



Físico-Química I

Profa. Dra. Carla Dalmolin

Primeira Lei da Termodinâmica

- Definição de energia, calor e trabalho
- Trabalho de expansão
- Trocas térmicas
- Entalpia

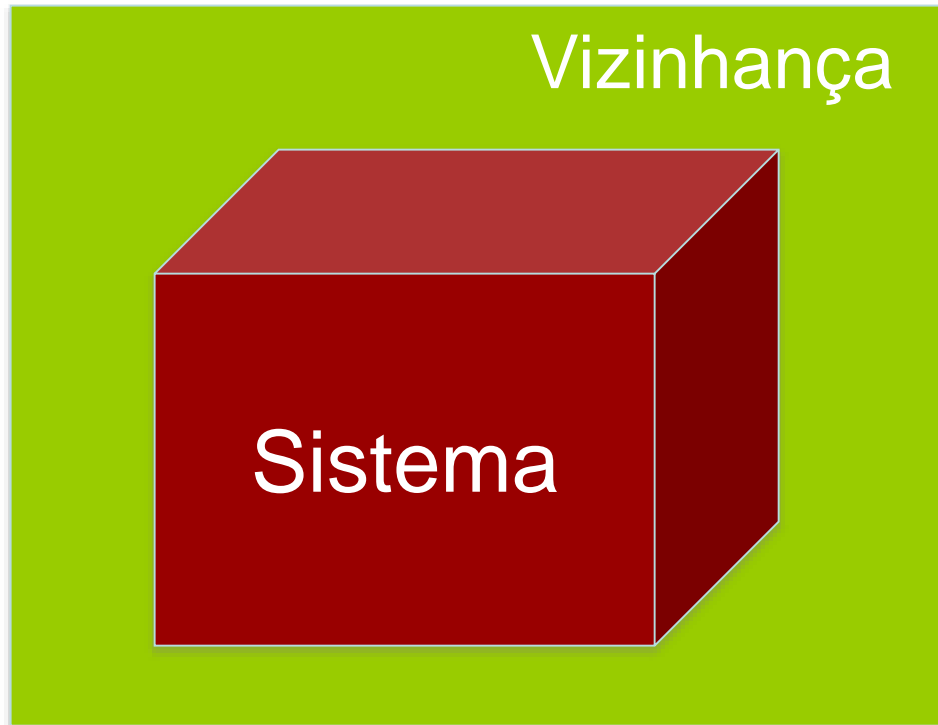
Termodinâmica

Estudo das transformações de energia

- Ocorrência das reações químicas e transformações físicas
 - Espontaneidade das reações que levam à corrosão de peças metálicas e não-metálicas
 - Diagramas de fase
- Avaliação do calor liberado / absorvido numa reação química
- Avaliação do trabalho gerado / absorvido numa reação química
 - Estudo do calor liberado na combustão e do trabalho que pode ser realizado na queima de combustíveis

