

A Primeira Lei

Neste capítulo são introduzidos alguns dos conceitos fundamentais da termodinâmica. O foco da exposição é a conservação da energia — a observação experimental de que a energia não pode ser destruída nem criada. Mostra-se, também, como esse princípio de conservação se aplica no acompanhamento das variações de energia nos processos físicos e químicos. Boa parte deste capítulo é dedicada ao exame das formas pelas quais um sistema pode trocar energia com suas vizinhanças em termos do trabalho que pode efetuar ou do calor que pode desprender. O conceito mais importante do capítulo é o da entalpia, propriedade muito útil para contabilizar o balanço térmico de processos físicos e de reações químicas que ocorram a pressão constante. Neste capítulo, começamos também a descobrir o poder da termodinâmica mostrando como estabelecer relações entre diferentes propriedades de um sistema. Veremos que um dos aspectos mais úteis da termodinâmica é a possibilidade de o valor de uma propriedade ser obtido indiretamente através da combinação dos valores medidos de outras propriedades. As relações que deduziremos também permitem a análise da liquefação dos gases e o estabelecimento de uma relação entre as capacidades caloríficas de uma substância sob diversas condições.

A liberação de energia pode ser usada para produzir calor, como na queima de um combustível num forno; para proporcionar trabalho mecânico, como na queima de um combustível em um motor; e para gerar trabalho elétrico, como numa reação química que impele elétrons através de um circuito. Encontramos, na química, reações que podem ser controladas para proporcionar calor e trabalho, reações que liberam energia que se desperdiça (muitas vezes em prejuízo do ambiente) mas produzem substâncias desejáveis, e reações que constituem os processos da vida. A **termodinâmica**, o estudo das transformações da energia, leva à discussão quantitativa de todos esses efeitos e propicia que predições úteis sejam feitas.

Os conceitos fundamentais

Nas investigações da físico-química, o universo se divide em duas partes: o sistema e as vizinhanças do sistema. O **sistema** é a parte do universo em que estamos interessados. Pode ser o vaso de uma reação, um motor, uma célula eletroquímica, uma célula biológica, etc. As **vizinhanças** são a parte externa do sistema onde fazemos as observações e as medidas. O tipo de sistema depende das características da fronteira entre o sistema e suas vizinhanças (Fig. 2.1). Se a matéria pode ser transferida através da fronteira entre o sistema e suas vizinhanças, o sistema é classificado como **aberto**. Se a matéria não pode passar através das fronteiras, o sistema é **fechado**. Os sistemas abertos, e também os fechados, podem trocar energia com suas vizinhanças. Por exemplo, um sistema fechado pode se expandir e, assim, elevar um peso situado nas suas vizinhanças; também pode ceder calor para elas, se elas estiverem em temperatura mais baixa. Um **sistema isolado** é um sistema fechado que não tem contato mecânico nem térmico com suas vizinhanças.

2.1 Trabalho, calor e energia

A propriedade física fundamental em termodinâmica é o trabalho. **Trabalho** é movimento contra uma força que se opõe ao deslocamento. Fazer trabalho é equivalente a elevar um peso em algum lugar nas vizinhanças do sistema. 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 que passa através de uma resistência também efetua tra-

Os conceitos fundamentais

2.1 Trabalho, calor e energia

2.2 A energia interna

2.3 Trabalho de expansão

2.4 Trocas térmicas

2.5 Entalpia

12.1 Impacto sobre a bioquímica e a ciência dos materiais: Calorimetria diferencial de varredura

2.6 Transformações adiabáticas

Termoquímica

2.7 Variações de entalpia-padrão

12.2 Impacto sobre a biologia: Os alimentos e as reservas de energia

2.8 Entalpias-padrões de formação

2.9 Dependência das entalpias de reação com a temperatura

Funções de estado e diferenciais exatas

2.10 Diferenciais exatas e não-exatas

2.11 Variações da energia interna

2.12 O efeito Joule-Thomson

Conceitos importantes

Bibliografia recomendada

Informação adicional 2.1: Processos adiabáticos

Informação adicional 2.2: A relação entre as capacidades caloríficas

Questões teóricas

Exercícios

Problemas

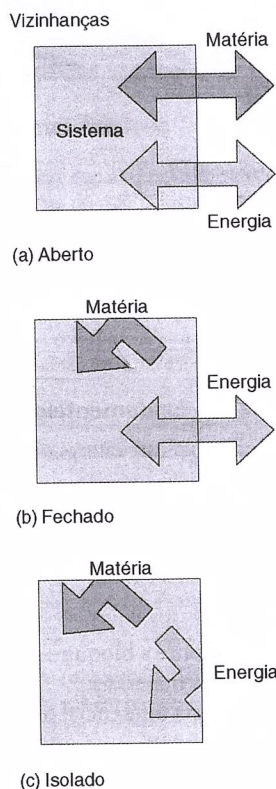


Fig. 2.1 (a) Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com as suas vizinhanças. (b) Um sistema fechado pode trocar energia com as vizinhanças, mas não, matéria. (c) Um sistema isolado não troca nem energia nem matéria com as vizinhanças.

balho, pois a mesma corrente pode ser conduzida através de um motor e usada para provocar a elevação de um peso.

A **energia** de um sistema é a sua capacidade de efetuar trabalho. Quando se efetua trabalho sobre um sistema (que não pode trocar energia de outra forma que não esta – por exemplo, comprimindo um gás ou alongando uma mola), a capacidade do sistema de efetuar trabalho aumenta; em outras palavras, a energia do sistema aumenta. Quando o sistema efetua trabalho (quando o pistão é empurrado ou quando a mola retorna ao comprimento inicial), há redução da energia do sistema, diminuindo a sua capacidade de efetuar trabalho.

