

# 3ª Aula do cap. 19

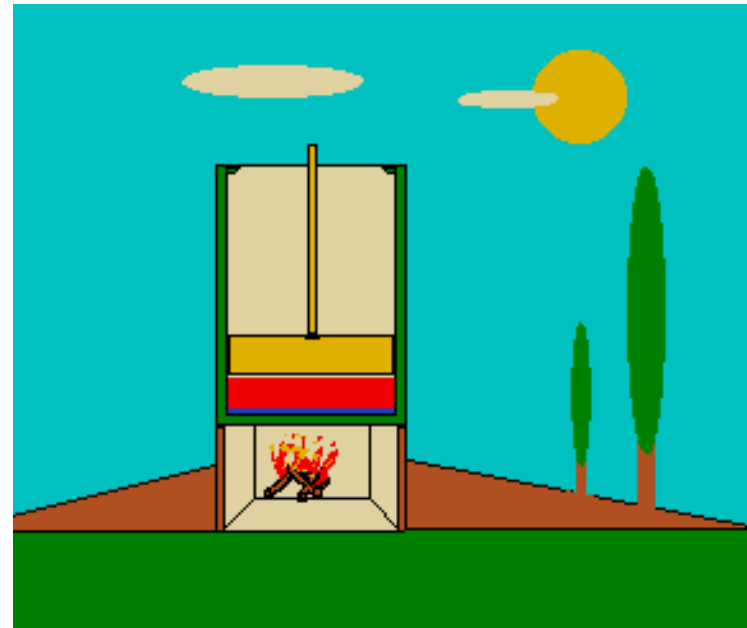
## Primeira Lei da Termodinâmica

AT - Antes da termodinâmica.

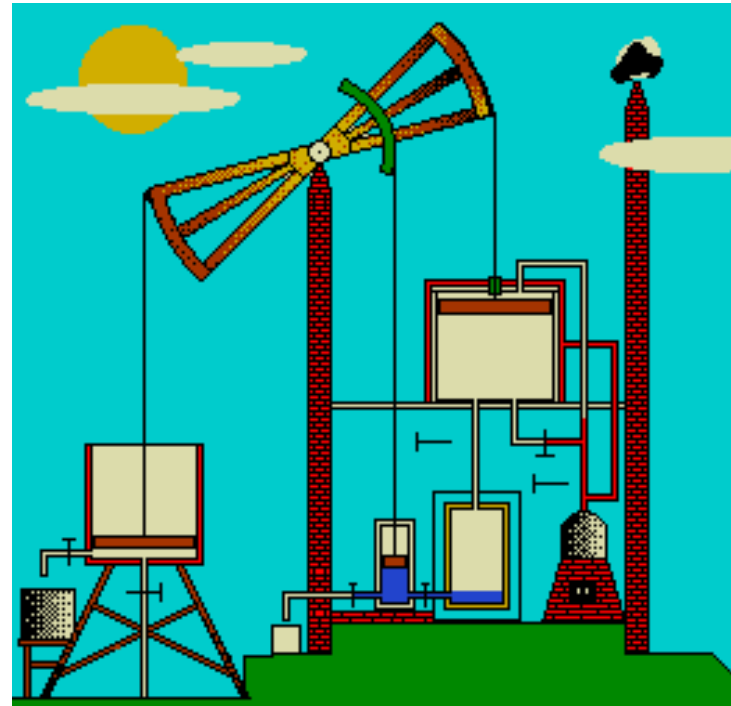
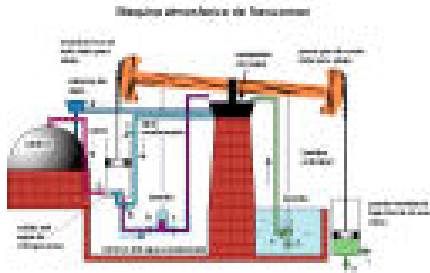


Roda d'água - forma mais eficiente de geração da energia antes do calor.

