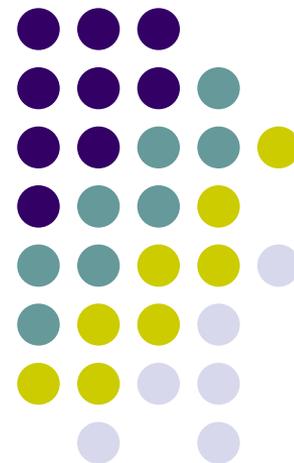




UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

AULAS 1 E 2
A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Prof^a Dr^a Marivone Nunho Sousa



TERMODINÂMICA

A Termodinâmica (do grego *THERMOS* = calor e *DYNAMIS* = força) é o ramo da Física que analisa os Princípios e as Leis que permitem projetar e prever o comportamento das *Máquinas Térmicas*, dispositivos que, a partir do calor, aplicam forças e realizam deslocamentos.

À Termodinâmica cabe, portanto, o estudo das relações entre calor, pressão, volume, temperatura e os eventuais trabalhos realizados.



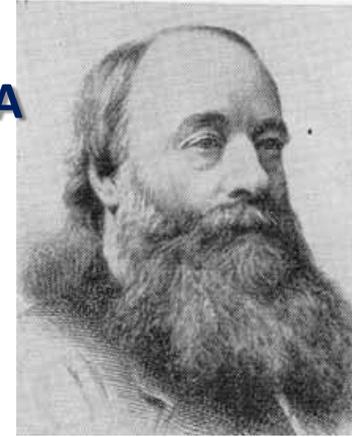
ALGUNS ILUSTRES PESQUISADORES QUE CONSTRUÍRAM A TERMODINÂMICA



Sadi Carnot
1796 - 1832



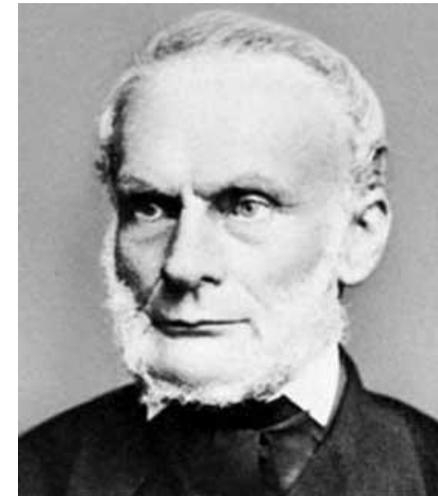
Emile Clapeyron
1799 - 1864



James Joule
1818 - 1889



William Thomson
Lord Kelvin
1824 - 1907



Rudolf Clausius
1822 - 1888

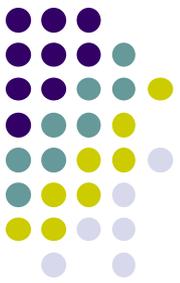


APLICAÇÕES DA TERMODINÂMICA



APLICAÇÕES

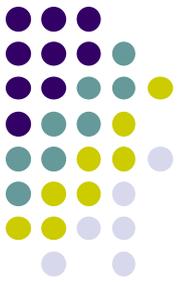
- Motores de automóveis;
- Turbinas;
- Bombas e Compressores;
- Usinas Térmicas (nucleares, de combustíveis fósseis, de biomassa, etc.);
- Sistemas de propulsão para aviões e foguetes;



APLICAÇÕES

- Sistemas de Combustão;
- Sistemas criogênicos, separação de gases e liquefação;
- Aquecimento, ventilação e ar condicionado;
- Refrigeração (por compressão de vapor, absorção ou adsorção);
- Bombas de calor;
- Sistemas de aproveitamento da energia solar para aquecimentos, refrigeração e produção de energia elétrica;

APLICAÇÕES



- **Sistemas Energéticos Alternativos:**

 - Células de combustível;

 - Dispositivos termoeletrônicos e termo iônicos;

 - Conversores magneto hidrodinâmicos (MHD);

- **Sistemas Geotérmicos:**

 - Aproveitamento da energia dos oceanos (térmica, das ondas e das marés);

 - Aproveitamento da energia dos ventos;

- **Aplicações Biomédicas:**

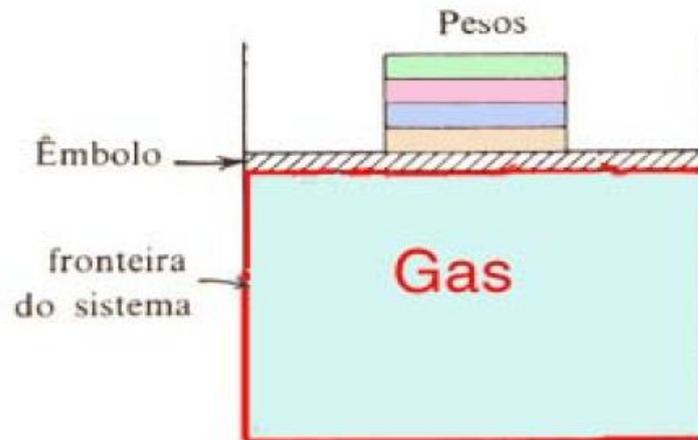
 - Sistemas de suporte à vida;

 - Órgãos artificiais.

DEFINIÇÕES IMPORTANTES

Sistema → identifica o objeto da análise (corpo livre, tanque de paredes rígidas, tubulação onde um fluido escoar, refinaria inteira).

Sistema termodinâmico → certa massa delimitada por uma fronteira.



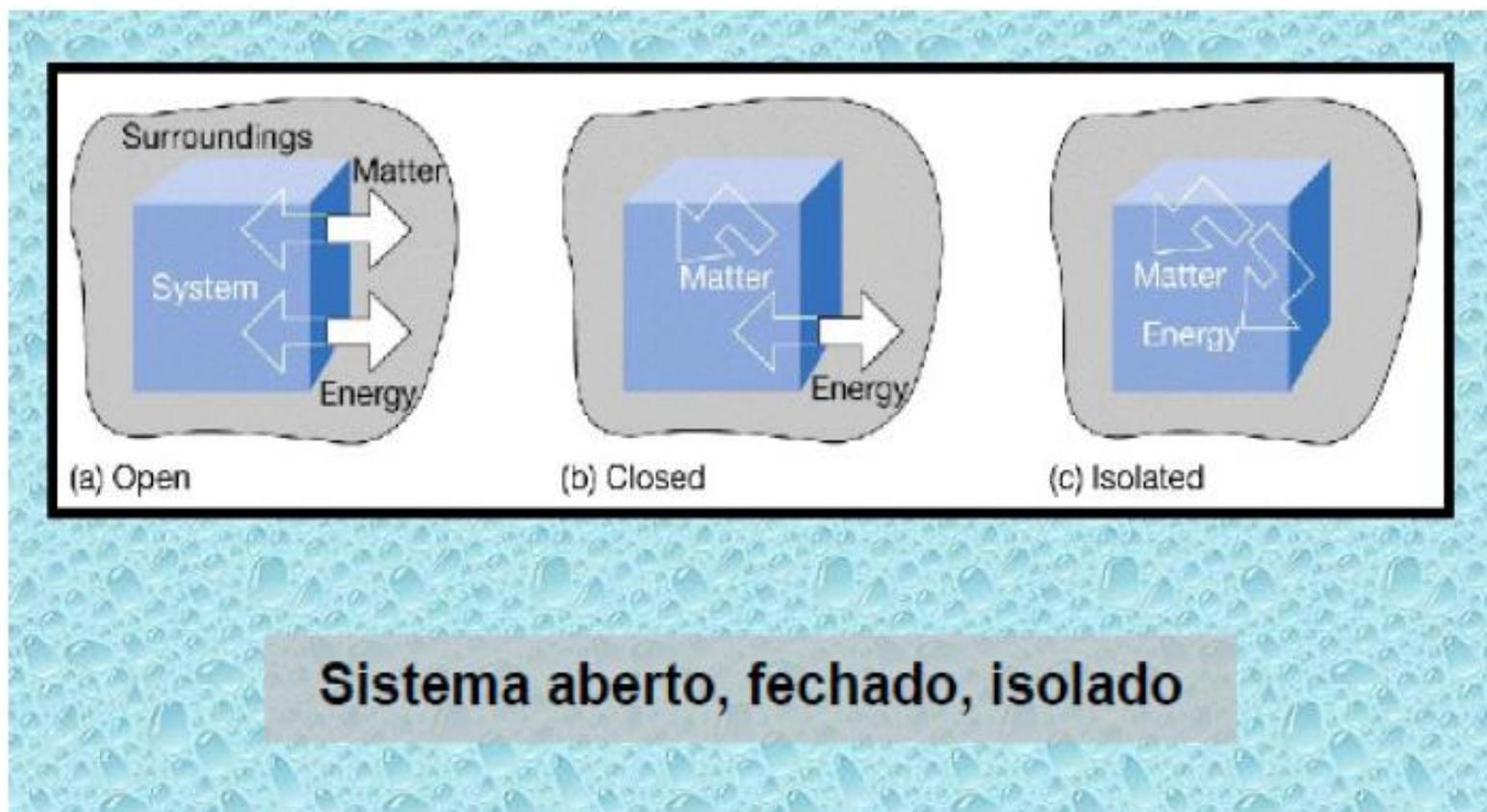
Vizinhança do sistema → o que fica fora da fronteira.

