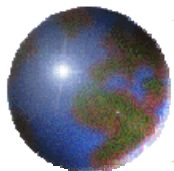


QUÍMICA

O 1º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA. ENERGIA E ENTALPIA



QUÍMICA

2.1 - Conversão de trabalho em energia mecânica.

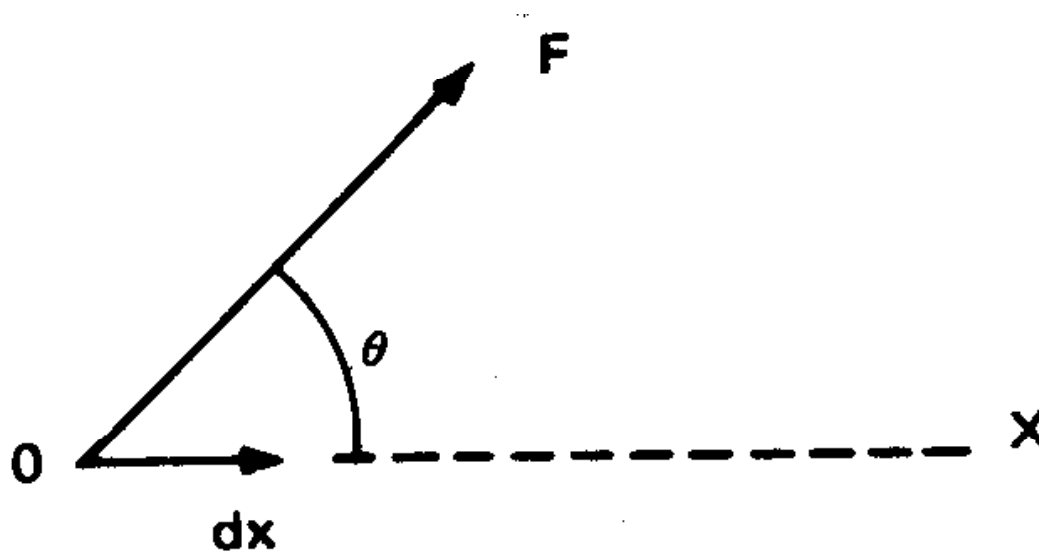
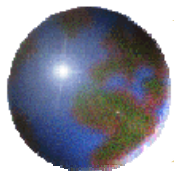


Fig. 2.1.1. Trabalho de uma força



QUÍMICA

$dW = F \cos \theta dx$ ou $dW = f dx$, onde f é o componente da força F na direção do deslocamento.

$$W = \int_1^2 dW = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

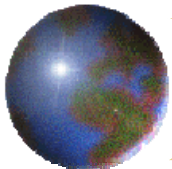
unidades:

erg = dina . cm

joule = newton . metro = 10^5 dinas x 10^2 cm = ergs

joule = volt . coulomb = 1volt . ampere . segundo

atmosfera . litro = $101,325 \text{ N.m}^{-2}$ x $10^{-3}.\text{m}^3$ = 101,325 joules



QUÍMICA

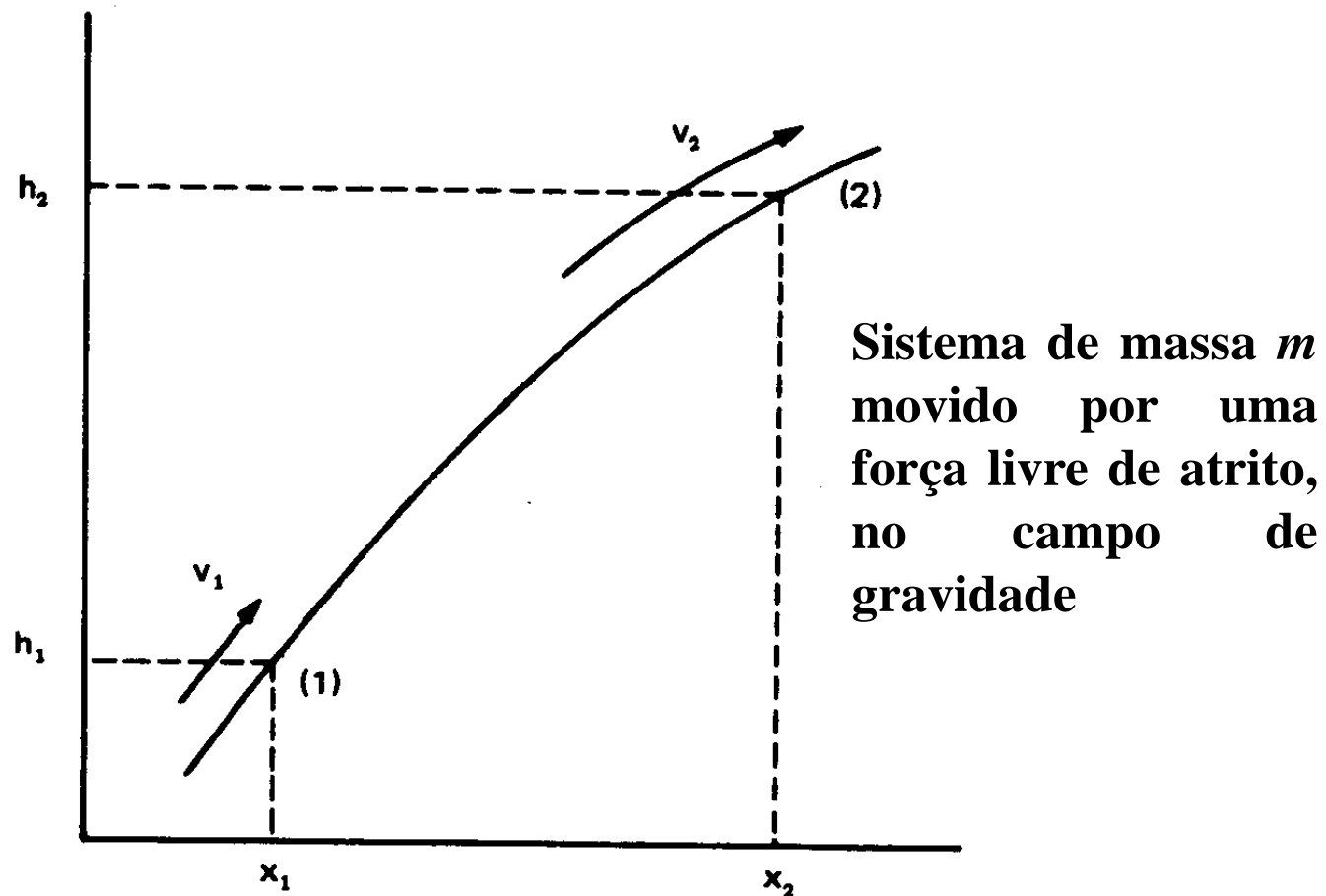
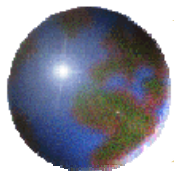


Fig. 2.1.2. Conversão de trabalho em energia cinética e potencial.



QUÍMICA

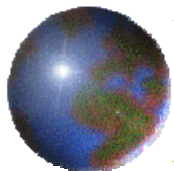
$$W = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} + mgh_2 - mgh_1$$

$$\frac{mv^2}{2} = Ec, \quad mgh = Ep$$

$$W = (Ec)_2 - (Ec)_1 + (Ep)_2 - (Ep)_1$$

ou

$$W = \Delta Ec + \Delta Ep = \Delta E$$



QUÍMICA

- E_c e E_p são propriedades escalares e extensivas (dependem da massa) e sua soma constitui a energia mecânica do sistema.
- Há dois casos em que a variação da energia mecânica de um sistema é nula, isto é,

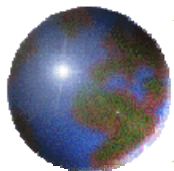
$$\Delta E_c + \Delta E_p = \Delta E = 0$$

1º - sistema percorre um ciclo;

2º - sistema isolado, de modo a não haver troca de trabalho com o exterior ($W = 0$), então

