

# Olympic Birds

## Energia Interna e Primeira Lei da Termodinâmica



## Energia Interna e Primeira Lei da Termodinâmica

Luiz Claudio



Olympic Birds

Energia Interna e Primeira Lei da Termodinâmica

Química

---

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Energia Interna</b>	<b>2</b>
2.1	Primeira Lei da Termodinâmica . . . . .	2
2.2	Função de estado . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Energia Cinética de um Gás</b>	<b>3</b>
3.1	Tipos de movimentos de um gás . . . . .	3
3.2	Teorema da equipartição . . . . .	6
3.3	Energia interna de um gás ideal . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Cálculo da variação da energia interna</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Exercícios</b>	<b>9</b>
<b>6</b>	<b>Gabarito</b>	<b>11</b>
<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>12</b>

## 1. Introdução

Neste material, entenderemos um pouco mais sobre a energia interna de um sistema, analisando esse conceito de um ponto de vista teórico e, no processo, aprendendo várias formas de calculá-lo.

## 2. Energia Interna

### 2.1. Primeira Lei da Termodinâmica

Nós já vimos que a energia interna é a soma de todas as energias potenciais e cinéticas de todas as moléculas de um sistema, ou seja, ela representa toda a energia que nosso sistema possui em um devido instante. Como existe um número muito grande de interações entre as moléculas, não conseguimos calcular um valor exato para a energia interna em um dado momento no espaço, entretanto conseguimos mensurar a variação da mesma. Você poderia se perguntar: "Mas como conseguir contabilizar a variação da energia de tantas moléculas?", e para responder essa questão devemos lembrar que trabalhamos com a Energia interna de um **sistema** e não com cada parte separada. Sabemos que um sistema pode alterar o valor de sua energia interna de duas formas: ou ele se expande/comprime, gastando/recebendo energia na forma de trabalho ( $W$ ) ou ele pode trocar energia com a vizinhança, gastando/recebendo energia na forma de calor ( $Q$ ). Assim, a diferença da energia interna de um sistema em dois estados pode ser contabilizada por quanta energia foi gasta ou recebida por meio dessas duas formas possíveis de transferência energética.

Podemos pensar da seguinte forma, se um sistema recebe energia na forma de trabalho, digamos por conveniência 5 J, seu trabalho será de  $W = -5J$ , já que o trabalho foi exercido sobre o sistema e sua variação da energia interna será  $\Delta U = +5J$ , já que o sistema recebeu energia, logo chegamos a conclusão que, para um sistema que só troca energia na forma de trabalho,  $\Delta U = -W$ . Agora, pensemos em um sistema que só troca energia na forma de calor, se o meu sistema receber um calor da minha vizinhança, novamente por conveniência digamos 5 J, seu calor será de  $Q = +5J$ , já que o sistema recebeu energia e sua variação da energia interna será de  $\Delta U = +5J$ , já que o sistema recebeu energia, assim podemos chegar na conclusão que, para um sistema que só realiza trocas de energia na forma de calor,  $\Delta U = Q$ .

Então se pensarmos de forma geral em um sistema que realiza trocas de energia tanto na forma de calor quanto na forma de trabalho, teremos que o valor da energia interna será a soma das duas variações da energia interna que consideramos anteriormente, ou seja;

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = (Q) + (-W) = \Delta U_{tot}$$

Logo,

$$\Delta U = Q - W$$

E essa equação que acabamos de chegar é uma das formas de interpretar a **Primeira Lei da Termodinâmica**.

## 2.2. Função de estado

A energia interna contabiliza a energia total de um sistema, ou seja;

$$\Delta U = E_c + E_p$$

Sendo  $E_c$  a energia cinética e  $E_p$  a energia potencial. A energia cinética é dependente da temperatura, enquanto a energia potencial, que no caso será a energia potencial elétrica, dependerá da distância das cargas, e como essa distância aumenta com o aumento do volume, conclui-se que ela dependerá do volume do nosso recipiente. Como a energia interna se dá pela soma de ambas formas de energia, logo ela será dependente da temperatura (T) e do volume, (V).