Fronteira → lugar real ou imaginário que separa o sistema de sua vizinhança.





DEFINIÇÕES IMPORTANTES





DEFINIÇÕES IMPORTANTES

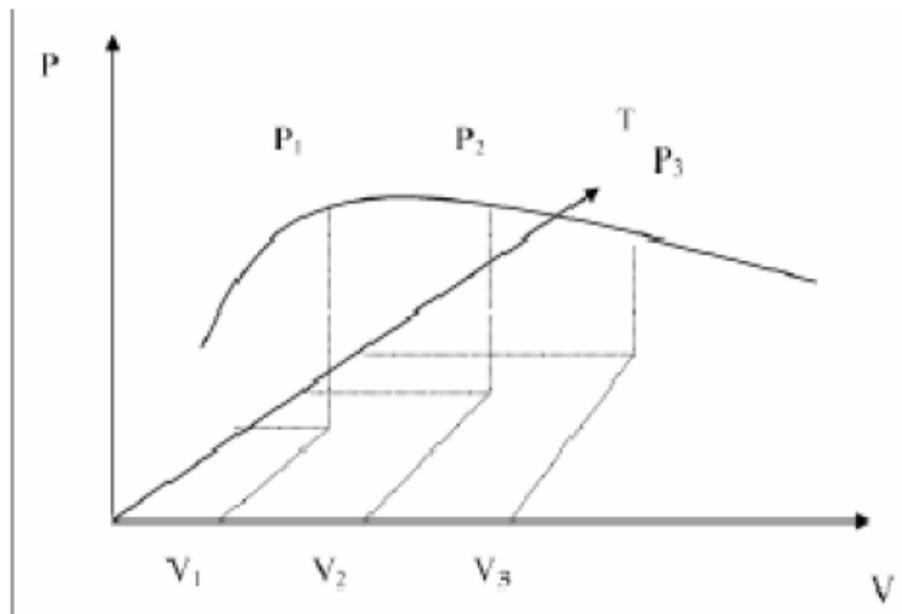
Propriedade → é qualquer característica mensurável da substância estudada;

Propriedade intensiva → independe da quantidade de massa em estudo (temperatura, pressão, densidade, etc.);

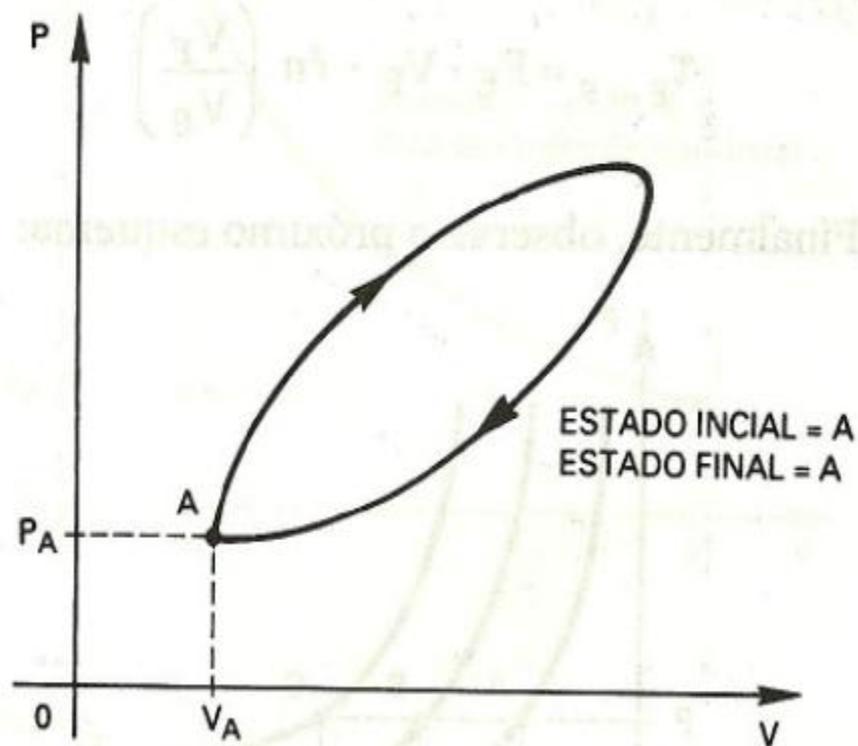
Propriedade extensiva → depende da quantidade de massa em estudo (entalpia, energia interna, volume, entropia).

DEFINIÇÕES IMPORTANTES

Processo → é o caminho definido pela sucessão de estados através dos quais a substância passa ao sair de um estado inicial e chegar a um estado final;



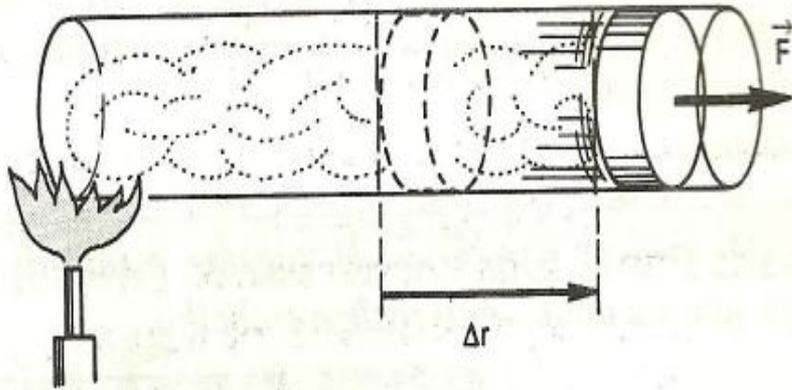
Ciclo → um sistema executa um ciclo quando sai de determinado estado inicial, passa por diversos outros estados ou processos e finalmente retorna ao estado inicial.



