

TEM701

Termodinâmica dos Materiais

Conceitos, definições e motivação

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Onde estamos

- Introdução histórica.
- Leis da Termodinâmica.
- Potenciais Termodinâmicos.
- Conceitos de Termodinâmica estatística.
- Termodinâmica de sólidos.
- Termodinâmica de transformação de fase.
- Termodinâmica química.
- Diagramas de fases.
- Cinética de transformações

Objetivo da aula

- Introduzir conceitos fundamentais e definições necessárias para o estudo da termodinâmica
- Moran, M.J.; Shapiro, H.N.; Boettner, D.D.; Bailey, M.B., Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 7th ed., John Wiley & Sons, 2011.

"Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you anymore"



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld
físico teórico alemão (1868 – 1951)



Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.

— *Arnold Sommerfeld* —

AZ QUOTES

Aplicações em engenharia

Selected Areas of Application of Engineering Thermodynamics

Aircraft and rocket propulsion

Alternative energy systems

- Fuel cells

- Geothermal systems

- Magnetohydrodynamic (MHD) converters

- Ocean thermal, wave, and tidal power generation

- Solar-activated heating, cooling, and power generation

- Thermoelectric and thermionic devices

- Wind turbines

Automobile engines

Bioengineering applications

Biomedical applications

Combustion systems

Compressors, pumps

Cooling of electronic equipment

Cryogenic systems, gas separation, and liquefaction

Fossil and nuclear-fueled power stations

Heating, ventilating, and air-conditioning systems

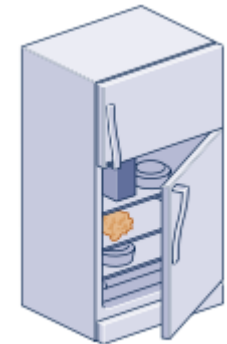
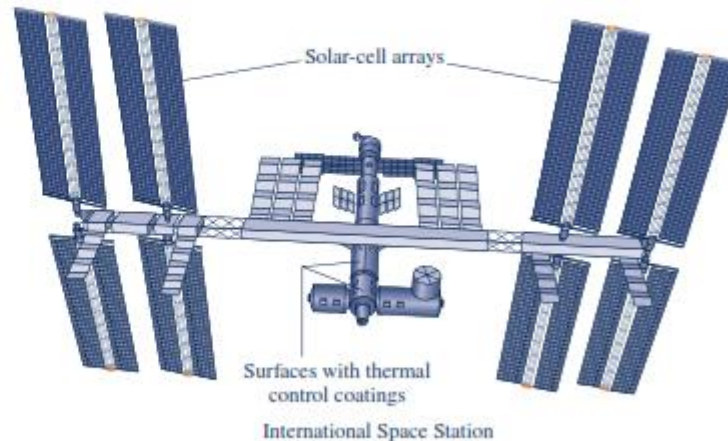
- Absorption refrigeration and heat pumps

- Vapor-compression refrigeration and heat pumps

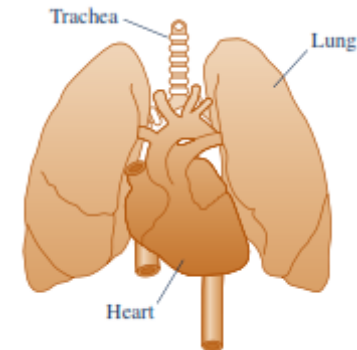
Steam and gas turbines

- Power production

- Propulsion

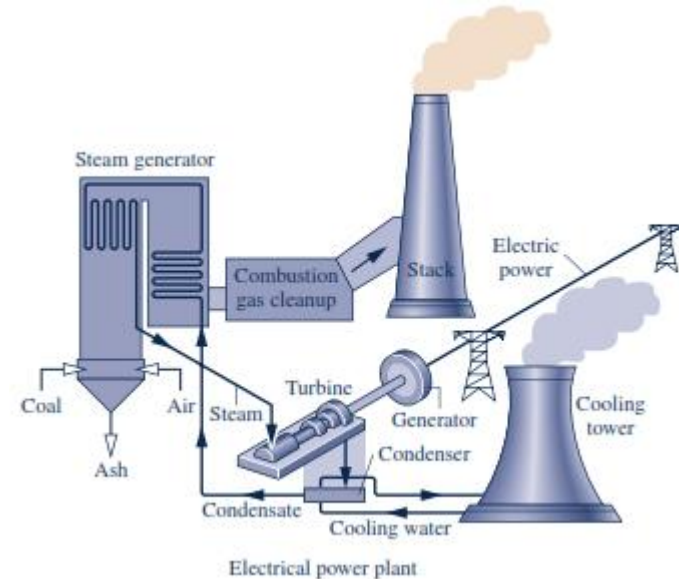
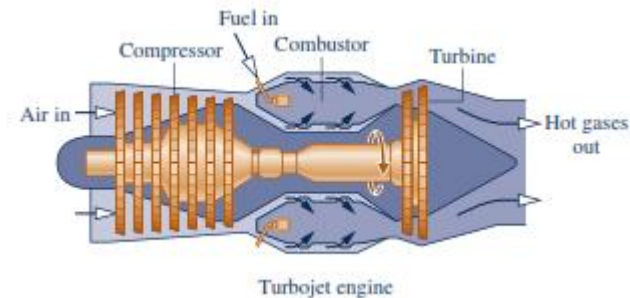


