

# Olympic Birds

## Termoquímica I



Introdução à Termoquímica

Luiz Claudio



Olympic Birds  
Introdução à Termodinâmica  
Química

---

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Sistema e Vizinhança</b>	<b>2</b>
2.1	Sistema . . . . .	2
2.2	Vizinhança . . . . .	2
<b>3</b>	<b>Diferentes perspectivas sobre Energia</b>	<b>2</b>
3.1	Energia . . . . .	2
3.2	Trabalho(W) . . . . .	3
3.3	Energia Interna (U) . . . . .	6
3.4	Calor . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Problemas</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Gabarito</b>	<b>9</b>
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>11</b>

# 1 Introdução

Neste material iremos tratar acerca dos conceitos de Energia, Trabalho, Energia Interna e Calor, enquanto são introduzidos conceitos fundamentais desses conteúdos como tipos de sistema e a relação Sistema X Vizinhança.

## 2 Sistema e Vizinhança

### 2.1 Sistema

Sistema é a região do universo de interesse para observação. Existem 3 tipos principais de sistemas, sendo eles:

- **Sistema aberto** É aquele que consegue trocar tanto energia quanto matéria com a vizinhança Ex: Copo com água, Corpo humano, etc.
- **Sistema fechado** É aquele que apenas troca energia, mas não troca matéria com a vizinhança Ex: Garrafa tampada, Um avião comercial em pleno voo, etc.
- **Sistema isolado** É aquele que não troca nem energia nem matéria com a vizinhança Ex: Garrafa térmica, Calorímetro, etc.

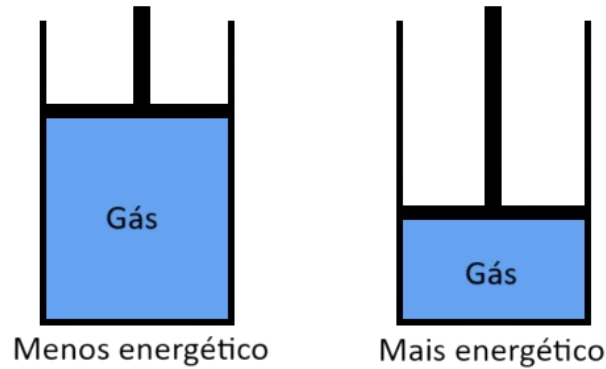
### 2.2 Vizinhança

Vizinhança é tudo do universo que não compõe o sistema, incluindo os locais onde são feitas as medições da energia recebida e liberada pelo mesmo. O conjunto vizinhança e sistema compõem o sistema universo, composto por tudo que existe.

## 3 Diferentes perspectivas sobre Energia

### 3.1 Energia

Energia pode ser definida como a capacidade de um sistema em realizar um trabalho. Se um sistema tem capacidade de realizar muito trabalho, ele é muito energético. Por exemplo, um gás comprimido num sistema Cilindro-Pistão tem muita capacidade de se expandir e realizar muito trabalho no processo, assim dizemos que esse é um sistema muito energético, enquanto um gás em equilíbrio nesse mesmo recipiente teria baixa capacidade de expansão e realizar pouco trabalho no processo, assim caracterizando um sistema pouco energético



### 3.2 Trabalho(W)

Trabalho é uma propriedade de estado que pode ser definido como a transferência de energia a um corpo em razão da aplicação de uma força. Esse pode ser realizado de diferentes formas como: O trabalho realizado quando se levanta uma caixa contra a gravidade, O trabalho exercido por uma pilha para mover uma corrente elétrica por um circuito.

