

LEIS DA TERMODINÂMICA

FORMULAÇÃO E APLICAÇÃO EM QUÍMICA

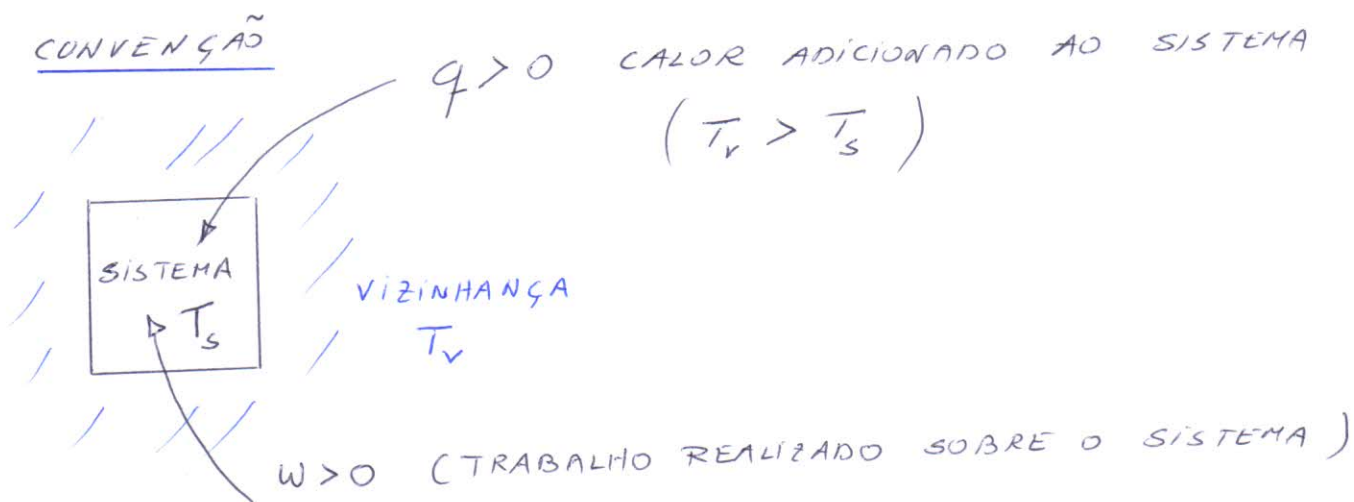
PRIMEIRA LEI: ENERGIA INTERNA (U)

Enunciado: A variação de energia interna ΔU entre dois estados de um sistema fechado (n° mols constante) é igual ao calor trocado pelo sistema mais o trabalho realizado

$$\Delta U = \text{CALOR} + \text{TRABALHO}$$

$$\Delta U = q + w \quad (\text{Lei de conservação de energia})$$

"Calor tal como trabalho são formas de transferência de energia"



FORMAS DE TRABALHO EM SISTEMAS

QUÍMICOS

(a) Reações e variações volumétrica (expansão/contração)

(b) Variações superficial

(c) Elétrico (pilhas)

Forma

VOLUMÉTRICO

$$dw = -P_{ex} dv$$
$$w = - \int_{v_1}^{v_2} P_{ex} dv$$

P_{ex} = pressão externa

SUPERFICIAL

$$dw = \gamma d\sigma$$
$$w = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \gamma d\sigma$$

γ = TENSÃO SUPERFICIAL
 σ = ÁREA

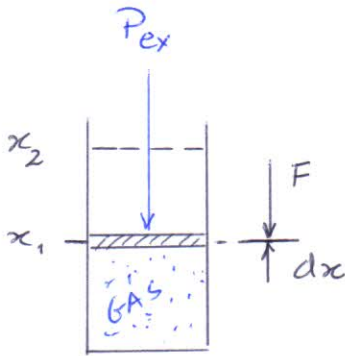
ELETRICO

$$dw = \phi dc$$
$$w = \int_{c_1}^{c_2} \phi dc$$

ϕ = POTENCIA ELÉTRICO
 c = CARGA

TRABALHO EXPANSÃO VOLUMÉTRICA DE UM GÁS

Definição $w = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F} \cdot d\vec{x}$ $\vec{F} \cdot d\vec{x} = F dx \cos \theta$



