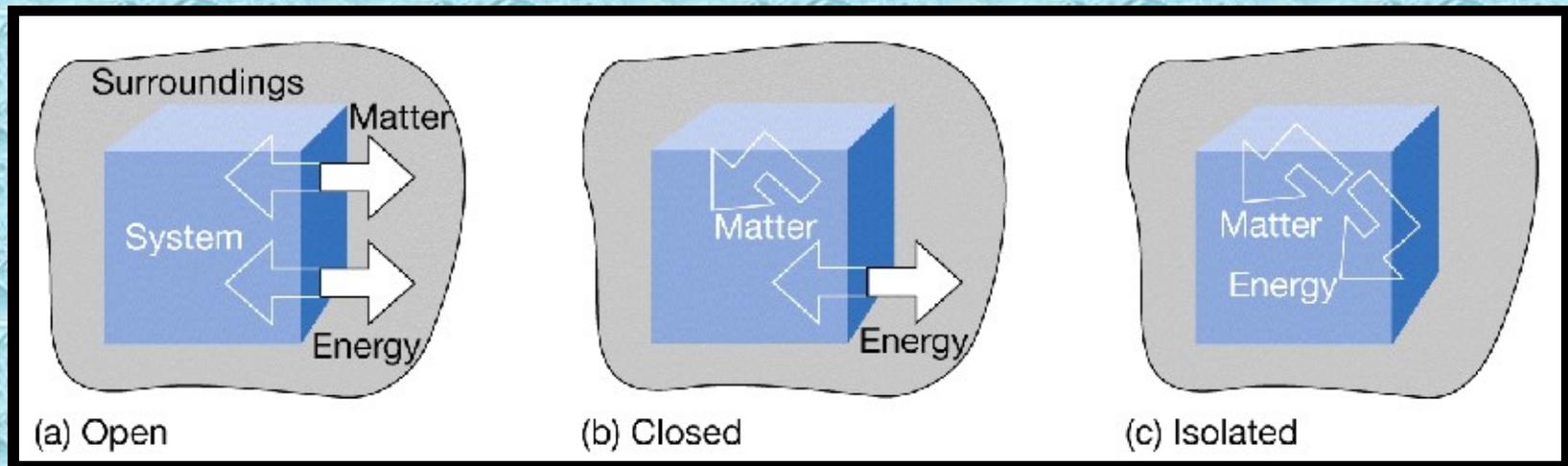
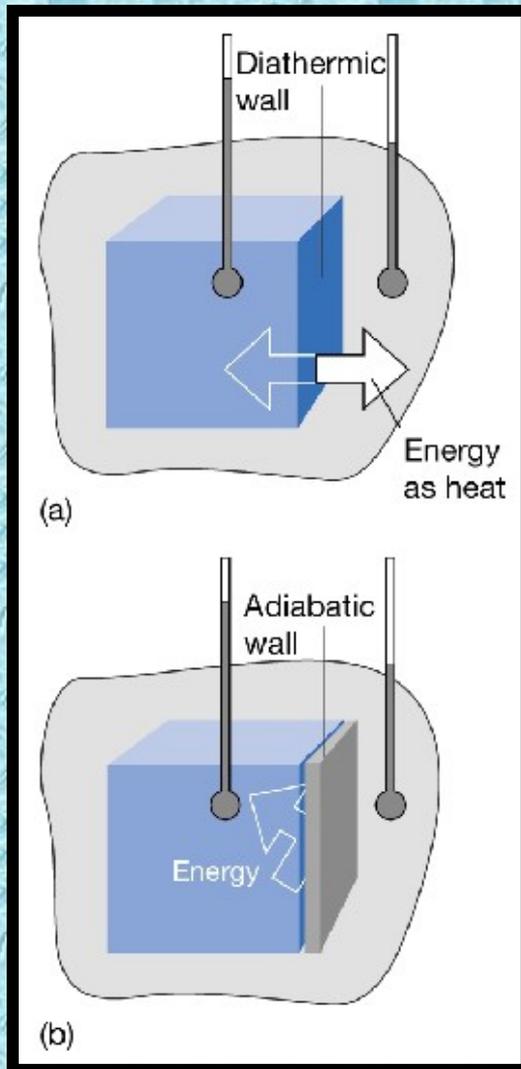


1ª Lei da Termodinâmica



Sistema aberto, fechado, isolado

Calor (q)

