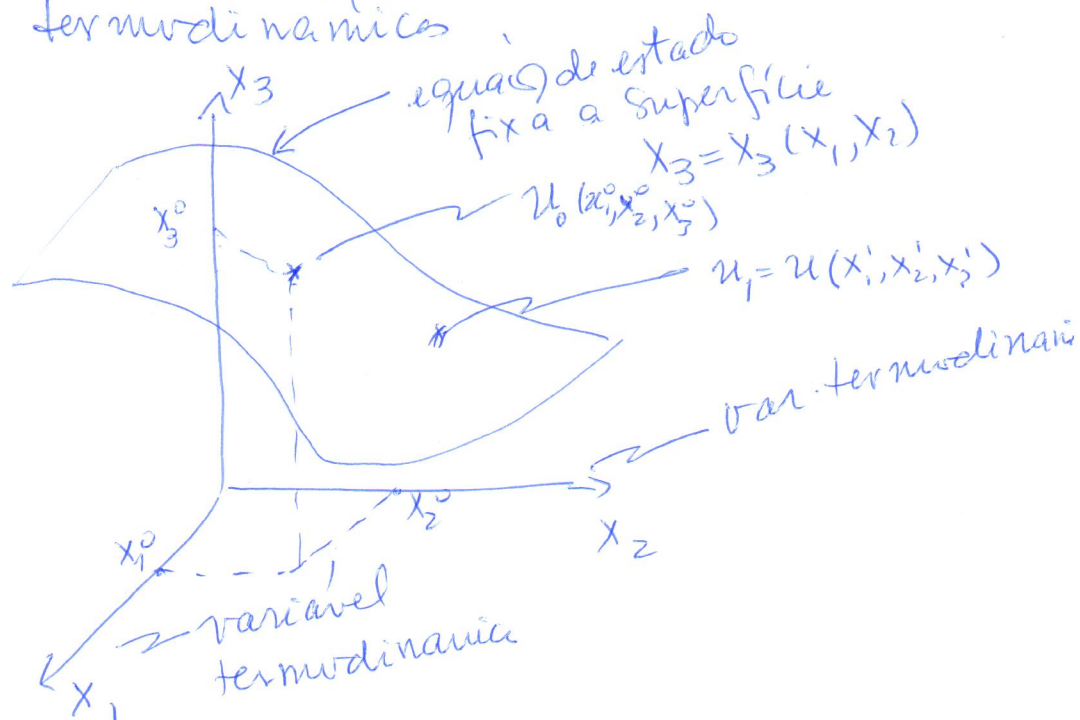


Capítulo 4 - Primeira lei da Termodinâmica - 2017

É a lei que introduz a conservação da energia na física. Se o sistema termodinâmico faz trabalho sobre outro sistema, ou se troca calor com outros sistemas as trocas são exatamente iguais às diferenças de energia do sistema entre o seu estado final e inicial. Esta lei é o resultado de inúmeros experimentos, e a robustez experimental obtida pelos experimentos é tal que a mesma é considerada quase que um "artigo de fé" na física. Quase sempre quando se observou uma aparente violação da mesma, postulou-se processos que não estavam sendo considerados e que não se tinha conhecimento (descoberta de neutrinos, por exemplo). Junto com a conservação de momento em sistemas fechados (conservação esta que vamos explorar na termodinâmica) fazem ou corroboram o arcabouço hoje estabelecido pela física. No decorrer da história houve várias tentativas infrutíferas de violação de processos que a violariam (motos contínuos de 1ª espécie).

Assim a primeira lei da termodinâmica é a lei de conservação de energia. Isto implica que dado sistema termodinâmico, com suas variáveis termodinâmicas (que satisfazem equações de estado particulares), possui uma função muito bem definida, das variáveis termodinâmicas. Isto é na importância que transformações fizemos no sistema, ou de que forma, o sistema atingiu um certo ponto (valores das variáveis

termodinâmicas) o valor da função da energia será sempre o mesmo, isto é, se tivermos um sistema termodinâmico, com a equação de estado que o restringe, na superfície de figura abaixo, o valor de energia é unicamente determinado pelos valores das variáveis termodinâmicas.



