

Termodinâmica – 1ª Lei

Sistemas e vizinhanças

Chama-se **sistema** o objeto de estudo que se submete à observação. Um gás em expansão constitui o sistema em estudo; em uma mistura de duas soluções aquosas de um ácido com uma base, o sistema consiste nas partículas (íons) que, ao serem misturadas, entram em reação. A água que dá volume à solução não faz mais parte do sistema.

Chama-se **vizinhança** ou **ambiente** à região do estudo em que se realizam as medidas necessárias para classificar o sistema. No exemplo anterior, a água que dá volume à solução é a vizinhança. Se um processo libera calor (exotérmico), a vizinhança aquece; se absorve calor (endotérmico), a vizinhança sofre um resfriamento.

Os sistemas podem ser classificados em:

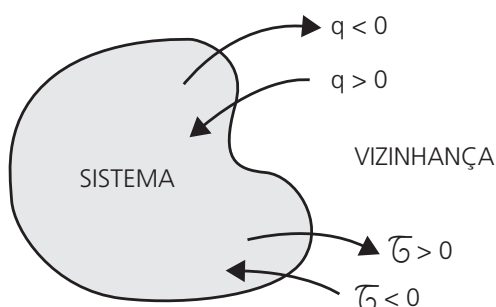
- **Abertos:** quando trocam energia e matéria com a vizinhança. Uma garrafa de refrigerante aberta é um exemplo de sistema aberto.
- **Fechados:** trocam energia, mas não matéria com a vizinhança. Uma garrafa de refrigerante fechada constitui um sistema fechado.
- **Isolados:** não trocam energia nem matéria com a vizinhança. Um exemplo de sistemas isolados é o de uma garrafa térmica fechada.

Trabalho, calor e energia

Segundo Peter Atkins e Loretta Jones, **trabalho** pode ser definido como o movimento contra uma força. Essa definição se faz muito útil em nosso estudo inicial envolvendo gases, pois se a expansão gasosa não sofrer pressão de oposição, o trabalho realizado será nulo.

Calor é a energia transferida mediante uma variação de temperatura. Calor, como forma de energia, não é gerado. A energia é convertida de uma forma em outra. Numa reação química exotérmica há a transformação de energia potencial armazenada em ligações químicas em energia calorífica, que é liberada para as vizinhanças. É uma propriedade de fronteira e, portanto, sua transferência ocorre entre o que se define como sistema e sua vizinhança.

A convenção de sinais para as transferências de calor e de trabalho aceitas em textos de física, mas não em textos de físico-química de autores americanos, é:



1ª Lei da Termodinâmica

Em forma infinitesimal, é escrita como: $dU = dq - d\mathcal{G}$. Em variações finitas, tem-se:

$$\Delta U = q - \mathcal{G}$$

onde ΔU (ou ΔE) é a variação da energia interna, q é o calor trocado entre sistema e vizinhança e $\mathcal{G}$ é o trabalho realizado pelo (ou sobre) o sistema. Na expressão infinitesimal, os termos dq e $d\mathcal{G}$ se referem a quantidades de calor transferido e trabalho realizado (ou sofrido) infinitamente pequenas, mas, como não são funções de estado, não se usa o termo Δq ou $\Delta \mathcal{G}$ para eventuais variações.

Como U é função de V e T , pode-se escrever:

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

Desenvolvendo matematicamente em termos de diferenciais parciais, temos:

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

Como o termo $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ para gases ideais, a expressão fica:

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

Em variações finitas, sabendo que $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$, e considerando C_v constante com a temperatura, a expressão se torna:

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$$

onde C_v é a capacidade calorífica molar.