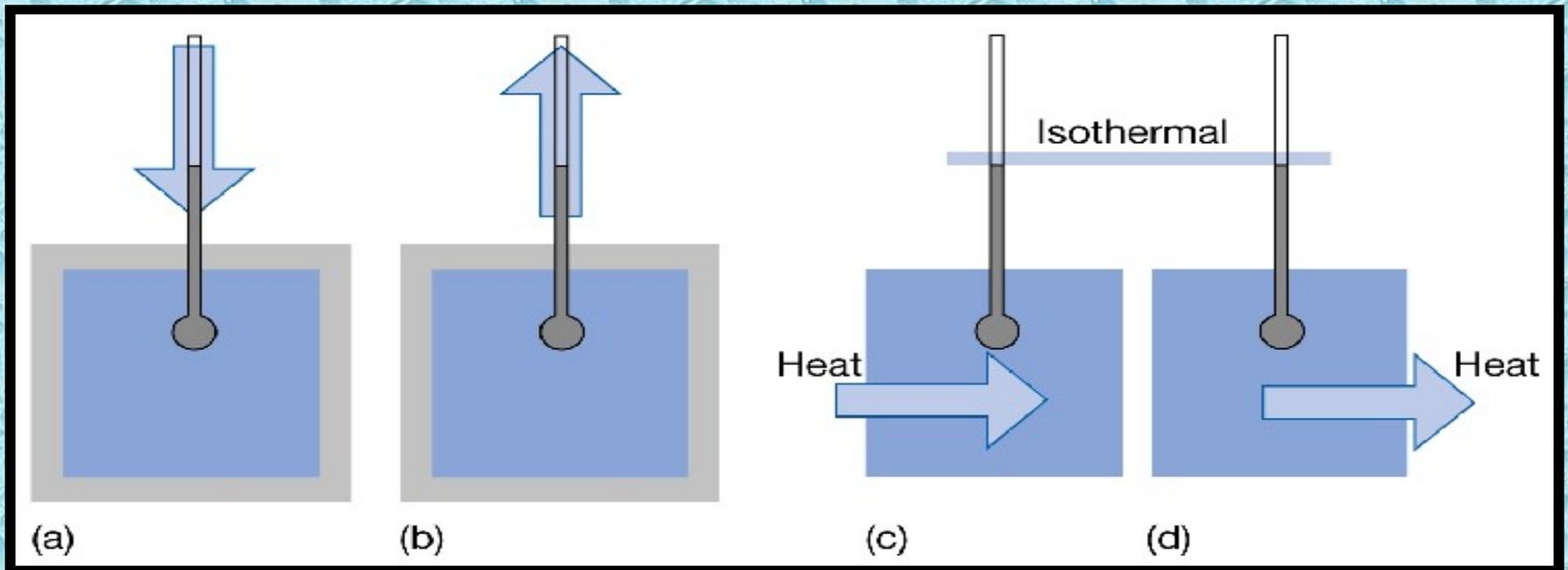


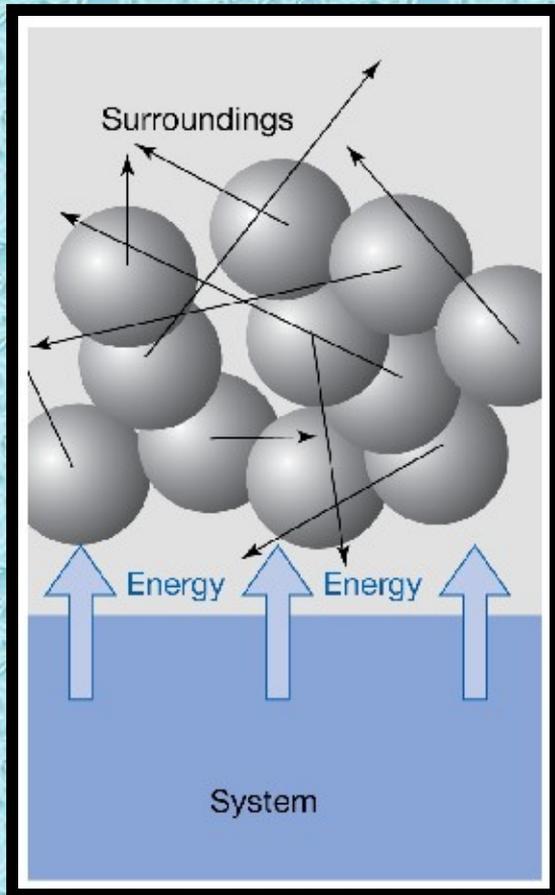
Fronteira diatérmica

Fronteira adiabática

Processos endotérmicos (a) e exotérmicos (b) em sistemas com fronteira adiabática

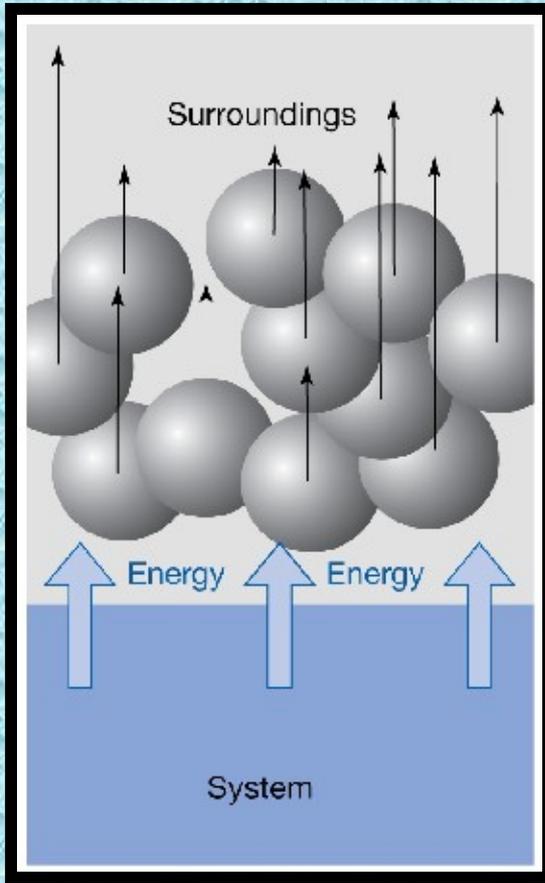
Processos endotérmicos (a) e exotérmicos (b) em sistemas com fronteira diatérmica





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

Trabalho (w)



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

A Primeira Lei da Termodinâmica

A energia total de um sistema, na termodinâmica, é denominada energia interna, U . Esta energia é a soma das energias cinéticas e potencial das moléculas que compõem o sistema.

