

Primeira Lei da Termodinâmica

*[a energia interna de um sistema isolado é constante]
a energia não é criada nem destruída mas convertida*

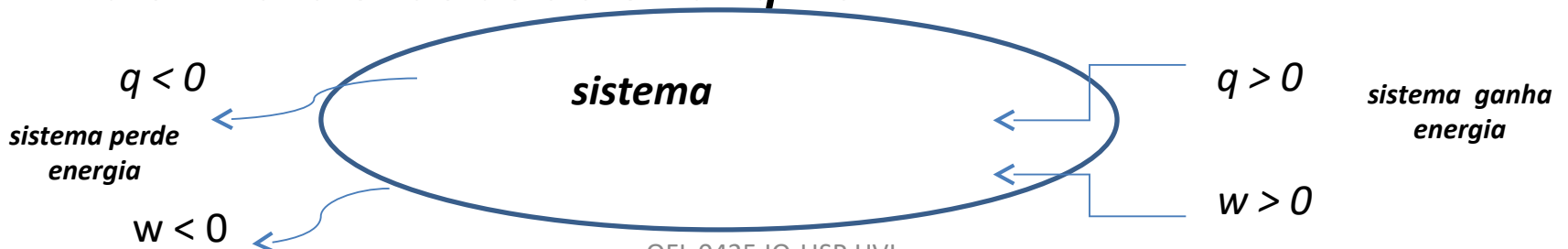
*U energia interna (toda a soma da $E_{cin} + E_{pot}$ do sistema)
função de estado (propriedade extensiva)*

- **Variação de energia interna:** $\Delta U = U_f - U_i$ **Unidade: Joule (J)**

sistema isolado $\Delta U = 0$ ($q = w = 0$), Energia interna é cte

sistema fechado $\Delta U = q + w$, então:

- **Trabalho** efetuado sobre o sistema : $w > 0$
- **Calor** transferido ao sistema: $q > 0$



Convenção

Varição de energia interna (*não depende do caminho, só do início e final*)

$$\Delta U = q + w \longrightarrow \text{trabalho efetuado sobre o sistema}$$

calor transferido ao sistema

Sistema isolado $\Delta U = 0$ ($q = w = 0$)

Sistema fechado $w > 0$ e $q > 0$ se o sistema ganha energia pelo trabalho ou calor, $\Delta U > 0$ (aumenta a energia interna, (+))

($q+$) sistema ganha calor e ($w+$) trabalho realizado sobre o sistema

$w < 0$ e $q < 0$ se o sistema perde energia pelo trabalho ou calor, $\Delta U < 0$ (-)

($q-$) sistema perde calor ($w-$) trabalho realizado pelo sistema nas vizinhanças

