

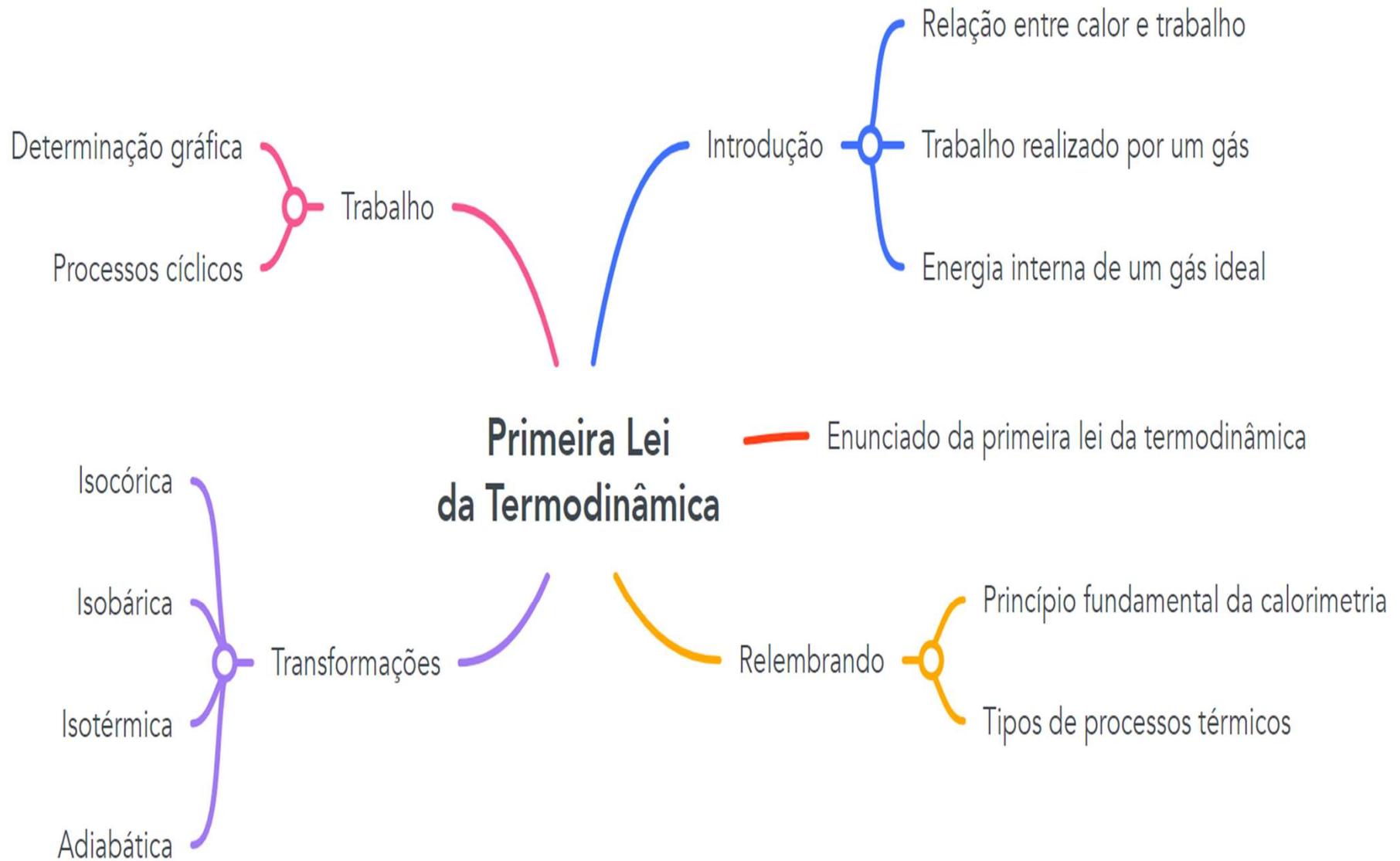
UC Modelagem de
fenômenos
físico-químicos

**Primeira Lei da
Termodinâmica**



Prof. Simões

Roteiro da aula

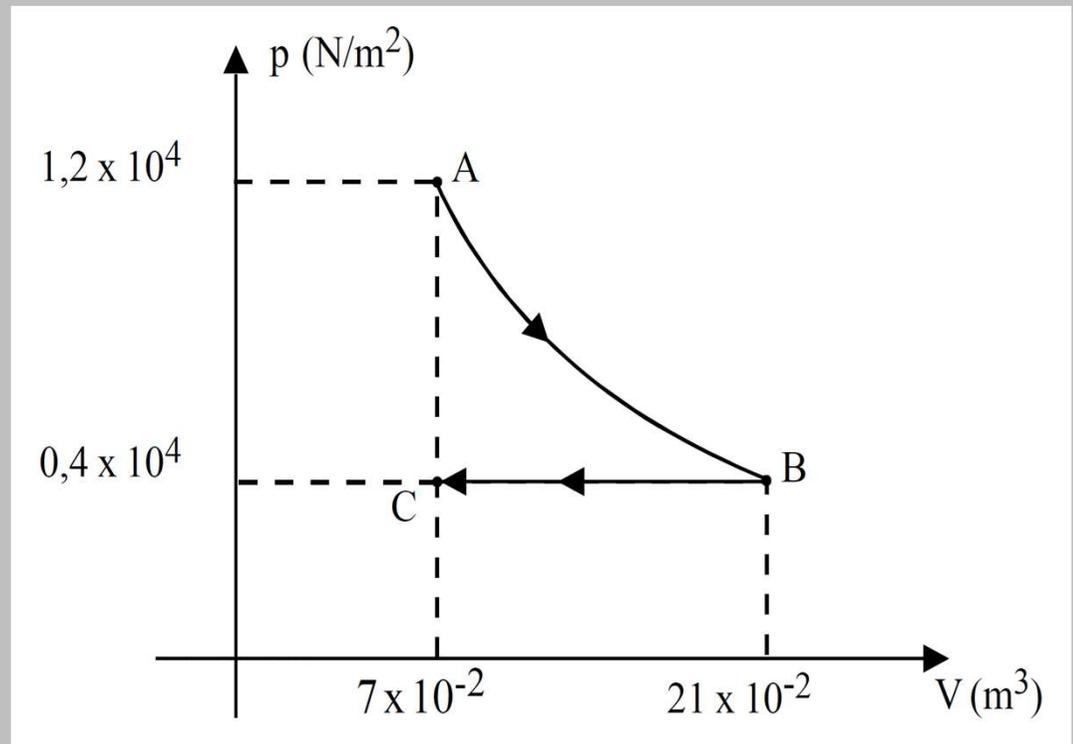


Problema típico

Um mol de certo gás ideal sofre a transformação que está indicada no diagrama $P \times V$, conforme mostra a figura abaixo.

