

## CONCEITOS GERAIS DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

### **META**

Ver os conceitos básicos da Primeira Lei da Termodinâmica.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender os conceitos presentes na primeira Lei da Termodinâmica e suas conseqüências como a Entalpia, conceito que será usado em calorimetria.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conhecer o comportamento dos gases e a equação dos gases ideais.



Foguete  
(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

### INTRODUÇÃO

O ramo da físico-química conhecido como termodinâmica diz respeito ao estudo das transformações de energia. Esse interesse nas transformações pode até parecer distante da química, ou mesmo até da biologia. De fato, a termodinâmica foi inicialmente formulada por físicos e engenheiros interessados na eficiência de motores a vapor. No entanto, a termodinâmica tem provado ser de imensa importância, tanto na química, biologia ou diversas outras áreas.

No princípio, durante o século XIX, todo o desenvolvimento da termodinâmica clássica, foi feito sem nunca mencionar a existência de átomos ou moléculas. Mesmo desconsiderando a constituição atômica da matéria, para nós químicos, o tema é extremamente relevante para a compreensão dos processos químicos, seja numa reação, ou simplesmente na transformação de água líquida em gelo. No entanto, a termodinâmica foi enormemente enriquecida quando se introduziu em sua formulação a natureza atômica da matéria, podendo agora ser interpretada em função das propriedades termodinâmicas e suas relações, quando aplicada a sistemas químicos.

Nesta aula, vamos introduzir alguns conceitos básicos de termodinâmica, como a conservação de energia, o que nos levará ao primeiro princípio da termodinâmica e suas conseqüências, como a entalpia. Com isso, teremos as ferramentas mínimas para podermos melhor compreender e analisar os experimentos que serão desenvolvidos nas Aulas 5 e 6.



Trem à vapor na Virginia, EUA.  
Fonte: <http://www.gettyimages.com>

## A CONSERVAÇÃO DE ENERGIA

Podemos dizer que quase todos os argumentos e explicações em química vêm de uma propriedade única e que será muito utilizada a partir de agora, a *energia*. A energia determina qual molécula pode se formar, que reação pode ocorrer, e num refinamento da nossa concepção de energia, em qual direção uma reação tende a ocorrer.

Fundamentalmente dizemos que:

Energia é a capacidade de realizar trabalho.

Trabalho é o deslocamento de algo contra uma força em sentido contrário ao movimento.

Estas definições implicam que um peso localizado acima do chão, possui mais energia que o mesmo objeto ao solo, já que o primeiro tem mais capacidade de realizar trabalho. Podemos estender o pensamento para gases. Um gás a altas temperaturas possui mais energia que o mesmo gás a baixas temperaturas: o gás aquecido está a maiores pressões e pode realizar trabalho ao empurrar um pistão. Uma bateria carregada possui mais energia que uma descarregada, pelo simples fato que a carregada pode ser utilizada para realizar trabalho: seja manter uma lâmpada acesa ou o hard disc (HD) do seu computador funcionando, entre outros.

Os povos, e particularmente os cientistas, buscaram durante séculos um mecanismo que gerasse energia a partir do nada, para eles, se pudessem criar energia, esse mecanismo poderia então realizar trabalho eternamente, conhecido como *moto-perpétuo*. No entanto, sem exceção, mesmo diante de incontáveis esforços e inúmeros protótipos, todos eles falharam. A busca pelo *moto-perpétuo* chegou ao fim sem o sucesso esperado. Como resultado dos esforços falhos, tivemos que reconhecer que energia não pode ser criada nem destruída, mas meramente convertida de uma forma para a outra, ou transferida de um “lugar” para outro. Essa “*lei de conservação de energia*” é de extrema importância para a química. As reações químicas, de uma forma ou de outra, liberam ou absorvem energia assim que elas ocorrem, sendo que ao final, a energia como um todo sempre se mantém constante.

