

# Termodinâmica

• Focar em  $P, V, T$ ,  $E, W, Q$  <sup>escalar</sup>

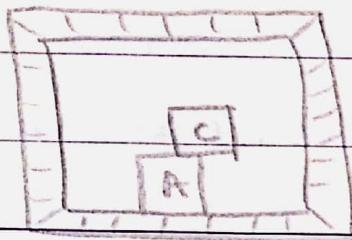
• temperatura:

Def: grau de agitação das moléculas.

• Equilíbrio térmico: o que aquecia era calor  
↳ não há troca efetiva de calor

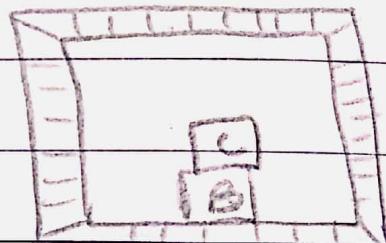
↳ Permite definir o conceito de temperatura

→ Lei zero da termodinâmica



equilíbrio térmico

simultâneo



equilíbrio térmico

✓ A está em equilíbrio com B?

Sim, pois  $t_c = t_A$  e  $t_c = t_B$ , logo  $t_A = t_B$

**AT** Para que esse equilíbrio ocorra, A, B e C devem compartilhar alguma característica, que foi chamada de temperatura.

• Lei zero permite definir uma grandeza física, que vamos chamar de temperatura, tal que quando o equilíbrio térmico é atingido todos os corpos possuem o mesmo  $T$ .

- Quantificar T

$$T \propto C P \quad (V = \text{cte})$$

$P \propto T$

$PV \propto T$

hoje sabemos que essa relação só é válida para casos bem específicos (gás rarofeito)

**obs.** Calor: Fluxo de energia devido a um gradiente de temperatura.

- Quantidade de energia: calor necessário para variar  $1^\circ\text{C}$ , 1g de água

$$[Q] = 1 \text{ cal}$$

- Capacidade térmica

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$[C] = \text{cal}/^\circ\text{C}$$

↳ quantidade de calor p/ variar  $1^\circ\text{C}$  do material.

\*não é uma característica intrínseca do sistema.

- Calor específico

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$$

$$[c] = \text{cal/g. } ^\circ\text{C}$$

↳ quantidade p/ variar  $1^\circ\text{C}$ , 1g de material.

- Calor latente

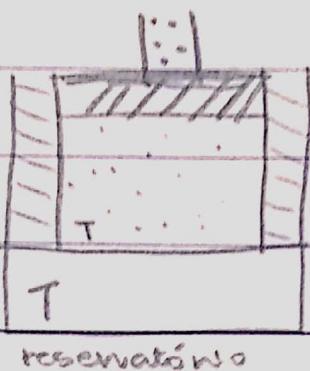
$$\boxed{L_L = \frac{Q}{m}}$$

$$[L] = \text{cal/g}$$

\* Quantidade de calor necessária para que 1g mude de estado.