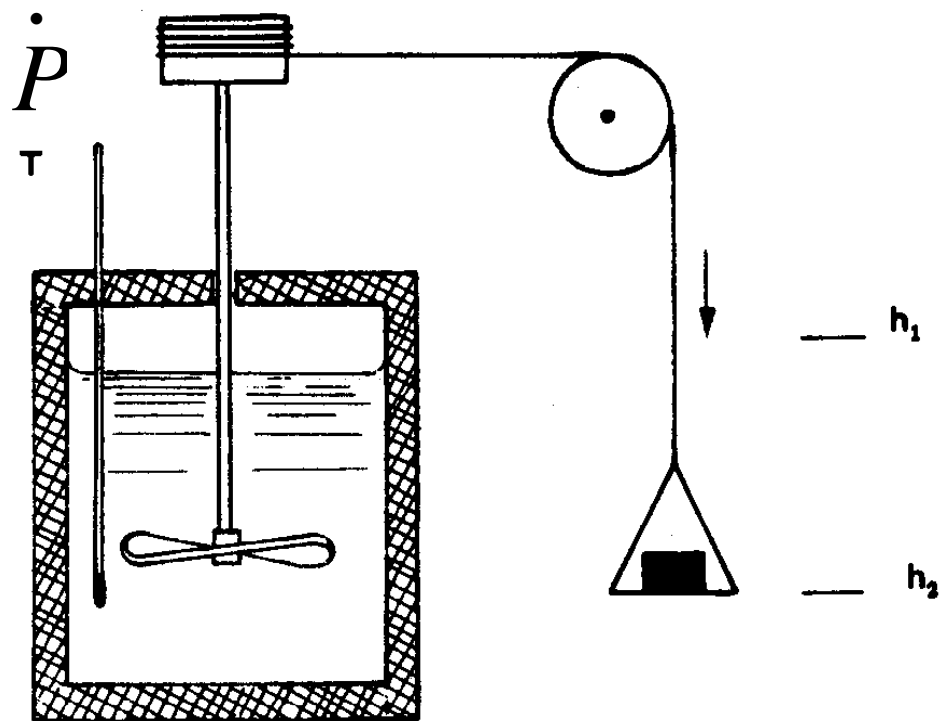
$$\Delta E_p = -\Delta E_c$$

Ex: lançamento de um projétil, pêndulo.



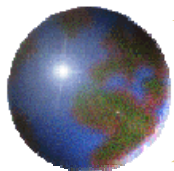
QUÍMICA

2.2 - Conversão de trabalho em energia interna.



Reservatório de trabalho

Fig. 2.2.1. Conversão de trabalho em energia interna.



QUÍMICA

$$W_{\text{aplicado}} = mg(h_2 - h_1) = \text{diminuição da } Ep \text{ do peso}$$

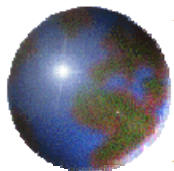
No sistema a temperatura se eleva de T_1 a T_2 .

“Define-se trabalho, em termodinâmica, como energia trocada entre o sistema e o meio externo, como consequência exclusiva de uma força que atua entre esse sistema e o meio externo”.

Não há trabalho interno em termodinâmica.

$W = +$ energia cedida pelo sistema ao meio externo, sob forma de trabalho (W realizado contra as forças externas).

$W = -$ energia recebida pelo sistema sob forma de trabalho (W realizado pelas forças externas contra o sistema).



QUÍMICA

2.3 - Calor. O 1º princípio da termodinâmica

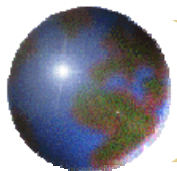
- Calor é uma quantidade que se transfere de um corpo a outro por efeito exclusivo de uma diferença de temperatura entre ambos.
- É um dado de experiência que a quantidade de calor recebido por um sistema simples, sob pressão constante, é proporcional ao acréscimo de temperatura produzida, isto é,

$$q = C(T_2 - T_1)$$

onde C = capacidade calorífica

$$dq = C(T)dT \quad (2.1)$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C(T)dT \quad (2.2)$$

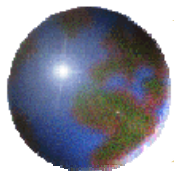


QUÍMICA

$C(T)$ = dependência funcional entre capacidade calorífica e temperatura.

$q = +$ calor recebido por um sistema

$q = -$ calor transferido ao meio externo



QUÍMICA

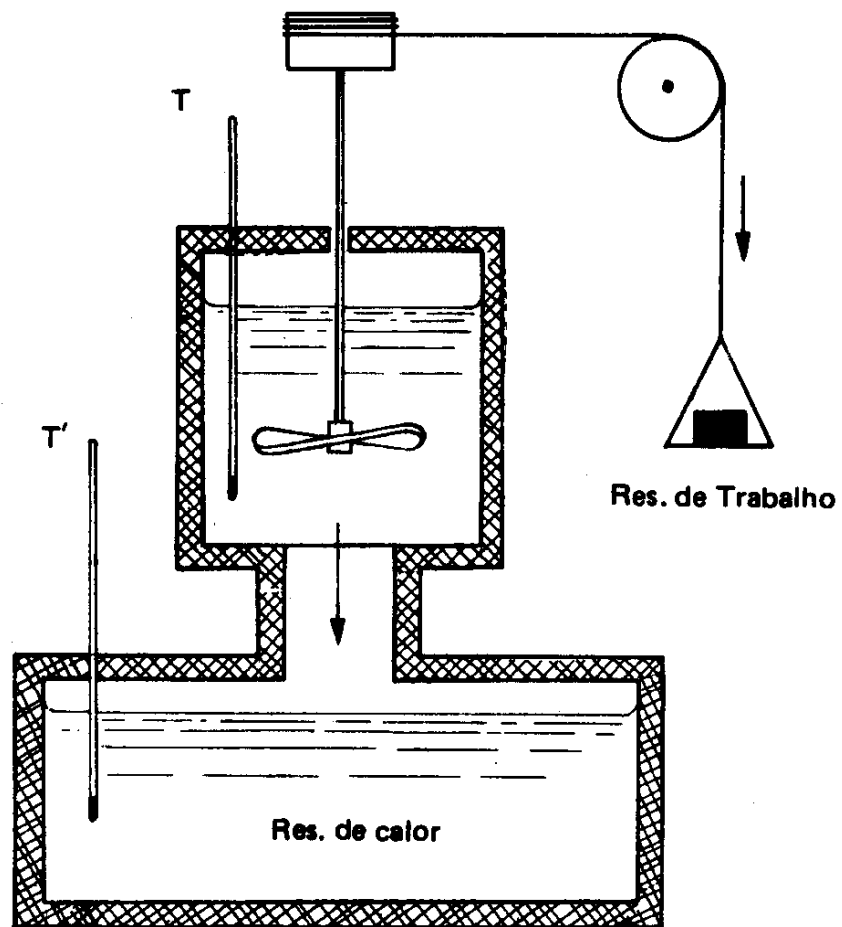
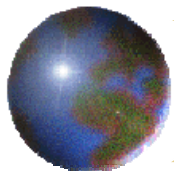


Fig. 2.3.1. Experiência de Joule.



QUÍMICA

1° etapa: no sistema a temperatura se eleva de T_1 a T_2 .

2° etapa: no sistema a temperatura volta de T_2 a T_1 .

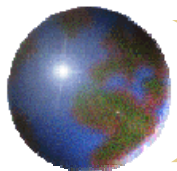
(O sistema é posto em contato com um calorímetro até restabelecer a temperatura inicial T_1 , fechando-se o ciclo).

$$\frac{-W}{-q} = \frac{W}{q} = J$$

- W : quantidade de trabalho aplicado ao sistema.

- q : quantidade de calor cedido para sistema.

$$W = Jq \text{ (Ciclo) (2.3)}$$



QUÍMICA

As quantidades de trabalho e de calor trocadas com o meio externo, é constante, em todas as transformações cíclicas, a razão entre o trabalho recebido e o calor cedido pelo sistema”

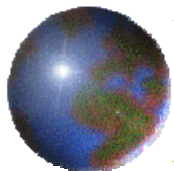
$$\frac{-W}{-q} = \frac{W}{q} = J = \frac{joules}{cal}$$

$J \Rightarrow$ é o equivalente mecânico de calor

$$J = 4,1858 \text{ Joules } cal^{-1}$$

$$1 \text{ cal} = 4,1858 \text{ joules}$$

“Em toda transformação cíclica de um sistema, o trabalho que desaparece no meio externo é substituído por uma quantidade de calor tal que $1cal = 4,1858 \text{ joules}$ ”



QUÍMICA

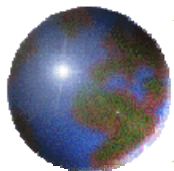
“A relação, , entre trabalho e calor constitui o 1º princípio da termodinâmica ou o princípio da conservação da energia”.

“A relação mostra que trabalho e calor são forma distintos da mesma entidade, a que se denomina energia, e que esta se conserva em todas as transformações”.

“Realmente, ao calor de uma transformação cíclica, não só o sistema readquire o estado anterior como a quantidade total de energia do universo (trabalho + calor) permanece inalterada”.

