Primeira Lei da Termodinâmica

Prof. Marco Simões

Calor e Trabalho

- A termodinâmica estuda a relação entre calor e trabalho
- Conforme determinado por Joule
- 1 cal=4,18 J
- esse é o equivalente mecânico do calor.
- A energia mecânica e a térmica são equivalentes

Máquina de Heron, séc. I dC.

Exemplo

- Qual a elevação da temperatura de uma massa de água de 10 kg que cai de uma altura de 850 m?

A energia a ser transformada é a potencial:

$$E = m \cdot g \cdot h$$
$$E = 10 \cdot 9{,}81 \cdot 850$$
$$E = 8{,}34 \times 10^4 \ J$$

O correspondente em calor será:

$$E = Q$$
$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$
$$8{,}34 \times 10^4 = 10 \cdot 4190 \cdot \Delta T$$
$$\Delta T = \frac{8{,}34 \times 10^4}{10 \cdot 4190} \Rightarrow \Delta T = 2{,}0 ^\circ C$$

Exemplo

- Para transformar um sundae com calda quente de 900 calorias alimentares em energia, você pretende subir correndo vários lances de escada. Sabendo que 1 caloria alimentar é igual a 1 kcal, qual a altura que você deve subir para 'queimar essas calorias' e manter seus 60kg?

Resolução

O sundae fornecerá 900 kcal de energia.

$900000\ cal = 9{,}0 \times 10^5 cal$

Transformando em Joules, teremos:

$Q = 9{,}0 \times 10^5 \cdot 4{,}19$

$Q = 3{,}77 \times 10^6\ J$

Essa energia será transformada em energia potencial

$Q = E_p$

$E_p = m \cdot g \cdot h$

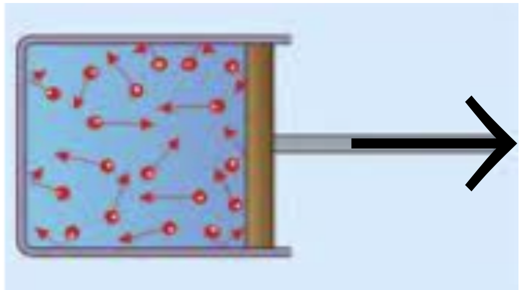
$3{,}77 \times 10^6 = 60 \cdot 9{,}81 \cdot h$

$$h = \frac{3{,}77 \times 10^6}{60 \cdot 9{,}81}$$

$h = 6410\ m$

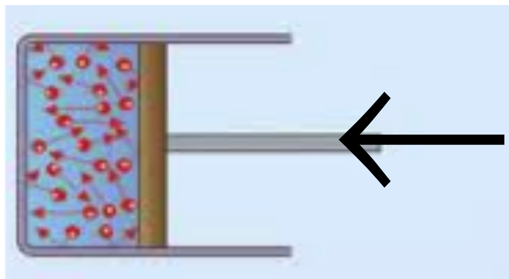
Trabalho realizado por um gás

- Quanto um gás se **expande** ele realiza trabalho sobre o meio
  - O trabalho é **positivo**



$$W > 0$$

- Quanto um gás é **comprimido**, o meio realiza um trabalho sobre ele
  - O trabalho é **negativo**



$$W < 0$$

- Quanto **não há variação de volume**, não há trabalho
  - O trabalho é igual a **zero**

Energia interna de um gás ideal

- A matéria é constituída de moléculas e estas são partículas que possuem energia cinética e energia potencial
- A **energia interna** é simplesmente é a soma das energias cinética e potencial de todas suas partículas, e é dada por:

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T$$

Primeira Lei da Termodinâmica

- Quando fornecemos calor Q a um gás e ele não realiza nenhum trabalho (i.e. seu volume não varia) durante o processo, a energia interna aumenta de um valor igual a Q;

$$\Delta U = Q$$

- Quando um gás se expande (isto é, realiza trabalho, W) e nenhum calor é fornecido ao sistema neste processo, sua energia interna diminui, ou seja, quando *W* é positivo *ΔU* é negativo, e vice-versa.

$$\Delta U = -W$$

Primeira Lei da Termodinâmica

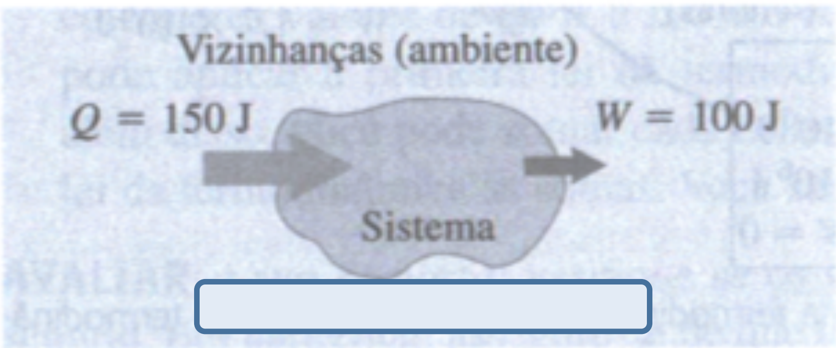
- Quando os dois eventos acontecem simultaneamente, isto é, o gás recebe calor e se expande, a variação da sua energia interna será:

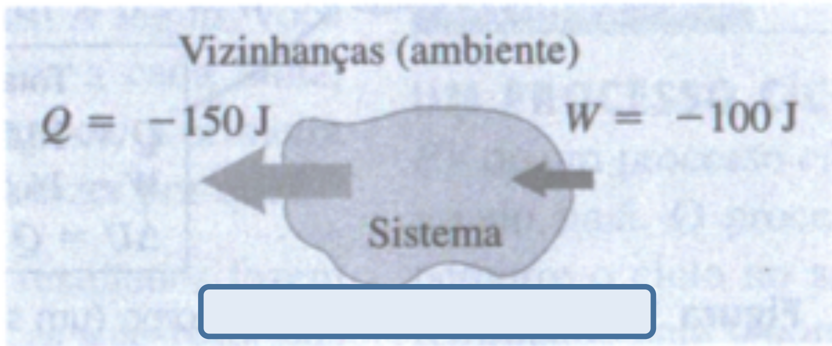
$$\Delta U = Q - W$$

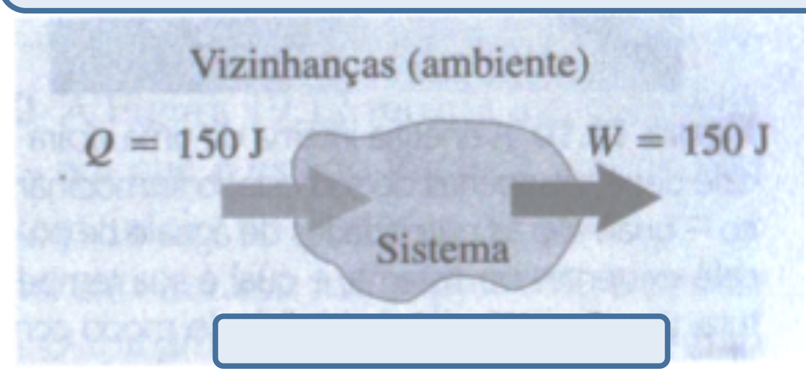
- Essa relação é a Primeira Lei da Termodinâmica:
  - A variação da energia interna de um gás ideal é dada pela diferença entre a quantidade de calor trocada com o meio e o trabalho realizado no processo

