

## CAPÍTULO II

### 1ª LEI DA TERMODINÂMICA

#### Introdução

A Termodinâmica Química é uma ciência interdisciplinar, que estuda as transformações de energia, e a sua relação com a estrutura da matéria.

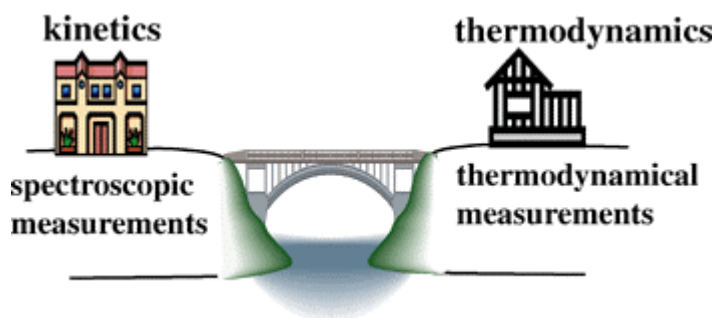


Figura 2.1. Relação entre as propriedades termodinâmicas (domínio macroscópico) e a estrutura da matéria (domínio microscópico)

Como exemplos de transformações temos a transformação de energia eléctrica em calorífica (placas de aquecimento), mecânica em calorífica (atrito numa máquina), solar em química (fotossíntese), etc.

Para iniciarmos o estudo da termodinâmica convém rever alguns conceitos básicos, fundamentais para a sua compreensão.

**Sistema Termodinâmico** - porção do Universo que está a ser estudado num dado problema. O Exterior ao sistema é o resto do universo. O que divide o sistema do exterior é a Fronteira do sistema.

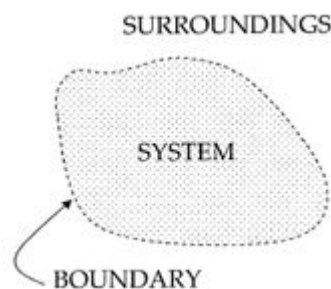


Figura 2.2. Relações entre o Sistema e a sua vizinhança

**Sistema Isolado** - não há troca de matéria nem de energia com o exterior. O Universo é um sistema isolado por excelência.

**Sistema Fechado** - pode haver troca de energia com o exterior, sem haver troca de massa. A fronteira é permeável à energia mas impermeável à matéria.

**Sistema Aberto** - quando pode haver trocas de energia e de matéria com o exterior.

Para definirmos completamente um sistema temos de considerar os seguintes aspectos:

- Componentes do sistema.
- Estado de agregação (gás, líquido ou sólido)
- Propriedades ( $p, V, T, n_i$ )

Quando um sistema sofre uma transformação passa de um estado inicial para um estado final. As propriedades do sistema que são determinadas univocamente pelo estado do sistema designam-se propriedades de estado ou funções de estado.

A relação analítica entre as propriedades do sistema que são funções de estado designa-se por equação de estado.

As propriedades de um sistema termodinâmico que dependem da quantidade de matéria chamam-se propriedades extensivas, e são aditivas. As que não dependem da quantidade de matéria designam-se propriedades intensivas.

Consideremos como exemplo o sistema seguinte, constituído por um cilindro de aço, fechado, e contendo gás metano.