Na formulação da conservação de energia devemos levar em conta que as variações da mesma se dão mediante a realização de trabalho mecânico (como $W = \int p dv$ que já vimos), mas também pode haver transmissões térmicas ou de calor. Se ao longo de um estado inicial em que $U = U_i(x_i, y_i, \dots)$ a outro estado final $U_f = U_f(x_f, y_f, \dots)$ a variação total da energia será

$$U_f - U_i = \Delta U = Q_{i \rightarrow f} - W_{i \rightarrow f},$$

sendo $Q_{i \rightarrow f}$ o calor que o sistema absorve no processo

W_{if} o trabalho mecânico executado pelo sistema no mesmo processo.

Se o processo for tal que os pontos iniciais e finais estejam infinitesimalmente próximos devemos ter

$$dU = dQ - dW,$$

onde dU é um diferencial exato (é a diferença da func $\tilde{a}$ o U !), mas dQ e dW são quantidades pequenas, mas não são diferenciais exatos (chamamos-os de inexatos), pois que não decorrem da variaç $\tilde{a}$ o de uma func $\tilde{a}$ o, isto é dQ e dW depende do caminho que os estamos definindo.

É interessante observar que podemos a partir de dois diferenciais inexatos obter um diferencial exato, veja por exemplo

$$ex \quad U = yx^2 \rightarrow dU = x^2 dy + 2xy dx = \underbrace{\left(\frac{1}{2} x^2 dy + \frac{1}{2} y x dx \right)}_{\substack{\text{exato} \\ \text{inexato}}} - \underbrace{\left(\frac{1}{2} x^2 dy - \frac{3}{2} y x dx \right)}_{\text{inexato}} = dQ - dW$$

dQ e dW dependem do caminho, enquanto dU não

A func $\tilde{a}$ o $U = U(p, v, T)$; isto é, é uma func $\tilde{a}$ o das variáveis termodinâmicas, daí dU ser um diferencial exato.

• Se tivermos um ciclo fechado

$$\Delta U = U_f - U_i = 0 = \Delta Q - \Delta W \Rightarrow \boxed{\Delta Q = \Delta W}$$

Se achássemos um sistema em que num ciclo fechado $\Delta Q \neq \Delta W$ teríamos a violaç $\tilde{a}$ o da primeira lei, e teríamos um moto contínuo de primeira espécie (viola a 1 a lei). Podemos

4
estas dizer que a primeira lei é a que diz nas existir
moto contínuas de primeira espécie.

Vejamos estas até aqui tínhamos nossas variáveis
termodinâmicas, que no caso de um fluido simples eram
 p, v, T . A "lei $\frac{1}{2}$ " nos diz que as variáveis são dependen-
tes, existindo a equação de estado particular que relaciona
estas variáveis. Agora a 1ª lei nos diz que além das
variáveis termodinâmicas o sistema possui uma nova
quantidade (Energia U), que é função das variáveis
termodinâmicas $U = U(T, v, p)$ no caso de um fluido simples.

A questão é agora, como determinamos U para uma
dada substância que obedece a certa equação de estado?

Como $U = U(T, p, v)$ podemos determinar dU e integrar-
di-la (a menos de uma constante) obter U caso sabermos
as derivadas parciais de U em relação às variáveis termo-
dinâmicas, que no caso de um fluido simples seriam
as 6 derivadas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p, \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v$$

Na realidade, devido à "lei $\frac{1}{2}$ "

$$U = U(T, v) = U(p, v) = U(T, p)$$

e temos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p dv = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

5

Repare que se soubermos (tivermos um meio experimental de as obter) duas das derivadas parciais de U , saberemos as outras.

