



4300159 – Física do Calor

## **Primeira Lei da Termodinâmica – II**

# Primeira Lei da Termodinâmica

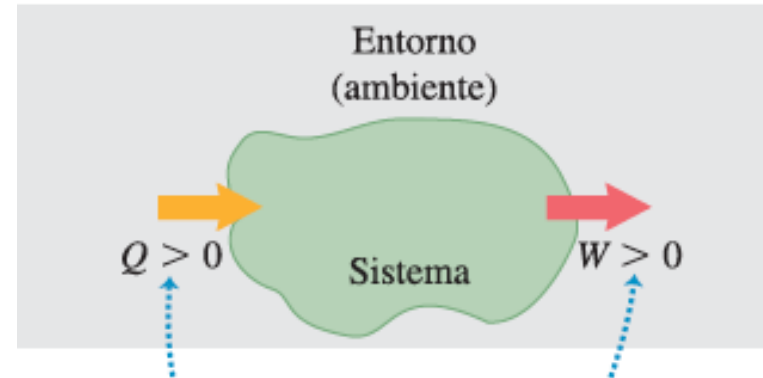
$$dU = dQ - dW$$

(Manifesta o Princípio de Conservação da Energia, válido para qualquer sistema.)

$$U(T) = Nc_V T = nC_V T$$

$$dU = Nc_V dT = nC_V dT$$

(A energia interna *do gás ideal* é função apenas da temperatura, e sempre pode ser escrita em termos do calor específico a volume constante.)



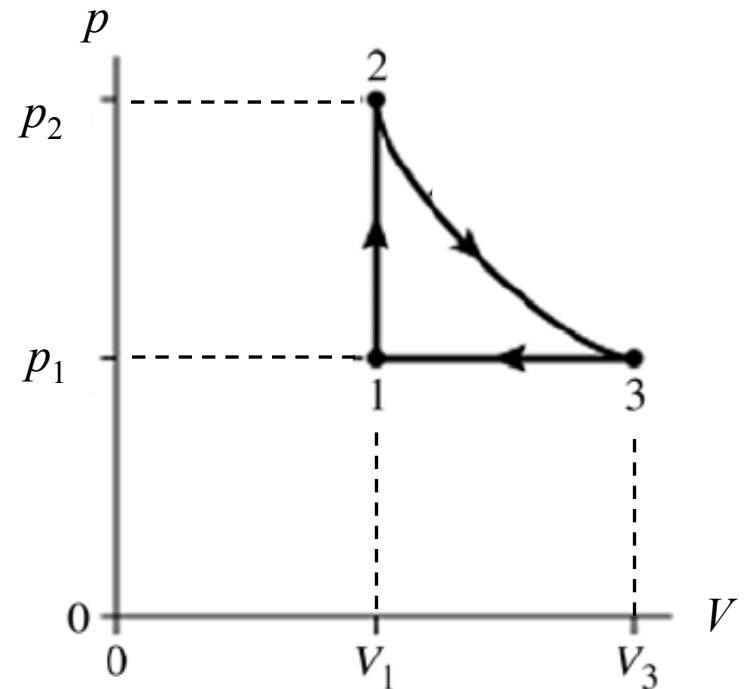
– Trabalho em processos (i) isobáricos, (ii) isocóricos e (iii) isotérmicos:

$$(i) \quad dW = p_i dV \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} p_i dV = p_i (V_f - V_i)$$

$$(ii) \quad dV = 0 \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$(iii) \quad dW = Nk_B T_i \frac{dV}{V} \Rightarrow W = Nk_B T_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = Nk_B T_i \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

– O trabalho entre dois estados de equilíbrio de um sistema (não necessariamente um gás ideal) depende do caminho termodinâmico entre esses estados:  $W_{23} \neq W_{213}$ .



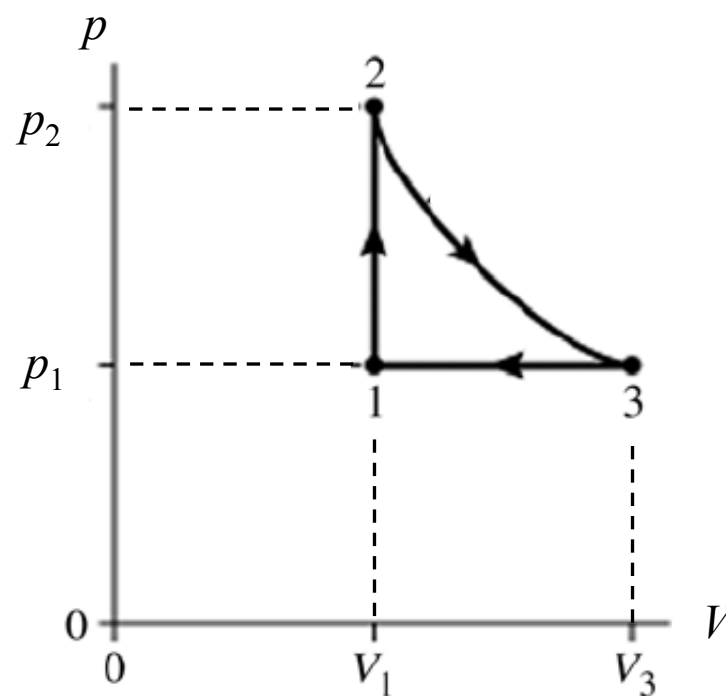
– **Questão:** Vamos retomar o ciclo termodinâmico de um gás ideal discutido anteriormente (processo  $2 \rightarrow 3$  isotérmico).

