (25)$$

## 7.7 Desigualdade de Clausius

A desigualdade de Clausius, aplicável para qualquer ciclo termodinâmico, diz-nos que:

$$\oint_{\text{fronteira}} \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \leq 0$$

e esta pode ser escrita na forma:

$$\oint_{\text{fronteira}} \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \leq -\sigma_{ciclo}$$

onde  $\sigma_{ciclo}$  vai ser interpretada, no próximo capítulo, como a entropia gerada, e  $\sigma_{ciclo} \geq 0$ .

$$\begin{cases} \sigma_{ciclo} = 0 & \text{não há irreversibilidades presentes no sistema} \\ \sigma_{ciclo} > 0 & \text{há irreversibilidades no sistema} \\ \sigma_{ciclo} < 0 & \text{sistema impossível} \end{cases}$$

## 8 Entropia: Formulação da 2ª lei da Termodinâmica

### 8.1 Definição de entropia

Partindo da desigualdade de Clausius, chega-se à conclusão que o integral  $\int \delta Q/T$ , num processo reversível, depende apenas dos estados inicial e final. Isto significa que este integral representa uma variação de uma propriedade do sistema.

A esta propriedade chamamos **entropia** e designa-se pela letra  $S$ :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

e escrevendo-se na forma diferencial:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (26)$$

A entropia é uma propriedade extensiva, e a unidade SI é o  $\text{J K}^{-1}$ , mas é apresentada comumente em  $\text{kJ K}^{-1}$ .

### 8.2 Equações $T dS$

Partindo da 1ª lei da Termodinâmica, e reorganizando a equação (26), obtemos a primeira equação  $T ds$ :

$$T dS = dU + p dV$$

A segunda equação é obtida derivando a definição de entalpia (12), resolvendo em ordem a  $dU$  e substituindo na primeira equação, obtendo-se:

$$T dS = dH - V dp$$

Estas equações podem ainda ser escritas por unidade de massa:

$$T ds = du + p dv$$

$$T ds = dh - v dp$$

### 8.3 Entropia de substâncias incompressíveis

Na secção 5.9 definiu-se o modelo da substância incompressível, que assume que o volume específico é constante e que a energia interna específica depende apenas da temperatura, e os calores específicos  $c_v$  e  $c_p$  são iguais, e representados por  $c$ . Assim sendo,  $du = c(T) dT$ , e aplicando esta igualdade à primeira equação  $T ds$  obtém-se:

$$ds = \frac{c(T) dT}{T} + \cancel{\frac{p dv}{T}}^0 = \frac{c(T) dT}{T}$$

e integrando, obtém-se:

$$s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{incompressível, } c \text{ constante})$$

### 8.4 Balanço de entropia

Partindo da desigualdade de Clausius e da definição de variação de entropia obtém-se a seguinte equação, denominada de **balanço da entropia em sistemas fechados**:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \sigma \quad (27)$$

que pode ser interpretada como: “A variação de entropia num sistema é dada pela entropia transferida através da fronteira do sistema, somada com a entropia gerada dentro do sistema (pelas irreversibilidades)”

Esta equação pode ser escrita na forma diferencial como:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta \sigma$$

## 8.5 Interpretação estatística da entropia

Com base em cálculos detalhados da mecânica estatística mostra-se que a entropia é dada pela expressão:

$$S = k_B \ln \Omega$$

onde  $\Omega$  representa o número de micro-estados (configurações possíveis, isto é, posições e velocidades das partículas, que o sistema pode ter, de acordo com a energia total do sistema) e  $k_B$  representa a constante de Boltzmann.

Esta constante de Boltzmann,  $k_B$  é dada pela equação:

$$k_B = \frac{\bar{R}}{N_A}$$

Parte II

## Dinâmica de Fluidos

## 9 Introdução

### 9.1 Volume de controlo (pag. 16)

Em Dinâmica de Fluidos vamos trabalhar principalmente com volumes de controlo, ou seja, sistemas abertos. Há fluxo de energia e massa entre o sistema e a vizinhança (praticamente) sempre. Assim sendo, torna-se quase impossível analisar um sistema aberto, usando técnicas Newtonianas ou Lagrangianas, pois estas envolvem obter a posição, velocidade, e aceleração de todas as partículas.

Utiliza-se assim o método Euleriano, onde as propriedades de um fluxo de fluido são dadas como funções das coordenadas espaciais, e do tempo. Abaixo encontra-se o exemplo da velocidade, descrita no método de Euler.