Vejamos, suponha que encontrarmos $U = U(T, v)$, então

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T dv,$$

Como pela "lei $1/2$ " (equações de estado) $T = T(p, v)$ temos

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v dp + \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p dv, \quad (*)$$

Logo

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v dp + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p \right] dv$$

de onde tiramos que

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_v$$

$$\text{e} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p.$$

Se em (*) usamos $dv = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T dp$ na fórmula de dU , calculamos as outras duas derivadas parciais de U .

Exercício: Calcule em termos de $\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v$ e $\left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T$, e a equação de estado, as derivadas

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p \text{ e } \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T$$

As relações acima de derivadas de uma função em termos de variáveis dependentes são

$$g = g(x, y, z) \quad , \quad x = x(y, z) \quad ; \quad y = y(x, z) \quad ; \quad z = z(x, y)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y = (\text{duas possibilidades}) = \begin{cases} \left. \frac{\partial g}{\partial z} \right|_y \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y \\ \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_z + \left. \frac{\partial g}{\partial z} \right|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y \end{cases}$$

y ← fixas
z ← diferentes

Assim da mesma forma que para sabermos a equação de estado da substância usávamos duas derivadas (k_T, β_P) aqui precisamos calcular duas derivadas da energia do sistema (no caso de um fluido simples), pois as outras serão calculadas a partir destas. Veremos adiante que as derivadas

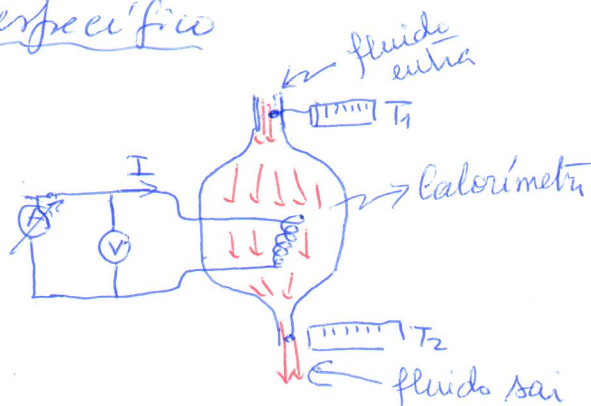
$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \text{ e } \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P \text{ se relacionam a quantidades parâmetros}$$

de medição, e são chamados de calores específicos, os mesmos (a volume constante e pressão constante) desempenharão papel análogo àquele desempenhado pelos coeficientes β_P e k_T .

• Capacidade Calorífica e calor específico

Veja o arranjo ao lado

Num intervalo de tempo ΔT , sabemos (pois sabemos o fluxo de entrada do fluido) a quantidade de massa que passa pelo Calorímetro. Neste intervalo o calor dissipado pela resistência é dado por



$$\Delta Q = \Delta W_{\text{bat}} = \int_t^{t+\Delta t} V I dt$$

A diferença de temperatura será característica do líquido (ou gás).

Temos então

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1}$$

← bat
medi-ça

A capacidade calorífica instantânea é dada por

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta Q / \Delta T = \frac{dQ}{dT}$$

← dep do processo

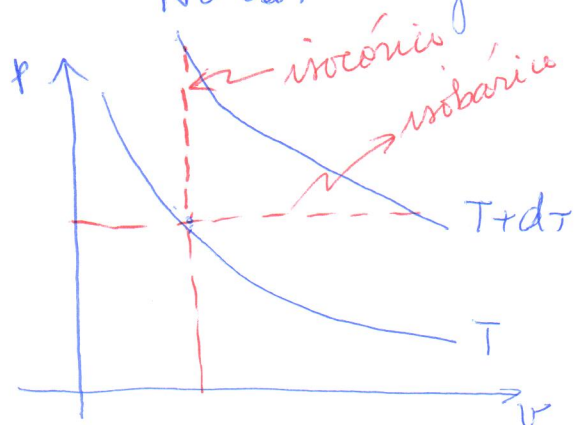
A partir da capacidade calorífica de um dado corpo definimos a propriedade específica (independe da massa)

$$C = \frac{C}{m} = \frac{dQ}{m dT}$$

Na realidade precisamos especificar o processo pois dQ não é um diferencial exato existindo assim várias formas de mudarmos a temperatura

dando diferentes quantidades de calor e consequentemente as substâncias terão calores específicos variados dependendo do processo de aquecimento do calor.