Exemplos

- Determine a variação da energia interna nos seguintes casos

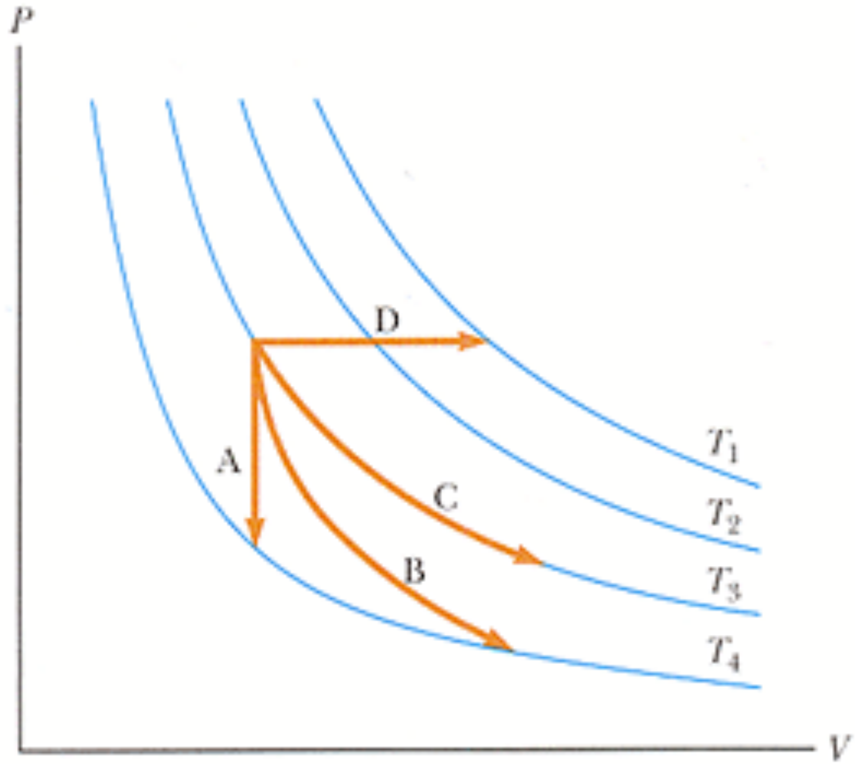






Tipos de transformação

- Há 4 processos nos quais os gases podem trocar calor e/ou trabalho com o meio.



A - Isocórica

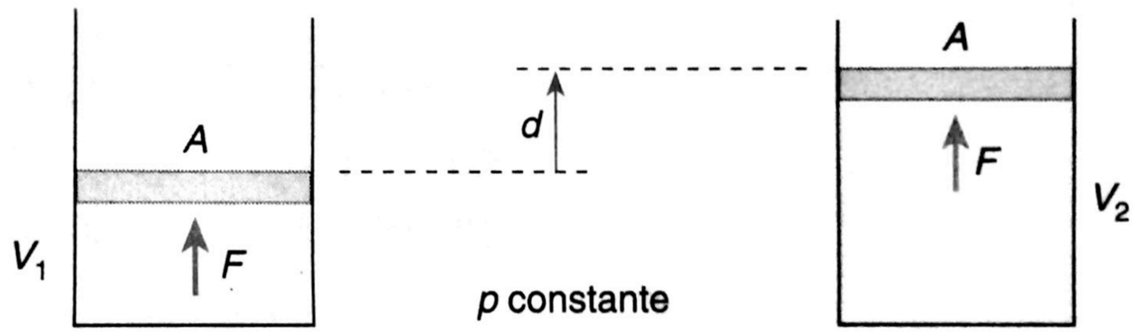
D - Isobárica

C - Isotérmica

B - Adiabática

Transformação isobárica

- Nessa transformação, a pressão permanece constante



- O trabalho realizado pelo pistão será:

$$W = F \cdot d$$

Transformação isobárica

Mas sabemos que:

$$p = \frac{F}{A} \Rightarrow F = p \cdot A$$

Juntando as duas, temos:

$$W = F \cdot d$$

$$W = p \cdot A \cdot d$$

Como $A \cdot d = \Delta V$, temos que:

$$W = p \cdot \Delta V$$

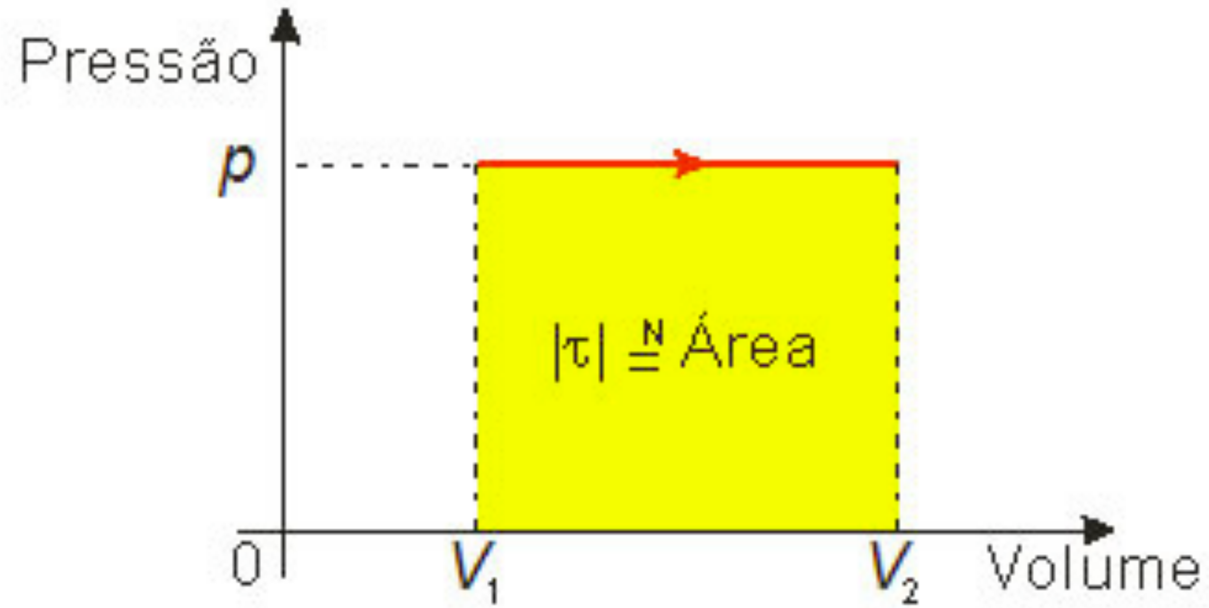
Transformação isobárica

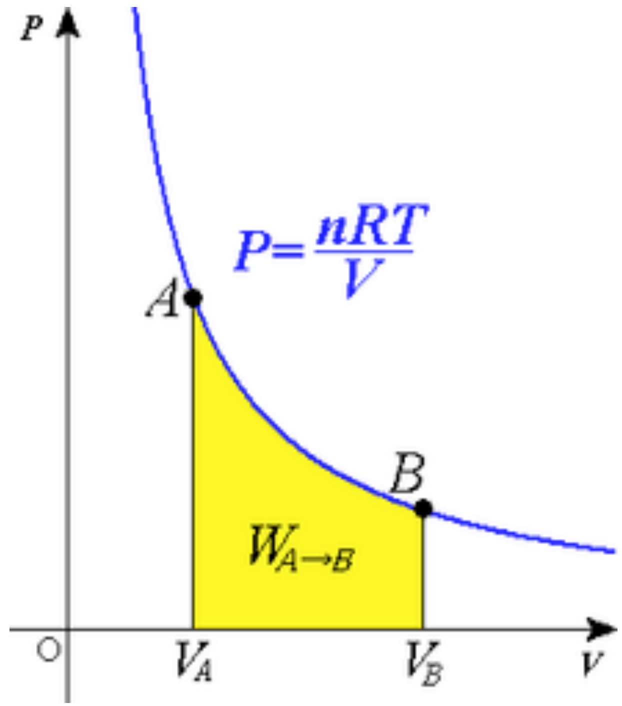
- Como há fornecimento/produção de trabalho e também há fornecimento/produção de calor, para a transformação isobárica será verdade que:

$$\Delta U = Q_P - W$$

Transformação isobárica

- Se fizermos a representação gráfica do anterior, teremos, veremos que o trabalho é a área sombreada. Isso será verdade mesmo que a pressão não for constante