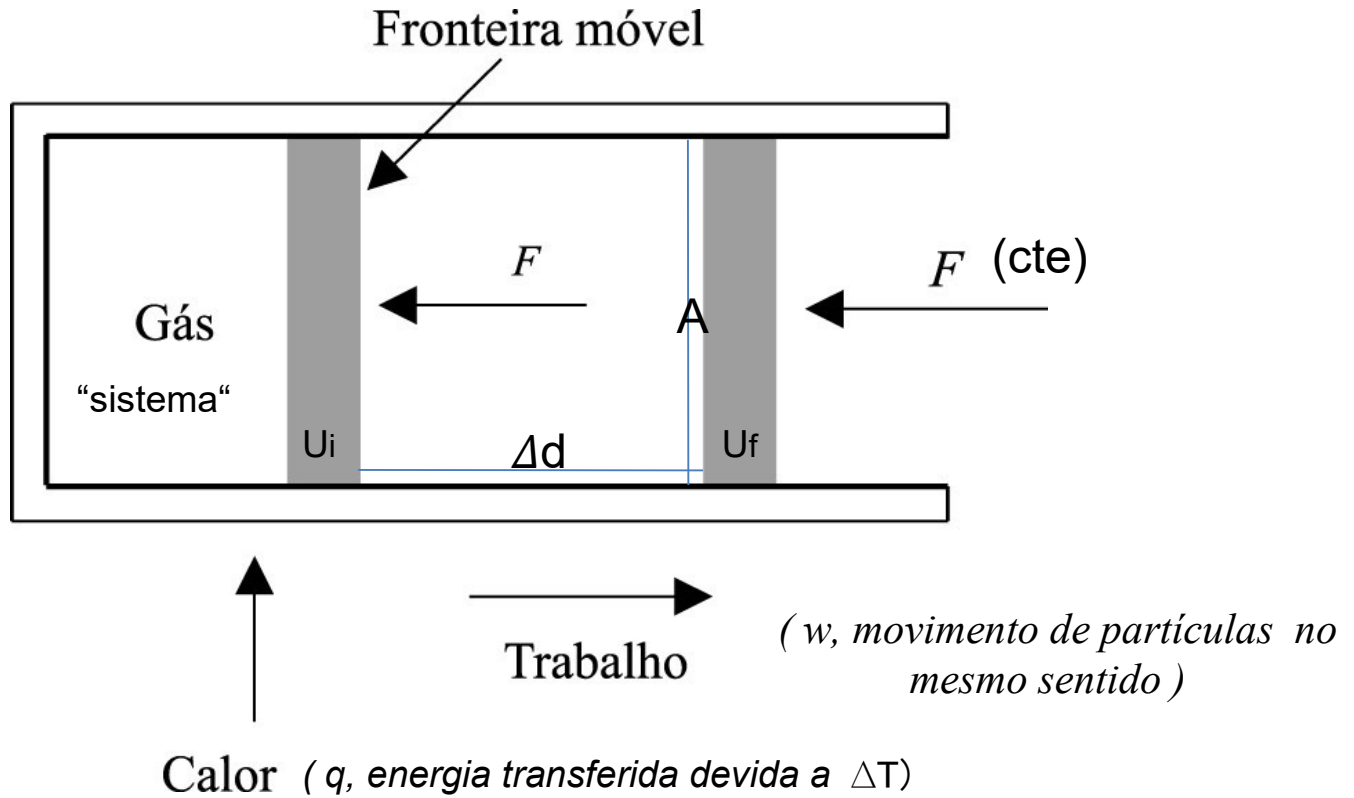
Trabalho de expansão irreversível realizado pelo sistema, contra Pcte:

$$w = - P_{\text{ex}} \Delta V \quad \text{pressão constante}$$

entretanto,

$$dw = - P_{\text{ex}} dV \quad \text{variação infinitesimal de trabalho}$$

Exemplo de sistema fechado, expansão de um gás



Qual é a ΔU ?; o estado final é alcançado pelo q , pelo w expansão ou pela combinação de ambos ?

Se U_f foi alcançado : só com $T_1 = 298 \text{ K}$ e $T_2 = 400 \text{ K}$;
 ou só com w de expansão;
 ou combinação de ambos não dá prá distinguir !

Tipos de w de expansão de um gás:

⇒ a) Para uma força constante atuando a uma distância d :

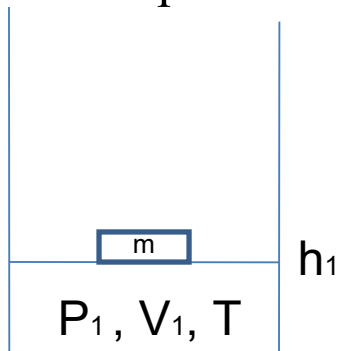
$\Delta V = A \Delta d$ $mg = F = P \cdot A$ $w = - F \Delta d = - P A \Delta d = - P \Delta V$, (depende de P)
 (sinal negativo, w realizado pelo sistema somente a P cte)

denominada de $P_{ex} = F/A$

ou w realizado sobre o gás

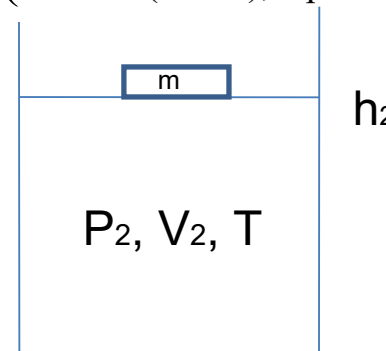
$w = P \Delta V = P(\pi r^2 d)$

⇒ b) Para expansão isotérmica de um gás ($P_{atm} = 0$ (vácuo); e para um peso de massa m)



estado inicial

Para $m = n.º$ infinito de massas que são removidas P_{ex} não é mais a mesma no processo total. Como será o w ?