No caso de gás existem dois processos bem conhecidos:



- O calor específico no processo isobárico C_p é mais fácil de ser medido, pois em geral o volume muda quando variamos a temperatura.
- O calor específico C_v é mais difícil de ser medido, mas o mesmo

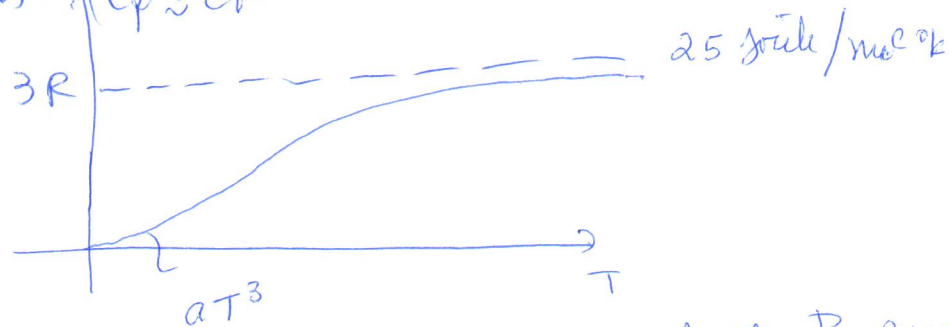
podem ser obtidos a partir de C_p , β e k_T conforme veremos mais adiante.

Assim em geral, para substâncias gerais temos

$$C_p = C_p(T, p) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p$$

$$C_v = C_v(T, p) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{dq}{dT} \right)_v$$

Enquanto C_p e C_v são bastante distintos em gases, no sólido temos: $C_p \approx C_v$



É interessante notar que é a mesma constante R que aparece no comportamento dos gases a baixas densidades

No caso de gases a temperaturas relativamente altas ou baixas densidades temos:

$$\left. \begin{array}{l} C_v = \frac{3}{2} R \\ C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{gases} \\ \text{monoatômicos} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_v = \frac{5}{2} R \\ C_p = C_v + R = \frac{7}{2} R \end{array} \right\} \text{diatômicos}$$

Capítulo 5 - Algumas consequências da 1ª lei da Termodinâmica

A energia é uma função de estado - função termodinâmica das variáveis termodinâmicas. Sabendo-se a equação de estado não é suficiente para saber-se a função energia.

Por exemplo: Se postulamos a eq. de estado do gás ideal, a energia pode ainda ser várias possíveis funções

Para saber-se a energia, que no caso simples (fluido simples) que consideraremos $U = U(T, v)$ temos que saber as derivadas parciais da mesma. Mas conforme vimos os calores específicos $c_p = c_v$ (juntamente com as constantes k_T e β_p que vieram da eq. de estado) nos forneceram a energia (a menos de uma constante).

Consideraremos separadamente os casos de pares de variáveis independentes (lembre-se estamos considerando o caso de fluido simples, onde as variáveis são p, v e T)

Variáveis T e v independentes

$$\text{Então } U = U(T, v) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$$

Pela 1ª lei $dU = dq - dw$, sendo $dq = \frac{dQ}{m}$, e $dw = p dv$

$$\text{Logo } \quad \begin{array}{l} \downarrow \\ dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] dv \end{array}$$

Consideremos alguns processos:

A volume constante

$$dq_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT_v \Rightarrow \left(\frac{dq}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \equiv C_v$$

Então

$$dq = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

relação geral (em termos de T e v) para um processo infinitesimal geral.

