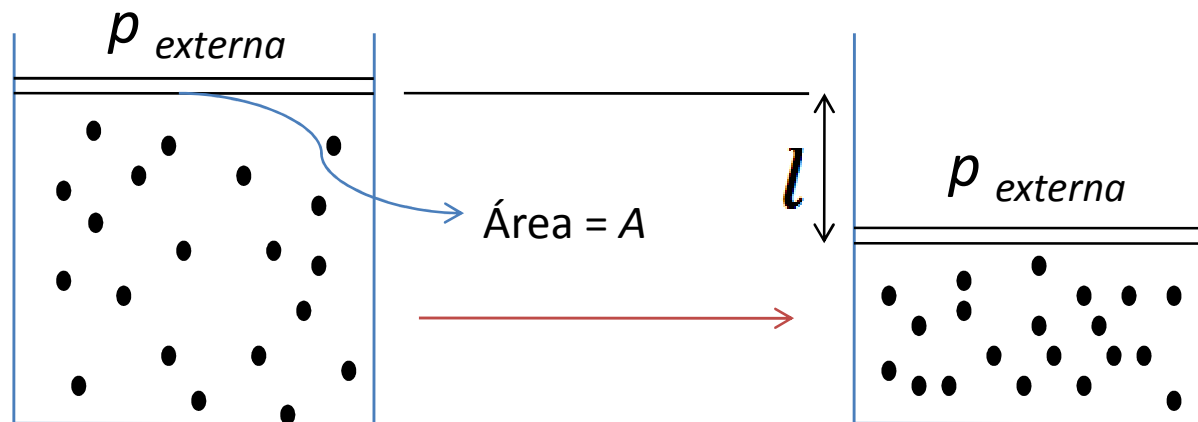


Trabalho, Calor e a 1ª Lei da Termodinâmica

Trabalho

Energia recebida ou cedida por um sistema, por uma força que se desloca ao longo de uma distância. É uma grandeza escalar com unidades de energia (Joule): $w = F \cdot l$

Em gases, trabalho é calculado usando-se p e V .



$$F = p_{ext} \cdot A$$

$$w = -(p_{ext} \cdot A) \cdot l$$
$$= \textcircled{-} p_{ext} \Delta V$$

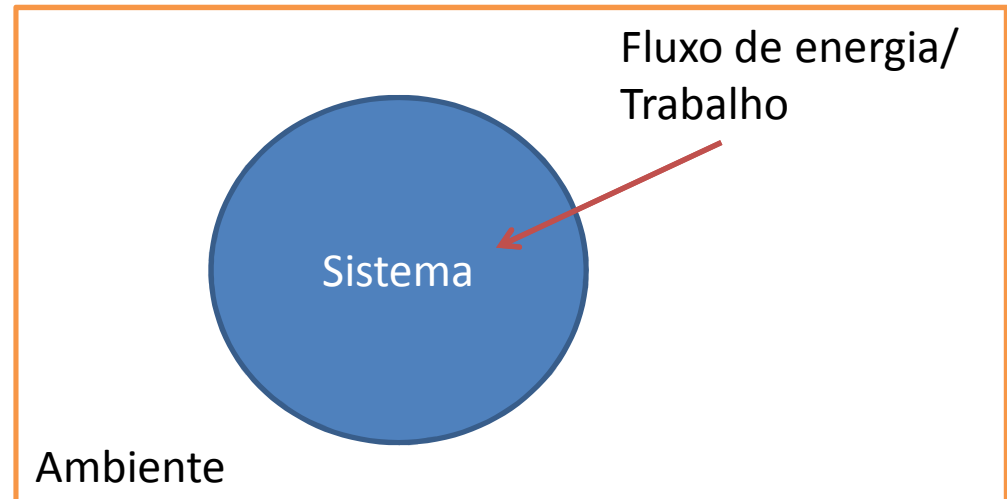
↓

Quando o sistema recebe trabalho, este é positivo.