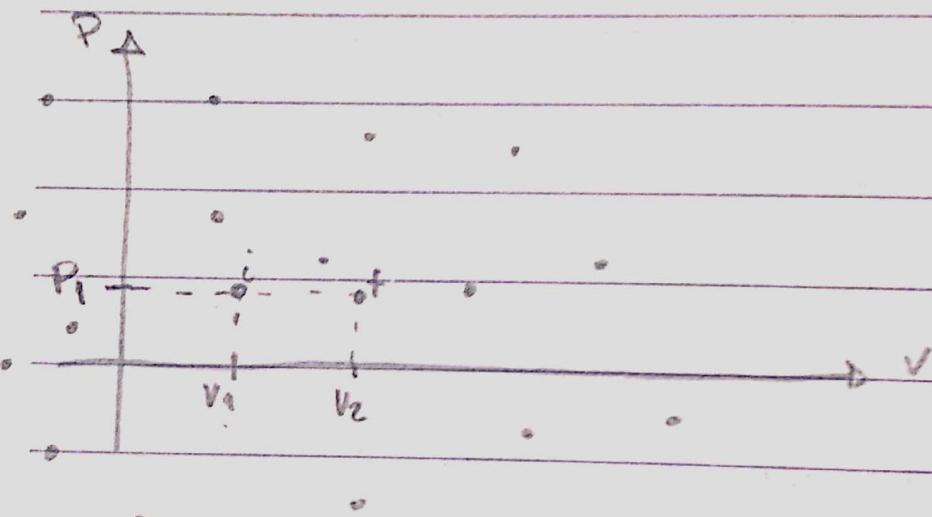
$$\boxed{Q = m \cdot L}$$

- Pressão



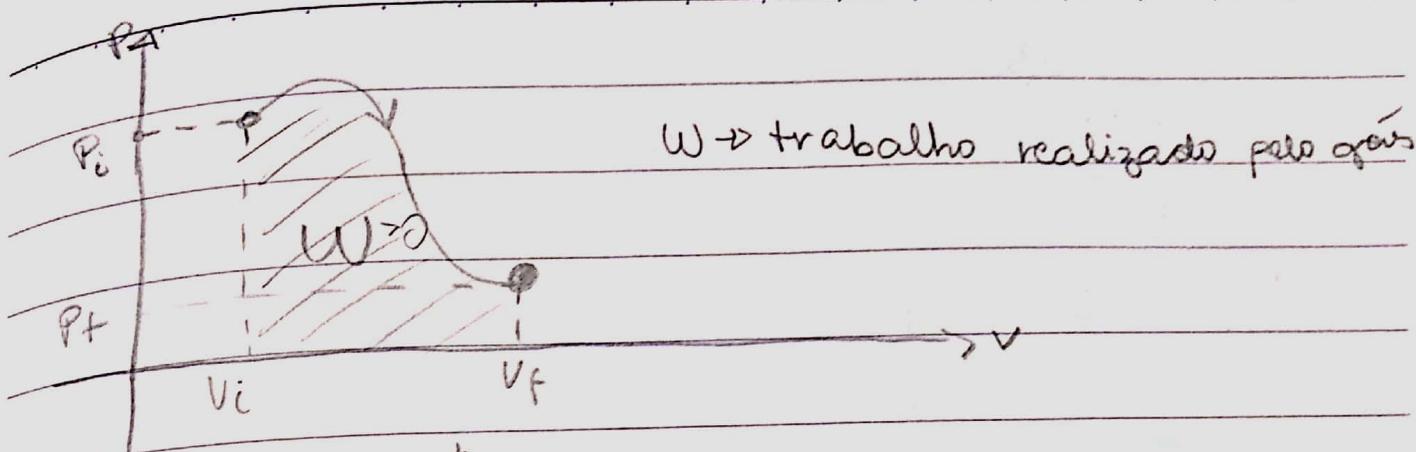
Processo termodinâmico:

$$(P_i, V_i, T_i) \rightarrow (P_f, V_f, T_f)$$



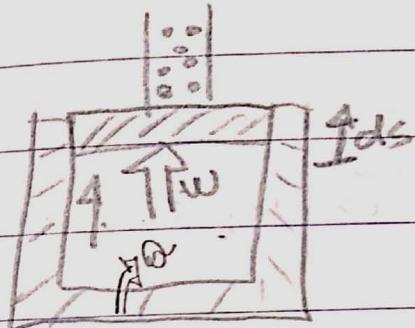
Cada ponto do diagramma PV representa um ponto de equilíbrio.

- Trabalho



$$W = \int_{-i}^{+f} \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

$$W = \int_{S_i}^{S_f} F ds, \quad P = F/A_{\text{ámbola}}$$



$$W = \int_{S_i}^{S_f} P \cdot A \cdot ds$$

aumento de  
Volume do gás

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dv$$

- Eq. de estado (gases ideais - "varefeitos")

$$f(P, V, T) = 0 \Rightarrow P \cdot V - n \cdot r \cdot T = 0$$

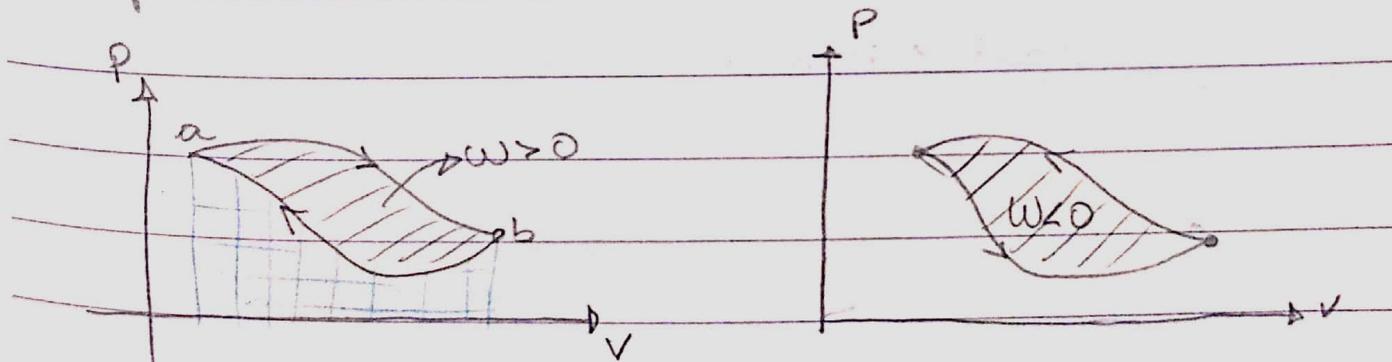
$$P \cdot V = n \cdot r \cdot T$$

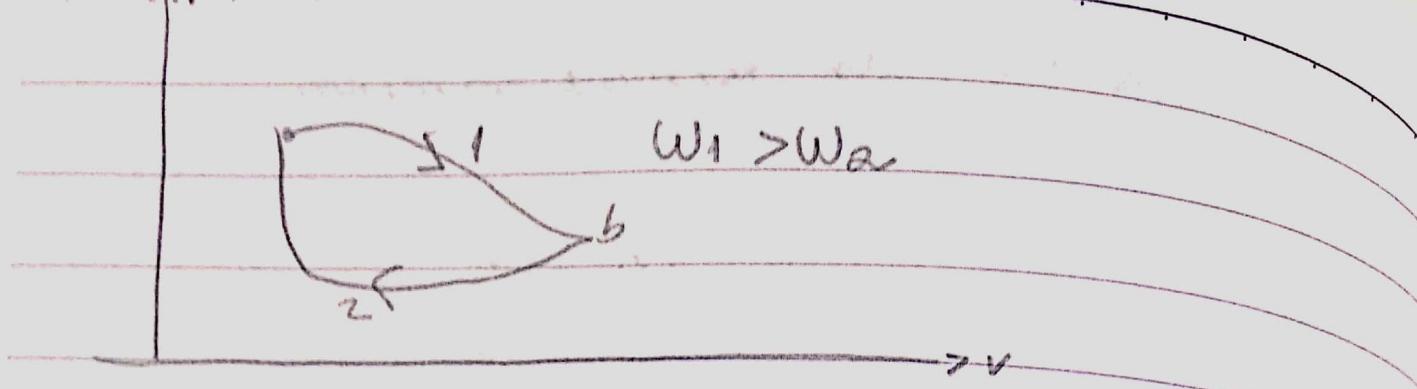
$m = \frac{N}{N_A}$  (total de part.)

