

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

METAS

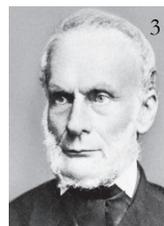
Introduzir os principais conceitos da Termodinâmica;
apresentar os conceitos relacionados à Primeira Lei.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer os processos de transferência de energia;
compreender os conceitos relacionados com a Primeira Lei da Termodinâmica.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento dos conceitos de sistema, vizinhança e estado;
conhecimento das leis dos gases ideais e reais.



1 - Nicolas Léonard Sadi Carnot (1791-1832), 2 - Julius Robert Mayer (1814-1878), 3 - Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888), 4 - James Prescott Joule (1818-1889), 5 - Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), 6 - Germain Henri Hess (1802-1850), cientistas que contribuíram decisivamente para o aparecimento da Primeira Lei da Termodinâmica. (Fontes: 1, 2 e 6 - <http://upload.wikimedia.org>; 3 - <http://media-2.web.britannica.com>; 4 - <http://www.cs.berkeley.edu>; 5 - <http://www.ufz.de>)

INTRODUÇÃO

As reações químicas geralmente são acompanhadas de uma mudança de energia, seja uma liberação ou absorção de energia. A sociedade moderna depende de energia para sua existência. Quase toda a energia de que dependemos é derivada de reações químicas, com a queima de combustíveis fósseis, das reações químicas ocorridas em baterias ou a formação de biomassa pela fotossíntese.

Nesta aula serão expostos os conceitos fundamentais da termodinâmica, onde o foco principal será a conservação da energia. Veremos as formas pelas quais um sistema pode trocar energia com o exterior em termos de trabalho que pode efetuar ou do calor que pode desprender.

Terminaremos esta aula contatando que a primeira lei da termodinâmica tem limitações em suas previsões, e que outras ideias (outras leis da termodinâmica) são necessárias para compreender como a energia interage com a matéria.



Queima de combustíveis fósseis
(Fonte: <http://clientes.netvisao.pt>)

Nesta aula e nas aulas seguintes definiremos alguns dos conceitos fundamentais da termodinâmica. Discutiremos inicialmente sobre trabalho, calor e energia interna. A primeira lei da termodinâmica está baseada na relação entre essas três quantidades. Energia interna é um exemplo de função de estado. As funções de estado têm certas propriedades que serão úteis.

CONCEITOS FUNDAMENTAIS: TRABALHO, ENERGIA INTERNA E CALOR

a) Trabalho

Existem dois tipos de energia que podem ser transferidas de um sistema para outro: trabalho (w) e calor (q). Há trabalho quando um corpo é deslocado contra uma força que se opõe ao deslocamento. A Figura 1 mostra uma força agindo sobre um objeto. Na Figura 1a, o objeto não está se movendo, então a quantidade de trabalho é zero (independentemente da quantidade de força que está sendo exercida). Na Figura 1 (b), um objeto foi movido, então foi realizado trabalho.

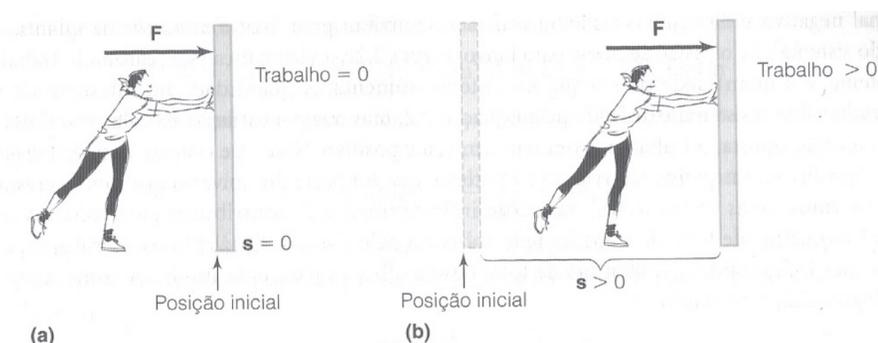


Figura 1. Ilustração de sistemas onde (a) nenhum trabalho é realizado e (b) onde algum trabalho é realizado (Fonte: Ball, 2005).