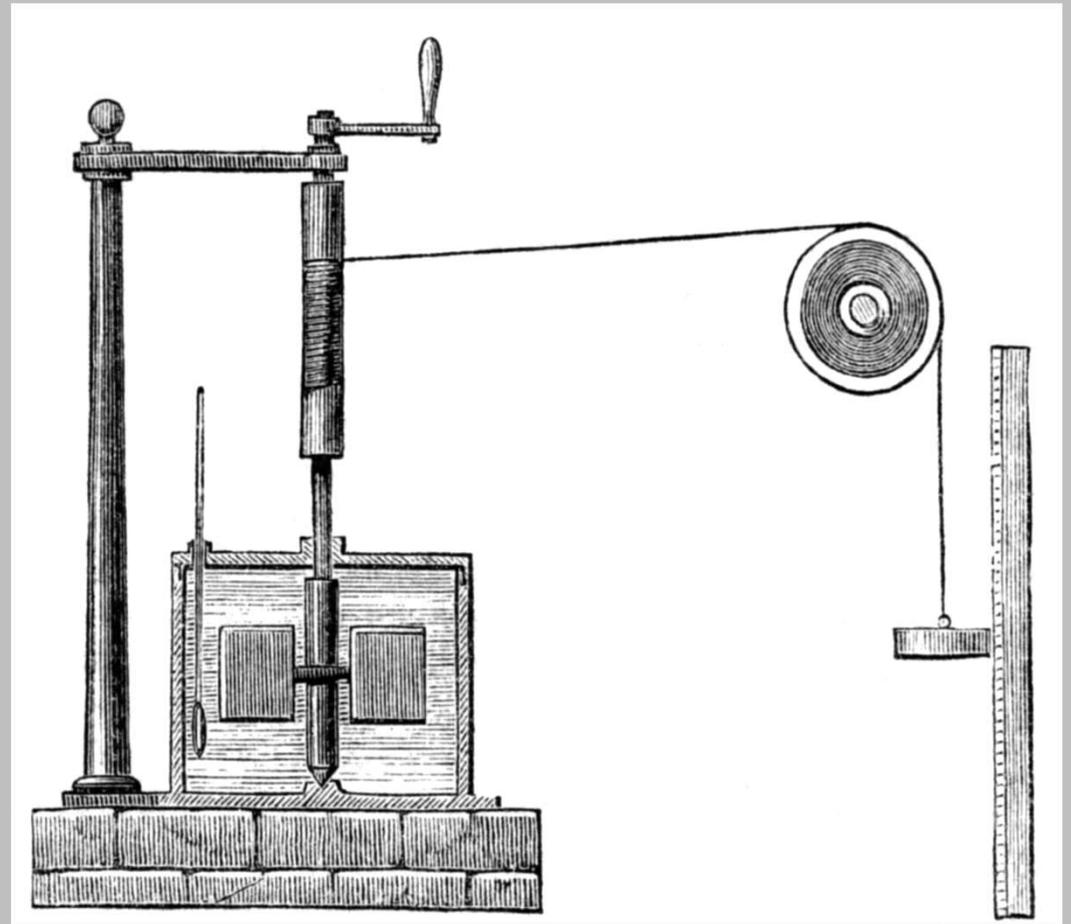
Dado $R = 8,3 \text{ J/molK}$, determine:

- A temperatura deste mol do gás no estado B;
- O trabalho realizado pelo gás na contração $B \rightarrow C$;
- O trabalho aproximado na expansão $A \rightarrow B$;
- A variação da energia interna na expansão $A \rightarrow B$;
- A variação da energia interna na contração $B \rightarrow C$.



Calor e Trabalho

- Existe uma relação entre calor e trabalho
- Conforme determinado por Joule, $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$
- Esse é o **equivalente mecânico do calor.**
- A energia mecânica e a térmica são equivalentes



Experimento de Joule, 1798

Exemplo

Qual a elevação da temperatura de uma massa de água de 10 kg que cai de uma altura de 850 m? O calor específico da água é 4190 J/kgK.



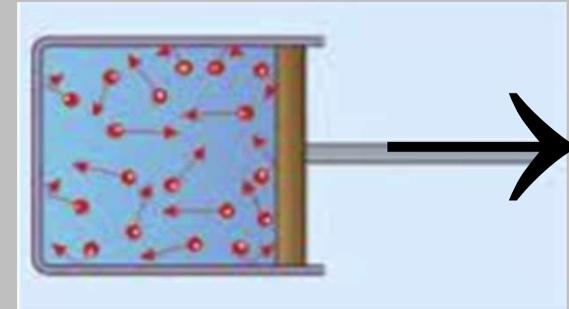
Exemplo

Para transformar um sundae com calda quente de 900 calorias alimentares em energia, você pretende deixar de usar a escada rolante. Sabendo que 1 caloria alimentar é igual a 1 kcal, qual a altura que você deve subir para 'queimar essas calorias' e manter seus 70 kg atuais? ($1,0 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$)

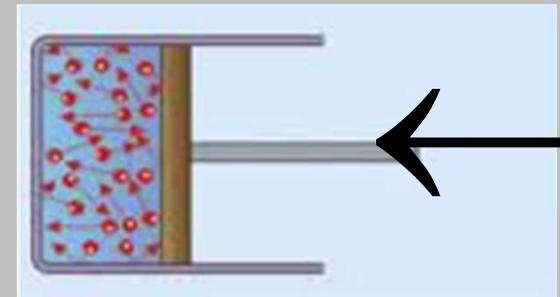


Trabalho realizado por um gás

- Quanto um gás se **expande** ele realiza trabalho sobre o meio
 - O trabalho é **positivo**
- Quanto um gás é **comprimido**, o meio realiza um trabalho sobre ele
 - O trabalho é **negativo**
- Quanto **não há variação de volume**, não há trabalho
 - O trabalho é igual a **zero**



$$W > 0$$



$$W < 0$$

Energia interna de um gás ideal

- Os gases são constituídos de moléculas e estas são partículas que possuem energia cinética e energia potencial
- A **energia interna** de um gás é a soma das energias cinética e potencial de todas suas partículas, e ela varia com a temperatura de acordo com:

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

$$\text{com } R = 8,31 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} =$$

$$0,082 \frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol} \cdot K}$$

Sendo:

$\Delta U \Rightarrow$ variação da energia interna, J

$n \Rightarrow$ número de mols

$R \Rightarrow$ constante universal dos gases perfeitos

$\Delta T \Rightarrow$ variação de temperatura, K ou $^{\circ}C$

Primeira Lei da Termodinâmica

- Quando o gás recebe calor e se expande, a variação da sua energia interna será:

$$Q = \Delta U + W$$

- Essa relação é a Primeira Lei da Termodinâmica:
“O calor aplicado a um sistema corresponde à soma da variação de sua energia interna com o trabalho produzido.”

Primeira Lei da Termodinâmica

- Quando fornecemos uma quantidade de calor Q a um gás e ele não realiza nenhum trabalho durante o processo (isto é, seu volume não varia, $\Delta V = 0$), a energia interna aumenta de um valor igual ao calor aplicado, Q :

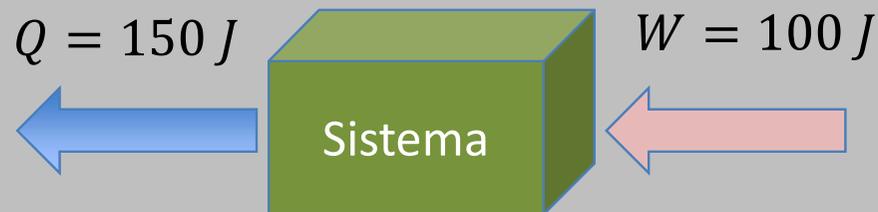
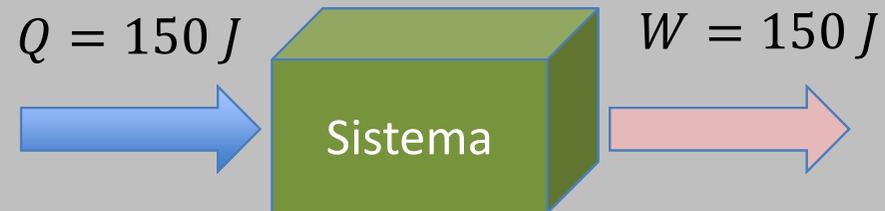
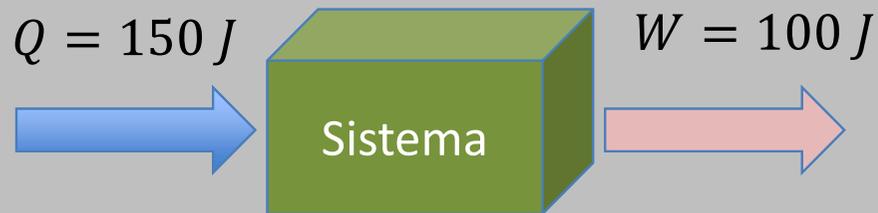
$$\Delta U = Q$$

- 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.