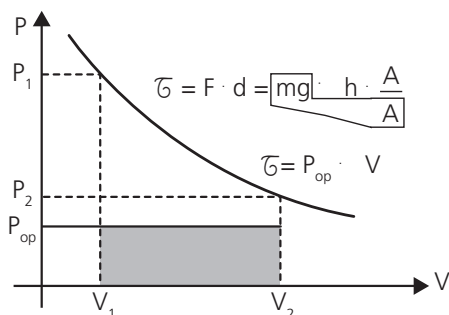
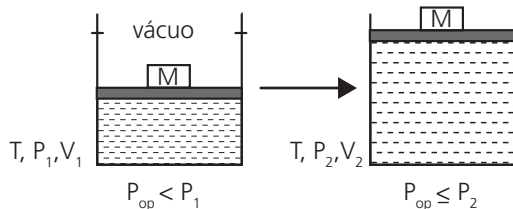
Observações:

1. Para reações químicas (e mudanças de fase) a variação da energia interna (ΔU) depende também das ligações químicas (inter ou intramoleculares) quebradas e/ou formadas, além da temperatura. Por isso, quando desejamos calcular o valor de ΔU para uma reação química, é de praxe que se mantenha a temperatura constante.
 2. Na equação $\Delta U = C_v \cdot \Delta T$, a capacidade calorífica (a volume constante) para um gás ideal é proposta por:
 - gás ideal monoatômico: $C_{v,m} = \frac{3}{2} \cdot R$
 - gás ideal diatômico: $C_{v,m} = \frac{5}{2} \cdot R$
 - gás ideal não linear: $C_{v,m} = 3R$ (alguns outros utilizam $\frac{7}{2}R$).
 3. Função de estado é aquela que depende apenas do estado atual do sistema, e não da forma como esse estado foi alcançado. Assim, a variação de uma função de estado só depende dos estados final e inicial. **Ex.:** U, H, S, G, T, V . Note que q e $\mathcal{G}$ não são funções de estado.
 4. Propriedade extensiva é aquela que depende da quantidade de matéria envolvida em determinado processo. Propriedade intensiva é aquela que apresenta o mesmo valor, independente da quantidade de matéria envolvida. **Ex.:** densidade $\rightarrow$ intensiva; massa, volume $\rightarrow$ extensivas; calor liberado numa combustão $\rightarrow$ extensiva^(*)
- (*) Pode ser transformada em intensiva quando expressa em função de uma quantidade, como "por mol de metano", que o torna uma grandeza constante.

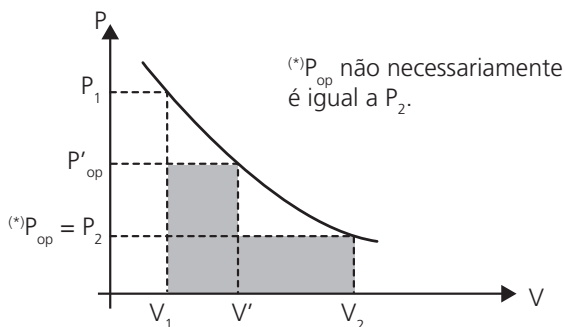
Vejamos agora como calor e trabalho podem ser calculados para alguns casos específicos envolvendo transformações gasosas:

Trabalho

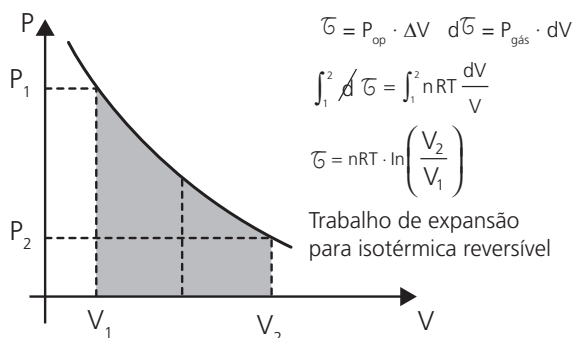
Vejamos o caso de uma expansão isotérmica em apenas 1 estágio:



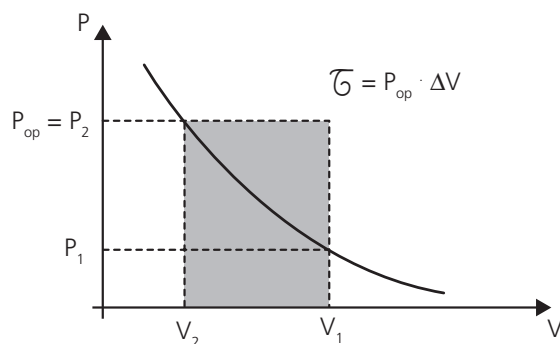
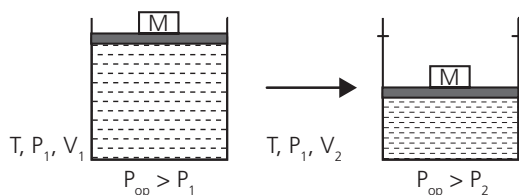
- Para 2 estágios (com $P_{op} = P_2$) teremos:



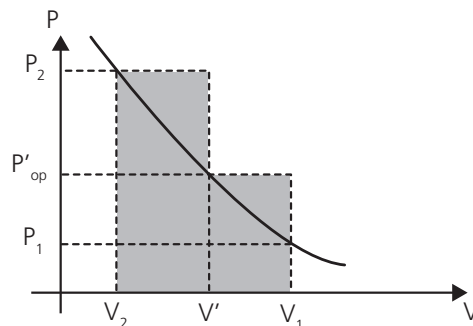
- Múltiplos (infinitos) estágios (processo reversível):



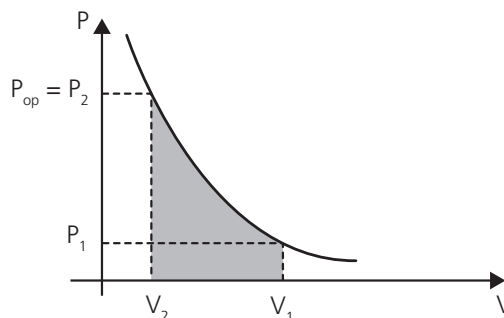
Vejamos agora o caso de uma compressão isotérmica em apenas 1 estágio (com $P_{op} = P_2$):



- Em 2 estágios (com $P_{op} = P_2$):



- Em múltiplos estágios (processo reversível):



Observação:

Processo reversível é um processo **teórico** que ocorre em infinitos estados de equilíbrio, no qual cada variação tende a zero (variação infinitesimal).

Calor

Calor trocado a volume constante (U)

Se um processo ocorre em condição de volume constante, o trabalho realizado é nulo e portanto pode-se escrever que:

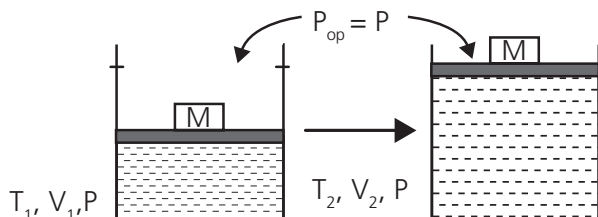
$$dU = dq_v \text{ ou simplesmente:}$$

$$\Delta U = q_v$$

Assim, a variação de energia interna de um sistema consiste no calor trocado em condição de volume constante.

Calor trocado a pressão constante – Entalpia (H)

Seja o processo de expansão que ocorre até que $P_2 = P_{op} = P$ (processo em pressão constante):



Pela 1ª lei: $\Delta U = q - \mathcal{G}$

$$\Rightarrow \Delta U = q - P_{op} \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta U = q - P \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = q - P(V_2 - V_1) \therefore q = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

Nesse momento se introduz a:

$\Rightarrow$ função termodinâmica **H**, do tipo $H = U + PV$. Daí:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Observação:

Define-se ΔH como o calor trocado em condição de pressão constante. Para processos que envolvem rompimento de ligações (inter ou intramolecular), usamos também **T** constante.