Um exemplo de trabalho é a expansão de um gás que empurra um pistão e provoca a elevação de um peso. Uma reação química que gera uma corrente elétrica através de um condutor também efetua trabalho, pois a corrente pode passar por um motor apropriado e também provocar a elevação de um peso.

A unidade do trabalho é o joule (J), isto é a mesma unidade de energia. Isso tem uma razão: trabalho é uma forma de transferir energia. A energia é definida como a capacidade de realizar trabalho, portanto, faz sentido que a energia e trabalho sejam descritos com as mesmas unidades.

Podemos dizer que a forma mais comum de trabalho está relacionada com a variação do volume de um sistema. Veja isto no exemplo mostrado na Figura 2 (a). Um pistão, sem atrito, comprime a amostra de um gás a partir de um volume inicial (V_i). O gás dentro da câmara também tem uma pressão inicial (p_i). O que mantém o pistão em uma posição fixa no início é a pressão externa da vizinhança (p_{ext}).

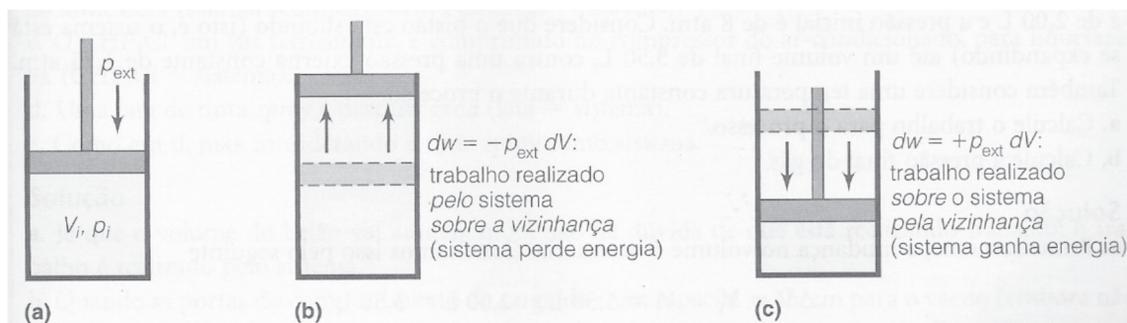


Figura 2. Ilustração de um gás realizando trabalho sobre o sistema ou vizinhança (a) e o trabalho sendo realizado sobre a vizinhança (b) e o trabalho sendo realizado sobre o sistema (c) (Fonte: Ball, 2005).

Se o pistão se move para cima (veja o caso mostrado na Figura 2b), o sistema está realizando trabalho sobre a vizinhança. Isso significa que o sistema está perdendo energia na forma de trabalho. A quantidade infinitesimal de trabalho (dw), que o sistema realiza sobre a vizinhança, para uma mudança infinitesimal no volume (dV), enquanto age contra uma pressão externa constante (p_{ext}), é definida como:

$$dw = -p_{ext} dV \quad (1)$$

Esse sinal negativo mostrado na equação 1, significa que o trabalho realizado contribui para uma diminuição na quantidade de energia do sistema. Se o pistão se move para baixo (veja agora o caso mostrado na Figura 2c), a vizinhança está realizando trabalho sobre o sistema, e a quantidade de energia no sistema aumenta. A quantidade infinitesimal de trabalho realizado sobre o sistema é definida pela equação 2, mas como a variação de volume (dV) está ocorrendo na direção oposta, o trabalho agora tem um valor positivo. Note que o nosso foco é o sistema. O trabalho é positivo ou negativo em relação ao sistema, que é a parte do universo que nos interessa.