Refrigerator



Biomedical applications

Aplicações em engenharia



Ciclo Térmico
Reação (combustão)
Materiais

Nesta disciplina buscaremos aplicar a termodinâmica para entender os materiais utilizados nestas aplicações

Definição de sistema

- O sistema delimita a região de estudo
 - Com a definição de sistema temos a definição de vizinhança e a fronteira (espessura nula)
 - Objetivo
 - Definir/identificar interações com a vizinhança
 - Aplicar as leis da física
 - Forma e volume podem ser constantes ou não

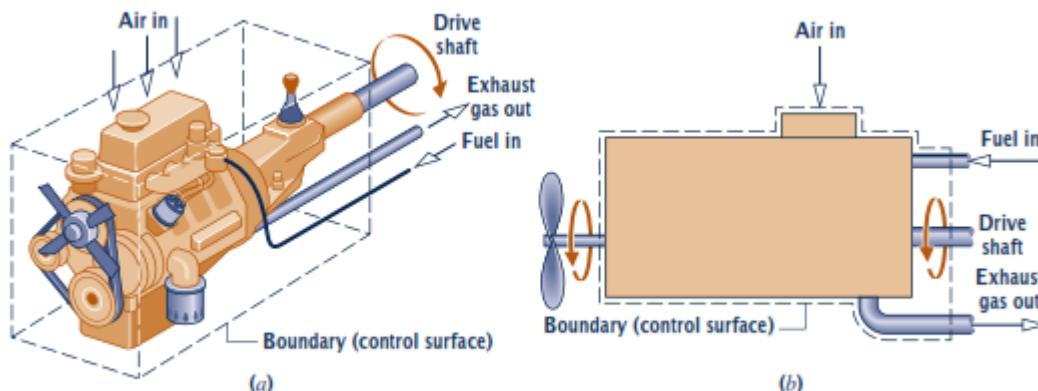
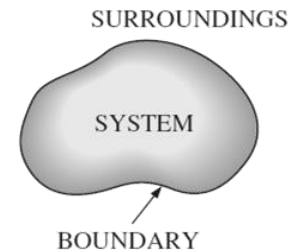


Fig. 1.2 Example of a control volume (open system). An automobile engine.

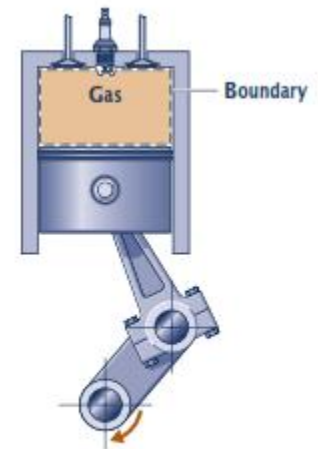
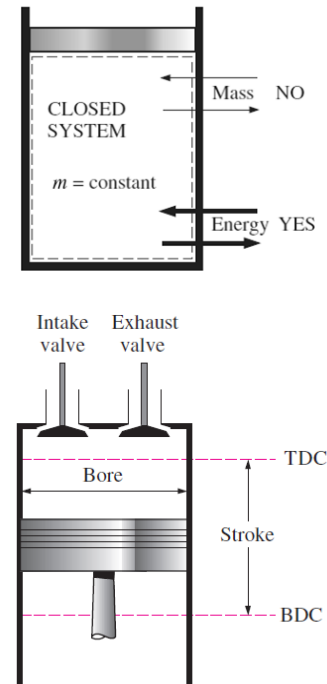
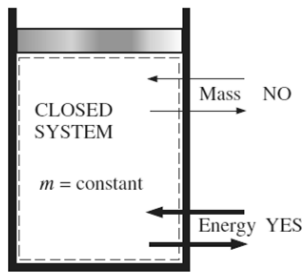


Fig. 1.1 Closed system: A gas in a piston-cylinder assembly.

Definição de sistema

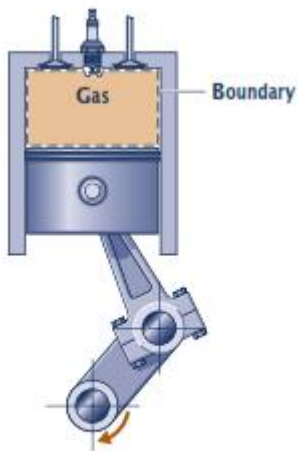
- Tipos de sistema:
 - O sistema Fechado (“massa de controle”)
 - Fronteira impermeável
 - Define uma quantidade de matéria
 - Volume de controle (sistema aberto)
 - Massa pode atravessar a fronteira





Definição de sistema

- Sistema Fechado (“massa de controle”)
 - Sempre contem a mesma matéria
 - Não existe transferência de massa pelas fronteiras
 - O sistema isolado, que não interage com a vizinhança é um caso especial de sistema fechado



Ex. Pistão com as válvulas fechadas:

- Massa não atravessa o volume
- Pode ocorrer transferência de calor
- Reações podem ocorrer e mudar a natureza dos gases

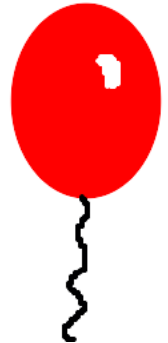
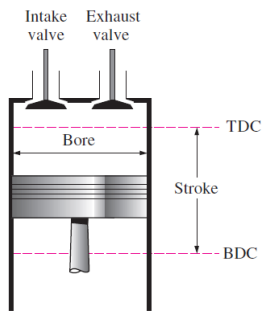


Fig. 1.1 Closed system: A gas in a piston-cylinder assembly.