A máquina de Denis Papin  
1647 - 1712



# Máquina de Newcomen - 1663 - 1729



TERMODINÂMICA - Origem e resultado da revolução industrial

# James Watt



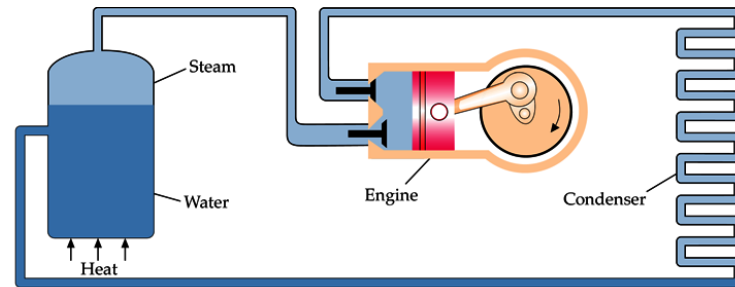
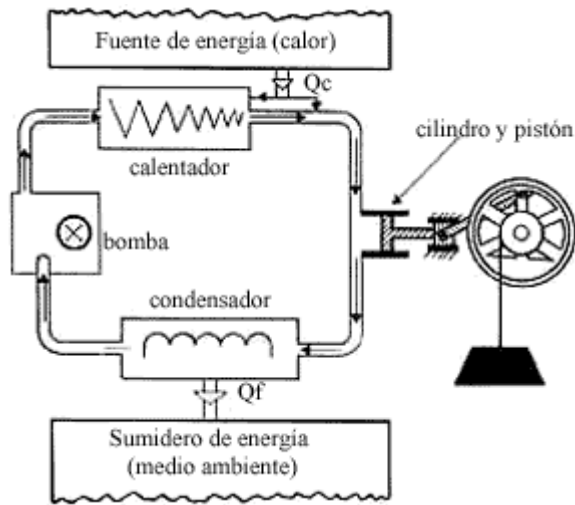
**Engenheiro, mecânico,  
inventor da moderna máquina a vapor, que  
possibilitou a revolução industrial.**

**Aos 19 anos foi para Londres fazer aprendizado  
de mecânico especializado na construção de  
instrumentos. Por problemas de saúde teve que  
voltar para Glasgow (1756) sem conseguir o  
certificado do curso.**

**Porém consegui ser escolhido e foi contratado  
como aprendiz de mecânico para o serviço de  
manutenção de instrumentos científicos da  
Universidade de Glasgow (1757).**

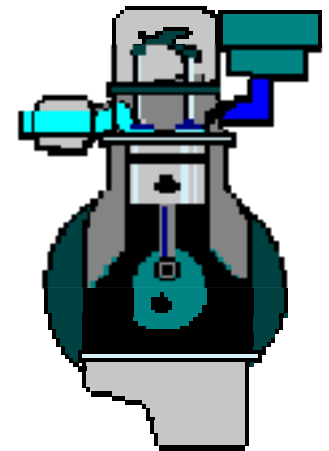


# Watt criou o condensador - compartimento destinado ao resfriamento do vapor

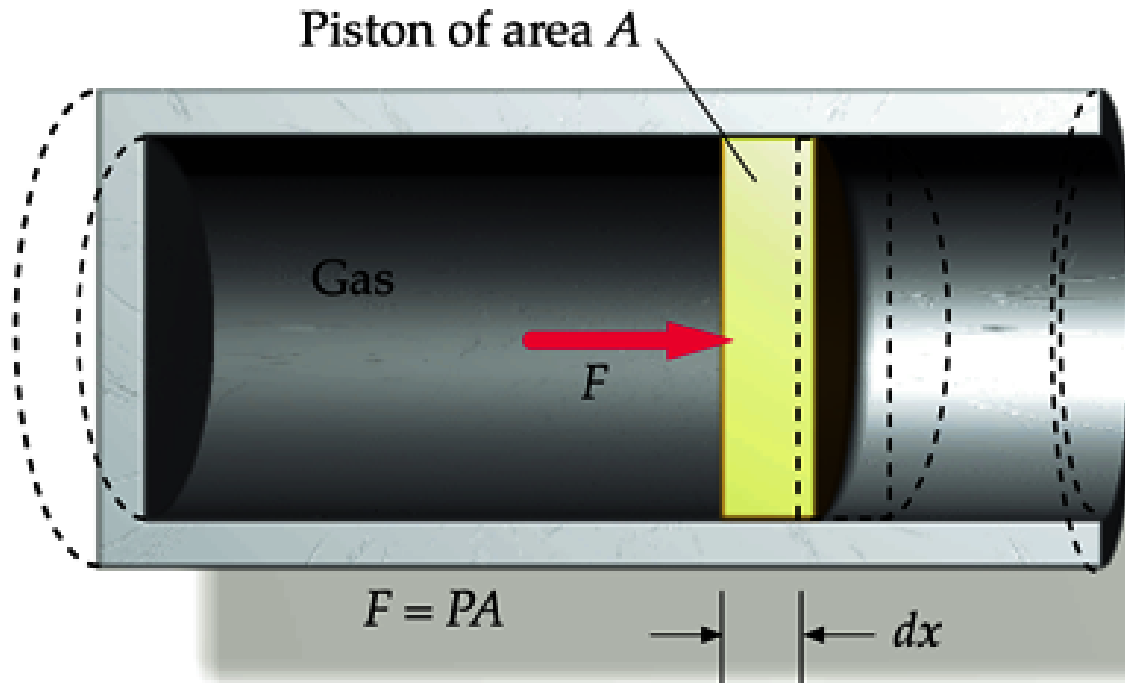


Dispositivo precursor dos motores modernos.