## ALGUNS CONCEITOS BÁSICOS

A formulação da Termodinâmica é baseada em experimentos no qual energia é transformada/transferida de um lugar para outro. Aqui o termo *lugar* pode ser interpretado como a produção de uma nova espécie química, ou liberação na forma de calor, etc. Por exemplo, eletricidade pode ser produzida num local, e ser utilizada a quilômetros de distância; a comida

por nós ingerida é digerida em nosso estômago e energia é liberada para ser usada em nosso cérebro para compreender o texto que agora lemos.

Para seguir o caminho que a energia percorre, nós dividimos o *universo*, em duas partes. A região que nós utilizamos para fazer um experimento, como um béquer com uma solução, ou um Erlenmeyer contendo um gás, é chamada de *sistema*. E todo o restante onde o *sistema* está imerso é o que chamamos de *vizinhanças*. É nas *vizinhanças* que fazemos as observações se a energia está “entrando” ou “saindo” do sistema.

- Um sistema pode ser *aberto*, *fechado* ou *isolado*.
- Um *sistema aberto* pode trocar tanto energia quanto matéria com suas vizinhanças;
- Um *sistema fechado* pode trocar energia mas não matéria com suas vizinhanças;
- Um *sistema isolado* não pode trocar nem energia e nem matéria com as vizinhanças.

Um exemplo bastante ilustrativo de um *sistema aberto* é um tubo de ensaio que não está fechado, ao qual podemos adicionar ou retirar substâncias, além de, é claro, podermos trocar calor ou realizar trabalho nas vizinhanças. O *sistema fechado* seria o mesmo tubo de ensaio só que selado, energia pode ser trocada com as vizinhanças já que as paredes do tubo são capazes de conduzir calor, no entanto, nenhuma quantidade de matéria pode ser inserida ou retirada do sistema. E por fim, um *sistema isolado* é um recipiente mecanicamente e termicamente isolado, um exemplo é a garrafa térmica que tanto usamos para guardar bebidas quentes ou frias. Suas paredes são construídas de maneira a evitar qualquer troca de calor com o meio externo, ou seja, as vizinhanças do sistema.

### TRABALHO (w) E CALOR (q)

Se vocês observaram, nos últimos parágrafos utilizamos os termos *trabalho* e *calor* sem, no entanto, dar muita importância aos mesmos. O fato é que *Calor* e *Trabalho* são propriedades fundamentais em termodinâmica, e ambos são descritos como formas de *como* o sistema pode trocar energia com as vizinhanças.

O *trabalho*, como já definimos, é a transferência de energia que pode mover um objeto uma dada distância  $z$  contra uma força oposta ao movimento,  $\vec{F}$ . Matematicamente escrevemos:

$$w = -\vec{F} \cdot \vec{z} \quad (\text{Eq.1})$$

O sinal negativo indica que o sistema move um objeto contra uma força oposta. Um tipo de trabalho muito comum em química é o de expansão de um gás, quando o sistema se expande contra uma pressão que se opõe a expansão. Considere o sistema mostrado na Figura 1, formado

por um pistão de área  $A$  e se movendo uma distância  $z$ . A força que se opõe a expansão é a pressão externa  $p_{ex}$ , multiplicada pela área do pistão – lembre-se que força é pressão vezes a área, como mostrado na Aula 1. Escrevemos trabalho como:

$$w = -(p_{ex} \cdot A) \cdot z \quad (\text{Eq.2})$$

Porém, a expressão  $A \cdot z$  é igual a variação de volume do pistão  $\Delta V$ , podemos então escrever a Eq. 2 como:

$$w = -p_{ex} \cdot \Delta V \quad (\text{Eq.3})$$

Analisando a Eq.3, podemos observar que o trabalho realizado em um processo de expansão depende de como o sistema é conduzido do estado inicial  $V_1$  para um estado final  $V_2$ .

