



**PQI 3222**

**Química Ambiental e Fundamentos  
de Termodinâmica**

Prof. Dr. Pedro de Alcantara Pessoa Filho  
Prof. Dra. Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar



USP

# 1ª Lei da Termodinâmica

# CALOR

Forma de transferência de energia que resulta quando sistemas com diferentes temperaturas são conectados.

- O mecanismo físico é a transferência de energia térmica molecular (cinética, rotacional, etc.) à medida que as moléculas colidem ou se aproximam uma das outras.
  - Por convenção:

Calor flui do sistema para as vizinhanças: Negativo (-)

(calor é liberado pelo sistema)

Calor flui das vizinhanças para o sistema: Positivo (+)

(calor é adicionado ao sistema)

# CALOR

- **Unidade de calor: CALORIA** - quantidade de calor que quando transferida a 1g de água aumenta sua temperatura em 1°C.

- **No SI: Joule (J) = 1N.m** → **1 cal = 4,1868 J**

$$Q = mc\Delta T$$

- **O calor transferido de/para um sistema, para/desde outro sistema (ou meio), medido ao longo do tempo, chama-se taxa de calor (Q), tendo por unidade: J/s = Watt ( W )**

$$\dot{Q} \equiv \frac{\delta Q}{dt}$$

# CONCEITOS BÁSICOS – Calores específicos

- O fluxo térmico é comumente analisado pelos efeitos que tem sobre as substâncias que recebem a energia.
  - ✓ Para elevar de 1 grau a temperatura de uma dada massa de qualquer material, é necessária uma certa quantidade de calor.
  - ✓ Esta quantidade de calor é a **capacidade calorífica** da substância
  - ✓ É comumente baseado em 1 mol ou em uma unidade de massa da substância

✓ **Calores específicos** – relações entre a quantidade de calor trocada e a variação de temperatura sofrida pelo sistema.

$$\left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$C_V$  - Capacidade calorífica a volume constante

$$\left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = C_P \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$C_P$  - Capacidade calorífica a pressão constante

# CONCEITOS BÁSICOS – ENERGIA INTERNA (U)

- Energia que se refere às moléculas da substância;
- Energia existente na matéria devido ao movimento e/ou forças moleculares.
- Esta forma de energia pode ser decomposta em duas partes:
  - ✓ **Energia cinética interna:** devido à velocidade das moléculas
  - ✓ **Energia potencial interna:** devido às forças de atração entre as moléculas.

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_P = mgh$$

- Adição de Q ou W pode aumentar sua energia interna;
- Não são conhecidos valores absolutos;
- Só utilizam-se variações da energia interna.

# CONCEITOS BÁSICOS – ENTALPIA (H)

- A entalpia mede a totalidade de energia *do sistema* - incluindo-se também a energia atrelada ao sistema em virtude das relações que este estabelece com a sua vizinhança.

- Entalpia específica é uma grandeza cuja variação depende apenas do estado inicial e final do sistema

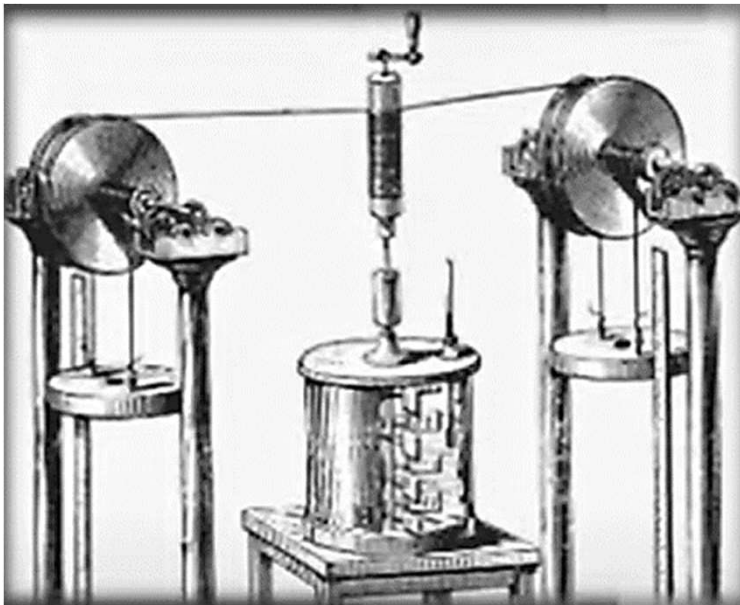
(= função de estado)