“Calor é energia trocada entre sistema e meio externo, por efeito exclusivo de uma diferença de temperatura”.

$$1\text{cal} = 4,1858 \text{ joules}$$



QUÍMICA

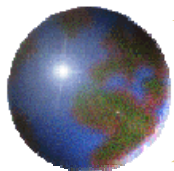
2.4 - Energia interna como função de estado. Expressão analítica do 1º princípio da termodinâmica.

Calor e trabalho são formas diversas de energia (pode-se medir quantidades de calor e trabalho fazendo uso da mesma unidade de energia. Isso equivale a tornar igual à unidade o fator de conversão J).

$$W = Jq \text{ e } J = 1$$

$$W = q$$

$$q - W = 0$$



QUÍMICA

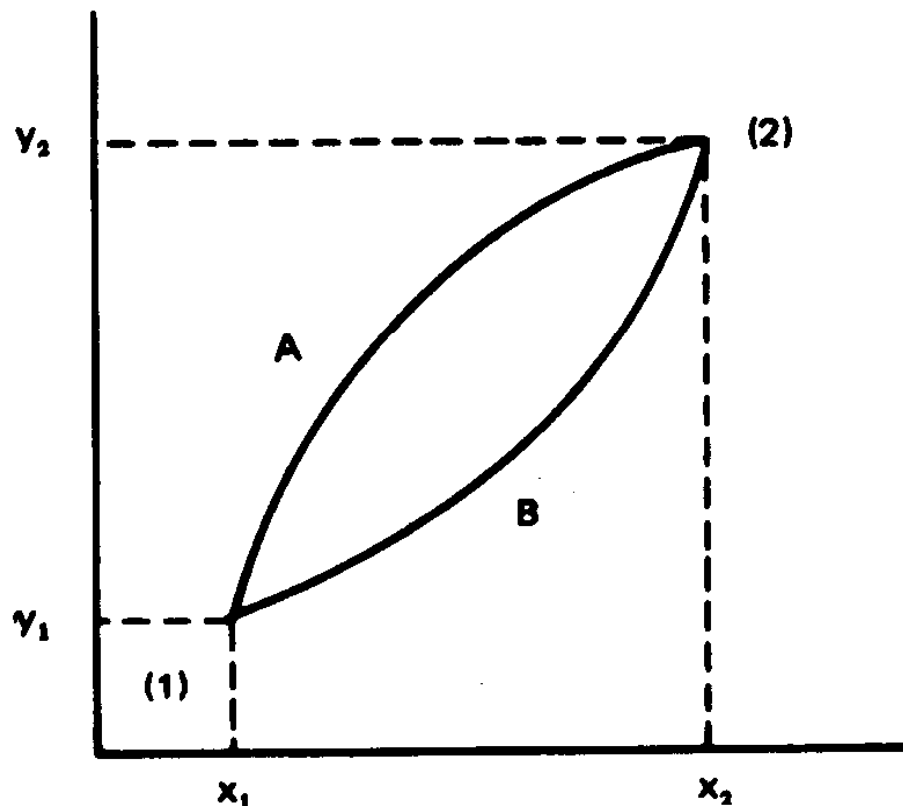
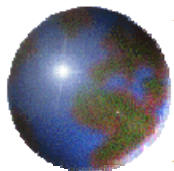


Fig. 2.4.1. A energia interna é função de estado.

Sistema simples cujos estados fiquem determinados apenas por duas variáveis, sujeito a uma transformação, cíclica, representado na figura acima.



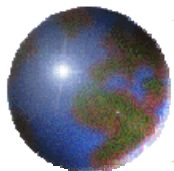
QUÍMICA

Representando δq e δW pequenas quantidades de calor e de trabalho, têm-se, ao termo de um ciclo:

$$\oint \delta q - \oint \delta W = 0$$

$$\oint (\delta q - \delta W) = 0$$

Como foi visto, a integral ao longo de um ciclo de uma diferencial exata é sempre nula. Por essa razão, o diferencial integrando $(\delta q - \delta W)$ deve ser uma diferencial exata, que é representada por dU , sendo U necessariamente uma função termodinâmica $U(x, y)$. Esta propriedade denomina-se energia interna do sistema.



QUÍMICA

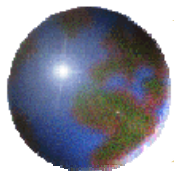
$$\oint dU = 0 \quad (2.4)$$

$$dU = \delta q - \delta W \quad (2.5)$$

Onde dU é uma diferencial exata mas não δq e δW separadamente.

A equação (2.5) refere-se a uma etapa infinitesimal de um processo mas para uma transformação finita entre os estados (1) e (2) do sistema:

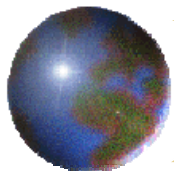
$$\begin{aligned} \int_1^2 dU &= \int_1^2 \delta q - \int_1^2 \delta W \\ U \Big|_1^2 &= q - W \\ U_2 - U_1 &= q - W \\ \Delta U &= q - W \quad (2.6) \end{aligned}$$



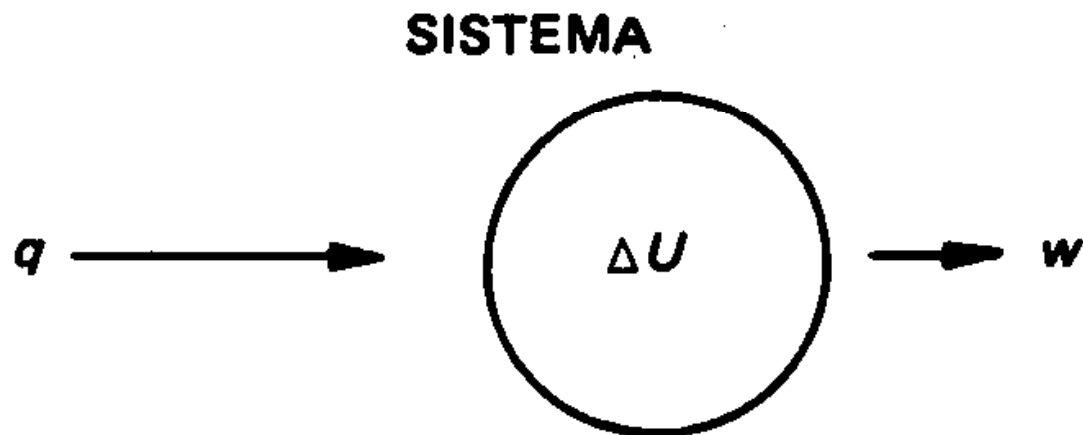
QUÍMICA

As equações (2.4), (2.5) são expressões analíticas do 1º princípio da termodinâmica e são válidos para um sistema que não troca matéria com o meio externo (sistema fechado).

“A equação (2.6) mostra que a energia se conserva em toda a transformação pois o acréscimo ΔU de energia interna do sistema é igual à energia $(q - W)$ perdida pelo meio externo”.



QUÍMICA

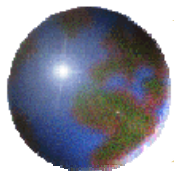


1- $\Delta U = U_2 - U_1$ e o acréscimo da energia interna do sistema

$$+U_2 > U_1 \quad -U_2 < U_1$$

2- $+q =$ calor recebido pelo sistema. $-q =$ Calor cedido pelo sistema.

3- $+W =$ trabalho produzido pelo sistema. $-W =$ Trabalho recebido pelo sistema.



QUÍMICA

2.5 - Considerações em torno do 1º princípio

1) - Máquina é um transformador de energia (ao cabo de um ciclo, a energia recebida do meio externo é a ele devolvida sob a mesma forma, ou sob forma diversa, e o sistema, ou a máquina readquire o estado anterior).

Existem máquinas térmicas e não térmicas.

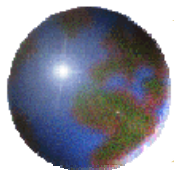
Como $\Delta U = 0$ ao termino de um ciclo, tem-se da equação (2.6).

$$W = q (\text{Ciclo})$$

ou

$$\oint \delta W = \oint \delta q$$

Significado: a soma algébrica das quantidades de trabalho produzido pelo sistema é igual a soma algébrica das quantidades de calor recebidos do meio externo. Assim funciona uma máquina térmica.



QUÍMICA

Uma máquina não-térmica limita-se a converter uma força de trabalho noutra forma de trabalho.