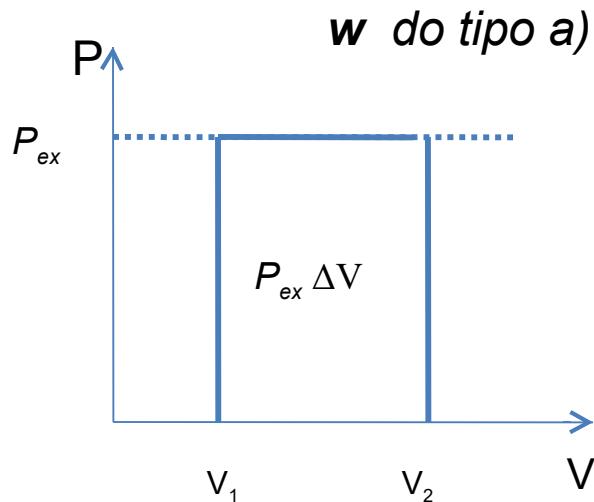
estado final

No vácuo qual o w ?
 $w = - P_{ex} \Delta V$
 vácuo $P_{ex} = 0$ (sem m);

mas com massa m , P_{ex} oposta = mg/A (cte) e na expansão $P_{in} > P_{ex}$, o pistão para qdo $P_{in} = P_{ex}$

arranjo mais comum, massa sobre o pistão

o gás pode realizar uma quantidade maior de w para o mesmo aumento de volume? Veja adiante...



$$w = -P_{ex}\Delta V = -P_{ex}(V_2 - V_1)$$

$\Delta V > 0$, ΔU diminui com o trabalho do gás sobre a vizinhança.

Trabalho de expansão irreversível!

pressão externa = P_{ex}

Outro modo de calcular w

w do tipo b)

- n.o infinito de pesos idênticos, P_{total} sobre o pistão :

1) a remoção de um peso diminui P_{ex} de modo infinitesimal e $P_{int} > P_{ex}$

2) lentamente o gás se expande, até $P_{int} = P_{ex}$ [equilíbrio mecânico]

3) tirando em diversas etapas de modo a ter a variação infinitesimal de P_{ex} até
 $P_{total} = P_{int} = P_{ex}$

A quantidade infinitesimal de trabalho pelo aumento infinitesimal de volume:

$$w_{total} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ex} dV$$

P_{ex} muda e P_{in} infinitesimalmente maior que P_{ex} , a atingindo sempre um novo equilíbrio, $dP = P_{int} - P_{ex}$

$$dP = P_{int} - P_{ex}$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} (P_{int} - dP) dV \quad dPdV \cong 0$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{int} dV \quad P_{int} = nRT/V \text{ se gás ideal}$$

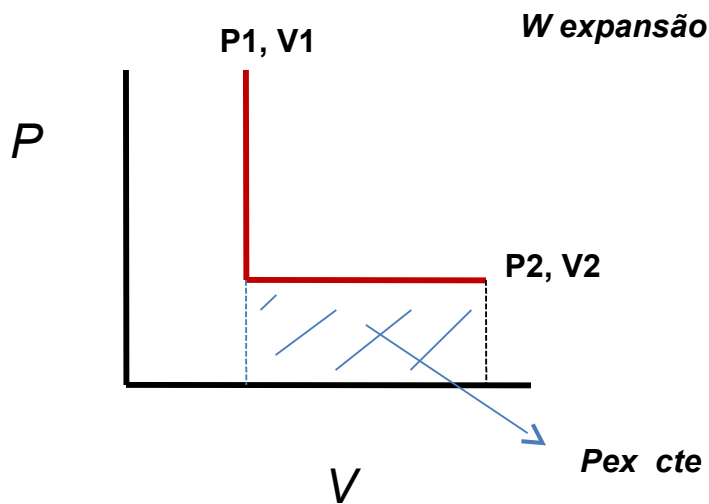
$$w = - \int_{V_1}^{V_2} (nRT/V) dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$$