Watt inventou e patenteou o dispositivo que transforma o vaivém do êmbolo em movimento rotativo.





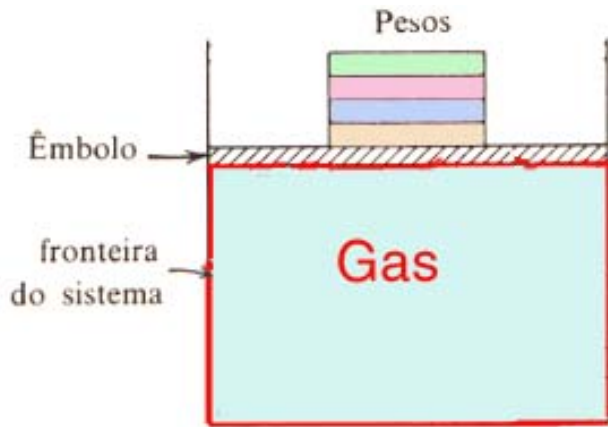


O núcleo e a origem da máquina térmica é o cilindro, fluido e o êmbolo.

Termodinâmica é a ciência que trata:

- do calor e do trabalho
- das características dos sistemas e
- das propriedades dos fluidos termodinâmicos

# Sistema Termodinâmico



↓  
Certa massa delimitada por uma fronteira.

## Sistema fechado

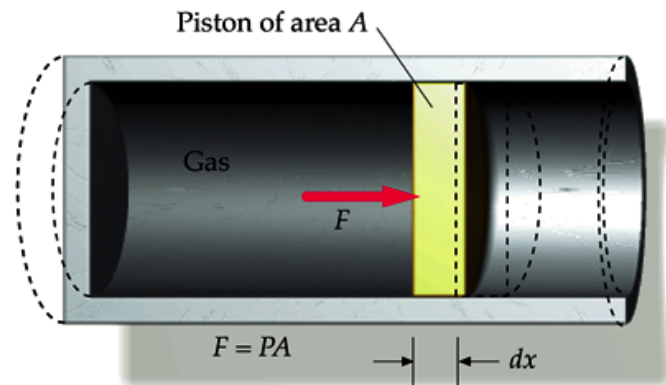
Sistema que não troca massa com a vizinhança, mas permite passagem de calor e trabalho por sua fronteira.

## Vizinhança do sistema.

O que fica fora da fronteira

## Sistema isolado

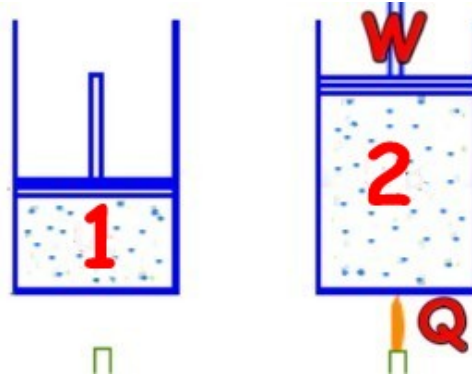
Sistema que não troca energia / massa com a sua vizinhança.



# Transformação Termodinâmica

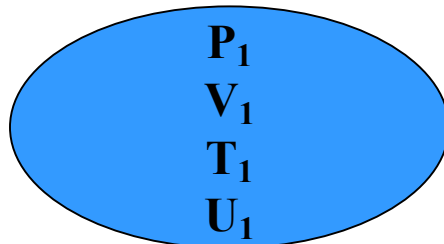
Estado inicial e Estado final

$W$  = trabalho referente ao deslocamento do êmbolo.



Altura do êmbolo  $h_{\text{final}}$  é mantido graças o acréscimo de  $U_{\text{interna}}$  que dá ao gás a pressão necessária para manter o êmbolo na posição final.

**Variáveis de estado**

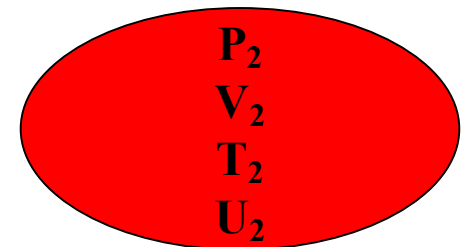


Estado 1



Transformação

**Variáveis de estado**



Estado 2

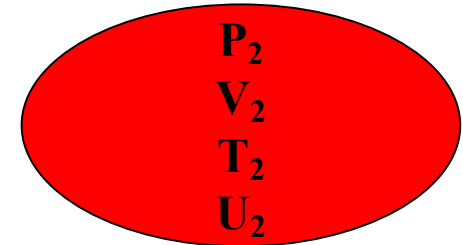
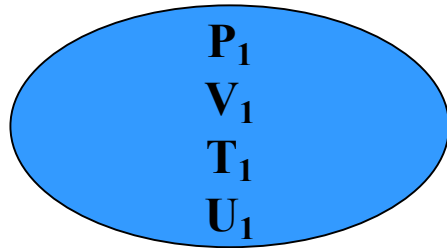
Variáveis de estado – pressão, volume, temperatura e energia interna

Variáveis de transferência – trabalho e calor



# Processos Termodinâmicos

“Caminho” descrito pelo sistema  
na transformação .