O trabalho pode ser calculada como o produto da Força pela Distância:

$$W = F \times d \quad (3.1)$$

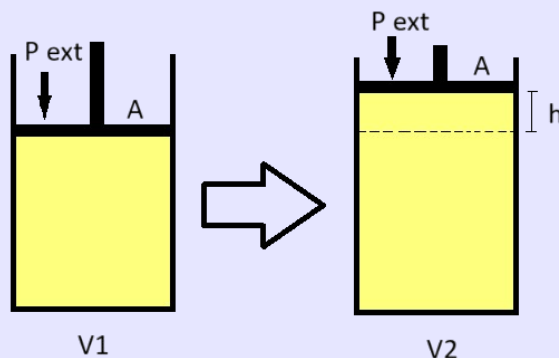
Tendo como unidade o joule (J) de dimensões  $kg.m.s^{-2}$

Existem 2 tipos de trabalho, sendo eles o **Trabalho de Expansão**,aquele provocado por uma alteração no volume, e o **Trabalho de Não Expansão**, aquele que não envolve uma mudança no volume. Por convenção, consideraremos o trabalho de expansão com o sinal positivo e o trabalho de quando há redução do volume com o sinal negativo.

Uma das aparições mais comuns de trabalho expansivo é em sistemas de Cilindro-Pistão de pressão externa constante, para calcular tal trabalho faremos o seguinte:

### Exemplo 1: Sistema Cilindro-Pistão à pressão constante

Considere um sistema pistão-cilindro, com pressão constante, que vai de um estado inicial de volume  $V_1$  sofrendo uma expansão e chegando ao seu estado final de volume  $V_2$ , como representado abaixo:



Inicialmente temos que:

$$P_{ext} = \frac{F}{A} \Rightarrow F = P_{ext} \times A \quad (3.2)$$

Agora calculando o trabalho:

$$W = F \cdot \Delta d = P_{ext} \cdot A \cdot h$$

Como a multiplicação da área da base pela altura(h) é igual ao volume aumentado no cilindro, então:

$$W = P_{ext} \cdot h \cdot A = P_{ext} \cdot \Delta V$$

Assim, chegamos numa fórmula extremamente importante para encontrar o valor do trabalho em sistemas de pressão constante:

$$W = P_{ext} \cdot \Delta V$$

Agora, caso desejemos calcular o valor do trabalho de expansão de um sistema que tem variação da pressão externa devemos conhecer os conceitos de um processo reversível e de um processo irreversível.

• **Processo reversível:** Um processo reversível é aquele que pode ser revertido completamente em cada uma de suas etapas, sem deixar nenhuma mudança residual no sistema ou na vizinhança. Para que tais condições sejam alcançadas, o processo precisa acontecer em infinitas etapas, todas com mudanças infinitamente pequenas de alguma variável.

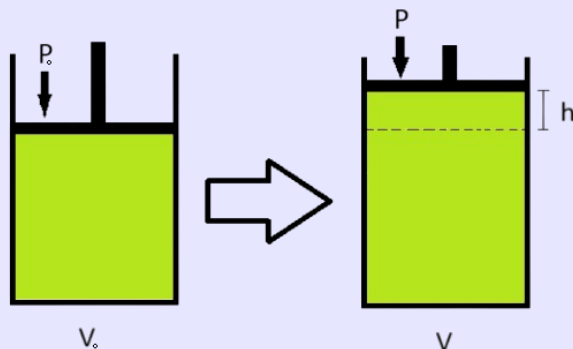
• **Processo irreversível:** De forma análoga, um processo irreversível é aquele que não consegue ser revertido sem deixar mudanças residuais na vizinhança. Ou seja, tal processo acontece em uma quantidade de etapas mensuráveis, cada uma delas com mudança mensurável de alguma variável.

Tendo conhecimento de tais conceitos, podemos conhecer um dos mais importantes de

expansão com pressão não constante, sendo ela a **expansão isotérmica reversível**.