$N_A$  (nº de Avogadro)

1 mol =  $6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

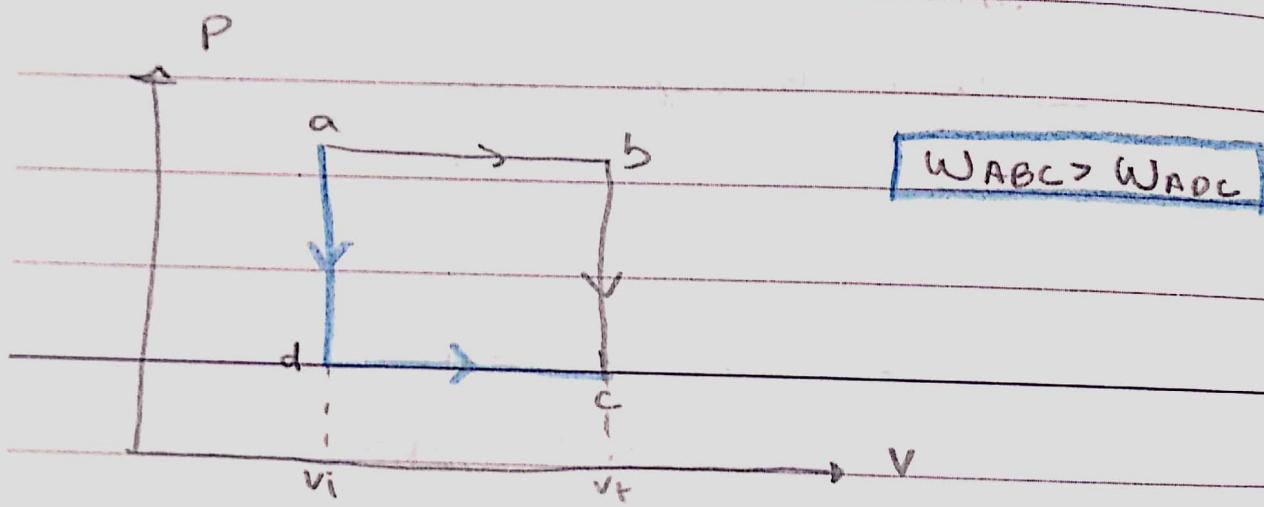
É o fato de podermos ocupar todo o diagramma PV implica em termos uma eq. de estado.





**ATT 2:** Trabalho depende do caminho!

Calor também depende do caminho



$$W_{ABC} = W_{AB} + W_{BC} = W_{AB}$$

$$W_{ADC} = W_{AD} + W_{DC} = W_{DC}$$

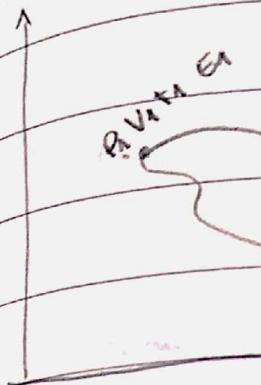
$$W_{AB} > W_{DC}$$

$$Q_{ABC} = Q_{AB} + Q_{BC} = |Q_{AB}| - |Q_{BC}|$$

$$Q_{ADC} = Q_{AD} + Q_{DC} = |Q_{AD}| - |Q_{DC}|$$

$$|Q_{AB}| > |Q_{AD}|$$

## → Primeira lei da termodinâmica



$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

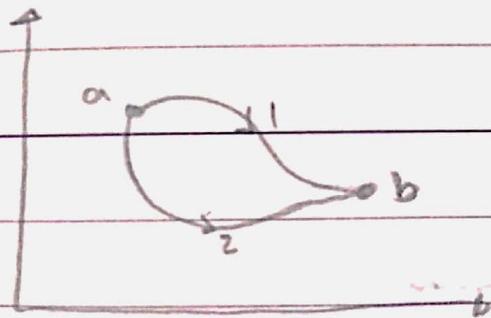
$$P_2 V_2 T_2 E_2 \quad \Delta T = T_2 - T_1$$

$\Delta E = E_2 - E_1 \rightarrow$  não depende  
da trajetória

$$\Delta E = f(w, a)$$

$$\boxed{\Delta E = Q - W}$$

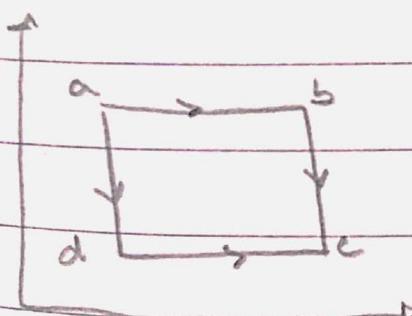
Energia interna



$$\Delta E_{ab}^1 = \Delta E_{ab}^2$$

$$W_{ab}^1 > W_{ab}^2$$

$$Q_{ab}^1 > Q_{ab}^2$$



$$\Delta E_{abc} = \Delta E_{adc}$$

$$W_{abc} > W_{adc}$$

$$Q_{abc} - W_{abc} = Q_{adc} - W_{adc}$$

$$Q_{ab} + Q_{bc} > Q_{ad} + Q_{dc}$$

$$Q_{abc} > Q_{adc}$$

$$|Q_{ab}| - |Q_{bc}| > |Q_{ad}| - |Q_{dc}|$$

$$\text{Se } |Q_{ab}| > |Q_{ad}|$$

Relação entre  $|Q_{bc}|$  e  $|Q_{dc}|$  é inconclusiva.