Processos	Durante a transformação
Isotérmico	temperatura constante
Isobárico	Pressão constante
Isovolumétrico	volume constante
Adiabático	É nula a troca de calor com a vizinhança.

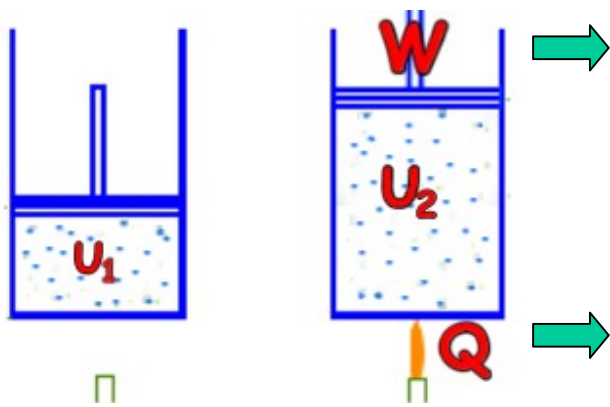
Quando um sistema é submetido a uma mudança infinitesimal em seu estado, tal que uma pequena quantidade de energia  $dQ$  transferida pelo calor e uma pequena quantidade de trabalho  $dW$  realizado pelo sistema, a energia interna também varia de uma quantidade pequena  $dU$

$$\Delta U = dQ - dW \quad \longrightarrow$$

# 1ª Lei da Termodinâmica

Princípio de Conservação da energia aplicado a Termodinâmica.

Sistema Fechado



$W > 0$  → energia que sai do sistema

$W < 0$  → energia que entra no sistema

$Q > 0$  → calor que entra no sistema

$Q < 0$  → calor que sai do sistema

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{Variação Energia Interna}$$

$Q > 0$ ,  $Q$  é + quando o sistema recebe calor

$Q < 0$ ,  $Q$  é - quando o sistema fornece calor

$W > 0$ ,  $W$  + quando realizado pelo sistema.

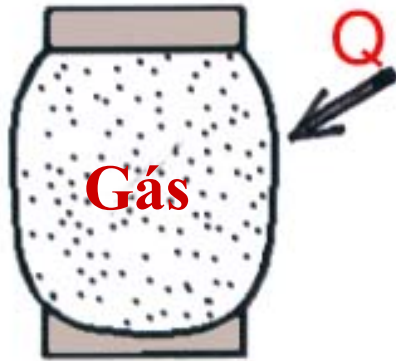
$W < 0$ ,  $W$  - quando realizado sobre o sistema.

**1ª Lei**

$$Q = W + \Delta U$$

Num sistema isolado a energia total permanece constante.

# Variação da Energia Interna



$$\Delta U = Q - W$$



Expansão nula  
 $W = 0$

$$\Delta U = Q = (mc)_{\text{gás}} \Delta T$$



$$\begin{aligned} \Delta T = 0 &\rightarrow \Delta U = 0 \\ \Delta T > 0 &\rightarrow \Delta U > 0 \\ \Delta T < 0 &\rightarrow \Delta U < 0 \end{aligned}$$

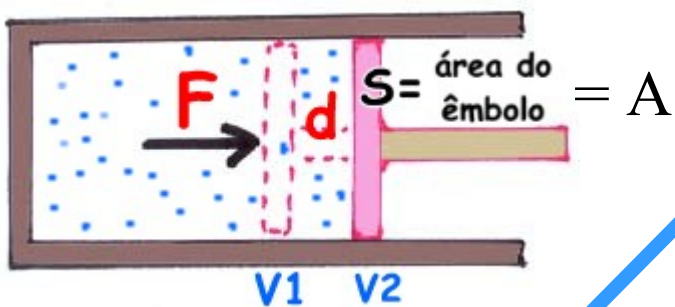


Como  $(mc)_{\text{gás}} = \text{cte}$   
 $\Delta U$  depende apenas de  
 $\Delta T$ .



Como  $U$  é uma  
variável de estado,  
 $\Delta U$  não depende do  
processo.

A energia interna de um gás é função  
apenas da temperatura absoluta  $T$ .