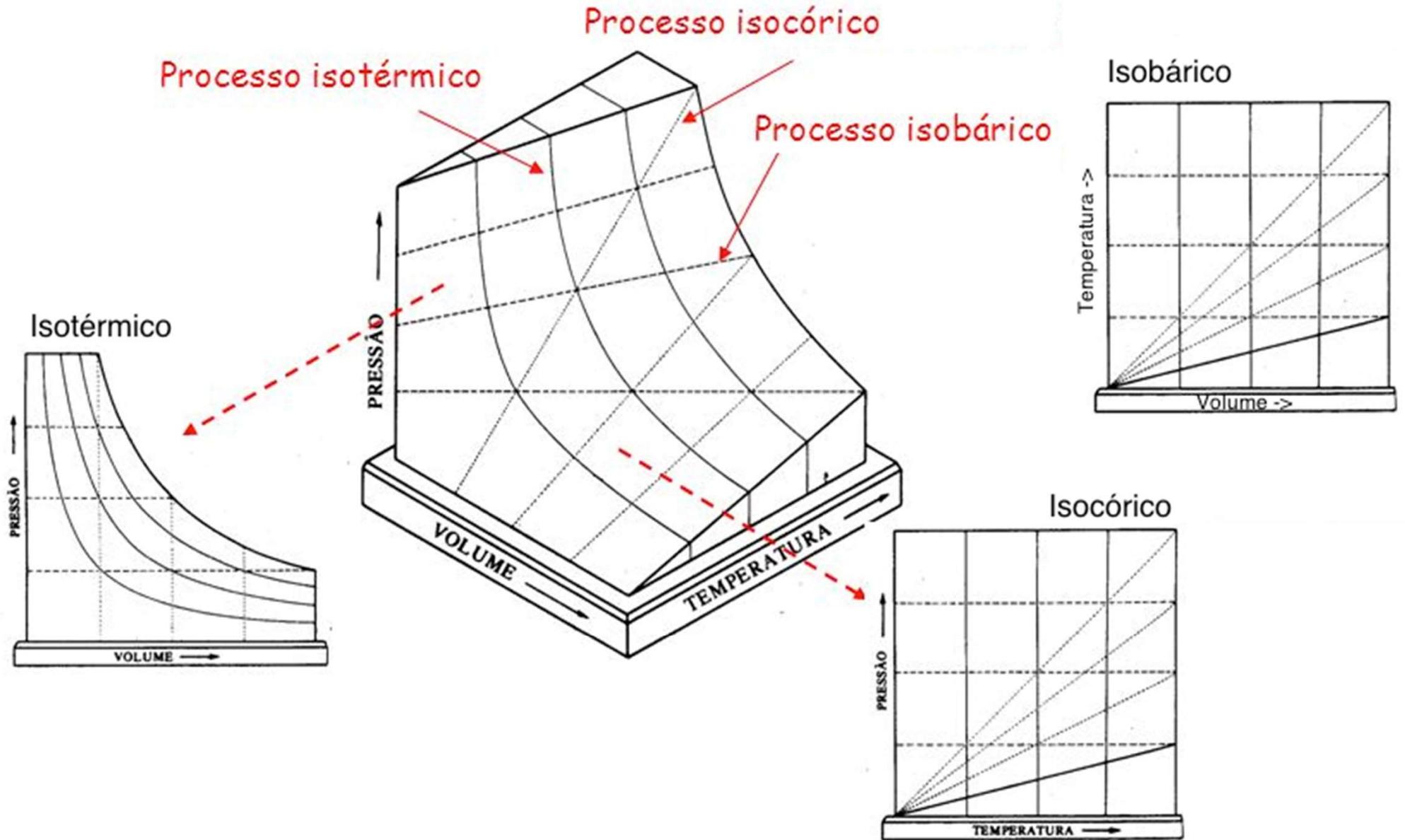
$$\Delta U = -W$$

Exemplos

- Determine a variação da energia interna (ΔU) nos seguintes casos:



Curvas dos processos (relembrando)



Equação fundamental da calorimetria (relembrando)

- A quantidade de calor adicionada/removida de um corpo é expressa por:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

onde c é o calor específico do material do corpo, em J/kgK

- O calor específico dos gases depende de muitos fatores. Usamos os dois principais:

$c_V \Rightarrow$ calor específico a volume constante

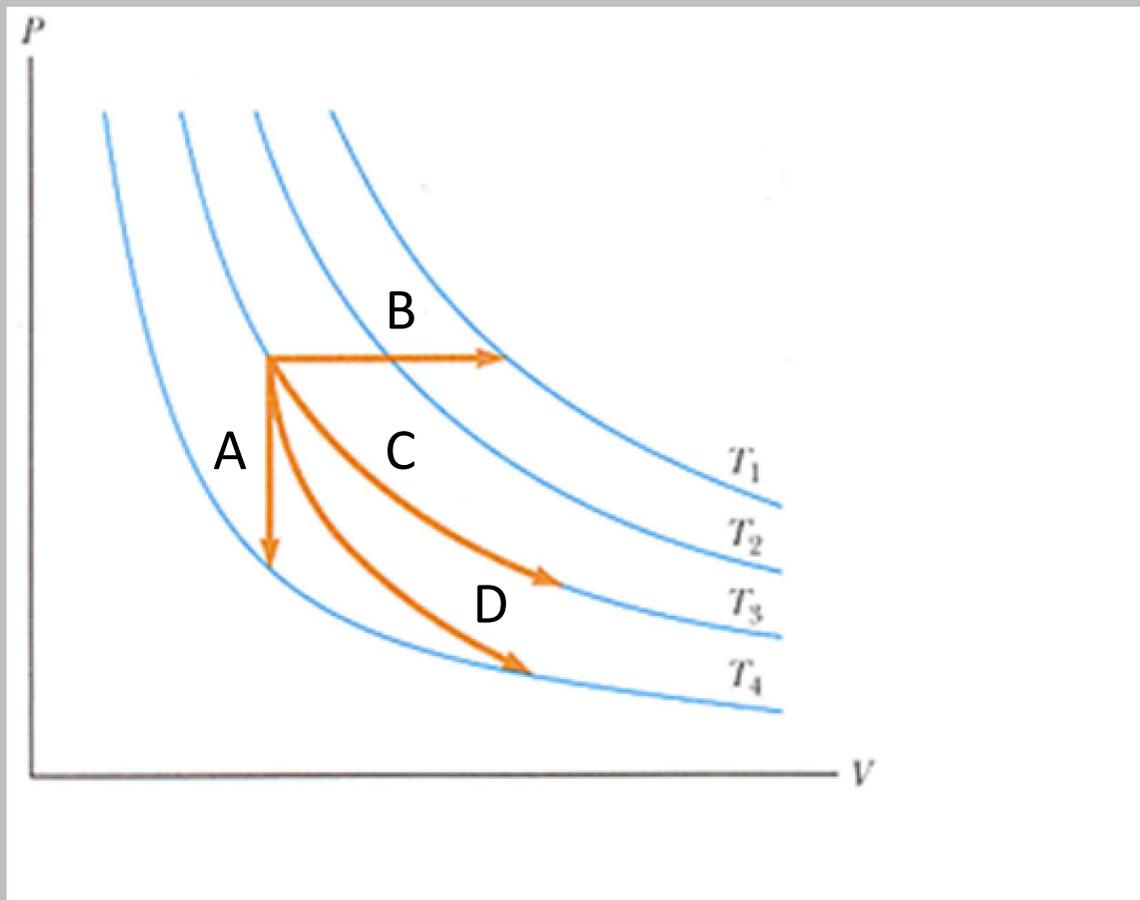
$c_P \Rightarrow$ calor específico a pressão constante

Propriedades de alguns gases

| Gás | Fórmula química | Massa molar (kg/kmol) | c_p (kJ/kg K) | c_v (kJ/kg K) |
|--------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ar | - | 28,97 | 1,0035 | 0,7165 |
| Amônia | NH ₃ | 17,031 | 2,1300 | 1,6418 |
| Argônio | Ar | 39,948 | 0,5203 | 0,3122 |
| Hélio | He | 4,003 | 5,1926 | 3,1156 |
| Oxigênio | O ₂ | 31,999 | 0,9216 | 0,6618 |
| Vapor d'água | H ₂ O | 18,015 | 1,8723 | 1,4108 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 44,01 | 0,8418 | 0,6529 |
| Nitrogênio | N ₂ | 28,01 | 1,0416 | 0,7448 |
| Metano | CH ₄ | 16,040 | 2,2537 | 1,7354 |

Tipos de transformação

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



A – **Isocórica** (Volume const.)