Definição de sistema

- Volume de controle (sistema aberto)
 - Existe transferência de massa pelas fronteiras
 - Bastante usado para análises de engenharia (parece mais fácil delimitar uma região do espaço)

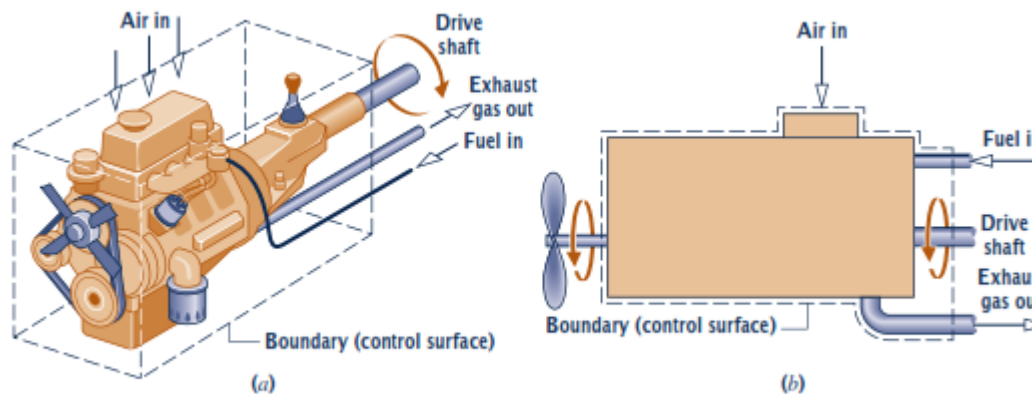


Fig. 1.2 Example of a control volume (open system). An automobile engine.

Caso (a) e (b) tem pequena diferença

Definição de sistema

- Volume de controle (sistema aberto)
 - Exemplos “BIO”

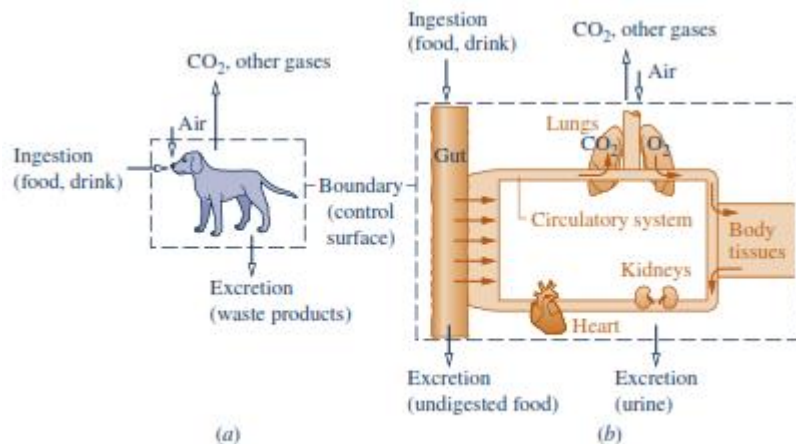


Fig. 1.3 Example of a control volume (open system) in biology.

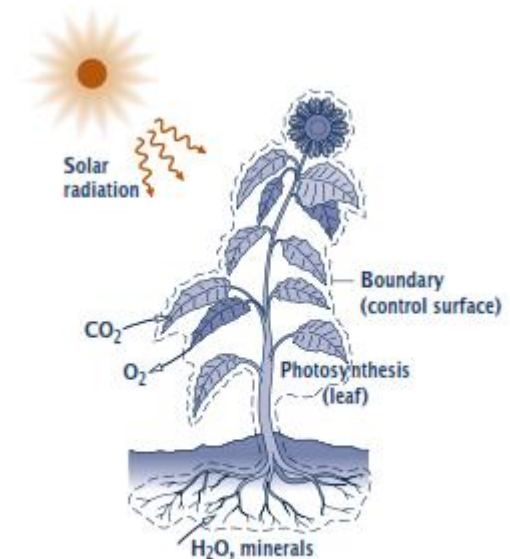


Fig. 1.4 Example of a control volume (open system) in botany.

Definição de sistema

- Seleccionando as fronteiras do sistema
 - Buscar escolher a mais conveniente para uma dada análise, isso depende:
 - do objetivo da análise
 - do que se conhece nas fronteiras

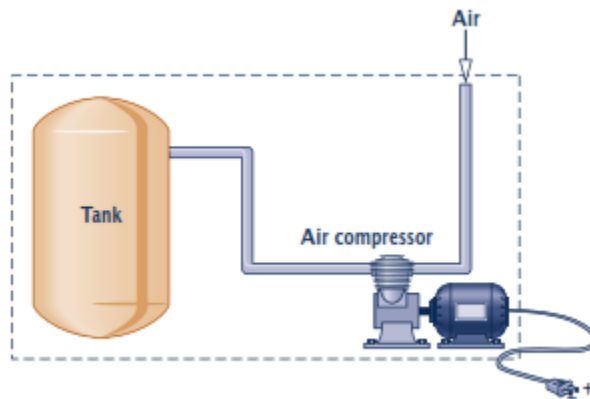


Fig. 1.5 Air compressor and storage tank.