(i) Em qual(is) do(s) processo(s) a energia interna do gás ideal aumenta?

- (a) Apenas  $1 \rightarrow 2$ .      (d) Em todos,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$  e  $3 \rightarrow 1$ .  
(b) Apenas  $2 \rightarrow 3$ .      (e) Em nenhum.  
(c) Apenas  $3 \rightarrow 1$ .      (f) Não há informações suficientes para responder.

(ii) A variação e energia interna no ciclo  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  é tal que:

- (g)  $\Delta U > 0$ .  
(h)  $\Delta U = 0$ .  
(i)  $\Delta U < 0$ .



– Como discutido em aulas anteriores, a energia interna de uma quantidade fixa de gás ideal é função apenas da temperatura:

$$U(T) = N\langle\epsilon\rangle = Nc_V T = nC_V T$$

– Uma vez que  $(pV/T) = \text{constante}$  (equação de estado do gás ideal), é fácil notar que  $\Delta T_{12} > 0$ ,  $\Delta T_{23} = 0$ , e  $\Delta T_{31} < 0$ , de forma que  $\Delta U > 0$  apenas no processo  $1 \rightarrow 2$ .

– Pelo mesmo argumento, a variação de energia interna no ciclo é nula:

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} \\ &= [U(T_2) - U(T_1)] + [U(T_3) - U(T_2)] + [U(T_1) - U(T_3)] \\ &= 0\end{aligned}$$

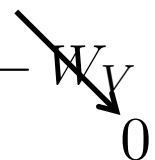
**Questão)** Dois recipientes contêm a mesma quantidade de gás (ideal) nas mesmas condições ( $P_i$ ,  $V_i$ ,  $T_i$ ). Em um dos recipientes, a temperatura do gás é elevada mantendo-se o volume constante. No outro recipiente, a temperatura é elevada mantendo-se a pressão constante. Sendo as temperaturas finais iguais nos dois casos, é correto afirmar que:

- a) A variação de energia interna do gás é igual nos dois casos.
- b) A variação de energia interna do gás é, em princípio, diferente nos dois casos, pois depende do calor transferido em cada processo.
- c) O calor transferido nos dois processos é o mesmo.
- d) O calor transferido é maior quando o volume é mantido constante.
- e) O calor transferido é maior quando a pressão é mantida constante.

Uma vez que a energia interna de uma quantidade fixa de *gás ideal* depende apenas da temperatura, sua variação depende *apenas* da variação de temperatura, que é a mesma nos dois casos. Portanto, o item (a) está correto e o item (b) está incorreto.

A discussão sobre o calor é um pouco mais complexa. No que segue, o índice “*V*” indica volume constante e “*P*” pressão constante.

Sendo o volume constante:

$$\Delta U_V = Q_V - \cancel{W_V} \Rightarrow \Delta U_V = Q_V$$


Sendo a pressão constante:

$$\Delta U_P = Q_P - W_P \Rightarrow Q_P = \Delta U_P + W_P$$

Lembrando que a variação de energia interna é a mesma nos dois processos,  $\Delta U_V = \Delta U_T$ , e que  $Q_V = \Delta U_V$ , teremos:

$$Q_P = Q_V + W_P$$

No processo a pressão constante, o aumento de temperatura implica aumento de volume,  $V_f = (T_f/T_i) V_i$ . Sendo o trabalho  $W_P$  positivo (expansão):

$$Q_P > Q_V$$



# Calor Específico a Pressão Constante

- O resultado anterior tem uma interpretação simples: não havendo trabalho (processo isocórico), o calor  $Q_V$  absorvido pelo gás eleva sua energia interna. Caso haja trabalho  $W_p > 0$  (expansão isobárica), que tende a diminuir a energia interna, é necessário transferir mais calor para promover o mesmo aumento de energia interna (mesmo aumento de temperatura).
- Poderemos definir o calor específico a pressão constante da seguinte forma: supondo que o calor  $dQ$  foi transferido ao gás com pressão constante:

$$dV = nRdT/p,$$

pela equação de estado

$$\underbrace{dU}_{\substack{dU = nC_V dT, \text{ válido em} \\ \text{qualquer processo}}} = dQ - dW = dQ - \overbrace{pdV}$$

$dU = nC_V dT$ , válido em  
qualquer processo

# Calor Específico a Pressão Constante

$$nC_V dT = dQ - nRdT \Rightarrow dQ = nC_V dT + nRdT$$

$$\underbrace{\frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}} = C_V + R \equiv C_P$$

calor transferido a  
pressão constante

– Portanto, o calor específico a pressão constante será:

$$C_P = C_V + R \quad (\text{por mol})$$

$$c_P = c_V + k_B \quad (\text{por molécula})$$