Com o desenvolvimento matemático e sabendo que $H = H(P, T)$, temos:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP. \text{ Para processos a pressão}$$

constante, $dP = 0$. Logo:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \cdot dT \quad dH = C_p \cdot dT \Rightarrow \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p \cdot dT$$

Se C_p independente de T , temos: $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$

Observação:

Relação entre C_p e C_v

Como $H = U + PV$, em condição de pressão constante, podemos escrever:

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

Para um mol de gás ideal (1 mol): $\Delta H = \Delta U + R \cdot \Delta T$ (dividindo por ΔT).

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + R \quad C_{p,m} = C_{v,m} + P \Rightarrow \boxed{C_{p,m} - C_{v,m} = R}$$

Transformações que não trocam calor com a vizinhança ($q = 0$): processos adiabáticos

Como $\Delta V = q - \mathcal{G}$ e com $q = 0$, tem-se $\Delta V = -\mathcal{G}$. Assim, duas condições são possíveis:

- Utilizando variações infinitesimais, temos: $C_v dT = -P_{op} dV$. Se C_v é independente da temperatura e a transformação for adiabática e reversível ($P_{op} = P$):

$$C_v dT = -P \cdot dV \quad C_v dT = \frac{-RT}{V} \cdot dV \quad C_v \int_1^2 \frac{dT}{T} = -R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \Rightarrow C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = R \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\text{Veja que: } \frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$$

$$\text{Daí: } \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \Rightarrow \boxed{\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}} \quad (1)$$

$$\text{Use: } T = \frac{PV}{R} \text{ em (1). Logo: } \left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \text{ ou ainda } PV^{\gamma} = \text{constante.}$$

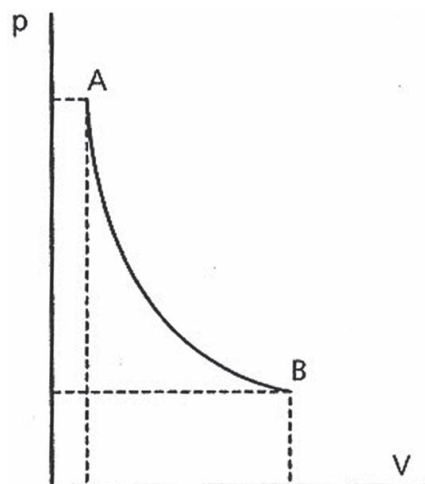
- Se o processo é irreversível, temos:

$$\Delta U = -\mathcal{G} \Rightarrow C_v \cdot \Delta T = -P_{op} \cdot \Delta V \Rightarrow$$

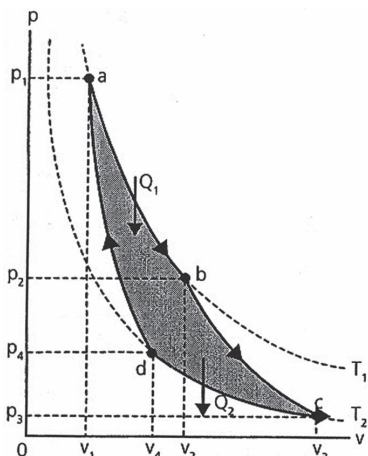
$$C_v (T_2 - T_1) = -P_{op} (V_2 - V_1)$$

Substituindo-se C_v pela expressão do gás ideal e $V = \frac{nRT}{P}$, pode-se encontrar T_2 e depois ΔU , ΔH e $\mathcal{G}$.

O gráfico de um processo adiabático é dado abaixo:



Veja que o gráfico é muito semelhante ao de uma isotérmica. A diferença pode ser vista no processo cíclico de Carnot:



Observação(2):

Observe: $\Delta U = q - \overline{\sigma} = q - P_{op} \cdot \Delta V$.
Para volume constante, $\Delta V = 0$. Daí $\Delta U = q_v$

Observação(3):

Veja que: $H(T, P) = H$

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot dP$, Para processos a pressão cte,

$dP = 0$. Logo:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT \quad dH = C_p \cdot dT \Rightarrow \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p \cdot dT$$

Sendo C_p independente de T , temos: $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$