O trabalho que atravessa a fronteira depende do processo?

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = F \cdot d$$

$$F = \text{Pressão} \cdot \text{Área}$$

$$W = P \cdot A \cdot d$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$W = P \cdot \Delta V$$

**W**

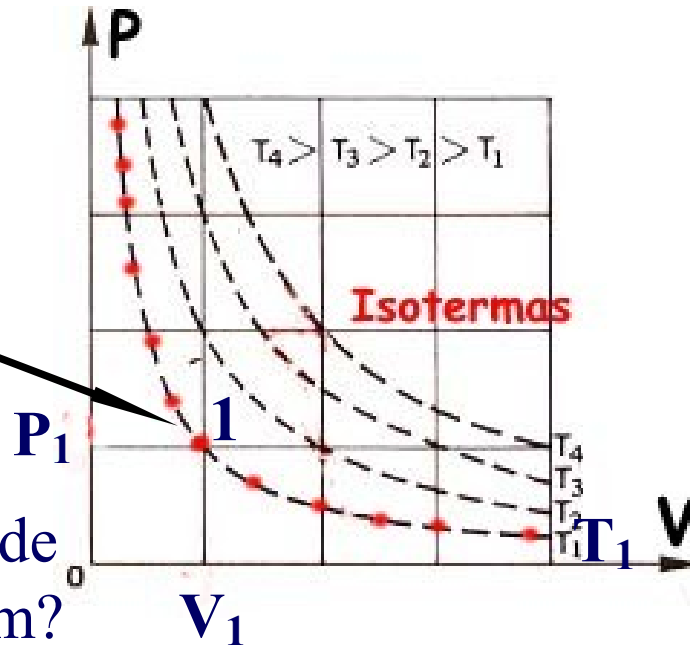
depende de como a pressão e volume mudam no processo.

# Diagramas P x V Gases ideais

Estado 1



Como as variáveis de estado se relacionam?



nº de moles



$$P_1 V_1 = nRT_1$$

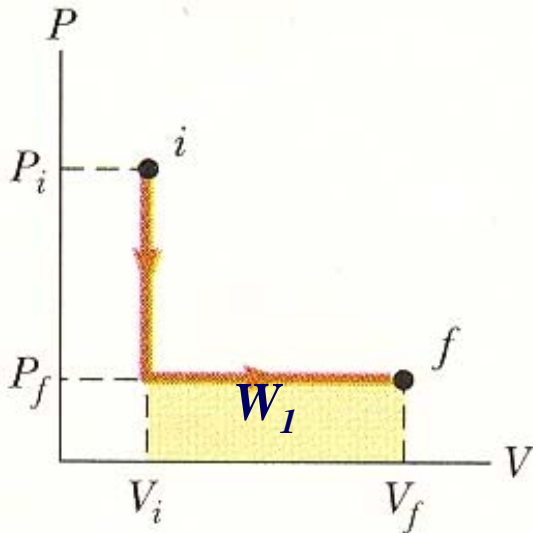
Equação de estado

R = Constante dos gases

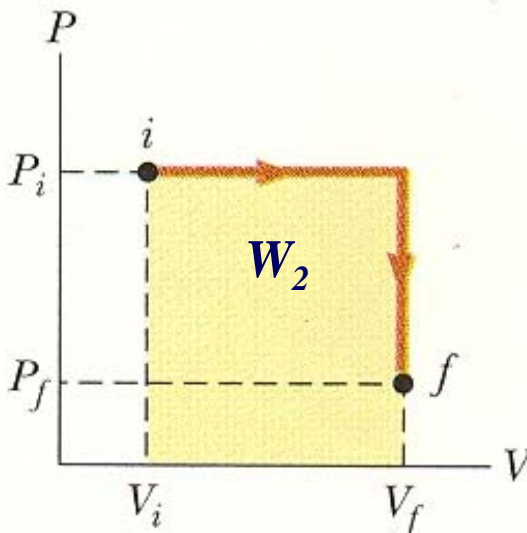
$$R = 8,31 \text{ J/mol.K ou } 0,0820 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

# Diagramas P x V Gases ideais

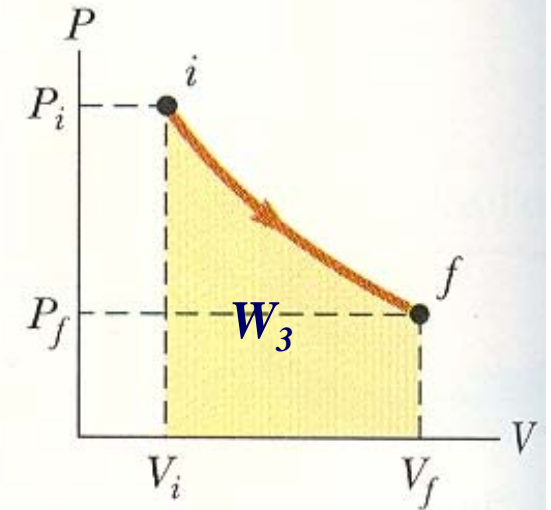
O trabalho realizado pelo gás depende da trajetória seguida entre os estados inicial e final