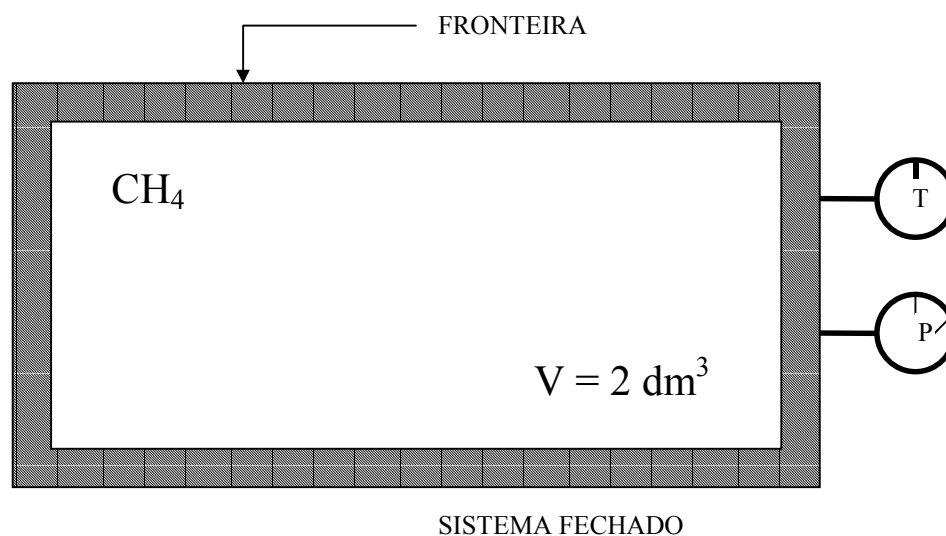


Figura 2.3. Sistema termodinâmico, constituído por um gás fechado num cilindro de aço

Se aquecermos o cilindro, ocorre uma transformação no sistema, que podemos esquematizar da seguinte forma:

$$(T = 298 \text{ K}, p = 0.2626 \text{ MPa}, V = 2 \text{ dm}^3) \text{ -----} > (T = ?, p = ?, V = 2 \text{ dm}^3)$$

Se considerarmos que se trata de um gás perfeito, a equação de estado que relaciona todas as propriedades é, como já vimos,  $pV = nRT$ . Destas propriedades pressão e temperatura são propriedades intensivas, e o volume e número de moles são propriedades extensivas.

Consideremos agora o sistema com uma dada energia inicial  $U_1$ , que sofre uma transformação até um estado final de energia  $U_2$ . A variação de energia do sistema é dada por:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

A energia pode ser transferida de ou para o sistema sobre a forma de calor ou trabalho, através da fronteira do sistema.

$U$  é a Energia Interna do sistema. Esta energia é ‘armazenada’ sob a forma de energia cinética das partículas, ou sob a forma de energia potencial (interacções, ligações químicas).

A energia interna é uma função de estado, pois só depende do estado do sistema, e não da forma como ele foi alcançado.

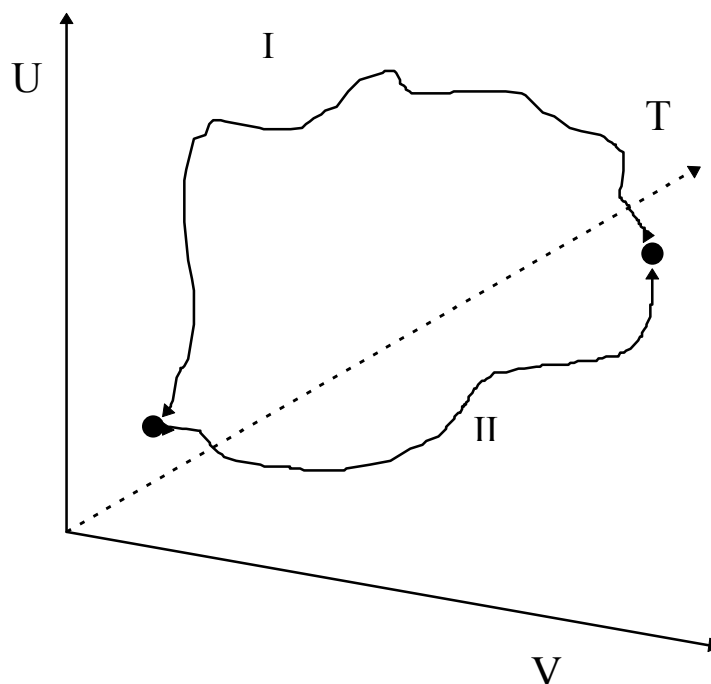


Figura 2.4. Variação da energia interna,  $\Delta U$ , igual em ambas as transformações, pois trata-se de uma função de estado

### A primeira lei da termodinâmica

Como referimos atrás, a termodinâmica estuda fenómenos de conversão entre várias formas de energia. O termo ‘energia’ é muito utilizado nas mais variadas situações, mas é contudo de difícil definição, sendo mais perceptível pelos seus efeitos. Podemos ainda assim definir energia como a capacidade de realizar trabalho.