Trabalho e Ambiente

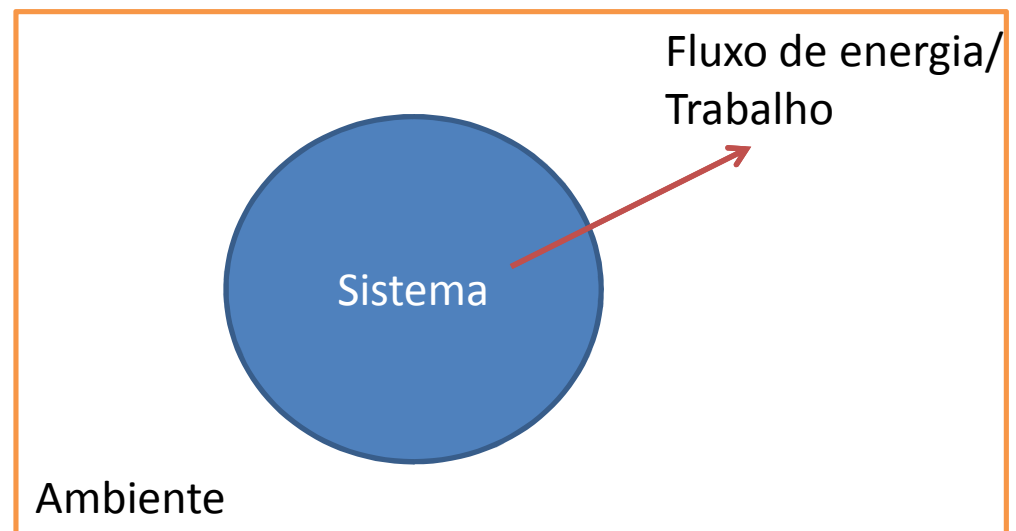
- Trabalho negativo:

$$\Delta V < 0 \text{ e } w > 0$$



- Trabalho positivo:

$$\Delta V > 0 \text{ e } w < 0$$

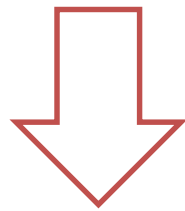


Peculiaridades de w

- Em qualquer transformação, w depende do caminho, dos processos.
- Em termos matemáticos uma função de estado tem diferencial **exata**. (dU , dV ...)
- As diferenciais de funções que não descrevem estados de um sistema são chamadas de **inexatas**. (δw , δq).

Dependência do trabalho com o caminho

$$d\vec{w} = -p_{ext}dV \quad d\vec{} \text{ significa que a diferenciação é inexata!}$$



INTEGRANDO

$$w = - \int_1^2 p_{ext} dV \quad \Longrightarrow \quad \text{Depende do caminho!!!}$$

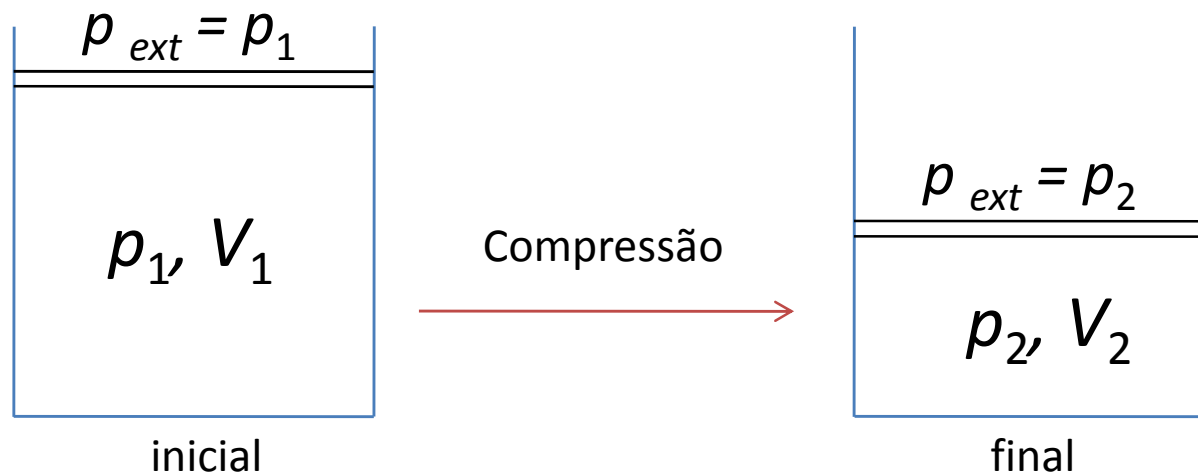
Exemplo

- Admitindo um processo reversível no qual:

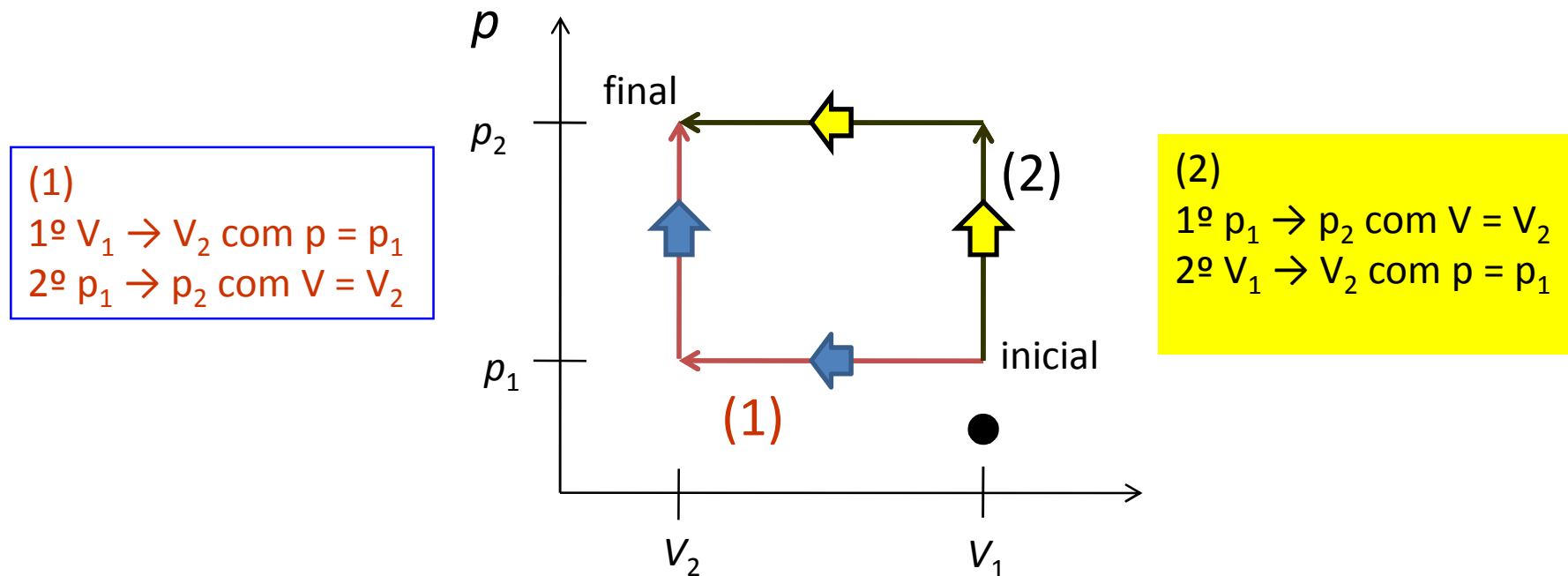
$$p_{ext} = p_{int}$$

$$\text{Ar (g, } p_1, V_1) = \text{Ar (g, } p_2, V_2)$$

Compressão: $V_1 > V_2$ e $p_1 < p_2$



- Dois caminhos para chegar ao mesmo estado final:



$$w_{(1)} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV - \cancel{\int_{V_2}^{V_2} p_{ext} dV}$$

$$w_{(1)} = - \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV = -p_1(V_2 - V_1)$$

$$w_{(1)} = p_1(V_1 - V_2)$$

$$w_{(2)} = - \int_{V_1}^{V_1} p_{ext} dV - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV$$

$$w_{(2)} = - \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$w_{(2)} = p_2(V_1 - V_2)$$

$$W_{(1)} \neq W_{(2)}$$

- Em um ciclo fechado:

[caminho (1)] – [caminho (2)]

$$\oint \vec{dw} \neq 0 \quad \text{Trabalho do ciclo}$$

Integral fechada ou cíclica

- w **NÃO** é uma função de estado, portanto não podemos escrever:

~~$$w = f(p, V)$$~~

Calor

- Quantidade que flui entre o sistema e o ambiente, causando mudança na temperatura do sistema e/ou do ambiente.
- Energia transferida devido à diferença de temperatura entre o sistema e o ambiente.
- Convenção: Se o calor **ENTRA** no sistema, então ele é **POSITIVO**

Calor (q)

- Da mesma forma que w , q é função do caminho, portanto não é uma função de estado.
- É possível haver uma transformação:

$$(p_1, V_1, T_1) = (p_2, V_2, T_2)$$

adiabaticamente (s/ troca de calor), ou não-adiabaticamente, ou...

unidade = Joule.

1 cal = calor necessário para elevar em 1°C a temperatura de 1 g de H₂O, de 14.5°C a 15.5°C. 1 cal = 4.184 J.