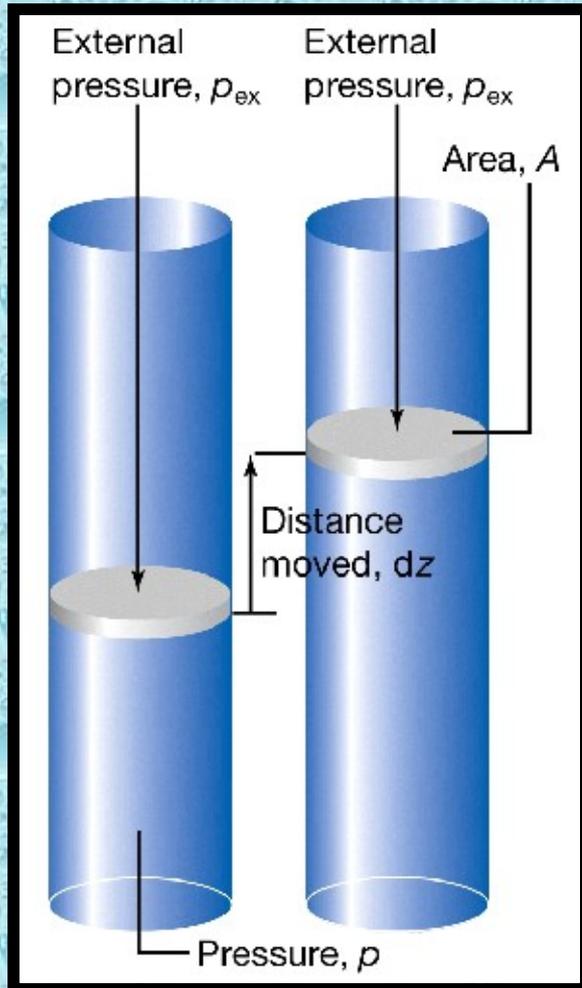
$$\Delta U = U_f - U_i$$

$$\Delta U = q + w$$

Expressão matemática da Primeira Lei, mostrando a dependência da energia interna do sistema com o calor e trabalho. A Primeira Lei corresponde a uma lei de conservação de energia.

Convenção : $w > 0$ e $q > 0$ se a energia é transferida da vizinhança para o sistema; $w < 0$ e $q < 0$ se o sistema perde energia para a vizinhança.

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

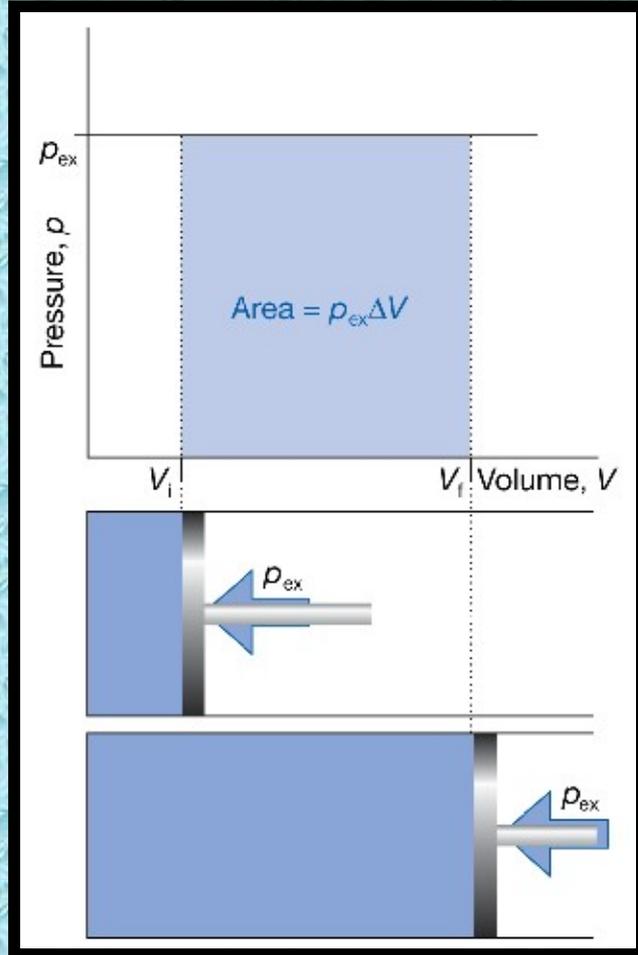


$$dW = - p_{ext} dV$$

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

Fundamentalmente P_{ext} é arbitrário e não está relacionado com a pressão do sistema.

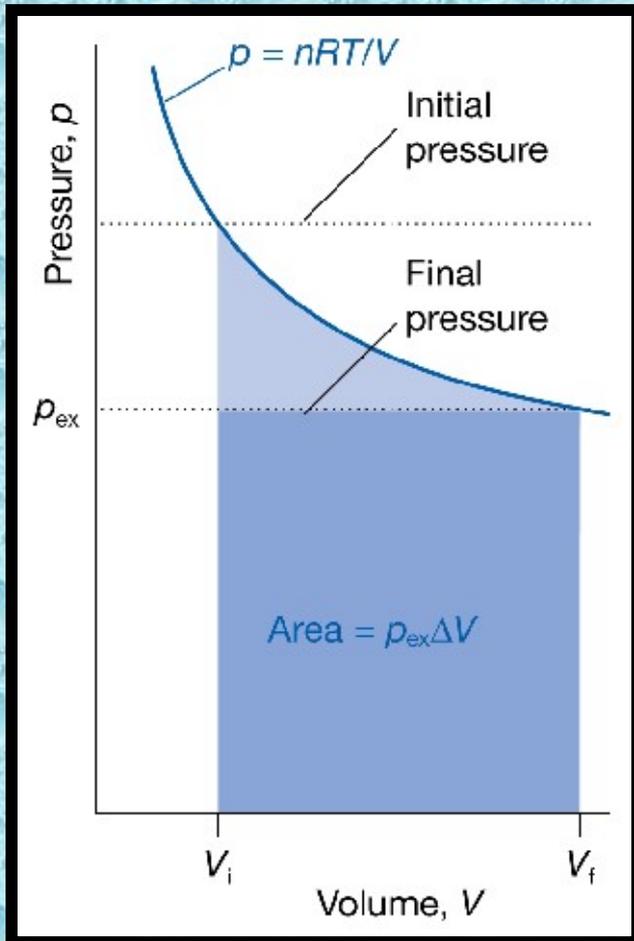
Expansão contra uma pressão externa constante



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

$$W = - p_{\text{ext}} \Delta V$$

Expansão Isotérmica Reversível



$$w = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

OBS. Não se pode obter mais trabalho do que para um processo reversível

Qual o valor do trabalho no caso da expansão de um sistema no vácuo (expansão livre)???