Dessa forma, se partimos de um reagente A e depois de uma cadeia de reações, obtermos um produto B, o valor de  $\Delta U$  sempre será igual, independente se a cadeia reacional tem 1, 2 ou qualquer outra quantidade de reações nela, contanto que o valor da **Temperatura** e do **Volume** do produto B seja igual ao inicial no fim de todas as reações. Isso ocorre, pois a energia interna inicial será igual a  $U_A$ , que é igual para todas as cadeias, já que todas começam nas mesmas condições, e a energia interna final será igual a  $U_B$ , que será igual para todas, já que o valor de T e V é igual no fim de todas as reações.

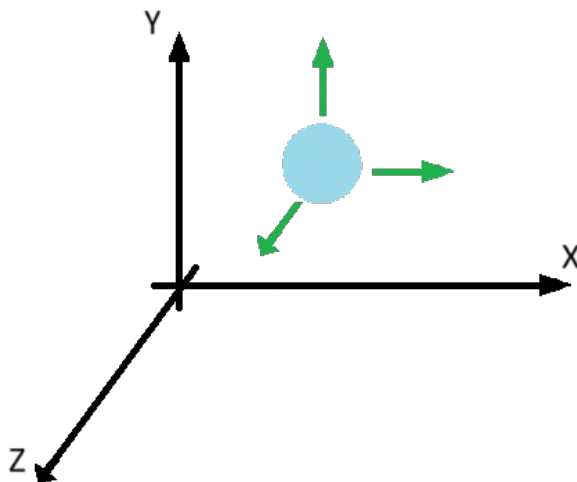
Assim, podemos chegar na conclusão que a  $\Delta U$  não depende do caminho tomado durante a reação, mas apenas do seu estado final e inicial, assim sendo caracterizado como uma **Função de Estado**.

## 3. Energia Cinética de um Gás

### 3.1. Tipos de movimentos de um gás

Uma das formas de energia contabilizada pela energia interna é a energia cinética, essa que, por definição, corresponde a energia gerada pelo movimento das partículas. Para podermos alcançar uma expressão para quantificar a energia cinética de um gás, devemos primeiro entender que tipos de movimento um gás pode fazer:

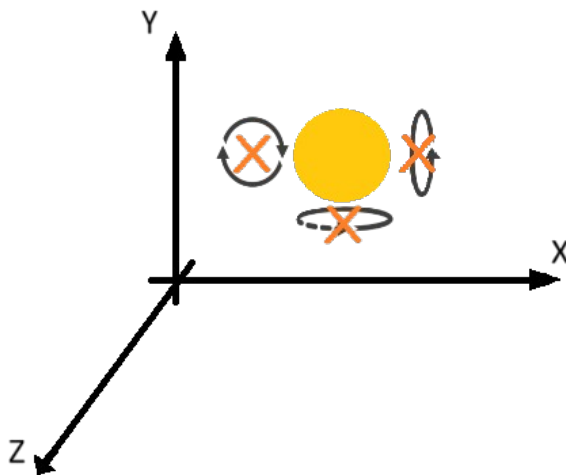
1. **Energia Translacional:** é a energia correspondente ao movimento translacional de um átomo/molécula gasosa no espaço.



Como podemos ver na figura, um gás pode se deslocar pelos eixos X, Y ou Z, assim totalizando 3 tipos de movimentos possíveis.

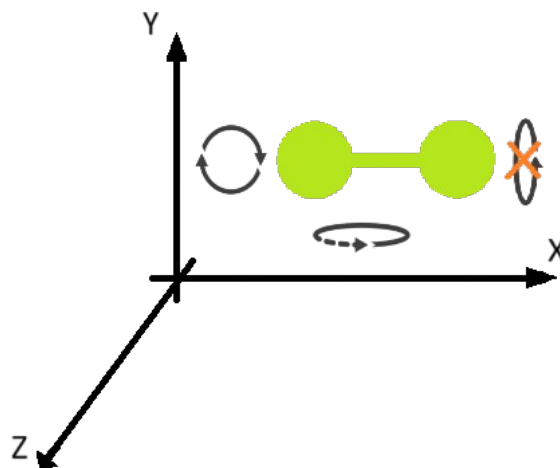
2. **Energia Rotacional:** é a energia correspondente ao movimento de rotação de um gás por um dos eixos, X, Y ou Z. Para entender melhor esse tipo de movimento, é necessário particularizar alguns casos.