ATT: Segunda lei não cai na prova

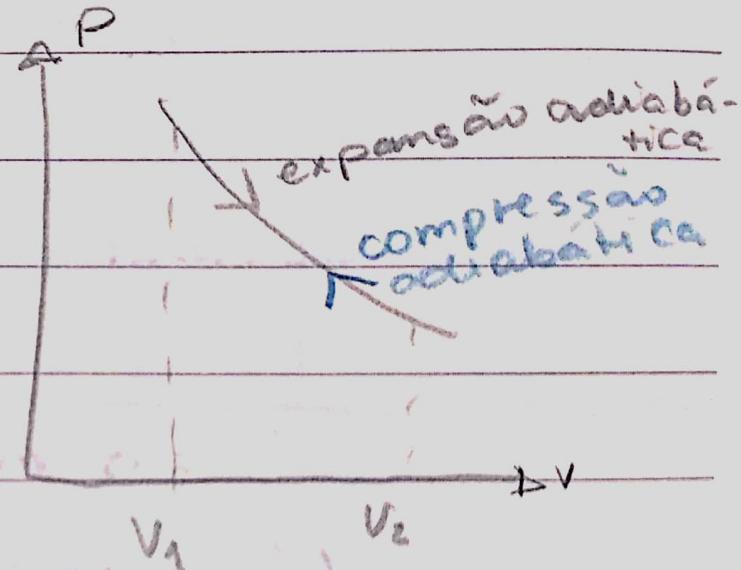
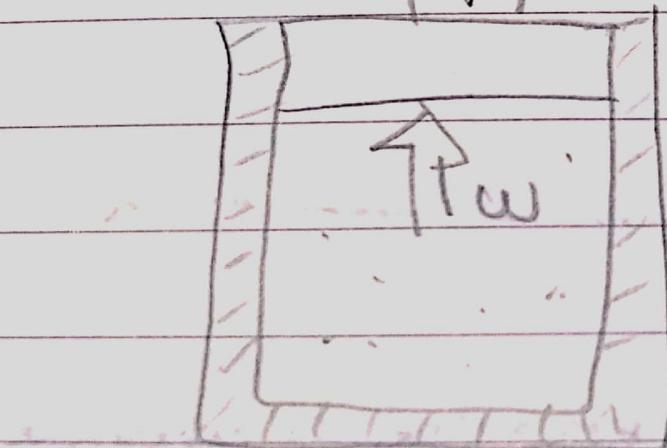
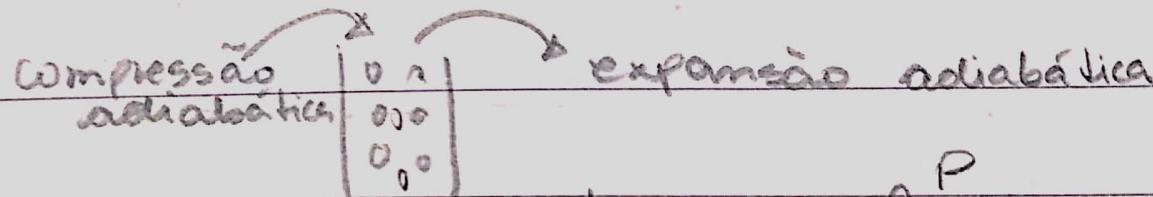
Date.

Page.