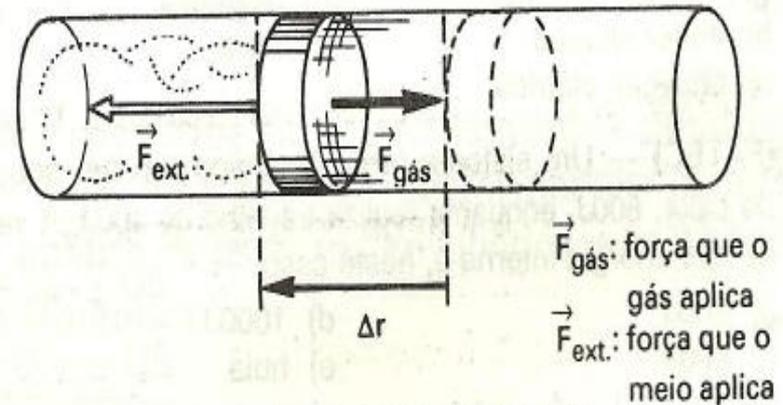
DEFINIÇÕES IMPORTANTES

“Energia usada p/fazer c/que um objeto se mova”

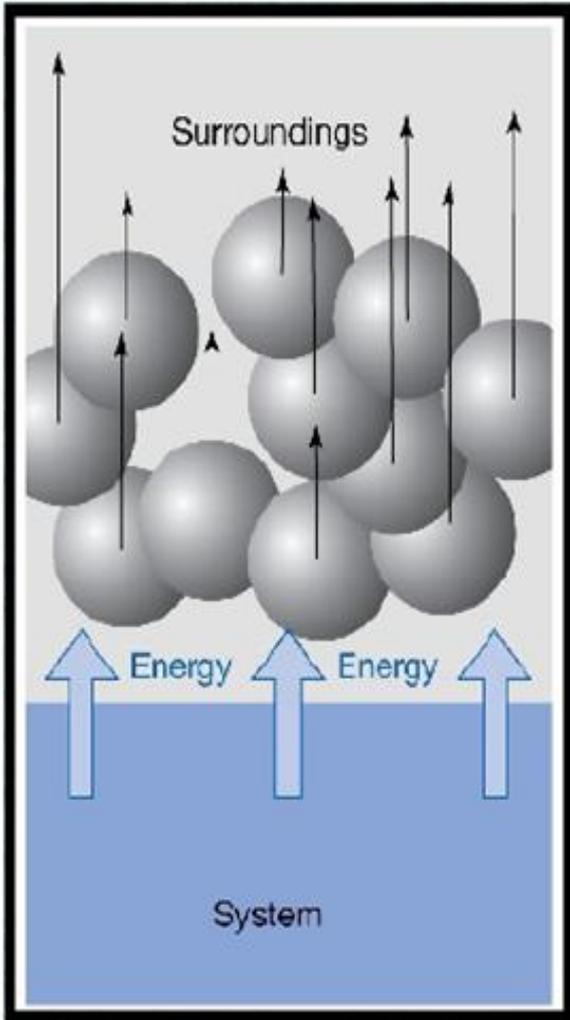
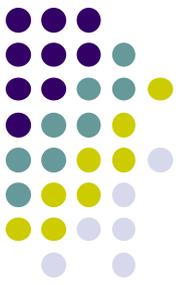
Trabalho → é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança devido à falta de equilíbrio mecânico (forças não balanceadas);



Quando o gás — ou, com rigor, a força que o gás aplica — realiza trabalho sobre o meio, expande e desenvolve trabalho positivo.



Quando o meio — ou, com rigor, a força que o meio aplica — realiza trabalho sobre o gás, este é comprimido e desenvolve trabalho negativo.



Transferência de energia na forma de trabalho - Movimento ordenado nas vizinhanças

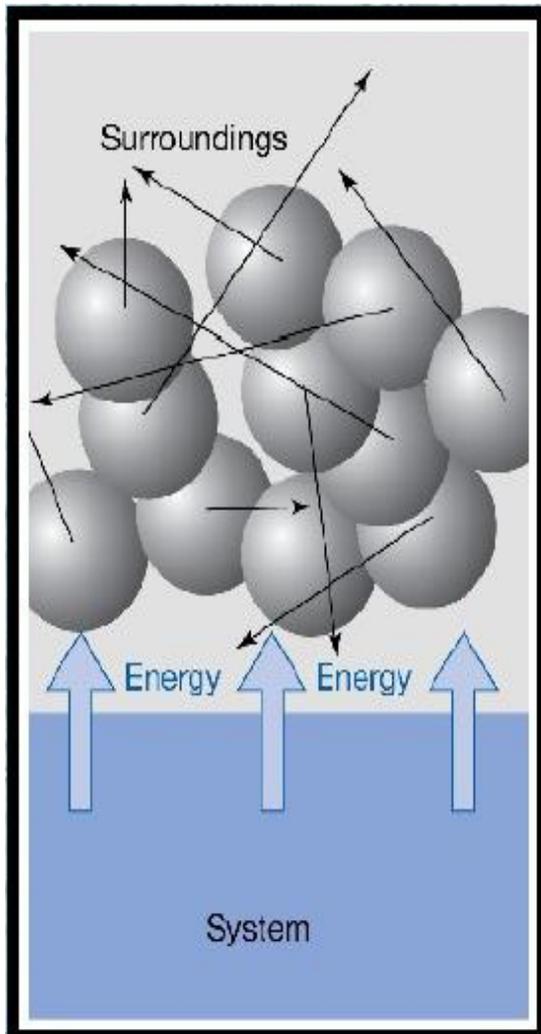
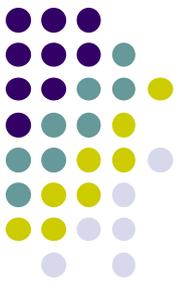
“Energia usada p/fazer c/que a temperatura de um objeto aumente”

DEFINIÇÕES IMPORTANTES

Calor → é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança como resultado de uma diferença de temperatura (desequilíbrio térmico);

$Q +$ → se transferido para *dentro* do sistema

$Q -$ → se transferido para *fora* do sistema



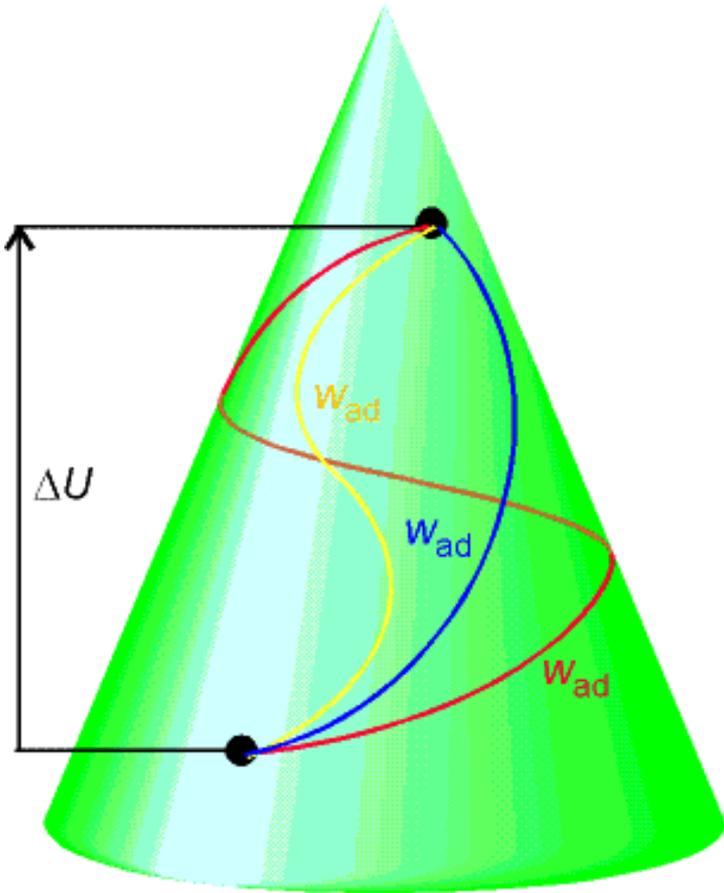
Transferência de energia na forma de calor - Movimento desordenado nas vizinhanças

DEFINIÇÕES IMPORTANTES

Energia interna (U) → é a soma de todas as formas de energia microscópicas tais como energia cinética e potencial das moléculas que compõem um sistema.