(a)



(b)



(c)

$$W_1 = P_f (V_f - V_i)$$

$$W_2 = P_i (V_f - V_i)$$

$$W_3 = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

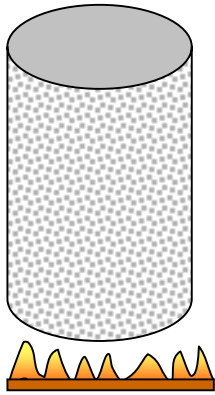
Para determinar o trabalho  $W_3$  é preciso conhecer a função  $P(V)$

$$W_1 < W_3 < W_2$$

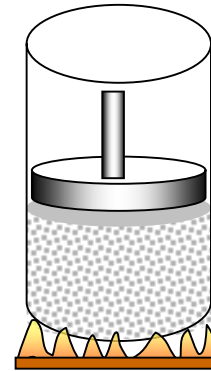


Quantidade de calor absorvida por um gás numa transformação termodinâmica.

A quantidade de calor  $Q$  é diretamente relacionada com a variação da energia interna do do gás/Temperatura.



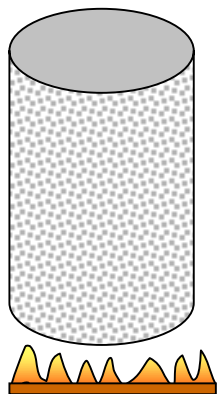
**Gás aquecido a volume constante.**



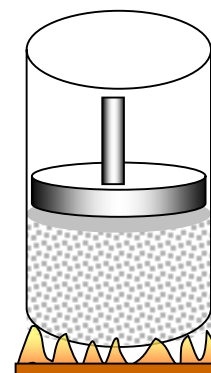
**Gás aquecido a pressão constante.**

O calor específico mede uma espécie de inércia do corpo à variação de temperatura.

**A mesma quantidade de calor  $Q$  fornece resultados diferentes - A Temperatura aumenta rapidamente quando o volume é mantido constante.**



**Gás aquecido a volume constante.**



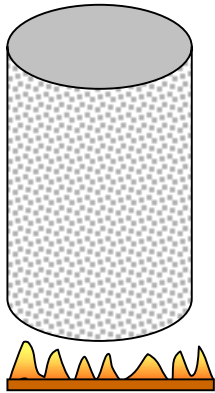
**Gás aquecido a pressão constante.**

O calor específico mede uma espécie de inércia do corpo à variação de temperatura.

**Para gases: calor específico a volume constante e calor específico a pressão constante.**

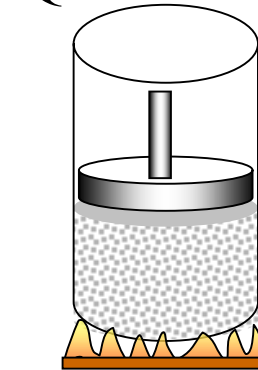
**Gás aquecido a volume constante.**

$$Q \approx \Delta T$$



**Gás aquecido a pressão constante.**

$$Q \approx \Delta T$$



O calor específico de um gás deve ser menor a volume constante que o calor específico deste gás a pressão constante.

*A volume constante a temperatura varia mais facilmente.*

**Gás aquecido a volume constante.**

$$Q \approx \Delta T$$

**Gás aquecido a pressão constante.**

$$Q \approx \Delta T$$

$$Q_V = n c_V \Delta T$$

$$Q_P = n c_P \Delta T$$

**$c_V$  = calor específico de um gás a volume constante.**

**$c_P$  = calor específico de um gás a pressão constante.**

*calor específico de um gás a volume constante < calor específico deste gás a pressão constante.*

# Calor específico molar $c_V$ e $c_P$

**Molar Heat Capacities (J/mol-K) of Various Gases at 25°C**

Gas	$c_P$	$c_V$	$c_V / R$	$c_P - c_V$	$c_P - c_V / R$
<i>Monatomic</i>					
He	20.79	12.52	1.51	8.27	0.99
Ne	20.79	12.68	1.52	8.11	0.98
Ar	20.79	12.45	1.50	8.34	1.00
Kr	20.79	12.45	1.50	8.34	1.00
Xe	20.79	12.52	1.51	8.27	0.99
<i>Diatomic</i>					
N <sub>2</sub>	29.12	20.80	2.50	8.32	1.00
H <sub>2</sub>	28.82	20.44	2.46	8.38	1.01
O <sub>2</sub>	29.37	20.98	2.52	8.39	1.01
CO	29.04	20.74	2.49	8.30	1.00
<i>Polyatomic</i>					
CO <sub>2</sub>	36.62	28.17	3.39	8.45	1.02
N <sub>2</sub> O	36.90	28.39	3.41	8.51	1.02
H <sub>2</sub> S	36.12	27.36	3.29	8.76	1.05