Existem diferentes formas de energia, como a energia radiante proveniente do sol, e que é a principal fonte de energia da Terra, sendo transformada em energia química, na fotossíntese. Esta é armazenada nos átomos e moléculas sob a forma de energia cinética e energia potencial das ligações químicas.

Os cientistas concluíram que, embora as diferentes formas de energia se possam transformar umas nas outras, a energia total permanece constante. É o chamado princípio da conservação da energia, e constitui a 1ª Lei da Termodinâmica:

1ª Lei da Termodinâmica - A energia interna de um sistema isolado é constante. Se o sistema for fechado pode ser alterada por transferência de calor ou trabalho.

$$dU = dq + dw$$

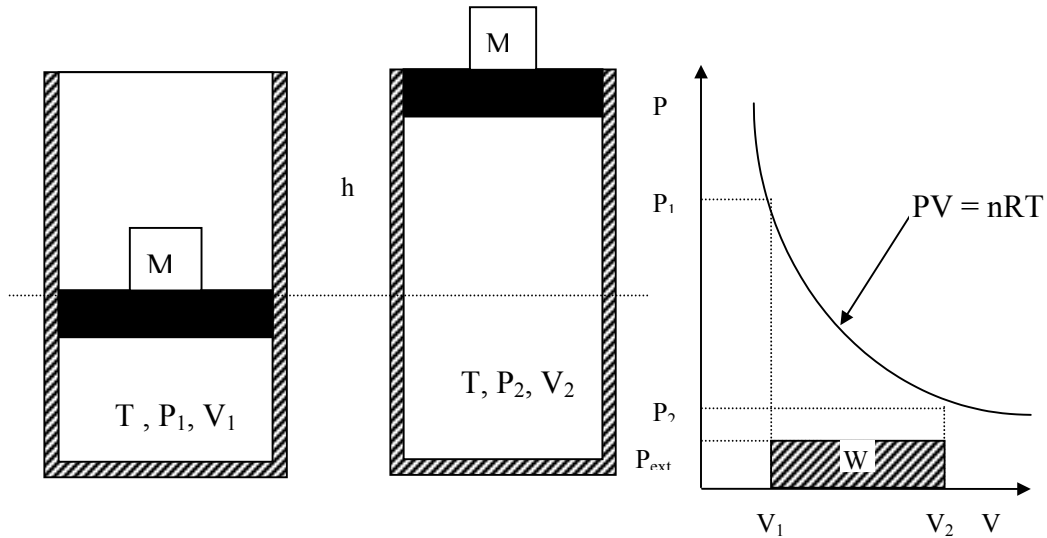
Por outras palavras, podemos afirmar que a energia total do Universo é uma constante.

Utilizaremos ao longo do curso a recomendação de sinais da IUPAC e que é a seguinte: Se  $dq > 0$  o calor é fornecido ao sistema, e se  $dq < 0$ , então o calor é libertado pelo sistema. Se  $dw > 0$ , o trabalho é realizado sobre o sistema e se  $dw < 0$  o trabalho é realizado pelo sistema, sobre o exterior.

Vamos de seguida analisar em pormenor os conceitos de trabalho e calor, no contexto da termodinâmica química.

## **Trabalho**

Vamos considerar o trabalho realizado pela expansão isotérmica de um gás perfeito. Para isso consideremos a figura seguinte:


 Figura 2.5. Expansão de um gás, elevando uma massa  $M$ .

Um gás contido num pistão, a uma dada temperatura  $T$ , pressão  $P_1$ , e ocupando um volume  $V_1$ , vai expandir-se empurrando uma massa  $M$ . Ao fazer isto realiza trabalho, que é dado por:

$$w = \text{força} \times \text{deslocamento} = Mg(-h) = -Mgh$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade e  $h$  o deslocamento total observado. Por sua vez, a pressão exterior é dada por  $P_{ext} = Mg/A$ , logo  $Mg = P_{ext} \times A$ , onde  $A$  é a área do cilindro. Substituindo na equação anterior obtemos:

$$w = -P_{ext} \times A \times h = -P_{ext} \times \Delta V = -P_{ext} (V_2 - V_1) < 0$$

ou seja, o sistema realizou trabalho sobre o exterior.