$\Delta U > 0$ → aquecimento ou realização de trabalho *sobre* o sistema;

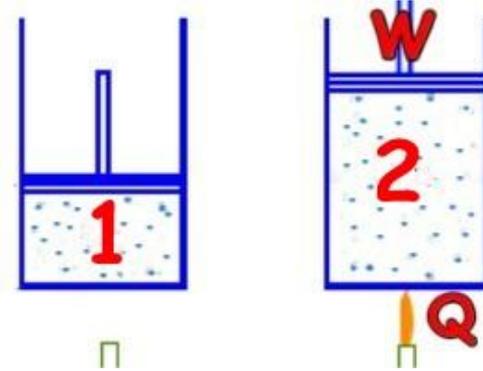
$\Delta U < 0$ → resfriamento ou realização de trabalho *pelo* sistema.



$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

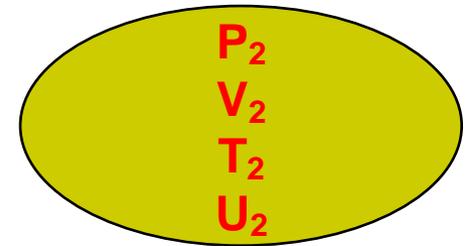
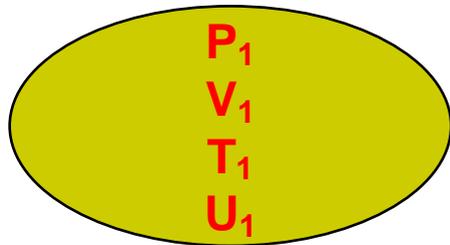
Função de estado:

depende do estado no qual o sistema está, não do modo que chegou



Variáveis de Estado

Variáveis de Estado

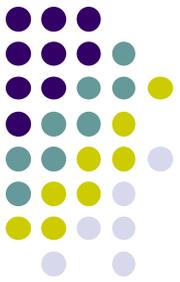


Estado 1

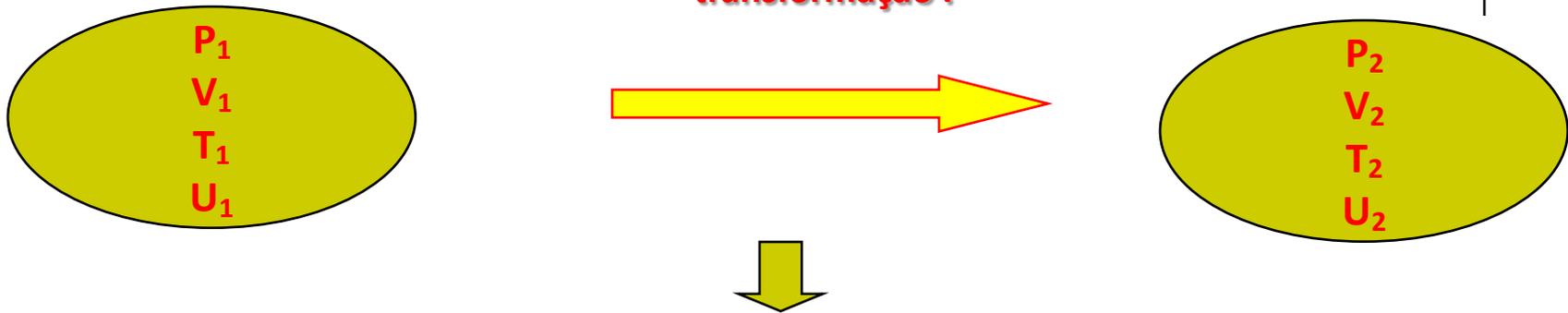
TRANSFORMAÇÃO

Estado 2

PROCESSOS

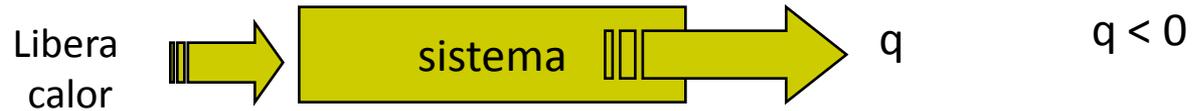
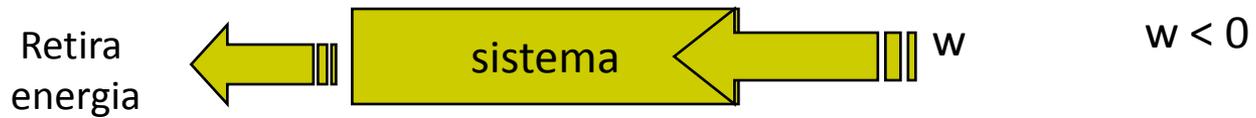
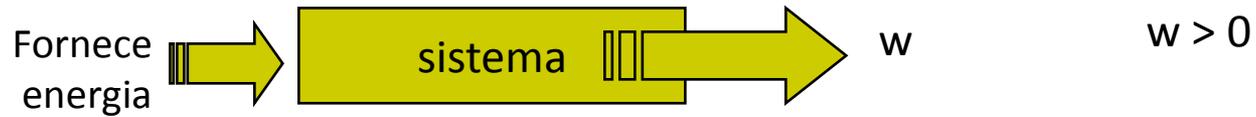
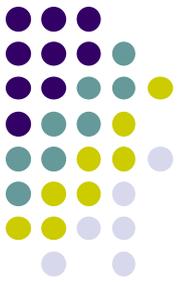


“Caminho” descrito pelo sistema na transformação .



Processos	Durante a transformação
Isotérmico	Temperatura CONSTANTE
Isobárico	Pressão CONSTANTE
Isovolumétrico	volume CONSTANTE
Adiabático	$Q = 0$ (NÃO HÁ TROCA DE CALOR)

CONVENÇÃO DE SINAIS EM TERMODINÂMICA



O PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA



Lei da conservação da energia: a energia em um sistema pode manifestar-se sob diferentes formas como calor e trabalho.

- A energia pode ser interconvertida de uma forma para outra, mas a quantidade total de energia do universo, isto é, sistema mais meio externo, conserva-se.