Transformação isobárica

- Calor trocado

$$Q_P = m \cdot c_P \cdot \Delta T$$

$Q_P \Rightarrow$ calor trocado a pressão constante, cal ou J

m $\Rightarrow$ massa, kg

$c_P \Rightarrow$ calor específico a pressão constante, cal/kg.K ou J/kg.K

$\Delta T \Rightarrow$ variação de temperatura, °C ou K

- Ou

$$Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

$C_P \Rightarrow$ calor específico molar a pressão constante, cal/mol.K ou J/mol.K

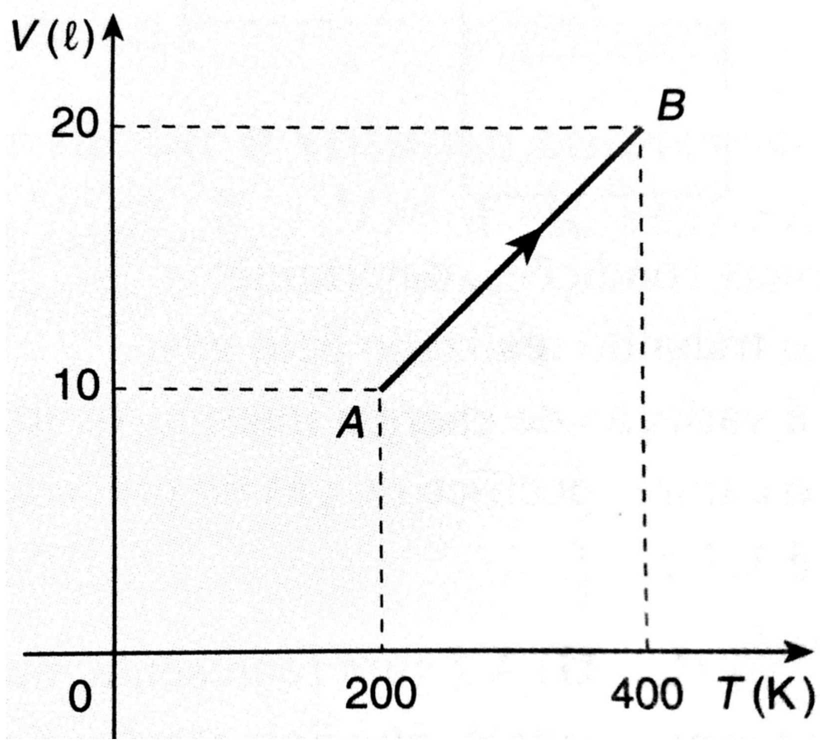
Calores espefícios de gases

Calores específicos de alguns gases

Gás	C_p (cal/g K)	C_V (cal/g K)
Argônio	0.125	0.075
Hélio	1.25	0.75
Oxigênio	0.218	0.155
Nitrogênio	0.244	0.174
Hidrogênio	3.399	2.411
Monóxido de carbono	0.25	0.178
Dióxido de carbono	0.202	0.149
Amônia	052	0.396

Exemplo

- 5,0 moles de um gás perfeito sofrem uma transformação isobárica descrita no gráfico abaixo. Determine:
  - a pressão do gás
  - o trabalho realizado no processo
  - a variação da energia interna do gás
  - a quantidade de calor que o gás troca com o ambiente
  - o calor molar do gás a temperatura constante



Resolução

a) pressão do gás:
Como a transformação é isobárica, P não muda no processo

$$PV_1 = nRT_1 \Rightarrow P = \frac{nRT_1}{V_1} \Rightarrow P = \frac{5{,}0 \cdot 8{,}31 \cdot 200}{10 \times 10^{-3}} \Rightarrow P = 8{,}3 \times 10^{-5}\ Pa$$

ou

$$PV_2 = nRT_2 \Rightarrow P = \frac{nRT_2}{V_2} \Rightarrow P = \frac{5{,}0 \cdot 8{,}31 \cdot 400}{20 \times 10^{-3}} \Rightarrow P = 8{,}3 \times 10^{-5}\ Pa$$

b) trabalho realizado pelo gás:

$$W = P \cdot \Delta V \Rightarrow W = P \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow W = 8{,}3 \times 10^{-5} \cdot (20 - 10) \times 10^{-3}$$

$$W = 8{,}3 \times 10^{3}\ J$$

c) variação da energia interna:

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2} \cdot 5{,}0 \cdot 8{,}31 \cdot (400 - 200) \Rightarrow \Delta U = 1{,}25 \times 10^{4}\ J$$

Resolução

d) quantidade de calor: 1ª Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = Q_P - W \Rightarrow Q_P = \Delta U + W$$

$$Q_P = 1{,}25\times10^4 + 8{,}3\times10^3$$

$$Q_P = 2{,}08\times10^4\ J$$

e) calor específico molar:

$$Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T \Rightarrow C_P = \frac{Q_P}{n \cdot \Delta T}$$

$$C_P = \frac{2{,}08\times10^4}{5{,}0 \cdot 200} \Rightarrow C_P = 2{,}08\,\frac{J}{m \cdot K}$$

Transformação isocórica

- Na transformação isocórica não há variação de volume. Portanto não há realização de trabalho.

$$W = 0$$

- O calor trocado será dado por uma das regras:

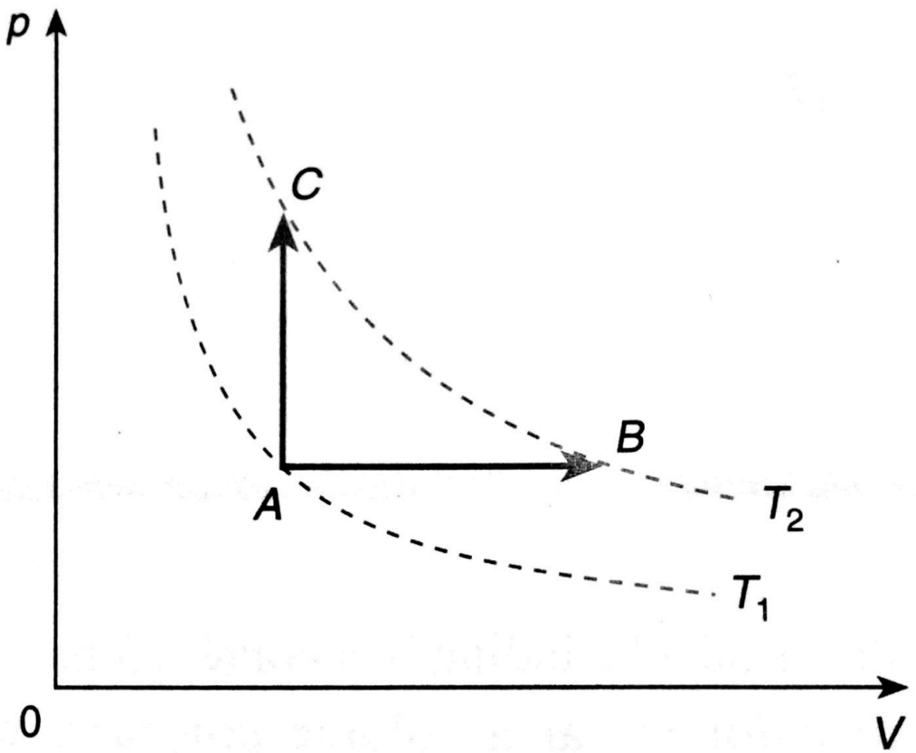
$$Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T \qquad Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