Nesse caso,

$$\oint \delta q = 0$$

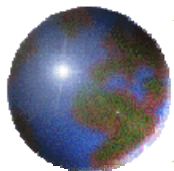
E também

$$\oint \delta W = 0$$

Ex.: Um gerador elétrico, (dínamo) recebe trabalho mecânico e devolve trabalho elétrico, enquanto um motor elétrico realiza a transformação inversa.

Pilha: não é máquina.

$$W = -\Delta U + q$$



QUÍMICA

2 - Enunciado 1° princípio: É impossível construir um “perpetuum móbile” de primeira espécie, isto é, uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito entregar ao meio externo uma quantidade de energia maior do que a recebida.

3 – Quando $q = 0$, a equação (2.6) dá

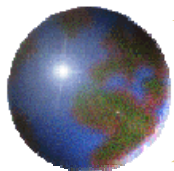
$$W = -\Delta U$$

Significado: na transformação adiabática, o trabalho é todo produzido à custa da energia interna do sistema.

4 – Quando $W = 0$, tem-se

$$q = \Delta U$$

Significado: quando nenhum trabalho é produzido, o calor recebido se converte integralmente em energia interna do sistema.



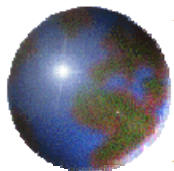
QUÍMICA

5 – Quando $q = 0$ e $W = 0$ o sistema se diz isolado. Nesse caso ou $U = \text{cte}$.

Significado: embora possam ocorrer transformações no interior de um sistema isolado, a sua energia não se altera.

$$\Sigma \delta U = 0$$

Generalizando: no caso de se considerar o universo como um sistema isolado, a energia total dele permanece constante.



QUÍMICA

2.6 – Energia total e interna.

$$E_t = E_c + E_p + U$$

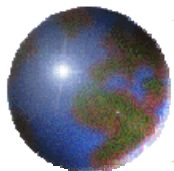
$$\Delta E_t = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

E_c : relacionada com a velocidade

E_p : relacionada com a posição

ΔU : coordenadas termodinâmicas

Em termodinâmica química só se consideram as variações de energia interna: o sistema é considerado em repouso e livre de campos de força, só atuando sobre ele uma pressão uniforme em todos os pontos de sua superfície.



QUÍMICA

Em termodinâmica química só se consideram as variações de energia interna: o sistema é considerado em repouso e livre de campos de força, só atuando sobre ele uma pressão uniforme em todos os pontos de sua superfície.

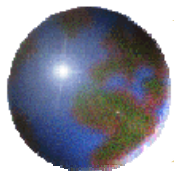
$$U = U_0 + \sum_i (Ec)_i + \sum_i (Ep)_i$$

$U_0 = m_0 c^2 \Rightarrow$ é a energia da massa em repouso, segundo Einstein.

$Ec \Rightarrow$ é a energia cinética de todas as partículas (moléculas, átomos, partículas subatômicas)

$Ep \Rightarrow$ energia potencial das mesmas partículas.

“Não existem diferentes formas de energia interna (térmica, química, elétrica, magnética, etc.)”.



QUÍMICA

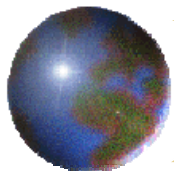
2.7 – W e q não são propriedades.

$$dU = \delta q - \delta W$$

δq e $\delta W \Rightarrow$ significam pequenas quantidades de calor e trabalho trocadas entre sistema e meio externo.

Integral de ponto $\rightarrow \int_1^2 dU = U_2 - U_1$

Integral de linha $\rightarrow \int_1^2 \delta q = q \quad \int_1^2 \delta W = W$



QUÍMICA

2.8 - Trabalho de expansão numa transformação reversível.

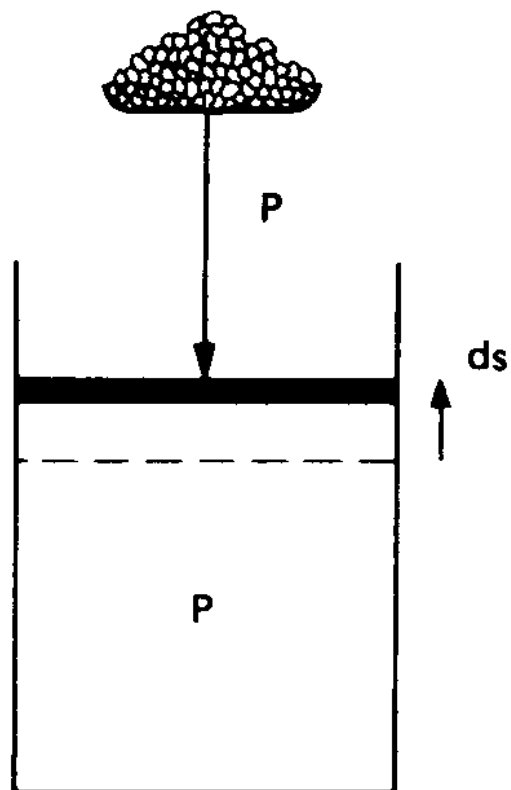
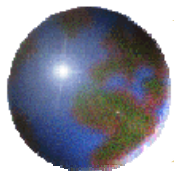


Fig. 2.8.1. Trabalho de expansão de um gás.



QUÍMICA

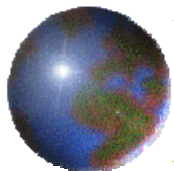
$$\dot{F} = \dot{P} A \quad \text{e} \quad \delta W = \dot{F} \cos \theta ds$$

$$\delta W = -\dot{F} ds \quad \theta = 180^\circ \quad \cos 180^\circ = -1$$

$$\delta W = \dot{F} ds = \dot{P} A ds = \dot{P} dV$$

“W produzido pelo sistema é + conforme convenção”

$$\begin{aligned} \delta W = \dot{P} dV & \quad + \rightarrow dV > 0 \text{ (expansão)} \\ & \quad - \rightarrow dV < 0 \text{ (contração)} \end{aligned}$$



QUÍMICA

Dois casos: expansão de um gás a temperatura constante.

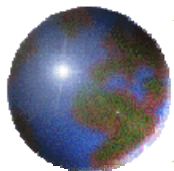
1º- $\dot{P} = 0 \Rightarrow$ O gás expande-se contra o vácuo (expansão limite) e não se produz trabalho.

Transformação rápida e irreversível, estabelece-se gradientes de pressão e temperatura no interior do gás.

2º- $\dot{P} = P \pm dP \Rightarrow$ O gás está quase em equilíbrio com o meio externo e, conforme o sinal de , o volume aumenta ou diminui de uma quantidade até-se estabelecer o equilíbrio ($\dot{P} = P$).

O W produzido durante uma variação infinitesimal de volume será:

$$\delta W = \dot{P} dV = (\dot{P} \pm dP) dV = P dV \pm dP dV$$



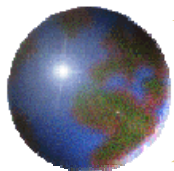
QUÍMICA

$(dPdV)$ pode ser desprezado por ser um infinitesimal de 2º ordem.

$W = PdV$ (2.7).: para transformações reversíveis apenas

expansão: $\dot{P} = P - dP$

compressão: $\dot{P} = P + dP$



QUÍMICA

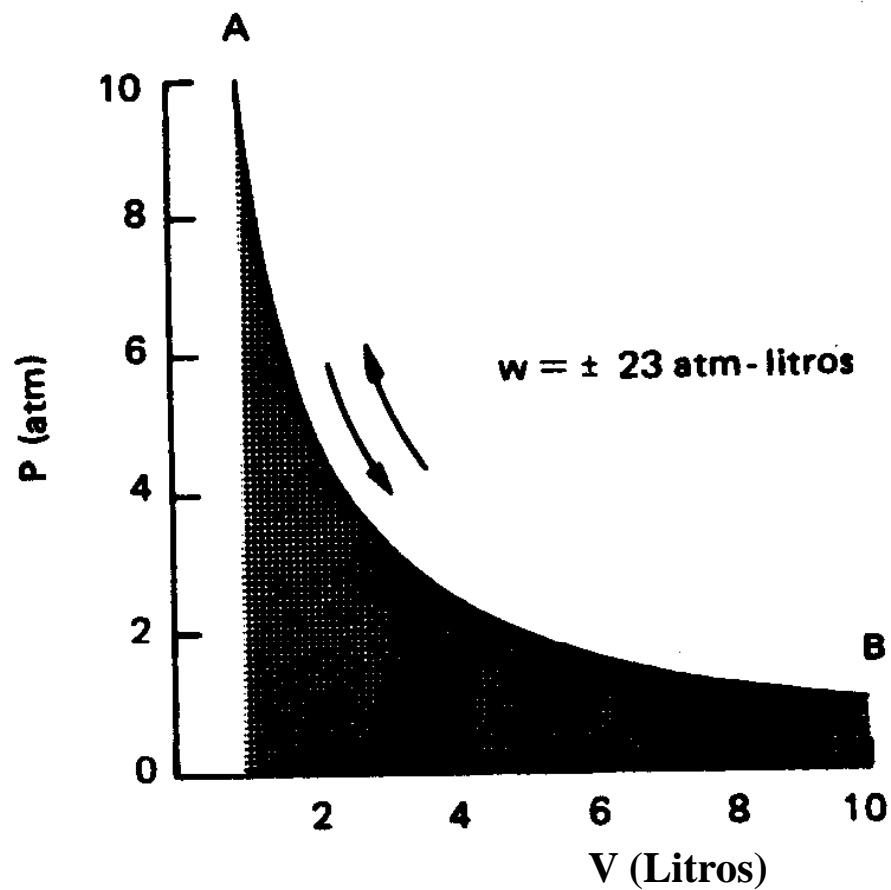
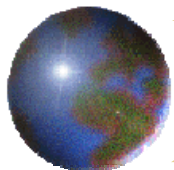