B – **Isobárica** (Pressão const.)

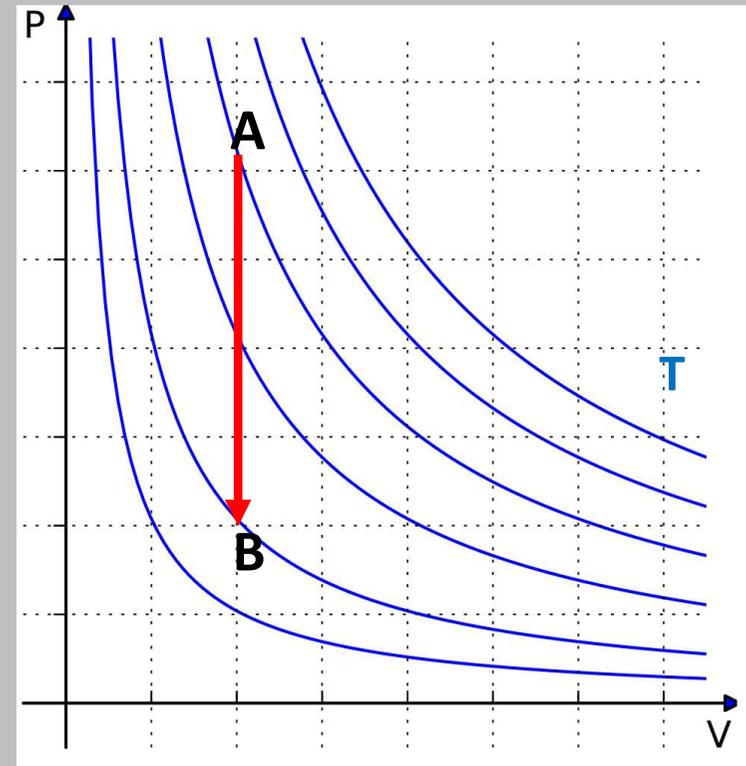
C – **Isotérmica** (Temp. const.)

D – **Adiabática** (Não troca calor)

Transformação **isocórica** (ou isométrica)

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

$$W = 0$$



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

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

Transformação isocórica

- O calor trocado com o gás será dado por uma das regras:

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

Onde:

$Q_V \Rightarrow$ Calor trocado em volume constante, J

$m \Rightarrow$ massa do gás, kg

$n \Rightarrow$ número de mols do gás

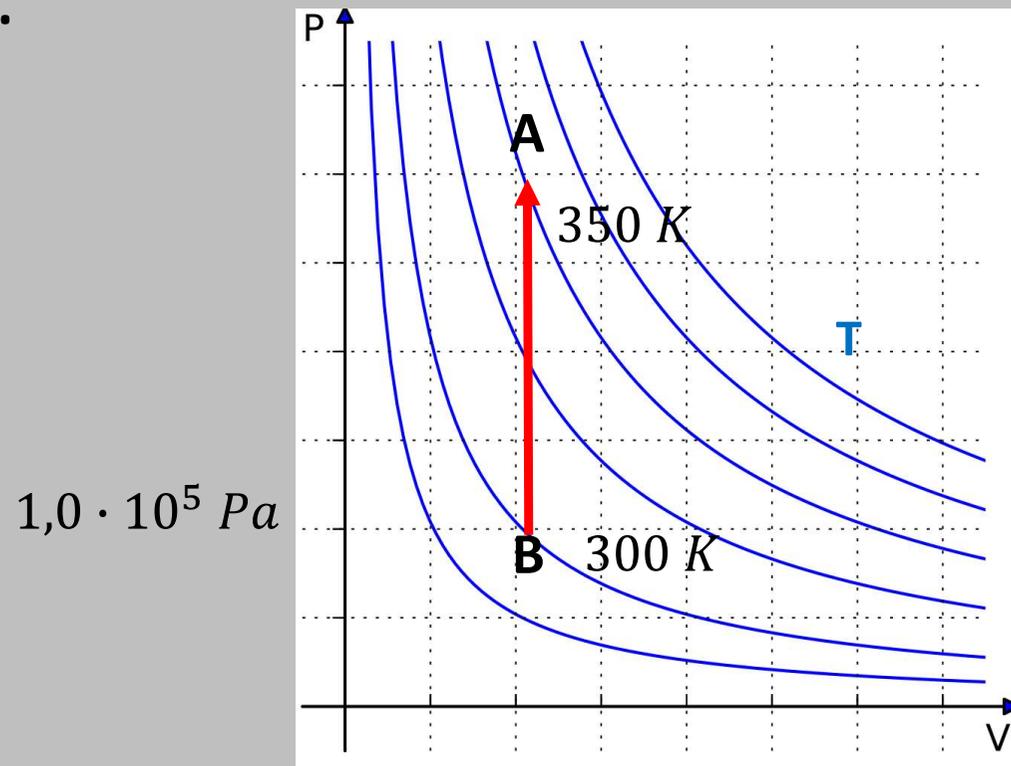
$c_V \Rightarrow$ calor específico a volume constante, J/kgK

$C_V \Rightarrow$ calor específico molar a volume constante, $J/molK$

$\Delta T \Rightarrow$ variação da temperatura, K ou $^{\circ}C$

Exemplo

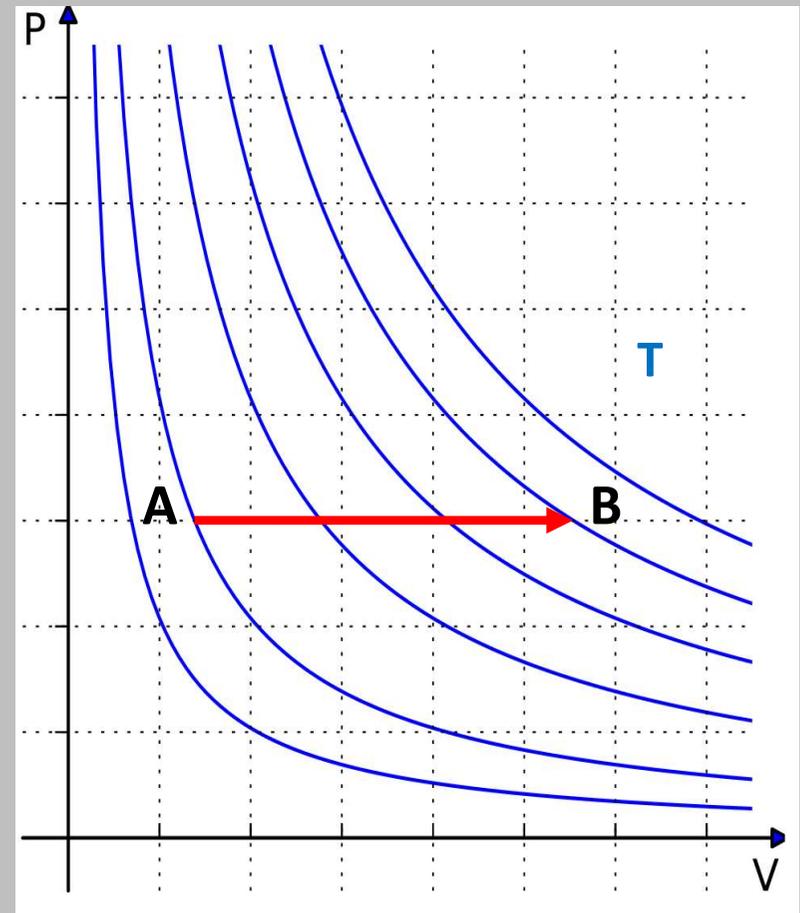
- Dois mols de metano inicialmente a 300 K e $1,0 \times 10^5$ Pa, foram aquecidos até 350 K em um recipiente hermético, indeformável e isolado. Determine a nova pressão, a quantidade de calor aplicada e o trabalho produzido.