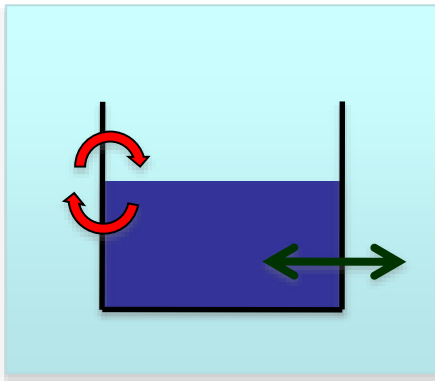
Sistemas

- Em termodinâmica, o universo é formado por um sistema e sua vizinhança



Sistemas

Sistema Aberto

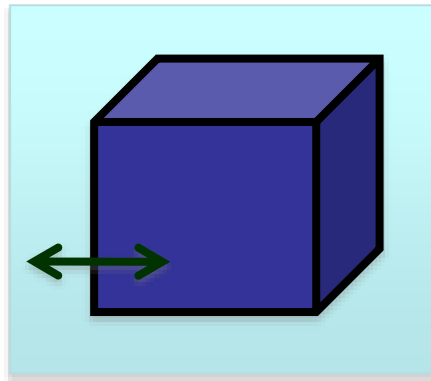


Troca de matéria
com a vizinhança

Troca de energia
com a vizinhança

Ex.: Motor de carro

Sistema Fechado

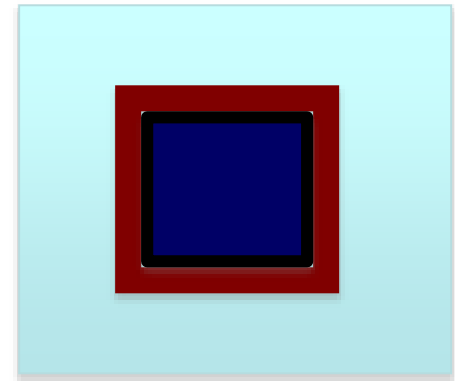


A quantidade de
matéria permanece
constante

Troca de energia com a
vizinhança

**Bolsa de gelo ou água
quente**

Sistema Isolado



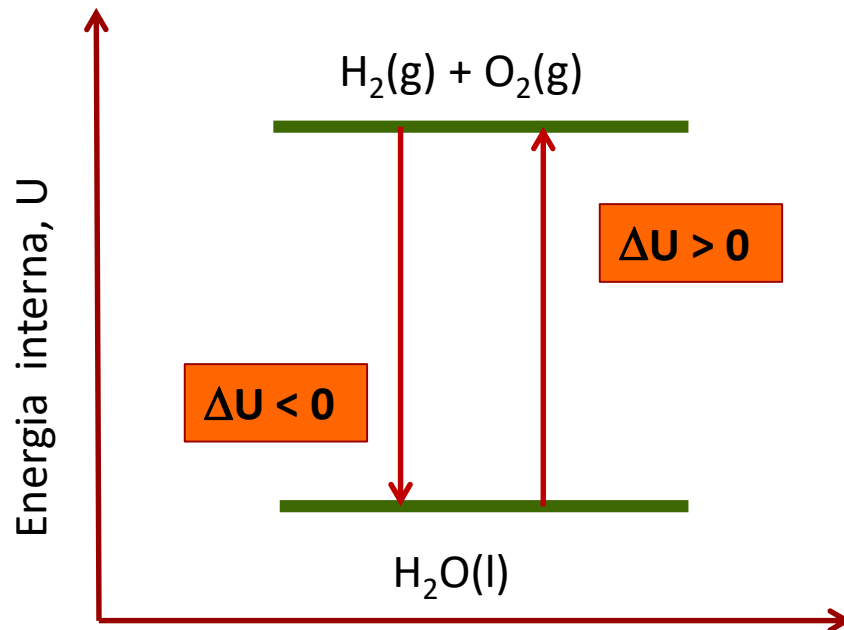
Não tem contato com a
vizinhança

Não há troca de matéria
nem de energia

Garrafa térmica

Energia Interna (U)

- É a soma de toda a energia (cinética e potencial) de um sistema
- Não é possível medir a Energia Interna absoluta, mas é possível medir a Variação de Energia Interna (ΔU) durante uma transformação



Função de estado: seu valor depende exclusivamente do estado atual do sistema

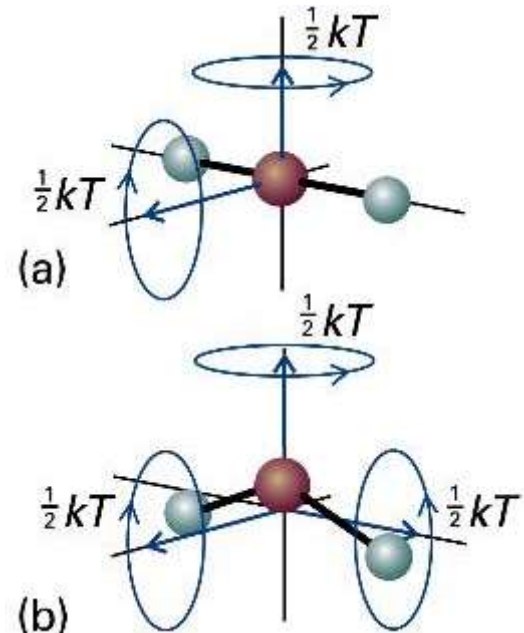
$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

Teorema da Equipartição

- A energia média de cada contribuição para a energia de um átomo no estado gasoso é $\frac{1}{2}kT$
 - Átomos livres podem se mover em 3 dimensões: $\langle U \rangle = \frac{3}{2}kT$
 - P/1 mol de átomos: $\langle U \rangle = \frac{3}{2}RT$ ($R = k \cdot N_A$)
 - P/moléculas, além do movimento translacional em 3 dimensões, leva-se em conta os movimentos de rotação e vibração
 - Moléculas lineares: $\langle U \rangle = \frac{5}{2}RT$
 - Moléculas não-lineares: $\langle U \rangle = 3RT$

➤ A energia interna de um gás perfeito é independente do volume que ele ocupa

➤ À medida que a temperatura de um sistema aumenta, sua energia interna também aumenta



Trabalho, Calor e Energia

TRABALHO (w): movimento contra uma força oposta

- Um peso levantado contra a força da gravidade
- Bateria “empurrando” uma corrente elétrica num circuito
- Mistura de gases num motor empurrando o pistão

CALOR (q): transferência de energia através da variação de temperatura

- Se o sistema absorve calor, sua energia aumenta ($\Delta U > 0$), se ele libera calor para a vizinhança, sua energia diminui ($\Delta U < 0$)

- Calor é uma transferência de energia através do movimento caótico das moléculas (movimento térmico)
- Trabalho é a transferência de energia através de um movimento organizado
- Calor e trabalho são medidas de variação de energia
 - Unidades de energia: $J = N.m = kg.m^2.s^{-2}$ (SI)

Primeira Lei da Termodinâmica

A energia interna de um sistema isolado é constante

➤ A energia interna pode ser alterada de duas formas:

➤ Transferência de calor

➤ Trabalho

$$\Delta U = q + w$$

➤ Lei empírica: originária de observações experimentais

➤ Comprovada pela impossibilidade de construir uma “máquina de movimento perpétuo”

Primeira Lei da Termodinâmica

- A energia não pode ser criada ou destruída.
- A energia (sistema + vizinhança) é constante.
- Toda energia retirada de um sistema deve ser transferida para as vizinhanças (e vice-versa).
- A partir da primeira lei da termodinâmica:
 - quando um sistema sofre qualquer mudança física ou química, a variação obtida em sua energia interna, ΔU , é dada pelo:
 - calor adicionado ou liberado pelo sistema, q ,
 - o trabalho realizado pelo ou no sistema

$$\Delta U = q + w$$

Trabalho

$$w = F \cdot x$$



Tipos de Trabalho

- Um sistema pode realizar dois tipos de trabalho:
 - Expansão: mudança de volume no sistema
 - Não expansão: não envolve variações de volume

Convenção de sinais:

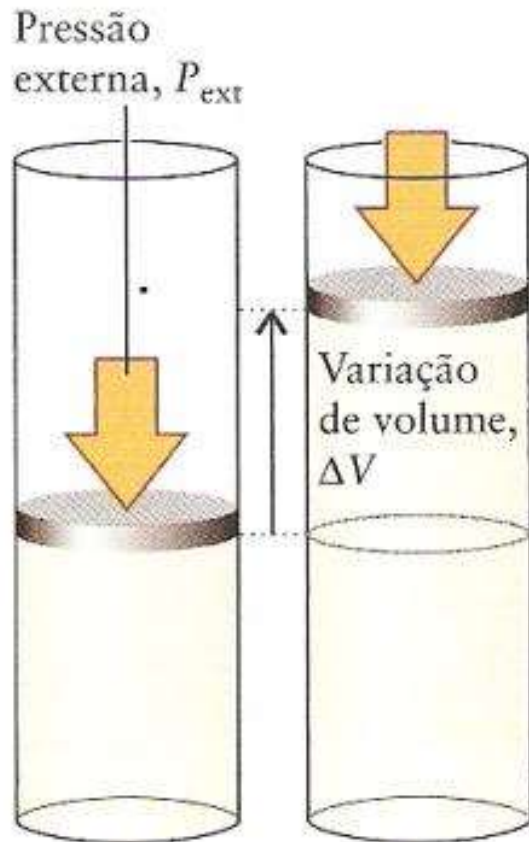
$$\Delta U = q + w$$

$w > 0$: o sistema recebeu trabalho (aumento da energia no sistema)

$w < 0$: o sistema realizou trabalho (redução da energia no sistema)

Trabalho de Expansão

➤ **Sistema:** gás em um cilindro que se expande contra a pressão externa exercida pelo pistão.



Trabalho = força x deslocamento

Força = pressão exercida pelo pistão: $p = \frac{F}{A}$ e $p = -p_{ext}$

$$F = -p_{ext}A$$

Deslocamento = movimentação (altura) do pistão com a expansão do gás: h

$$dw = F \cdot dh$$

$$dw = (-p_{ext}A)dh; \text{ mas } A \cdot dh = dV$$

$$dw = -p_{ext}dV$$

Trabalho Contra Pressão Constante

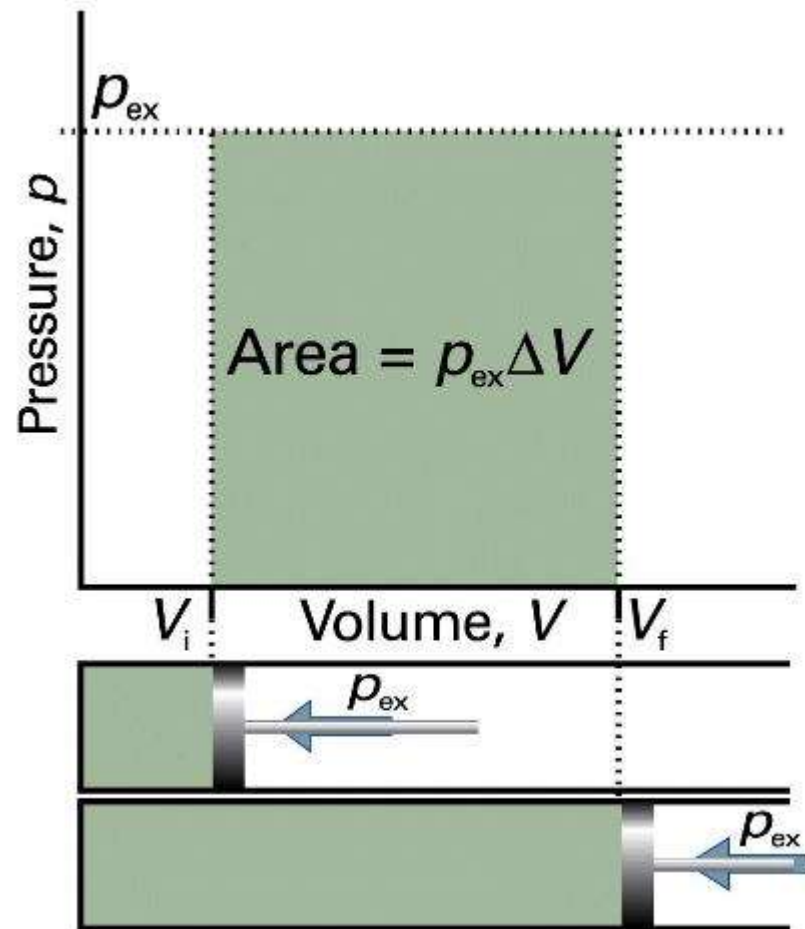
$$dw = -p_{ext}dV$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV$$

$$w = -p_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ext}(V_f - V_i)$$

$$w = -p_{ext}\Delta V$$

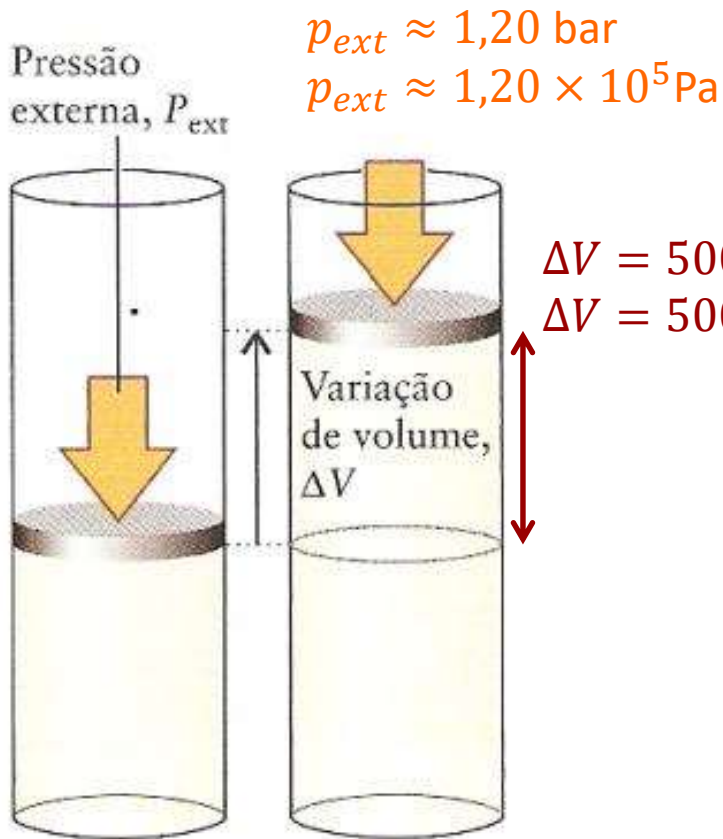
➔ O trabalho efetuado por um gás que se expande contra uma pressão externa constante (p_{ext}) é igual à área abaixo da curva descrita no gráfico de p_{ext} vs. V



Trabalho de Expansão

➤ Suponha que um gás sofra uma expansão de 500 mL contra uma pressão de 1,20 atm. Qual foi o trabalho realizado?