Fig. 2.8.2. Expansão e compressão reversível e isotérmica de um gás ideal.



QUÍMICA

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.8)$$

onde se supõe P cte.

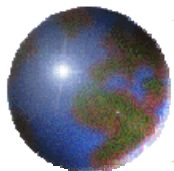
$$W = +, V_2 > V_1 \Rightarrow \text{expansão}$$

$$W = -, V_2 < V_1 \Rightarrow \text{compressão}$$

Integração analítica da equação (2.8)

Num processo isobárico ($P = cte$)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$



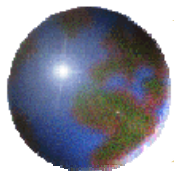
QUÍMICA

Num processo isotérmico ($T = cte$)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

No caso gás ideal $P = \frac{nRT}{V}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



QUÍMICA

2.9 - ENTALPIA

J. W. Gibbs (1875)

$$H = U + PV \quad (2.9)$$

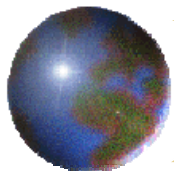
H = Entalpia

U = Energia interna

PV = Energia elástica

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (2.10)$$

Entalpia : do grego $\left\{ \begin{array}{l} en \rightarrow em \\ + \\ thalpien \rightarrow quente \end{array} \right.$



QUÍMICA

transformação isobárica $\Delta H_p = \Delta U_p + P\Delta V$

Um acréscimo infinitesimal de entalpia é uma diferencial exata:

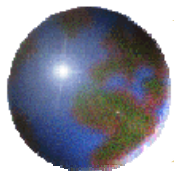
$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2.11)$$

Numa transformação termelástica:

$$dU = \delta q - PdV \quad (\delta W' = 0) \quad (2.12a)$$

que introduzida na equação (2.11):

$$dH = \delta q + VdP \quad (\delta W' = 0) \quad (2.12b)$$



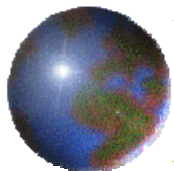
QUÍMICA

$$\int dU = \int \delta q - \int PdV$$

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.13)$$

$$\int dH = \int q + \int VdP$$

$$\Delta H = q + \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad (2.14)$$



QUÍMICA

2.10 – Efeito térmico sob condições restritivas.

1-Transformação termelástica, $V = \text{Cte}$

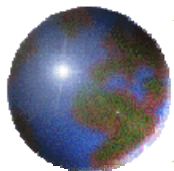
$$dU = \delta q - PdV$$

$$dU_v = \delta q_v \quad \text{e} \quad \Delta U_v = q_v$$

2-Transformação termelástica, $P = \text{Cte}$

$$dH = \delta q + VdP$$

$$dH_p = \delta q_p \quad \text{ou} \quad \Delta H_p = q_p$$



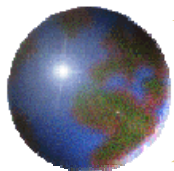
QUÍMICA

2.11 – Coeficientes caloríficos: capacidade calorífica a volume constante e a pressão constante.

Seja um sistema simples (fechado, homogêneo e de composição constante), que recebe uma quantidade q de calor quando sua temperatura varia de $(T_1$ a $T_2)$.

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} \text{ cal.K}^{-1} = \text{capacidade calorífica média do sistema no intervalo } T_2 - T_1.$$

$$C = \frac{\delta q}{dT} \text{ cal.K}^{-1} \text{ onde } dT \text{ é o intervalo infinitesimal de temperatura.}$$



QUÍMICA

Vimos:

$$\delta q_v = dU_v$$

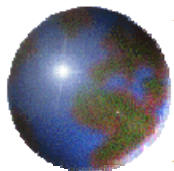
$$\delta q_p = dH_p$$

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.15) \quad C_v = \text{capacidade calorífica a volume constante.}$$

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.16) \quad C_p = \text{capacidade calorífica a pressão constante;}$$

$$C_v = (T, V)$$

$$C_p = (T, P)$$



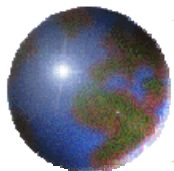
QUÍMICA

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1} \quad \left. \vphantom{\bar{C}_p - \bar{C}_v} \right\} \text{ gases ideais}$$

$$\left. \begin{array}{l} \bar{C}_p = \text{calor molar a } P \text{ cte} \\ \bar{C}_v = \text{calor molar a } V \text{ cte.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{admite-se que não} \\ \text{variam com a T.} \end{array}$$

$$\bar{C}_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 \quad (\text{cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}) \quad (\text{gás})$$

$\alpha, \beta, \gamma = \text{constantes empíricas}$



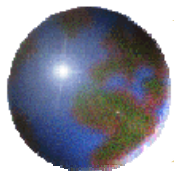
QUÍMICA

$$\bar{C}_p = a + bT - cT^{-2} \text{ (cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}) \quad \text{(sólidos)}$$

$$\bar{C}_v = \frac{3R}{2} = 2,98 \text{ cal.mol}^{-1} \text{.K}^{-1} \text{ (gases nobres, vapores metálicos = mol. monoatômicas)}$$

$$\bar{C}_v = \frac{5R}{2} = 4,97 \text{ cal.mol}^{-1} \text{.K}^{-1} \text{ (moléculas diatômicas)}$$

$$\bar{C}_v = \frac{6R}{2} = 5,96 \text{ cal.mol}^{-1} \text{.K}^{-1} \text{ (sólidos)}$$



QUÍMICA

2.11- Variação de entalpia de uma substância a pressão constante.

$$\Delta H_p = q_p \quad \text{mas} \quad C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

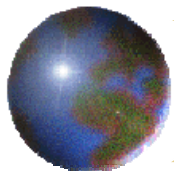
$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.17)$$

Para 1 mol de gás:

$$\Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots) dt$$

$$\Delta H_p = \alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\beta(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\gamma(T_2^3 - T_1^3) + \dots$$



QUÍMICA

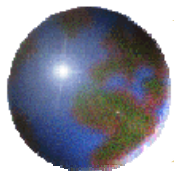
Para 1 mol de sólido:

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT - cT^{-2}) dT$$

$$\Delta H_P = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

A capacidade calorífica média entre duas temperaturas T_1 e T_2 :

$$[C_P] = \frac{\Delta H_P}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_P dT}{T_2 - T_1}$$



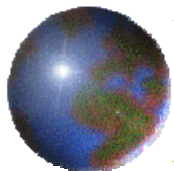
2.12 - A energia interna e a entalpia dos gases ideais só dependem da temperatura.