Transformação isobárica

- Nessa transformação, a pressão permanece constante.
- Como há fornecimento de calor e também produção de trabalho, para a transformação isobárica será verdade que:

$$\Delta U = Q_P - W$$



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

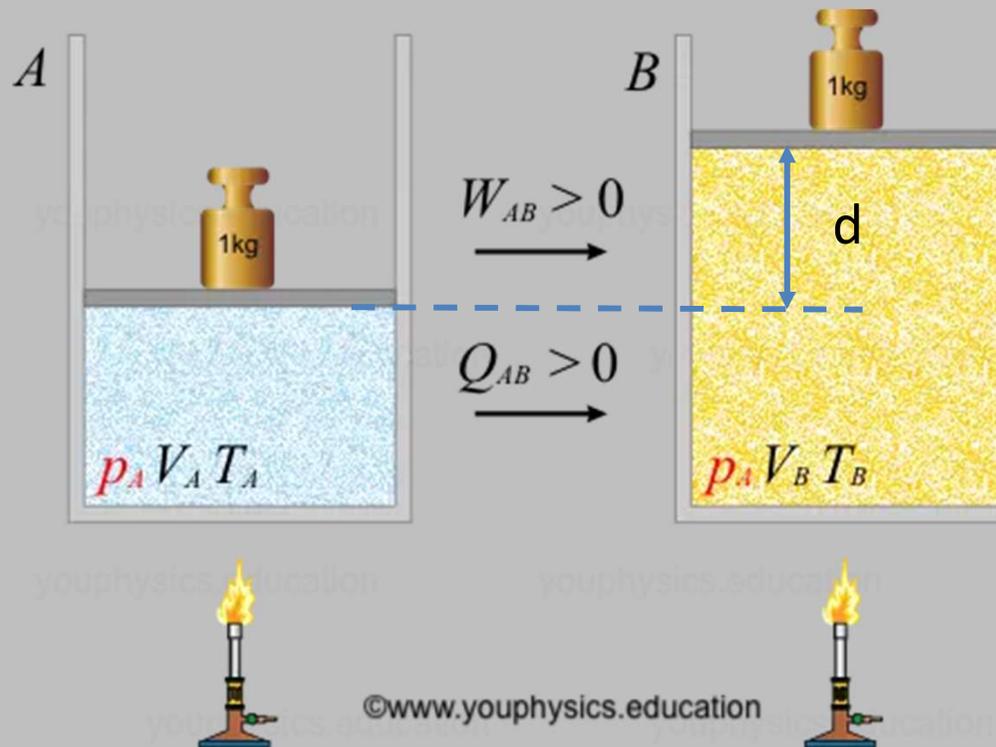
$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

$C_p \Rightarrow$ calor específico molar

a pressão constante,

cal/mol.K ou J/mol.K

Transformação isobárica



- Da Mecânica, o trabalho realizado pelo pistão será:

$$W = F \cdot d$$

Transformação **isobárica**

- Mas sabemos que:

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

- Assim:

$$W = F \cdot d \Rightarrow W = P \cdot A \cdot d$$

- Como $A \cdot d = \Delta V$, vem:

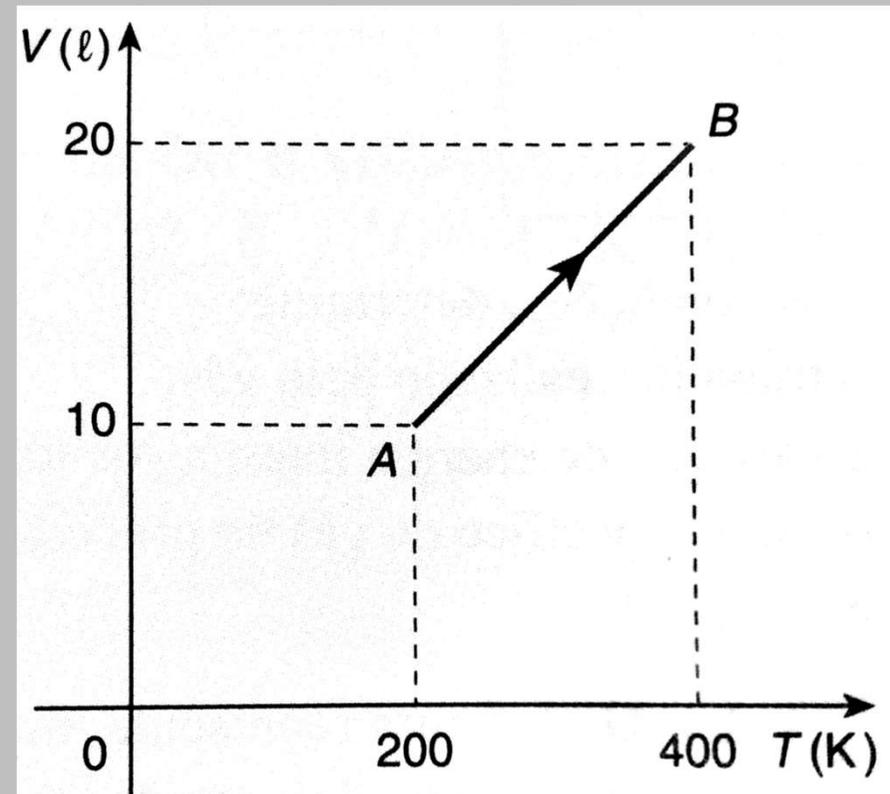
$$W = P \cdot \Delta V$$

Exemplo

- 5,0 mols 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



$$R = 8,31 \text{ J/molK}$$

Transformação isotérmica

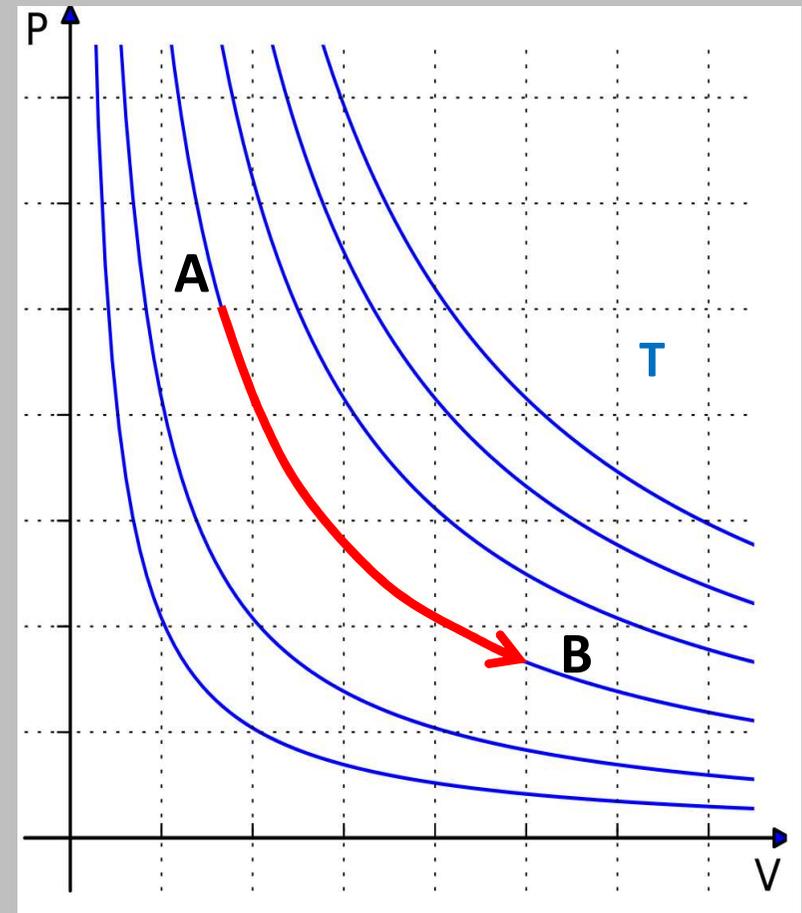
- Como não há variação de temperatura, não há variação da energia interna.
- Assim:

$$\Delta U = Q - W$$

$$0 = Q - W$$

$$W = Q$$

- Ou seja, todo o calor aplicado será transformado em calor



Exemplo

- Certa massa de gás perfeito troca com o meio ambiente 100 calorias, na forma de calor. Sendo $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$, 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