Se tivermos por exemplo a expansão em duas etapas, vem:

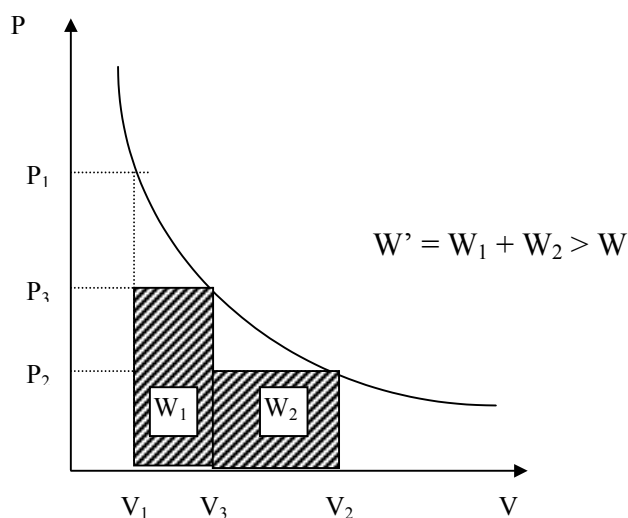


Figura 2.6. Trabalho realizado numa expansão em duas etapas.

Se em cada ponto tivermos  $P_{ext} = P$ , temos infinitas expansões, e então o trabalho realizado será máximo. Este processo designa-se por reversível.

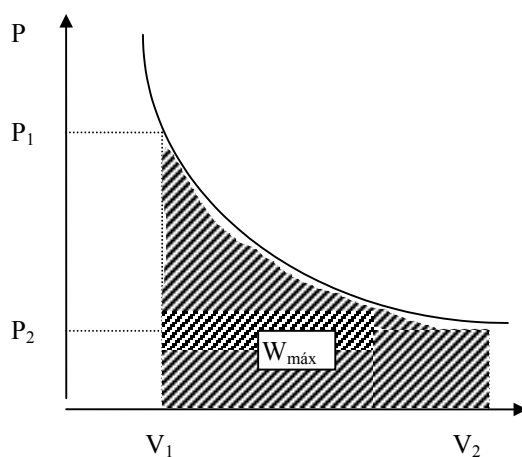


Figura 2.7. Expansão em infinitas etapas, realizando trabalho máximo.

O trabalho máximo é então dado por:

$$W_{\text{máx}} = -\int_i^f P dV$$

Se o gás for perfeito, e sendo a expansão isotérmica, temos:

$$W_{\text{máx}} = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{máx}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como seria de esperar, se  $V_f > V_i$ ,  $W < 0$ , e se  $V_i > V_f$ , então  $w > 0$ .

Resumindo, se  $P_{ext} = 0$ ,  $W = 0$ , se  $P_{ext} = constante$ ,  $W = -P_{ext} \times \Delta V$ , e se a expansão for reversível, então  $W = -nRT \ln V_f/V_i$ .

Convém agora concretizar melhor a diferença entre processos reversíveis e processos irreversíveis. Consideremos a seguinte transformação:

$$(T, P_1, V_1) \text{ ----expansão----} > (T, P_2, V_2) \text{ ----- compressão ----} > (T, P_1, V_1)$$

Processo I: expansão com  $P_{ext} = P_2$  e compressão com  $P_{ext} = P_1$ :

$$\begin{aligned} \text{O trabalho total realizado é: } W_{ciclo} &= W_{exp} + W_{comp} \\ &= -P_2(V_2 - V_1) + P_1(V_2 - V_1) \\ &= (P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

O trabalho total é maior que zero, isto é:  $W_{ciclo} > 0$ . O sistema volta ao estado inicial, mas temos de fornecer trabalho ao sistema. (por exemplo máquinas, motores, etc.)

Processo II: expansões infinitas e compressões infinitas, com  $P_{ext} = P$ . O trabalho total de ciclo é agora:

$$\begin{aligned} W_{ciclo} &= -nRT \ln V_2/V_1 - nRT \ln V_1/V_2 \\ W_{ciclo} &= 0. \end{aligned}$$

O processo II é reversível e é um processo ideal. As transformações naturais são irreversíveis, isto é, degradam continuamente trabalho!

## Calor

Outra das forma de alterar a energia interna de um sistema é fornecendo ou retirando calor ao sistema. Em termos moleculares, o processo de transferência de calor advém da diferença de agitação térmica entre o sistema e a sua vizinhança.