- **Gás Monoatômico**



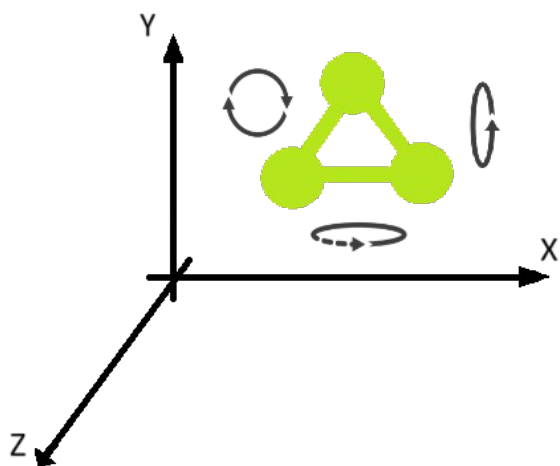
Para um gás monoatômico, não haverá movimentos rotacionais disponíveis, já que sua rotação não gera um estado diferente para o gás, assim totalizando 0 movimentos rotacionais.

- Gás Diatômico



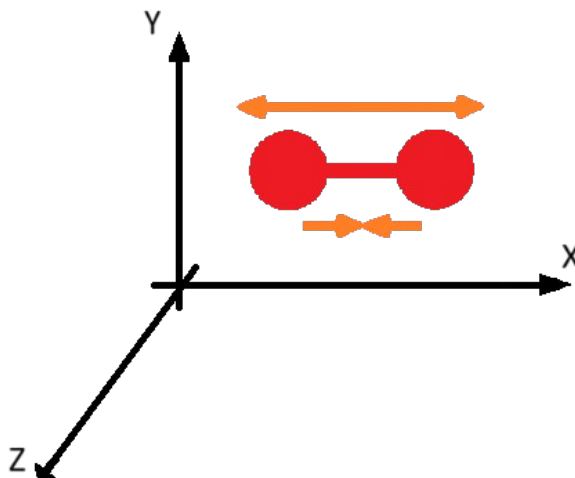
Já para um gás diatômico, haverá movimentos rotacionais nos eixos Y e Z, mas não haverá movimento rotacional no eixo X, já que esse não gera estados diferentes para o nosso gás. Assim, totalizando 2 movimentos rotacionais

- Gás com 3 átomos ou mais



Para gases com 3 átomos ou mais, eles podem ser rotacionados nos 3 eixos. Assim, totalizando 3 movimentos rotacionais.

3. **Energia Vibracional:** é a energia correspondente ao movimento de vibração dos átomos em relação aos outros. Uma forma mais simples de abordar esse tema é olhando para as ligações dos átomos, as quais, sob altas temperaturas, podem começar a se estender e a se comprimir, assim gerando as vibrações dos átomos. O problema dessa forma de se movimentar é que, de forma geral, ele precisa de uma alta temperatura para poder acontecer, algo importante de notar é que cada ligação específica tem uma temperatura específica para começar a ter o movimento vibracional.



### 3.2. Teorema da equipartição

Para quantificar a contribuição energética de cada tipo de movimento, podemos utilizar o teorema de equipartição, que enuncia o seguinte:

**”O valor médio de cada contribuição quadrática para a energia de uma molécula em uma amostra na temperatura  $T$  é igual a  $\frac{1}{2}kT$ .”**

Sendo um contribuição quadrática uma expressão que dependa do quadrado de uma velocidade ou de um deslocamento. As energias translacionais, rotacionais e vibracionais podem ser escritas da seguinte forma;

$$E_{Trasl.} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_{Rot.} = \frac{1}{2}I\omega^2$$

$$E_{Vibrac.} = \frac{1}{2}m\Omega^2\delta^2$$

Nas equações acima vemos que a  $E_{transl.}$  depende do quadrado da velocidade da partícula ( $v^2$ ),  $E_{Rot.}$  depende do quadrado da velocidade angular da partícula ( $\omega^2$ ) e que  $E_{Vibrac.}$  depende do quadrado do deslocamento da partícula ( $\delta^2$ ). Por conta disso, podemos aplicar o teorema da equipartição para os três tipos de movimentos.

