

Aula 4

Primeira Lei da Termodinâmica

Entalpia/Calorimetria

Prof. Ricardo Aparicio - IQ/Unicamp - 1s/2009

QG107 (Biologia) - 1s/2009

Importante: estas notas destinam-se exclusivamente a servir como guia de estudo. Figuras e tabelas de outras fontes foram reproduzidas estritamente com finalidade didática.

Preparado em Linux com $\LaTeX 2_{\epsilon}$.



Variedades de trabalho

TABLE 6.1 Varieties of Work

Type of work	w	Comment	Units*
expansion	$-P_{\text{ex}}\Delta V$	P_{ex} is the external pressure ΔV is the change in volume	Pa m^3
extension	$f\Delta l$	f is the tension Δl is the change in length	N m
weight lifting	$mg\Delta b$	m is the mass g is the acceleration of free fall Δb is the change in height	kg $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ m
electrical	$\phi\Delta q$	ϕ is the electrical potential Δq is the change in charge	V C
surface expansion	$\gamma\Delta A$	γ is the surface tension ΔA is the change in area	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ m^2

* For work in joules (J). Note that $1 \text{ N}\cdot\text{m} = 1 \text{ J}$ and $1 \text{ V}\cdot\text{C} = 1 \text{ J}$.

Trabalho e calor: troca de energia entre o sistema e a vizinhança

Calor (q)

- é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança como resultado de uma diferença de temperatura (desequilíbrio térmico)
- q tem sinal positivo \implies se transferido *para dentro do sistema*
- q tem sinal negativo \implies se transferido *para fora do sistema*

Trabalho (w)

- é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança devido à falta de equilíbrio mecânico (forças não balanceadas)
- w tem sinal positivo \implies se a realização de trabalho *augmentar* a energia do sistema $\implies w$ foi feito *sobre* o sistema
- w tem sinal negativo \implies se a realização de trabalho *diminuir* a energia do sistema $\implies w$ foi feito *pelo* sistema

Trabalho de um gás

Expansão ou compressão de um gás



- em ambos os casos, o *módulo* do trabalho será

$$Mgh = \frac{Mg}{A} Ah = P_{\text{ext}}\Delta V$$

$M \equiv$ massa do pistão

Trabalho de um gás

Expansão ou compressão de um gás

- expansão:
 - gás perde energia \implies **trabalho negativo**
 - ΔV positivo $\implies w = -P_{ext}\Delta V$
- compressão:
 - gás ganha energia \implies **trabalho positivo**
 - ΔV negativo $\implies w = -P_{ext}\Delta V$

Trabalho de um gás a pressão externa constante

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

Trabalho de um gás se a pressão externa varia

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}dV$$

Funções de Estado

- um sistema está num estado definido quando todas as variáveis necessárias para descrevê-lo assumem valores definidos
- **função de estado:** é uma propriedade do sistema que depende apenas de qual estado ele se encontra
- exemplos: volume, energia interna (U), etc.
- propriedade matemática: uma função de estado pode ser integrada da maneira usual:

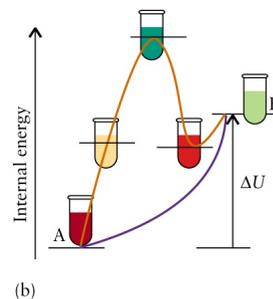
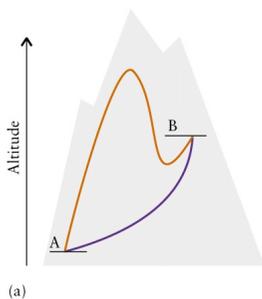
$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

- uma função de estado tem uma **diferencial exata:** dU

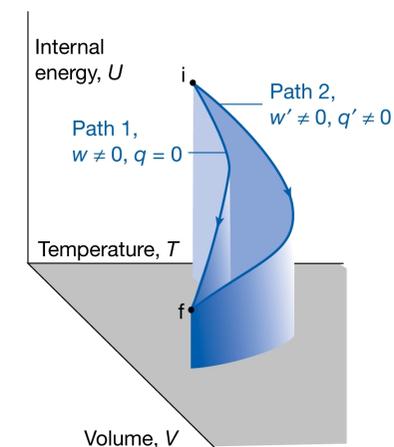
Funções de Estado

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

- **não interessa o caminho percorrido pelo sistema** entre os estados inicial e final, o valor da função de estado **será o mesmo**
- em outras palavras, a história pregressa do sistema não interessa