Se somarmos todas as variações infinitesimais que contribuem para toda a variação, obteremos a quantidade total de trabalho feito sobre ou pelo sistema. Podemos usar a integral para somar variações infinitesimais. A quantidade total de trabalho (w) para uma mudança como a representada na Figura 2 é igual a:

$$w = -\int p_{ext} dV \quad (2)$$

A simplificação ou não desta integral mostrada na equação 2 depende das condições do processo. Ou seja, se a pressão externa permanece constante durante o processo, esta pode então ser removida para fora da integral, e a expressão mostrada na equação 2 fica assim:

$$w = - \int p_{\text{ext}} dV = - p_{\text{ext}} \int dV = - p_{\text{ext}} \cdot V \Big|_{V_i}^{V_f} \quad (3)$$

Os limites inferior e superior da integral são o volume inicial (V_i) e o volume final (V_f). Aplicando estes limites chegamos à última expressão da equação acima. Portanto, avaliando a integral entre seus limites temos

$$w = - p_{\text{ext}}(V_f - V_i) \quad (4)$$

$$w = - p_{\text{ext}} \cdot \Delta V \quad (5)$$

Se a pressão externa não é constante durante o processo, então precisaremos de outro modo de avaliar o trabalho na equação 2.

Para pressões em unidades de atmosfera (atm) e volume em unidades de litros (L), obtemos uma unidade de trabalho em L.atm. Esta não é uma unidade de trabalho comum. A unidade do SI para trabalho é joule (J). Porém, usando os vários valores de R vistos na aula anterior, pode-se demonstrar que $1\text{L}\cdot\text{atm} = 101,32\text{ J}$. Este fator de conversão é muito útil para colocar o trabalho nas unidades do SI apropriadas. Se o volume fosse expresso em unidades de m^3 , e a pressão, em pascal, unidades de joules seriam obtidas diretamente, já que

$$\text{Pa} \times \text{m}^3 = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times \text{m}^3 = \text{N} \times \text{m} = \text{J}$$

Exemplo 1. Calcule o trabalho feito quando 1 mol de gás expande de 5 cm^3 para 10 cm^3 contra uma pressão constante de 2 atm.

Resposta comentada:

Para uma pressão constante o trabalho é $w = P\Delta V$, logo

$$w = 2 \times 1,013 \times 10^5 (10 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}) \text{ Pa m}^3$$

$$w = 1013 \text{ J.}$$

b) Calor

O calor é a medida de transferência de energia térmica, que pode ser determinada pela mudança na temperatura de um objeto. Isto é, calor é uma maneira de acompanhar uma variação na energia de um sistema. Como

calor é uma variação na energia, usamos para ele as mesmas unidades que usamos para a energia: joules.

Conceituar o calor não foi uma tarefa fácil. Costumava-se pensar que o calor era uma propriedade de um sistema, que poderia ser isolado e engarrafado, como se pode fazer com uma substância em si. Esta substância até recebeu um nome: “calórico”. No entanto, por volta de 1780, Benjamin Thompson, futuro Conde Rumford, acompanhava a produção de calor durante a perfuração de cilindros de canhões e concluiu que a quantidade de calor liberado estava relacionada à quantidade de trabalho realizado durante o processo. Isso foi comprovado, nos anos de 1840, por experiências cuidadosas feitas pelo físico inglês James Prescott Joule. Nessa época, sendo cervejeiro, Joule, para realizar o trabalho de misturar uma quantidade de água, usava um aparato contendo um peso em uma roldana. Ao fazer medidas cuidadosas da temperatura da água e do trabalho realizado pelo peso caindo, Joule foi capaz de defender a idéia de que o trabalho e calor eram manifestações da mesma coisa. A unidade do SI para energia, trabalho e calor, o joule, tem esse nome em homenagem a Joule.

A caloria é a unidade mais antiga de energia, de calor e de trabalho. Esta pode ser definida como a quantidade de calor necessária para elevar, com exatidão, a temperatura de 1 mL de água em 1°C, de 15°C para 16°C. Uma caloria equivale a 4,184 joules. Esta relação pode ser utilizada para diversos cálculos de conversões. Embora o Joule seja a unidade do SI aceita universalmente, a unidade caloria ainda é usada com frequência.