Muitas experiências mostram que a energia de um sistema pode ser modificada por maneiras que não envolvem trabalho. Quando a energia de um sistema se altera como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, dizemos que a energia foi transferida na forma de **calor**. Quando se aquece a água contida num bécher por meio de um aquecedor, a capacidade do sistema (a água) de efetuar trabalho aumenta, pois a água quente pode proporcionar mais trabalho do que a fria. Nem todas as fronteiras permitem a transferência desse tipo de energia, mesmo havendo diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças.

Um **processo exotérmico** é um processo que libera energia na forma de calor. Todas as reações de combustão são exotérmicas. Um **processo endotérmico** é um processo que absorve energia na forma de calor a partir das vizinhanças. Um exemplo de um processo endotérmico é a vaporização da água. Para evitar muitos rodeios, dizemos que em um processo exotérmico a energia é transferida ‘como calor’ para as vizinhanças e que em um processo endotérmico a energia é transferida ‘como calor’ das vizinhanças para o sistema. Entretanto, nunca se deve esquecer que calor é um processo (a transferência de energia devido a uma diferença de temperatura), não uma propriedade. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor. Um processo exotérmico, num sistema diatérmico semelhante, provoca liberação de energia, na forma de calor, para as vizinhanças. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema diminui; um processo exotérmico, no mesmo sistema, provoca elevação da temperatura do sistema. Esses efeitos estão esquematizados na Fig. 2.2.

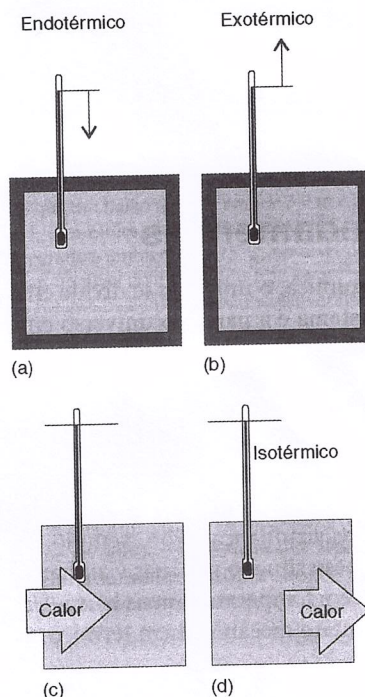


Fig. 2.2 (a) Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, temperatura do sistema cai; (b) se o processo for exotérmico, então a temperatura do sistema se eleva. (c) Quando ocorre um processo endotérmico num sistema com fronteiras diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor, a partir das vizinhanças, e a temperatura do sistema permanece inalterada. (d) Se o processo for exotérmico, o sistema cede energia para as vizinhanças, na forma de calor, e sua temperatura permanece constante (o processo é isotérmico).

Interpretação molecular 2.1 Calor e trabalho

Em termos moleculares, o calor é a transferência de energia que faz uso do *movimento caótico (aleatório) das moléculas*. O movimento desordenado 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, em virtude disso, a energia do sistema aumenta. Quando o sistema aquece as suas vizinhanças, são as moléculas do sistema que estimulam o movimento térmico das moléculas nas vizinhanças (Fig. 2.3).

Ao contrário, o *trabalho é a transferência de energia que faz uso do movimento organizado* (Fig. 2.4). Quando há elevação ou abaixamento de um peso, os respectivos átomos se deslocam de maneira organizada. Os átomos de uma mola se deslocam de forma ordenada quando a mola é comprimida ou distendida; os elétrons numa corrente elétrica se deslocam ordenadamente numa direção quando a corrente flui. Quando um sistema realiza trabalho sobre suas vizinhanças, ele provoca o movimento organizado dos átomos ou elétrons da vizinhança. Da mesma forma, quando se faz trabalho sobre o sistema, as moléculas da vizinhança transferem energia de maneira organizada para o sistema, como acontece com os átomos de um peso que é abaixado, ou com os elétrons de uma corrente que circula em um condutor.

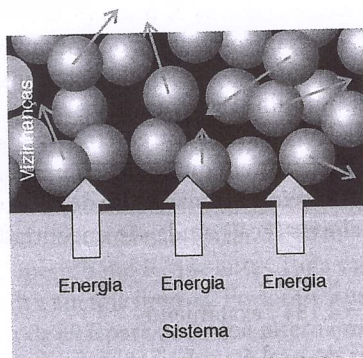


Fig. 2.3 Quando há transferência de energia na forma de calor, do sistema para as vizinhanças, a energia transferida contribui para o movimento caótico dos átomos das vizinhanças. A transferência de energia das vizinhanças para o sistema se faz à custa do movimento caótico (agitação térmica) dos átomos das vizinhanças.

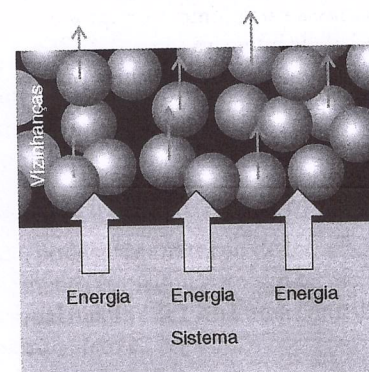


Fig. 2.4 Quando um sistema efetua trabalho, ele estimula o movimento ordenado nas vizinhanças. Por exemplo, os átomos que são vistos aqui podem ser parte de um peso que está sendo levantado. O movimento ordenado dos átomos num peso que cai efetua trabalho sobre o sistema.