$$H = U + (P \cdot V)$$

# 1ª. Lei da Termodinâmica

## Experimento de Joule - 1840

Provou que energia mecânica pode ser convertida em calor

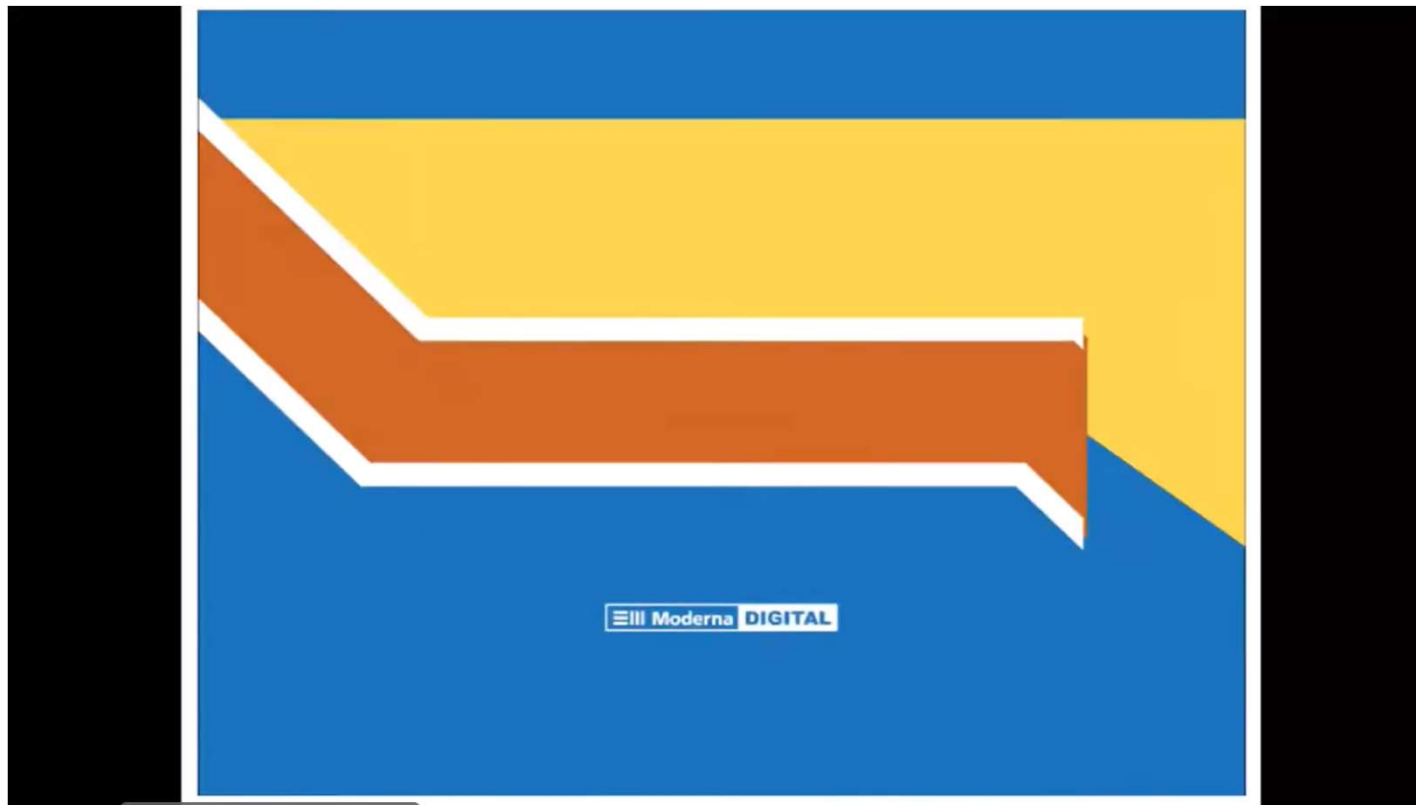




# 1ª. Lei da Termodinâmica

## Experimento de Joule - 1840

Provou que energia mecânica pode ser convertida em calor



# 1a. Lei da Termodinâmica

- **EXPERIMENTO DE JOULE (James P. Joule; 1840; Manchester, England)**

1. Quantidades conhecidas de  $H_2O$  em uma vaso isolado e agitado.
2. Medidas do trabalho realizado pelo agitador e variação de  $T$  do fluido.
3. Necessita-se uma quantidade fixa de  $W$  por unidade de massa para aumentar  $T$  causada pela agitação.
4.  $T$  pode ser restaurada removendo calor.
5. Relação quantitativa entre  $W$  e  $Q$ .



