



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química



Termodinâmica

Aula 2

Professora: Melissa Soares Caetano

Disciplina QUI 217

Energia Interna e a 1ª Lei da termodinâmica

A energia total de um sistema é definida como energia interna.



Não pode ser medida em um ponto particular, mas podemos calcular as diferenças de energia numa mudança de estado

$$\Delta U = q + w$$



Calor e trabalho são maneiras equivalentes de se alterar a energia interna do sistema

1ª Lei: Lei da conservação da energia

Em um sistema isolado, a energia total permanece constante.

$$\Delta U = 0$$

Exemplo

Um mol de um gás ideal sofre uma expansão isotérmica reversível a 300 K de 1,00 atm até uma pressão final enquanto realiza um trabalho de expansão de 200 J. (a) Calcule a pressão final do gás (b) Se for fornecido a esse sistema 229 J de calor, qual a variação da energia interna?

Variações de energia correlacionadas com variações nas propriedades do sistema

Mudança de estado implica em mudanças nas propriedades do sistema

Temperatura
Volume



Facilmente mensuráveis nos estados inicial e final

Diferencial total

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

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

$$dU = q + w$$

Mudanças de estado a volume constante

Se o volume de um sistema for constante durante a mudança de estado

$$dU = q - p dV$$

$$dU = q_v$$

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

$$q_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Relaciona calor com aumento da temperatura

Mudanças de estado a volume constante

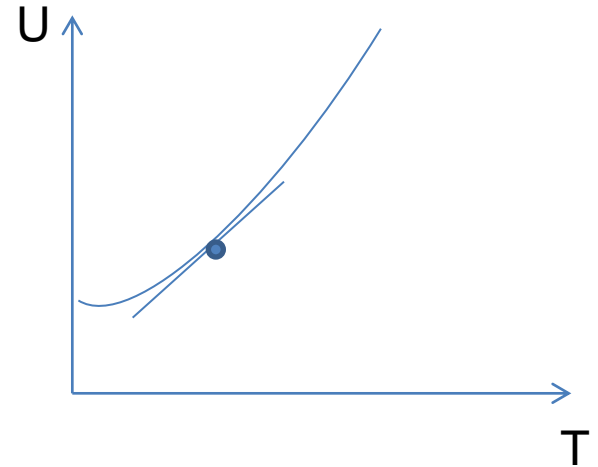
$$\frac{q_v}{dT} = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \overset{0}{\cancel{dV}}$$

$$dU = C_v dT$$

Variação
finita

$$\Delta U = \int_{T_f}^{T_i} C_v dT$$

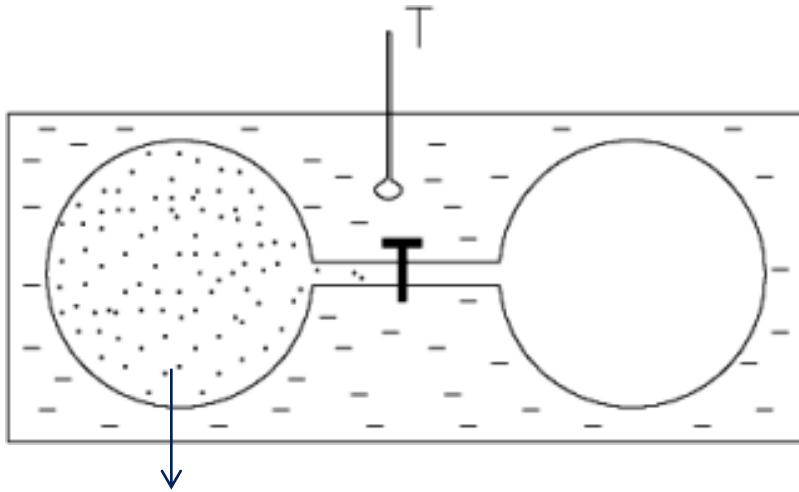


Para um sistema a volume constante, a temperatura é um reflexo direto da energia interna

Exemplo

Para um aquecimento reversível de um gás perfeito com a pressão variando de 0,6 bar para 0,9 bar enquanto o volume permanece fixo em 15 dm³ calcule q , w e ΔU quando 2,0g de He apresentam $C_{vm} = 3/2R$. Considere a massa molar do He igual a 4,0g/mol.

Experiência de Joule



Gás a alta pressão

Identificação da derivada

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Medir variação de temperatura da água do banho quando gás se expande.