➤ Considere $1 \text{ atm} \sim 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$



$$\Delta V = 500 \text{ mL} = 500 \text{ cm}^3$$
$$\Delta V = 500 \times 10^{-6} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

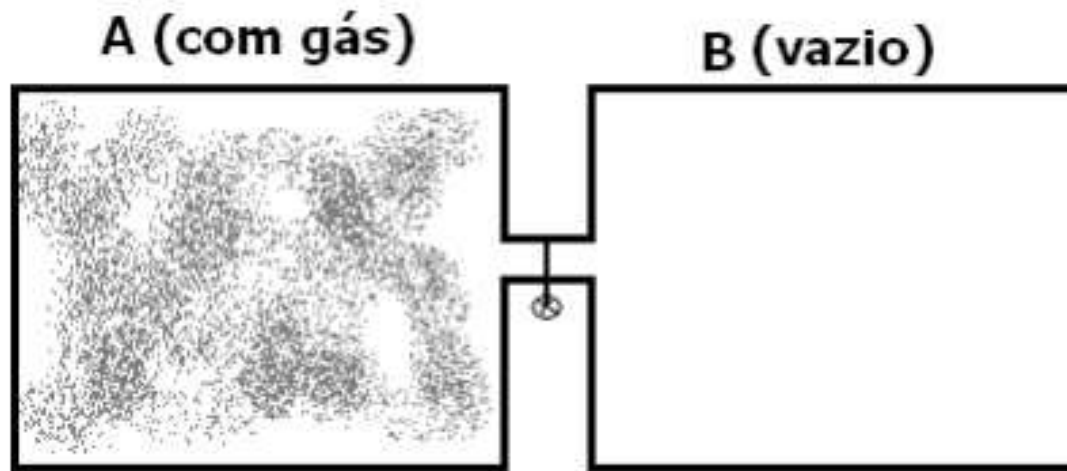
$$w = -p_{ext}\Delta V$$
$$w = -1,20 \cdot 10^5 \times 5 \cdot 10^{-4}$$

$$w = -60 \text{ J}$$

➤ Como não houve nenhuma outra forma de transferência de energia, pode-se dizer que o sistema perdeu 60 J de energia, ou $\Delta U = -60 \text{ J}$

Trabalho de Expansão Livre

➤ Expansão livre = expansão contra uma força nula ($p_{ext} = 0$)



$$w = -P_{ext}\Delta V$$

$$w = 0$$

$$\Delta U = 0 \quad (\text{Se não houver transferência de calor})$$

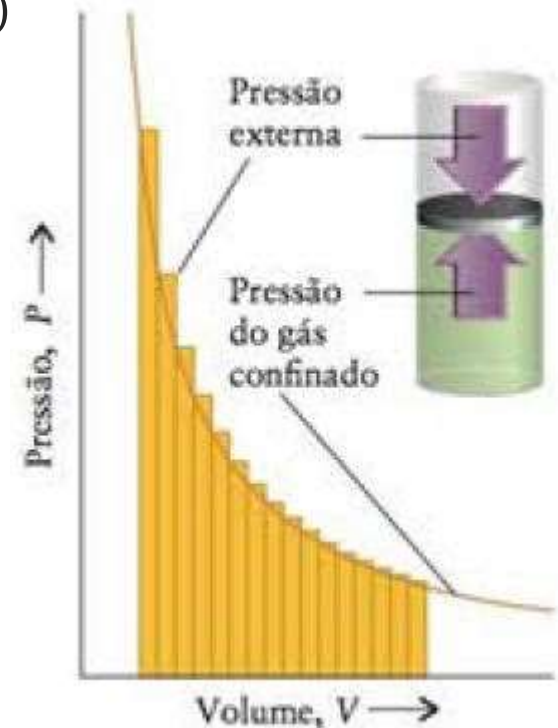
Expansão Reversível

- Um processo reversível é uma transformação que pode ser invertida pela modificação infinitesimal de uma variável
 - No processo de expansão, a p_{ext} varia igualmente com a $p_{gás}$, conforme o gás vai se expandindo
 - $p_{ext} = p$ e varia com o volume do gás: $p = f(V)$
- Na expansão isotérmica (T constante) de um gás perfeito: $p = \frac{nRT}{V}$