- Como não há trabalho, a variação da energia interna será:

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

Relação de Mayer

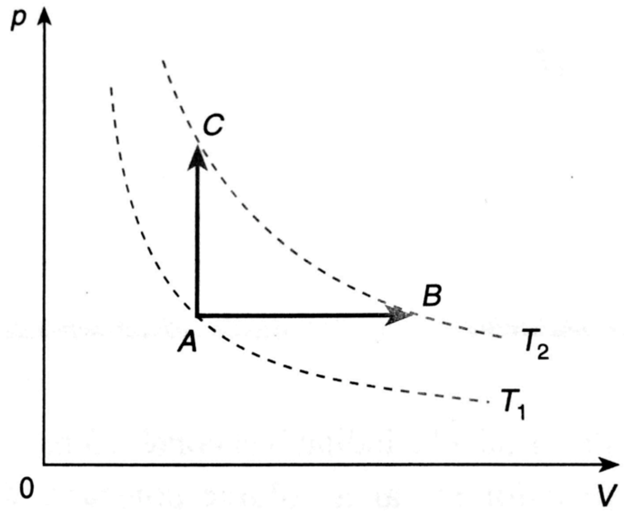
- Consideremos duas amostras iguais de gás que terão suas temperaturas aumentadas de T_1 para T2 por mos modos diferentes:



AB – Isobárico

AC – Isocórico

Relação de Mayer



No processo AB temos que:

$$\Delta U = Q_P - W$$

No processo AC, temos que:

$$\Delta U = Q_V$$

Igualando:

$$Q_P - W = Q_V \Rightarrow W = Q_P - Q_V$$

Já vimos que:

$$PV = nRT \therefore P\Delta V = nR\Delta T$$

$$W = P \cdot \Delta V \therefore W = nR\Delta T$$

$$Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

Portanto:

$$W = Q_P - Q_V$$

$$n \cdot R \cdot \Delta T = n \cdot C_P \cdot \Delta T - n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

$$R = C_P - C_V$$

Relação de Mayer

- É possível também estabelecer uma relação entre os calores específicos

$$W = Q_P - Q_V$$

$$n \cdot R \cdot \Delta T = m \cdot c_P \cdot \Delta T - m \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$$\text{Como } M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = n \cdot M$$

Substituindo, vem:

$$n \cdot R \cdot \Delta T = n \cdot M \cdot c_P \cdot \Delta T - n \cdot M \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$$R = M \cdot c_P - M \cdot c_V$$

$$R = M \cdot \left(c_P - c_V \right)$$

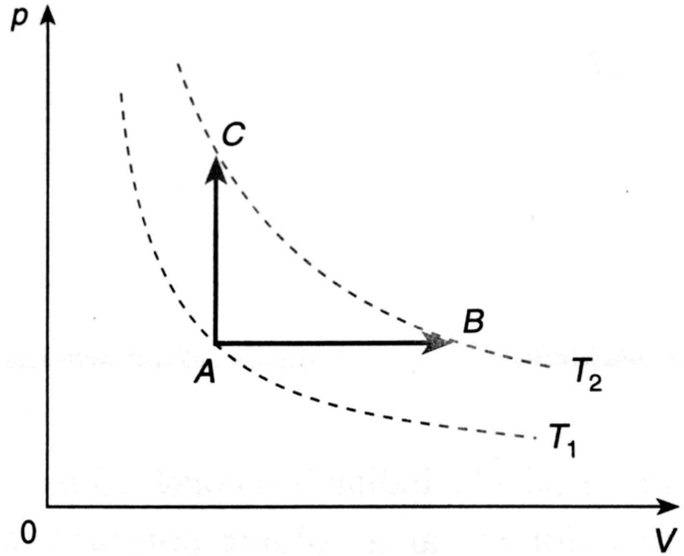
Exemplo

- A temperatura de 4,0 mols de um gás ideal eleva-se de 100 K para 600 K num aquecimento isobárico (AB). Sendo 20,8 J/mol.K o calor molar do gás a pressão constante e R = 8,3 J/mol.K a constante universal dos gases perfeitos, determine:

a) a quantidade de calor recebida pelo gás nesse processo AB (isobárico)

b) a quantidade de calor que o gás receberia se sofresse o mesmo aquecimento a volume constante (isocórico) – curva AC

c) o trabalho realizado pelo gás no processo isobárico



Resolução

a) quantidade de calor recebida pelo gás nesse processo (isobárico):

$Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T \Rightarrow Q_P = 4{,}0 \cdot 20{,}8 \cdot (600 - 100)$

$Q_P = 4{,}16 \times 10^4 \, J$

b) a quantidade de calor que o gás receberia se sofresse o mesmo aquecimento a volume constante:

Usamos a relação de Mayer para calcular o calor molar a volume constante

$C_P - C_V = R \Rightarrow C_V = C_P - R \Rightarrow C_V = 20{,}8 - 8{,}31$

$C_V = 12{,}5 \dfrac{J}{m \cdot K}$

A quantidade de calor recebida no processo isocórico será:

$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T \Rightarrow Q_V = 4{,}0 \cdot 12{,}5 \cdot (600 - 100)$

$Q_V = 2{,}50 \times 10^4 \, J$

Portanto, para a mesma mudança de temperatura, o processo isocórico demanda menos calor

Resolução

c) o trabalho realizado pelo gás no processo isobárico:
O trabalho corresponde à diferença entre as duas quantidades de calor, pois:

$\Delta U_P = Q_P - W$

$\Delta U_V = Q_V$

$\Delta U_P = \Delta U_V, já\ que\ a\ temperatura\ final\ é\ a\ mesma$

$Q_P - W = Q_V \Rightarrow W = Q_P - Q_V$

$W = Q_P - Q_V \Rightarrow W = 4{,}16\times10^4 - 2{,}50\times10^4$
$W = 1{,}66\times10^4\ J$

Esse trabalho pode ser calculado também por:

$W = n \cdot R \cdot \Delta T \Rightarrow W = 4{,}0 \cdot 8{,}31 \cdot (600 - 100)$
$W = 1{,}66\times10^4\ J$