### Obs. Casos especiais

#### 1) Processo adiabático

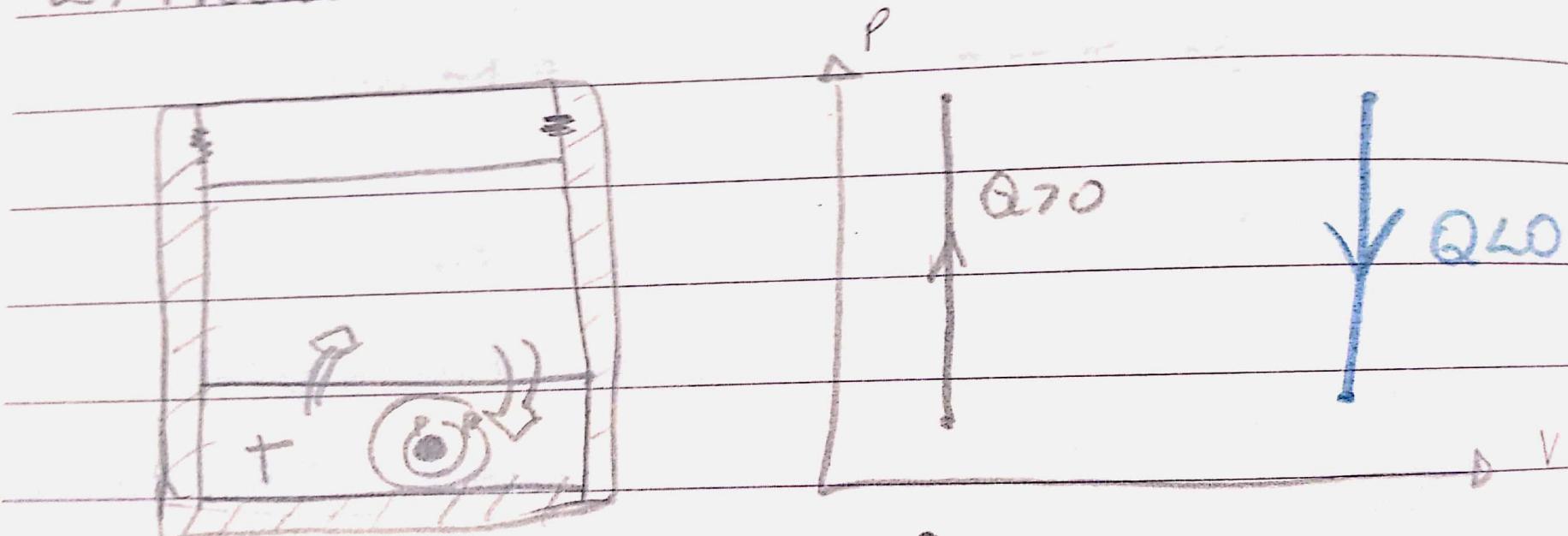
$$Q=0 \Rightarrow \Delta E_f = -W$$



$$P \propto \frac{1}{V^{\gamma}}$$

$$P \propto \frac{1}{V^\gamma}$$

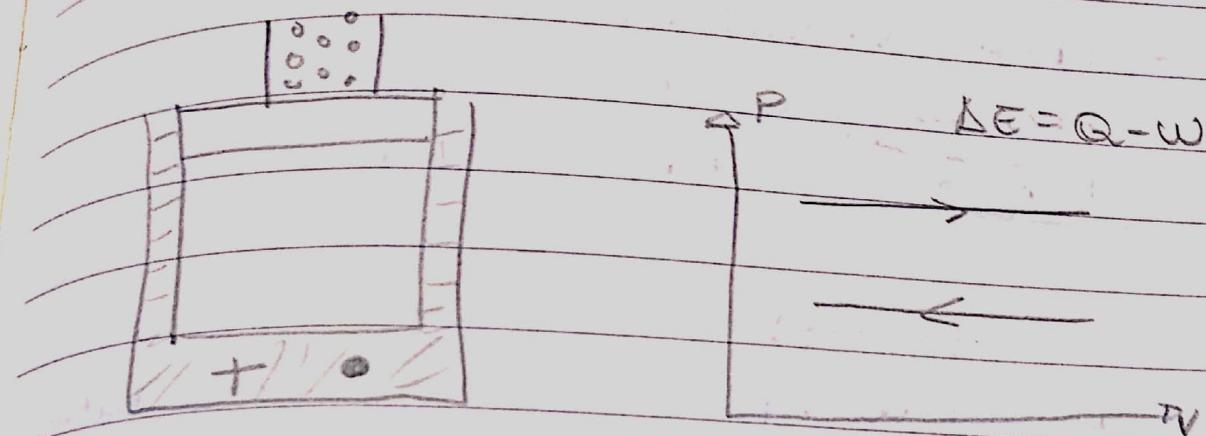
2) Processo a volume constante



$$Q = m \cdot c \Delta T$$

$$\Delta E = Q$$

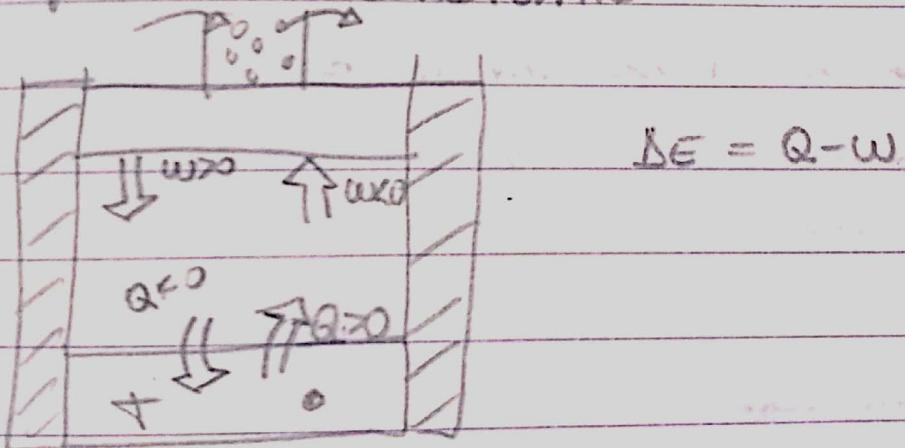
### 3) Pressão cte



$\rightarrow Q$  (expansão à pressão constante)

$\leftarrow Q$  (compressão à pressão constante).