 máxima quantidade de w de expansão

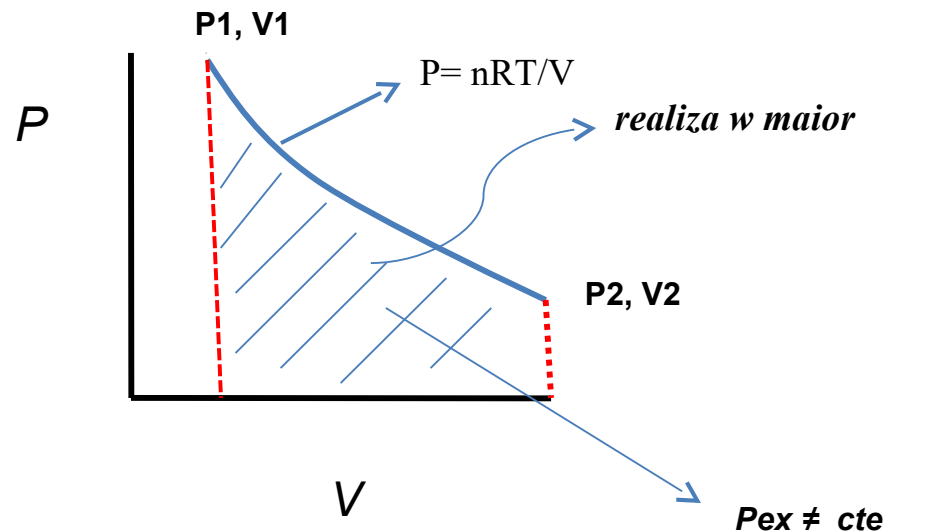
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (n \text{ e } T \text{ ctes})$$

P_{ex}* ajustado infinitesimalmente menor que a *P_{int}*: *processo reversível é aquele em que o sistema está infinitesimalmente no equilíbrio: quer dizer que se aumentamos a *P_{ex}* de uma quantidade infinitesimal, de *dP*, podemos parar a expansão. Uma elevação posterior de *P_{ex}* de *dP* resultaria numa compressão. Fórmula geral para calcular *w* se souber como *P_{ex}* depende de *V* em uma expansão:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ex} dV \quad \text{pressão externa} \sim P_{ex}$$



processo irreversível (espontâneo, real)



processo reversível (imaginário; equilíbrio; muda o sentido) mostra a máxima eficiência

- w :**
- é um modo de transferência de energia
 - a expansão ocorre com $a \neq P$
 - qdo $P_{ex} = P_{int}$ w não é mais verificado
 - depende do caminho, de acordo com os diagramas

P, T e V \longrightarrow *funções de estado (depende dos estados inicial e final)*

Para variação infinitesimal da variação da energia interna:

$$dU = đq + đw$$

*diferencial exata;
a integral não
depende do
caminho*

diferenciais inexatas; dependentes do caminho

$$\Delta U = q + w$$

- a energia das moléculas não varia quando T é cte
- não existe atração nem repulsão no gás ideal
- $\Delta U = 0$, na expansão isotérmica $q = -w$

- processos à V cte (isocórica): $\Delta U = q_v + w$

$w = -P_{\text{ex}}\Delta V$ para uma (1) etapa somente	} $\Delta V = 0 \therefore w = 0$ e $\Delta U = q_v$ ←
$w = -\sum P_i \Delta V_i$ para várias etapas	
$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$ ou $-nRT \ln(P_i/P_f)$ infinitas etapas, reversível	

- processos à P cte (isobárica)

$H = U + PV$ definindo a **entalpia (como função de estado, U , P e V tb)**

$$H_f - H_i = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i \quad P_i = P_f = P_{\text{ex}} \text{ (processo a } P \text{ cte e fatorando)}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P + \Delta P\Delta V = \Delta H = \Delta U + P_{\text{ex}}\Delta V \text{ pois } P \text{ cte}$$

$$\Delta H = q + w + P_{\text{ex}}\Delta V = q - P_{\text{ex}}\Delta V + P_{\text{ex}}\Delta V = q$$

$\Delta H = +q_p$ à P cte (q_p : calor absorvido quando a reação é realizada à P cte)



Sólidos e Líquidos:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \therefore \Delta V = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \Delta U \quad (\sim 1 \text{ atm})$$

Gases:

$$PV = nRT \quad \longrightarrow \quad \Delta(PV) = \Delta(nRT) \quad \longrightarrow \quad \Delta V = \frac{\Delta nRT}{P} \quad (\text{à } P, T \text{ cte}) \quad \therefore \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{gás ideal: } P \propto 1/V, T, n \text{ e } PV \text{ cte.} \therefore \Delta H = 0, \text{ não depende} \\ \text{gás real} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{de } P \\ \qquad \Delta H \text{ depende de } P \end{array} \right.$$

$$\text{Pressão: } P^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} \quad \left\{ \begin{array}{l} 750 \text{ mmHg} \\ \text{estado padrão } T = 25^\circ \text{ C} \\ \text{(convencionada substância pura)} \end{array} \right.$$