$\theta = 180^\circ$ ou $\cos \theta = -1$

$P_{ex} \equiv$ Pressão Externa

$P_{ex} = \frac{F}{A} \Rightarrow F = P_{ex} \cdot A$

$A \equiv$ ÁREA $A \cdot dx = dV$

Assim

$$w = \int_{x_1}^{x_2} F dx \cos \theta = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

ou $dw = - P_{ex} dV$

NÃO É UMA DIFERENCIAL EXATA

CONCLUSÃO $V_2 > V_1$ (EXPANSÃO; O SISTEMA REALIZA
TRABALHO $w < 0$)

$V_2 < V_1$ (CONTRAÇÃO; TRABALHO É REALIZADO
SOBRE O SISTEMA $w > 0$)

CÁLCULO DE W EM SITUAÇÕES DEFINIDAS

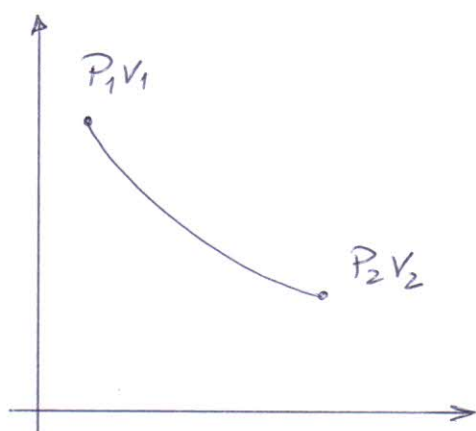
a) EXPANSÃO OU CONTRAÇÃO À PRESSÃO EXTERNA
CONSTANTE : $P_{ex} = \text{CONST}$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = - P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = - P_{ex} \Delta V$$

$$W = - P_{ex} (V_2 - V_1)$$

PROCESSO IRREVERSÍVEL

b) EXPANSÃO ISOTÉRMICA REVERSÍVEL



$P_{ex} = P_{\text{gás}}$ (Somente neste caso reversível)

Considerando o gás c/ comportamento ideal

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ex} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

NA ISOTERMA $T = \text{constante}$

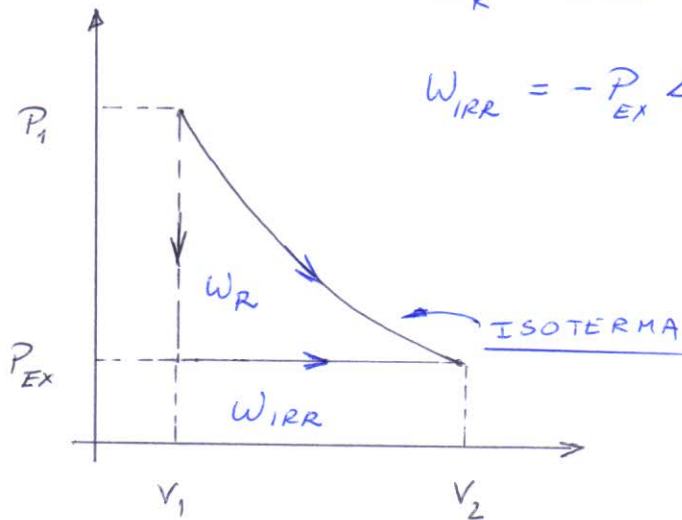
$$W = - nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = - nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

V_f : volume final ; V_i : volume inicial

COMPARAÇÃO DOS DOIS PROCESSOS

$W_R = \text{ÁREA SOB A CURVA ISOTERMA}$

$$W_{IRR} = -P_{EX} \Delta V$$



CONCLUINDO

$$|W_R| > |W_{IRR}|$$

(VALOR EM MÓDULO)

TRABALHO REVERSÍVEL É MÁXIMO