Capacidade Calorífica

- $C \rightarrow$ conecta calor com temperatura

$$dq = C_{\text{caminho}} dT \quad \text{ou} \quad C_{\text{cam}} = \left(\frac{dq}{dT} \right)_{\text{cam}}$$



Capacidade calorífica é dependente do caminho

Volume constante:	C_v	$q = \int_{\text{cam}} C_{\text{cam}} dT$
Pressão constante:	C_p	

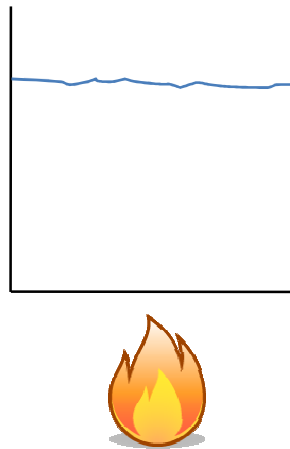
Equivalência de trabalho e calor: Joule (1840)

Joule

- Joule mostrou que é possível elevar a temperatura da água:

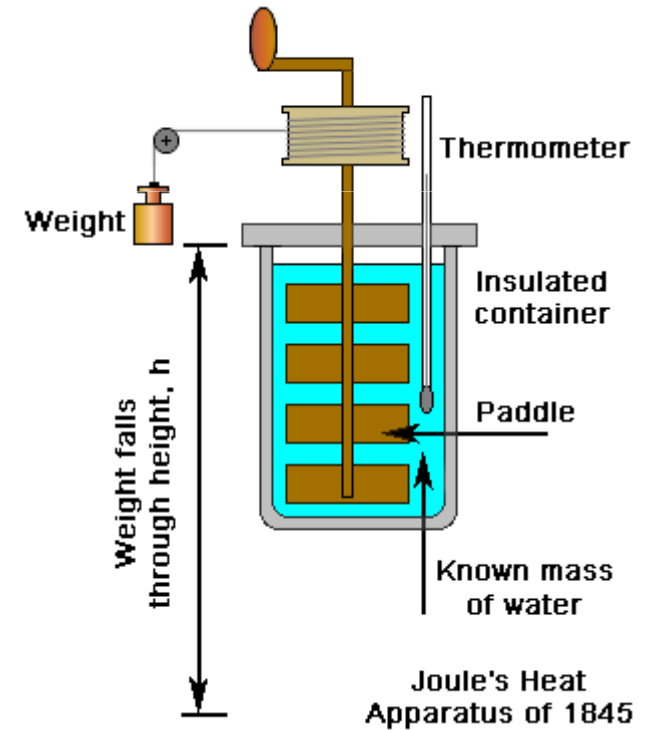
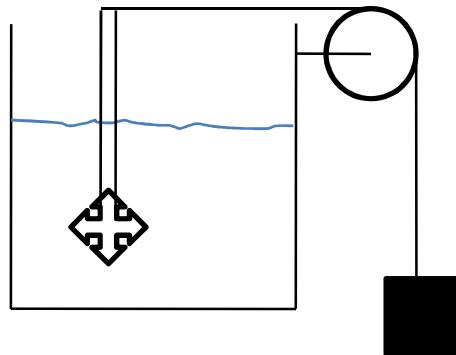
(a) Apenas com calor