A ENERGIA INTERNA DE UM SISTEMA ISOLADO É CONSTANTE

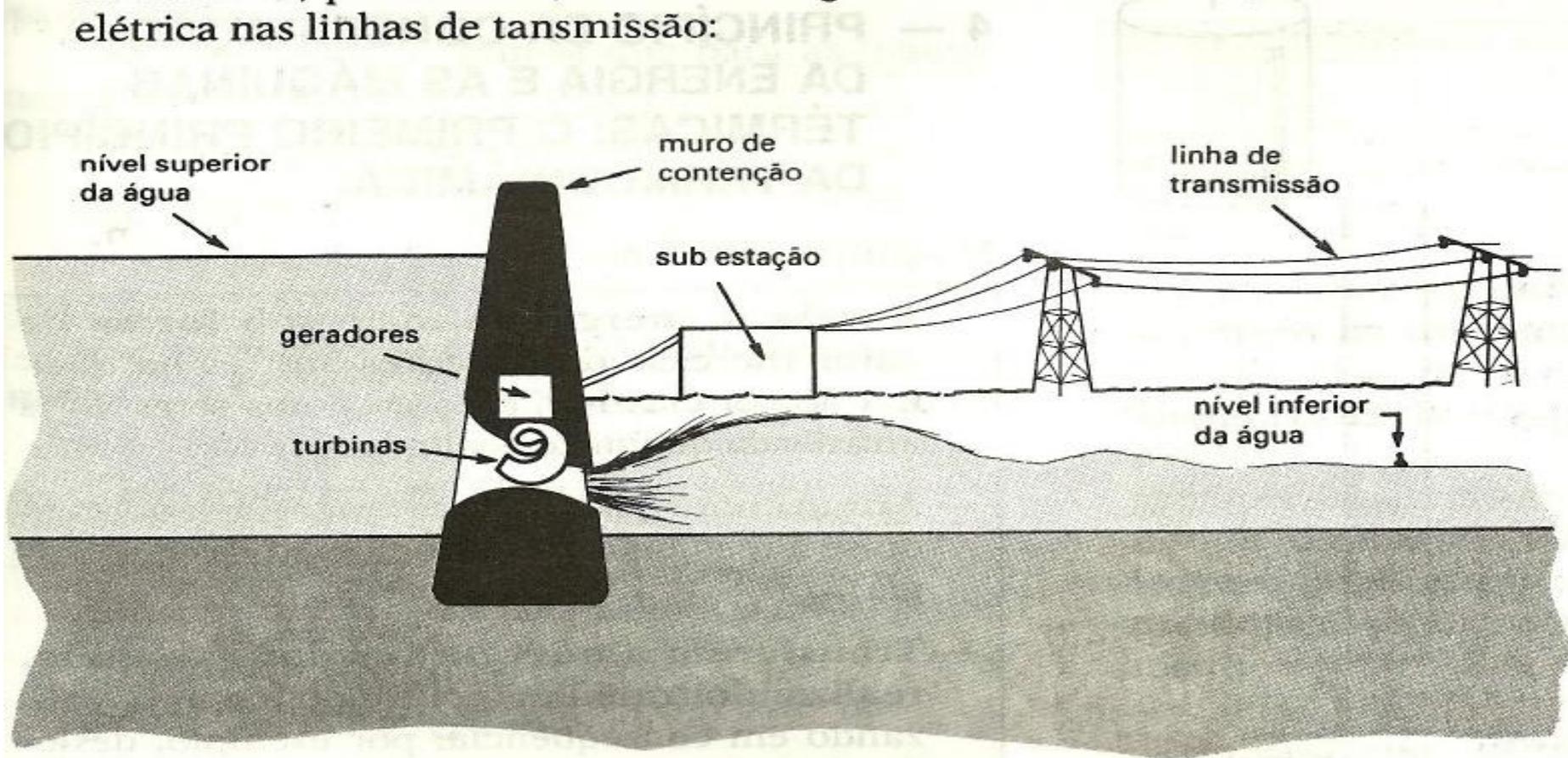
$$\Delta U = Q - W$$

Variação na energia
interna do sistema

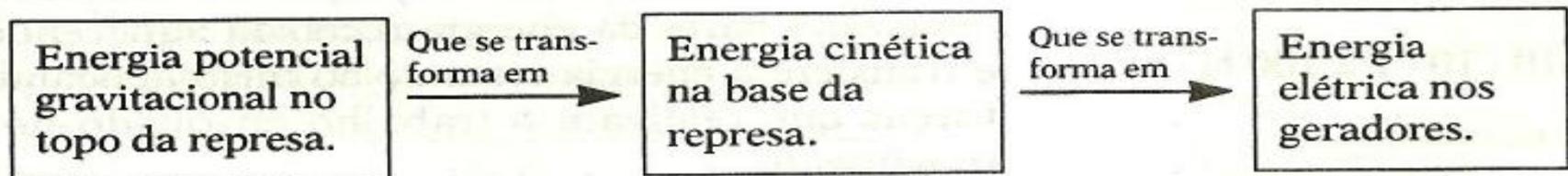
Calor
trocado
pelo
sistema

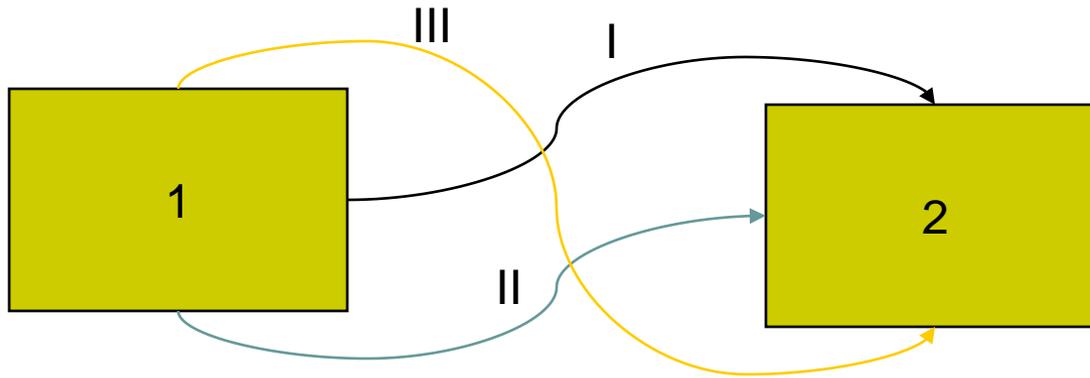
Trabalho
realizado pelo
sistema

Nas usinas hidroelétricas, a água que escapa pela base do muro de contenção movimentada as turbinas, como nos mostra o próximo esquema. As turbinas, por sua vez, acionam os geradores, e estes lançam a corrente elétrica nas linhas de transmissão:



Neste processo, as transformações de energia seguem a ordem:





• Função de estado: É aquela propriedade que em uma transformação que leva um sistema de (1) para (2) por vários caminhos depende apenas da condição final e inicial (U, P, V e T).

• O calor e o trabalho depende do caminho, mas a relação entre eles não depende.

$$Q_I \neq Q_{II} \neq Q_{III}$$

$$W_I \neq W_{II} \neq W_{III}$$

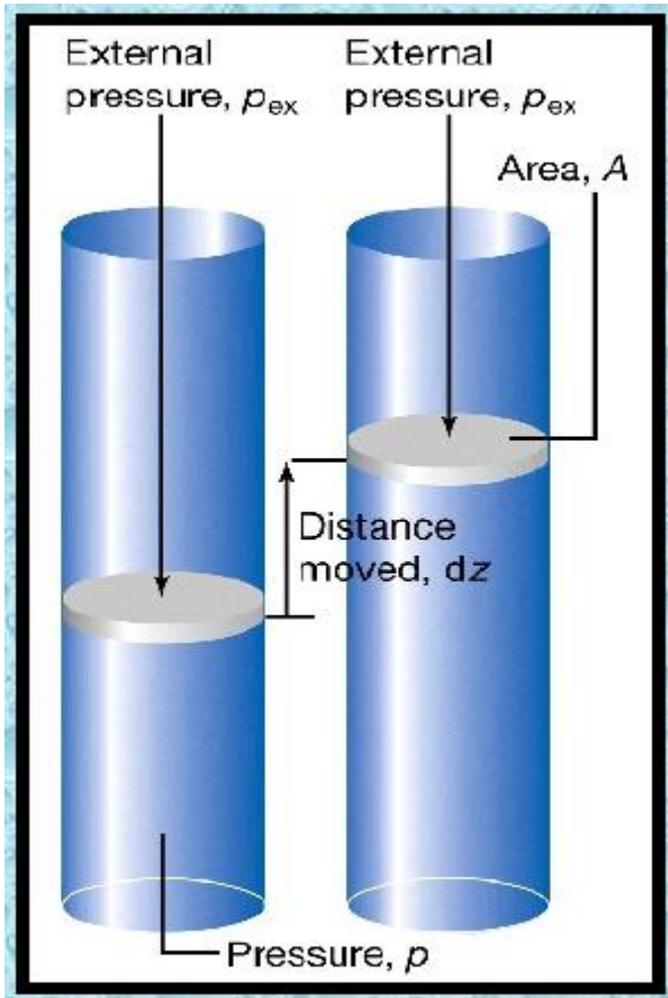
$$Q_I - W_I = Q_{II} - W_{II} = Q_{III} - W_{III}$$

• Quando a transformação for cíclica

$$\Delta U = 0 \quad \text{porque} \quad U_1 = U_2$$

$$Q = W$$

Trabalho de Expansão : Se um sistema altera seu volume contra uma pressão que se opõe, observa-se, nas vizinhanças, um efeito de trabalho.



$$dW = + p_{ext} dV$$
$$W = \int_i^f dW = + \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV$$



