

Introdução à Termodinâmica

Miguel Almeida



1 Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei da Termodinâmica nada mais é que o princípio da conservação da energia mecânica particularizado a este estudo. A energia do universo é constante, logo, se um sistema perde energia, sua vizinhança a ganha e vice-versa. As formas de se trocar energia nesses sistemas são o calor e o trabalho. Como a temperatura é diretamente proporcional a energia das partículas de um sistema, as variações de temperatura também serão diretamente proporcionais as formas de entrada e saída de energia.

Mas de que forma a entrada ou saída de calor afetará a energia interna de um sistema? Ora a resposta para isso é evidente! Um sistema inicialmente tem uma

certa energia interna, se o mesmo receber calor suas partículas entrarão em um grau de agitação maior que o inicial, isto é, uma temperatura maior será observada e isso também significa que as partículas terão uma maior energia mecânica. Dessa forma, podemos concluir que fornecer calor é obviamente aumentar a temperatura de um sistema.

Em outra mão quando um sistema perde calor as suas partículas liberam energia para a vizinhança de tal forma que o sistema adquire uma temperatura menor. O recebimento e a realização de trabalho é análogo ao recebimento e perda de calor. Ao receber trabalho a temperatura aumenta e ao realizar trabalho a temperatura diminui. Podemos expressar matematicamente que:

$$\Delta U \propto q \text{ e } \Delta U \propto W$$

Logo finalmente temos:

$$\Delta U = q + W$$

Comumente é mais utilizada a seguinte fórmula:

$$\Delta U = q - W$$

Mas qual a diferença entre as duas? Tudo não passa de uma mera convenção matemática. Na primeira fórmula o termo do trabalho é referente ao trabalho de compressão, dessa forma o trabalho de expansão é:

$$W = -P\Delta V$$

Na segunda notação o termo do trabalho é referente ao trabalho de expansão, dessa forma o trabalho de compressão é:

$$W = -P\Delta V$$

Você pode usar qualquer uma das expressões se souber a convenção. O ideal é admitir apenas uma convenção durante uma prova para evitar erros de sinal. A convenção utilizada por nós durante nosso curso será a segunda fórmula.

2 Particularizações da Primeira Lei da Termodinâmica

2.1 Isotérmica (Temperatura é constante)

Sabemos que:

$$\Delta U \propto \Delta T$$

Dessa forma como não há variação na temperatura também não há variação na energia interna isto é:

$$\Delta U = 0$$

Então como:

$$q - W = 0$$

Ou seja:

$$q = W$$

Mas como o trabalho é calculado por:

$$W = \int P dV$$

E temos que:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Dessa forma:

$$W = \int \frac{nRT dV}{V}$$

Se admitirmos que o número de mols de gás inicial é igual ao final os termos 'n', 'R' e 'T' são constantes logo estes se repetiriam na soma integral, dessa forma podemos colocar os termos em evidência e a expressão fica da seguinte forma:

$$W = nRT \int \frac{dV}{V}$$

Se admitirmos que o sistema vai de um estado em que o volume inicial é V_1 e o volume final é V_2 podemos definir os limites da integral.

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

E pela resolução da integral obtemos:

$$W = q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Como estamos tratando um sistema isotérmico temos que:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Dessa forma obtemos finalmente:

$$W = q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Então temos finalmente que em um sistema isotérmico:

2.2 Isocórica (Volume é constante)

Sabemos que:

$$|W| = P\Delta V$$

Como não há variação de volume temos que:

$$P\Delta V = 0$$

Assim ficaremos com:

$$\Delta U = q$$

Dessa forma temos para sistemas isocóricos que:

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

2.3 Isobárica (Pressão é constante)

No caso da pressão constante a variação da energia interna é calculada por:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Onde H é a função de estado chamada entalpia, esta nada mais é que uma energia envolvida em processos onde a pressão é constante. Diferente do calor comum esta é uma função de estado pois foi experimentalmente comprovado que em reações químicas e processos físicos em geral a entalpia depende apenas dos

estados iniciais e finais do sistema, isto é, reagentes e produtos. Isso é discutido pela Lei de Hess. Veremos isso mais tarde

2.4 Adiabática (O sistema não recebe nem perde calor)

Em um sistema adiabático a variação da energia interna é calculada por:

$$\Delta U = -W$$