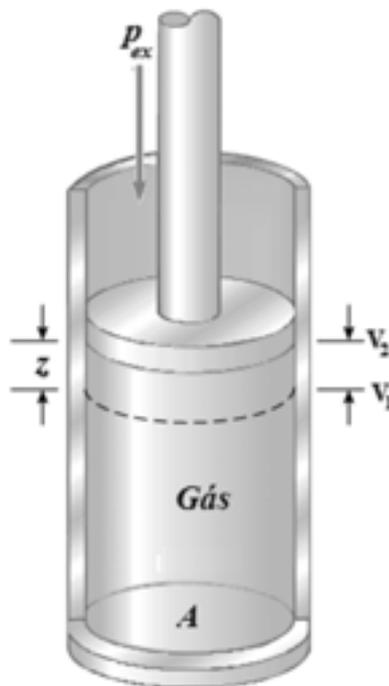


Figura 1: Expansão de um gás efetuado contra uma pressão externa constante,  $p_{ex}$ .

Já o **calor** é uma transferência de energia devido a uma diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças. E é escrito como sendo:

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (\text{Eq.4})$$

Sendo  $q$  o calor trocado,  $m$  a massa do corpo,  $c$  seu calor específico e  $\Delta T$  a variação de temperatura ocorrida durante a troca de calor.

Temos que observar que calor e trabalho são formas *equivalentes* de transferência de energia para “dentro” ou para “fora” do sistema, e independente de como essa energia foi transferida, seja por calor ou por trabalho, ela pode ser liberada em qualquer uma dessas duas formas.

### Dentro, fora

A notação “dentro” e “fora” é usada para descrever que o sistema absorve ou libera energia, seja na forma de calor ou trabalho.

A quantidade de energia transferida, tanto como forma de calor ou trabalho, é medida em *joules*, *J*. No entanto, ainda é muito comum encontrar livros, ou mesmos rótulos de alimentos que utilizam a unidade *caloria* (*cal*).

Por fim, temos que lembrar que *CALOR* e *TRABALHO* são modos de transferência de energia e não formas de energia.

### COMBUSTÃO

Você já parou para pensar como funciona o motor de combustão de um carro?

Um motor de combustão nada mais é do que uma máquina, capaz de transformar a energia “presa” nas moléculas do combustível em calor e, esse calor em movimento. O princípio é bastante simples. Ao queimar a gasolina, esta gera predominantemente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água na forma de vapor além de calor, que em altas temperaturas faz mover o pistão, que por sua vez faz com que o carro se mova. A Figura 1 nos mostra um esquema geral do funcionamento de um motor de combustão interna.

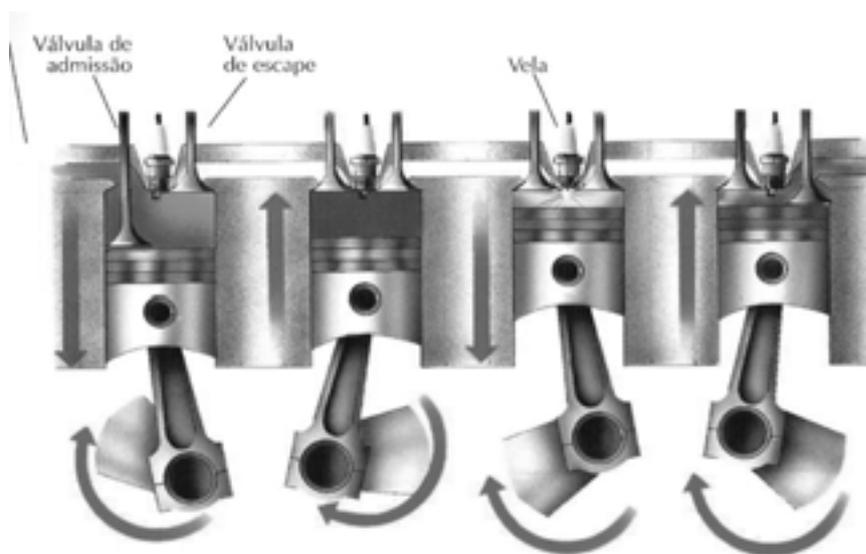


Figura 2: Esquema geral do funcionamento de um motor 4 tempos.  
(Fonte: Tabuenca, T. B. Ciência e tecnologia. Rio de Janeiro: Klick, 1996.193p.

### PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Como discutimos, energia não pode ser criada nem destruída, apenas transferida ou transformada. No sistema, a energia liberada ou absorvida

é armazenada como *energia interna*,  $U$ . A energia interna mede as “reservas” de energia do sistema, ou seja, independentemente da forma como se forneceu energia ao sistema, seja por transferência de calor ou trabalho, ela pode ser liberada ou absorvida em qualquer uma dessas formas. Mas como poderíamos escrever uma expressão analítica de maneira a sintetizar os conceitos até então descritos?

Primeiramente vamos considerar o efeito da adição de uma quantidade de calor  $q$  ao sistema. Se nenhum trabalho for realizado pelo sistema, então  $q$  deve aparecer na forma de um aumento da energia interna do sistema, já que a energia do *universo* deve sempre se conservar. Assim, a energia interna será modificada de um valor inicial  $U_i$  (antes da adição de calor) para um valor final  $U_f$ . É comum identificar a variação pela letra grega  $\Delta$  (*delta*). Dessa maneira, a variação da energia interna do sistema pela adição de uma quantidade de calor, pode ser escrita:

$$U_f - U_i = \Delta U = q, \quad (w = 0) \quad (\text{Eq.5})$$

Agora, se realizarmos trabalho  $w$  sobre outro sistema de modo a não permitirmos a transferência de calor para as vizinhanças, a energia correspondente ao trabalho deve ser “armazenada” e aparecer na forma de um aumento na energia interna do sistema. Podemos escrever toda essa consideração da seguinte maneira:

$$U_f - U_i = \Delta U = w \quad (q = 0) \quad (\text{Eq.6})$$

No entanto, de maneira geral, os processos químicos ou físicos podem ocorrer de modo a transferir simultaneamente energia na forma de calor e trabalho. Neste caso:

$$\Delta U = w + q \quad (\text{Eq.7})$$

A Equação 7 é a expressão analítica do Primeiro Princípio da Termodinâmica, que nos mostra que a energia se conserva em toda a transformação, pois o acréscimo ( $\Delta U$ ) de energia interna do sistema é igual a energia perdida pelas vizinhanças ( $w + q$ ). Ou seja, a Eq. 7 é simplesmente a lei de conservação de energia, considerando os efeitos do trabalho realizado e das trocas de calor do sistema com as vizinhanças.

No entanto, devemos fazer algumas considerações em relação às convenções de sinais ao calor *perdido* ou *absorvido* e também ao trabalho realizado *pelo* ou *sobre* o sistema. Se energia *entra* no sistema na forma de calor, então  $q$  é positivo; se energia *deixa* o sistema como calor, então  $q$  é negativo. Se 100 J de energia entra no sistema como resultado da diferença de temperatura, escrevemos  $q = +100$  J, no entanto, se 100 J deixa o sistema, escrevemos  $q = -100$  J. O mesmo raciocínio pode-se utilizar para o trabalho. Por exemplo, se trabalho é realizado *pelo* sistema, então  $w$  é negativo, indicando que a energia interna do sistema diminuiu. No entanto, se trabalho é realizado *sobre* o sistema,  $w$  é positivo e a energia interna é aumentada.

Se dispusermos de um béquer com água o qual queremos aumentar sua temperatura, podemos então dizer que há várias formas de introduzir energia na água para esta aquecer. Pode ser por trabalho mecânico, por calor, ou até por um processo elétrico. Não nos interessa como a energia é fornecida, uma vez dentro da água, ela se incorpora na *energia interna*.

### O MOTO PERPÉTUO

Durante séculos a idéia de criar um mecanismo de motor contínuo que gerasse mais energia do que a necessária para o seu movimento fascinou os cientistas. O motor contínuo, ou máquina de movimento perpétuo (o termo em latim *perpetuum mobile* não é incomum) são classes de máquinas hipotéticas as quais reutilizariam indefinidamente a energia gerada por seu próprio movimento.