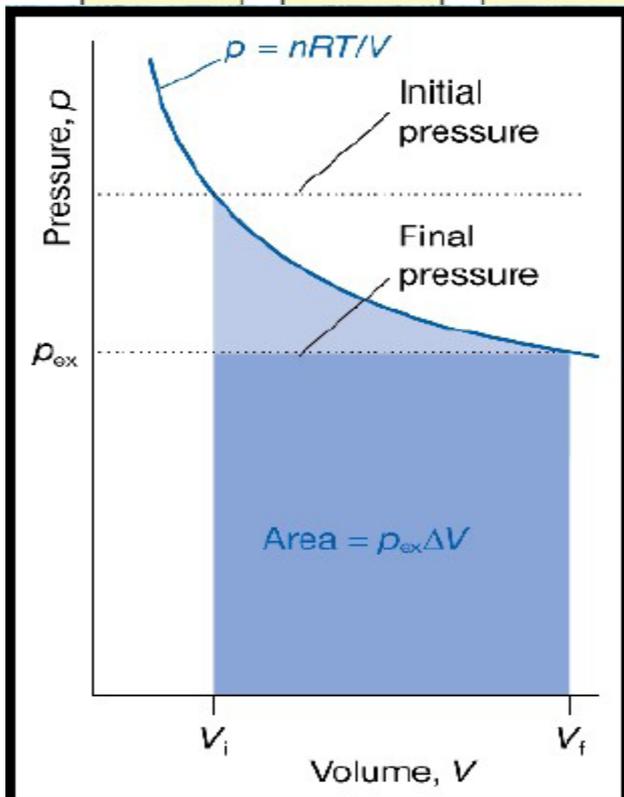
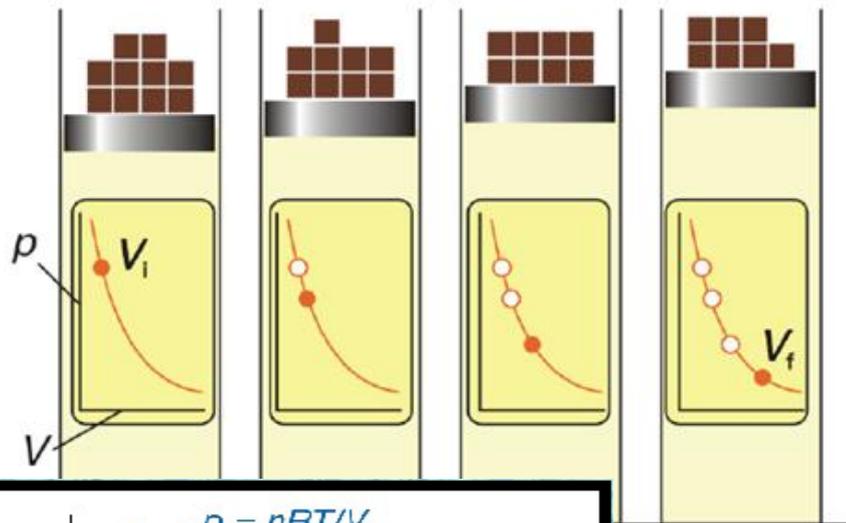
EXEMPLO 1



Considere um gás ideal em uma câmara de pistão, em que o volume inicial é de 2 L e a pressão inicial é de 8 atm. Considere que o pistão está subindo (isto é o sistema está expandindo) até um volume de 5,5 L, contra uma pressão externa constante de 1,75 atm. Também considere uma temperatura constante durante o processo.

- a) Calcule o trabalho para o processo;
- b) Calcule a pressão final do gás.

Expansão Isotérmica Reversível



$$dw = pdV$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$w = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \text{ (isotérmico)}$$

$$w = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

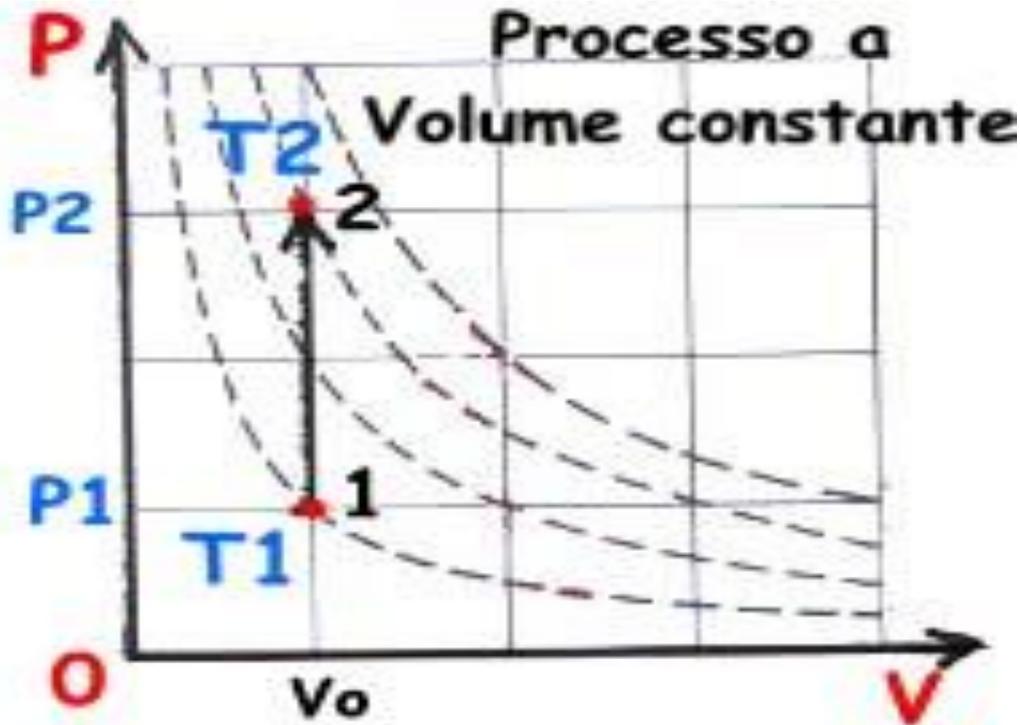
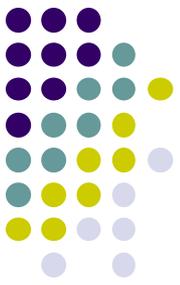
EXEMPLO 2



Um gás na câmara de um pistão, mantido em banho à temperatura constante de 25°C , expande de 25 mL para 75 mL, muito, muito lentamente. Se há 0,00100 mol de gás na câmara, calcule o trabalho realizado pelo sistema.

Mudanças de Estado a Volume Constante

$$dV=0 \Rightarrow dU=dq$$



$$\Delta U = q_v$$

CALOR



Calor fornecido ao sistema leva a um aumento da temperatura podendo ser medido por um calorímetro.

$$\text{capacidade calorífica} = \frac{\text{calor fornecido}}{\text{aumento de temperatura}}$$