Para um sistema simples:

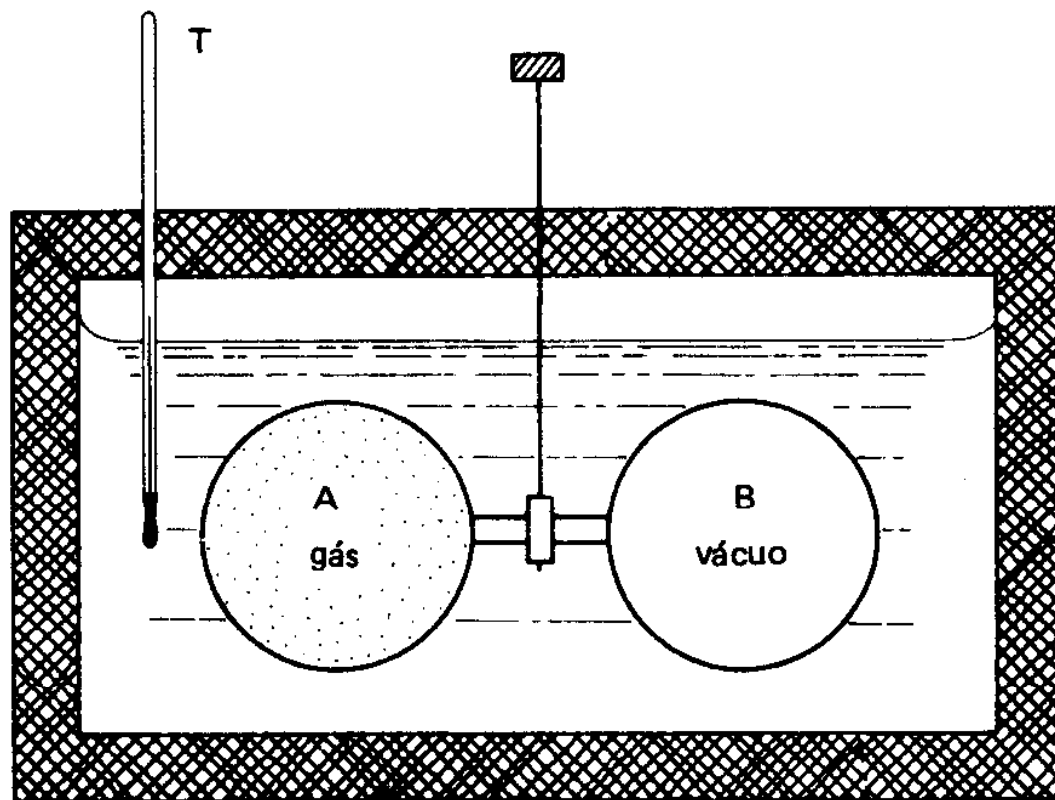
$$U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.18)$$

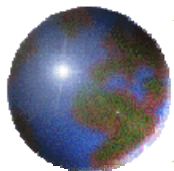


QUÍMICA



**Exp. Joule (1844).
Mostra: a U dos gases não
dependem do volume**

Fig. 2.12.1. A energia interna de um gás ideal não depende do volume



QUÍMICA

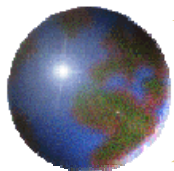
Expansão livre irreversível $W = 0, q = 0, \Delta T = 0$

Então $\Delta U_T = 0$

“Mesmo uma apreciável variação da temperatura do gás ficaria logo amortecida pela capacidade calorífica do meio externo, muito superior à do gás”.

1852 – 1862 → Joule e Thomson

- Anulando a influência da capacidade calorífica do meio externo, a expansão livre de um gás real é sempre acompanhada de uma queda de temperatura do gás e que somente no caso-limite de um gás ideal, é lícito afirmar que a energia interna é independente do volume, isto é,



QUÍMICA

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.19)$$

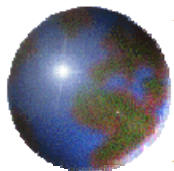
Assim, a equação (2.18) para um gás ideal se reduz para:

$$\boxed{dU = C_v dT} \quad (2.20)$$

“A energia interna de um gás ideal só depende da temperatura, não depende do volume”

AINDA: Numa dada temperatura, a pressão de um gás é função exclusiva do volume, e tem-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$



QUÍMICA

e

$$H = U + PV$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T$$

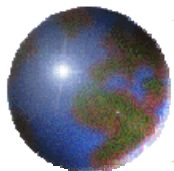
PV de um gás ideal independe da P quando a $T = \text{Cte}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

“A entalpia de um gás ideal não depende da pressão”.

Mas, $F = \text{Cte}$, a pressão de um gás só depende do volume, e assim para um gás ideal:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$



QUÍMICA

“quer dizer, varia o volume, varia a pressão, mas como H não depende da pressão”

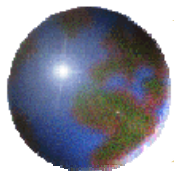
Vamos considerar a H de um sistema simples, como função da temperatura e da pressão:

$$H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dH = C_P dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}_0 dP \quad (2.21a)$$

$$dH = C_P dT \quad (2.21b)$$



QUÍMICA

“A entalpia de um gás ideal só depende da temperatura”.

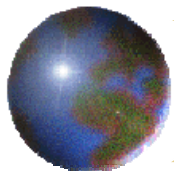
Para outros sistemas simples: gás real, líquidos, sólidos.

$$dU_v = C_v dT \quad \text{ou} \quad \Delta U_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$dH_p = C_p dT \quad \text{ou} \quad \Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

“Deve ficar expressa a condição de volume constante ou de pressão constante”.

“Esta restrição é importante porque, excetuados os gases ideais, a energia interna e a entalpia e a entalpia variam com o volume e com a pressão, tal como variam as equações (2.18) e (2.21)”



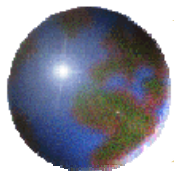
QUÍMICA

2.13 - Diferença entre C_p e C_v nos gases ideais.

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$$

\bar{C}_p e $\bar{C}_v \rightarrow$ calor molar a P e a V cte.

$$R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



QUÍMICA

2.14 - Transformações reversíveis de um gás ideal sob condições restritivas.

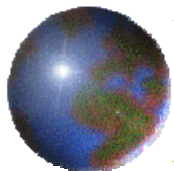
$$\left. \begin{aligned} dU &= C_v dT \\ dH &= C_p dT \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} H \text{ e } U \text{ são independentes do } V \text{ e } P, \text{ só} \\ \text{variam nas transformações em que} \\ \text{haja variação de } T \end{array}$$

integrando:

$$\Delta U = n\bar{C}_v(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n\bar{C}_p(T_2 - T_1)$$

pois admite-se que \bar{C}_v e \bar{C}_p dos gases ideais não dependem da temperatura.

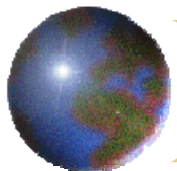


QUÍMICA

Transformação Isobárica: $\Delta(PV) = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$

Transformação Isométrica: $\Delta(PV) = V(P_2 - P_1) = nR(T_2 - T_1)$

$$PV = nRT$$



QUÍMICA

2.15 - transformação isotérmica e reversível de um gás ideal.

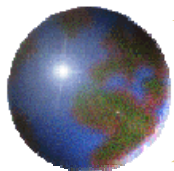
$$\dot{T} = T \quad \dot{P} \text{ Deve diminuir} \quad U = cte, \quad T = cte$$

$$\Delta T = cte, \quad \Delta U = cte \quad (U \text{ depende só da temperatura})$$

$$\text{Do 1º princípio:} \quad q = \Delta U + W \quad \Delta U = 0$$

$$\boxed{q = W} \quad (2.22)$$

“O trabalho é produzido a custa do calor recebido isotermicamente pelo gás ideal”.



