

Capítulo 1

Termodinâmica Básica

1.1 Primeira lei da termodinâmica

A energia pode ser transferida para um sistema a partir do ambiente como calor, Q , ou trabalho, W . A primeira lei da termodinâmica exige que a energia não possa ser criada nem destruída e que a energia transferida deva ser armazenada de alguma forma dentro do sistema. Sem analisar de que forma ela é armazenada, sabemos que a energia do sistema mudou de uma quantidade igual àquela que recebeu. Desta forma, definimos, portanto, um conceito especial, a energia interna, U , e na termodinâmica básica não há necessidade de discutir sua natureza física.

$$dU = dQ + dW \quad (1.1)$$

Estaremos principalmente preocupados com o trabalho realizado por uma pressão externa, P , comprimindo o sistema de uma quantidade $-dV$, conduzindo a

$$dU = dQ - PdV \quad (1.2)$$

Sob volume constante, V , a transferência de calor para o sistema será

$$dQ = dU \quad (1.3)$$

Sob pressão constante, P , a transferência de calor será

$$dQ = dU + PdV \pm VdP = d(U + PV) - VdP = dH \quad (1.4)$$

Introduzimos a notação H para $U + PV$ e essa quantidade é chamada de entalpia. A Eq. 1.4 explica por que ela é frequentemente chamada de conteúdo de calor, mas deve ser lembrado que não há uma maneira termodinâmica de distinguir calor de trabalho dentro do sistema. Na termodinâmica, calor e trabalho são apenas mecanismos diferentes de transferência de energia entre dois sistemas ou entre um sistema e a vizinhança. A entalpia é uma propriedade muito útil porque é mais comum operar sob P constante do que V constante. Usando a Eq. 1.4, pode-se determinar experimentalmente como H varia com T para várias substâncias e essas informações são frequentemente coletadas em tabelas para propriedades de várias substâncias.

Exercício 1.1.1. Avalie o calor de fusão de 1 mol de CFC-Ni puro a 1 bar. Dica 1) O ponto de fusão a 1 bar é 1728,25 K. 2) A integração da Eq. 1.4 produz $Q(\text{fusão}) = H(\text{liquido}) - H(\text{CFC})$ porque para um elemento puro as fases retêm suas propriedades durante todo o processo de fusão quando P e T são mantidos constantes.