A distinção entre trabalho e calor se faz nas vizinhanças. O fato de um peso, caindo, poder estimular o movimento térmico das moléculas do sistema é irrelevante para se fazer a distinção entre calor e trabalho: o trabalho é identificado como a transferência de energia que faz uso do movimento organizado dos átomos (ou moléculas) das vizinhanças. O calor é identificado como a transferência de energia que faz uso do movimento térmico das partículas nas vizinhanças do sistema. Por exemplo, quando se comprime um gás, o trabalho é efetuado quando as partículas do peso responsável pela compressão se deslocam de maneira ordenada; o efeito da compressão é o de acelerar as moléculas do gás para velocidades médias mais elevadas do que no início. Como as colisões entre as moléculas rapidamente tornam suas direções aleatórias, é evidente que o movimento ordenado dos átomos do peso, na realidade, estimula o movimento térmico do gás. O que observamos é a queda do peso, a movimentação ordenada (e para baixo) dos seus átomos, e dizemos que se faz trabalho sobre o sistema, embora se esteja estimulando o movimento térmico.

2.2 A energia interna

A energia total de um sistema, na termodinâmica, é denominada de **energia interna**, U . Essa energia é a soma das energias cinética e potencial das moléculas que compõem o sistema (veja o *Comentário 1.3* para as definições de energia cinética e energia potencial).¹ A variação de energia interna quando um sistema passa do estado inicial i , com energia interna U_i , para o estado final f , com energia interna U_f , é simbolizada por ΔU :

$$\Delta U = U_f - U_i \quad [2.1]$$

A energia interna é uma **função de estado**, pois seu valor depende exclusivamente do estado em que está o sistema e não depende da forma pela qual o sistema chegou a esse estado. Em outras palavras, é uma função das propriedades que identificam o estado em que está o sistema. A alteração de qualquer variável de estado (da pressão, por exemplo) provoca uma modificação da energia interna. A energia interna é uma propriedade extensiva. O fato de a energia interna ser uma função de estado tem conseqüências da maior importância, como veremos na Seção 2.10.

A energia interna, o calor e o trabalho são medidos na mesma unidade, o joule (J). O joule, que é uma homenagem ao cientista do século XIX, J.P. Joule, é definido como

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

O joule é uma unidade de energia pequena; por exemplo, cada batida do coração humano consome cerca de 1 J. Variações da energia interna molar, ΔU_m , medem-se, normalmente, em quilojoules por mol (kJ mol^{-1}). Outras unidades de energia também são usadas, mas são mais comuns em outros campos diferentes da termodinâmica. Como exemplo, temos o elétron-volt, onde 1 elétron-volt (1 eV) é definido como a energia cinética adquirida por um elétron que é acelerado, a partir do repouso, por uma diferença de potencial de 1 V; a relação entre elétron-volts e joules é $1 \text{ eV} \approx 0,16 \text{ aJ}$ (onde $1 \text{ aJ} = 10^{-18} \text{ J}$). Muitos processos em química têm uma energia de vários elétron-volts. Por exemplo, a energia para remover um elétron de um átomo de sódio é próxima de 5 eV. Calorias (cal) e quilocalorias (kcal) ainda são encontradas. A definição atual de caloria em termos de joules é

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J exatamente}$$

A energia de 1 cal é o suficiente para elevar a temperatura de 1 g de água em 1°C.

Comentário 2.1

Uma propriedade extensiva é uma propriedade que depende da quantidade de substância na amostra. Uma propriedade intensiva é uma propriedade que é independente da quantidade de substância na amostra. Dois exemplos de propriedade extensiva são a massa e o volume. Exemplos de propriedade intensiva são a temperatura, a massa específica (massa dividida pelo volume) e a pressão.

Interpretação molecular 2.2 A energia interna de um gás

Uma molécula tem um certo número de graus de liberdade, tais como a sua capacidade em se transladar (deslocar o seu centro de massa através do espaço), girar em torno do seu centro de massa, ou vibrar (quando seus comprimentos e ângulos de ligação variam). Muitas propriedades físicas e químicas dependem da energia associada com cada um desses modos de movimento. Por exemplo, uma ligação química pode romper-se, se nela for concentrada uma grande quantidade de energia.

O *teorema da equipartição* da mecânica clássica é um guia útil para se verificar a energia média associada com cada um dos graus de liberdade quando a temperatura da amostra é T . Inicialmente, precisamos saber que uma 'contribuição quadrática' para a energia significa uma contribuição que pode ser expressa como o quadrado de uma variável, tal como a posição ou a velocidade. Por exemplo, a energia cinética de um átomo de massa m quando ele se move através do espaço é dada por

$$E_K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Conforme se observa nessa expressão, existem três contribuições quadráticas para a sua energia. O teorema da equipartição estabelece então que, para uma coleção de partículas em equilíbrio térmico, a uma temperatura T , o valor médio de cada contribui-

¹A energia interna não inclui a energia cinética que surge do movimento do sistema como um todo, como, por exemplo, a energia cinética da Terra na sua órbita ao redor do Sol.

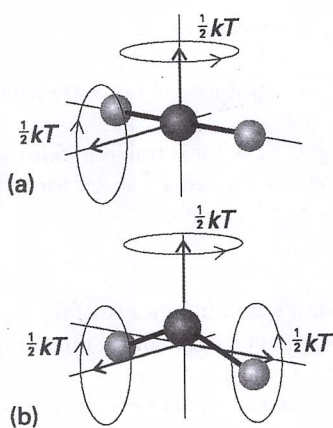


Fig. 2.5 Modos rotacionais de moléculas e as energias médias correspondentes em uma temperatura T . (a) Uma molécula linear pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à reta que passa pelos átomos. (b) Uma molécula não-linear pode girar em torno de três eixos perpendiculares.