Funções de Estado



O Trabalho (w) não é uma função de estado

- o valor do trabalho de compressão ou expansão de um gás varia de acordo com a pressão externa utilizada
- o trabalho para levar o sistema de um estado inicial para um estado final depende de *como* isto é feito
⇒ **trabalho depende do caminho**
- trabalho está associado ao *processo* e não ao sistema
- ou seja, w não pode ser uma função de estado
- por isso, w **não tem uma diferencial exata**
- em outras palavras, **está errado escrever**

$$\Delta w = w_2 - w_1$$

- δw ⇒ quantidades infinitesimais de trabalho

O Calor (q) não é uma função de estado

- podemos levar um sistema de um estado (1) a um outro estado (2) realizando diferentes quantidade de trabalho e transferindo diferentes quantidades de calor
- q também **depende do caminho** (assim como o trabalho)
- ou seja, q **não é uma função de estado**
- por isso, q **não tem uma diferencial exata**
- em outras palavras, **está errado escrever**

$$\Delta q = q_2 - q_1$$

- δq ⇒ quantidades infinitesimais de calor

Processos reversíveis e irreversíveis

- caminho:** é a seqüência de estados intermediários pelos quais o sistema passa para ir de um estado inicial para um estado final
- processo:** é o modo pelo qual ocorre a mudança de estado, e estabelece, além do caminho e dos estados inicial e final, as características da fronteira e efeitos na vizinhança
- é de suma importância conhecer o processo pelo qual o sistema vai de uma estado a outro
- processos diferentes
⇒ diferentes gastos em trabalho e energia para alterar o estado do sistema
- há duas categorias de processos: *reversível* e *irreversível*
- processo irreversível:** quando não é reversível
- exemplo:
atrito ⇒ calor transferido de forma irreversível

Processos reversíveis

- o sistema permanece essencialmente em equilíbrio durante todo o caminho, desde o estado inicial até o final
- em cada ponto do caminho, o sistema poderá ser caracterizado por valores bem definidos das variáveis de estado
⇒ faz sentido usar a equação de estado
- o estado do sistema é bem definido em *todos* os pontos do caminho
⇒ podemos fazer o processo inverso sem problemas
- na prática, podemos alcançar uma situação deste tipo realizando o processo de modo *quase-estático*, através de mudanças infinitesimais (idealização - levaria um tempo infinito)
- nem todo processo quase-estático é reversível
⇒ um processo reversível cíclico restaura as condições iniciais não apenas do sistema mas também da vizinhança
Exemplo: se há atrito, não há como restaurar as condições iniciais

Processos reversíveis

Funções de estado e processos reversíveis

- a variação de uma função de estado (ex.: U) independe do processo utilizado
- isto significa que podemos utilizar qualquer processo para calcular esta variação, mesmo que este não seja o processo que ocorreu na realidade!
- em processos reversíveis, as variáveis que caracterizam o sistema são bem determinadas a cada instante
- ou seja, se **imaginamos** que a mudança tenha ocorrido através de um processo reversível, podemos utilizar a equação de estado para fazer os cálculos
- **um processo reversível é muito conveniente para calcularmos variações em funções de estado do sistema**
- utilizaremos processos reversíveis para fazer estes cálculos

A Primeira Lei da Termodinâmica

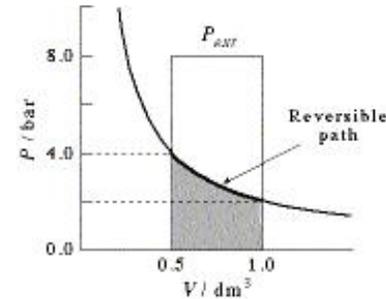
- **energia interna (U):** é a capacidade total que um sistema tem de realizar trabalho
- U aumenta se calor é absorvido ou se trabalho é realizado sobre o sistema
- o sistema troca energia *com a vizinhança*
 - ⇒ a energia total é conservada
 - ⇒ se o sistema ganha energia, a vizinhança perde energia
 - ⇒ se o sistema perde energia, a vizinhança ganha energia
- Primeira Lei da Termodinâmica:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (\text{forma diferencial})$$

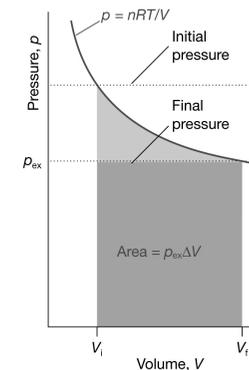
$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta q + \int_1^2 \delta w \Rightarrow \Delta U = q + w \quad (\text{forma integral})$$