$$dw = -p_{ext}dV = -pdV$$

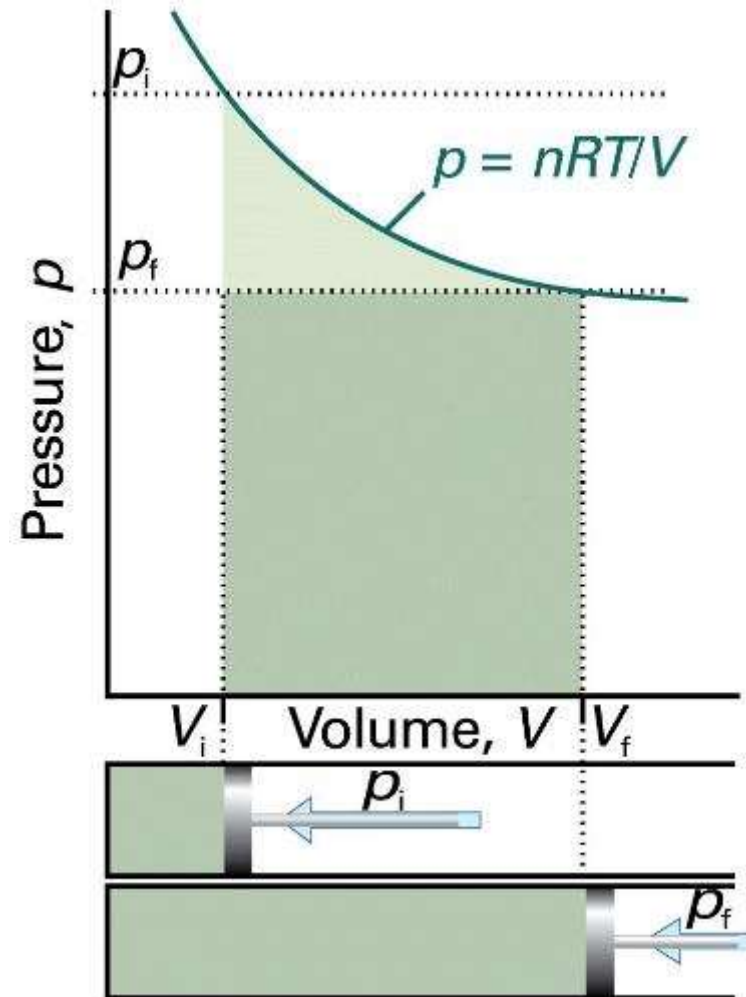
$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



Trabalho Máximo

- Na expansão isotérmica, o trabalho total realizado é a soma (integral) das contribuições infinitesimais de variação de volume (dV)
- Se p_{ext} aumentar infinitesimalmente, neste instante o pistão move-se para dentro (contração).
 - Trabalho executado durante a expansão reversível é maior que para uma expansão irreversível
 - Na expansão reversível, o sistema realiza **trabalho máximo**
- Por ser uma função de estado, ΔU é a mesma, independente de como ocorreu a expansão



Expansão Reversível e Trabalho Máximo

- Um pistão confina 0,10 mol de Ar(g) em um volume de 1,0 L a 25 °C. Dois experimentos são feitos
 - Expansão do gás para 2,0 L contra uma pressão constante de 1,0 atm
 - Expansão reversível e isotérmica do gás até o mesmo volume final
- Que processo executa mais trabalho?

Expansão contra p_{ext} constante:

$$p_{ext} = 1,0 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$$

$$V_i = 1,0 \text{ L} = 1,0 \text{ dm}^3 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_f = 2,0 \text{ L} = 2,0 \text{ dm}^3 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$w = -p_{ext}\Delta V$$

$$w = -101,325(2,0 - 1,0)10^{-3}$$

$$w = -101 \text{ J}$$

Expansão Reversível

$$n = 0,10 \text{ mol}$$

$$R = 8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$V_i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_f = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$w = -(0,10)(8,3145)(298) \ln \left(\frac{2,0 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-3}} \right)$$

$$w = -172 \text{ J}$$

Calor

$$q_V = C_V \Delta T \text{ e } q_p = C_p \Delta T$$



Trocas Térmicas

- Em geral, a variação da energia interna de um sistema é $dU = dq + dw_{exp} + dw_e$
 - dw_{exp} é o trabalho de expansão e dw_e é o trabalho extra (não-expansão)
 - Se o sistema não realiza nenhum tipo de trabalho: $dU = dq$



- Calor é energia transferida em consequência de uma diferença de temperatura
 - $q > 0$: Sistema recebeu calor (aumento de energia)
 - $q < 0$: Sistema perdeu calor (diminuição de energia)
- Se não há trabalho de expansão, o volume do sistema permanece constante durante a troca de calor.
 - É mais correto escrever: $dU = dq_v$

Calorimetria

- Medida do calor envolvido numa transformação
- Capacidade calorífica (C): a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de um objeto
- Na ausência de trabalho, é a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura em 1 grau