Mudanças de Estado a Volume Constante

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

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

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 (+)

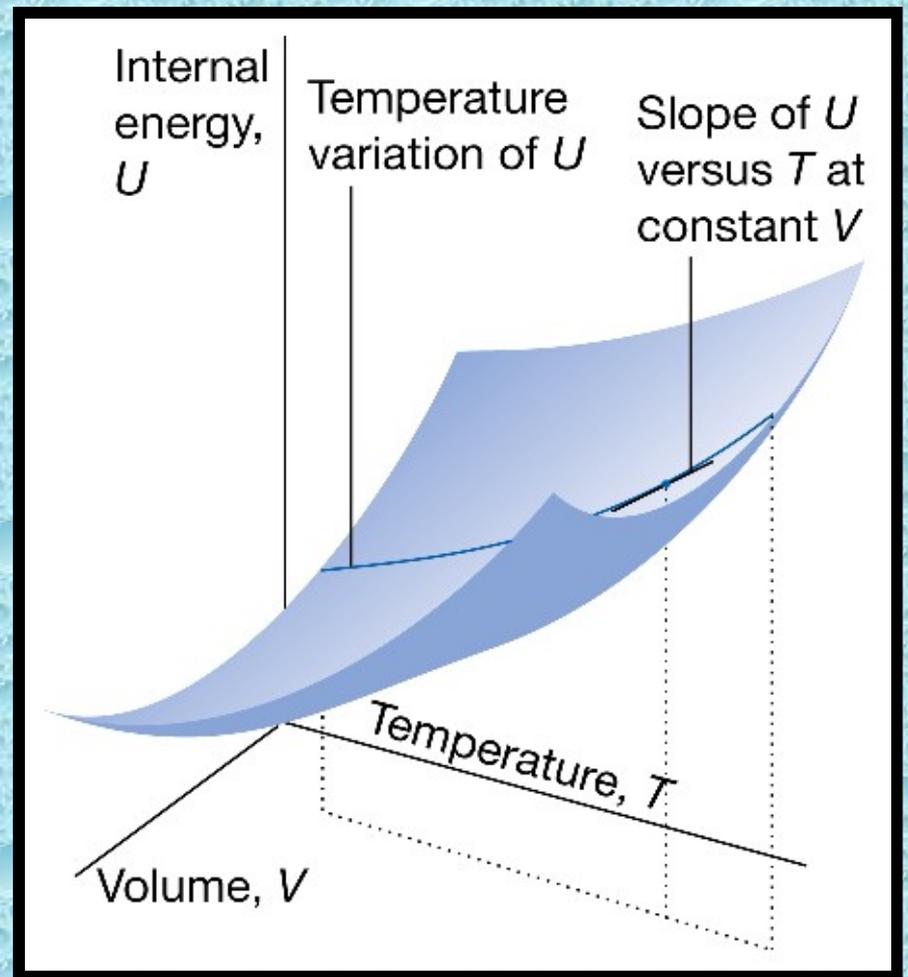
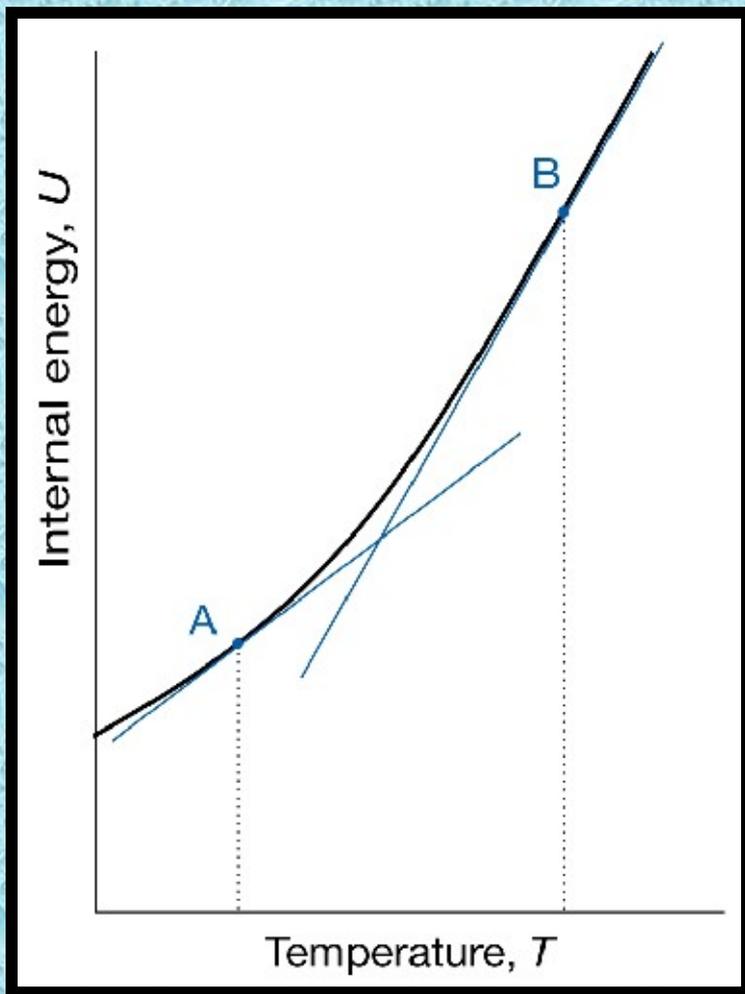
C_V- capacidade calorífica do sistema a volume constante (facilmente mensurável)

$$dU = C_V dT$$

Variação infinitesimal

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

Variação finita



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

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

A expressão acima mostra que podemos calcular ΔU exclusivamente a partir de propriedades do sistema.