Agora, falta apenas uma pequena definição para chegarmos na fórmula da energia cinética de um gás!

Um **grau de liberdade**  $i$ , é definido como o número de formas independentes que uma molécula pode armazenar energia cinética. Para o nosso contexto, podemos simplificar para quantas formas diferentes uma molécula tem de se movimentar. Para um gás ideal seria igual a soma das formas de movimento translacional, rotacional e vibracional.

Assim, a energia cinética de um gás ideal pode ser escrita como:

$$E_c = \frac{1}{2}kT \cdot i = \frac{i}{2}kT$$

Por fim, existe uma relação entre a constante de Boltzman (k), e a constante universal dos gases (R) e a constante de avogrado (Na):

$$k = \frac{R}{Na}$$

### 3.3. Energia interna de um gás ideal

Um gás ideal é aquele que não possui interações intermoleculares, ou seja,  $E_p = 0$ . Dessa forma, temos que nossa energia interna vale;

$$U = E_c + E_p = E_c + 0 = E_c = \frac{i}{2}kT$$

Logo,  $\Delta U$  vale;

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1 = \frac{i}{2}kT_2 - \frac{i}{2}kT_1 = \frac{1}{2}k(T_2 - T_1) \\ \Rightarrow \Delta U &= \frac{i}{2}k\Delta T\end{aligned}$$

Esse é o valor de  $\Delta U$  para cada uma das moléculas do gás, assim para conseguir a contribuição energética para 1 mol de moléculas, devemos multiplicar pela constante de Avogrado (Na). Logo;

$$\begin{aligned}\Delta U &= \frac{i}{2}k\Delta T \cdot Na = \frac{i}{2} \cdot \frac{R}{Na} \cdot \Delta T \cdot Na \\ \Rightarrow \Delta U &= \frac{i}{2}R\Delta T\end{aligned}$$

## 4. Cálculo da variação da energia interna

Agora vamos explorar diferentes formas de realizar o cálculo da variação da energia interna em alguns casos importantes:

1. **Sistema Isocórico:** Em um sistema isocórico, o volume é constante, logo,  $W = 0$ . Assim, podemos reescrever a primeira lei da termodinâmica da seguinte forma;

$$\Delta U = Q - W = Q - 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q$$

Como o calor pode ser calculado da seguinte forma:  $Q = C\Delta T$ , temos o seguinte;

$$\Delta U = C\Delta T$$



Como nosso sistema tem um volume constante, a capacidade calorífica recebe uma notação diferente, sendo representada por  $C_v$ . Desse modo;

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

Como  $C_v = c_v \cdot m$ , logo;

$$\Delta U = mc_v \Delta T$$

Além disso,  $c_v = c_{v,m} \cdot M$ . Assim;

$$\Delta U = c_{v,m} \cdot M \cdot m \Delta T = c_{v,m} \cdot \frac{n}{m} \cdot m \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta U = nc_{v,m} \Delta T$$

2. **Sistema adiabático:** Em um sistema adiabático, não há trocas de calor com a vizinhança, logo,  $Q = 0$ . Assim, podemos reescrever a primeira lei da termodinâmica da seguinte maneira;

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

Logo;

$$\Delta U = -W$$

3. **Sistema Isotérmico:** Em um sistema isotérmico, a temperatura é constante. logo, para um gás qualquer;

$$E_c = \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{i}{2} R \cdot 0 = 0$$

Se o nosso gás for ideal;