➤ Grandeza extensiva

*Se $w = 0$, $\Delta U = q_V$

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

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad q_V = C_V \Delta T$$

- Capacidade calorífica molar
 - Grandeza intensiva
 - Por mol de substância

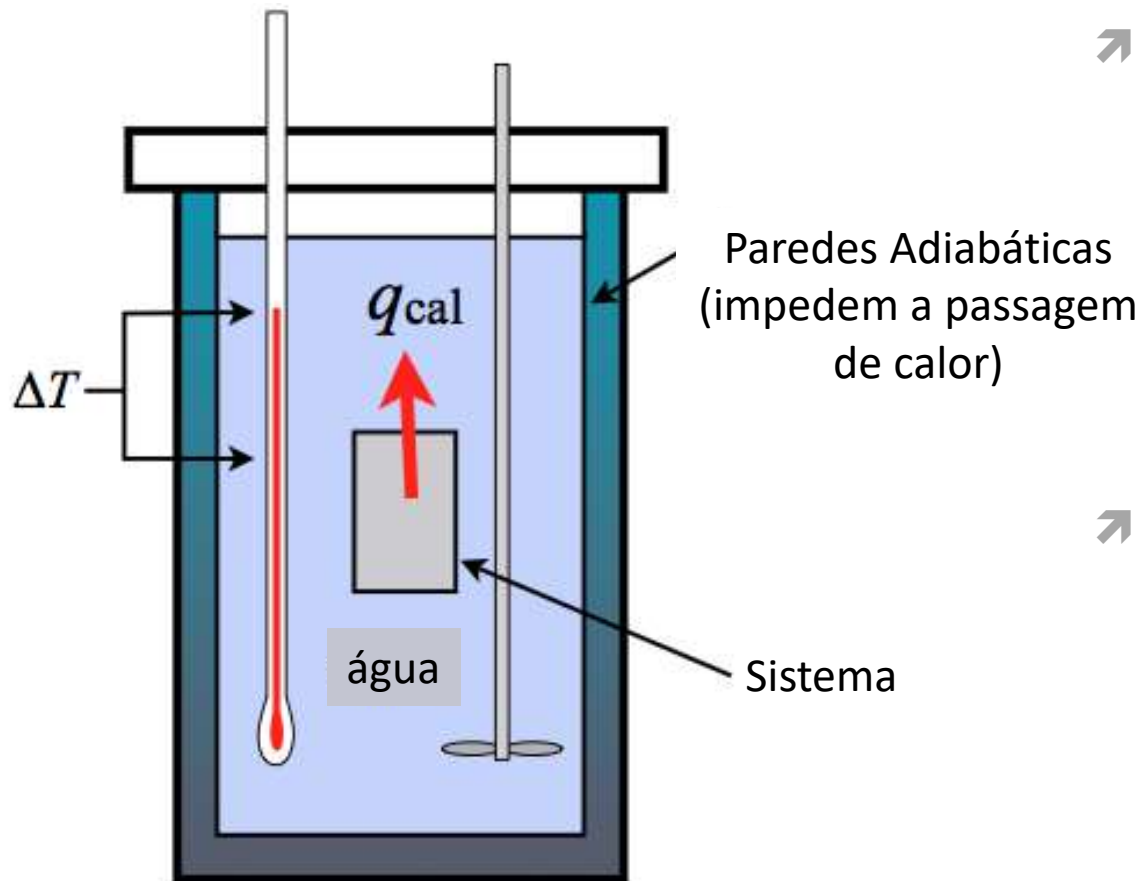
$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

- Capacidade calorífica específica
 - Grandeza intensiva
 - Por grama de substância (calor específico)

$$C_{V,s} = c_V = \frac{C_V}{m}$$

Calorímetro

➤ Equipamento para medir a transferência de calor através da variação de temperatura e da capacidade calorífica



➤ A capacidade calorífica do calorímetro (C_{cal}) é medida inicialmente fornecendo uma quantidade conhecida de calor

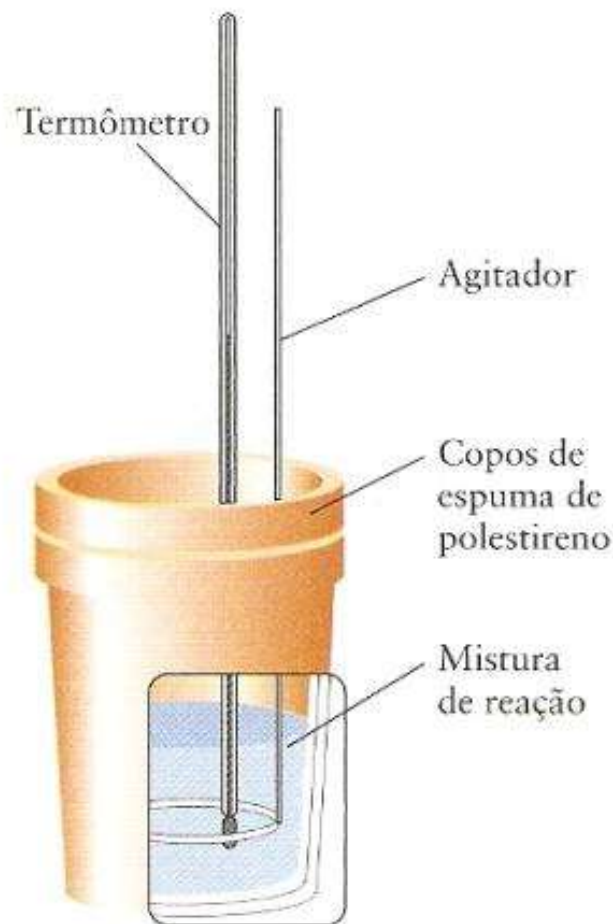
➤ **Calibração do calorímetro**

$$C_{cal} = \frac{q_{cal}}{\Delta T}$$

➤ Para medir a quantidade de calor resultante de uma transformação, anota-se a variação da temperatura

$$q_{reação} = -C_{cal}\Delta T$$

Sistemas a Pressão Constante



Quando o volume do sistema não é constante, a transferência de calor também gera um trabalho de expansão / compressão

- Reações químicas ocorrem a pressão constante e a formação de produtos pode vir acompanhada de grandes variações de volume

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = \pm q_p + (-w)$$

Trabalho de expansão a p constante

Calor liberado ou absorvido pela reação

Definição de Entalpia

➤ Entalpia (H) é uma função de estado definida a partir da combinação de outras funções de estado (U , p e V)

➤ $H = U + pV$

➤ No caso de uma variação infinitesimal no estado do sistema, U passa a $U + dU$, p para $p + dp$ e V para $V + dV$. Então:

$$H + dH = U + dU + (p + dp)(V + dV) = U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV$$

$$H + dH = \cancel{U + pV} + dU + pdV$$

(Red arrows point from the crossed-out terms to the definition of H in the previous block)

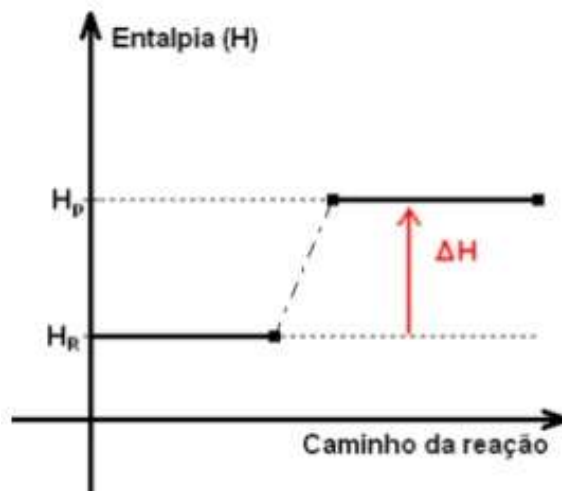
Em p cte, $dp = 0$

$$\left. \begin{array}{l} dH = dU + pdV \\ dU = dq + dw \\ dw = -pdV \end{array} \right\} dU = dq - pdV$$