O calor pode penetrar ou sair de um sistema. A entrada de calor num sistema provoca um aumento na temperatura do sistema e a saída de calor do sistema provoca uma diminuição na temperatura do sistema. Para qualquer mudança em que o calor entra em um sistema, o valor de q é positivo. Por outro lado, se o calor sai do sistema, q é negativo. O sinal de q mostra, portanto, a direção da transferência de calor.

A mesma variação de temperatura requer uma quantidade de calor diferente para diferentes materiais. Por exemplo, um sistema composto de 10 cm³ do metal ferro se torna mais quente com menos calor do que 10 cm³ de água. De fato, a quantidade de calor necessária para variar a temperatura é proporcional à magnitude da temperatura (ΔT) e à massa (m) do sistema:

$$q \propto m \cdot \Delta T \quad (6)$$

Quando duas grandezas apresentam proporcionalidade como mostrado na equação 6, a igualdade pode ser estabelecida inserindo uma constante de proporcionalidade. Para a expressão acima, a constante de proporcionalidade é representada pela letra c (às vezes, s) e é chamada de calor específico (ou capacidade de calor específico):

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (7)$$

O calor específico é uma característica intensiva do material que compõe o sistema. Materiais que apresentam calor específico baixo, como, por exemplo, os metais, necessitam de pouco calor para uma variação de temperatura relativamente grande. As unidades para calor específico são J/g.K ou J/mol.K, ou seja, são unidades de energia/ unidade de massa x unidade de temperatura ou ainda unidade de energia/ mol x unidade de temperatura. Observe que a equação 7 envolve a variação na temperatura, não importando se a temperatura tem unidades kelvin ou graus Celsius.

A capacidade calorífica (C) é uma propriedade extensiva que inclui a quantidade de material no sistema; logo, a equação 7 poderia ser escrita como

$$q = C \cdot \Delta T \quad (8)$$

Em termos moleculares, o calor é a transferência de energia que se aproveita do movimento caótico das moléculas. O movimento caótico das moléculas é denominado movimento térmico. O movimento térmico das moléculas nas vizinhanças quentes de um sistema frio provoca a movimentação mais vigorosa das moléculas do sistema e, então, há aumento de energia. Quando, ao contrário, o sistema aquece as suas vizinhanças, são as moléculas do sistema que estimula o movimento térmico das moléculas das vizinhanças.

Diferentemente, o trabalho é uma transferência de energia que se aproveita de movimento organizado. Quando há elevação ou abaixamento de um peso, os respectivos átomos se deslocam de maneira organizada.

A PRIMEIRA LEI

Temos visto duas formas de manifestações de energia: trabalho e calor, mas até o momento ainda não discutimos diretamente a energia. A partir deste ponto da aula, a energia e suas relações serão um dos principais enfoques das discussões sobre termodinâmica.

A energia total de um sistema é definida como energia interna simbolizada por U. A energia interna é composta de energia de diferentes fontes, como as energias química, eletrônica, nuclear, e cinética. A energia interna total absoluta de qualquer sistema não pode ser conhecida, porque não podemos medir completamente todos os tipos de energia em nenhum sistema. Mas todos os sistemas têm alguma energia total.

A energia interna, o calor e o trabalho medem-se, todos, na mesma unidade SI, o joule (J). Variações de energia interna molar medem-se, comumente, em quilojoules por mol (kJ mol⁻¹).