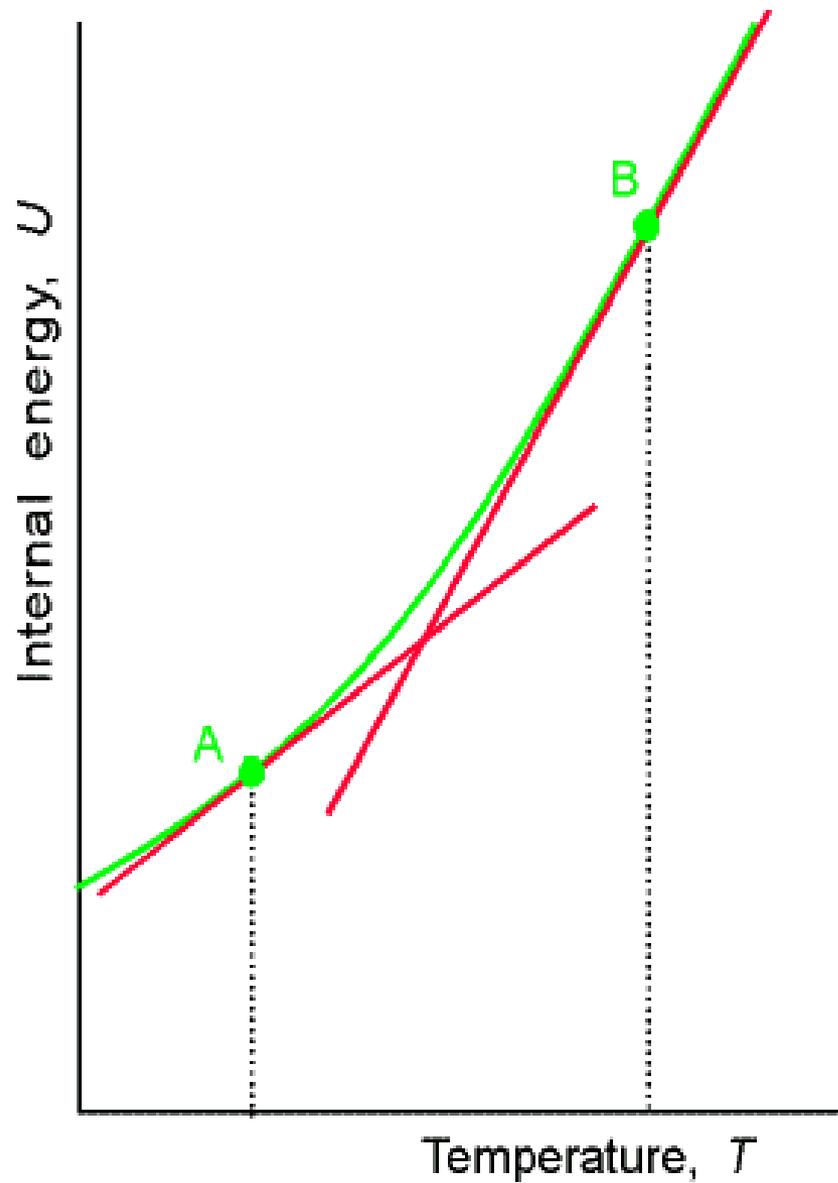
$$c = \frac{q}{\Delta T}$$

c_s = capacidade calorífica específica ($c_s = C/m$);

c_m = capacidade calorífica molar ($c_m = C/n$).

$$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ E } \text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$$

$$\text{cal}^{\circ}\text{C}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ E } \text{cal}^{\circ}\text{C}^{-1}\text{g}^{-1}$$



$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



$$dq_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

dT – aumento de temperatura do sistema;
 dq_V – calor extraído das vizinhanças.

$$C_V = \frac{dq}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$C_V (+)$



C_V - capacidade calorífica do sistema a volume constante

$$dU = C_V dT$$

Variação infinitesimal

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = q_V$$

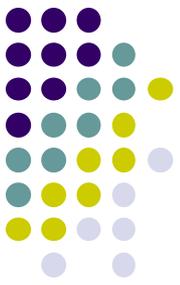
Variação finita

$$\Delta U = q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

Observação → quando C_V for constante para uma determinada variação de temperatura, temos que:

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

Mudanças de Estado a Pressão Constante



Na prática de laboratório, a maioria das mudanças de estado são levadas a efeito sob pressão atmosférica constante, que é igual à pressão do sistema



$$\Delta U = Q - W$$

$$du = dq_p - pdV$$

$$\int_i^f du = \int_i^f dq - \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

$$u_f - u_i = q_p - p(V_f - V_i)$$

$$(u_f + pV_f) - (u_i + pV_i) = q_p$$

“Num processo a pressão constante, o calor extraído das vizinhanças é igual ao aumento de entalpia do sistema”

Aplicação: Vaporização de um líquido $\Rightarrow q_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}$;

Fusão de um sólido $\Rightarrow q_{\text{fusão}} = \Delta H_{\text{fusão}}$.

$$H = u + pV$$

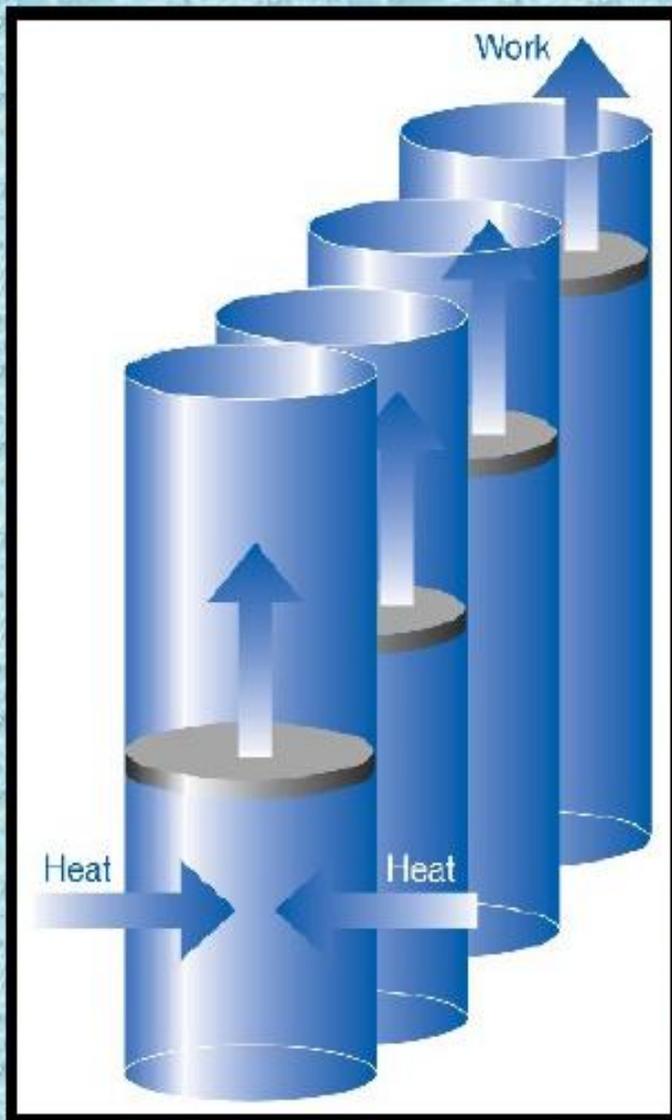
H – Entalpia do sistema, uma função de estado extensiva

$$(u_2 + p_2V_2) - (u_1 + p_1V_1) = q_p$$

$$H_2 - H_1 = q_p$$

Entalpia : calor fornecido para fazer um trabalho de expansão a $P = \text{cte}$

$$\Delta H = q_p$$



Quando um sistema está submetido a pressão constante e pode alterar o seu volume, parte da energia que lhe é fornecida como calor pode escapar de volta para as vizinhanças na forma de trabalho. Neste caso, a variação de energia interna é menor do que a energia fornecida ao sistema como calor.