Transformação isotérmica

- Como não há variação de temperatura, não há variação da energia interna.
- Assim:

$$\Delta U = Q - W$$

$$0 = Q - W$$

$$W = Q$$

Exemplo

- Certa massa de gás perfeito troca com o meio ambiente 100 calorias, na forma de calor. Sendo 1 cal=4,19 J, determine:

  a) o trabalho trocado entre o gás e o meio, expresso em Joules, se sua transformação é uma expansão isotérmica

  b) o trabalho trocado entre o gás e o meio, expresso em Joules, se sua transformação é uma compressão isotérmica

  c) a variação da energia interna nas condições anteriores

Resolução

a) Numa expansão isotérmica, o gás recebe calor. Então: $Q = 100\ cal$

Como $W = Q$, vem $W = 100\ cal = 100 \cdot 4{,}18 \Rightarrow W = 418\ J$

Já que é uma expansão, o trabalho é positivo (realizado **pelo** gás)

b) Numa compressão isotérmica, o gás perde calor. Então: $Q = -100\ cal$

Como $W = Q$, vem $W = -100\ cal = 100 \cdot 4{,}18 \Rightarrow W = -418\ J$

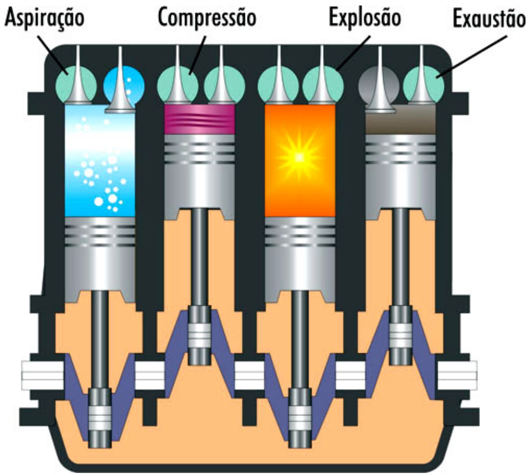
Já que é uma compressão, o trabalho é negativo (realizado **sobre** o gás)

c) Quanto à variação da energia interna, ela é nula nos dois casos, pois não há variação da temperatura.

$\Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0$

Transformação adiabática

- São processos em que o gás sofre uma compressão e expansão tão rápidas, que a troca de calor com o meio é desprezivel



$$\Delta U = Q - W$$

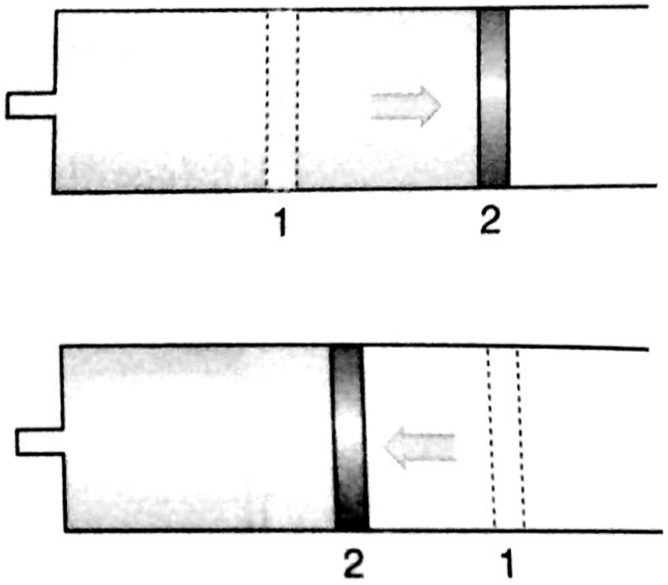
$$\Delta U = 0 - W$$

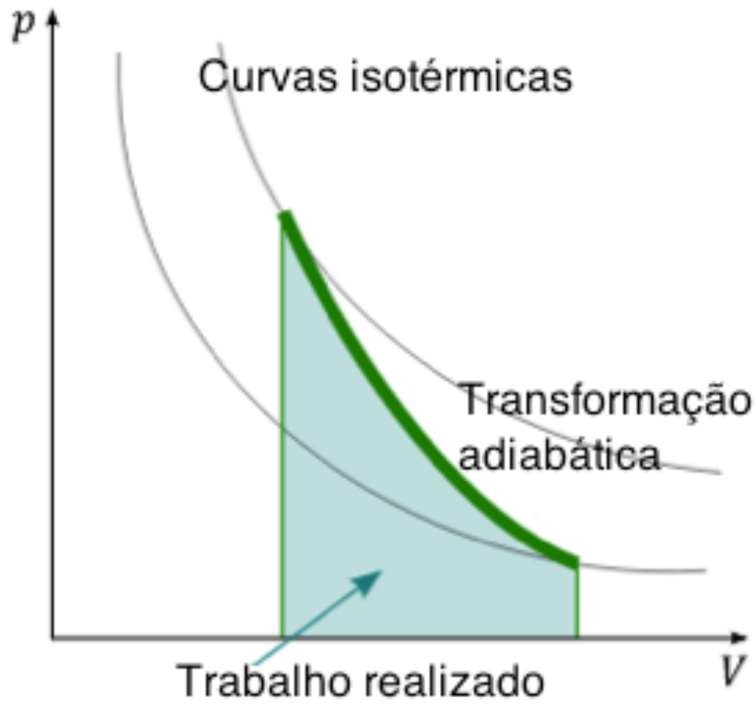
$$\Delta U = -W$$

Nessa transformação, a variação da energia interna do gás será numericamente igual ao trabalho aplicado sobre ele.

Transformação adiabática

- Na expansão adiabática a temperatura diminui, o volume aumenta e a pressão diminui.
- Na compressão adiabática a temperatura aumenta, o volume diminui e a pressão aumenta
- É representado por uma hipérbole não equilátera





Transformação adiabática

- Numa transformação adiabática, os gases seguem a lei geral dos gases:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

- E também a lei de Poisson:

$$P_1 \cdot V_1^{\gamma} = P_2 \cdot V_2^{\gamma}$$

$\gamma =$ coeficiente de Poisson

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma - 1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma - 1}$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{C_P}{C_V}$$

Exemplo

- Em uma transformação adiabática um gás executa um trabalho de 800 J. Pergunta-se
  a. Ocorreu expansão ou contração do gás?
  b. Qual a quantidade de calor trocada com o meio?
  c. Qual a variação da energia interna do gás?
  d. O que aconteceu com as variáveis P, V e T?

Resolução

a) Ocorreu expansão ou contração do gás?

O trabalho foi realizado pelo gás. Portanto houve expansão.

b) Qual a quantidade de calor trocada com o meio?

Na transformação adiabática não há troca de calor com o meio.

c) Qual a variação da energia interna do gás?

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow \Delta U = 0 - 800 \Rightarrow \Delta U = -800\ J$$

Portanto a energia interna do gás diminuiu em 800 J

Resolução

d) O que aconteceu com as variáveis P, V e T?

Como o trabalho é positivo, o V aumentou.

Como a energia interna diminuiu, T diminui.