### 9.2 Campo de velocidades (pag. 17)

A velocidade é uma função vetorial da posição e do tempo, e as suas componentes são por convenção  $u$ ,  $v$  e  $w$ .

A velocidade é das propriedades mais fundamentais de um fluxo, pois muitas outras propriedades obtêm-se através da velocidade.

$$\vec{V}(x, y, z, t) = u(x, y, z, t)\hat{i} + v(x, y, z, t)\hat{j} + w(x, y, z, t)\hat{k}$$

### 9.3 Linhas de corrente / streamlines (pag. 41)

Uma linha de corrente é uma curva tangente à velocidade em cada ponto, num dado instante.

$$\frac{dx}{u} = \frac{dy}{v} = \frac{dz}{w} = \frac{dr}{V}$$

## 10 Relações integrais para um volume de controlo

### 10.1 Caudal (pag. 138)

Qual o volume de fluido que atravessa uma superfície  $S$  por unidade de tempo? Como  $\vec{V}$  varia com a posição, devemos integrar em ordem a  $dA$ , e ter em conta que a velocidade pode fazer um ângulo  $\theta$  com a normal à superfície. Assim sendo, o volume que atravessa a superfície é dado por:

$$d\mathcal{V} = V dt dA \cos \theta = (\vec{V} \cdot \hat{n}) dA dt$$

sendo  $\mathcal{V}$  o volume de fluido. (não confundir com  $\vec{V}$  que representa a velocidade)

O integral de  $d\mathcal{V}$  dá nos o **caudal** (fluxo de volume):

$$Q = \frac{d\mathcal{V}}{dt} = \int_S \vec{V} \cdot \hat{n} dA$$

Para obter o fluxo de massa, multiplica-se o fluxo de volume pela densidade:

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \int_S \rho \vec{V} \cdot \hat{n} dA$$

Por convenção define-se  $\vec{n}$  como o vetor normal que aponta para fora. Assim sendo,  $Q$  e  $\dot{m}$  indicam fluxo para fora quando são positivos, e para dentro quando são negativos.

As unidades de  $Q$  são  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  e de  $\dot{m}$  são  $\text{kg s}^{-1}$

### 10.2 Teorema do transporte de Reynolds

Seja  $B$  uma propriedade qualquer do fluido e  $\beta = \frac{dB}{dm}$  o seu valor específico, a quantidade total de  $B$  no volume de controlo é dada por:

$$B_{CV} = \int_{CV} \beta dm = \int_{CV} \beta \rho d\mathcal{V}$$

Interessa-nos saber a taxa de variação temporal da propriedade  $B$ , e esta é dada pelo **Teorema do transporte de Reynolds**:

$$\boxed{\frac{dB_{Sist}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \int_{CV} \beta \rho d\mathcal{V} \right) + \int_{CS} \beta \rho (\vec{V} \cdot \hat{n}) dA} \quad (28)$$

onde  $\vec{V}$  é a **velocidade relativa** do fluido relativamente à superfície do volume de controlo.

Se o volume for fixo a derivada temporal passa para dentro do integral, obtendo-se:

$$\frac{dB_{Sist}}{dt} = \int_{CV} \frac{\partial}{\partial t} (\beta \rho) d\mathcal{V} + \int_{CS} \beta \rho (\vec{V} \cdot \hat{n}) dA$$

Em muitos casos o volume é fixo, e tem um número definido de entradas e saídas unidimensionais - a velocidade é perpendicular a cada secção e as propriedades são uniformes em cada secção. Nestes casos, o teorema de transporte de Reynolds pode escrever-se como:

$$\boxed{\frac{dB_{Sist}}{dt} = \int_{CV} \frac{\partial}{\partial t} (\beta \rho) d\mathcal{V} + \sum \beta_i \dot{m}_i \Big|_{out} - \sum \beta_i \dot{m}_i \Big|_{in}} \quad (29)$$

onde  $\dot{m}_i = \rho_i A_i V_i$ , obtendo-se assim:

$$\frac{dB_{Sist}}{dt} = \int_{CV} \frac{\partial}{\partial t} (\beta \rho) d\mathcal{V} + \sum (\rho_i \beta_i V_i A_i)_{out} - \sum (\rho_i \beta_i V_i A_i)_{in}$$

#### 10.2.1 Teorema do transporte de Reynolds aplicado à massa

Até agora usamos  $B$  para uma qualquer propriedade do sistema, e  $\beta$  para o valor específico (por unidade de massa) da propriedade.

Aplicando agora o teorema do transporte de Reynolds à massa  $m$ , onde a massa específica  $\frac{dm}{dm} = 1$  obtém-se a **equação da conservação da massa**