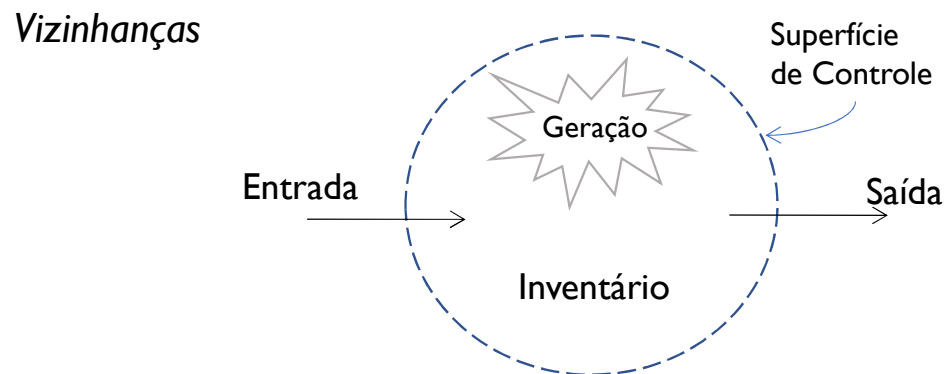
**Energia é adicionada a água como trabalho, mas é extraída da água como calor.**

- Entre o tempo em que é energia é adicionada como trabalho e é retirada como calor, ela é contida no fluido na forma de energia interna

# 1a. Lei da Termodinâmica

***Embora energia assuma muitas formas, a quantidade total de energia é constante, e quando energia desaparece em uma forma aparece simultaneamente em outras formas.***

- Para aplicação da 1a. Lei a processos, a esfera de influência do processo é dividida em duas partes: **Sistema** e **Vizinhança**



# 1ª. Lei da Termodinâmica – Sistemas fechados

- As equações da 1ª. Lei são enunciados da lei de conservação de energia:

**A variação líquida de energia do sistema é sempre igual à transferência líquida de energia através da fronteira do sistema na forma de calor e trabalho**

$$\Delta U = \sum_i Q_i + \sum_i W_i$$

- As equações da 1ª. Lei tratam somente com variações de energias interna, cinética, e energia potencial. Não há informações sobre os valores absolutos dessas quantidades por meio das equações. Para atribuir valores à U, Ec e Ep, será necessário admitir estados de referência e atribuir valores às quantidades nesses estados.

# 1a. Lei da Termodinâmica – Sistemas fechados

Para sistemas fechados:

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = - \int_1^2 p dV$$



Qual é o trabalho a V constante?

# 1ª. Lei da Termodinâmica – Sistemas fechados

## Troca de calor a Volume constante

$$\Delta U = Q + \text{X}$$

$$\Delta U = Q$$

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = C_v$$



Capacidade calorífica a V constante.

$$W = - \int_1^2 p dV$$



Qual é o trabalho a V constante?

# 1ª. Lei da Termodinâmica – Sistemas fechados

## Troca de calor a Pressão constante

$$Q = \Delta U + W$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta (U + PV) = \Delta H$$

