

FRENTE: QUÍMICA II

PROFESSOR(A): ANTONINO

ASSUNTO: TERMODINÂMICA – 1ª LEI

## EAD – ITA/IME

### AULAS 01 A 04



## Resumo Teórico

### Sistemas e vizinhanças

Chama-se **sistema** o objeto de estudo que se submete à observação. Um gás em expansão constitui o sistema em estudo; em uma mistura de duas soluções aquosas de um ácido com uma base, o sistema consiste nas partículas (íons), que, ao serem misturadas, entram em reação. A água, que dá volume à solução, não faz mais parte do sistema.

Chama-se **vizinhança** ou **ambiente** à região do estudo em que se realizam as medidas necessárias para classificar o sistema. No exemplo anterior, a água, que dá volume à solução, é a vizinhança. Se um processo libera calor (exotérmico), a vizinhança aquece; se absorve calor (endotérmico), a vizinhança sofre um resfriamento.

Os sistemas podem ser classificados em:

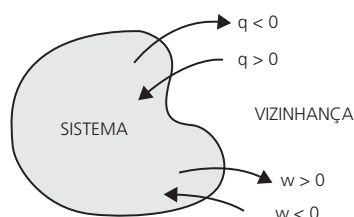
- **Abertos:** quando trocam energia e matéria com a vizinhança. Uma garrafa de refrigerante aberta é um exemplo de sistema aberto.
- **Fechados:** trocam energia, mas não matéria, com a vizinhança. Uma garrafa de refrigerante fechada constitui um sistema fechado.
- **Isolados:** não trocam energia nem matéria com a vizinhança. Um exemplo de sistemas isolados é o de uma garrafa térmica fechada.

### Trabalho, calor e energia

Segundo Peter Atkins e Loretta Jones, **trabalho** pode ser definido como o movimento contra uma força. Essa definição se faz muito útil em nosso estudo inicial envolvendo gases, pois se a expansão gasosa não sofrer pressão de oposição, o trabalho realizado será nulo.

**Calor** é a energia transferida mediante uma variação de temperatura. Calor, como forma de energia, não é gerado. A energia é convertida de uma forma em outra. Numa reação química exotérmica há a transformação de energia potencial armazenada em ligações químicas em energia calorífica, que é liberada para as vizinhanças. É uma propriedade de fronteira e, portanto, sua transferência ocorre entre o que se define como sistema e sua vizinhança.

A convenção de sinais para as transferências de calor e de trabalho aceitas em textos de física, mas não em textos de físico-química de autores americanos, é:



### 1ª Lei da Termodinâmica

Em forma infinitesimal, é escrita como:  $dU = dq - d\mathcal{C}$ . Em variações finitas, tem-se:

$$\Delta U = q - w$$

onde  $\Delta U$  (ou  $\Delta E$ ) é a variação da energia interna, **q** é o calor trocado entre sistema e vizinhança e **w** é o trabalho realizado pelo (ou sobre) o sistema. Na expressão infinitesimal, os termos  $dq$  e  $dw$  se referem a quantidades de calor transferido e trabalho realizado (ou sofrido) infinitamente pequenas, mas, como não são funções de estado, não se usa o termo  $\Delta q$  ou  $\Delta w$  para eventuais variações.

Como  $U$  é função de  $V$  e  $T$ , pode-se escrever:

$$\Delta U = U(V, T)$$

Após desenvolvimento diferencial, pode-se escrever:

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta U = n \cdot C_{V,m} \cdot \Delta T$$

onde  $C_V$  é a capacidade calorífica molar.

#### Observações:

1. Na equação  $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ , a capacidade calorífica (a volume constante) para um gás ideal é proposta por:

- gás ideal monoatômico:  $C_{V,m} = \frac{3}{2} \cdot R$

- gás ideal diatômico:  $C_{V,m} = \frac{5}{2} \cdot R$

2. Função de estado é aquela que depende apenas do estado atual do sistema e não da forma como esse estado foi alcançado. Assim, a variação de uma função de estado só depende dos estados final e inicial. **Ex.:**  $U, H, S, G, T, V$ . Note que **q** e **w** não são funções de estado.

