

ATIVIDADES SOBRE TRABALHO, CALOR, ENERGIA INTERNA, PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA E ENTALPIA

METAS

Compreender os conceitos relacionados à primeira Lei da Termodinâmica;
conhecer e saber correlacionar as equações básicas relacionadas à Primeira Lei.

OBJETIVOS

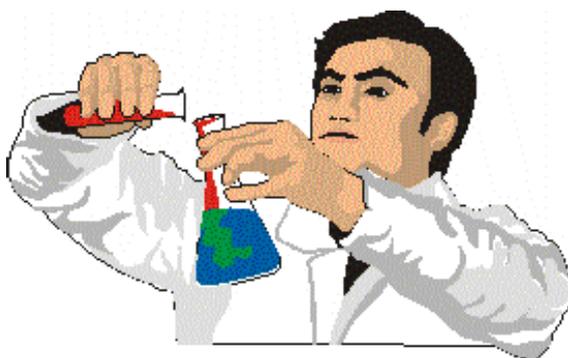
Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender os conceitos relacionados com a primeira lei;

saber realizar cálculos de trabalho e calor; energia interna e de algumas funções de estado como a entalpia.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender os conceitos relacionados com a primeira Lei da Termodinâmica.



(Fonte: <http://3.bp.blogspot.com>)

INTRODUÇÃO

Nesta aula vamos aplicar alguns dos assuntos vistos nas aulas anteriores. Temos estudado os fundamentos que regem a natureza da energia e aprendemos que a Termodinâmica é organizada em torno de três fundamentos ou leis. Sendo assim, vamos detalhar o primeiro fundamento da termodinâmica ou Primeira Lei da Termodinâmica através da resolução de exercícios.



ATIVIDADES

1. Calcular o trabalho efetuado quando 50g de ferro reagem com o ácido clorídrico nas seguintes condições: a) num recipiente fechado e de volume fixo e b) num bécher aberto a 25°C.



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Primeiramente precisamos ter a variação de volume e saber como o processo ocorre. Se não houver variação de volume, não há trabalho de expansão. Se o sistema se expande contra uma pressão externa constante, o trabalho pode ser calculado.

A equação da reação pode ser escrita como:



No caso descrito na letra (a) o volume não pode se alterar, portanto não há trabalho, isto é: $w = 0$.

Em (b) o gás formado desloca a atmosfera, logo $w = p_{\text{ex}} \Delta V$. podemos desprezar o volume inicial, pois o volume final é muito grande (depois do desprendimento do gás) e $\Delta V = V_f - V_i \cong V_f = nRT/p_{\text{ex}}$, onde n é o número de mols de H_2 desprendidos na reação. Logo,

$$w = - p_{\text{ex}} \Delta V = - p_{\text{ex}} nRT / p_{\text{ex}} = - nRT$$

Pela equação da reação sabemos que se forma 1 mol de gás hidrogênio para cada mol de ferro consumido, portanto n pode ser igualado ao número de moles de ferro que reagem. Como a massa molar do ferro é 55,85 g/mol, temos:

$$w = - 50\text{g} / 55,85 \text{ g mol}^{-1} \times (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$w = - 2,2 \text{ kJ}$$

2. Considere a seguinte situação: três mols de gás ideal, a uma temperatura de 20°C e sob pressão de 3 bar expandindo-se isotermicamente contra uma pressão externa constante e igual a 1 bar. Com base nestes dados determine: a) a quantidade de calor fornecida ao gás para manter sua temperatura constante, imaginando o gás expandindo-se até sua pressão igualar-se à pressão externa. b) o estado final do gás, admitindo que durante a expansão isotérmica lhe são fornecidos 2700 J de calor.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como em processo isotérmico a energia interna de um gás ideal não se modifica, o calor fornecido para manter a temperatura do gás constante é integralmente convertido em trabalho que o gás cede ao exterior, logo: $q = w$.