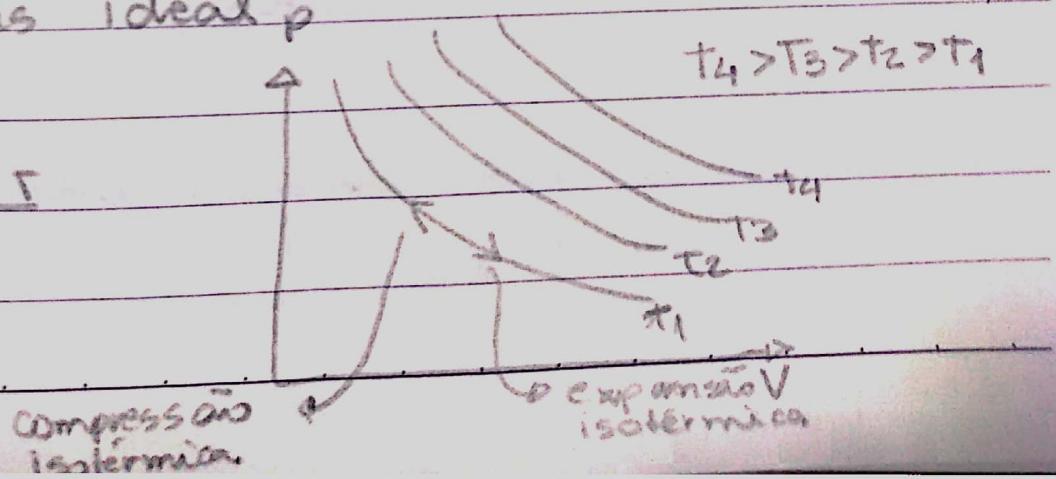
### 4) Temperatura constante



Se for gás ideal p

$$PV = n \cdot r \cdot T$$

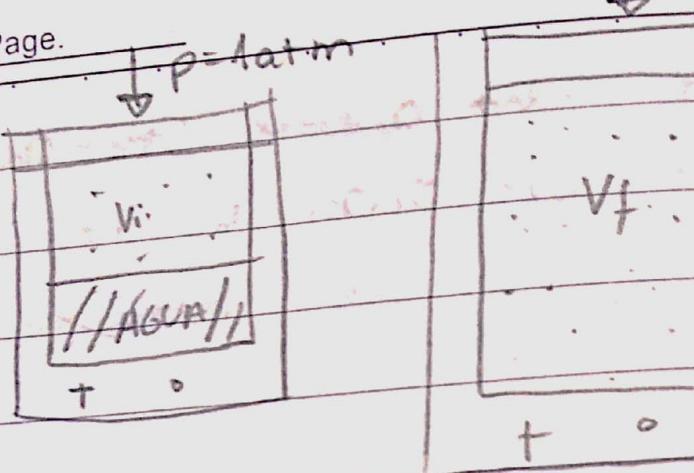
$$\frac{P}{V} = n \cdot r \cdot \frac{T}{V}$$



Date: 25/04 Page.

P = 1 atm

Ex.



$$1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa (N/m}^2\text{)}$$

1 kg de H<sub>2</sub>O se transforma em vapor à 1 atm

$$V_i = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad V_f = 1,671 \text{ m}^3$$

a) Qual o w realizado pelo gás?

$$w = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dv = P \cdot \int_{V_i}^{V_f} dv = P \cdot V \Big|_{V_i}^{V_f} = P \Delta V$$

$$w = P \cdot \Delta V = 1 \cdot (1,671 - 10^{-3}) = 169 \text{ kJ}$$

b) Calor cedido p/ evaporar a água.

$$Q = h_r \cdot m$$

$$h_r = 2256 \text{ kJ/kg}$$

$$Q = 2256 \text{ kJ}$$

c) ΔE<sub>int</sub> do gás?

$$\Delta E_{int} = Q - w$$

$$= 2256 - 169 \approx 2090 \text{ kJ}$$

d) Que fração do calor é transformada em trabalho?

$$f = \frac{w}{Q} = \frac{169}{2260} \approx 0,075 = 7,5\%$$

Ex: 500g de chá quente ( $T_c = 90^\circ C$ ) mistura com 200g de gelo ( $T_g = 0^\circ C$ )

Qual a temp. final da mistura

$$\Delta E_{int} = 0$$

$$Q = 0$$

$$W = 0$$

$$Q_{chá} = m_c \cdot c_c \cdot \Delta T_c = 500g \cdot \frac{1\text{cal}}{9.0^\circ C} \cdot 90^\circ C$$

$$Q_{chá} = -45.000 \text{ cal}$$

(quantidade de calor que o chá pode ceder até atingir 0°C)

$$Q_{gelo} = m_g \cdot L_f = 0,5 \cdot 333 \text{ kJ/kg}$$

$$= 1,665 \cdot 10^5 \text{ J}$$

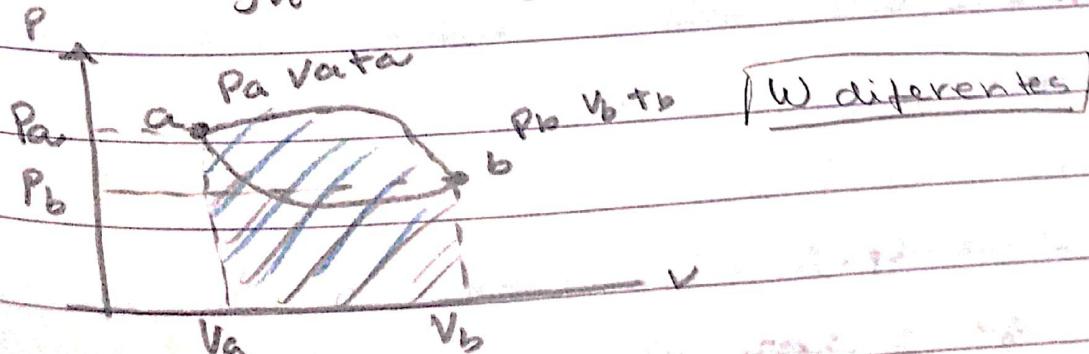
$Q_c > Q_g \Rightarrow$  gelo derrete totalmente e ainda aquece

$$Q_r = 0$$

$$Q_r = m \cdot L_f + m_g \cdot c \cdot \Delta T_g + m_{chá} \cdot c_{chá} \cdot \Delta T_c$$

- Cálculo do trabalho p/ gás ideal

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{m \cdot r}{V} \cdot dV = m \cdot r \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$



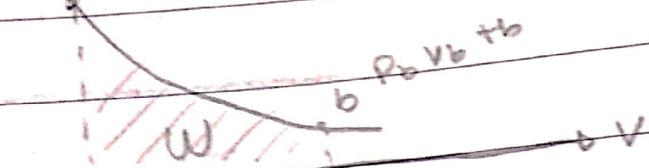
Qual caminho cuja temp não muda?