3. Propriedade extensiva é aquela que depende da quantidade de matéria envolvida em determinado processo.

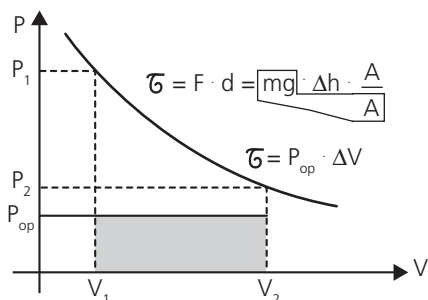
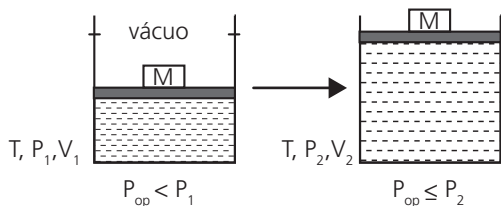
Propriedade intensiva é aquela que apresenta o mesmo valor, independente da quantidade de matéria envolvida.

**Ex.:** densidade  $\rightarrow$  intensiva; massa, volume  $\rightarrow$  extensivas; calor liberado numa combustão  $\rightarrow$  extensiva.

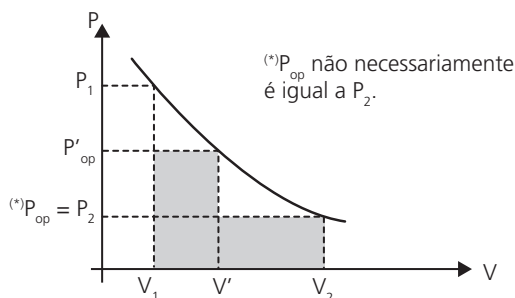
Vejamos agora como calor e trabalho podem ser calculados para alguns casos específicos envolvendo transformações gasosas:

## Trabalho

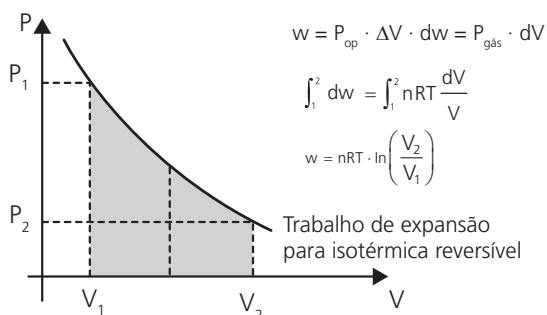
Vejam os casos de uma expansão isotérmica em apenas 1 estágio:



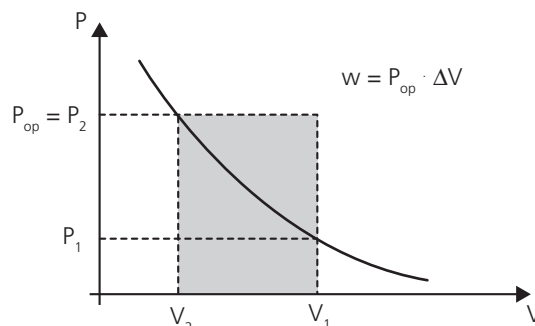
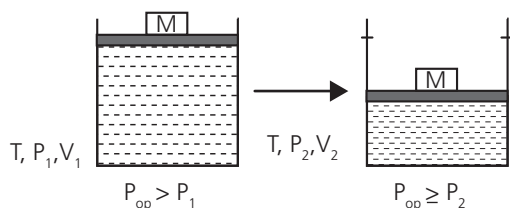
Para 2 estágios (com  $P_{op} = P_2$ ), teremos:



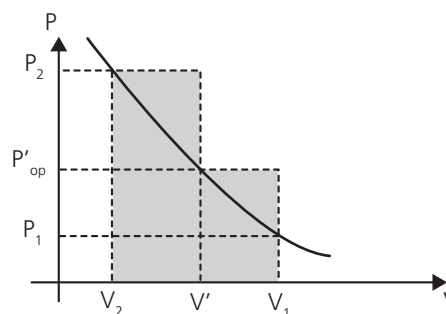
Múltiplos (infinitos) estágios (processo reversível):



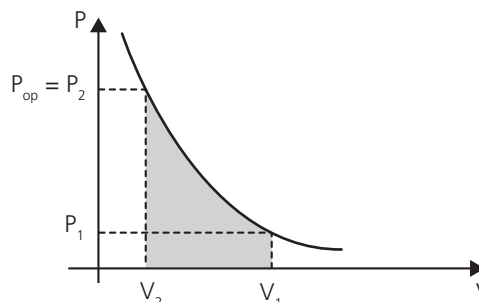
Vejam agora o caso de uma compressão isotérmica em apenas 1 estágio (com  $P_{op} = P_2$ ):



Em 2 estágios (com  $P_{op} = P_2$ ):



Em múltiplos estágios (processo reversível):



### Observação:

Processo reversível é um processo **teórico** que ocorre em infinitos estados de equilíbrio, no qual cada variação tende a zero (variação infinitesimal).

## Calor

### Calor trocado a volume constante (U)

Se um processo ocorre em condição de volume constante, o trabalho realizado é nulo e, portanto, pode-se escrever que:

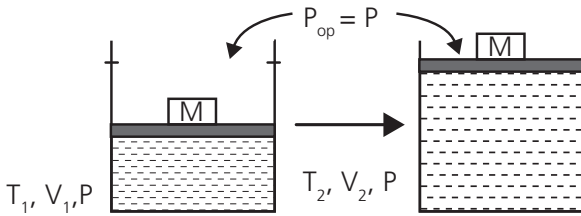
$$\Delta U = q_v \text{ ou simplesmente:}$$

$$\Delta U = q_v$$

Assim, a variação de energia interna de um sistema consiste no calor trocado em condição de volume constante.

**Calor trocado à pressão constante – Entalpia (H)**

Seja o processo de expansão que ocorre até que  $P_2 = P_{op} = P$  (processo em pressão constante):



Pela 1ª lei:  $\Delta u = q - w$

$$\Rightarrow \Delta U = q - P_{op} \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta U = q - P \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = q - P(V_2 - V_1) \therefore q = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

Nesse momento, se introduz a:

$\Rightarrow$  função termodinâmica H, do tipo  $H = U + PV$ . Daí:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

**Observação:**

Define-se  $\Delta H$  como o calor trocado em condição de pressão constante. Para processos que envolvem rompimento de ligações (inter ou intramolecular), usamos também **T** constante.

Sendo  $C_p$  independente de T, temos:

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta H = n \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T$$

**Observação:**

Relação entre  $C_p$  e  $C_v$

Como  $H = U + PV$ , em condição de pressão constante, podemos escrever:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Para um mol de gás ideal (1 mol):  $\Delta H = \Delta U + R \cdot \Delta T$ .

Dividindo por  $\Delta T$ , temos:

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + R \quad \Rightarrow \quad C_{p,m} = C_{v,m} + R \Rightarrow \boxed{C_{p,m} - C_{v,m} = R}$$

**Transformações que não trocam calor com a vizinhança (q = 0): processos adiabáticos**

Como  $\Delta U = q - w$  e com  $q = 0$ , tem-se  $\Delta U = -w$ . Assim, duas condições são possíveis:

- Utilizando variações infinitesimais, temos:  $C_v dT = -P_{op} dV$ .