Determinar a potencia elétrica para levar o tanque de P_1 para P_2 em um determinado tempo

O volume poderia considerar somente o compressor, se as condições do ar na entrada e na saída do compressor for conhecida

Descrição do comportamento dos sistemas

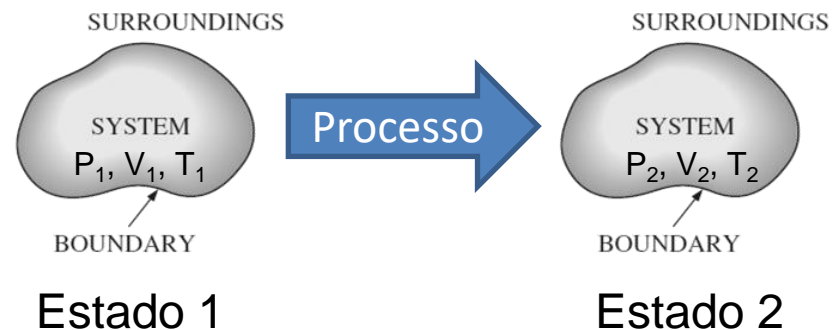
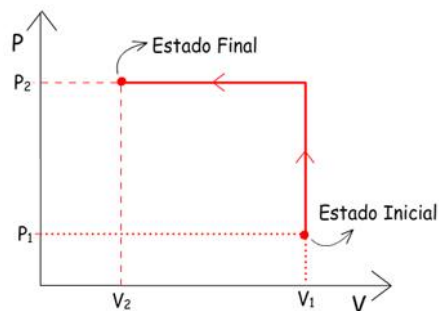
- O objetivo de se definir um sistema é poder descrever seu comportamento, o que pode ser realizado de diferentes maneiras.
- Visão microscópica e macroscópica
 - Termodinâmica clássica (macroscópica)
 - Termodinâmica estatística (microscópica)
 - Objetivo -> ligar o que acontece na micro escala (partículas) com o comportamento macroscópico observado. Usaremos alguns conceitos de termodinâmica estatística para entender algumas propriedades (T , P , U , S)

Descrição do comportamento dos sistemas

- Propriedade, Estado e Processo
 - Um estado de uma substância *pura* é descrito por *duas* propriedades *intensivas* distintas quando o sistema está em *equilíbrio*.
 - Mudança entre estados de equilíbrio -> Processo
-> reversível ou irreversível (Mistura (difusão), Transferência Calor, Reação ...)

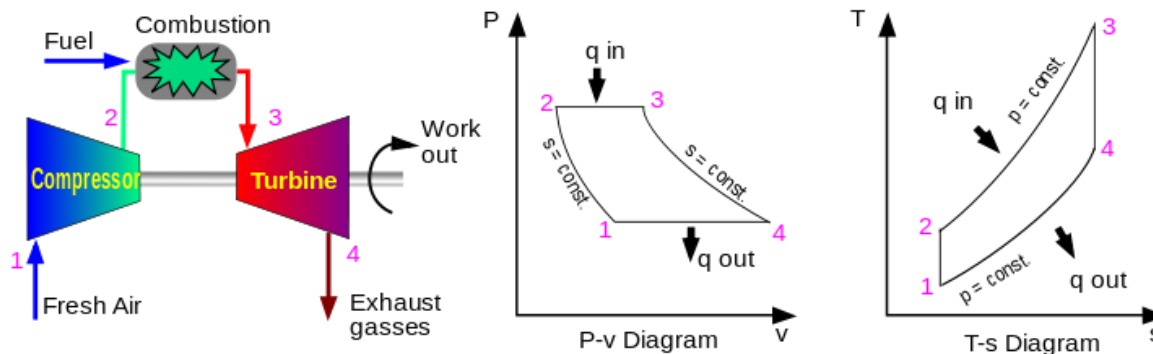
Descrição do comportamento dos sistemas

- Propriedade, Estado e Processo
 - Para descrevermos um sistema precisamos conhecer suas propriedades e como elas se correlacionam. **Propriedade** é uma característica macroscópica – M , V , P , T , Energia – com valor numérico independente do histórico do sistema
 - O termo **Estado** é referente a um conjunto de propriedades de um sistema (independe do processo)



Descrição do comportamento dos sistemas

- Propriedade, Estado e Processo
 - O Processo pode ser
 - $T = \text{cte} \Rightarrow$ isotérmico
 - $P = \text{cte} \Rightarrow$ isobárico
 - $V = \text{cte} \Rightarrow$ isocórico
 - Ou sem nenhuma propriedade constante
 - Ciclo: Sequência de processos em que o estado final retorna ao inicial