QUÍMICA

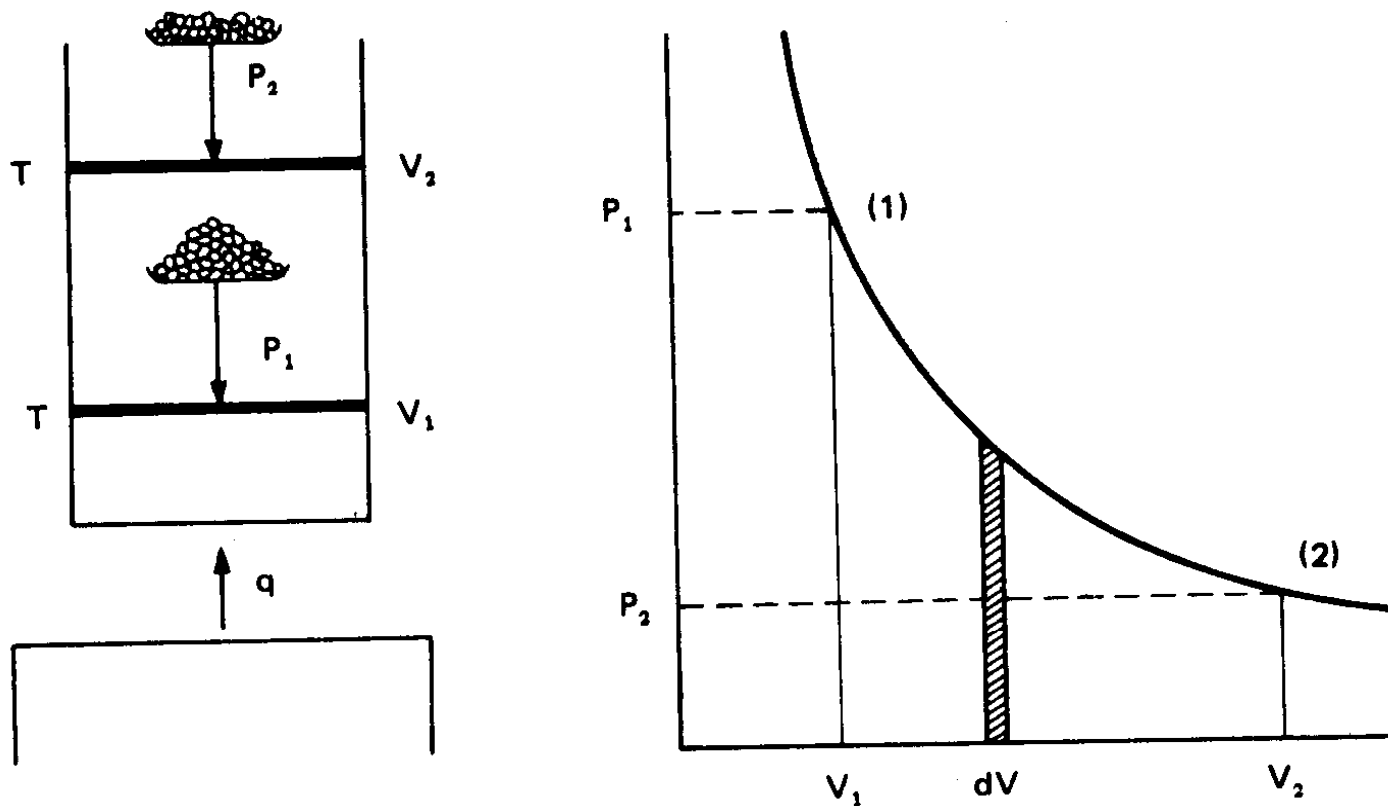
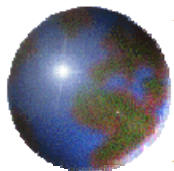


Fig. 2.15.1. Transformação isotérmica e reversível de um gás ideal.



QUÍMICA

$$\delta q = PdV$$

em qualquer estado de equilíbrio de um gás ideal, $PV = nRT$ e como, $T = \text{cte}$.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$PV_1 = PV_2$$

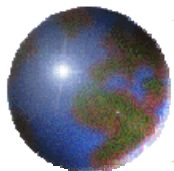
$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.23)$$

Transformação isotérmica de um gás ideal.

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta(PV) = 0$$



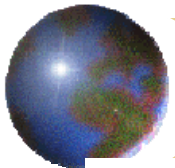
QUÍMICA

2.16 - Transformação isobárica e reversível de um gás ideal.

$(\dot{P} = P)$, T deve aumentar, U aumenta

$$q = \Delta U + W$$

“O calor comunicado ao gás se converte, em parte, em energia interna e, em parte, em trabalhos de expansão”.



QUÍMICA

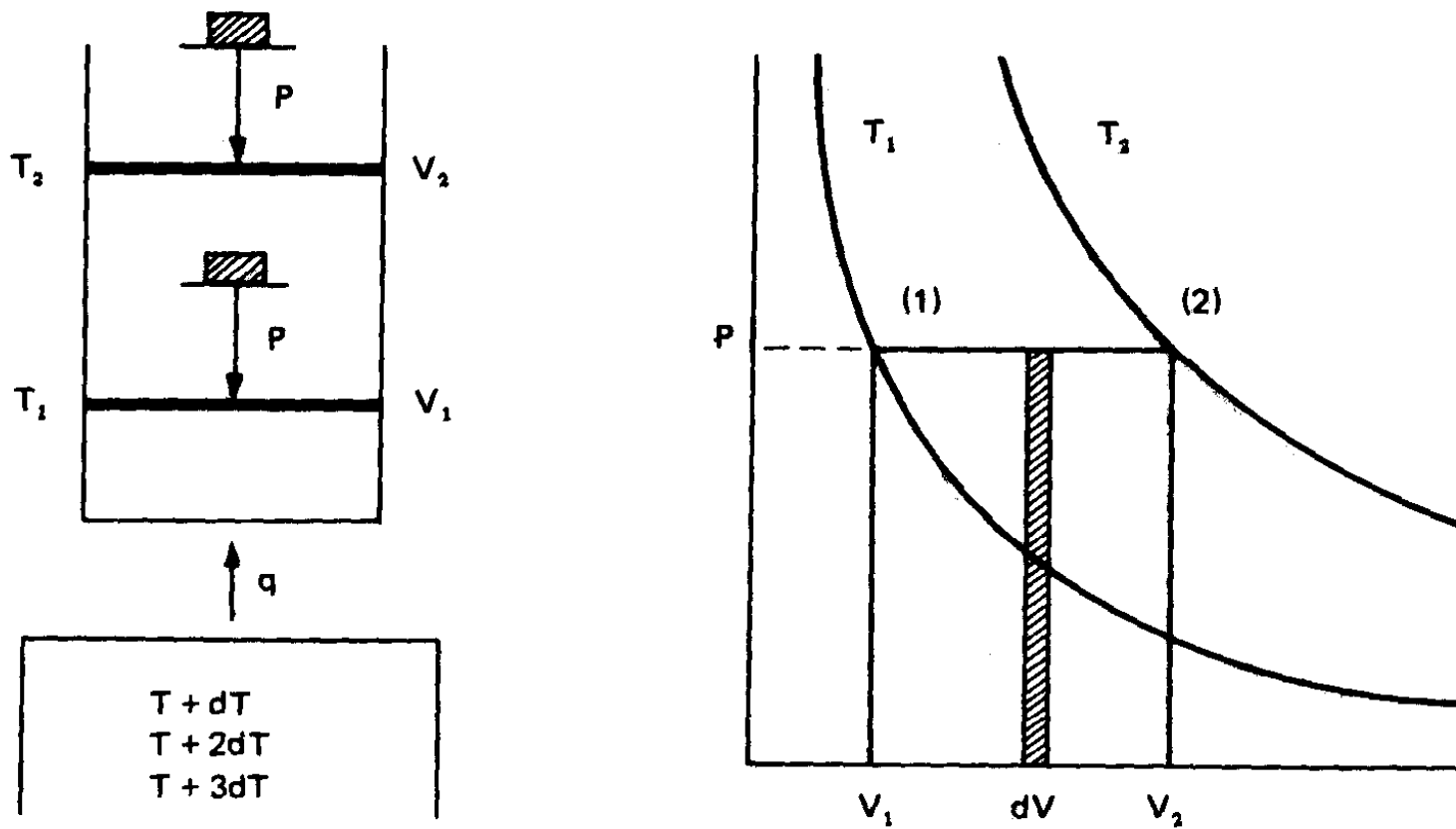
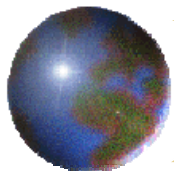


Fig. 2.16.1. Transformação isobárica e reversível de um gás ideal.

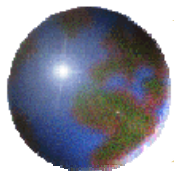


QUÍMICA

$$\delta q = dU + PdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) \quad (2.24)$$

$$W = nR(T_2 - T_1) \quad (2.25)$$



QUÍMICA

2.17 - transformação isométrica e reversível de um gás ideal.