Transformação adiabática

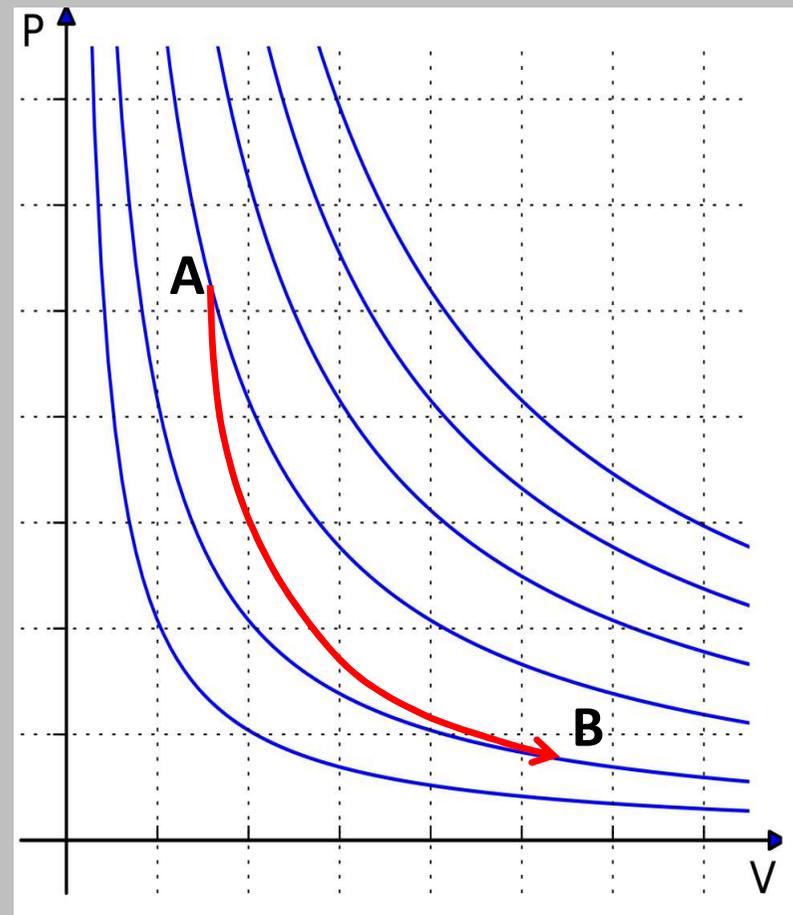
- São processos em que o gás sofre uma compressão ou expansão tão rápidas, que a troca de calor com o meio é desprezível

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = 0 - W$$

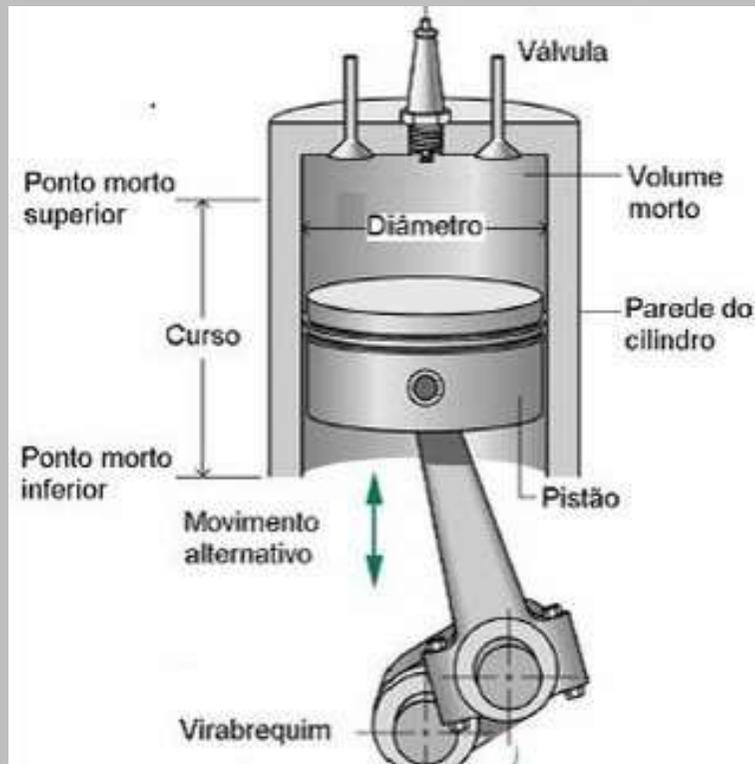
$$\Delta U = -W$$

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



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:

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

γ = 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

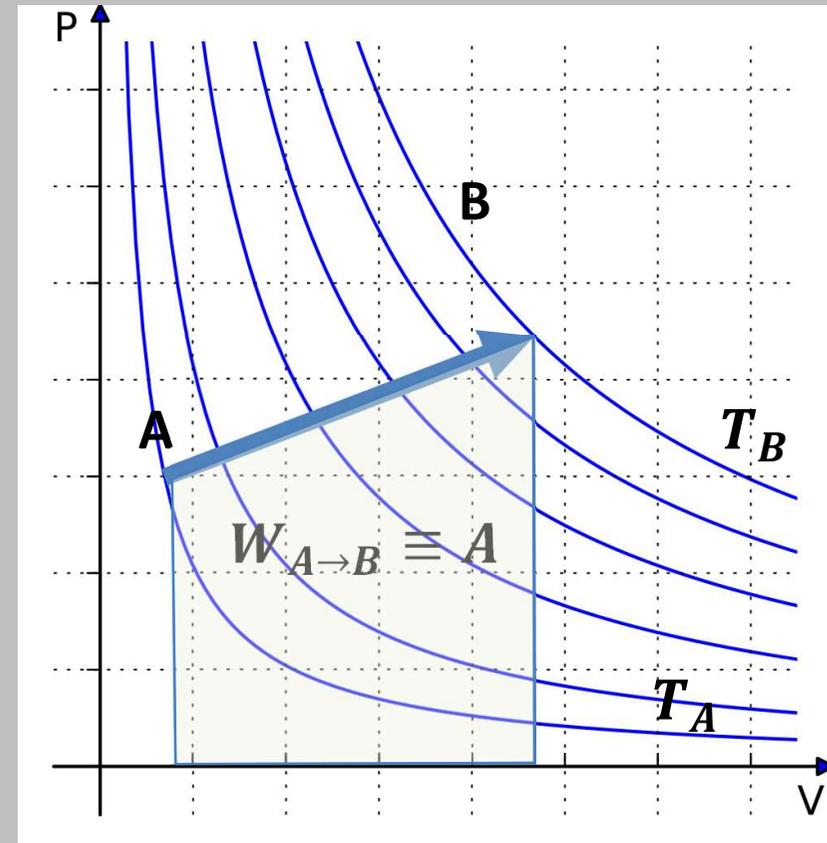
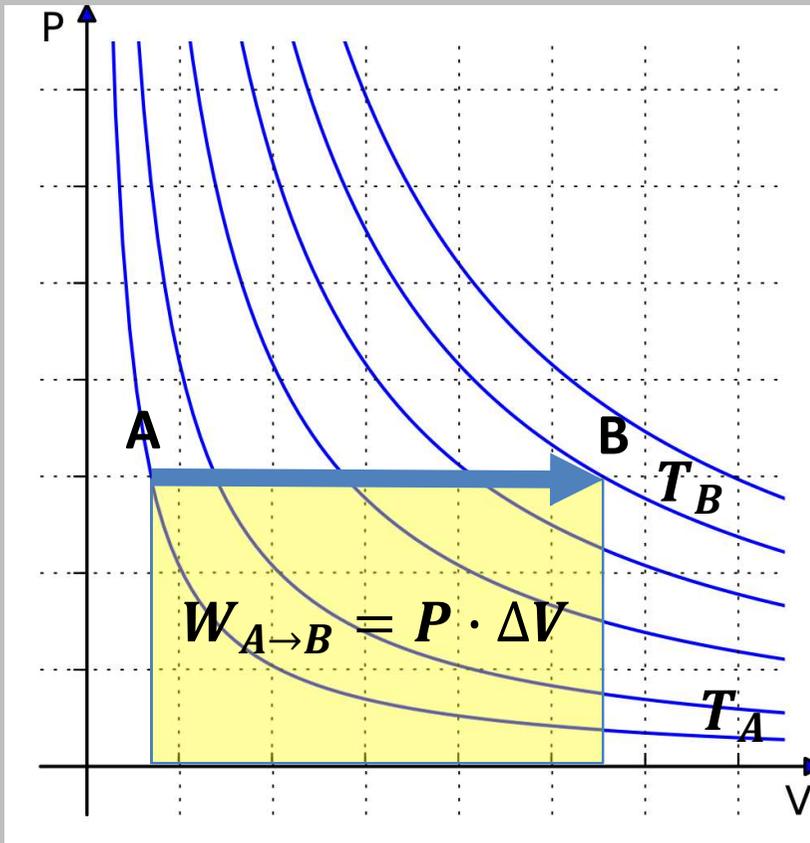
- Em uma transformação adiabática um gás executa um trabalho de 800 J. Pergunta-se
 - a. Ocorreu expansão ou contração do gás?
 - b. Qual a quantidade de calor trocada com o meio?
 - c. Qual a variação da energia interna do gás?
 - d. O que aconteceu com as variáveis P , V e T ?