Quando se adiciona calor a um sistema a sua temperatura aumenta. A relação entre uma variação infinitesimal de calor e de temperatura é:

$$dq = C \times dT$$



A constante  $C$  designa-se capacidade calorífica, a as unidades desta grandeza são  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Quando o valor de  $C$  é elevado, a transferência de uma elevada quantidade de calor provoca uma pequena subida de temperatura (diz-se que o sistema tem uma elevada capacidade calorífica). Isto é muito importante, por exemplo, nos seres vivos, que são constituídos por uma grande percentagem de água, líquido com elevada capacidade calorífica.

Quando  $C$  é baixo, uma pequena quantidade de calor pode ocasionar uma grande subida de temperatura.

Para processos que ocorrem a volume constante, a capacidade calorífica designa-se por  $C_V$ , ou seja:

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

Para processos que decorrem a pressão constante, mais habituais, a capacidade calorífica designa-se por  $C_p$ , isto é:

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

Para um gás perfeito, e a volume constante, não há qualquer trabalho de expansão feito pelo sistema e então obtemos:

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

E quanto a  $C_p$ ? Vamos introduzir uma nova função de estado, a entalpia, que é dada por:

$$H = U + pV$$

Diferenciando esta expressão obtemos:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Se não existirem outras formas de trabalho, para além do trabalho de expansão ou compressão, temos:

$$dU = dq - pdV$$

Substituindo na expressão anterior obtém-se:

$$dH = dq + Vdp$$

A pressão constante, temos finalmente:

$$dH = dq$$

Podemos então afirmar que a variação de entalpia é igual ao calor envolvido numa transformação a pressão constante. De realçar que a maioria dos processos que ocorrem em laboratório e na indústria são efectuados a pressão constante, daí a grande utilidade desta função.

Para sólidos e líquidos,  $\Delta U \approx \Delta H$ , pois estes apresentam elevada compressibilidade.

Para gases perfeitos temos:

$$H = U + pV = U + nRT$$

Numa dada reacção química, a relação entre ambas as variações é:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

onde  $\Delta n$  é a variação do número de moles gasosas entre reagentes e produtos.

Para gases perfeitos, a relação entre  $C_p$  e  $C_V$  é imediata. Para as capacidade calorífica molares obtém-se:

$$C_p - C_V = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

e então,

$$C_p - C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + R - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_V = R$$

## A experiência de Joule

Vamos agora examinar as consequências de  $U$  ser uma função de estado, e logo  $dU$  ser uma diferencial exacta.

Podemos considerar que  $U$  é uma função de  $V$  e  $T$ . Então, para uma variação infinitesimal de  $T$ ,  $dT$ , e de  $V$ ,  $dV$ , a variação de  $U$  vem:

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

$$dU = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Para um gás perfeito,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Isto pode ser explicado pelo facto de num gás perfeito não existirem interacções entre as partículas. Por outras palavras, podemos afirmar que, para um gás perfeito,  $U$  é apenas função de  $T$ . Isto foi demonstrado pela célebre experiência de Joule.

Consideremos o seguinte dispositivo experimental:

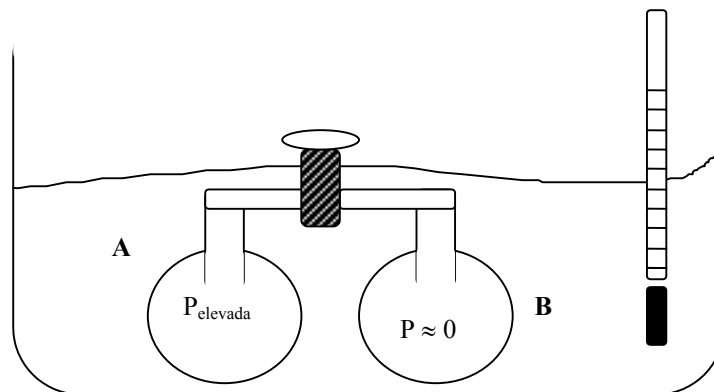


Figura 2.8. Dispositivo experimental da experiência de Joule

Ao deixar expandir o gás do balão A para o balão B, Joule não observou qualquer variação de temperatura. Como  $dq = 0$  e  $dW = 0$ , então necessariamente  $dU = 0$ . É evidente que para gases reais isto não é verdade, mas com o equipamento disponível

na altura Joule não tinha hipóteses de medir variações de temperatura tão pequenas, pelo que acabou por descobrir uma lei limite, que é válida apenas para gases perfeitos.