ção quadrática para a energia é o mesmo e igual a $\frac{1}{2}kT$, onde k é a constante de Boltzmann ($k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

O teorema da equipartição é uma conclusão da mecânica clássica e se aplica somente quando os efeitos da quantização podem ser ignorados (veja Capítulos 16 e 17). Na prática, ele pode ser usado para a translação e a rotação moleculares, mas não para a vibração. A 25°C , $\frac{1}{2}kT = 2 \text{ zJ}$ (onde $1 \text{ zJ} = 10^{-21} \text{ J}$), ou cerca de 13 meV .

De acordo com o teorema da equipartição, a energia média de cada termo na expressão anterior é $\frac{1}{2}kT$. Portanto, a energia média de um átomo é $\frac{3}{2}kT$ e a energia total do gás (admitindo que não há nenhuma contribuição da energia potencial) é $\frac{3}{2}NkT$ ou $\frac{3}{2}nRT$ (pois $N = nN_A$ e $R = N_A k$). Logo, podemos escrever que

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

onde $U_m(0)$ é a energia interna molar quando $T = 0$, ou seja, quando todo movimento de translação desapareceu e a única contribuição para a energia interna provém da estrutura interna dos átomos. Essa equação mostra que a energia interna de um gás perfeito aumenta linearmente com a temperatura. A 25°C , $\frac{3}{2}RT = 3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, de modo que o movimento translacional contribui com cerca de 4 kJ mol^{-1} para a energia interna molar de um gás constituído por átomos ou moléculas (a contribuição restante vem da estrutura interna dos átomos e moléculas).

Quando o gás consiste em moléculas poliatômicas, necessitamos levar em conta o efeito da rotação e da vibração. Uma molécula linear, tal como a do N_2 e do CO_2 , pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à reta que passa pelos átomos (Fig. 2.5), de modo que ela tem dois modos rotacionais de movimento, cada um dos quais contribuindo com um termo $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna. Portanto, a energia rotacional média é kT e a contribuição rotacional para a energia interna molar é RT . Adicionando as contribuições translacional e rotacional, obtemos

$$U_m = U_m(0) + \frac{5}{2}RT \quad (\text{molécula linear, somente translação e rotação})$$

Uma molécula não-linear, tal como CH_4 ou água, pode girar em torno de três eixos, do mesmo modo que antes, cada modo de movimento contribui com um termo $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna. Portanto, a energia rotacional média é $\frac{3}{2}kT$ e há uma contribuição de $\frac{3}{2}RT$ para a energia interna molar da molécula. Isto é,

$$U_m = U_m(0) + 3RT \quad (\text{molécula não-linear, somente translação e rotação})$$

A energia interna aumenta agora duas vezes mais rapidamente com a temperatura, em comparação com o gás monoatômico.

A energia interna de moléculas que interagem umas com as outras nas fases condensadas também tem uma contribuição da energia potencial de sua interação. Não se pode, porém, ter uma expressão geral simples. O ponto importante a ressaltar, no entanto, é o de a energia interna aumentar à medida que os diversos modos de movimento ficam mais excitados com a elevação da temperatura do sistema.

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 é elevado ou abaixado nas vizinhanças –, seja na forma de calor – quando um pedaço de gelo se funde nas vizinhanças), o sistema é indiferente ao modo que foi utilizado. *O calor e o trabalho são maneiras equivalentes de se alterar a energia interna de um sistema.* Consideramos o sistema como um banco: ele recebe depósitos numa das duas moedas, mas os guarda como reservas, a sua energia interna. Observa-se experimentalmente, também, que, se um sistema estiver isolado das suas vizinhanças, não haverá alteração da energia interna. Essas observações são atualmente conhecidas como a **Primeira Lei da termodinâmica**, que pode ser expressa do seguinte modo:

A energia interna de um sistema isolado é constante.

Não podemos usar o sistema para efetuar trabalho, deixá-lo isolado durante um mês, e depois voltar ao sistema esperando que esteja no seu estado original, pronto para efetuar

o mesmo trabalho outra vez. Um forte indício dessa propriedade é o da impossibilidade, até hoje verificada, da construção de um 'moto perpétuo de primeira espécie' (isto é, de uma máquina capaz de efetuar trabalho sem consumir combustível ou outra fonte de energia).

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

$$\Delta U = q + w \quad (2.2)$$

A eq. 2.2 é o enunciado matemático da Primeira Lei da Termodinâmica (de forma abreviada, Primeira Lei), 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 ou trabalho, através das suas fronteiras. Nessa expressão está implícita a chamada 'convenção aquisitiva', que faz $w > 0$ e $q > 0$, se a energia é transferida para o sistema como trabalho ou como calor, e $w < 0$ e $q < 0$, se o sistema perde energia como trabalho ou como calor. Em outras palavras, o fluxo de energia, como trabalho ou como calor, é visto a partir da perspectiva do sistema.