$q_V > 0 \Rightarrow \Delta U > 0$: energia do sistema aumenta, o calor escoa a partir das vizinhanças;

$q_V < 0 \Rightarrow \Delta U < 0$: energia do sistema diminui, o calor escoa para as vizinhanças;

$dT > 0 \Rightarrow dU > 0$: Para um sistema mantido a volume constante, a temperatura é um reflexo direto da energia do sistema.

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

$$P_{\text{ext}} = p$$

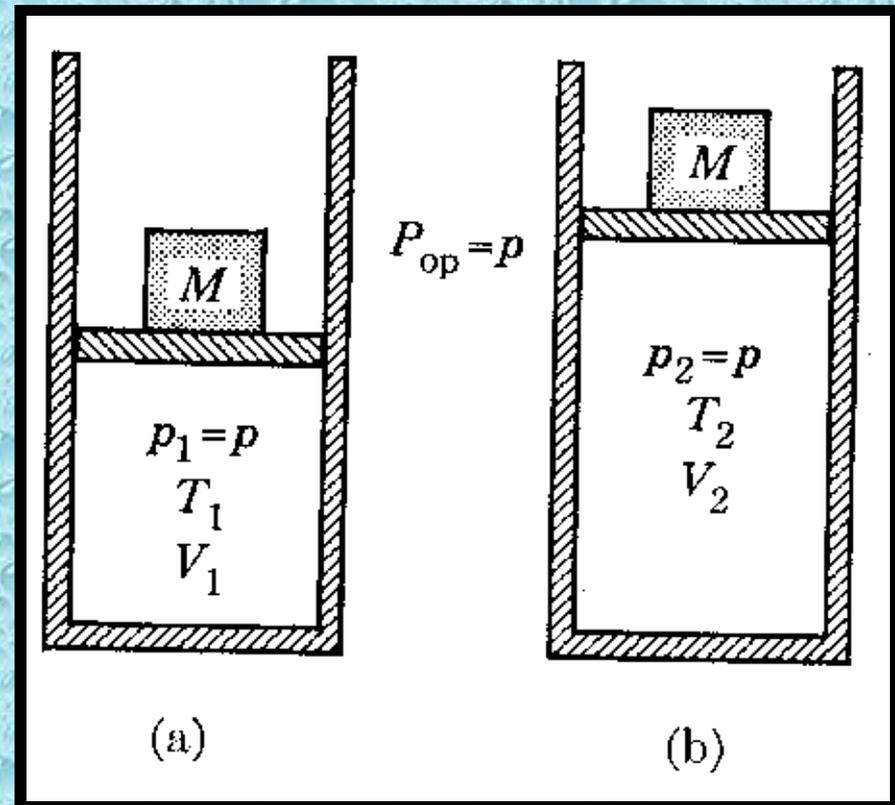
$$du = dq_p - pdV$$

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

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

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

$$p_f = p_i = p$$



$$H = u + pV$$

H – Entalpia do sistema, uma função de estado extensiva

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

$$H_2 - H_1 = q_p$$

$$\Delta H = q_p$$

“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 $\Rightarrow q_{\text{fusão}} = \Delta H_{\text{fusão}}$.

$dH = dq$ (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 $\Rightarrow dp = 0$

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

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

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

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

p – constante => dp = 0

$$dH = C_p dT$$

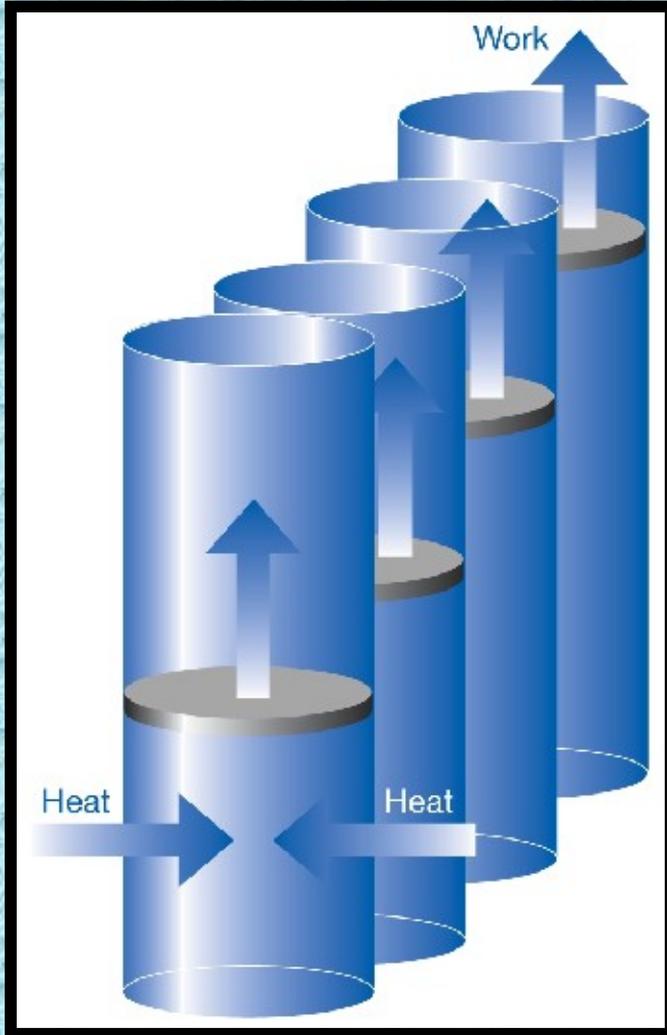
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$C_p = nC_{p,m}$$