É possível igualmente demonstrar que, para gases perfeitos,  $H$  é apenas função de  $T$ , tal como a energia interna.

Genericamente, a derivada parcial de  $U$  em ordem a  $V$ , a  $T$  constante, designa-se por  $\pi_T$ , isto é:

$$\pi_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Podemos então escrever:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

### Neve artificial – Um exemplo de aplicação

*Nos países frios norte, o ski é um desporto importante. No entanto o que acontece quando ocorrem largos períodos de tempo sem nevar? Existem máquinas que permitem o fabrico de grandes quantidades de neve artificial, e que permitem manter as pistas de ski em condições óptimas para a prática desta modalidade. Estes dispositivos funcionam com base na 1ª lei da termodinâmica:*

$$dU = dq + dw$$

*Uma máquina deste tipo, contem uma mistura comprimida de ar e vapor de água a  $\approx 20$  atm. Num dado momento, a mistura é libertada para a atmosfera. Dada a grande diferença de pressões, a expansão é tão rápida que podemos considerar, com boa aproximação, que não há transferência de calor entre o sistema e o exterior, ou seja,  $dq = 0$ . Assim, como o sistema realiza trabalho,  $dw < 0$ , logo  $dU < 0$ ! A energia interna diminui, e com ela a temperatura do sistema, pois  $\Delta U \propto \Delta T$ .*

*Há pois um arrefecimento pronunciado do vapor de água, que congela, formando-se neve artificial.*

### Relações entre derivadas parciais

Vamos agora introduzir algumas relações matemáticas importantes, muito utilizadas na manipulação de relações termodinâmicas.

Consideremos uma função  $f$  de duas variáveis independentes,  $x$  e  $y$ :  $f = f(x,y)$ . A diferencial  $df$  (diferencial exacta) vem então:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Consideremos agora uma variável  $z$ , de que dependem  $x$  e  $y$ . É possível escrever as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Combinando as duas relações anteriores, obtemos a relação de Euler:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Se  $df = gdx + hdy$ , for uma diferencial exacta, então:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Se  $df$  é exacta, então o integral entre dois limites é independente do caminho. Este é um aspecto muito importante em termodinâmica!

### Varição da energia interna com T, a pressão constante

Pela primeira relação matemática acima, temos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Vamos agora introduzir um novo coeficiente, designado por coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_p$ , que é uma propriedade bastante importante dos materiais, e que representa a variação de volume com a temperatura a pressão constante:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Substituindo na equação acima obtemos finalmente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \alpha V \pi_T$$

Esta equação é válida para um sistema fechado a  $p$  constante, e com composição fixa.

Já vimos a variação de  $U$  com  $T$  a  $V$  constante, e de  $U$  com  $T$  a  $p$  constante, e também de  $H$  com  $T$  a  $p$  constante ( $= C_p$ ). Vamos agora analisar a variação de  $H$  com  $T$  a  $V$  constante.

### Varição da entalpia com a temperatura, a V constante

Podemos considerar  $H$  como uma função de duas variáveis independentes,  $p$  e  $T$ . Escrevemos então:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT$$

Para um gás perfeito  $dH = C_p dT$ . Dividindo a equação anterior por  $dT$  e impondo  $V$  constante, obtemos:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p$$

Pela relação de Euler, temos:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{-\alpha V}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

Vamos agora introduzir um novo parâmetro, o coeficiente de compressibilidade isotérmica,  $k_T$ , que representa a variação de volume com a pressão, a  $T$  constante, e que é dado por:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

A variação de  $H$  com  $T$  a  $V$  constante é agora dada por:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \frac{\alpha}{k_T} + C_p$$

Pela relação de Euler:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_p} = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H C_p$$

O coeficiente que surge na equação e que representa a variação de  $T$  com  $P$  a  $H$  constante, é designado por coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu_{JT}$ :

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Obtém-se então finalmente,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( 1 - \frac{\alpha_p \mu_{JT}}{k_T} \right) C_p$$

Para gases perfeitos,  $\mu_{JT} = 0$ , pelo que  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p$ .