### Exemplo 2: Expansão isotérmica reversível

Considere um sistema pistão-cilindro que vai de um estado inicial com pressão  $P_0$  e volume  $V_0$  sofrendo uma expansão isotérmica reversível, chegando ao seu estado final com pressão  $P$  e volume  $V$ , como representado abaixo:



sabendo que um processo reversível é composto por infinitas etapas, sendo a  $n$ -ésima etapa a última, que o trabalho total do nosso processo é igual a soma do trabalho de todas as infinitas etapas e que  $dX$  é igual a uma variação infinitesimal da propriedade  $X$ , temos que:

O trabalho da primeira etapa pode ser dado por:

$$dW_1 = P_1 \cdot dV = \frac{nRt}{V_1} \cdot dV$$

$$dW_2 = P_2 \cdot dV = \frac{nRt}{V_2} \cdot dV$$

$$\dots$$

$$dW_n = P_n \cdot dV = \frac{nRt}{V_n} \cdot dV$$

Assim:

$$W = dW_1 + dW_2 + dW_3 + \dots + dW_n = nRT \cdot \left( \frac{dV}{V_1} + \frac{dV}{V_2} + \frac{dV}{V_3} + \dots + \frac{dV}{V_n} \right)$$

Aplicando um pouco de cálculo:

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_n} \frac{dV}{V} = nRT (\ln V_n - \ln V_1) = nRT \ln \left( \frac{V_n}{V_1} \right)$$

Como  $V_n$  é o volume da última etapa e  $V_1$  é o volume da etapa inicial,  $V_n = V$  e  $V_1 = V_0$ , logo:

$$W = nRT \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$$

Outra importante particularização do trabalho é para sistemas que ocorrem sobre vácuo

( $P_{ext} = 0$ ). Para eles, temos que  $W = P_{ext} \cdot \Delta V = 0 \cdot \Delta V = 0$ .

Assim, quando uma expansão ocorre no vácuo, temos que seu trabalho de expansão ( $W$ ) vale 0, assim sendo caracterizada como uma **Expansão livre**

### 3.3 Energia Interna (U)

É o valor total da soma das energias cinéticas e potencial de todos os átomos ou moléculas em um sistema.

Por tratar da energia de muitas partículas, não conseguimos calcular eficientemente ela em si, entretanto conseguimos calcular a sua variação ( $\Delta U$ )

### 3.4 Calor

Calor é a energia transferida por conta de uma diferença de temperatura, essa indo da região de maior temperatura para a de menor.

Por definição, se o sistema recebe tal energia o calor tem sinal positivo ( $Q > 0$ ) e caso o sistema ceda tal energia à vizinhança o calor tem sinal negativo ( $Q < 0$ )

As principais unidades nas quais o calor aparece são as seguintes:

- Joule (J)
- Caloria (cal):

A relação de joule e caloria é:  $1\text{cal} = 4,184\text{J}$

- Caloria nutricional (Cal):

Cada caloria nutricional vale por 1000 calorias, assim sua relação com o joule é  $1\text{Cal} = 1000\text{cal} = 1\text{kcal} = 4184\text{J}$

Processos que recebem calor da vizinhança ( $Q > 0$ ) são denominados **Processos Endotérmicos**, enquanto processos que cedem calor à vizinhança ( $Q < 0$ ) são denominados **Processos Exotérmicos**. Dentre os processos endotérmicos estão, por exemplo, a fusão do gelo e a fundição de metais e dentre os processos exotérmicos estão, por exemplo, a condensação do vapor de água e a explosão de uma dinamite.

Dois conceitos importantes para o cálculo do calor são os de **barreira adiabático** e de **barreira diatérmico**:

- **Barreira adiabático:** É aquela que não permite troca de energia entre sistema e vizinhança, ou seja  $Q = 0$
- **Barreira diatérmica:** É aquela que permite trocas de energia entre sistema e vizinhança

Para calcular o calor resultante de uma mudança de temperatura é necessária a utilização da **capacidade calorífica**. Essa pode ser calculado por meio da divisão entre calor fornecido

pelo aumento da temperatura, ou seja:

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

Assim, sua unidade de medida é  $J \cdot K^{-1}$

Outras formas de calcular o calor produzida por uma mudança de temperatura são as **capacidade calorífica específica** e a **capacidade calorífica molar**:

- Capacidade calorífica específica: essa é encontrada por meio da divisão da capacidade calorífica pela massa do composto, ou seja:

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

Assim, sua unidade de medida é  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ .

- Capacidade calorífica molar: essa é encontrada por meio da divisão da capacidade calorífica pelo número de mols do composto, ou seja:

$$c_m = \frac{C}{n} = \frac{Q}{\Delta T \cdot n}$$

Assim, sua unidade de medida é  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Um cenário que vale a pena ser comentado é o de **Equilíbrio Térmico** - quando ambos sistema e vizinhança têm a mesma temperatura. É importante ressaltar que tal equilíbrio é dinâmico, ou seja, a todos os momentos as partículas do sistema e da vizinhança trocam calor, tal calor tem de valor infinitesimal, entretanto ao mesmo tempo que 1 partícula do sistema transfere calor para uma partícula da vizinhança, outra da vizinhança faz o mesmo com outra partícula do sistema, fazendo com que o valor trocado no final seja igual a 0. Como temos inúmeras trocas de valores infinitesimais de energia a todo momento, podemos dizer que tal transferência de energia ocorre reversivelmente.

## 4 Problemas

1. Um sistema cilindro-pistão sofre uma compressão sob pressão constante de 1 atm, fazendo com que o êmbolo descesse 5 cm em comparação à posição original. Sabendo que a base do pistão é um círculo perfeito com raio igual a 4 cm e que 1 atm = 101325 Pa, qual o valor do trabalho de tal processo?
  - (a) -251,33 J
  - (b) -25,47 J
  - (c) 0 J
  - (d) 25,47 J
  - (e) 251,33 J



2. Em um sistema pistão-cilindro há um gás ideal que sofre uma expansão. Se tal sistema for posto em uma sala a vácuo perfeito, assinale o valor do módulo do trabalho do processo de expansão de tal gás. Sabe-se que a área da base do pistão vale  $25 \text{ cm}^2$ .
- (a) 15,92 J
  - (b) 5,75 J
  - (c) 17,80 J
  - (d) 23,54 J
  - (e) 0 J
3. Dois mols de um gás ideal em um sistema pistão-cilindro sofrem uma expansão isotérmica reversível a 300 K, indo de uma pressão de 4 atm e um volume de 10 L para uma pressão de 2 atm e um volume de 20 L. Calcule o valor do trabalho de expansão do processo.
4. Calcule o calor necessário, em kJ, para fazer com que uma certa quantidade de água vá de  $30^\circ\text{C}$  até  $70^\circ\text{C}$ , sabendo que a capacidade calorífica dessa quantidade de água é  $30 \text{ cal.}^\circ\text{C}^{-1}$ .
5. Em um calorímetro adiabático são adicionados 50 g de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  a  $70^\circ\text{C}$  junto de 350 g de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$  a  $-20^\circ\text{C}$ . Sabendo que  $c_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}} = 2,09 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e que o calor necessário para realizar a fusão da água é  $6,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , determine o estado final do sistema após o equilíbrio térmico ser alcançado.
6. Sabendo que em um recipiente adiabático, sob pressão constante, temos 2 kg de amônia gasosa. Se tal recipiente sofre uma expansão com trabalho de expansão igual a 125 kJ, e considerando que a amônia age como um gás ideal, assinale o valor da mudança de temperatura sofrida pela amônia, sem mudança de fases. **Dados:**  $c_{\text{NH}_3(\text{g})} = 35,06 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- (a) 45,4 K
  - (b) 30,3 K
  - (c) 15,2 K
  - (d)  $-30,3 \text{ K}$
  - (e)  $-15,2 \text{ K}$

## 5 Gabarito

1. b), Para calcular o trabalho, podemos utilizar a seguinte fórmula:

$$W = P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

Como estamos tratando de um cilindro, temos que a variação do volume é igual à variação da altura vezes a área da base, que por sua vez, por ser um círculo, pode ser calculada multiplicando  $\pi$  pelo raio ao quadrado, logo:

$$W = P_{\text{ext}} \cdot A \cdot \Delta h = P_{\text{ext}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta h$$