$$= \left. \frac{\Delta H}{\Delta T} \right|_{P \text{ constante}} = C_p$$

$$\left. \frac{\Delta U}{\Delta T} \right|_{V \text{ constante}} = C_v$$

Para gases ideais,  $U$  e  $C_V$  dependem somente da temperatura

Para gases ideais,  $H$  e  $C_P$  dependem somente da temperatura

$$H = U + RT \quad e \quad C_P = C_V + R$$

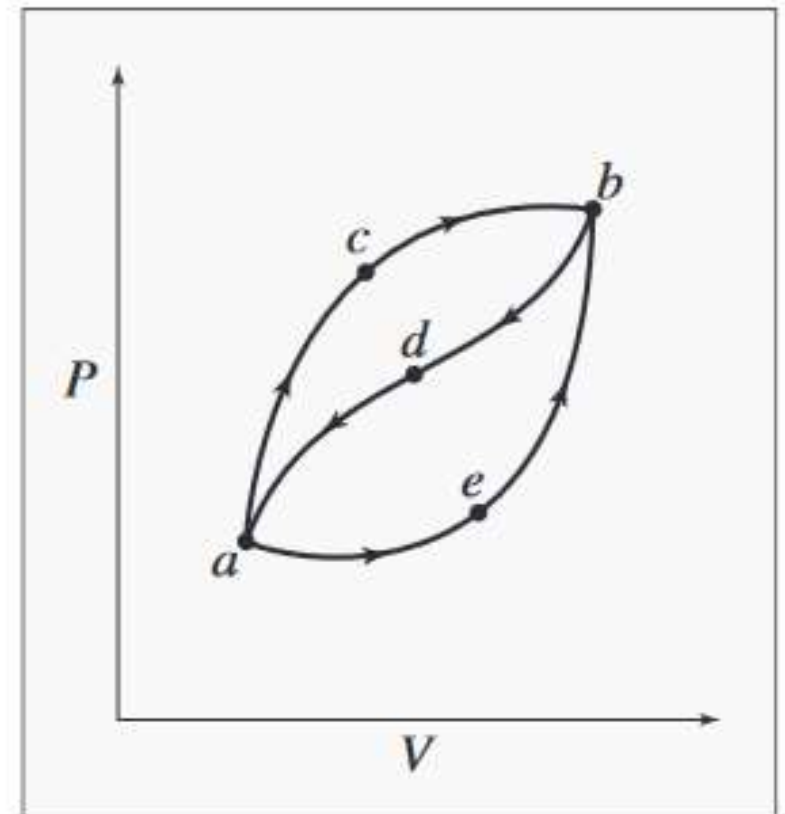
# Sua vez

1) Quando um sistema é levado do estado  $a$  para o estado  $b$  na figura seguinte ao longo do caminho  $acb$ ,  $100 \text{ kJ}$  de calor fluem para o sistema e o sistema realiza  $40 \text{ kJ}$  de trabalho.

(a) Qual a variação de energia interna do sistema nessa transformação?

(b) Quanto calor flui para o sistema ao longo da trajetória  $aeb$  se o trabalho realizado pelo sistema nesse caminho é  $20 \text{ kJ}$ ?

(c) O mesmo sistema retorna de  $b$  para  $a$  ao longo do caminho  $bda$ . Se o trabalho realizado no sistema é  $30 \text{ kJ}$ , o sistema absorve ou libera calor? Quanto?





# Sua vez

(a) Qual a variação de energia interna do sistema nessa transformação?

$$\Delta U_{ab}^t = Q_{acb} + W_{acb} = 100 - 40 = \mathbf{60 \text{ kJ}}$$

(b) Quanto calor flui para o sistema ao longo da trajetória aeb se o trabalho realizado pelo sistema nesse caminho é 20 kJ?

$$\Delta U_{ab}^t = Q_{aeb} + W_{aeb}$$

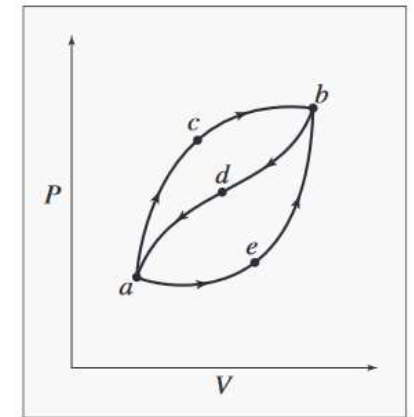
$$60 = Q_{aeb} - 20$$

$$= Q_{aeb} = 60 + 20 = \mathbf{80 \text{ kJ}}$$

(c) O mesmo sistema retorna de b para a ao longo do caminho bda. Se o trabalho realizado no sistema é 30 kJ, o sistema absorve ou libera calor? Quanto?

$$\Delta U_{ba}^t = -\Delta U_{ab}^t = -60 = Q_{bda} + W_{bd} = Q_{bda} + 30$$

$$Q_{bda} = -60 - 30 = \mathbf{-90 \text{ kJ}}.$$



**Portanto, calor é transferido do sistema para a vizinhança.**

# Sua vez

Calcule  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para 1 kg de água quando ela é vaporizada em temperatura constante de  $100^\circ\text{C}$  e em pressão constante de 101,33 kPa. Nessa mudança, o calor total cedido à água é de 2256,9 kJ.

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 2256,9 - 101,3 \cdot (1,672 - 0,001)$$

$$\Delta U = 2087,6 \text{ kJ.}$$

$$\Delta H = U + (PV)$$

$$\Delta H = 2087,6 + 101,3(1,673 - 0,001)$$

$$\Delta H = 2256,97 \text{ kJ.}$$

# Tabela de propriedades termodinâmicas

**Também é possível para U, H e S específicas**

$$v = (1 - x) v_1 + x v_2$$

$$u = (1 - x) u_1 + x u_2$$

$$h = (1 - x) h_1 + x h_2$$

$$s = (1 - x) s_1 + x s_2$$

A partir da tabela de propriedades termodinâmicas, com o valor do título.