1^a Lei da Termodinâmica

Experimental/e $\Rightarrow$ $\boxed{Q_{ciclo} = W_{ciclo}}$ $\rightarrow$ $\boxed{\oint đQ = \oint đW}$

$\oint (đQ - đW) = 0$ $\rightarrow$ Embora, $đQ$ e $đW$ não sejam variáveis de estado, $(đQ - đW)$ o é.

Então, podemos definir uma nova variável de estado, denominada energia interna U, como

$$\boxed{dU := đQ - đW}$$

Para um processo qq entre dois estados de equilíbrio

$$\boxed{\Delta U := Q - W}$$

$\Longrightarrow$ O verdadeiro significado da 1^a Lei reside na afirmativa que $(Q_{AB} - W_{AB})$ depende so/e dos estados A e B e <u>Não</u> de como se vai de $A \rightarrow B$.

Sistema P-V-T (com N = cte)

2

Para um processo reversível, $đW = PdV$, então

$$dU = đQ - PdV \Rightarrow \boxed{đQ = dU + PdV}$$

Seja V e T as variáveis independentes, então

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

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

$$\boxed{đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV} \quad (1)$$

O calor específico a volume cte (ou capacidade térmica molar) é definido como

$$c_v := \frac{1}{n}\frac{đ_v Q}{dT}, \quad n \equiv \text{nº de moles.}$$

Então, para um processo isocórico a eq. (1) fica

$$đ_v Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

3

$$c_v = \left(\frac{\partial (U/m)}{\partial T}\right)_v .$$

Energia interna específica $\Rightarrow$ $\boxed{u := \frac{U}{m}}$

Volume específico $\Rightarrow$ $\boxed{v := \frac{V}{m}}$

$$\boxed{c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}$$

$$\Rightarrow \boxed{đq = c_v\, dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv} . \quad (2)$$

Entalpia, H

Transformação de Legendre

$$\boxed{H := U + PV} \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$đQ = dU + PdV \Rightarrow đQ = dH - PdV - VdP + PdV$$

$$\boxed{đQ = dH - VdP}$$

Agora, considerando T e P variáveis independentes, $H = H(T,P)$. Então,

$$đQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP. \quad (3)$$

O calor específico à pressão cte (ou calor molar à pressão cte) é definido como

$$c_P := \frac{1}{m}\frac{đ_P Q}{dT}.$$

Então, em um processo isobárico, a eq (3) fica 5

$$đ_p Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p = \left(\frac{\partial (H/m)}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \boxed{c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}$$

Da eq. (2), para um processo isobárico, temos

$$đ_p q = c_v\, d_pT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] d_p v$$

$$\frac{đ_p q}{dT} = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Por definição $\frac{đ_p q}{dT} = c_p$. Então,

$$\boxed{c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \qquad (4)$$

Uma vez que (UVq), para uma mesma (mm) ΔT, é preciso mais calor q d $P \equiv cte$ e $\Delta V \neq 0$, pois é necessário realizar trabalho, e q.t. para $V \equiv cte$ o trabalho, $\boxed{c_p > c_v}$

1ª lei ⇒ U, Energia interna ⟵ Nova variável de estado

6

$U = U(T, V, P, N) \Rightarrow \boxed{u = u(T, v, P)}$ ⟸ NÃO pode ser determinada a partir da Equação de Estado

Equação da Energia

⇓

$\boxed{u = u(T, v)}$

Equação de Estado

⇓

$\boxed{f(T, v, P) = 0}$

Relaciona T, v e P. Pt. ∃ só duas variáveis de estado independentes

⇓

Transformação de Legendre
Entálpia $H := U + PV$

⇓

Equação da Entalpia ⇒ $\boxed{h = h(T, P)}$

$$du = c_v\, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

medidos experi/al/e

$$dh = c_p\, dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

Fazendo uso da 2ª lei, pode ser obtido da eq. de Estado

Equação de Estado → $f(P, v, T) = 0$
+
Equação da Energia → $u = u(T, v)$
ou da Entalpia → $h = h(T, P)$

⟹ Determina completa/e as propriedades de uma substância

Generalização do T.E.C.

⇒ "Os princípios da Termodinâmica generalizam o Teorema da Energia Cinética (Trabalho-Energia) pela inclusão da energia interna e o calor trocado."

$$\boxed{\Delta E_c + \Delta U = Q - W_{TOTAL}} \quad (5)$$

Termodinâmica

$$W_{TOTAL} = W_{conservativas} + W \quad ; \quad W_{cons} = \oplus \Delta E_{pot} = \oplus \int_A^B \vec{F}_{cons} \, d\vec{l}$$

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q - W$$

$$\left(\underbrace{E_{cin}^{Final} + U^{Final}}_{\text{Energia própria depende do referencial.}} + E_p^{Final}\right) - \left(E_{cin}^{inicial} + U^{inicial} + E_p^{inicial}\right) = Q - W. \quad (6)$$

Processo adiabáticos → É mais conveniente tratarmos P e v como variáveis independentes

8

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \quad e \quad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P - P \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P - P} \qquad (7)$$

$$đq = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv + P\,dv$$

$$\boxed{đq = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv} \qquad (8)$$

Para um processo adiabático $\Rightarrow đ_s q = 0$. Então

$$c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v d_s P = -c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P d_s v \Rightarrow c_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

$$\boxed{c_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_P\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \qquad (9)$$

Gás Ideal $\Rightarrow$ $\boxed{Pv = RT}$ (9)

$$\boxed{\text{Lei (Teorema) de Joule} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0}$$
Gás ideal

$\Downarrow$

Gás ideal (10)

$$u = u_0 + c_v (T - T_0) \Rightarrow \Delta u = c_v \Delta T \Rightarrow \boxed{\Delta U = mR\Delta T}$$

Então, da eq. (4): $c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, temos

$c_p - c_v = P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$. Que, da eq. de estado, fica

(11)

$$\boxed{c_p - c_v = R} \Leftarrow \text{Relação de Mayer.}$$

Para um processo adiabático, a eq. (9) fornece

$$c_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_p\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \Rightarrow c_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_p\left(-\frac{RT}{v^2}\right) \Rightarrow c_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -c_p\frac{P}{v}$$

$$\frac{c_p}{c_v}\frac{d_s v}{v} = -\frac{d_s P}{P} \Rightarrow \gamma \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \rightarrow \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2}$$

$P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma \Rightarrow$ Processo adiabático gás ideal $\Rightarrow \boxed{PV^\gamma = \text{cte}}$

onde $\gamma := \frac{c_p}{c_v}$ é o expoente de Poisson.