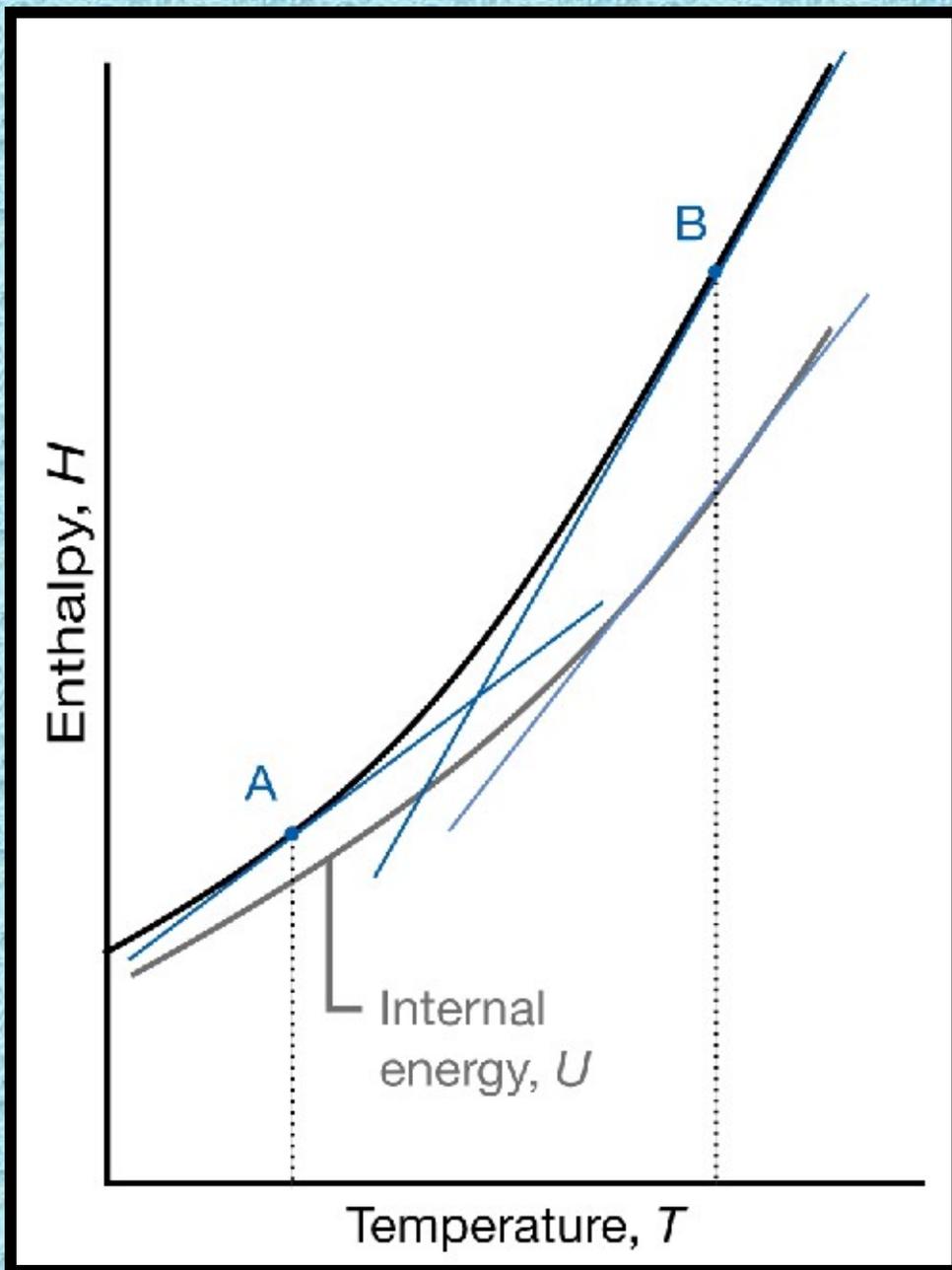
$$\Delta H = nC_{p,m} \Delta T$$

$C_{p,m}$ constante no intervalo de temperatura de interesse

OBS. Estas equações se aplicam a qualquer transformação a pressão constante de qualquer sistema de massa fixa, desde que não ocorram mudanças de fase ou reações químicas.



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.



Varição da energia interna e da entalpia com a temperatura.

O que significam as derivadas nos pontos A e B?

Por que $H > U$?