Se  $C_v$  é independente da temperatura e a transformação for adiabática e reversível ( $P_{op} = P$ ):

$$C_v dT = -P \cdot dV \quad C_v dT = \frac{-RT}{V} \cdot dV \quad C_v \int_1^2 dT = -R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Veja que:  $\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$

$$\text{Daí: } \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow \boxed{\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \quad (1)$$

Use:  $T = \frac{PV}{R}$  em (1). Logo:  $\left(\frac{\frac{P_2 V_2}{R}}{\frac{P_1 V_1}{R}}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \quad \text{ou ainda } PV^\gamma = \text{constante.}$$

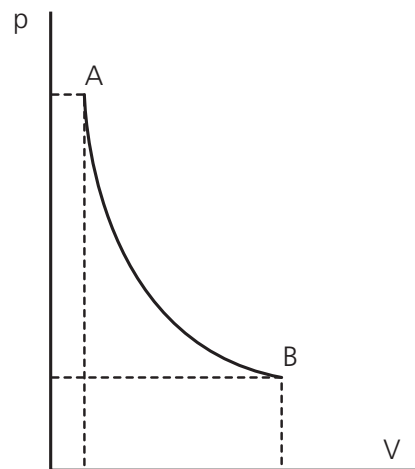
- Se o processo é irreversível, temos:

$$\Delta U = -w \Rightarrow C_v \cdot \Delta T = -P_{op} \cdot \Delta V \Rightarrow$$

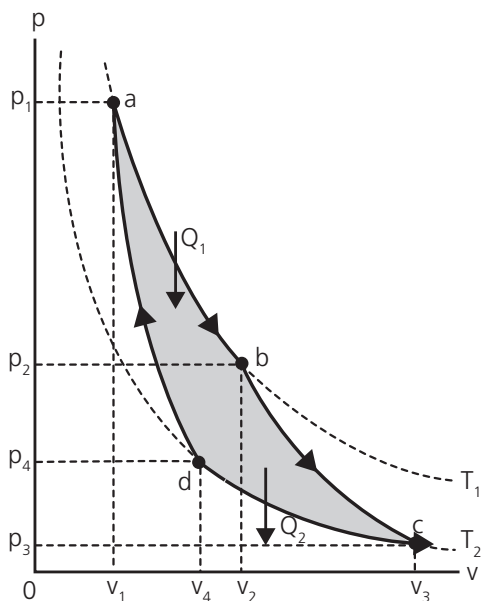
$$C_v (T_2 - T_1) = -P_{op} (V_2 - V_1)$$

Substituindo-se  $C_v$  pela expressão do gás ideal e  $V = \frac{nRT}{P}$ , pode-se encontrar  $T_2$  e depois  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  e **w**.

O gráfico de um processo adiabático é dado a seguir:

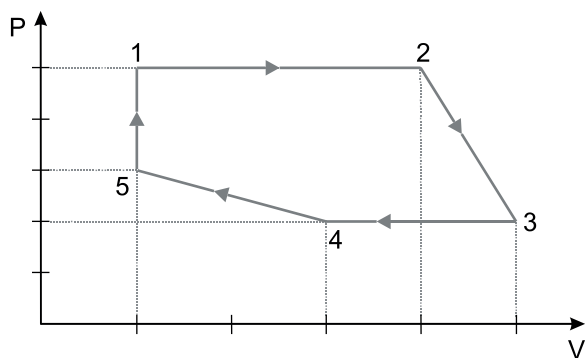


Veja que o gráfico é muito semelhante ao de uma isotérmica. A diferença pode ser vista no processo cíclico de Carnot:



## Exercícios

01. (Famerp) Certa massa de gás ideal sofre a transformação cíclica 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 1 representada no diagrama de pressão (P) e volume (V).



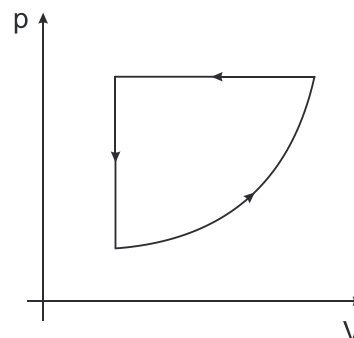
O trecho em que a força exercida pelo gás realiza o maior trabalho é

- A) 2 – 3  
 B) 4 – 5  
 C) 3 – 4  
 D) 1 – 2  
 E) 5 – 1
02. (Efomm) Um gás monoatômico e ideal sofre uma expansão isotérmica, seguida de uma compressão adiabática. A variação total da energia interna do gás poderia ser nula se, dentre as opções abaixo, a transformação seguinte fosse uma
- A) compressão isocórica.  
 B) expansão isocórica.  
 C) expansão isobárica.  
 D) compressão isobárica.  
 E) compressão isotérmica.