Se fazemos um processo isobárico

$$dq_p = c_v dT_p + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv_p$$

então

$$c_p = \left(\frac{dq_p}{dT_p} \right) = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}_{\beta v}$$

de onde tiramos

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \beta v$$

Se tomarmos um processo isotérmico temos:

$$dq_T = c_v dT_T + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_T, \text{ isto é'}$$

$$dq_T = \left(\frac{c_p - c_v}{\beta v} \right) dv_T$$

Se tivermos um processo adiabático (não há troca de calor)

$$dq_A = c_v dT_A + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_A = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \frac{\left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right)}{c_v} = - \frac{(c_p - c_v)}{\beta v c_v}$$

Assim temos:

$$\left[\begin{aligned} \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v &= c_v, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p, \quad dq_T = \left(\frac{c_p - c_v}{\beta v} \right) dv_T \\ \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p &= - \frac{c_p - c_v}{c_p \beta v}, \quad dq = c_v dT + \left(\frac{c_p - c_v}{\beta v} \right) dv \end{aligned} \right]$$

[Reparemos que a partir destas duas derivadas $\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v$ e $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T$ podemos determinar as outras derivadas parciais de u]

Se refizermos agora o cálculo com T e p independentes

$u = u(T, p)$ temos

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial u}{\partial p} \right|_T dp$$

Se olharmos a 1ª lei $dq = du + p dv$, precisamos expressar

$$v = v(T, p), \text{ isto é } dv = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T dp = v(\beta dT - \kappa dp)$$

ento

$$dq = \left[\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p + p\beta v \right] dT + \left[\left. \frac{\partial u}{\partial p} \right|_T - v\kappa_T p \right] dp \quad (1)$$

Processo isobárico

$$dq_{T,p} = \left[\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p + p\beta v \right] dT_p$$

ento

$$\left. \frac{dq}{dT} \right|_p = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p + p\beta v \equiv c_p, \text{ ou}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p = c_p - \beta p v} \quad (2)$$

inserindo (4) em (3) tem-se

$$\boxed{dq = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T - v k_{TP} \right] dp} \quad \text{Transform. gen. no processo } T, p$$

Para tirar-se $\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T$, consideramos o processo isocórico

$$dq_V = c_p dT_V + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T - v k_{TP} \right] dp_V \equiv c_V dT_V$$

$$\text{então } c_V = c_p + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T - v k_{TP} \right] \frac{dp}{dT}_V \quad \left(\beta/k_T \right) \text{ ou}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T - v k_{TP} = (c_V - c_p) \frac{k_T}{\beta}, \text{ isto é '}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = v k_p + (c_V - c_p) \frac{k}{\beta}}$$

e a forma gen. no processo T, p pode ser escrita como

$$\boxed{dq = c_p dT + (c_V - c_p) \frac{k}{\beta} dp}$$

$$\text{Processo isotérmico } dq_T = (c_V - c_p) \frac{k}{\beta} dp_T$$

$$\text{Processo adiabático: } dq_A = 0 = c_p dT_A + (c_V - c_p) \frac{k}{\beta} dp_A$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_A = \frac{c_p - c_V - k}{\beta c_p}}$$

Resumindo: $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_p - \beta p v$, $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = (c_v - c_p) \frac{k}{\beta} + v k p$

$$dq = c_p dT + (c_v - c_p) \frac{k}{\beta} dp, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{c_p - c_v}{\beta c_p} \frac{k}{\beta}$$

Cálculo considerando p e v independentes

Exercício: Calcule e mostre que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \frac{k c_v}{\beta}, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{\beta v} - p;$$

$$dq = \frac{c_v k T}{\beta} dp + \frac{c_p}{\beta v} dv, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = - \frac{c_p}{k v c_v}$$

Exercício: Se soubermos k_T , $\beta_p = \beta$, $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$ e $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p$

Calcule todas as outras derivadas de u a partir das relações entre as derivadas de $u(T, v, p)$. Compare com os resultados obtidos

Dedução das energias internas de gases

Das relações T e v independentes temos:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p, \quad p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{c_p - c_v}{\beta v} \quad (\star)$$

Assim se conhecermos c_p , c_v , β e v calculamos a energia u . Contudo em geral é difícil medir-se c_v experimentalmente. É melhor expressarmos c_p em termos de outras quantidades.