Observa-se experimentalmente que a energia interna de um sistema pode ser alterada seja pelo trabalho efetuado sobre o sistema seja pelo aquecimento do sistema. Embora saibamos como a transferência de energia

foi feita (pois podemos observá-la, seja na forma de trabalho – quando um peso se abaixa ou se levanta – seja na forma de calor - quando um pedaço de gelo se funde ou se cristaliza), o sistema é indiferente ao modo especial da transferência. O calor e o trabalho são maneiras equivalentes de se alterar a energia interna do sistema. Uma analogia talvez seja útil: o sistema é como um banco; recebe valores em moedas ou em cheques e os guarda como reserva, sua energia interna. Observa-se também que se um sistema estiver isolado de suas vizinhanças não haverá alteração da energia interna. Não podemos, por exemplo, usar o sistema para efetuar certo trabalho, deixar o sistema isolado durante um mês e depois voltar ao sistema esperando que esteja no seu estado original, pronto para efetuar o mesmo trabalho de uma outra vez. Indício forte desta propriedade é o da impossibilidade até hoje verificada da construção de um moto perpétuo de primeira espécie (isto é, de máquina capaz de efetuar trabalho sem consumir combustível ou aproveitar a energia de outra fonte qualquer).

Em um sistema isolado não há a passagem da matéria ou energia para dentro ou para fora do sistema; Por outro lado, um sistema fechado permite a passagem de energia, mas não de matéria do sistema para as vizinhanças. Se a energia não pode entrar nem sair, então a energia total (U) do sistema não muda. Essa afirmação é considerada a primeira lei da termodinâmica:

“Em um sistema isolado, a energia total permanece constante.”

Este enunciado não quer dizer que o sistema permanece estático ou imutável. Algo pode estar ocorrendo nele, como uma reação química ou a mistura de dois gases. As implicações do enunciado é que se o sistema está isolado, sua energia total não muda.

Essas observações podem ser resumidas como segue. Se w for o trabalho feito sobre o sistema, se q for a energia transferida como calor para o sistema e se ΔU for a variação da energia interna do sistema, temos:

$$\Delta U = U_A - U_B$$

$$\Delta U = q + w \quad (9)$$

A equação 9 é o enunciado matemático da primeira lei da termodinâmica, pois resume a equivalência entre o calor e o trabalho e mostra que a energia interna é constante num sistema isolado (para o qual $q=0$ e $w=0$). A equação mostra que a variação da energia interna de um sistema fechado é igual à energia que passa, como calor e trabalho, através das suas fronteiras. Nesta expressão está implícita a chamada “conversão aquisitiva”, que faz $w>0$ e $q>0$ se o sistema ganha energia pelo trabalho ou pelo calor, e $w<0$ e $q<0$ se o sistema perde energia pelo trabalho ou pelo calor.

Exemplo 2: Um motor elétrico produz 15 kJ de energia, em cada segundo, na forma de trabalho mecânico, e perde 2 kJ de calor para o ambiente, também por segundo. Qual é a variação da energia interna do motor?

Resposta:

$$\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

Esta é a variação de energia interna por segundo. Imaginemos que quando se enrola uma mola de relógio se faça um trabalho de 100 J sobre ela, e que 15 J de calor sejam cedidos ao ambiente. A variação da energia interna da mola é

$$\Delta U = +100 \text{ J} - 15 \text{ J} = +85 \text{ J}$$

Para um sistema isolado podemos escrever que a variação de energia interna é nula, ou seja:

$$\Delta U = 0 \quad (10)$$

Em termos de uma mudança infinitesimal, a equação 10 pode ser escrita como:

$$dU = 0 \quad (11)$$

A equação 10 demonstra para a primeira lei que tem uma utilidade limitada, isto porque, analisando os diferentes sistemas, percebemos que geralmente permitimos que matéria ou energia sejam trocadas entre o sistema e a vizinhança. Estamos particularmente interessados nas variações na energia do sistema. Em todas as investigações das variações na energia dos sistemas, descobriu-se que quando a energia total de um sistema varia, essa variação aparece como trabalho ou calor, ou seja $\Delta U = q + w$.

Apenas trabalho ou calor (ou ambos) acompanharão uma mudança na energia interna. Já que sabemos como medir trabalho e calor, podemos acompanhar as variações na energia total de um sistema. Este exemplo seguinte ilustra isso.