03. (Udesc) Um gás ideal monoatômico, com  $n$  mols e, inicialmente, na temperatura absoluta  $T$ , sofre uma expansão adiabática até que sua temperatura fique a um terço de sua temperatura inicial.

Logo, o gás

- A) absorveu uma quantidade de calor igual a  $nRT$ .  
 B) se expandiu isobaricamente.  
 C) realizou trabalho, liberando uma quantidade de calor igual a  $nRT$ .  
 D) se expandiu, aumentando sua energia interna de  $nRT$ .  
 E) realizou trabalho e sua energia interna diminuiu de  $nRT$ .
04. (UPE-SSA 2) Um estudo do ciclo termodinâmico sobre um gás que está sendo testado para uso em um motor a combustão no espaço é mostrado no diagrama a seguir.



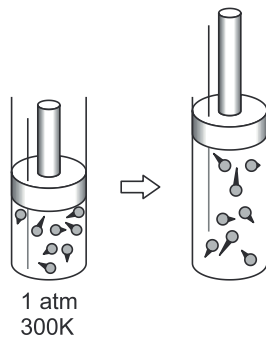
Se  $\Delta E_{int}$  representa a variação de energia interna do gás, e  $Q$  é o calor associado ao ciclo, analise as alternativas e assinale a correta.

- A)  $\Delta E_{int} = 0, Q > 0$   
 B)  $\Delta E_{int} = 0, Q < 0$   
 C)  $\Delta E_{int} > 0, Q < 0$   
 D)  $\Delta E_{int} < 0, Q > 0$   
 E)  $\Delta E_{int} = 0, Q = 0$
05. (EsPCEx – Aman) Durante um experimento, um gás monoatômico ideal é comprimido, adiabaticamente, sendo realizado sobre ele um trabalho de 800 J. Em relação ao gás, ao final do processo, podemos afirmar que:
- A) o volume aumentou, a temperatura aumentou e a pressão aumentou.  
 B) o volume diminuiu, a temperatura diminuiu e a pressão aumentou.  
 C) o volume diminuiu, a temperatura aumentou e a pressão diminuiu.  
 D) o volume diminuiu, a temperatura aumentou e a pressão aumentou.  
 E) o volume aumentou, a temperatura aumentou e a pressão diminuiu.
06. (IME) Um gás ideal e monoatômico contido em uma garrafa fechada com  $0,1 \text{ m}^3$  está inicialmente a 300 K e a 100 kPa. Em seguida, esse gás é aquecido, atingindo 600 K.

Nessas condições, o calor fornecido ao gás, em kJ, foi:

- A) 5  
 B) 10  
 C) 15  
 D) 30  
 E) 45

07. (PUC-SP)

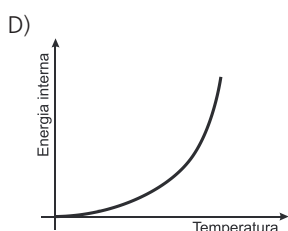
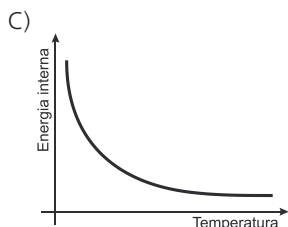
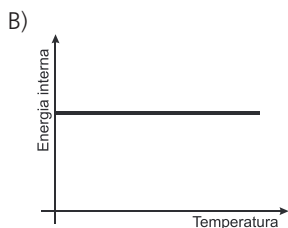
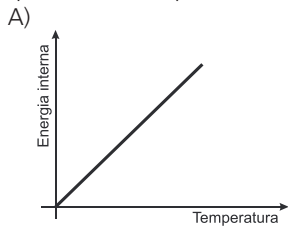


Um gás monoatômico submetido a uma pressão de 1 atm possui volume de  $1000 \text{ cm}^3$  quando sua temperatura é de 300 K. Após sofrer uma expansão isobárica, seu volume é aumentado para 300% do valor inicial.