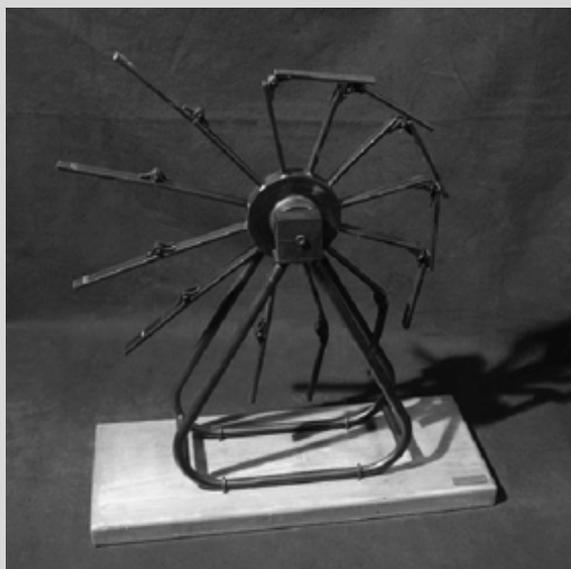


Figura 3: Modelo de moto perpétuo idealizado por Mariano di Jacopo. (Fonte:<http://www.museoscienza.org>)



### ATIVIDADES

O motor de um automóvel produz 330 kJ de trabalho e perde 120 kJ como calor. Qual é a mudança na energia interna do motor? Considere que o motor, combustível e os gases produzidos como um sistema fechado.

Resolução:

Como visto, a energia interna de um sistema pode mudar como resultado tanto de trabalho ou calor. Neste caso, o motor (sistema) produz 330 kJ de trabalho, ou seja, ele diminui em 330 kJ sua energia interna, além de

dissipar outra quantidade de sua energia interna na forma de calor. Devemos considerar os sinais para cada contribuição.

$$w = - 330 \text{ kJ} \text{ e } q = -120 \text{ kJ}$$

Pelo primeiro princípio da termodinâmica:

$$\Delta U = w + q$$

Então:

$$\Delta U = 450 \text{ kJ}$$

*Auto Teste:* Quando a bateria elétrica faz com que o tocador de um CD player leia um CD, ele realiza 200 kJ de trabalho por um certo período. No entanto, enquanto a bateria está funcionando, ela libera 30 kJ na forma de calor. Qual é a mudança na energia interna da bateria?

Resp: - 230 kJ

## ENTALPIA

Boa parte da maioria dos processos físicos, químicos ou mesmo biológicos ocorrem em condições de pressão constante, ou seja, a pressão atmosférica. No laboratório, as reações químicas ocorrem em sistemas abertos como béqueres, balões volumétricos ou outros recipientes, sempre submetidos à pressão atmosférica, mas, no entanto, o volume pode variar. Em geral, quando ocorre uma modificação num sistema aberto para a atmosfera, o sistema se altera.

Vimos que apesar da energia interna representar a energia total do sistema e de a primeira lei da termodinâmica estar fundamentada na variação de energia interna, nem sempre ela é a melhor variável para se obter informações a respeito do sistema. Pela Eq. 5, a mudança de energia interna é dada apenas pelo fluxo de calor  $q_p$  trocado pelas vizinhanças em um determinado processo a volume constante, por isso trabalho é nulo ( $w = 0$ ). No entanto, para inúmeros processos, controlar um meio experimental de modo a não haver variação de volume se torna muitas vezes trabalhoso, por isso, realizar um experimento a pressão constante, no nosso caso, a pressão se torna um parâmetro experimental mais fácil de obter. Assim para evitar toda essa complicação, introduz-se uma nova propriedade termodinâmica conhecida por entalpia, representada pelo símbolo  $H$ , e é definida por:

$$H = U + pV \quad (\text{Eq.8})$$

Podemos interpretar Eq.8 como sendo a entalpia, a diferença da energia interna pela adição do produto da pressão pelo volume. A forma integrada dessa equação é escrita por:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (\text{Eq.9})$$