Ilustração 2.1 A convenção de sinal em termodinâmica

Um motor elétrico produz 15 kJ de energia, a cada segundo, na forma de trabalho mecânico, e perde 2 kJ de calor para o ambiente (as vizinhanças). A variação da energia interna do motor é então

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

Imaginemos que, quando se enrola uma mola, se faça um trabalho de 100 J sobre ela, e que 15 J escapem para as vizinhanças, na forma de calor. A variação da energia interna da mola é

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

2.3 Trabalho de expansão

Podemos agora abrir caminho para os poderosos métodos do cálculo infinitesimal analisando as modificações infinitesimais do estado do sistema (por exemplo, uma variação infinitesimal de temperatura) e as variações infinitesimais da energia interna dU . Assim, se o trabalho feito sobre o sistema é dw e a energia fornecida para o sistema como calor é dq , em lugar da eq. 2.2 temos

$$dU = dq + dw \quad (2.3)$$

Para usar essa expressão, é preciso relacionar as variações dq e dw a eventos que ocorrem nas vizinhanças do sistema.

Iniciamos discutindo **trabalho de expansão**, o trabalho que surge quando ocorre uma variação no volume. Esse tipo de trabalho engloba o trabalho que é feito por um gás quando ele se expande e desloca a atmosfera. Muitas reações químicas resultam na produção ou no consumo de gases (por exemplo, a decomposição térmica do carbonato de cálcio ou a combustão do octano), e as características termodinâmicas dessas reações dependem do trabalho que é efetuado. O termo 'trabalho de expansão' também engloba o trabalho associado com variações negativas de volume, isto é, compressão.

(a) A expressão geral do trabalho

O cálculo do trabalho de expansão nasce da definição da física, que diz que o trabalho para deslocar um corpo de uma distância dz , na direção de uma força de magnitude F que se opõe ao deslocamento, é dado por

$$dw = -Fdz \quad [2.4]$$

O sinal negativo nos informa que, quando o sistema desloca o corpo contra a força que se opõe ao deslocamento, a energia interna do sistema que efetua o trabalho diminui. Ima-

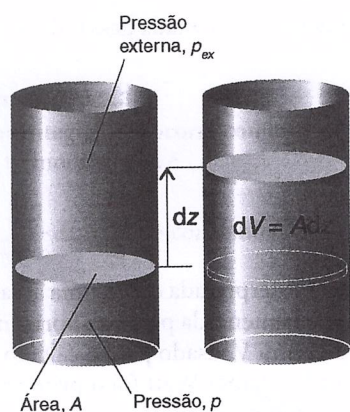


Fig. 2.6 Quando um pistão de área A se desloca da distância dz , varre um volume $dV = Adz$. A pressão externa p_{ex} é equivalente a um peso colocado sobre o pistão e provoca uma força que se opõe à expansão e que é dada por $F = p_{ex}A$.

ginemos agora a montagem que é vista na Fig. 2.6, em que uma parede do sistema é um pistão sem peso, sem atrito, rígido e sem fugas, de área A . Se a pressão externa é p_{ex} , então a magnitude da força atuando na face externa do pistão é $F = p_{ex}A$. Quando o sistema se expande e o pistão se desloca de dz contra a pressão externa p_{ex} , o trabalho feito é $dw = -p_{ex}Adz$. Porém, Adz é a variação de volume, dV , na expansão. Portanto, o trabalho realizado, quando o sistema se expande de dV contra a pressão externa p_{ex} , é

$$dw = -p_{ex}dV \quad (2.5)$$

Para obter o trabalho total realizado quando o volume passa de V_i para V_f , integramos esta expressão entre os volumes inicial e final:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (2.6)$$

A força que atua sobre o pistão, $p_{ex}A$, é equivalente a um peso que é levantado quando o sistema se expande.

Se o sistema for comprimido, então o mesmo peso será abaixado nas vizinhanças e a eq. 2.6 ainda pode ser usada, mas agora $V_f < V_i$. É importante acentuar que ainda é a pressão externa que determina o valor do trabalho. Essa é uma conclusão que talvez cause perplexidade, pois parece ser inconsistente com o fato de que o gás *dentro* do recipiente está se opondo à compressão. Entretanto, quando um gás é comprimido, a capacidade das vizinhanças de realizar trabalho diminui numa quantidade que é determinada pelo peso que é abaixado, e é esta a energia que é transferida para o sistema.

Outros tipos de trabalho (por exemplo, o trabalho elétrico), que chamaremos de **trabalho extra** ou **trabalho adicional**, têm expressões semelhantes, cada qual com o produto de um fator intensivo (a pressão, por exemplo) e um fator extensivo (a variação de volume). Na Tabela 2.1 estão reunidas algumas dessas expressões. No momento vamos continuar analisando o trabalho associado à variação de volume, o trabalho de expansão, para ver o que podemos extrair das eqs. 2.5 e 2.6.

(b) Expansão livre

Expansão livre significa uma expansão contra uma força nula. Ocorre quando $p_{ex} = 0$. De acordo com a eq. 2.5, $dw = 0$ para cada etapa da expansão. Logo:

$$\text{Expansão livre: } w = 0 \quad (2.7)$$

Ou seja, não há trabalho quando o sistema se expande livremente. Esse tipo de expansão ocorre quando o sistema se expande no vácuo.

(c) Expansão contra pressão constante

Imaginemos agora que a pressão externa se mantenha constante ao longo de toda a expansão. Por exemplo, o pistão pode trabalhar contra a pressão da atmosfera, que se mantém invariável durante a expansão. Um exemplo químico dessa condição é a expansão de

Tabela 2.1 Tipos de trabalho*

Tipo de trabalho	dw	Comentários	Unidades†
Expansão	$-p_{ex}dV$	p_{ex} é a pressão externa dV é a variação de volume	Pa m^3
Expansão superficial	$\gamma d\sigma$	γ é a tensão superficial $d\sigma$ é a variação da área	$N m^{-1}$ m^2
Extensão	$f dl$	f é a tensão dl é a variação de comprimento	N m
Elétrico	ϕdQ	ϕ é o potencial elétrico dQ é a variação de carga elétrica	V C

*Em geral, o trabalho feito sobre um sistema tem a forma $dw = -Fdz$, onde F é uma 'força generalizada', e dz , um 'deslocamento generalizado'.