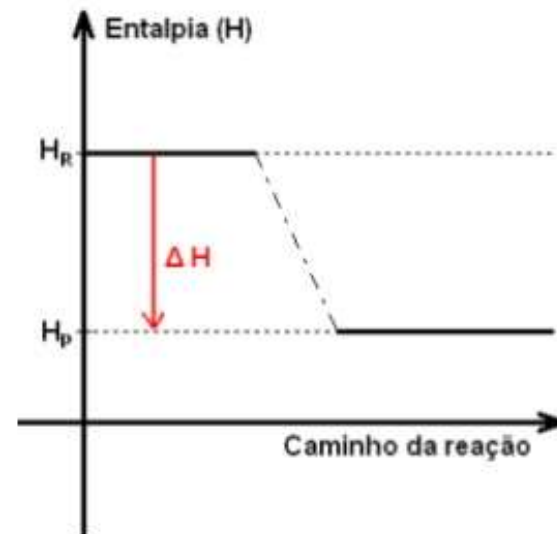
$$dH = dq - pdV + pdV \quad \longrightarrow \quad \boxed{dH = dq_p}$$

Variação da Entalpia

- A entalpia é o calor envolvido na transformação de um sistema a pressão constante.
- Se um sistema está a pressão constante e só efetua trabalho de expansão, a variação de entalpia (ΔH) é a energia fornecida ou absorvida sob a forma de calor



$\Delta H > 0$: Sistema absorveu calor
Reação Endotérmica



$\Delta H < 0$: Sistema perdeu calor
Reação Exotérmica

Relação entre ΔH e ΔU

- A variação da energia interna molar quando CaCO_3 , na forma de calcita, se converte em aragonita é +0,21 kJ/mol.
- Calcule a diferença entre a variação de entalpia e a variação de energia interna quando a pressão é de 1,0 bar
- As massas específicas dos polimorfos são 2,71 g/cm³ e 2,93 g/cm³

$$\Delta H_m = H_m(\text{aragonita}) - H_m(\text{calcita})$$

$$\Delta H_m = [U_m(a) + pV_m(a)] - [U_m(c) + pV_m(c)]$$

$$\Delta H_m = \Delta U_m + p[V_m(a) - V_m(c)] \longrightarrow \Delta U_m = 0,21 \text{ kJ/mol}$$

$$V_m = \frac{MM}{\rho}$$

$$\Delta H_m - \Delta U_m = p\Delta V_m = pMM \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c} \right) = (1,0)(100) \left(\frac{1}{2,92} - \frac{1}{2,71} \right)$$

$$\Delta H_m - \Delta U_m = -2,8 \text{ bar.cm}^3/\text{mol ou } -0,28 \text{ Pa.m}^3/\text{mol}$$

*Em sólidos e líquidos, w_{exp} é tão pequeno que $\Delta H \approx \Delta U$

ΔH e ΔU para gases perfeitos

- Na reação $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$, 3 mol de moléculas em fase gasosa se transformam em 2 mol de moléculas em fase líquida.
- Calcule a diferença entre ΔH e ΔU quando esta reação ocorre a 298 K

Definição de H: $H = U + pV$

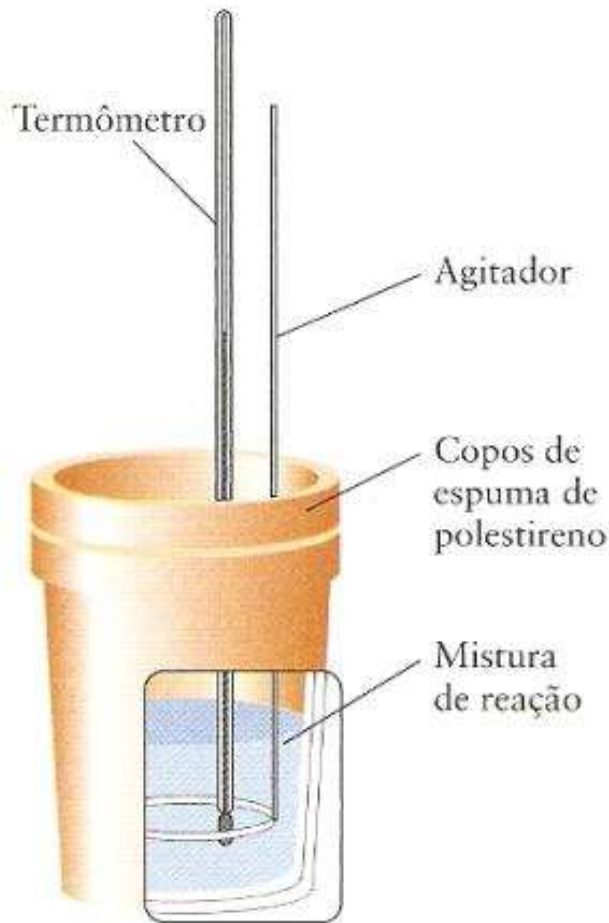
Considerando O_2 e H_2 como gases perfeitos:

$$H = U + nRT \quad pV = nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad \Delta n_g : \text{variação do número de mols de gás na reação}$$
$$\Delta n_g = 0 - 3 = -3$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n_g RT = -3(8,3145)(298) = -7,4 \text{ kJ/mol}$$

Medida de ΔH



➤ Capacidade calorífica a pressão constante:

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

➤ Calorímetro isobárico (a pressão constante)

➤ A capacidade calorífica do calorímetro (C_{cal}) é medida inicialmente fornecendo uma quantidade conhecida de calor a pressão constante