Processos reversíveis

- compressão reversível: trabalho mínimo possível



- expansão reversível: trabalho máximo possível



Exemplos

- **processo adiabático:** quando não há transferência de energia na forma de calor
- em qualquer processo adiabático, $\delta q = 0$ ($q = \int_1^2 \delta q = 0$) e, da Primeira Lei, podemos escrever que

$$dU = \delta q + \delta w = 0 + \delta w = \delta w$$

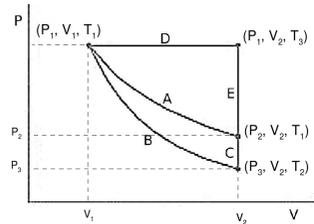
ou

$$\int_1^2 dU = \Delta U = \int_1^2 \delta q + \int_1^2 \delta w = 0 + w = w$$

- a troca de energia decorre exclusivamente da realização de trabalho

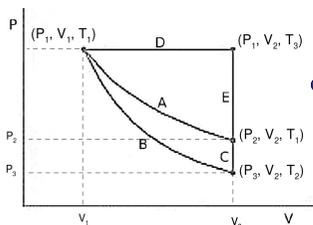
Exemplos

- a figura mostra vários caminhos possíveis ligando diferentes estados de um gás ideal



- caminho A: expansão isotérmica reversível
 - caminho B: expansão reversível adiabática
 - caminho C: aquecimento reversível a volume constante
 - caminho D: expansão reversível a pressão constante
 - caminho E: refrigeração reversível a volume constante
- caminhos A, (B+C), (D+E) ligam os mesmos estados inicial e final
 $\Rightarrow \Delta U$ é a mesma para todos mas não w e q !

Exemplos

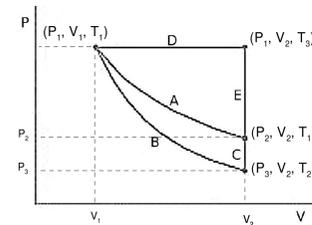


- cálculo da quantidade de trabalho e calor no processo A (expansão isotérmica reversível)

- no caminho isotérmico A, onde a temperatura não variou, também não houve variação da energia interna ($dU = 0$)
- para maior clareza,

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = 0 \text{ porque } U_2 = \frac{3}{2} nRT_1 = U_1$$

Exemplos



- cálculo da quantidade de trabalho e calor no processo A (expansão isotérmica reversível)

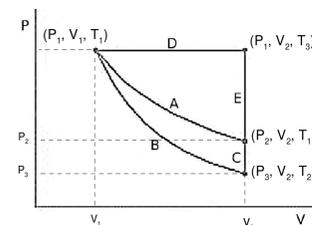
- a Teoria Cinética dos Gases mostra que a energia interna de um gás ideal monoatômico (escreveremos U_m para energia molar) é dada por

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T$$

onde k é a constante de Boltzmann, relacionada com a constante dos gases por $R = N_A k$, onde N_A é o número de Avogadro

- para um gás ideal, U só depende da temperatura, sendo independente de quaisquer outras variáveis

Exemplos



- cálculo da quantidade de trabalho e calor no processo A (expansão isotérmica reversível)

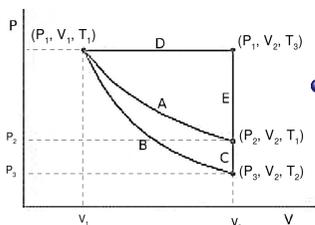
- pela Primeira Lei, temos ($rev \equiv$ reversível)

$$0 = dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} \Rightarrow \delta w_{rev} = -\delta q_{rev}$$

- que podemos escrever também como

$$w_{rev} = \int_1^2 \delta w_{rev} = - \int_1^2 \delta q_{rev} = -q_{rev}$$

Exemplos



- cálculo da quantidade de trabalho e calor no processo A (expansão isotérmica reversível)

- processo reversível

$\Rightarrow P_{ext} = p = nRT/V$ a cada instante:

$$-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

- substituindo esta relação, temos

$$-q_{rev} = w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Transferência de calor a volume constante

- ATENÇÃO: como mencionado antes, podemos sempre imaginar um processo reversível para calcular variações em funções de estado
- para um processo *reversível* onde apenas haja trabalho de expansão ou compressão do sistema (não apenas gases), a Primeira Lei da Termodinâmica fica:

$$\Delta U = q + w = q - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = q - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