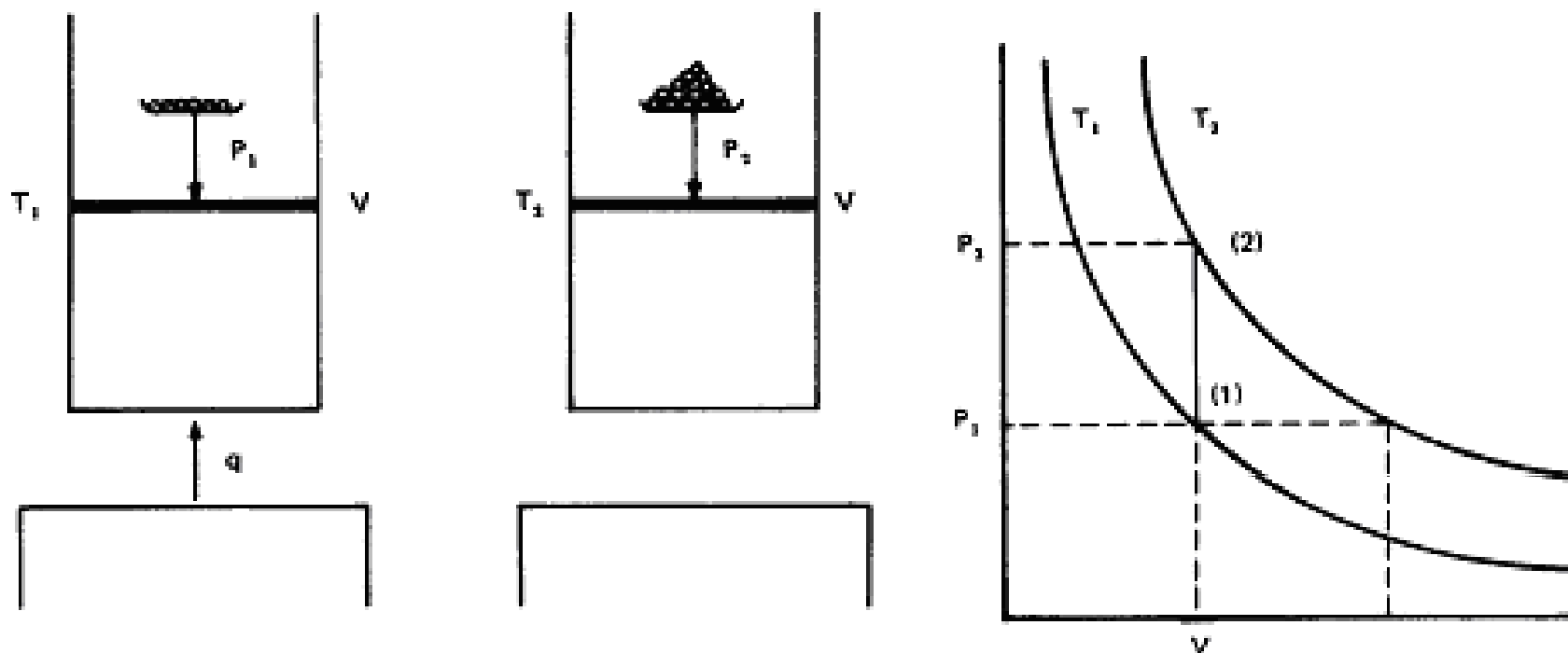
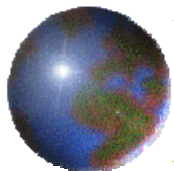


Fig. 2.17.1. Transformação isométrica e reversível de um gás ideal.



QUÍMICA

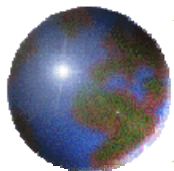
$$q = \Delta U + W \qquad W = 0$$

$$\boxed{q = \Delta U}$$

$$\Delta U = n\bar{C}_v(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n\bar{C}_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta(PV) = V(P_2 - P_1) = nR(T_2 - T_1)$$



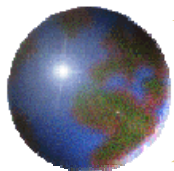
QUÍMICA

2.18 - Transformação adiabática e reversível de um gás ideal.

$$q = 0 \quad \begin{array}{l} T = \text{diminui (expansão)} \\ T = \text{aumenta (compressão)} \end{array} \quad \begin{array}{l} T_2 < T_1 \\ T_2 > T_1 \end{array}$$

$$q = \Delta U + W \quad q = 0$$

$$W = -\Delta U$$



QUÍMICA

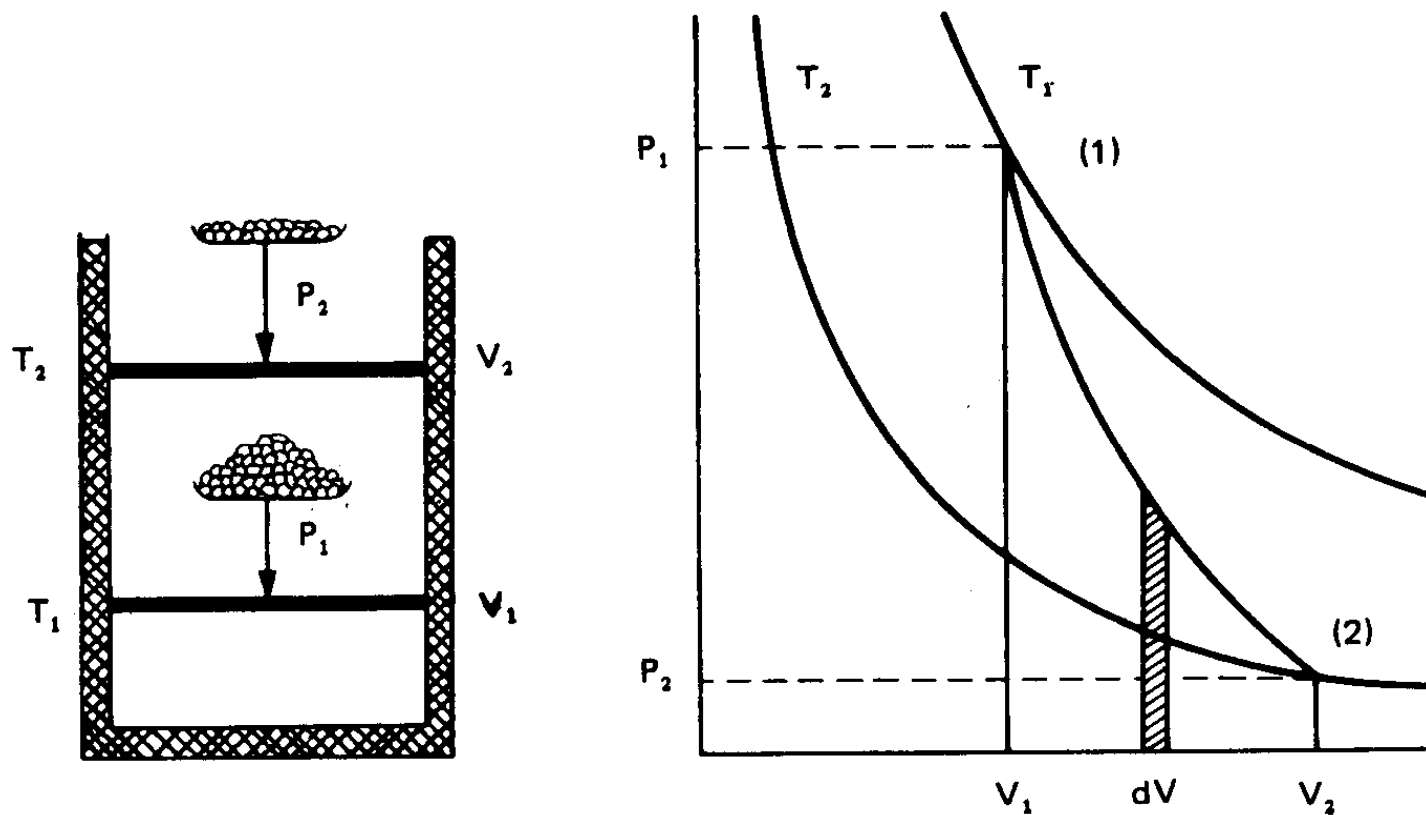
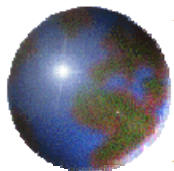


Fig. 2.18.1. Transformação adiabática e reversível de um gás ideal.



QUÍMICA

$$PdV = -dU$$

$$PdV = -C_v dT$$

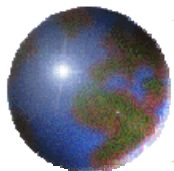
$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -\Delta U$$

$$W = -n\bar{C}_v(T_2 - T_1) = n\bar{C}_v(T_1 - T_2) \quad \text{onde } T_1 > T_2$$

O W também pode ser expresso em função das variáveis P e V , pois em qualquer estado de equilíbrio de um gás ideal, $PV = nRT$ e

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

substituindo na equação $W = n\bar{C}_v(T_1 - T_2)$

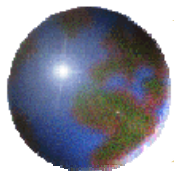


QUÍMICA

$$W = \frac{n\bar{C}_v}{nR} (PV_{1_1} - PV_{2_2})$$

mas $R = \bar{C}_p - \bar{C}_v$ e $\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$

$$W = \frac{PV_{2_2} - PV_{1_1}}{1 - \gamma} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \gamma}$$



QUÍMICA

Finalmente:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

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

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2}$$

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