Como a pressão externa é constante, a expressão do trabalho de expansão é $dw = p dV$, portanto deve-se integrar a expressão:

$$w = p(V_f - V_i).$$

A pressão p da expressão do trabalho é sempre a pressão externa (p_{ex}), aplicada ao gás. Como no primeiro caso referido o gás expande-se até sua pressão igualar-se à pressão externa, resulta, então, a seguinte identidade:

$$p = p_{ex} = p_f.$$

Os volumes inicial e final do gás são expressos pela equação de estado:

$$V_i = nRT/p_i \text{ e } V_f = nRT/p_f.$$

A substituição de p, V_i e V_f leva a expressão obtida para o trabalho a:

$$w = p_f [(nRT/p_f) - (nRT/p_i)],$$

ou

$$w = nRT(1 - p_f/p_i).$$

Com os dados fornecidos na questão, temos:

$$w = 3 \times 8,31 \times 293(1 - 1/3) = 4,87 \times 10^3 \text{ J} = q$$

Esta é a quantidade de calor cedida aos três moles do gás ideal e necessária à manutenção de sua temperatura constante, quando se expandir entre 3 bar e 1 bar, contra pressão externa constante e igual a 1 bar, a 20°C.

Se a quantidade de calor fornecida ao gás for menor que $4,87 \times 10^3 \text{ J}$ e se a restrição de invariabilidade de temperatura se mantiver, não poderá o gás expandir-se até sua pressão igualar-se à pressão externa de 1 bar, ou seja, o movimento da massa gasosa em expansão de alguma forma terá que ser interrompido, antes do gás alcançar este valor de pressão.

Do contrário, a temperatura do gás não se manterá constante.

No segundo caso, portanto, em que a expansão é ainda isotérmica, mas só se fornecem 2700 J de calor ao gás, o estado final do gás não pode ser o estado final do primeiro caso. Continua válida, contudo, a igualdade entre o calor cedido ao gás e o trabalho por ele realizado, pois o gás é ideal e o processo mantém-se isotérmico,

$$q = w = 2700 \times 10^3 \text{ J},$$

e na equação:

$$w = p(V_f - V_i),$$

que também se mantém válida, p , a pressão externa, continua constante e igual a 1 bar, mas não será mais a pressão final do gás.

Tomando as expressões dos volumes inicial e final e substituindo na equação anterior, obtém-se:

$w = p[(nRT/p_f) - (nRT/p_i)] = pnRT(1/p_f - 1/p_i)$, resultando para a pressão do gás no estado final:

$p_f = pnRT/[w + (pnRT/p_i)]$.

Com os valores,

$p = 10^5 \times 3 \times 8,31 \times 293 / [2,700 \times 10^3 + (10^5 \times 3 \times 8,31 \times 293 / 3 \times 10^5)] = 1,42 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,42 \text{ bar}$.

Os três moles de gás ideal agora se expandiram desde 3 bar até 1,42 bar, contra pressão externa constante e igual a 1 bar, a 20°C.

3. Um mol de água é vaporizado na atmosfera, a 100°C e sob pressão de 1,01 bar. Qual o trabalho realizado contra a atmosfera, nesta vaporização?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O processo de vaporização de um líquido pode resultar numa significativa variação de volume do sistema. Consequentemente à evaporação contra a pressão externa, estará associado um trabalho de expansão, dado pela equação: $dw = pdV$, onde p é a pressão contra a qual o sistema se expande e dV é a variação infinitesimal do volume do sistema.

Se a vaporização ocorrer na atmosfera, o sistema expandir-se-á contra ela e irá ceder-lhe o trabalho de expansão. Na expressão do trabalho a pressão p é a atmosférica, que se mantém constante. Sendo p constante, a equação diferencial do trabalho logo se integra: $w = p(V_f - V_i)$.

O volume final é o volume de 1 mol de vapor d'água e o inicial é o volume de 1 mol de água líquida, a 100°C e sob pressão de 1,01 bar ($1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$). Adotando-se a hipótese de comportamento ideal para o vapor d'água, temos:

$V_f = RT/p = 8,31 \times 373 / 1,01 \times 10^5 = 30,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$.

O volume da água líquida, com massa específica pouco menor que 1 g/cm^3 , é da ordem de $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, desprezível, como se vê, diante do volume do vapor. Assim, obtém-se para o trabalho de expansão:

$w = pV_f = 1,01 \times 10^5 \times 30,7 \times 10^{-3} = 3,10 \times 10^3 \text{ J/mol}$.