- volume constante $\Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \Delta U = q$.
- vamos usar o subíndice V para deixar claro que o calor foi transferido a volume constante:

$$\Delta U = q_V$$

Entalpia (H)

Transferência de calor a pressão constante

- processos que ocorrem a pressão constante (por exemplo, à pressão atmosférica) são particularmente importantes em Química
- há alguma relação simples, análoga a $\Delta U = q_V$ para processos a pressão constante?
- novamente, consideramos um processo *reversível* onde apenas haja trabalho de expansão ou compressão do sistema (não apenas gases)
- se $p = cte$.

$$\Delta U = q + w = q - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = q - \int_{V_1}^{V_2} p dV = q - p \int_{V_1}^{V_2} dV$$

- utilizando o subíndice p para deixar claro que o calor foi transferido a pressão constante, a expressão acima fica assim

$$q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Entalpia (H)

Transferência de calor a pressão constante

- em analogia com $\Delta U = q_V$, gostaríamos que o membro direito da expressão

$$q_p = \Delta U + p\Delta V$$

correspondesse à variação de alguma função de estado do sistema

Entalpia: $H = U + pV$

- a diferencial da entalpia pode ser escrita como

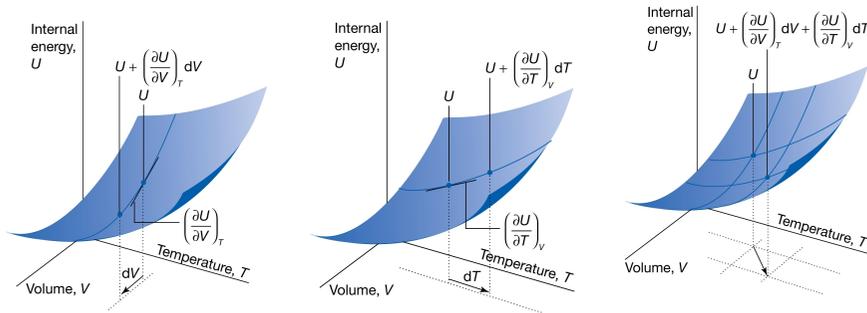
$$dH = dU + p dV + V dp$$

- se a pressão do sistema não varia durante o processo, $dp = 0$, de modo que a entalpia é a função que procuramos:

$$(dH)_p = (dU + p dV)_p \Rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V = q_p$$

Complemento: a diferencial de uma função de 2 variáveis

$$U = U(V, T) \implies dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$



Capacidade calorífica a V e p constantes

Capacidade calorífica

- quando um sistema absorve calor, há uma mudança na temperatura
- o quanto a temperatura muda depende do próprio sistema e também do processo utilizado
- **capacidade calorífica:** quantidade medida experimentalmente que nos dá informação sobre como a temperatura do sistema muda quando ele é aquecido
- se uma quantidade infinitesimal de calor δq é adicionada ao sistema, ocorre uma mudança infinitesimal dT
- matematicamente, a capacidade calorífica é definida pelo limite, quanto $\delta q \rightarrow 0$, da expressão abaixo
($y \equiv$ parâmetro mantido constante. Ex.: volume, pressão)

$$C_y = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_y$$

Capacidade calorífica a V e p constantes

Variação de entalpia $\times C_p$

- vimos que $\Delta H = q_p \implies (\delta q)_p = dH$
- aplicando a definição de capacidade calorífica para um processo a pressão constante, temos

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

- se C_p não variar durante o processo
(o que pode ocorrer num caso mais geral. Ex.: mudança de fase)

$$dH = C_p dT \implies \Delta H = C_p \Delta T \implies C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Capacidade calorífica a V e p constantes

Variação da energia interna $\times C_V$

- vimos que $\Delta U = q_V \implies (\delta q)_V = dU$
- aplicando a definição de capacidade calorífica para um processo a volume constante, temos

$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

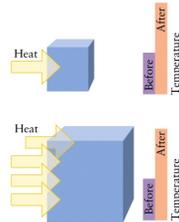
- se C_V não variar durante o processo
(o que pode ocorrer num caso mais geral. Ex.: mudança de fase)

$$dU = C_V dT \implies \Delta U = C_V \Delta T \implies C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Calor específico e capacidade calorífica molar

Calor específico (capacidade calorífica específica)

- pela definição, a capacidade calorífica depende da massa do sistema, sendo uma *quantidade extensiva*