No entanto, sabemos que a variação da energia interna é dado pela Eq.7, ( $\Delta U = w + q$ ), com  $w = -p_{ex} \cdot \Delta V$ . Se substituirmos na Eq.9, temos:

$$\Delta H \equiv (-p_{ex} \cdot \Delta V + q) + \Delta(pV) \quad (\text{Eq.10})$$

Se não há variação na pressão, a Eq. 10 pode ser escrita como:

$$\Delta H \equiv (-p_{ex} \cdot \Delta V + q) + p\Delta V \quad (\text{Eq.11})$$

Considerando que não há diferença entre a pressão do sistema e as vizinhanças,  $p_{ex} = p$ , o que resulta em:

$$\Delta H \equiv q_p \quad (\text{Eq.12})$$

Sendo o subscrito  $p$ , o indicativo de que o processo ocorre sob pressão constante. Assim, a variação da entalpia em um processo a pressão constante é igual ao calor absorvido. Este conceito nos será extremamente útil na Aula 6 quando formos determinar o calor de reação de neutralização de um ácido forte com uma base forte.



## ATIVIDADES

6025 J de calor são absorvidos quando 1 mol de gelo se funde a 0 C, a pressão constante de 1 atm. Os volumes molares do gelo e da água, são respectivamente: 0,0196 e 0,0180. Calcule a variação da Entalpia durante o processo de fusão do gelo.

*Resolução:* Vimos pela Eq. 9 que a variação de entalpia em um processo a pressão constante é igual a calor trocado entre o sistema e as vizinhanças ( $\Delta H = q_p$ ).

Então,  $\Delta H = 6025J$ .

Caso queiramos calcular a variação de energia interna durante o processo de fusão temos que calcular  $\Delta(pV)$ .

$$\Delta(pV) = p\Delta V = 1atm \cdot (0,0180 - 0,0196) = -1,6 \times 10^{-3} L atm$$

Para transformar L atm em joules, devemos multiplicar o resultado por 101,3:

$$\Delta(pV) = -1,6 \times 10^{-3} L atm \cdot 101,3 = -0,16J$$

Se observarmos, o valor do trabalho realizado no processo de fusão do gelo é desprezível perto do valor da entalpia, já que  $\Delta H = 6025J$ , e podemos dizer então que neste caso, a variação de energia interna durante o processo é igual à variação de entalpia:  $\Delta H \cong \Delta U = 6025J$

## CONCLUSÃO

Podemos ver que a primeira lei da termodinâmica trata de energia. A energia total de um sistema isolado é constante. Se a energia total de um sistema isolado varia, a diferença deve se manifestar como trabalho ou calor. E como a energia interna ( $U$ ) nem sempre é a melhor maneira de monitorar a energia de um sistema, definimos a entalpia ( $H$ ) que descreve o calor liberado ou recebido em reações químicas sob condições de pressão constante, se tornando mais conveniente que a energia interna para os químicos.

## RESUMO

Inicialmente definimos o que são trabalho e calor e como eles podem se intercalar para resultar na primeira lei da termodinâmica. Vimos que a Energia interna de um sistema pode ser modificada realizando trabalho sobre ou a pelo sistema e também transferindo calor para dentro ou para fora do sistema. E demonstramos como Energia interna e entalpia estão relacionadas com o calor absorvido ou liberado por um sistema química a pressão constante.



## PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos o uso da termodinâmica na determinação da capacidade calorífica de um calorímetro e como esses cálculos nos será importante nas aulas seguintes de determinação do calor específico de um metal ou de uma reação de neutralização de um ácido forte por uma base forte.



## REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro: Editora 1979.
- MAHAN, B. M.; Myers, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo: Editora Blucher, 1995.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- KOTZ, J. C.; TREICHEL, **Químicas e reações químicas**, P. Jr. 3 ed. v. 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 2003