Esta relaco entre C_p e C_v e' muito mais fácil de ser obtida se usarmos a seguinte identidade

Assumimos $\rightarrow$ ou seja $\downarrow$

$$\left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \equiv T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] = T \cdot \left(- \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p} \right) = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} = T \frac{\beta_p}{k_T}$$

$$\left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \equiv T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] = T \frac{\beta}{k}$$

Esta relaco será deduzida mais  frente quando introduzirmos a segunda lei da termodinâmica.

Assim de *

$$\frac{C_p - C_v}{\beta v} = \frac{T \beta}{k},$$

e podemos calcular C_v a partir de C_p que e' de fácil medida experimental., e temos tambem que

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = C_v \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{T \beta}{k} - p \right]$$

Aplicaco ao gas ideal: $p = \frac{RT}{v}$, $\beta = \frac{1}{T}$, $k = \frac{1}{p}$

$$\text{ent} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p = \frac{T \beta}{k} = \frac{T}{T} p = p \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 0 \Rightarrow u \text{ no depende de } v \text{ e de } p,$$

logo $u = u(T)$, isto e', o gas ideal tem energia que so depende da temperatura. Se subermos alem da equaco de estado o calor especfico C_v , teremos

-15

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = C_V \equiv \frac{dU}{dT} \leftarrow \text{é derivada total pois } U=U(T) \text{ p/0 gás ideal}$$

logo $dU = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT$, sendo $C_V = C_V(T)$.

Atenção: Nas é possível saber-se como é a forma funcional de $C_V(T)$, para ter-mo-la teríamos que lançar mão de análises fenomenológicas:

Resumo: gás ideal: eq. de estado $pV = RT$,

energia $U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT$, $C_V = C_V(T)$, $U = U(T)$

Aplicação gás de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \text{ temos } \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T + p = \frac{T}{k} = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right]_V = \frac{\cancel{RT}^{p+a/v^2}}{v-b} - p = \frac{a}{v^2}$$

ou seja $\left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T = \frac{a}{v^2}$] A variaç da energia com o volume depende do próprio volume.

Esta variaç é positiva ($a > 0$) isto quer dizer que se v aumenta a energia também aumenta. Isto se deve ao fato de que se $a > 0$ as moléculas interagem atrativamente, assim se elas ficam mais afastadas (que é o que acontece quando v aumenta) elas ficam com menos atraç e terão que ter mais energia, i.e., $\Delta U > 0$.

Temos então:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T dv = C_V dT + \frac{a}{v^2} dv$$

Assim em geral $C_v = C_v(T, v)$. Mas como dU é um diferencial exato $\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v}$ e logo

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{v^2} \right)_v = 0, \text{ o que quer dizer que}$$

para um gás van der Waals $C_v = C_v(T)$ como no gás ideal, entao podemos integrar.

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_v(T) dT + \int_{v_0}^v \frac{a}{v^2} dv, \text{ ou seja}$$

$$\boxed{U = U_0 + \int_{T_0}^T C_v(T) dT + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v}} \text{ ou } U = \int_{T_0}^T C_v dT - \frac{a}{v} + \text{cte}$$

Se tivermos um regime de gás ideal em que $C_v = \text{const.}$

$$\boxed{U = C_v T + \text{cte}}$$

enquanto que se for gás de van der Waal

$$\boxed{U = C_v T - \frac{a}{v} + \text{cte}}$$

As funções $U = U(\sigma, T)$ seriam nestes dois casos