†Com o trabalho em joules (J). Observe que $1 N m = 1 J$ e $1 V C = 1 J$

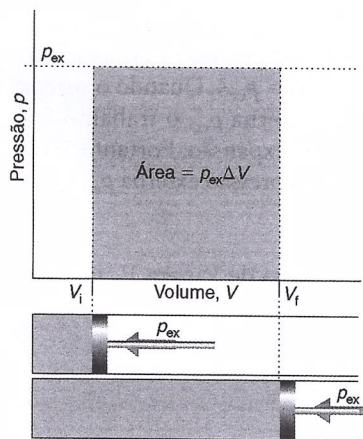
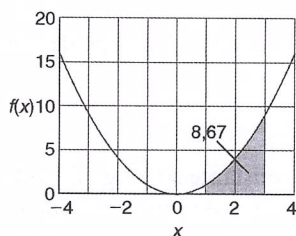


Fig. 2.7 O trabalho efetuado por um gás que se expande contra uma pressão externa constante, p_{ex} , é igual ao da área sombreada neste exemplo de um diagrama indicador.

Comentário 2.2

O valor da integral $\int_a^b f(x)dx$ é igual ao da área subtendida pela curva $f(x)$ entre $x = a$ e $x = b$. Por exemplo, a área sob a curva $f(x) = x^2$, que é mostrada na figura a seguir, se localiza entre $x = 1$ e $x = 3$ e é dada por

$$\int_1^3 x^2 dx = \left(\frac{1}{3}x^3 + \text{constante}\right)\Big|_1^3 \\ = \frac{1}{3}(3^3 - 1^3) = \frac{26}{3} \approx 8,67$$



um gás que se forma numa reação química. A eq. 2.6 pode ser calculada passando-se p_{ex} neste caso uma constante, para fora da integral:

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

Portanto, se a variação de volume for $\Delta V = V_f - V_i$,

$$w = -p_{ex}\Delta V \quad (2.8)$$

Esse resultado está ilustrado na Fig. 2.7, onde a integral é interpretada como uma área. O valor do trabalho w , simbolizado por $|w|$, é igual à área subtendida pela reta horizontal $p = p_{ex}$ entre os volumes inicial e final. O gráfico de p contra V , usado para o cálculo do trabalho de expansão, é denominado **diagrama indicador**. James Watt foi o primeiro a adotá-lo para evidenciar aspectos da operação da sua máquina a vapor.

(d) Expansão reversível

Uma **transformação reversível**, em termodinâmica, é uma transformação que pode ser invertida pela modificação infinitesimal de uma variável. A palavra-chave “infinitesimal” realça o sentido corrente da palavra “reversível” como alguma coisa que pode mudar de sentido. Dizemos que um sistema está em **equilíbrio** com suas vizinhanças se uma variação infinitesimal nas condições do sistema provoca uma modificação infinitesimal do sistema e a mesma variação no sentido oposto provoca uma modificação infinitesimal no sentido oposto. Um exemplo de reversibilidade que nós já encontramos é o equilíbrio térmico de dois sistemas à mesma temperatura. A transferência de energia entre os dois sistemas, na forma de calor, é reversível, pois, se a temperatura de um deles sofrer abaixamento infinitesimal, haverá passagem de energia do outro sistema para aquele cuja temperatura diminuiu. Se a temperatura de um for infinitesimalmente elevada, a energia térmica passará dele para o sistema mais frio.

Imaginemos que um gás esteja confinado num vaso com um pistão e que a pressão externa, p_{ex} , seja igual à pressão, p , do gás. Esse sistema está em equilíbrio mecânico com suas vizinhanças (como vimos na Seção 1.1), pois uma variação infinitesimal da pressão externa em qualquer sentido provoca variações do volume em sentidos opostos. Se a pressão externa sofrer uma diminuição infinitesimal, o gás se expande ligeiramente; se a pressão externa aumentar de um infinitésimo, o gás se contrai infinitesimalmente. Nos dois casos, a transformação é termodinamicamente reversível. Por outro lado, se houver uma diferença finita entre a pressão externa e a do gás, a modificação infinitesimal da p_{ex} não fará com que ela fique, por exemplo, menor do que a pressão do gás, e a direção do processo não será alterada. Esse sistema não está em equilíbrio mecânico com suas vizinhanças e a expansão é termodinamicamente irreversível.

Para obter uma expansão reversível faz-se p_{ex} igual a p em cada etapa da expansão. Consegue-se essa igualdade, na prática, removendo gradualmente pesos colocados sobre o pistão, de modo que a força para baixo, devida aos pesos, seja sempre equilibrada pela força para cima devida à pressão do gás. Quando se tem $p_{ex} = p$, a eq. 2.5 fica

$$dw = -p_{ex}dV = -pdV \quad (2.9)_{rev}$$

(As equações que valem exclusivamente para processos reversíveis são identificadas pelo índice ‘rev.’) Embora a pressão no interior do sistema apareça nessa expressão do trabalho, esse aparecimento é uma consequência de se ter feito p_{ex} igual a p para garantir a reversibilidade. O trabalho total numa expansão reversível é, portanto,

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2.10)_{rev}$$

A integral pode ser calculada se soubermos como a pressão do gás confinado depende do volume. A eq. 2.10 faz a ligação direta com a matéria exposta no Capítulo 1, pois, se conhecemos a equação de estado do gás, sabemos como exprimir p em função de V e calcular a integral.