Relação entre C_p e C_v

Como $H = U + PV$, em pressão cte, podemos escrever:

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

Para um gás ideal (1 mol): $\Delta H = \Delta U + R \cdot \Delta T(\Delta T)$

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + R \quad C_{p,m} = C_{v,m} + R \Rightarrow C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

Transformações adiabáticas. (não trocam calor com a vizinhança)

$q = 0$ para $\Delta U = q - \overline{\sigma} \Rightarrow \Delta U = -\overline{\sigma}$. $C_v \Delta T = -P_{op} \Delta V$

Utilizando variações infinitesimais, temos: $C_v dT = -P_{op} dV$.

Se C_v é independente da temperatura e a transformação for adiabática e reversível ($P_{op} = P$):

$$C_v dT = -P \cdot dV \quad C_v dT = \frac{-RT}{V} \cdot dV \quad C_v \int_1^2 dT = -R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\text{Veja que: } \frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$$

$$\text{Daí: } \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (1)$$

$$\text{Use: } T = \frac{PV}{R} \text{ em (1). Logo: } \left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \text{ ou ainda } PV^{\gamma} = \text{constante.}$$

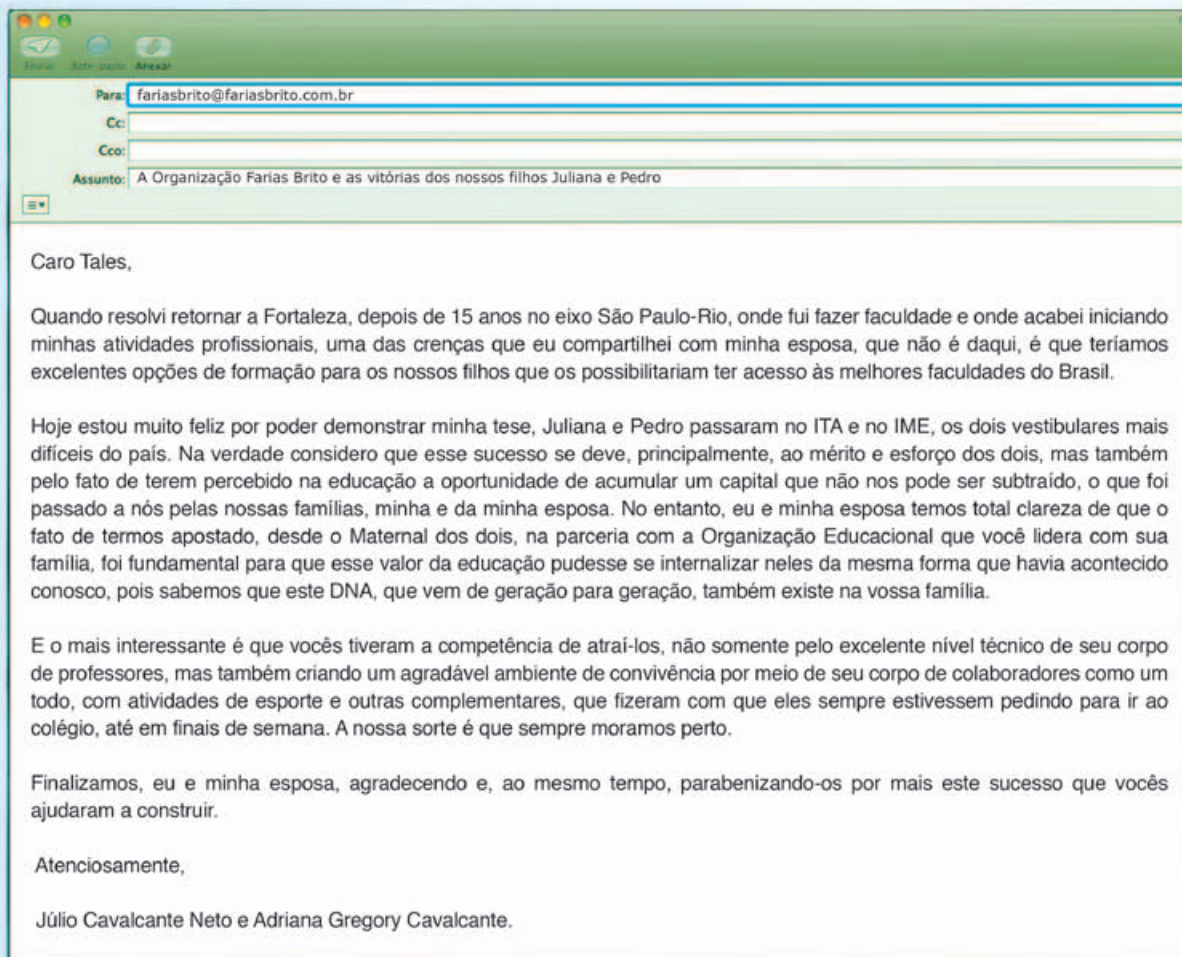


Exercícios

- Uma amostra de 1,00 mol de ar se expande isotermicamente, a 0° C, de 22,4 L até 44,8 L (a) reversivelmente, (b) contra pressão externa constante igual à pressão final do gás e (c) livremente contra pressão externa nula. Em cada processo, calcular q , w , ΔU e ΔH .
- Uma amostra de 1,00 mol de gás perfeito monoatômico, com $C_{v,m} = 3R/2$, inicialmente a $p_1 = 1,00 \text{ atm}$ e $T_1 = 300 \text{ K}$, é aquecida reversivelmente, até 400 K, a volume constante. Calcular a pressão final, ΔU , q e w .