# Processo isovolumétrico

Transformação a volume constante

$$Q = n \times C_V \times (T_2 - T_1)$$



*Calor específico molar  
a volume constante*

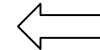
## 1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = 0$$

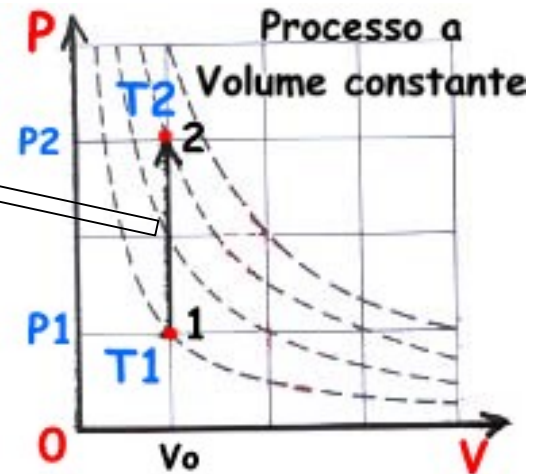


$$\Delta V = 0$$



Volume invariável  
Isovolumétrica

$$\Delta U = Q = n \times C_V \times (T_2 - T_1)$$

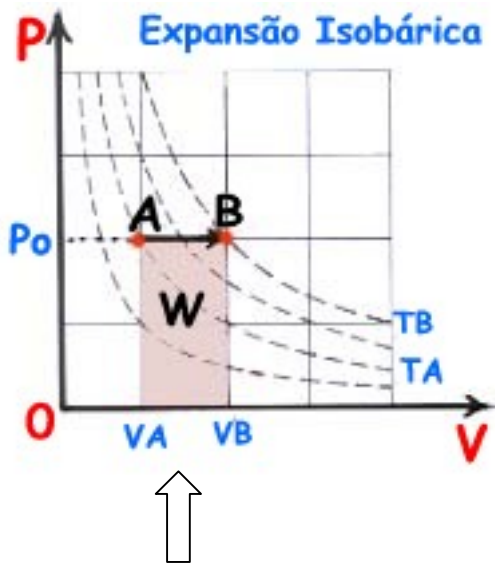


Transformação de 1 → 2





# Processo isobárico



$$W = P \times [V_B - V_A]$$

Transformação a pressão constante

$$Q = + n \times C_P \times (T_B - T_A)$$

↓  
*calor específico molar  
a pressão constante*

1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

# Processo isotérmico

Temperatura é constante  $T_i = T_f$       $\Delta U = 0$

Aplicando o primeiro princípio da termodinâmica

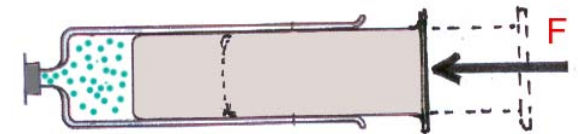
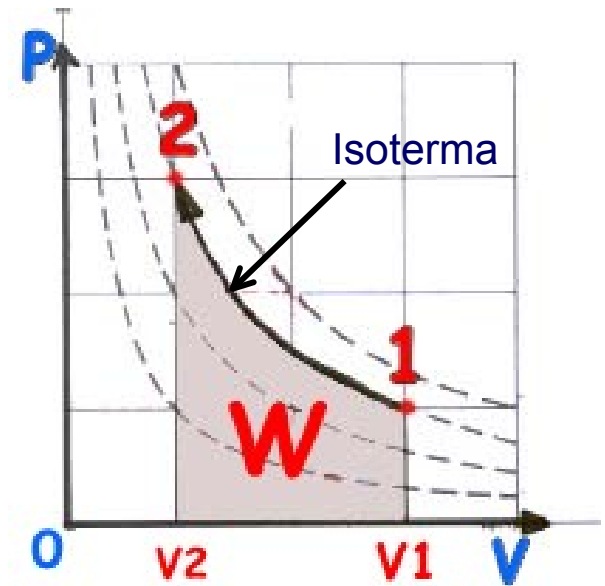
$$\Delta U = Q - W \Rightarrow 0 = Q - W \Rightarrow W = Q$$

A energia que entra no gás por meio do trabalho sai do gás por meio do calor, de modo que a energia interna permanece fixa