- o calor específico ou “capacidade calorífica específica” não depende da massa ($m \equiv$ massa da amostra)

$$C_{p,s} = \frac{C_p}{m}$$

Calor específico e capacidade calorífica molar

Capacidade calorífica molar

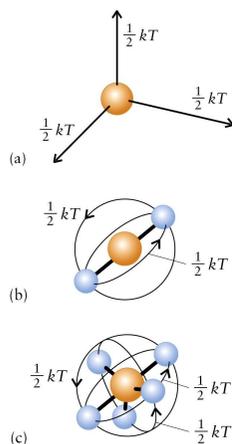
- definimos também a “capacidade calorífica molar” ($n \equiv$ número de mols da amostra)

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

$C_s, C_m \implies$ *quantidades intensivas*

Mecânica Estatística Clássica

Teorema da equipartição da energia:
energia de $\frac{1}{2}kT$ para cada grau de liberdade



- $k \equiv$ constante de Boltzmann
- (a) átomo ou molécula: $1/2kT$ para cada direção de translação
- (b) molécula linear (2 eixos de rotação): mais $1/2kT$ para cada eixo
- (c) molécula não-linear (3 eixos de rotação): mais $1/2kT$ para cada eixo de rotação
- além de translação e rotação, moléculas podem armazenar energia como energia potencial em modos vibracionais

Calor específico e capacidade calorífica molar

moléculas mais complexas

- \implies maior número de modos de armazenar energia
- \implies maior a capacidade calorífica

TABLE 6.2 Specific and Molar Heat Capacities of Common Materials*

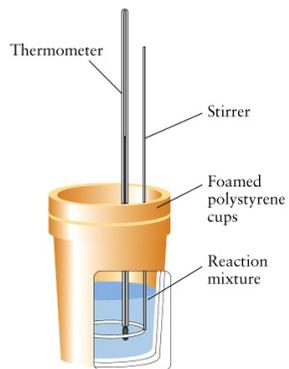
Material	Specific heat capacity, $J \cdot (^{\circ}C)^{-1} \cdot g^{-1}$	Molar heat capacity, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
air	1.01	—
benzene	1.05	136
brass	0.37	—
copper	0.38	33
ethanol	2.42	111
glass (Pyrex)	0.78	—
granite	0.80	—
marble	0.84	—
polyethylene	2.3	—
stainless steel	0.51	—
water: solid	2.03	37
liquid	4.184	75
vapor	2.01	34

* More values are available in Appendices 2A and 2D; values assume constant pressure. Specific heat capacities commonly use degrees Celsius in their units, whereas molar heat capacities commonly use kelvins. All values except that for ice are for 25°C.

Calorimetria

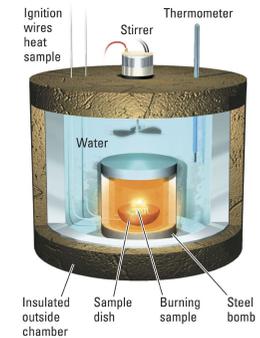
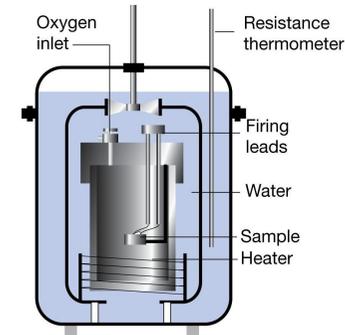
Calorímetro

- dispositivo no qual o calor transferido é monitorado medindo mudanças de temperatura
- exemplo de um calorímetro a pressão constante



Calorimetria

Calorímetro de bomba: volume constante



Volume constante × pressão constante

- calorímetro a volume constante \Rightarrow medimos $\Delta U = q_v$
- calorímetro a pressão constante \Rightarrow medimos $\Delta H = q_p$

Calorimetria

Calorímetro de bomba: volume constante

- a vizinhança passa a ser o calorímetro ($q = -q_{cal}$)
- num calorímetro a volume constante $\Rightarrow \Delta U = q_v = -q_{cal}$
- o calorímetro em si mesmo tem uma capacidade calorífica que chamamos “constante do calorímetro” (C_{cal})
- C_{cal} pode ser calculado por um processo cuja mudança de energia seja conhecida (ex.: através de uma resistência elétrica)

$$q_{cal} = C_{cal}\Delta T$$

- o calor de uma reação química pode então ser medido verificando a mudança na temperatura

$$q_v = -q_{cal} = -C_{cal}\Delta T$$