➤ **Calibração do calorímetro**

$$C_{cal} = \frac{q_{cal}}{\Delta T}$$

➤ Para medir a quantidade de calor resultante de uma transformação a pressão constante, anota-se a variação da temperatura

$$q_p = \Delta H = -C_{cal}\Delta T$$

Variação da Entalpia com a Temperatura

- A capacidade calorífica a pressão constante relaciona a quantidade de calor recebida por uma substância com o aumento na sua temperatura (quando não há trabalho de expansão)

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- Se C_p for constante na faixa de temperatura estudada: $\Delta H = C_p \Delta T$

➤ Capacidade calorífica molar

- Grandeza intensiva
- Por mol de substância

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

➤ Capacidade calorífica específica

- Grandeza intensiva
- Por grama de substância (calor específico)

$$C_{p,s} = c_p = \frac{C_p}{m}$$

Capacidade calorífica de um gás perfeito

➤ Cálculo da capacidade calorífica para um gás perfeito monoatômico

➤ Obtida através da expressão para energia interna de um mol gás monoatômico, segundo o princípio da equipartição

$$\langle U \rangle = \frac{3}{2}RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2}RT \right) = \frac{3}{2}R \quad \leftarrow \text{Independente da temperatura}$$

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}(8,3145) = 12,47 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

➤ Relação entre C_V e C_p :

➤ Obtida através da relação entre ΔH e ΔU

➤ Quando 1 mol de um gás perfeito é aquecido ΔH e ΔU variam segundo a relação:

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

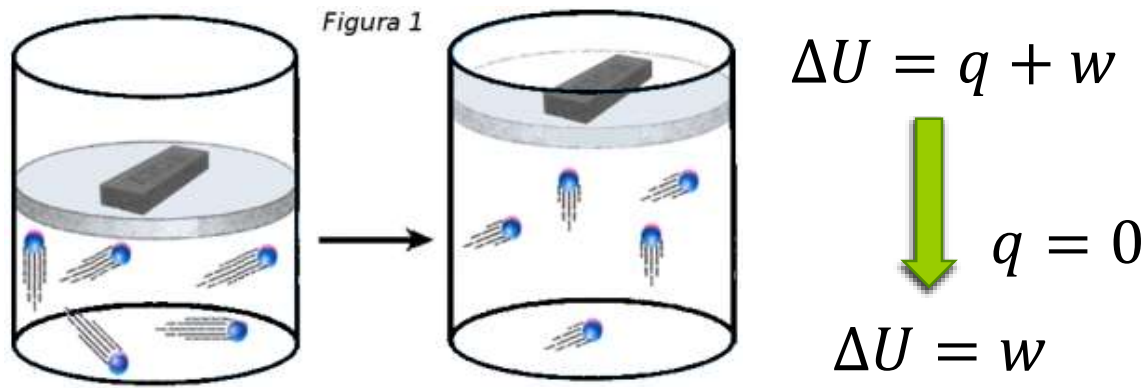
➤ E C_p pode ser expressa como:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_V + nR$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

Transformações Adiabáticas

- Não ocorre transferência de calor entre sistema e vizinhança



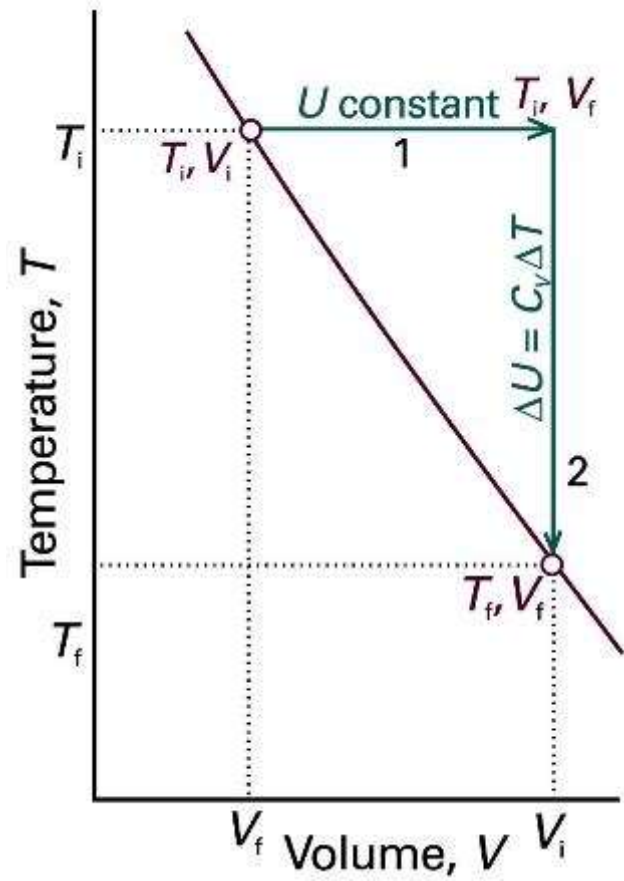
- A energia interna só pode variar se houver realização de trabalho
- Ex.: Trabalho de expansão de um gás perfeito contra p constante

$$\Delta U = w = -p_{ext}\Delta V$$

- Espera-se uma redução de T , pois o sistema perdeu energia ao realizar trabalho: a velocidade média das moléculas diminui

Transformações Adiabáticas

➤ Como ΔU é uma função de estado, sua variação durante uma expansão adiabática pode ser dividida em duas etapas:



➤ Variação do volume a T constante

➤ Variação da temperatura a V constante

➤ Como ΔU independe de V , sua variação depende apenas da segunda etapa: $\Delta U = C_V \Delta T$

$$\Delta U = w_{ad} = C_V \Delta T$$

➤ O trabalho efetuado numa transformação adiabática é proporcional à variação da temperatura

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$c = \frac{C_{V,m}}{R}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$