(e) Expansão isotérmica reversível

Analisemos a expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. A expansão é isotérmica graças ao contato térmico entre o sistema e suas vizinhanças (que pode ser, por exemplo,

Comentário 2.3

Uma integral que ocorre comumente em termodinâmica é

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = (\ln x + \text{constante}) \Big|_a^b = \ln \frac{b}{a}$$

um banho termostaticado). Como a equação de estado é $pV = nRT$, sabemos que em cada etapa da expansão $p = nRT/V$, onde V é o volume do gás em cada etapa da expansão. A temperatura T é constante numa expansão isotérmica, de modo que ela pode sair da integral (juntamente com n e com R). Segue-se então que o trabalho de expansão isotérmico reversível de um gás perfeito do volume V_i até o volume V_f na temperatura T , é

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.11)_{\text{rev}}^{\circ}$$

Quando o volume final é maior do que o inicial, como é o caso numa expansão, o logaritmo da eq. 2.11 é positivo e então $w < 0$. Nesse caso, o sistema realiza trabalho sobre as vizinhanças, e sua energia interna diminui em consequência desse trabalho.² A equação também mostra que, para uma dada variação de volume, o trabalho feito é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura. A maior pressão do gás confinado, nessas circunstâncias, exige maior pressão externa para que se garanta a reversibilidade.

O resultado do cálculo pode ser expresso num diagrama indicador, pois o valor do trabalho é igual ao da área subtendida pela isoterma $p = nRT/V$ (Fig. 2.8). No diagrama aparece também a área retangular correspondente à área da expansão irreversível contra uma pressão externa constante e de valor final igual àquele atingido no processo reversível, entre os mesmos volumes inicial e final da expansão isotérmica. O trabalho obtido na expansão reversível é maior (a área correspondente é maior), pois o equilíbrio entre a pressão externa e a interna, em cada estágio, faz com que o sistema não perca qualquer parcela do seu poder de deslocar o pistão. Não podemos obter mais trabalho do que para o processo reversível, pois se aumentarmos, mesmo de um infinitésimo, a pressão externa, em qualquer etapa do processo, provocaremos uma compressão. Podemos então concluir desta análise que, em virtude de desperdício do poder de deslocamento do pistão, quando $p > p_{\text{ex}}$, o trabalho máximo que se pode obter de um sistema que opera entre estados inicial e final bem determinados, e que passa pelos pontos de um certo processo, é o trabalho obtido no processo reversível.

Estabelecemos a ligação entre a reversibilidade e o trabalho máximo no caso especial da expansão de um gás perfeito. Veremos mais adiante (Seção 3.5) que o resultado obtido se aplica a todas as substâncias e a todos os tipos de trabalho.

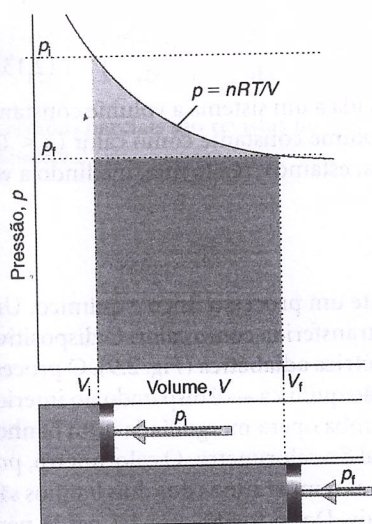


Fig. 2.8 O trabalho efetuado por um gás perfeito numa expansão isotérmica e reversível é dado pela área subtendida pela isoterma $p = nRT/V$. O trabalho feito na expansão irreversível contra a mesma pressão final da expansão é dado pela área retangular, com sombra mais escura. Veja que o trabalho reversível é maior do que o irreversível.



Exploração Calcule o trabalho da expansão isotérmica reversível de 1,0 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, a 298 K, de 1,0 m^3 até 3,0 m^3 com base em que ele obedece à equação de estado de van der Waals.

Exemplo 2.1 Cálculo do trabalho no desprendimento de um gás

Calcule o trabalho efetuado quando 50 g de ferro reagem com ácido clorídrico produzindo hidrogênio gasoso (a) num vaso fechado de volume fixo e (b) num bécher aberto, a 25°C.

Método Precisamos ter a variação de volume e então decidir como ocorre o processo. Se não houver variação de volume, não haverá trabalho de expansão, seja qual for o processo. Se o sistema se expande contra uma pressão externa constante, o trabalho pode ser calculado pela eq. 2.8. Uma característica geral dos processos em que uma fase condensada se transforma numa fase gasosa é a de que o volume da fase inicial pode ser, em geral, desprezado diante do volume da fase gasosa final.

Resposta Em (a), o volume não pode se alterar, portanto não há trabalho de expansão e $w = 0$. Em (b), o gás formado desloca a atmosfera; logo, $w = -p_{\text{ex}} \Delta V$. Podemos desprezar o volume inicial, pois o volume final (depois do desprendimento do gás) é muito grande e $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{\text{ex}}$, onde n é o número de moles de H_2 produzidos na reação. Portanto,

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \approx -p_{\text{ex}} \times \frac{nRT}{p_{\text{ex}}} = -nRT$$

²Veremos mais adiante que há um fluxo de energia equivalente, na forma de calor, das vizinhanças para o sistema, de modo que, no global, a energia interna permanece constante para a expansão isotérmica de um gás perfeito.