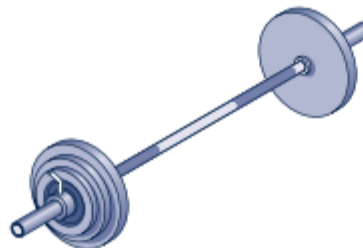
Descrição do comportamento dos sistemas

- Propriedades extensivas
 - Soma de propriedades de subdivisões do sistema (m, V, Energia) -> depende do tamanho do sistema
 - Só depende do tempo
- Propriedades intensivas
 - Não são aditivas (T, P, v, ρ) -> independe do tamanho do sistema -> pode inclusive variar no interior do sistema
 - Depende do tempo e da posição

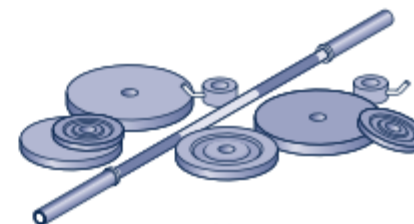
Propriedade específica

Extensivo:
M, V

Fig. 1.6 Figure used to discuss the extensive and intensive property concepts.



(a)

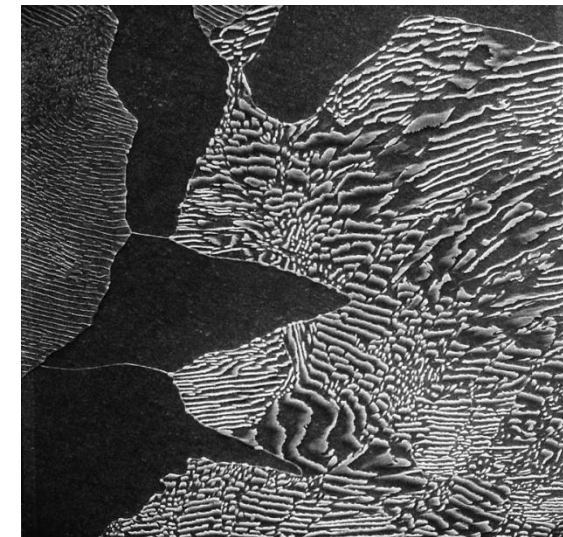
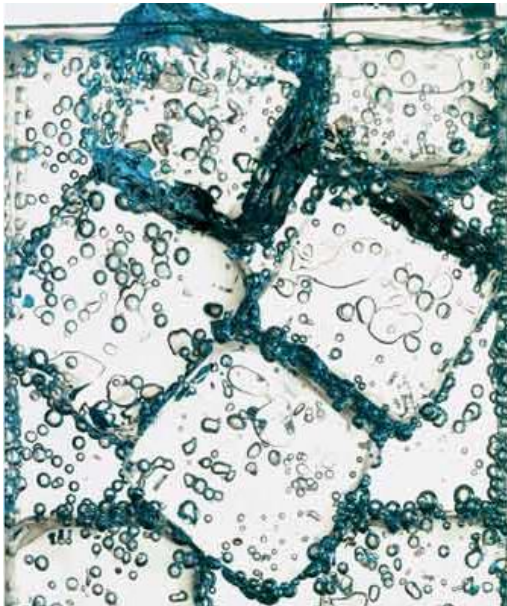


(b)

Intensivo:
T

Descrição do comportamento dos sistemas

- O sistema pode ser homogêneo ou heterogêneo (mais de uma fase).
 - Fase -> Porção homogênea do sistema com características físicas e químicas uniformes



≠ fases, ≠ estado físico, = composição

≠ fases, = estado físico, ≠composição

Descrição do comportamento dos sistemas

- Equilíbrio -> Fundamental em materiais
 - > se isolarmos o sistema nada muda
 - Equilíbrio térmico \Rightarrow temperatura uniforme
 - Equilíbrio mecânico \Rightarrow pressão uniforme; s/ força resultante
 - Equilíbrio de fase \Rightarrow massa de cada fase não varia
 - Equilíbrio químico \Rightarrow composição química não varia
 - **Equilíbrio termodinâmico \Rightarrow todos os anteriores**
- Um sistema isolado pode sofrer mudanças de estado e entrar novamente em equilíbrio (veremos mais a frente que isto significa **minimizar a energia livre do sistema**)