$$\Delta U = E_c = 0$$

## 5. Exercícios

1. Um gás ideal sofreu uma expansão adiabática com valor de trabalho igual a 30 J. Sabendo disso, assinale a alternativa que corresponde ao valor da variação da energia interna dessa transformação.
  - (a) -30 J
  - (b) -15 J
  - (c) 0 J
  - (d) +15 J
  - (e) +30 J
2. Uma amostra de Xenônio, contida em um recipiente de volume 10 L, sofre um aquecimento, recebendo 10 kJ na forma de calor. Se haviam duas travas no recipiente que impediam a alteração de seu volume, marque a alternativa que corresponde ao valor da variação da energia interna.
  - (a) -10 kJ
  - (b) -5 kJ
  - (c) 0 kJ
  - (d) +5 kJ
  - (e) +10 kJ
3. Diga quais alternativas são verdadeiras ou falsas:
  - (a) Em uma transformação isotérmica, o valor da variação interna de um gás é igual a 0.
  - (b) Quando um sistema é aquecido, o valor da sua energia interna aumenta de valor.
  - (c) Em uma transformação isobárica,  $\Delta U = Q$  é uma equação verdadeira.
  - (d) A variação da energia interna é uma propriedade química que depende apenas do estado inicial e final do sistema, não importando o caminho tomado entre eles.
  - (e) A variação da energia interna pode ser escrita da seguinte forma:  $\Delta U = E_c + E_p$
4. Sabendo que um sistema sofre um aquecimento, aumentando sua temperatura em  $10^\circ\text{C}$  e aumentando seu volume em  $5L$ . Sabendo que a capacidade calorífica do sistema vale  $8,7J \cdot K^{-1}$  e que ele mantém uma pressão constante de 1 atm, calcule o valor da variação da energia interna desse processo.
5. Para pregar uma peça em seus amigos, Anna prendeu 3 mols de Fosfogênio ( $\text{COCl}_2$ ) em um pote de geleia de morango, mas antes de terminar a sua armadilha, ela decidiu fazer alguns testes com esse gás. Sabendo que Anna esquentou esse gás de  $30^\circ\text{C}$  até

- 70°, calcule o valor da variação da energia interna desse processo. Em vista que, o gás é considerado ideal e que a constante dos gases vale  $R = 8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .
6. Arthur, um grande fã da saga Jogos Mortais decidiu fazer um desafio a seus amigos. Para isso, ele recriou a fornalha que aparecia como uma das armadilhas presentes no segundo filme, mas ao invés de desafiar seus amigos a vencê-la diretamente, ele pediu para eles realizarem uma experiência para determinar o calor específico da água. Primeiramente, eles colocaram 10 g de vapor de água, com temperatura inicial de 150°C, dentro de uma seringa de volume fixo e a esquentaram até 300°C. Sabendo que a variação da energia interna foi de 2095,5 J, calcule o valor do calor específico da água.
  7. Mikai é uma entusiasta de reatores nucleares e decidiu, para aprofundar seus conhecimentos, fazer um pequeno reator nuclear em sua casa. Para testar a eficácia de tal reator, ela o conectou a um sistema gasoso cilindro-pistão e obteve os seguintes resultados:  $\Delta U_{sis} = +1500 kJ$  e  $W_{sis} = +3200 kJ$ . Sabendo disso, e considerando o gás como ideal, assinale o valor do calor recebido pelo sistema.
    - (a) -4700 kJ
    - (b) -1700 kJ
    - (c) +1700 kJ
    - (d) +4700 kJ
    - (e) +3200 kJ
  8. Sabendo que um gás monoatômico ideal  $X_{(g)}$  estava inicialmente sob uma temperatura de 200 K e foi aquecido até uma temperatura de 1500 K. Sabendo que  $R = 8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ , calcule o valor de  $\Delta U$  em  $kJ \cdot mol^{-1}$ . Desconsidere a participação da energia vibracional.
  9. Acerca da cinética dos gases, marque a alternativa correta.
    - (a) Graus de liberdade são definidos como a quantidade de formas diferentes na qual uma molécula de gás pode rotacionar.
    - (b) Em condições de baixas temperaturas a contribuição da Energia Vibracional para o cálculo do  $\Delta U$  é relevante e não pode ser desconsiderada.
    - (c) Para um gás ideal,  $E_c = 0$ , já que um gás ideal não se move.
    - (d) A contribuição energética de cada tipo de movimento, de acordo com o teorema da equipartição, é igual a  $\frac{1}{2}kT$ .
    - (e) Para todo gás temos a seguinte relação:  $\Delta U = E_c$
  10. Alguns bilionários entendiados decidiram mandar uma lata recheiada de gás fictício para uma estrela. Considerando que a latinha não se destruiu em nenhum momento e manteve o seu volume constante, e sabendo que a cada segundo que a latinha passava perto da estrela ela recebia 100 kJ de calor, calcule o valor da variação da energia interna para uma latinha que passou 2 minutos perto da estrela.