Determine a variação da energia interna do gás e o trabalho mecânico, em joules, realizado pelo gás durante essa transformação.

- A)  $2 \cdot 10^2$  e  $3 \cdot 10^2$
- B)  $2 \cdot 10^8$  e  $2 \cdot 10^8$
- C)  $3 \cdot 10^4$  e  $2 \cdot 10^4$
- D)  $3 \cdot 10^2$  e  $2 \cdot 10^2$

08. (UEG) A energia interna de um gás perfeito (gás ideal) tem dependência somente com a temperatura. O gráfico que melhor qualifica essa dependência é



09. (IFSul) No estudo da termodinâmica dos gases perfeitos, são parâmetros básicos, as grandezas físicas quantidade de calor (Q) trabalho (W) e energia interna (U) associadas às transformações que um gás perfeito pode sofrer.

Analise as seguintes afirmativas referentes às transformações termodinâmicas em um gás perfeito:

- I. Quando determinada massa de gás perfeito sofre uma transformação adiabática, o trabalho (W) que o sistema troca com o meio externo, é nulo;
- II. Quando determinada massa de gás perfeito sofre uma transformação isotérmica, a variação da energia interna é nula ( $\Delta U = 0$ );
- III. Quando determinada massa de gás perfeito sofre uma transformação isométrica, a variação da energia interna ( $\Delta U$ ) sofrida pelo sistema é igual à quantidade de calor (Q) trocado com o meio externo.

Está (ão) correta (s) apenas a(s) afirmativa (s)

- A) I.
- B) III.
- C) I e II.
- D) II e III.

10. (UEPG) A 1ª Lei da Termodinâmica pode ser entendida como uma afirmação do princípio da conservação da energia. Sua expressão analítica é dada por  $\Delta U = Q - \mathcal{G}$ , onde  $\Delta U$  corresponde à variação da energia interna do sistema, Q e  $\mathcal{G}$ , respectivamente, calor trocado e trabalho realizado.

Sobre a 1ª Lei da Termodinâmica, aplicada a transformações abertas, assinale o que for correto.

- (01) O sistema pode receber trabalho sem fornecer calor e sua energia interna aumenta.
- (02) O sistema pode receber calor sem realizar trabalho e sua energia interna aumenta.
- (04) O sistema pode, simultaneamente, receber calor e trabalho e sua energia interna aumenta.
- (08) O sistema pode realizar trabalho sem receber calor e sua energia interna diminui.
- (16) O sistema pode fornecer calor sem receber trabalho e sua energia interna diminui.

11. (Uece) Pode-se afirmar, corretamente, que a energia interna de um sistema constituído por um gás ideal:

- A) diminui em uma expansão isotérmica.
- B) aumenta em uma expansão adiabática.
- C) diminui em uma expansão livre.
- D) aumenta em uma expansão isobárica.

12. Uma quantidade desconhecida de um gás A, de comportamento não ideal, sob pressão de 2,0 atm, temperatura de 115 K e volume de 5,0 L, é submetida a um processo em que as condições finais são 5,0 atm, 265 K e 7,0 L. Sabendo que a variação de entalpia para o processo é  $\Delta H = 40 \text{ L} \cdot \text{atm}$ , calcule a variação de energia interna ( $\Delta U$ ), em  $\text{L} \cdot \text{atm}$ .

- A) 12
- B) 15
- C) 18
- D) 21
- E) 24

13. (UFU) Um botijão de cozinha contém gás sob alta pressão. Ao abrirmos esse botijão, percebemos que o gás escapa rapidamente para a atmosfera. Como esse processo é muito rápido, podemos considerá-lo como um processo adiabático.