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 $\gamma = 1,5$, determine a nova pressão do gás.

Representação gráfica do trabalho

- O trabalho produzido por um gás corresponde numericamente à área sombreada no gráfico $P \times V$, mesmo que a pressão não seja constante.



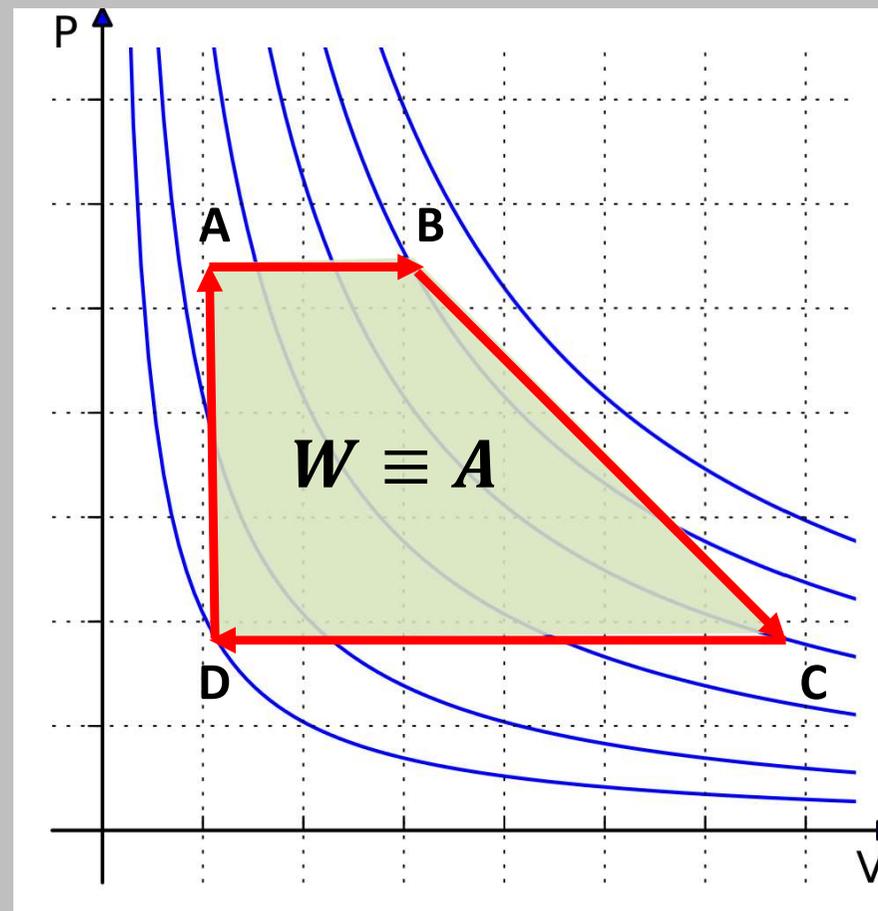
Processos cíclicos

- 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 (ΔU), e o trabalho produzido W corresponde ao calor aplicado Q , que é numericamente igual à área interna do ciclo.

$$\Delta U = Q - W$$

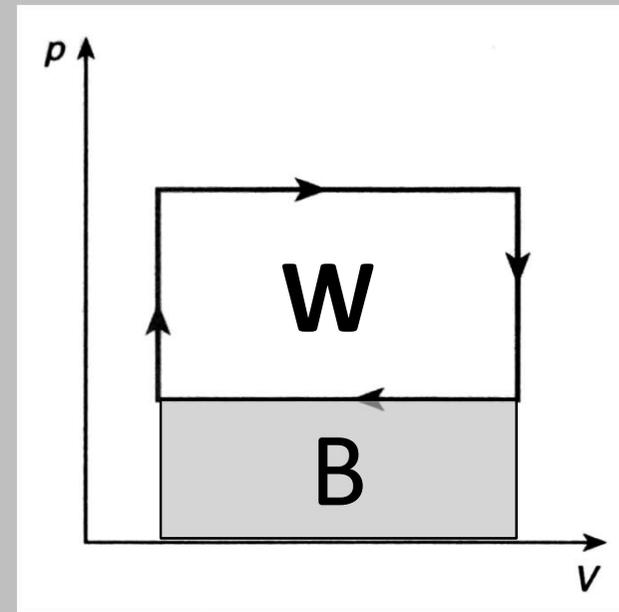
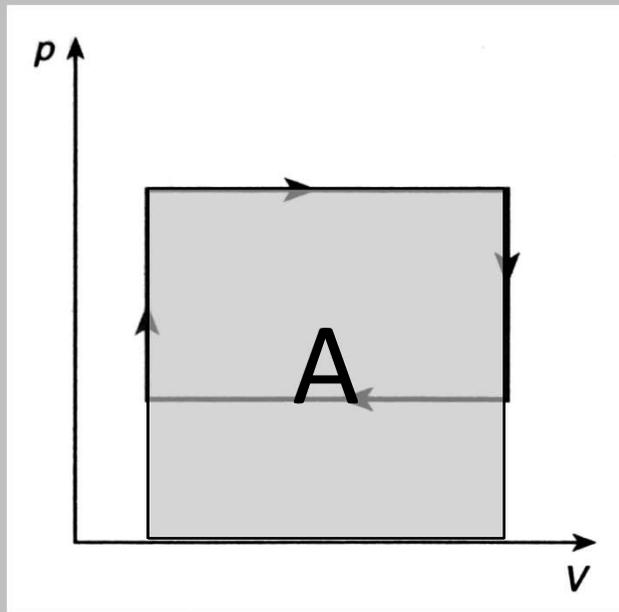
$$0 = Q - W$$