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

Para gases ideais:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

gases monoatômicos: $C_{v,m} = 12 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

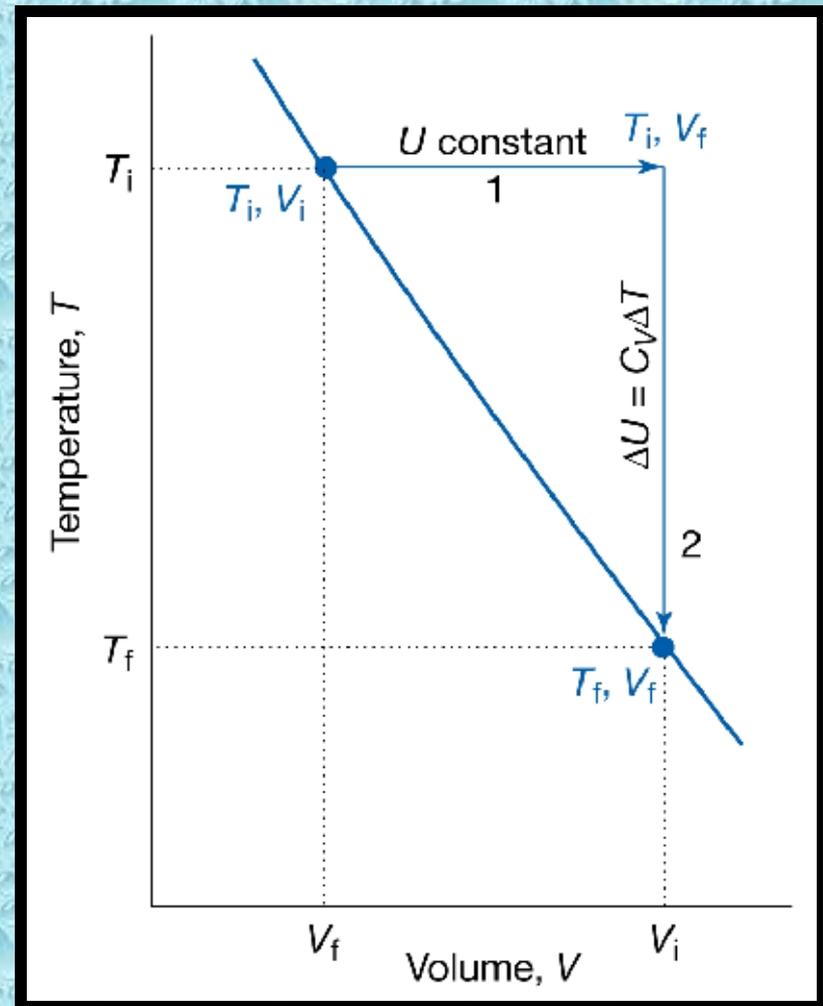
Transformações Adiabáticas

Gás ideal: energia interna é função apenas da temperatura

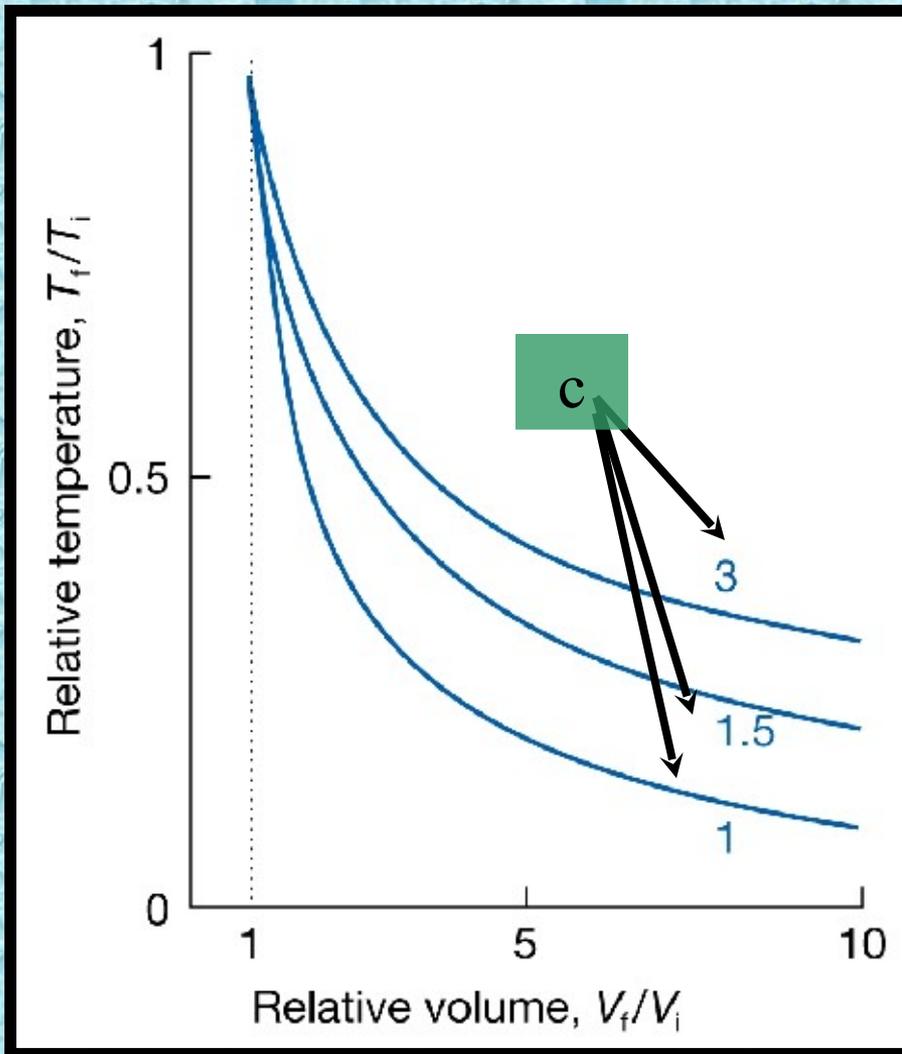
$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) = C_V \Delta T$$

$$q_{ad} = 0$$

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



Transformação Adiabática Reversível (Gás Ideal)