Descrição do comportamento dos sistemas

• Equilíbrio -> Tipos de equilíbrio

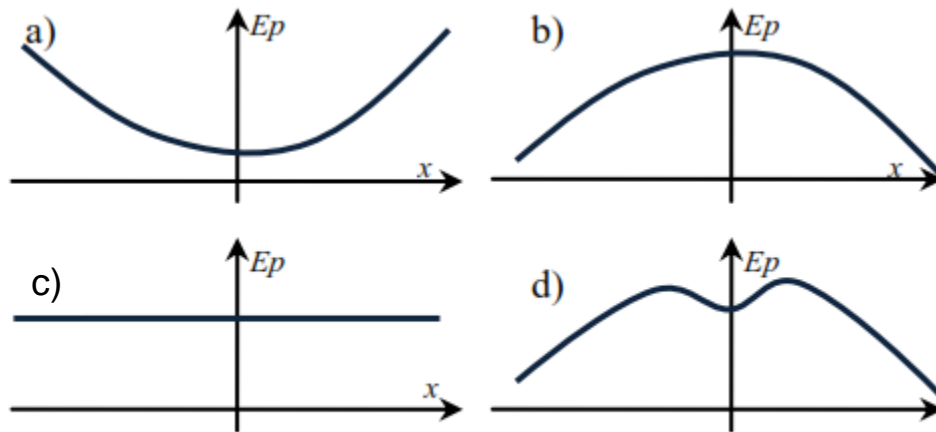
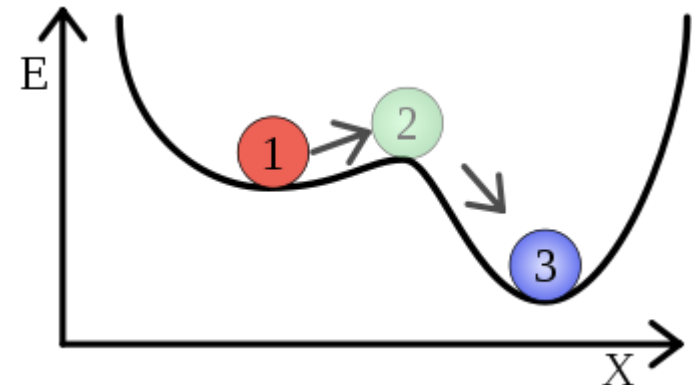
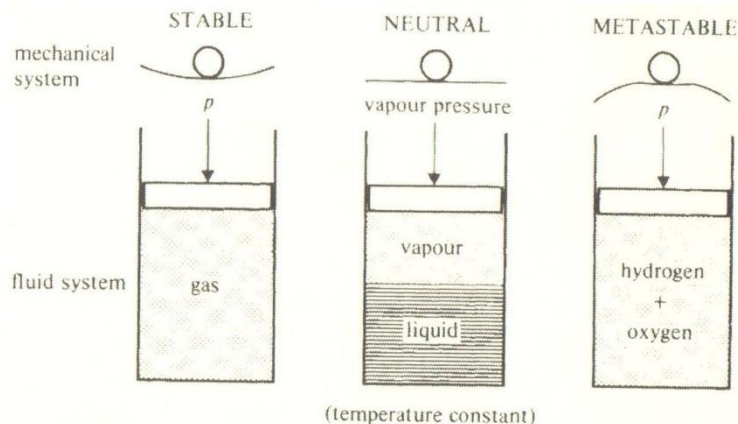


Fig. 2 – Energia potencial em função da posição para os estados de equilíbrio: a) estável; b) instável; c) indiferente e d) metaestável.



Alguns conceitos relacionados:

- Superesfriamento ([Vídeo](#))
- Superaquecimento ([Vídeo](#))
- Supersaturação/ Superaquecimento ([Vídeo](#))
- Martensita ([Vídeo](#))

Diagrama Fe-Fe₃C metaestável

Medindo massa, comprimento, tempo e força

- Sistema de unidades
 - Define unidades primarias (define padrões) e consequentemente as secundárias

TABLE 1.3**Units for Mass, Length, Time, and Force**

Quantity	SI		English	
	Unit	Symbol	Unit	Symbol
mass	kilogram	kg	pound mass	lb
length	meter	m	foot	ft
time	second	s	second	s
force	newton (= 1 kg · m/s ²)	N	pound force (= 32.1740 lb · ft/s ²)	lbf

TABLE 1.4**SI Unit Prefixes**

Factor	Prefix	Symbol
10 ¹²	tera	T
10 ⁹	giga	G
10 ⁶	mega	M
10 ³	kilo	k
10 ²	hecto	h
10 ⁻²	centi	c
10 ⁻³	milli	m
10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁻⁹	nano	n
10 ⁻¹²	pico	p

- Sempre prestar atenção nas unidades utilizadas e seus prefixos para não misturá-las (unidades preferidas entre físicos, químicos, engenheiros, etc, podem variar bastante)

Algumas propriedades importantes

- Visto sua importância descreveremos as seguintes propriedades:
 - Volume específico (ν)
 - Pressão (P)
 - Temperatura (T)
- Para descrever um problema físico é conveniente considerar que as propriedades variam continuamente -> hipótese do Contínuo
 - Atenção: a hipótese do contínuo pode perder a validade em escala nanométrica (nanotecnologia) e o comportamento dos materiais pode ser bem diferente do “convencional”.