Pela equação dos gases perfeitos

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{T} = nR, \text{ ou seja } \frac{PV}{T} = \text{constante}$$

Portanto, P deve ter aumentado, pois na fração:

$\frac{V\uparrow}{T\downarrow}$,isto é, $\frac{V}{T}\uparrow$. Para manter a constante, P deve ter diminuído.

$$P\downarrow \cdot \frac{V}{T}\uparrow = \text{constante}$$

Exemplo

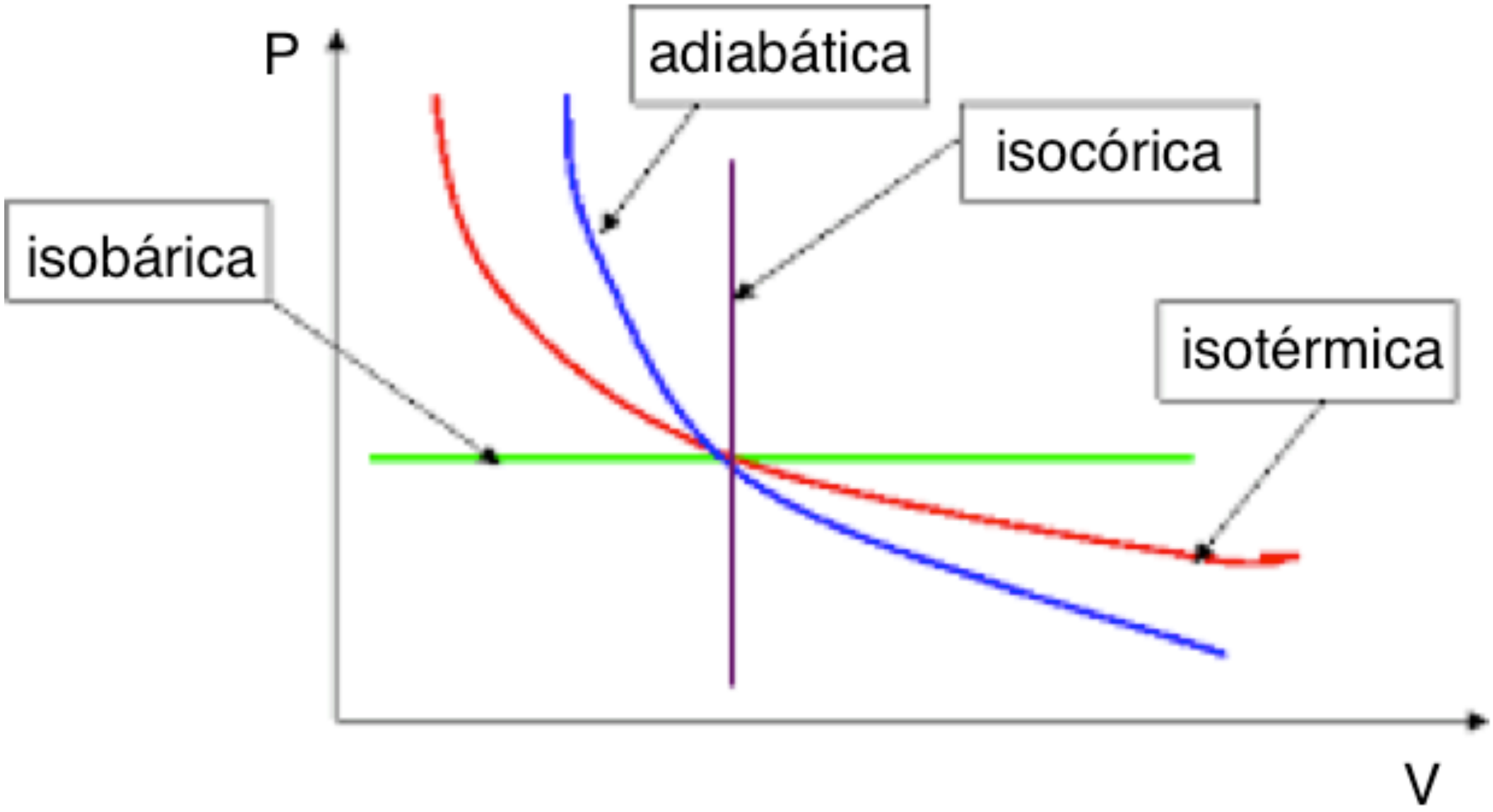
- Um gás perfeito ocupa o volume de 8 litros sob pressão de 2 atm. Após uma transformação adiabática, o volume do gás passou a 2 litros. Sendo o expoente de Poisson γ = 1,5, determine a nova pressão do gás.

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{V_2^{\gamma}}$$

$$P_2 = \frac{2 \cdot 8^{1,5}}{2^{1,5}} \Rightarrow P_2 = 16\, atm$$

Resumo das transformações



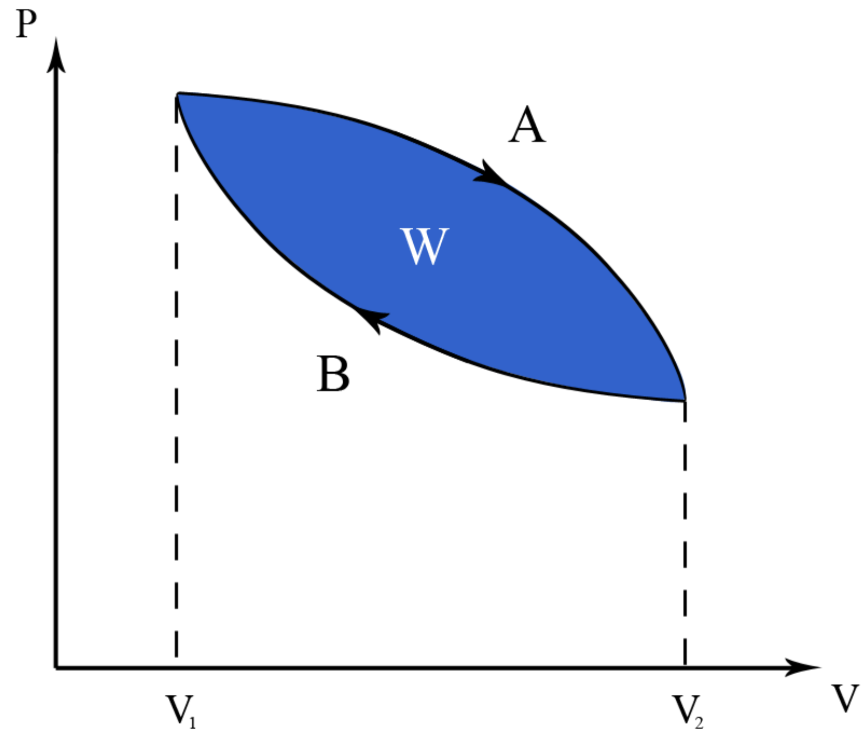
Processos cíclicos de um gás

- São aqueles em que o gás, depois de realizá-los,o gás retorna ao seu estado inicial de pressão, volume e temperatura
- Como a temperatura final é igual à inicial, não há variação da energia interna