ENERGIA INTERNA E ENTALPIA

ATIVIDADES



4. A variação de energia interna quando 1,0 mol de CaCO_3 , na forma de calcita, se converte em aragonita é + 0,21 kJ. Calcular a diferença entre a variação de entalpia e a variação de energia interna quando a pressão é de 1,0 bar, sabendo que a densidade da calcita é $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ e a da aragonita, $2,93 \text{ g cm}^{-3}$.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O ponto de partida para o cálculo é a relação entre a entalpia de uma substância e sua energia interna. A diferença entre as duas grandezas pode ser expressa em termos da pressão e da diferença entre os volumes molares que podem ser calculados pelas massas molares, M , e pelas densidades, ρ , pois $\rho = M/V_m$.

A variação da entalpia na transformação é

$$\begin{aligned} \Delta H &= H(\text{aragonita}) - H(\text{calcita}) \\ &= \{U(a) + pV(a)\} - \{U(c) + pV(c)\} \\ &= \Delta U + p\{V(a) - V(c)\} = \Delta U + p\Delta V \end{aligned}$$

O volume de 1,0 mol de CaCO_3 (isto é, de 100 g) na forma da aragonita é de 34 cm^3 , e na forma de calcita é 37 cm^3 . Portanto,

$$p\Delta V = (1,0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (34 - 37) \times 10^{-6} \text{ m}^3 = -0,3 \text{ J}$$

(Pois $1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$). Daí vem

$$\Delta H - \Delta U = -0,3 \text{ J}$$

O que corresponde a apenas 0,1 % do valor de ΔU .

5. Um mol de gás real realiza uma expansão adiabática, desde 50 bar até 5 bar, contra pressão externa constante e igual a 5 bar. Devido à expansão o volume do gás varia de 0,5 litro a 4,6 litros.

Qual a variação de energia interna e de entalpia do gás?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para processo adiabático, podemos escrever que a primeira lei da termodinâmica resume-se a:

$$dU = -dw = -pdV.$$

Sendo a pressão externa constante, podemos integrar esta equação e obter: $\Delta U = -p(V_f - V_i)$, e com os dados fornecidos na questão obtém-se a variação de energia interna do gás:

$$\Delta U = -5 \times 10^5 (4,6 \times 10^{-3} - 0,5 \times 10^{-3}) = -2,05 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

A variação da entalpia (H) pode ser determinada pela relação:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV), \text{ ou}$$

$$\Delta H = \Delta U + (p_f V_f - p_i V_i) = -2,05 \times 10^3 + (5 \times 10^5 \times 4,6 \times 10^{-3} - 50 \times 10^5 \times 0,5 \times 10^{-3}) = -2,25 \times 10^3 \text{ J.}$$

6. Em um cilindro os gases hidrogênio e oxigênio são queimados. Enquanto a reação ocorre, o sistema perde 1.150 J de calor para a vizinhança. A reação faz também com que o êmbolo suba à medida que os gases quentes se expandem. O gás em expansão realiza 480 J de trabalho na vizinhança à medida que pressiona a atmosfera. Qual é a mudança na energia interna do sistema?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Utilizando a seguinte equação:

$$\Delta E = q + w = (-1.150) + (-480) = -1.630 \text{ J}$$

Vemos que 1.630 J de energia foram transferidos do sistema para a vizinhança, parte em forma de calor e parte em forma de trabalho realizado na vizinhança.

7. Um mol de gás ideal, inicialmente sob pressão de 1 bar e a 25°C, realiza o seguinte ciclo, constituído de etapas reversíveis: A-B: aquecimento isobárico até atingir a temperatura de 200°C; B-C: expansão isotérmica em que o volume do gás aumenta cinco vezes; C-D: resfriamento isobárico até atingir

a temperatura de 25°C; D-A: compressão isotérmica até a pressão de 1 bar. Determinar o calor, o trabalho, a variação de energia interna e a de entalpia do gás em cada etapa do ciclo. Determinar a quantidade de calor fornecida ao gás e o trabalho que ele cede ao exterior em cada ciclo completo. A capacidade calorífica do gás, a V constante, é igual a 20,7 J/mol.K.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como o ciclo é constituído de etapas isobáricas ou isotérmicas reversíveis, realizadas com 1 mol de gás ideal, com capacidade calorífica constante, poderão ser aplicadas em suas etapas as seguintes equações:

a) Nas etapas isobáricas:

$q = \Delta H = C_p(T_f - T_i)$, $\Delta U = C_v(T_f - T_i)$, e o trabalho virá da formulação da primeira lei:

$$w = q - \Delta U;$$

b) Nas etapas isotérmicas:

$\Delta U = 0$ e $\Delta H = 0$, $q = w = RT \ln(V_f/V_i)$. Em seguida efetuam-se os cálculos etapa a etapa do ciclo.