## 6. Gabarito

1. (a), já que o sistema é adiabático,  $Q = 0$ . logo, pela primeira lei da termodinâmica temos;

$$\Delta U = Q - W = 0 - W = -W = -(+30J) = -30J$$

2. (e), como o sistema tem volume constante,  $W = 0$ . Logo, pela primeira lei da termodinâmica;

$$\Delta U = Q - W = Q - 0 = Q = +10kJ$$

3. Teremos o seguinte:

- (a) **Falso**, como não há variação de temperatura,  $E_c = 0$ , entretanto como não foi especificado se estamos tratando de um gás ideal, não podemos assumir que  $E_p = 0$ . Logo,  $\Delta U = E_p$
- (b) **Correto**, já que a energia cinética aumenta com o aumento da temperatura.
- (c) **Falso**,  $\Delta U = Q$  em sistemas isocóricos.
- (d) **Correto**, a  $\Delta U$  é uma propriedade de estado.
- (e) **Correto**, a  $\Delta U$  é a soma das energias cinéticas e potenciais de todas as moléculas de um sistema.

4. Inicialmente, calculando o valor do trabalho do sistema;

$$W = P\Delta V = 1atm \cdot 5L \cdot \frac{101325Pa}{1atm} \cdot \frac{1dm^3}{1L} \cdot \frac{1m^3}{10^3dm^3} = 506,6J$$

Agora, calculando o valor do calor, sabendo que a variação da temperatura em celsius e em kelvin é 10K;

$$Q = C \cdot \Delta T = 8,7J \cdot K^{-1} \cdot 10K = 87J$$

Por fim, aplicando a primeira lei da termodinâmica;

$$\Delta U = Q - W = 87J - 506,6J = -419,6J$$

5. Como o fosfogênio é um gás com mais de três átomos gasosos em sua estrutura, ele terá todos os movimentos translacionais e todos os movimentos rotacionais, totalizando 6 graus de liberdade. Além disso, como a temperatura é baixa a contribuição da energia vibracional é desprezível. Logo;

$$\Delta U = \frac{6}{2}R\Delta T = 3 \cdot 8,3145J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (70 - 30)K = 997,7J \cdot mol^{-1}$$

Como nós temos três mols, logo o valor da energia interna é;

$$\Delta U = 997,7J \cdot mol^{-1} \cdot 3mol = 2998,2J$$

6. Podemos calcular a variação da energia interna da seguinte forma;

$$\Delta U = mc_v \Delta T$$

Logo,

$$c_v = \frac{\Delta U}{m \cdot \Delta T} = \frac{2095,5J}{10g \cdot (300 - 150)K} = 1,40J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$$

7. (d), Aplicando a primeira lei da termodinâmica;

$$Q = \Delta U + W = +1500kJ + 3200kJ = +4700kJ$$

8. Como o gás é monoatômico, teremos 3 graus de liberdade, logo;

$$\Delta U = \frac{3}{2}R\Delta T = \frac{3}{2} \cdot 8,3145J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (1500 - 200)K \cdot \frac{1kJ}{10^3J} = 16,21kJ \cdot mol^{-1}$$

9. (d), Já que:

- (a) **Incorreto**, já que os graus de liberdade são definidos como todas as formas que uma molécula pode se movimentar, e não só se rotacionar.
- (b) **Incorreto**, a energia vibracional só é relevante quando o composto está sob altas temperaturas.
- (c) **Incorreto**, para um gás ideal  $E_p = 0$ , já que não há interações intermoleculares, e não  $E_c$ .
- (d) **Correto**.
- (e) **Incorreto**, essa relação só é válida para gases ideais, para gases reais a equação correta é:  $\Delta U = E_c + E_p$

10. Inicialmente calculando o calor absorvido pelo gás;

$$Q = \frac{1000kJ}{1K} \cdot 2min \cdot \frac{60s}{1min} = 1,2 \cdot 10^5 kJ$$

Logo,

$$\Delta U = Q = +1,2 \cdot 10^5 kJ$$

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] Peter Atkins, Lorreta Jones, Leroy Laverman *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 7ª ed., Bookman, 2018. ISBN: 978-85-8260-462-5.
- [2] <https://www.youtube.com/watch?v=gdZpmroEcMM>