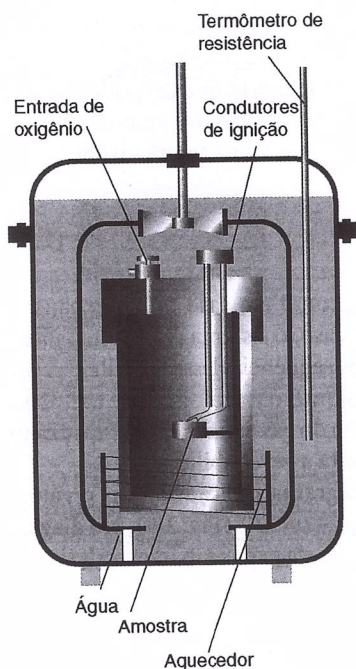


Fig. 2.9 Bomba calorimétrica a volume constante. A 'bomba' é o vaso central, com paredes suficientemente robustas para suportar grandes pressões. O calorímetro (cuja capacidade calorífica tem que ser conhecida) é o conjunto inteiro que aparece no esquema. Para garantir a adiabaticidade da operação, o calorímetro trabalha imerso num banho-maria, cuja temperatura é permanentemente ajustada de modo a ser igual à do calorímetro em cada etapa da combustão.

Comentário 2.4

A carga elétrica é medida em *coulombs*, C. O movimento da carga dá origem a uma corrente elétrica, I , medida em coulombs por segundo, ou *ampères*, A, onde $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$. Se uma corrente constante I flui através de uma diferença de potencial \mathcal{V} (medida em volts, V), a energia total fornecida em um intervalo de tempo t é

$$\text{Energia fornecida} = I\mathcal{V}t$$

Como $1 \text{ A V s} = 1 (\text{C s}^{-1})\text{V s} = 1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$, a energia é obtida em joules com a corrente em ampères, a diferença de potencial em volts e o tempo em segundos. Escrevemos a potência elétrica, P , como

$$P = (\text{energia fornecida})/(\text{intervalo de tempo}) = I\mathcal{V}t/t = I\mathcal{V}$$

Pela equação da reação, $\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, sabemos que se forma 1 mol de H_2 para cada mol de Fe consumido, portanto n pode ser igualado ao número de moles de Fe que reagem. Como a massa molar do Fe é $55,85 \text{ g mol}^{-1}$, vem que

$$w \approx -\frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \\ \approx -2,2 \text{ kJ}$$

O sistema (a mistura reacional) efetua um trabalho de 2,2 kJ ao deslocar a atmosfera. Observe que nesse caso (consideramos o sistema como constituído por um gás perfeito) a pressão externa não afeta o resultado final: quanto mais baixa a pressão, maior o volume ocupado pelo gás, e os dois efeitos cancelam-se mutuamente.

Exercício proposto 2.1 Calcule o trabalho de expansão que é feito durante a eletrólise de 50 g de água, a pressão constante e a 25°C . [-10 kJ]

2.4 Trocas térmicas

Em geral, a variação da energia interna de um sistema é

$$dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw \quad (2.12)$$

onde dw_e é o trabalho extra, além do trabalho de expansão, dw_{exp} . Por exemplo, dw_e pode ser o trabalho elétrico de uma corrente através de um circuito. Um sistema mantido a volume constante não efetua trabalho de expansão, de modo que $dw_{\text{exp}} = 0$. Se o sistema for incapaz de efetuar qualquer outro tipo de trabalho (por exemplo, não é uma célula eletroquímica ligada a um motor elétrico), então $dw_e = 0$ também. Nessas circunstâncias:

$$dU = dq \quad (\text{a volume constante, sem trabalho extra}) \quad (2.123a)$$

Vamos simbolizar essa relação por $dU = dq_v$, onde o subscripto identifica uma variação a volume constante. Para uma transformação finita,

$$\Delta U = q_v \quad (2.13b)$$

Conclui-se então que ao medirmos a energia fornecida a um sistema a volume constante como calor ($q > 0$) ou cedida por um sistema a volume constante como calor ($q < 0$), quando ocorre uma mudança no estado do sistema, estamos, realmente, medindo a variação da energia interna nessa mudança.

(a) Calorimetria

Calorimetria é o estudo do calor transferido durante um processo físico e químico. Um **calorímetro** é um dispositivo para medir a energia transferida como calor. O dispositivo mais comum para medir ΔU é uma **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 2.9). O processo que desejamos estudar — por exemplo, uma reação química — é disparado no interior de um vaso a volume constante, a 'bomba'. Essa bomba opera mergulhada num banho-maria com agitação conveniente, e o conjunto global é o calorímetro. O calorímetro, por sua vez, trabalha mergulhado num banho externo e as temperaturas dos dois banhos são permanentemente acompanhadas e mantidas iguais. Dessa forma, não há perda nem ganho de calor do calorímetro para as vizinhanças (no caso, o banho externo), e assim o calorímetro opera adiabaticamente.

A variação de temperatura, ΔT , observada no calorímetro é proporcional ao calor que a reação libera ou absorve. Portanto, pela medição de ΔT podemos determinar q_v e então descobrir o valor de ΔU . A conversão de ΔT a q_v se consegue pela calibração do calorímetro mediante um processo que libere uma quantidade conhecida e bem determinada de energia e pelo cálculo da constante do calorímetro, C , pela relação

$$q = C\Delta T \quad (2.14a)$$

A constante do calorímetro pode ser medida eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica, I , fornecida por uma fonte de diferença de potencial conhecida, \mathcal{V} , através de um aquecedor durante um período de tempo t :

$$q = I\mathcal{V}t \quad (2.14b)$$