$$V_f T_f^c = V_i T_i^c$$

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}$$

$$c = \frac{C_{V,m}}{R}$$

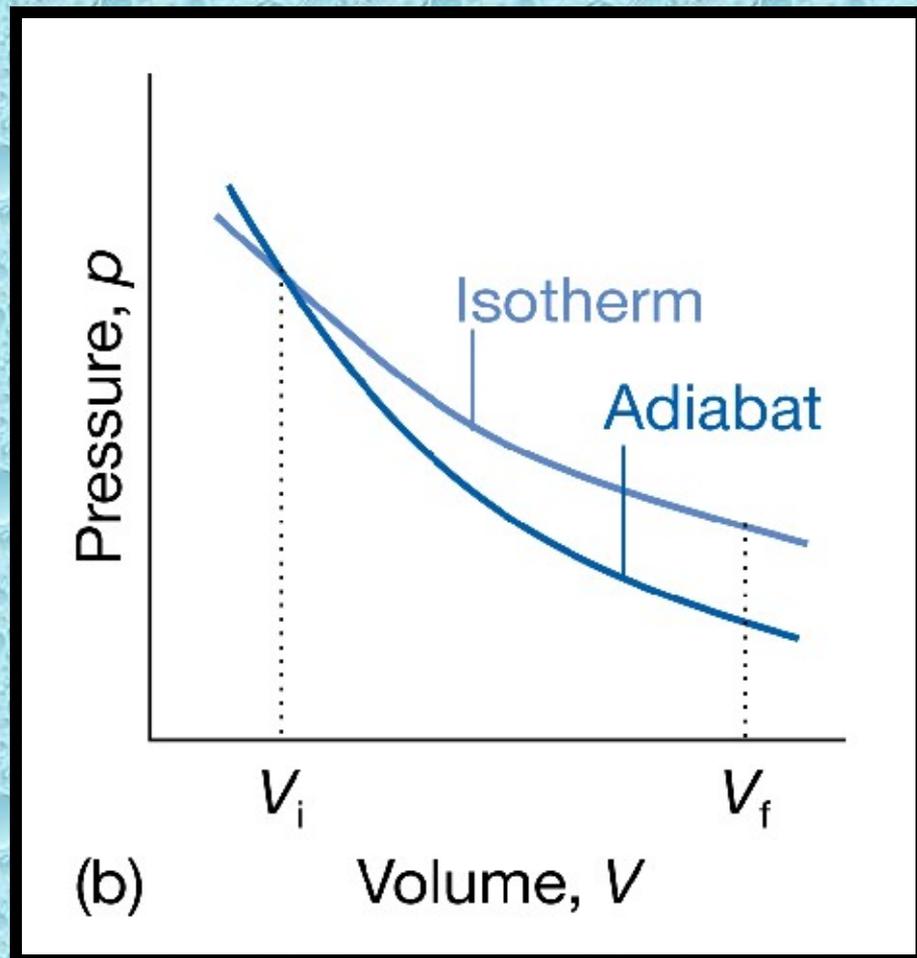
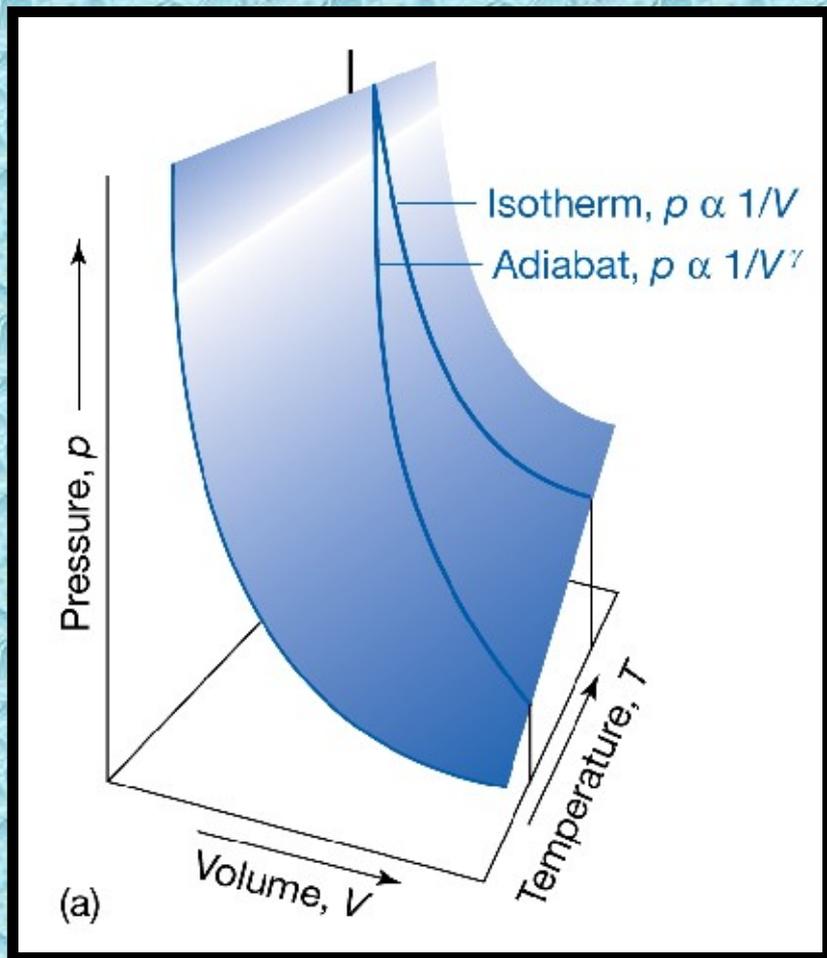
Razão entre capacidades caloríficas e curvas adiabáticas (Gás Ideal)

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

Transformação
adiabática reversível

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad \gamma > 1$$

$$\gamma = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = 1 + \frac{R}{C_{V,m}}$$



- (a) Adiabáticas de um gás perfeito numa expansão reversível;
- (b) Observe que a pressão tem uma queda maior numa adiabática do que numa isoterma, pois na primeira há diminuição de temperatura.