P<sub>1</sub> a P<sub>2</sub>

a) Pavata

(isotérmica)

Há tira as bolinhas



Pl o caso da isotérmica

$$W = n \cdot r \cdot T \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = n \cdot r \cdot T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$W = n \cdot r \cdot T [\ln V_f - \ln V_i]$$

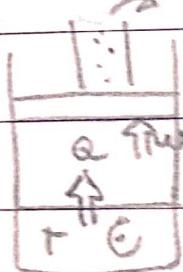
$$W = n \cdot r \cdot T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$Q = a + \text{constante} = ? \Rightarrow Q \neq 0$$

Obs:  $Q = m \cdot c \cdot \Delta T \Rightarrow$  quando há transferência de calor é a temperatura

$$\Delta E = Q - W$$

$$Q = \Delta E + W$$



Note que  $\Delta E = m \cdot c \cdot \Delta T$  parece dizer que o calor não depende do caminho. Só depende de  $T_i$  e  $T_f$  mas para um gás

$$Q = m \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$[c_V = c_p]$ : cal mol.<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Pl um gás o calor só é proporcional à temp. pl processos à  $V \propto T$  e  $p \propto T$ .

$$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta t$$

$$W = 0, \text{ se } \Delta V = 0$$

$$\Delta E^{\circ} = Q = -m \cdot c_v \cdot \Delta t$$

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t$$

$$W = P \cdot \Delta V$$

$$\Delta E = Q - W$$

$$= n \cdot c_p \Delta T - P \Delta V$$

$$W = n \cdot r \cdot T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad Q = ?$$

$$\Delta E = ?$$

$$\Delta E = Q - W \Rightarrow \Delta E = Q - n \cdot r \cdot T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

### - Teoria cinética dos gases

médias da lei de Newton

$$P = \frac{n \cdot M \cdot \langle v \rangle^2}{3V} = \frac{m \cdot r \cdot T}{mas \cdot V} \quad [M = massa molar]$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3rT}{M}}$$

p1 hidrogênio T = 300K  $\Rightarrow \langle v \rangle \approx 1920 \text{ m/s}$

$$E_{int} = K_{média} = \frac{N \cdot m \cdot \langle v \rangle^2}{2}$$

$$M_{total} = Nm = n \cdot N_A \cdot m = n \cdot M$$

$$E_{int} = n \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3rT}{M}$$

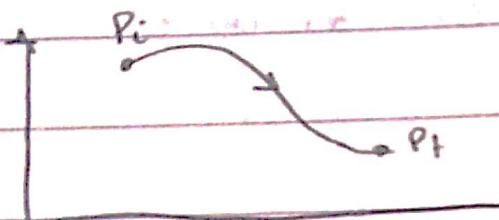
$$E_{int} = \frac{3}{2} n \cdot r \cdot T$$

**Revisão!**

$P_i, t_i, V_i, E_i$  <sup>Processo</sup> ~~Fermodinâmico~~  $\rightarrow P_f, t_f, V_f, E_f$  (função de estado)

Eq. de estado  $\rightarrow f(P, V, T) = 0$

gás ideal:  $\begin{cases} P \cdot V = n \cdot R \cdot T \\ E = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T \text{ (monoatômico)} \end{cases}$



1<sup>a</sup> lei

$$\Delta E = Q - W$$

AJT:  $P_{cte}$   $V_{cte}$   $T_{cte}$   
no gráfico  $P \times V$

$$P_{cte}: Q = m C_p \Delta T$$

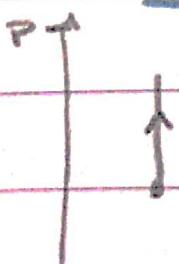
$$V_{cte}: Q = n C_V \Delta T$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P \, dV$$

Processos reversíveis  $\Rightarrow$  Sucessivas etapas de equilíbrio

e pode acontecer nos dois sentidos.

Ex:  $V_{cte}$



$$\Delta E = Q - W$$

$$\frac{3}{2} n \cdot R \cdot \Delta T = m \cdot C_V \cdot \Delta T - \int_{V_i}^{V_f} P \, dV$$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

Ex: Pcte

Date,

Page.



$$\Delta E = Q - W$$

$$\frac{3}{2} n.r.\Delta T = m.c_p.\Delta T - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$\frac{3}{2} n.r.\Delta T = n.c_p.\Delta T - P \int_{V_i}^{V_f} dV$$

I)