Validade da hipótese do contínuo

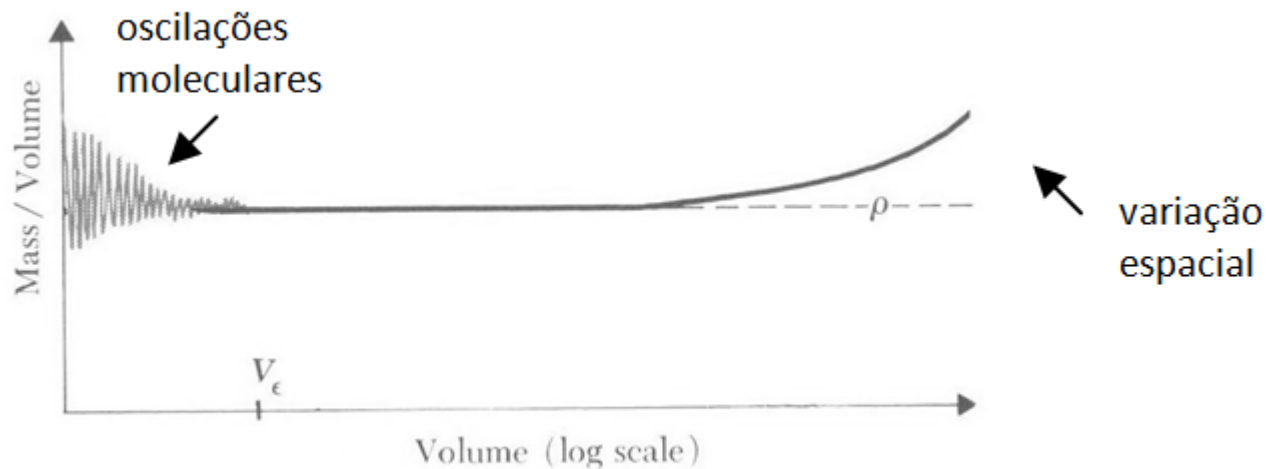


FIG. 1·12 *Density at a point*

Volume específico

Se a hipótese do contínuo é válida podemos considerar as “propriedades extensivas locais”

Propriedades intensivas

$$\rho = \lim_{V \rightarrow V'} \left(\frac{m}{V} \right) \quad \text{kg/m}^3 \quad m = \int_V \rho dV \quad \rho - \text{Massa específica}$$

$$v = 1/\rho \quad \text{m}^3/\text{kg}$$

Pode ser conveniente trabalhar em base molar

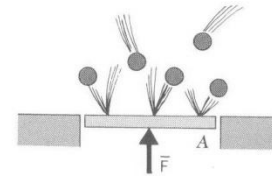
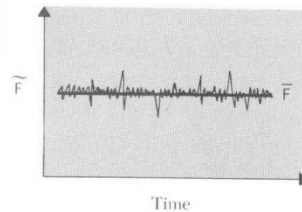
$$n = \frac{m}{M}$$

$$\bar{v} = Mv \quad \text{m}^3/\text{kmol}$$

Pressão

- Macroscopicamente

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



P pode ser negativa?

- Usaremos o termo pressão para nos referir à **Pressão absoluta (Ou seja com relação ao vácuo)** -> que deve ser utilizada em relações termodinâmicas

Medidas de pressão

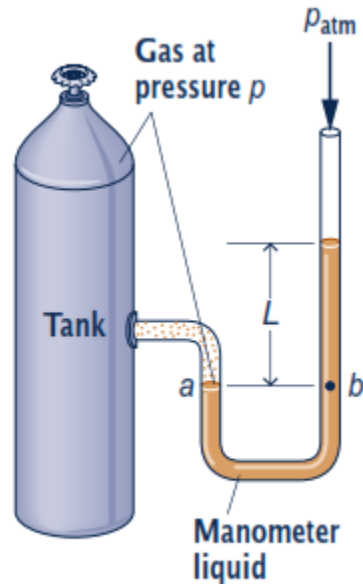


Fig. 1.7 Manometer.

$$p = p_{\text{atm}} + \rho g L$$

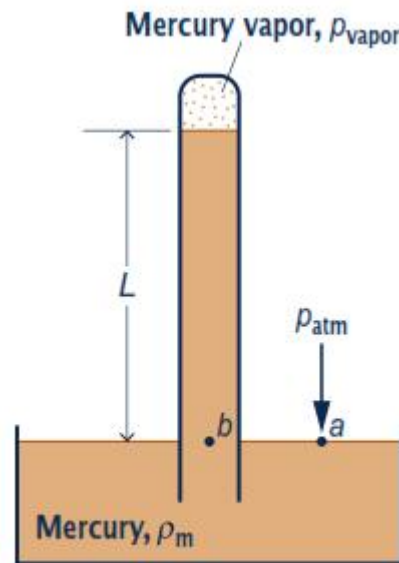
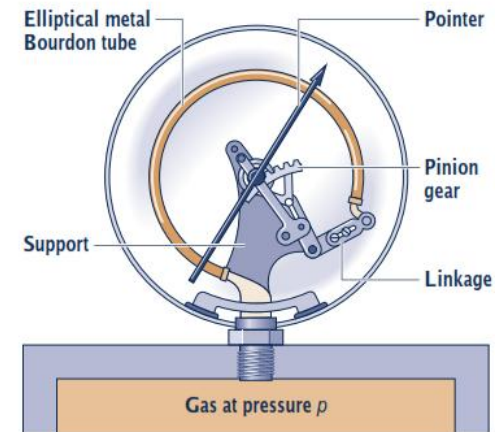


Fig. 1.8 Barometer.

$$p_{\text{atm}} = p_{\text{vapor}} + \rho_m g L$$



Razão para algumas medidas de pressão ser expressa em “comprimento de coluna de líquido”, ex: mmHg (Torr)

A unidade de pressão no SI é o Pascal (Pa)

Em cálculos termodinâmicos não usar pressão manométrica (que pode ser negativa)

$$1 \text{ standard atmosphere (atm)} = \begin{cases} 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \\ 14.696 \text{ lbf/in.}^2 \\ 760 \text{ mmHg} = 29.92 \text{ inHg} \end{cases}$$