$$W = Q$$



Processos cíclicos de um gás

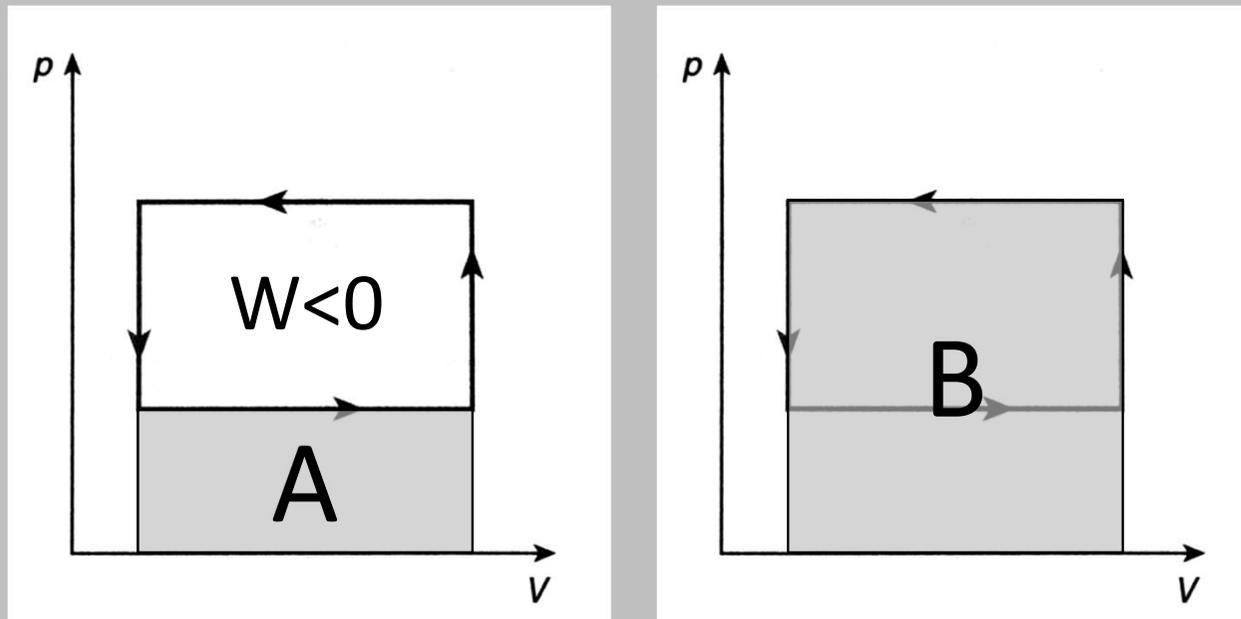
- Lembrando que o trabalho corresponde à área do gráfico $P \times V$, é possível concluir que quando o ciclo for horário, o trabalho será positivo, pois o trabalho produzido inicialmente é maior que o removido:



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

Processos cíclicos de um gás

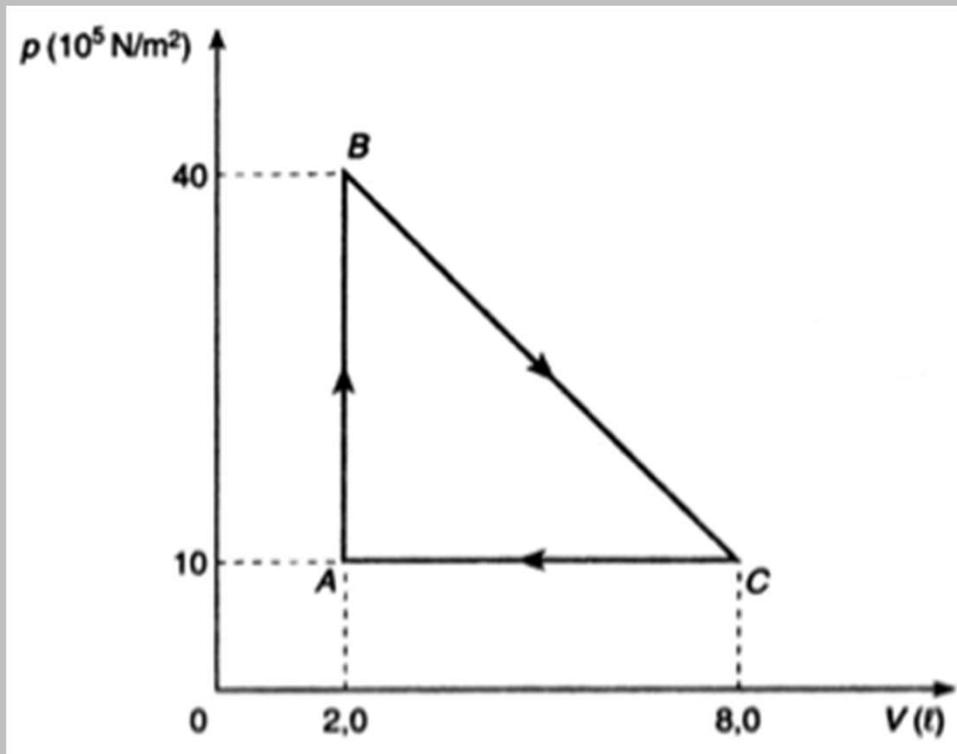
- Por outro lado, quando o ciclo for anti-horário, o trabalho será negativo:



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

Exemplo

- O diagrama $P \times V$ abaixo mostra um ciclo realizado por uma certa massa de um gás perfeito.



Calcule:

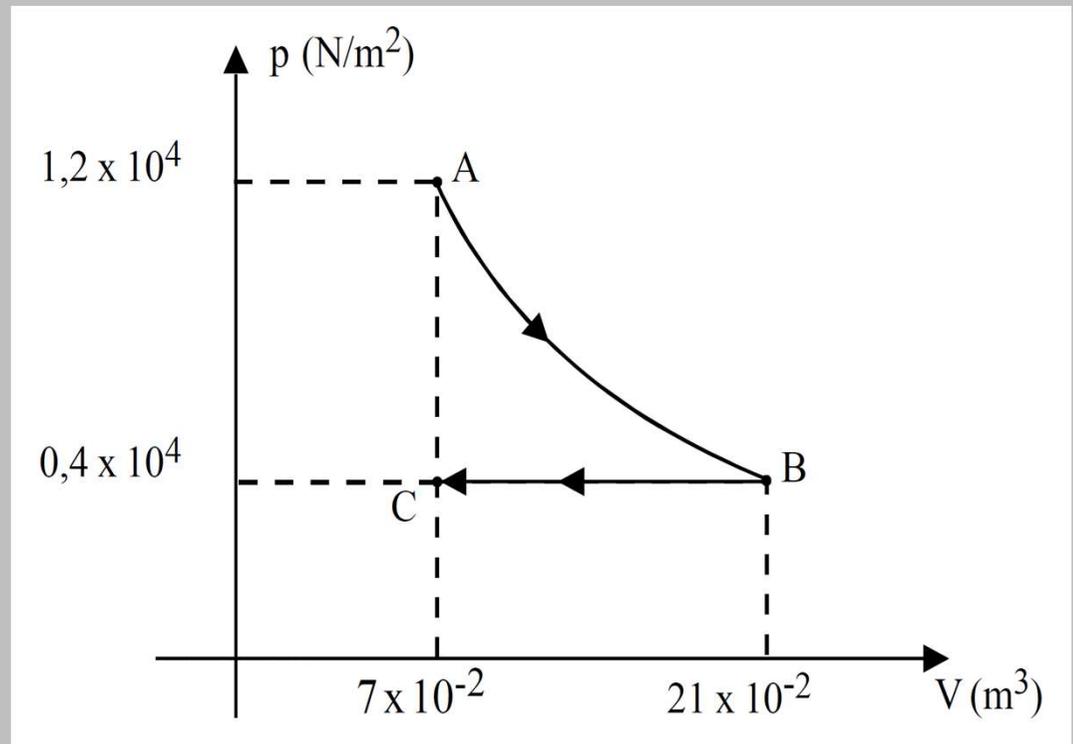
- a) a variação da energia interna do gás, ΔU .
- b) o trabalho realizado no ciclo, W .
- c) a quantidade de calor trocada com o meio, Q .
- d) nesse ciclo o calor é transformado em trabalho ou vice-versa?

Exemplo

Um mol de certo gás ideal sofre a transformação que está indicada no diagrama $P \times V$, conforme mostra a figura abaixo.

Dado $R = 8,3 \text{ J/molK}$, determine:

- A temperatura deste mol do gás no estado B;
- O trabalho realizado pelo gás na contração $B \rightarrow C$;
- O trabalho aproximado na expansão $A \rightarrow B$;
- A variação da energia interna na expansão $A \rightarrow B$;
- A variação da energia interna na contração $B \rightarrow C$.



Resumo da aula