O coeficiente de Joule-Thomson pode ser positivo, ou negativo, para um mesmo gás, dependendo da gama de temperaturas. Em condições isentalpicas, se  $\mu_{JT} > 0$  o gás ao expandir-se arrefece. Este efeito é aproveitado por exemplo nos frigoríficos. Se  $\mu_{JT} < 0$ , então o gás aquece ao expandir-se.

### Expansão de um gás perfeito

Já vimos atrás como se calcula o trabalho realizados na expansão isotérmica de um gás. Vamos agora analisar a expansão adiabática de um gás.

Numa expansão adiabática,  $q = 0$ , isto é, não há troca de calor entre o sistema e o exterior. Assim,  $dU = dw$ . Como  $(dU/dT)_V = C_V$ , então podemos escrever, considerando  $C_V$  constante:

$$w = C_V \Delta T$$

Esta expressão é válida para uma expansão (ou compressão) reversível ou irreversível de um gás perfeito (relembrar que  $U$  é uma função de estado!).

Consideremos agora uma expansão adiabática irreversível. Se  $p_{ext} = 0$ , então  $w = 0$  e  $\Delta T = 0$ . A expansão é simultaneamente adiabática e isotérmica. Se a  $p_{ext} \neq 0$ , temos:

$$w = -p_{ext} \Delta V = C_V \Delta T$$



$$\Delta T = \frac{-p_{ext} \Delta V}{C_V}$$

Numa expansão adiabática reversível, pelo contrário,  $dw = -pdV$ , logo obtemos:

$$C_V dT = -pdV$$

Como um gás perfeito obedece à equação  $pV = nRT$ , temos:

$$\frac{C_V dT}{T} = \frac{-nR dV}{V}$$

Considerando  $C_V$  constante, e integrando de ambos os lados da equação entre os estados inicial e final, obtemos:

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Considerando  $c = C_V/nR$ , obtemos:

$$\ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \left( \frac{V_i}{V_f} \right)$$

Isto implica que:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c$$

Podemos finalmente calcular a temperatura final quando um gás perfeito se expande ou comprime adiabaticamente e reversivelmente de um volume inicial,  $V_i$  e temperatura inicial  $T_i$ , até um volume final  $V_f$ :

$$T_f = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{1}{c}} T_i$$

Podemos igualmente obter expressões equivalentes em termos da pressão. A partir da equação dos gases perfeitos:

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Combinando com a equação anterior, obtemos:

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

onde  $\gamma = C_p/C_V$ .

Repare-se que, enquanto numa isotérmica  $p \propto 1/V$ , numa adiabática  $p \propto 1/V^\gamma$ .

Graficamente, podemos verificar como numa adiabática a pressão diminui com o volume mais rapidamente, e como o trabalho realizado é menor. Da mesma forma verifica-se uma queda de temperatura pois não há fluxo de calor para o sistema.

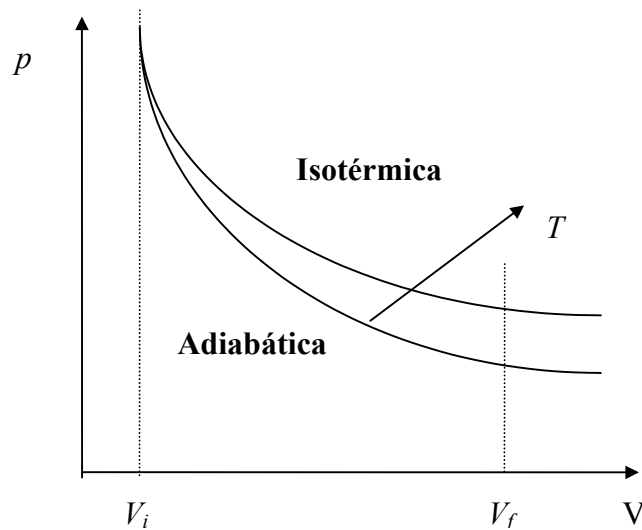


Figura 2.9. Expansão isotérmica reversível e expansão adiabática reversível de um gás perfeito.