Processo A-B (aquecimento isobárico):

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) = 20,7(473 - 298) = 3,62 \times 10^3 \text{ J/mol},$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 29,0 \times 1(473 - 298) = 5,08 \times 10^3 \text{ J/mol},$$

$$q = \Delta H = 5,08 \times 10^3 \text{ J/mol},$$

$$w = q - \Delta U = 5,08 \times 10^3 - 3,62 \times 10^3 = 1,46 \times 10^3 \text{ J/mol};$$

Processo B-C (expansão isotérmica):

$$\Delta U = 0 \text{ e } \Delta H = 0,$$

$$q = w = RT \ln(V_3/V_2), \text{ com: } V_3 = 5V_2,$$

$$q = w = 8,31 \times 473 \ln 5 = 6,33 \times 10^3 \text{ J/mol};$$

Processo C-D (resfriamento isobárico):

$$\Delta U = C_v(T_4 - T_3) = 20,7(298 - 473) = -3,62 \times 10^3 \text{ J/mol},$$

$$\Delta H = C_p(T_4 - T_3) = 29,0(298 - 473) = -5,08 \times 10^3 \text{ J/mol},$$

$$q = \Delta H = -5,08 \times 10^3 \text{ J/mol},$$

$$w = q - \Delta U = -5,08 \times 10^3 - (-3,62 \times 10^3) = -1,46 \times 10^3 \text{ J/mol};$$

Processo D-A (compressão isotérmica):

$$\Delta U = 0 \text{ e } \Delta H = 0,$$

$$q = w = RT \ln(V_1/V_4).$$

A razão entre os volumes V_1 e V_4 pode ser determinada fazendo-se uso das seguintes condições:

a) nos processos isotérmicos:

$$V_1/V_4 = p_4/p_1 \text{ e } V_2/V_3 = p_3/p_2;$$

b) nos processos isobáricos:

$$p_1 = p_2 \text{ e } p_3 = p_4, \text{ logo,}$$

$$V_1/V_4 = p_4/p_1 = p_3/p_2 = V_2/V_3,$$

e como $V_3 = 5V_2$, resulta: $V_1/V_4 = 1/5$.

Finalmente,

$$q = w = 8,31 \times 298 \ln(1/5) = -3,99 \times 10^3 \text{ J/mol.}$$

Calor é fornecido ao gás no aquecimento isobárico e na expansão isotérmica (etapas A-B e B-C).

Nos outros processos o gás cede calor ao exterior. Assim, a quantidade total de calor fornecida ao gás, em cada ciclo, é a seguinte:

$$q_{\text{fornecido}} = 5,08 \times 10^3 + 6,33 \times 10^3 = 11,41 \times 10^3 \text{ J/mol.}$$

O trabalho líquido cedido pelo gás ao exterior em cada ciclo será a soma dos trabalhos das etapas do ciclo (ou a soma dos correspondentes calores):

$$w_{\text{ciclo}} = q_{\text{ciclo}} = 5,08 \times 10^3 + 6,33 \times 10^3 - 5,08 \times 10^3 - 3,99 \times 10^3 = 2,34 \times 10^3 \text{ J/mol.}$$

A taxa de conversão de calor em trabalho (o rendimento do ciclo) será:

$$\varepsilon = (w_{\text{ciclo}}/q_{\text{fornecido}}) \times 100 = (2,34/11,41) \times 100 = 20,5\%.$$

CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nesta aula mostraram as aplicações dos conceitos fundamentais da termodinâmica, tais como de trabalho, calor, energia interna e entalpia.

As transformações de energia durante as reações são estudadas na 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 termodinâmica estuda as transformações da energia. A energia pode ser transferida entre os sistema e a vizinhanca na forma de trabalho ou calor. 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 ($\Delta U = q + w$). A entalpia é a medida de calor das substâncias, e a variação dela pode ser utilizada para prever a entalpia padrão de uma reação.

PRÓXIMA AULA



Termoquímica.

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.