- Uma amostra de 4,50 g de metano gasoso ocupa o volume de 12,7 L a 340 K. (a) Calcular o trabalho feito quando o gás se expande isotermicamente contra uma pressão externa constante de 200 torr até o seu volume aumentar de 3,3 L. (b) Calcular o trabalho realizado se a mesma expansão fosse feita reversivelmente.
- Numa compressão isotérmica reversível de 52 m mol de um gás perfeito a 260 K, o volume do gás se reduz a um terço do volume inicial. Calcular w no processo.
- O valor $C_{p,m}$ para uma amostra de gás perfeito varia com a temperatura de acordo com a expressão $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 20,17 + 0,3665 (T/K)$. Calcular q , w , ΔU e ΔH quando a temperatura de 1,00 mol do gás passa de 25 °C a 200 °C (a) a pressão constante e (b) a volume constante.
- Calcular a temperatura final de uma amostra de argônio, com 12,0 g, que se expande reversível e adiabaticamente de 1,0 L a 273,15 K até 3,0 L.
- Uma amostra de dióxido de carbono, com 2,45 g, a 27,0 °C, se expande reversível e adiabaticamente de 500 mL até 3,00 L. Qual o trabalho feito pelo gás?

A força da família é subIME, quando na educação ela acredITA.

file:///NSBC



Juliana Gregory Cavalcante

Do maternal do Farias Brito para o ITA

Júlio Cavalcante Neto e Adriana Gregory Cavalcante.

Pais de Juliana e Pedro

Pedro Gregory Cavalcante

Do maternal do Farias Brito para o ITA

O Farias Brito divide a alegria com a família Cavalcante, que hoje comemora uma grande vitória: mais um integrante aprovado no ITA. Pedro Gregory Cavalcante, aluno do Farias Brito desde a Educação Infantil, segue o caminho de sua irmã Juliana Gregory Cavalcante, aluna do Farias Brito desde a Educação Infantil, hoje já formada no ITA. Júlio Cavalcante é sócio de uma empresa que tem como slogan "Resultado é uma questão de escolha". Mais uma prova de que ele sabia muito bem qual colégio escolher para cuidar da educação de seus filhos.

ORGANIZAÇÃO EDUCACIONAL
FARIAS BRITO
Lições para toda a vida.
www.fariasbrito.com.br