Exemplo 3. O volume de uma amostra de gás varia de 4,00 L para 6,00 L contra uma pressão externa de 1,50 atm e, simultaneamente, absorve 1000 J de calor. Qual é a variação na energia interna do sistema?

Resposta comentada: já que o sistema está absorvendo calor, a energia do sistema está aumentando e, portanto, podemos escrever que $q = + 1000 \text{ J}$. Usando a equação 5 para trabalho:

$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V = -(1,50 \text{ atm})(6,00 \text{ L} - 4,00 \text{ L})$$

$$w = -(1,50 \text{ atm})(2,00 \text{ L}) = -3,00 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101,32 \text{ J}}{\text{L} \cdot \text{atm}}$$

$$w = -304 \text{ J}$$

A variação na energia interna é igual à soma de w e q :

$$\Delta U = q + w = 1000 \text{ J} - 304 \text{ J}$$

$$\Delta U = 696 \text{ J}$$

Observe que q e w têm sinais opostos e que a variação na energia interna é positiva. Portanto, a energia total de nosso sistema gasoso aumenta.

Quando um sistema é bem isolado, o calor não pode entrar ou sair do sistema. Nessa situação, $q = 0$. Estes sistemas são chamados de adiabáticos. Para processos adiabáticos temos que a variação de energia interna é igual ao trabalho:

$$\Delta U = w \quad (12)$$

Esta restrição de que $q = 0$ é a primeira de muitas restrições que simplificam o tratamento termodinâmico de um dado processo. Será necessário ter estas restrições em mente, porque muitas expressões como a equação 12, são úteis apenas quando estas restrições são aplicadas.

FUNÇÕES DE ESTADO

Nas páginas anteriores usamos letras minúsculas para representar trabalho e calor, porém, usamos letras maiúsculas para energia interna. Há uma razão para isso. Energia interna é um exemplo de uma função de estado, enquanto trabalho e calor não são funções de estado.

Para entendermos melhor o sentido das funções de estado será apresentado a seguir uma analogia. Considere a ilustração de uma montanha mostrada na Figura 3. Se você é um alpinista e quer chegar a um ponto alto da montanha (ponto B), existem vários modos de consegui-lo. Você pode ir direto para o ponto desejado da montanha ou pode contorná-la. A vantagem de ir direto ao topo é que o caminho é mais curto. O quanto é preciso andar depende do caminho que você escolher. Estas quantidades (curto e longo) são consideradas dependentes do caminho.

Uma coisa que podemos concluir é que qualquer caminho que seja escolhido, você terminará no ponto B da montanha. A sua altitude acima do ponto inicial é a mesma no final da escalada, não dependendo de qual caminho foi o caminho escolhido por você. Ou seja, sua altitude final é independente do caminho.

A variação na altitude após a escalada pode ser considerada uma função de estado: é independente do caminho. A quantidade de caminhada montanha acima não é uma função de estado, porque é dependente do caminho.

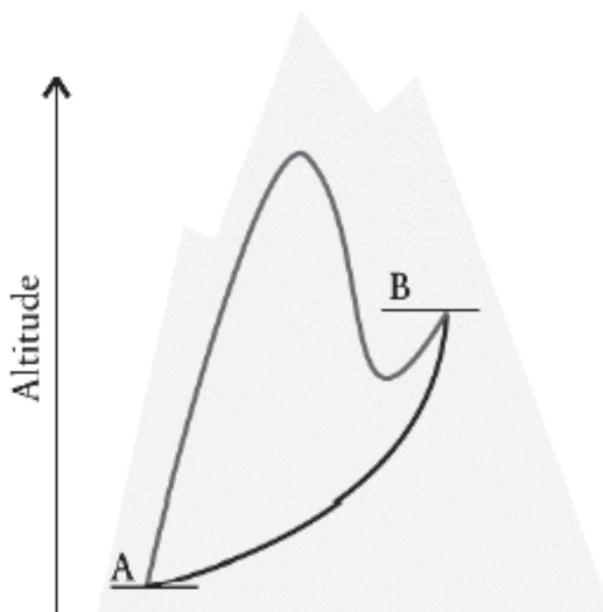


Figura 3. Ilustração das propriedades de uma função de estado.