Interpretação

- 1) Não há produção de trabalho = expansão no vácuo
- 2) Como temperatura não variou = não há troca de calor

Portanto $\Delta U=0$

Experiência de Joule

Como a temperatura não variou $dT = 0$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

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

↑ Capacidade calorífica do banho da água e

↓ Capacidade calorífica do gás reduzem o efeito dos limites observáveis

Energia é independente do volume e função apenas da temperatura

Lei de Joule não é precisa para gases reais



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



$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \pi_T$$

$$dU = C_v dT + \pi_T dV$$

Para gás ideal $\pi_T = 0$



não há interação entre as moléculas

$$dU = C_v dT + \cancel{\pi_T} dV^0$$

$$dU = C_v dT$$

Exemplo

Para um certo gás perfeito, $C_{vm}=2,5R$. Calcule q , w e ΔU quando 2,0 mols desse gás são submetidos a uma expansão isobárica reversível a uma pressão de 1 atm e volume variando de $20,0 \text{ dm}^3$ a $40,0 \text{ dm}^3$;

Mudança de estado adiabática

Se não há escoamento de calor durante uma mudança de estado

Primeiro princípio

$$q = 0$$

**Mudança
adiabática**

$$dU = w$$

Gás ideal

$$dU = C_v dT$$

$$C_v dT = -PdV$$

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

A queda de temperatura é proporcional ao aumento de volume

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\int \frac{C_v}{T} dT = \int -\frac{nR}{V} dV$$

Exemplos:

1) Suponhamos que 1,0 mol de um gás ideal a 292K e 3,0 atm expande-se de 8,0L a 20,0L e uma pressão final de 1,2 atm através de uma expansão isotérmica reversível. Determine o trabalho realizado, o calor transferido e variação de energia interna. $\Delta U=0$; $q=2,2\text{KJ}$; $w=-2,2\text{KJ}$.

2) Uma amostra de 1,0 mol de um gás perfeito monoatômico com $C_{vm}=3/2R$, inicialmente a $P = 1,0\text{atm}$ e $T = 300\text{K}$ é aquecida reversivelmente até 400K, a volume constante. Calcule pressão final, q , w e ΔU . $P_f= 1,33\text{atm}$; $\Delta U=1247,17\text{J}$; $q=1247,17\text{J}$; $w=0$

3) Uma amostra de 2,5 moles de um gás perfeito, a 220K e 200KPa é comprimida reversível e adiabaticamente até a temperatura atingir 255K. A capacidade calorífica molar do gás, a volume constante, é 27,6 J/K.mol. Calcule q , w e ΔU . $\Delta U=2415\text{J}$; $q=0$; $w=2415\text{J}$.

4) Um cilindro equipado com um pistão sem atrito contém 3 moles de gás Hélio em $P=1,0\text{atm}$ e está em um grande banho a temperatura constante de 400K. A pressão é aumentada para 5,0atm. Determine q , w e ΔU para esse processo. Considerar o gás como ideal. $\Delta U=0$; $q=-16057,95\text{J}$; $w=16057,95\text{J}$

5) Calcule a temperatura final de uma amostra de Argônio com 12,0g que se expande reversível e adiabaticamente de 1,0dm³ a 273,15K até 3,0dm³. Dado $C_{vm}=3/2R$. $T_f=131,63\text{K}$

6) Uma amostra de 4,0 moles de O₂ está inicialmente confinada num vaso de 20dm³, a 270K e sofre uma expansão adiabática contra uma pressão constante de 600torr até que seu volume aumente por um fator de 3,0. Calcule q , w , ΔU e ΔT . $\Delta U=-3201,71\text{J}$; $q=0$; $w=-3201,71\text{J}$; $\Delta T=-38,51\text{K}$

Exemplos:

7) Uma amostra de 1,0mol de amônia a 14 atm e 25°C em um cilindro acoplado a um pistão móvel se expande contra uma pressão externa constante de 1,0atm. A pressão e o volume finais do gás são 1,0atm e 23,5L, respectivamente. (a) Calcule a temperatura final da amostra (b) Calcule os valores de q , w e ΔU para o processo. Assuma que a amônia é um gás ideal e $C_{vm} = 26,3 \text{ J/K.mol}$. a) $T_f = 285,84\text{K}$; b) $\Delta U = -319,81\text{J}$; $q = 1883,9\text{J}$; $w = -2203,71\text{J}$

8) Considere 1mol de gás ideal a uma pressão inicial de 1,0atm e temperatura inicial de 273,15K. Assuma que ele se expande adiabaticamente contra uma pressão de 0,435atm até que seu volume se duplique. Calcule o trabalho, calor e ΔU do processo $\Delta U = -987,91\text{J}$; $q = 0$; $w = -987,91\text{J}$.

9) Um balão cheio com 0,505mols de gás se contrai reversivelmente de 1,0L para 0,10L a temperatura constante de 5,0°C. Durante esse processo, ele perde 1270J de calor. Calcule w e ΔU $\Delta U = 1419,19\text{J}$; $w = 2689,19\text{J}$