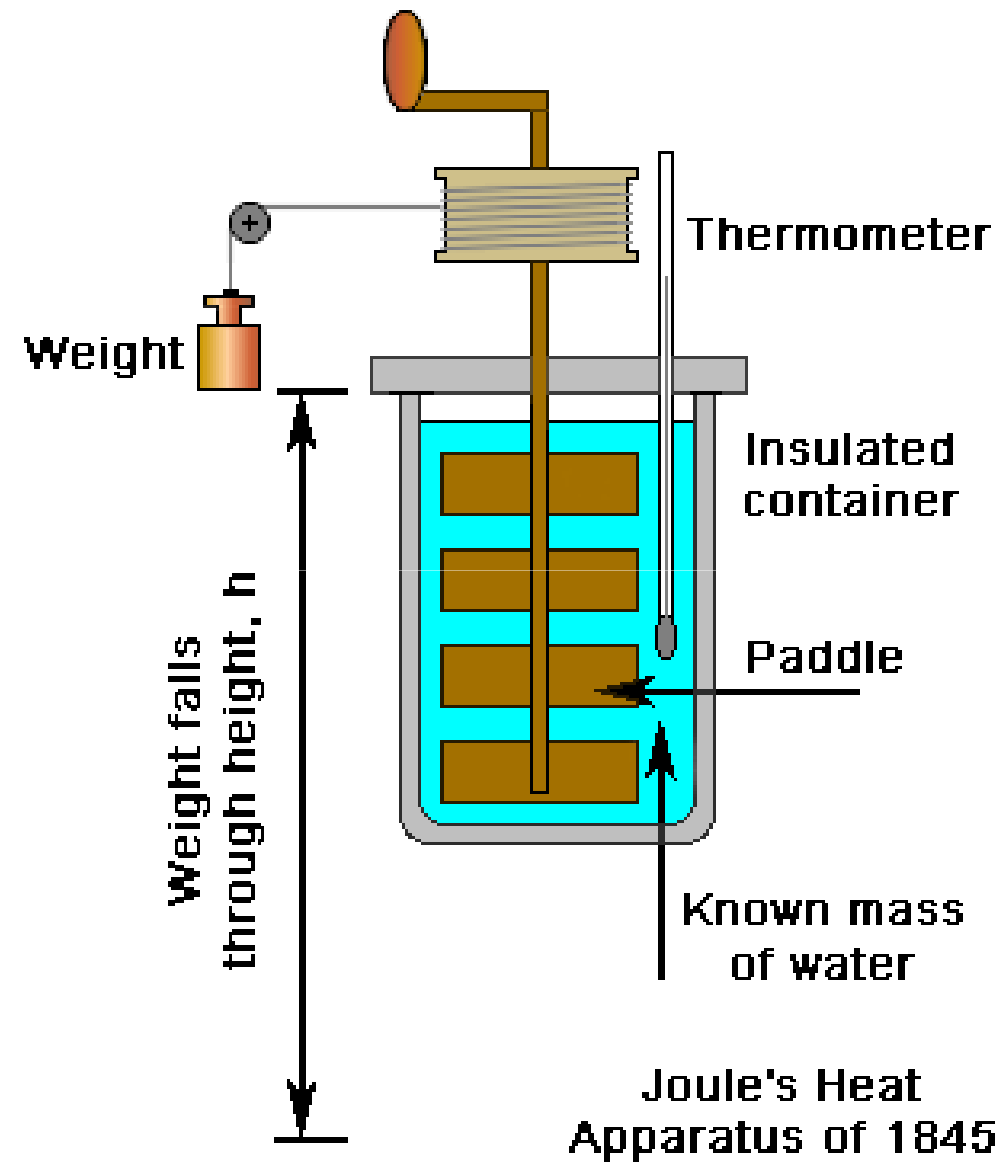
$$T_1 \rightarrow T_2$$



(b) Apenas com trabalho

$$T_1 \rightarrow T_2$$





Energia (U)

- Experimentalmente foi encontrado que:

$$\oint (\bar{dw} + \bar{dq}) = 0$$

- A somatória ($w + q$) é independente do caminho , isso implica que HÁ uma FUNÇÃO DE ESTADO cuja diferencial é:

$$\bar{dq} + \bar{dw}$$

Assim é definido U, a “**energia interna**”, ou apenas “**energia**”

$$dU = \bar{dq} + \bar{dw}$$

Energia: capacidade de um sistema de efetuar trabalho.

Energia (U)

- Em um processo cíclico:

$$\oint dU = 0$$

- Em uma mudança do estado 1 para o estado 2,

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = q + w$$

U **NÃO** depende do caminho mas q e w individualmente **SIM**

Energia (U)

- Sendo n fixo, nós precisamos apenas conhecer 2 propriedades, por exemplo (T, V) , para descrever o sistema como um todo:

$$U = f(T, V)$$

U é uma propriedade extensiva

$$\overline{U} = \frac{U}{n} \quad \text{é uma propriedade intensiva (energia molar)}$$

A Primeira Lei

$$dU = \vec{d}q + \vec{d}w$$


$$\Delta U = q + w$$

Conservação da ENERGIA

$$-\oint dq = \oint dw$$

$$\Delta U_{\text{sistema}} = q + w$$

$$\Delta U_{\text{universo}} = q + w$$


$$\Delta U_{\text{universo}} = \Delta U_{\text{sist}} + \Delta U_{\text{viz}}$$

Em processos que só envolvem calor e trabalho
a energia do universo é conservada!!!

Testes

- Qual é o enunciado da Primeira Lei?
- Descreva a experiência de Joule.
- Como se classifica os diferenciais de energia, trabalho e calor?
- Quando vale ΔU , em um processo cíclico?
- Por que escrevemos ΔU mas não escrevemos Δq ou Δw ?
- O calor específico de uma substância depende de *como* a substância é aquecida. Por quê?