Vamos considerar agora um outro caso, um processo físico ou químico pelo qual passa um sistema. Esse processo apresenta condições iniciais e condições finais, mas existem vários modos de ir do início ao fim. Uma função de estado é qualquer propriedade termodinâmica cujo valor para o processo seja independente do caminho; ela depende apenas do estado do sistema (em termos de variáveis de estado como p , V , T , n) e não de sua história ou de como o sistema chegou àquele estado. Uma propriedade termodinâmica cujo valor para o processo depende do caminho não é uma função de estado. Funções de estado são simbolizadas por letras maiúsculas; funções que não são de estado são simbolizadas por letras minúsculas. Energia interna é uma função de estado; trabalho e calor não o são.

Mas esta não é a única diferença entre as funções w e q e a função de estado U . As variações infinitesimais no trabalho, no calor e na energia interna são representados por dw , dq e dU . Em um processo completo, essas quantidades infinitesimais são integradas desde as condições iniciais até as

fnais. Porém, há uma pequena diferença na notação. Quando dw e dq são integradas, os resultados são as quantidades absolutas de trabalho w e calor q envolvidas no processo. Mas quando dU é integrada, o resultado não é o U absoluto, mas a variação em U , ΔU , no processo. Matematicamente, isto é escrito como:

$$\int dw = w \qquad \int dq = q \qquad \int dU = \Delta U$$

(13)

Estas mesmas relações também existem para a maioria das outras funções de estado. As diferenciais dw e dq são chamadas de diferenciais inexatas, significando que seus valores integrados w e q são dependentes do caminho. Por outro lado, dU é uma diferencial exata, significando que seu valor integrado ΔU é independente do caminho. Todas as mudanças nas funções de estado são diferenciais exatas. Um outro modo de ilustrar as equações 13 é observando que

$$\Delta U = U_f - U_i$$

mas: $w \neq w_f - w_i$ e $q \neq q_f - q_i$

As equações 13 implicam que, para uma variação infinitesimal em um sistema,

$$dU = dq + dw$$

que é a forma infinitesimal da primeira lei. Mas quando integramos esta equação, obtemos:

$$\Delta U = q + w$$

CONCLUSÃO

As transformações de energia durante as reações são estudadas pela termodinâmica. A energia interna de um sistema pode mudar por causa da energia transferida entre o sistema e a vizinhança. A primeira lei da termodinâmica interpreta que a variação de energia interna de um sistema é uma função termodinâmica que relaciona o calor e o trabalho realizado no ou pelo sistema.

RESUMO

A primeira lei da termodinâmica trata da energia. A energia total de um sistema isolado é constante. A energia pode ser transferida entre o sistema e a vizinhança na forma de trabalho ou calor. Calor é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança como resultado de uma diferença de temperatura (desequilíbrio térmico). Já o trabalho é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança devido à falta de equilíbrio mecânico (forças não balanceadas). A função de estado é uma propriedade do sistema que depende apenas de qual estado ele se encontra. Como o trabalho para levar o sistema de um estado inicial para um estado final depende de como isto é feito (ou seja, o trabalho depende do caminho), e conseqüentemente trabalho não é uma função de estado. O calor também depende do caminho (assim como o trabalho), e desta forma calor também não é uma função de estado.

Na termodinâmica definimos energia como a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor. A primeira lei da termodinâmica menciona que a variação na energia interna de um sistema é a soma do calor e do trabalho.



PRÓXIMA AULA

Funções de Estado: Energia Interna e Entalpia.



REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**, v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.