Temperatura

- Surgiu com base na noção de frio e calor
- Macroscopicamente é difícil de ser definida, mas, podemos dizer que se dois corpos estão em equilíbrio térmico eles têm a mesma temperatura. Se dois corpos estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo, todos os corpos estão em equilíbrio térmico (Lei zero da Termodinâmica)
- Microscopicamente descreve a “agitação das moléculas” – Energia cinética

Temperatura - medida

- Propriedades termométricas – Variam com a temperatura e sua medida reflete a temperatura

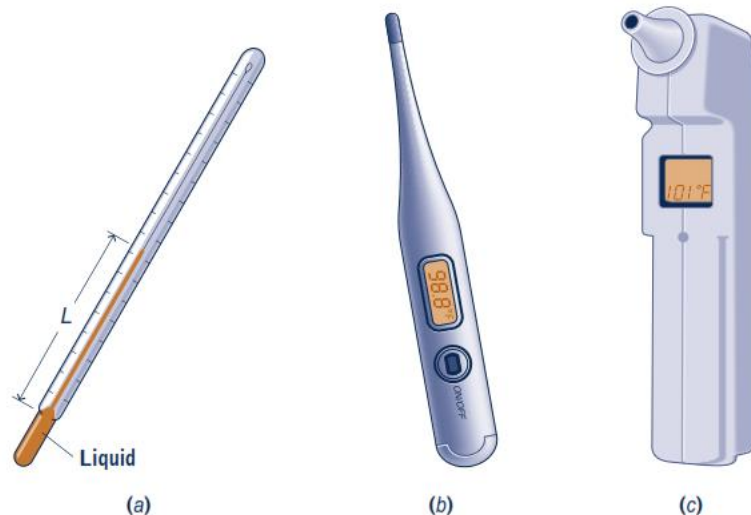


Fig. 1.13 Thermometers. (a) Liquid-in-glass. (b) Electrical-resistance (c) Infrared-sensing ear thermometer.

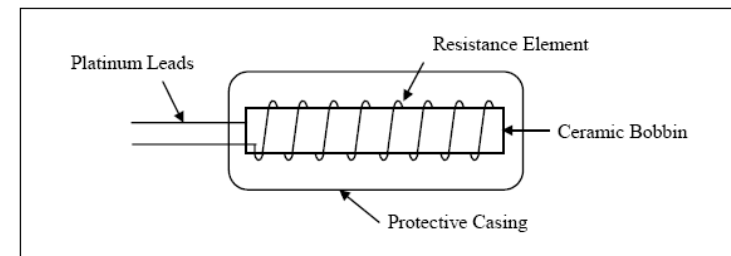
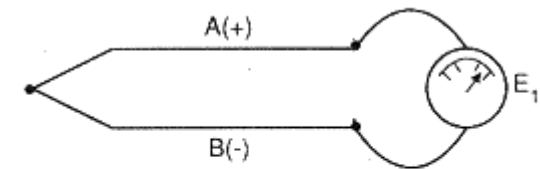


Figure 7-14. Typical RTD – resistance temperature detectors

Escalas de Temperatura

- Unidade do SI – Kelvin (K)
- Escala Kelvin é definida com base na Segunda lei da termodinâmica e tem limite inferior em 0K (Zero absoluto)

K é a unidade a ser usada nas relações termodinâmicas e para comparar “quente e frio” para diferentes materiais

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

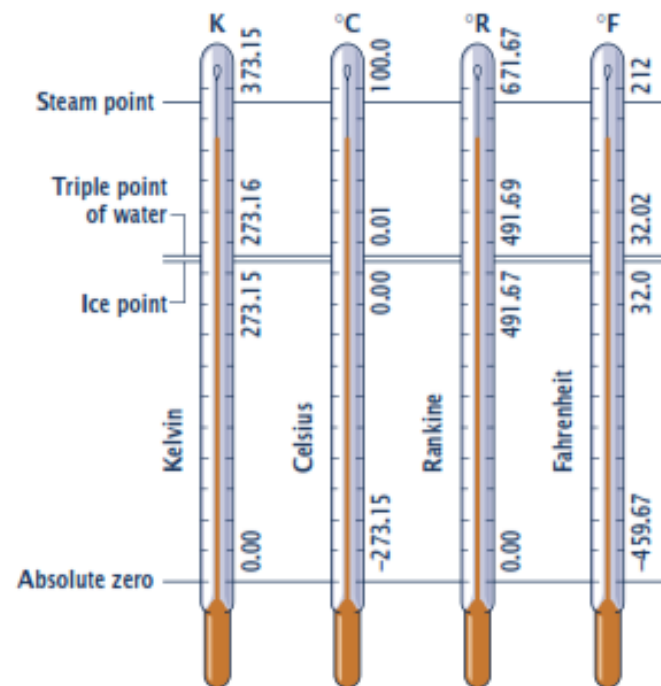


Fig. 1.14 Comparison of temperature scales.

É importante lembrar

- Definição e tipos de sistema
- Entender Propriedade, Estado e Processo
- Sistemas Homogêneo e Heterogêneo (conceito de Fase)
- Equilíbrio (conceito e tipos)
- Compreender um pouco mais as propriedades v , P e T