$$\Delta U = Q - W$$

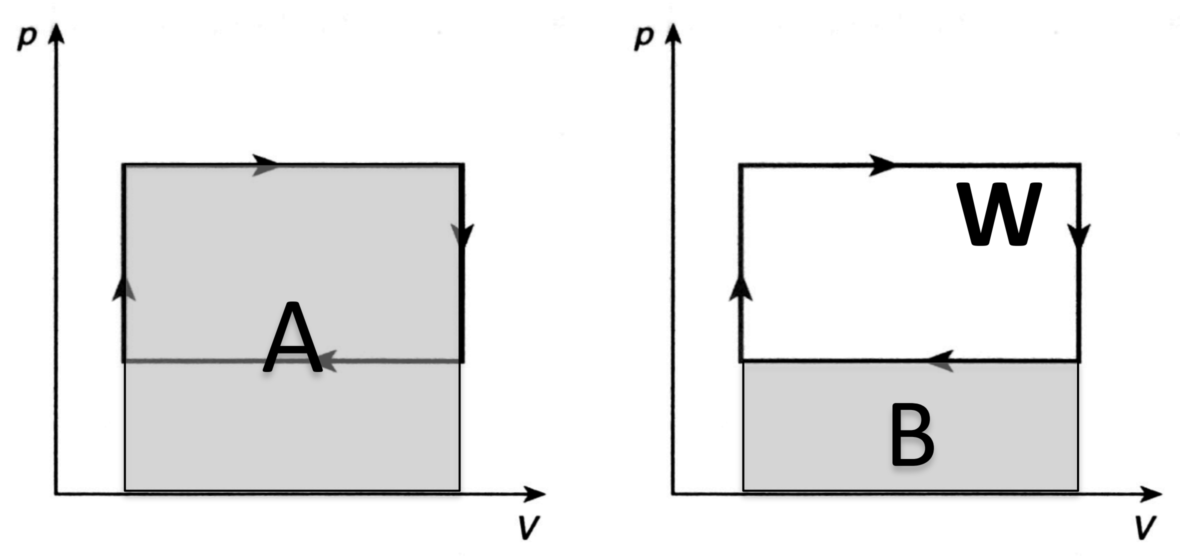
$$0 = Q - W$$

$$Q = W$$



Processos cíclicos de um gás

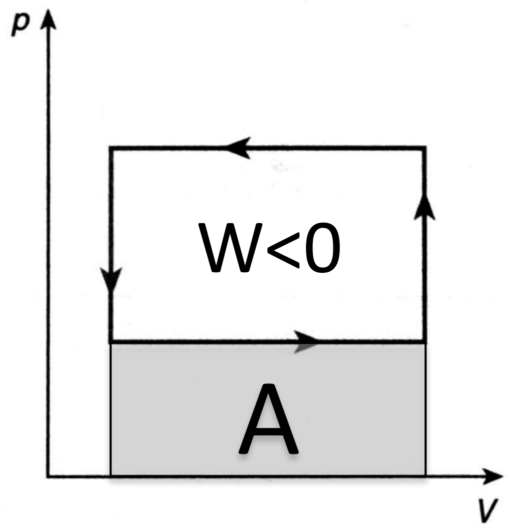
- Lembrando que o trabalho corresponde à área do gráfico P x V, é possível concluir que quando o ciclo for horário, o trabalho será positivo:

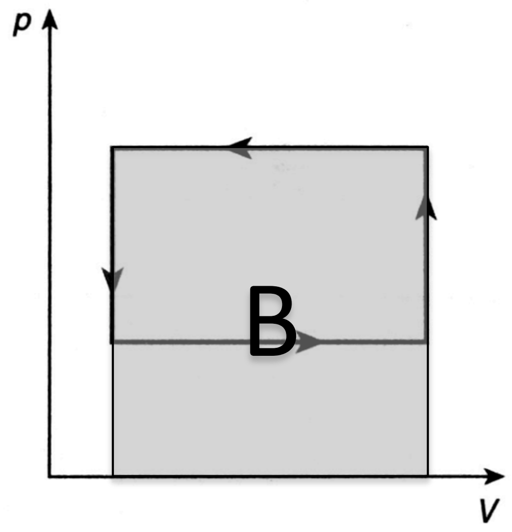


$$W = A - B \quad \Rightarrow \quad A > B \therefore W > 0$$

Processos cíclicos de um gás

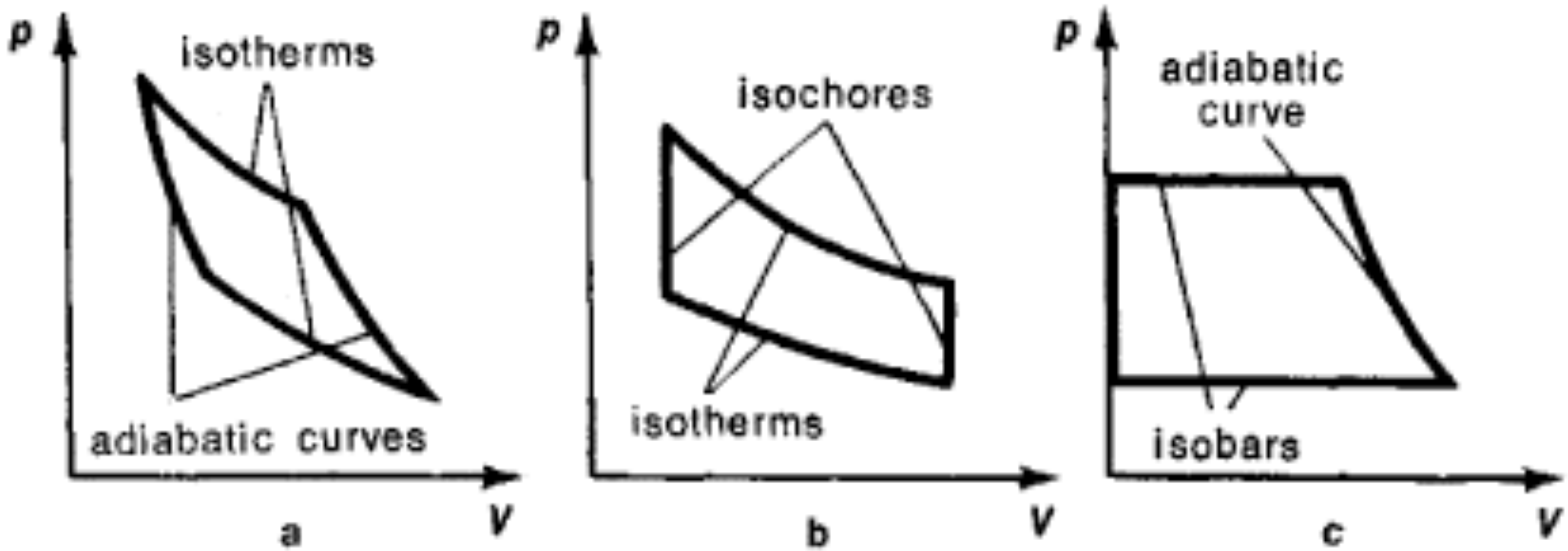
- Quando o ciclo for anti-horário, o trabalho será negativo:

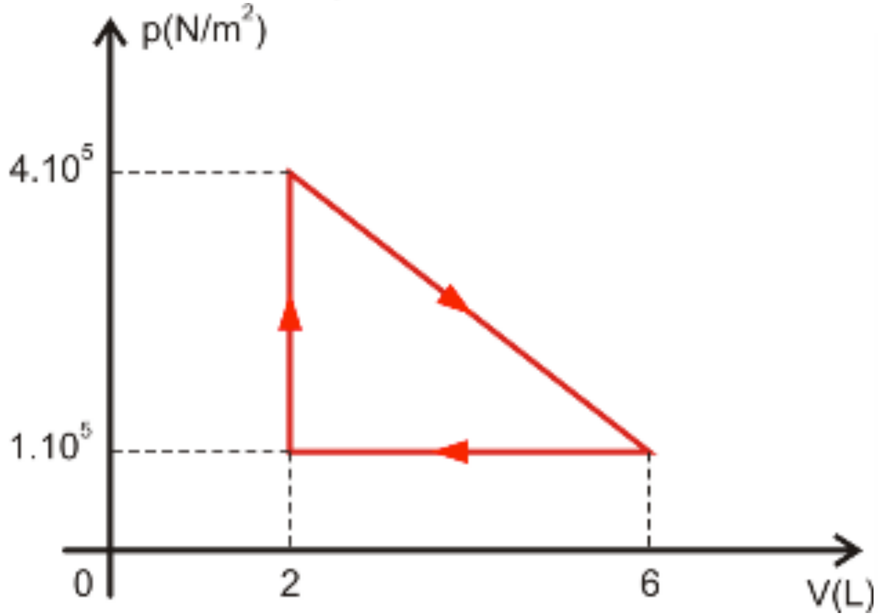


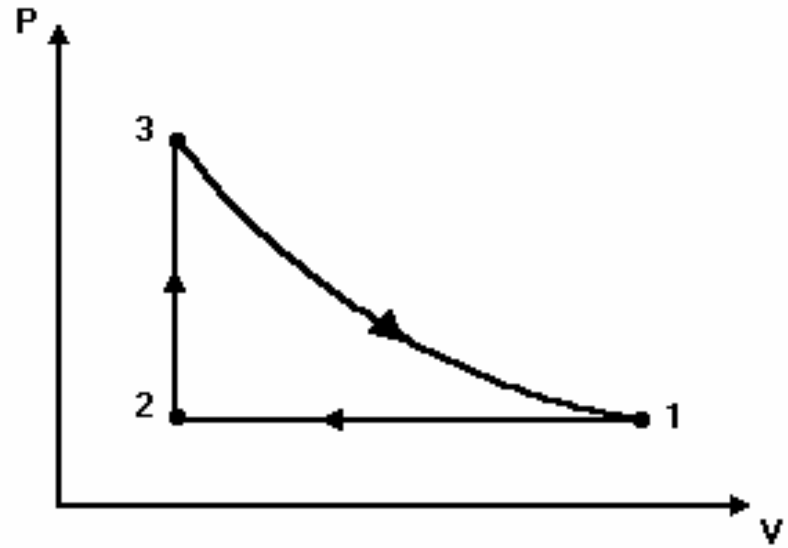


$$W = A - B \quad \Rightarrow \quad A < B \therefore W < 0$$

Exemplos de processos cíclicos

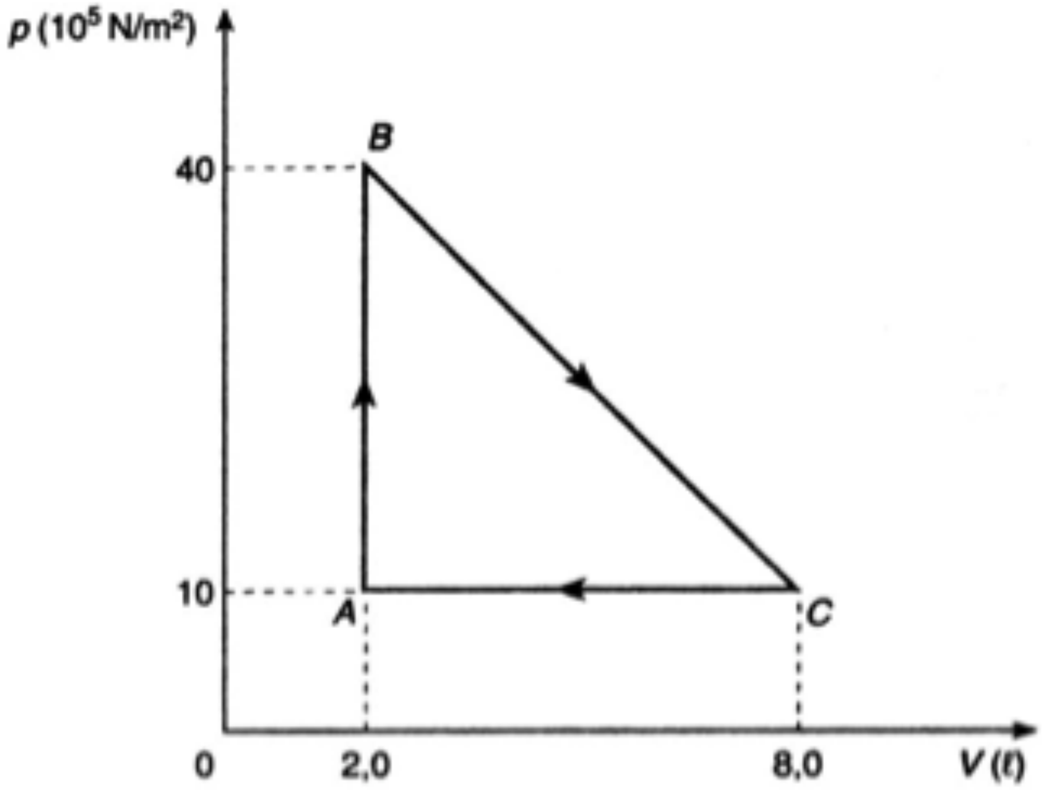






Exemplo

- O diagrama PxV abaixo mostra um ciclo realizado por uma certa massa de um gás perfeito



Calcule:

a) a variação da energia interna do gás
b) o trabalho realizado no ciclo
c) a quantidade de calor trocada com o meio
d) nesse ciclo o calor é transformado em trabalho ou vice-versa?

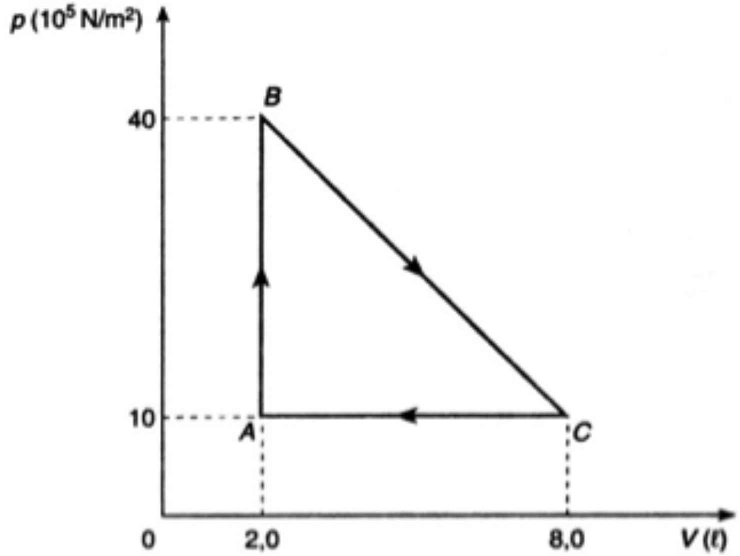
Resolução

a) a variação da energia interna do gás

Como o estado final coincide com o ini

não há variação da energia interna:

$\Delta U = 0$



b) o trabalho realizado no ciclo:

Corresponde numericamente à área interna do ciclo, que, nesse caso, é um triângulo:

$$A = \frac{base \times altura}{2}$$

$$W = \frac{(8{,}0 - 2{,}3)\times 10^{-3} \cdot (40 - 10)\times 10^{5}}{2} \Rightarrow W = 9{,}0\times 10^{3}\ J$$

Resolução

c) a quantidade de calor trocada com o meio:

É igual ao trabalho realizado, pois não houve variação da energia interna

$\Delta U = Q - W \Rightarrow 0 = Q - W \Rightarrow Q = W \Rightarrow Q = 9{,}0\times 10^3\ J$

d) nesse ciclo o calor é transformado em trabalho ou vice-versa?

O ciclo é horário. Assim, trabalho realizado na expansão é maior que o consumido na compressão. Há um saldo de trabalho. Portanto, o calor aplicado foi transformado em trabalho.