Agora, substituindo os valores e ajustando as unidades para as unidades padrão:

$$W = 1 \text{ atm} \cdot \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot \pi \cdot \left(4 \text{ cm} \cdot \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right)^2 \cdot \left(5 \text{ cm} \cdot \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right) = 25,47 \text{ J}$$

Mas, como o trabalho é de um processo de compressão, ele tem sinal negativo, logo:

$$W = -25,47 \text{ J}$$

2. e), Como o processo foi feito sob vácuo,  $P_{\text{ext}} = 0$ , assim:

$$W = P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = 0 \text{ J}$$

3. Como o processo se trata de uma expansão isotérmica reversível, podemos aplicar a seguinte fórmula:

$$W = nRT \cdot \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) = 2 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \left( \frac{20 \text{ L}}{10 \text{ L}} \right) = 3457,9 \text{ J} \cong 3,46 \text{ kJ}$$

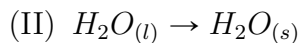
4. Sabemos que:

$$Q = C \cdot \Delta T = 30 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \frac{4,184 \text{ J}}{\text{cal}} \cdot ((70 + 273) \text{ K} - (30 + 273) \text{ K}) = 5020 \text{ J} \cong 5,02 \text{ kJ}$$

5. Para resolver o problema, vamos inicialmente supor que ambas as massas de água vão se aquecer ou resfriar até alcançar os  $0^\circ\text{C}$ . Por questões de haver muito mais água no estado sólido do que no estado líquido, toda a água no estado líquido sofrerá congelamento. Depois disso, somaremos todos os valores de calor para cada um dos processos e, no fim, quando já tivermos todas as massas de água nas mesmas condições de temperatura e estado de agregação, descobriremos a temperatura final. Logo, divida o problema inicialmente em 3 partes:



$$Q = mc\Delta T = 50 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot ((0 + 273) \text{ K} - (70 + 273) \text{ K}) = -14,63 \text{ kJ}$$



$$Q = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 50 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 16,67 \text{ kJ}$$



$$Q = mc\Delta T = 350 \text{ g} \cdot 2,09 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot ((0 + 273) \text{ K} - (-20 + 273) \text{ K}) = 14,63 \text{ kJ}$$

Agora, temos 400 g de gelo a  $0^\circ\text{C}$  e um calor total de:

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{I}} + Q_{\text{II}} + Q_{\text{III}} = -14,63 + 16,67 + 14,63 = 16,67 \text{ kJ}.$$

Como ainda temos energia para o sistema receber, faremos a fusão do gelo possível com 16,67 kJ:

$$Q = n \cdot Q_{\text{fusao}} = \frac{m}{M} \cdot Q_{\text{fusao}} \Rightarrow m = \frac{M \cdot Q}{Q_{\text{fusao}}}.$$

$$m = \frac{18 \text{ g mol}^{-1} \cdot 16,67 \text{ kJ}}{6,0 \text{ kJ mol}^{-1}} = 50 \text{ g}.$$

Assim, dos 400 g de gelo, 50 g virarão água. Portanto, no estado final teremos 350 g de gelo a  $0^\circ\text{C}$  e 50 g de água a  $0^\circ\text{C}$ .

6. (b) Como o recipiente é adiabático, não há trocas de calor entre o sistema e a vizinhança. Além disso, como o nosso gás é ideal, a energia derivada da interação entre as moléculas é zero. Dessa forma, toda a energia utilizada na expansão foi obtida a partir do resfriamento do gás. Podemos calcular a variação de temperatura do gás por meio da seguinte fórmula:

$$Q = nc\Delta T = \frac{m}{M} \cdot c \cdot \Delta T.$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{Q \cdot M}{m \cdot c} = \frac{125 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot 17 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot 35,06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 30,3 \text{ K}.$$

## 6 Referências Bibliográficas

- [1] Peter Atkins, Lorreta Jones, Leroy Laverman *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 7<sup>a</sup> ed., Bookman, 2018. ISBN: 978-85-8260-462-5.
- [2] HELERBROCK, Rafael. "Energia Interna"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/energia-interna.htm>. Acesso em 06 de novembro de 2024.