$$\frac{3}{2} n.r.\Delta T = n.c_p.\Delta T - P \cdot \Delta V$$

Como é gás ideal,  $PV_i = n.r.t_i$

$$P_f V_f = n.r.t_f$$

Sempre válido

$$P_f V_f - P_i V_i = n.r(t_f - t_i)$$

$$P_f V_f - P_i V_i = n.r \Delta T$$

No caso de Pcte:  $P(V_f - V_i) = n.r \Delta T$

$$\text{II) } P \cdot \Delta V = n.r \Delta T$$

Substituindo II em I

$$\frac{3}{2} n.r.\Delta T = n.c_p.\Delta T - n.r \Delta T$$

$$c_p = \frac{3}{2} r + r$$

$$c_p = \frac{5}{2} r$$

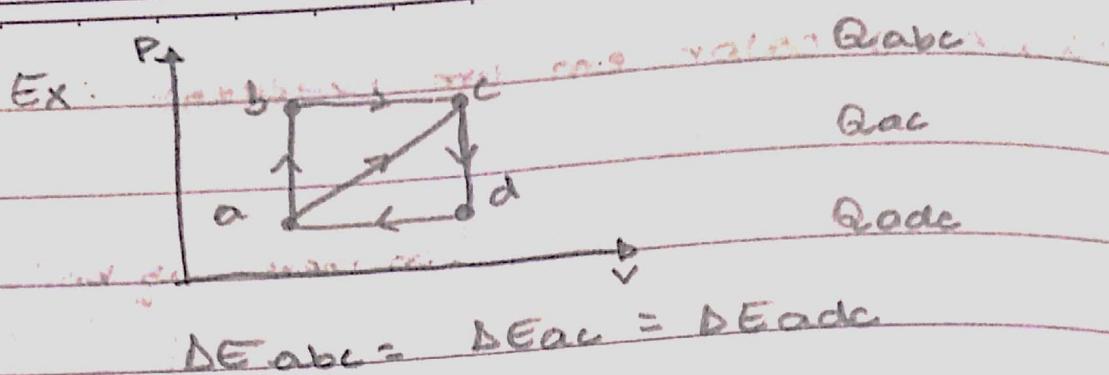
$$c_p = C_V + r$$

Conclusão: requer mais calor quando a pressão é constante ao invés do volume.

Obs:  $P_f V_f - P_i V_i = n.r \Delta T$

$$\Delta E = \frac{3}{2} n.r \Delta T$$

$$\Delta E = \frac{3}{2} (P_f V_f - P_i V_i)$$

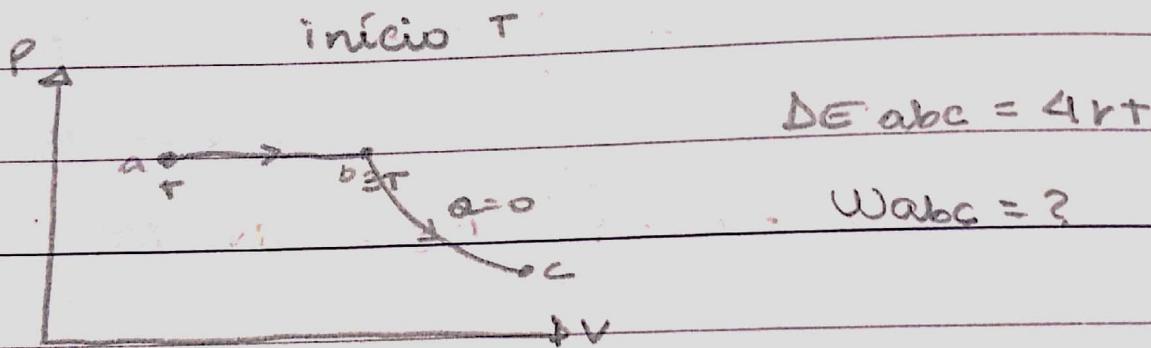


$$Q_{abc} - W_{abc} = Q_{ac} - W_{ac} = Q_{adc} - W_{adc}$$

Como  $W_{abc} > W_{ac} > W_{adc}$

$$Q_{abc} > Q_{ac} > Q_{adc}$$

Ex:  $n=4$  mas gás monoatómico (BEE 2017)



$$\Delta E_{abc} = Q_{abc} - W_{abc}$$

$$4rt = Q_{abc} - W_{abc}$$

$$W_{abc} = Q_{abc} - 4rt$$

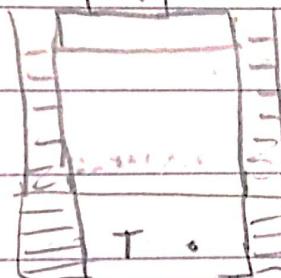
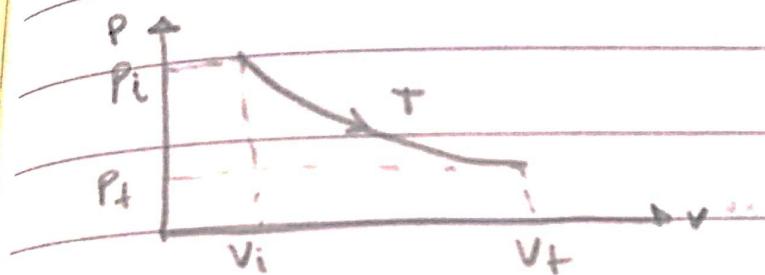
$$W_{abc} = n \cdot cp \Delta T - 4rt$$

$$W_{abc} = 4 \cdot \frac{5}{2} r \cdot (3T - T) - 4rt$$

$$W_{abc} = 20rt - 4rt = 16rt$$

Ex: calcule o calor em um processo isotérmico  
 $(P_i, V_i) \rightarrow (P_f, V_f)$

Expansão isotérmica (só move nas bolinhas)  
 compre ↑ ↑ ↑ expansão



$$\Delta E = Q - W$$

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = \frac{3}{2} n \cdot r \cdot \Delta T + \int_{V_i}^{V_f} P \, dV$$

$$Q = \frac{3}{2} n \cdot r \cdot \Delta T + \int_{V_i}^{V_f} \frac{n \cdot r \cdot T}{V} \, dV$$

$$Q = \frac{3}{2} n \cdot r \cdot \Delta T + n \cdot r \cdot T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$Q = \frac{3}{2} n \cdot r \cdot \Delta T + n \cdot r \cdot T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$