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

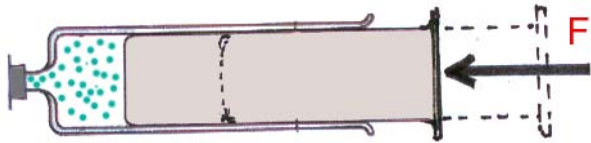
$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} =$$

$$nRT (\ln V_f - \ln V_i) \quad \text{ou} \quad W = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$



Êmbolo movimentado lentamente

# Processo adiabático

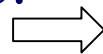


*Transformação sem troca de calor*

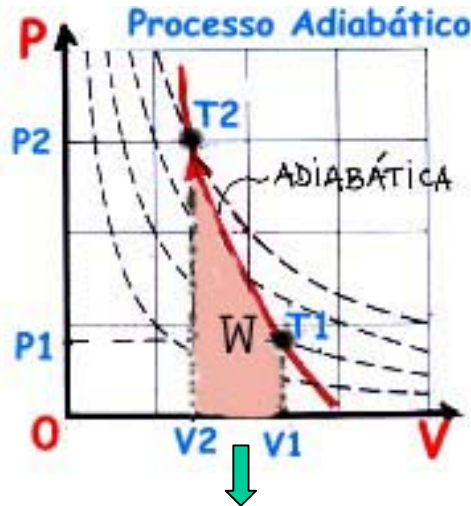
O processo ocorre tão rapidamente que o sistema não troca calor com o exterior.

Movimento rápido do êmbolo.

$$Q = 0$$



$$Q = 0$$



**W**

**Área sob o gráfico**

Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

$$Q = 0 \rightarrow \Delta U = -W$$

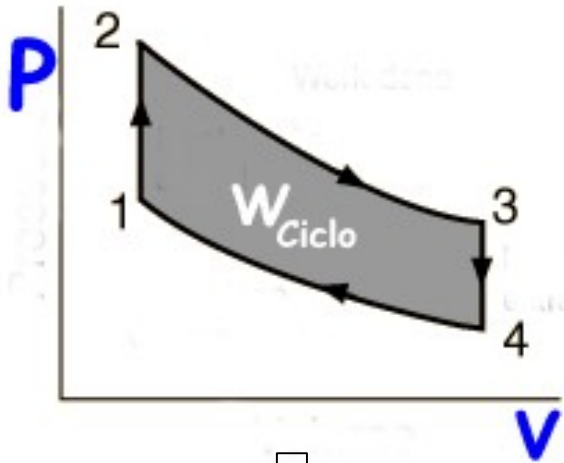
$$W = -\Delta U = -nC_v\Delta T$$

**Compressão adiabática**

**Trabalho transforma-se em calor**

# Processos cíclicos

Os processos cíclicos são muito importantes na descrição das máquinas térmicas.



1.-  $\Delta U_{\text{ciclo}} = \Sigma \Delta U = 0$  pois  $T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}}$

2.-  $Q_{\text{ciclo}} = \Sigma Q$

3.-  $W_{\text{ciclo}} = \Sigma W = \text{área } 12341$

1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}} - W_{\text{ciclo}}$$

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$W_{\text{ciclo}} > 0 \rightarrow Q_{\text{ciclo}} > 0$$

**O sentido do ciclo no diagrama P×V : horário.**

**O sistema recebe Q e entrega W**

## Alguns ilustres pesquisadores da termodinâmica



**Sadi Carnot**  
1796 - 1832



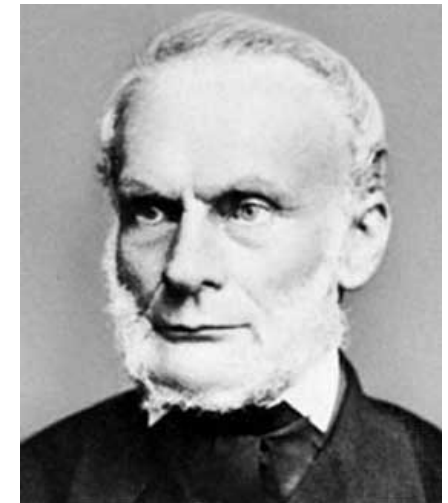
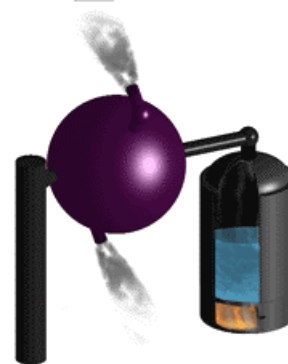
**Emile Clapeyron**  
1799 - 1864



**James Joule**  
1818 - 1889



**William Thomson**  
**Lord Kelvin** 1824 - 1907



**Rudolf Clausius**  
1822 - 1888