$dH = dq$ (mudança infinitesimal de estado) - $H=H(T,p)$

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

Pressão constante $\Rightarrow dp = 0$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dq_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

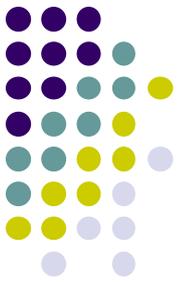
$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

p – constante $\Rightarrow dp = 0$



Observação \rightarrow se C_p for constante em um determinado intervalo de temperatura, temos que:

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

Dependência de $C_{p,m}$ com a temperatura

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

a, b e c são independentes da temperatura

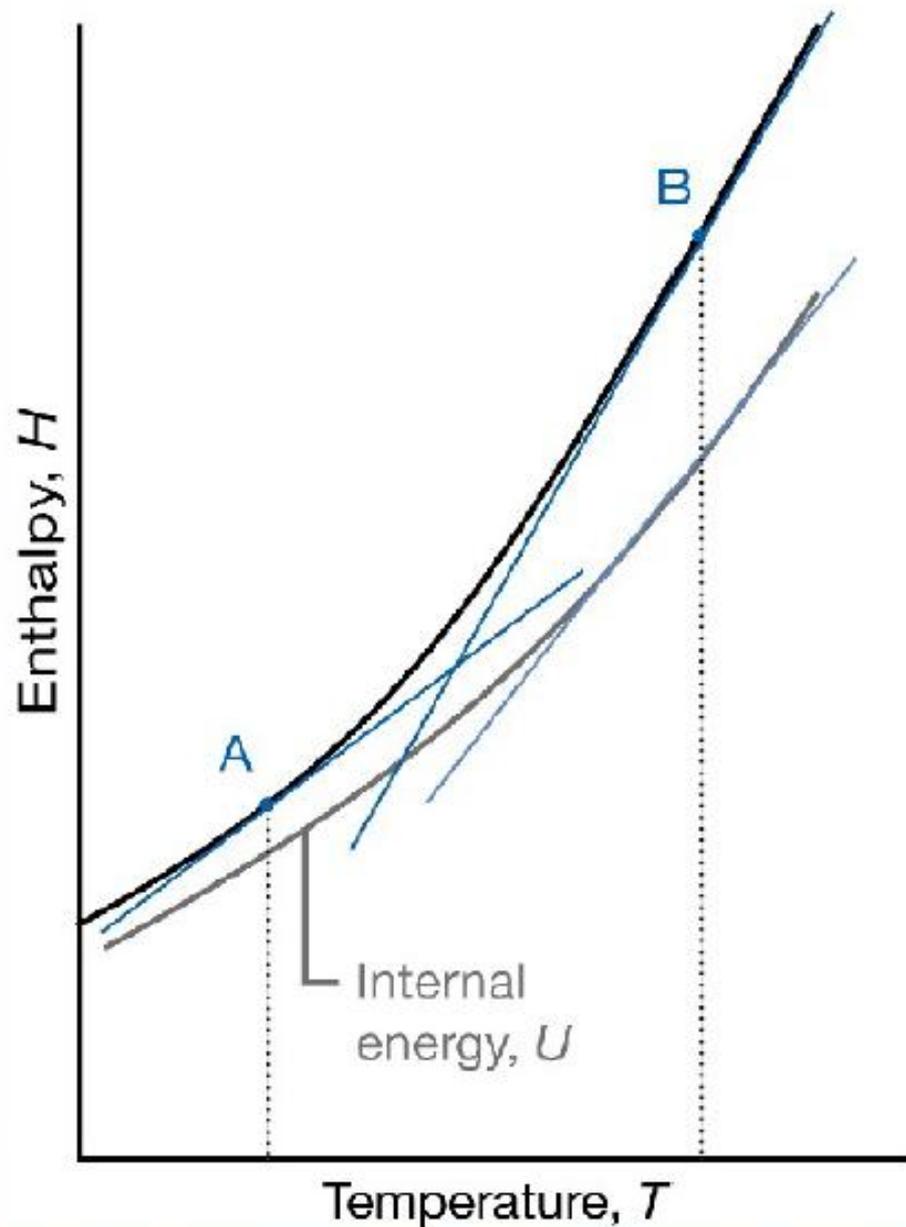
Relação entre C_p e C_v

“Para produzir um aumento de um grau na temperatura, mais calor precisa ser extraído das vizinhanças num processo à pressão constante do que num processo à volume constante”.

$$C_{p,m} > C_{v,m}$$

Razão entre as capacidades caloríficas

$$C_{p,m} - C_{v,m} = nR$$

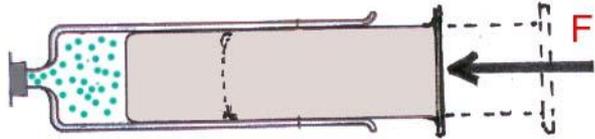
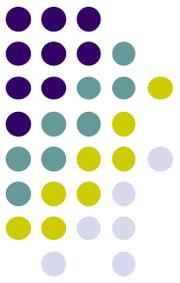


Variação da energia interna e da entalpia com a temperatura.

O que significam as derivadas nos pontos A e B?

Por que $H > U$?

Transformações Adiabáticas

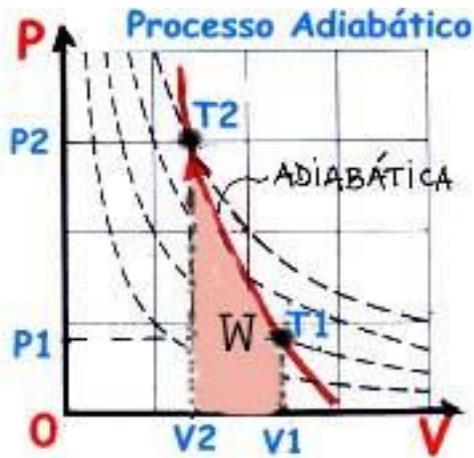


Movimento rápido do êmbolo →

$$Q = 0$$



O processo ocorre tão rapidamente que o sistema não troca calor com o exterior.



W
Área sob o gráfico



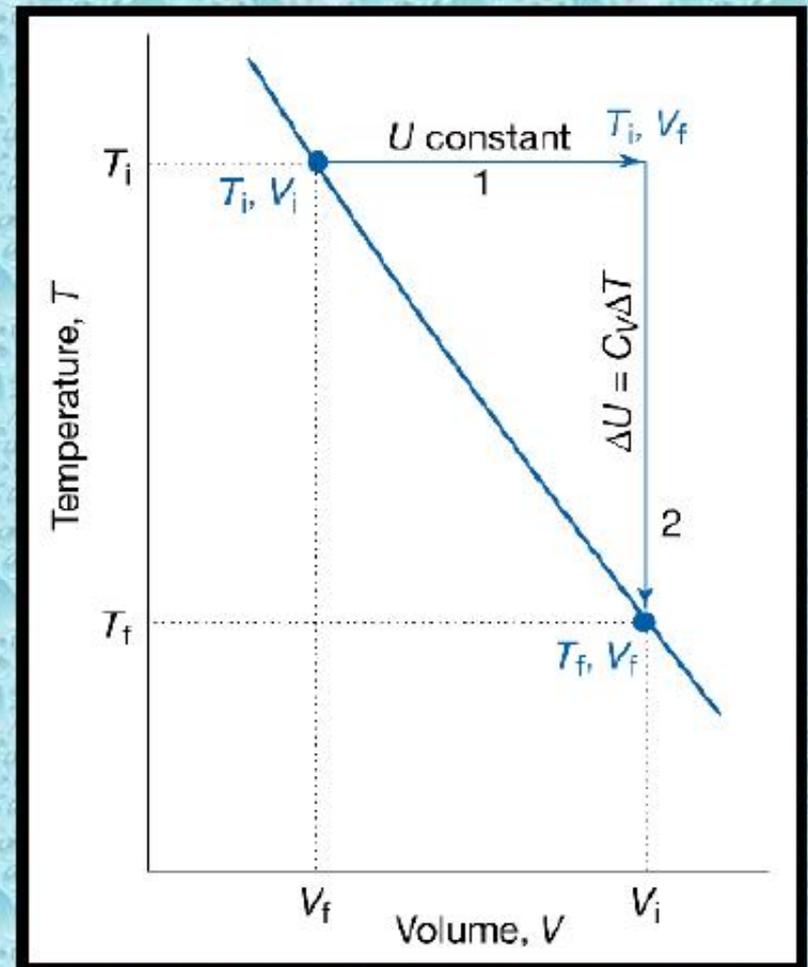
Transformações Adiabáticas

Gás ideal: energia interna é função apenas da temperatura

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V\Delta T$$

$$q_{ad} = 0$$

$$W_{ad} = C_V\Delta T$$



EXPANSÃO ADIABÁTICA REVERSÍVEL



Razão entre as capacidades caloríficas

$$\gamma = \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

Equações de Poisson

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma-1} \quad P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$