Considerando que a Primeira Lei da Termodinâmica é dada por  $\Delta U = Q - W$ , onde  $\Delta U$  é a variação da energia interna do gás,  $Q$  é a energia transferida na forma de calor e  $W$  é o trabalho realizado pelo gás, é correto afirmar que:

- A) a pressão do gás aumentou e a temperatura diminuiu.  
 B) o trabalho realizado pelo gás foi positivo e a temperatura do gás não variou.  
 C) o trabalho realizado pelo gás foi positivo e a temperatura do gás diminuiu.  
 D) a pressão do gás aumentou e o trabalho realizado foi negativo.
14. Uma amostra de oxigênio gasoso ( $O_2$ ), sob pressão  $P_1$ , volume  $V_1$  e temperatura  $T_1$  é submetida a uma expansão adiabática irreversível sob pressão externa constante igual a  $P_{op}$ , igual à metade da pressão inicial. Se a pressão final é igual à pressão externa, assinale a alternativa que mostra a expressão correta para se calcular o trabalho de expansão.

- A)  $\frac{2,5 \cdot P_1 \cdot V_1 \cdot T_1}{14}$                       B)  $\frac{5 \cdot P_1 \cdot V_1}{14}$   
 C)  $\frac{5 \cdot P_1 \cdot V_1 \cdot T_1}{7}$                       D)  $\frac{5 \cdot P_1 \cdot V_1}{7}$   
 E)  $\frac{2,5 \cdot P_1 \cdot V_1}{14}$

15. (Udesc) Analise as duas situações:  
 I. Um processo termodinâmico adiabático em que a energia interna do sistema cai pela metade;  
 II. Um processo termodinâmico isovolumétrico em que a energia interna do sistema dobra.

Assinale a alternativa incorreta em relação aos processos termodinâmicos I e II.

- A) Para a situação I, o fluxo de calor é nulo; e, para a situação II, o trabalho termodinâmico é nulo.  
 B) Para a situação I, o fluxo de calor é nulo; e, para a situação II, o fluxo de calor é igual à energia interna inicial do sistema.  
 C) Para a situação I, o trabalho termodinâmico é igual à energia interna inicial do sistema; e, para a situação II, o fluxo de calor é igual à energia interna final do sistema.  
 D) Para a situação I, o trabalho termodinâmico é a metade da energia interna inicial do sistema; e, para a situação II, o trabalho termodinâmico é nulo.  
 E) Para ambas situações, a variação da energia interna do sistema é igual ao fluxo de calor menos o trabalho termodinâmico.

16. Uma amostra de 1 mol de argônio, sob pressão  $P_1$  e temperatura  $T_1$ , a 1 atm de pressão, expande, reversível e adiabaticamente, de  $V_1$  até  $V_2$ . Se  $V_2 = 2 \cdot V_1$ , calcule a variação de entalpia para o processo em função de  $T_1$ . O valor obtido é:

- A)  $-0,675 \cdot T_1 \cdot R$   
 B)  $-0,555 \cdot T_1 \cdot R$   
 C)  $-0,925 \cdot T_1 \cdot R$   
 D)  $-1,575 \cdot T_1 \cdot R$   
 E)  $-0,945 \cdot T_1 \cdot R$

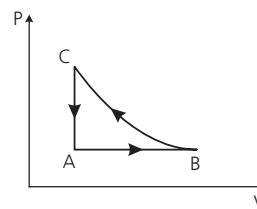
Use, se necessário,  $\sqrt[3]{0,25} = 0,63$ .

17. Um gás monoatômico ideal, a uma pressão de 1,2 atm, temperatura de 27 °C e volume de 8,0 L, realiza, adiabaticamente, uma expansão irreversível contra uma pressão externa de 0,6 atm, até a pressão do gás se igualar a 0,6 atm. Calcule  $\Delta H$  para esse processo, em J.

Use, caso necessário,  $R = 0,08 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,0 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

- A) - 240                                      B) - 300  
 C) - 360                                      D) - 420  
 E) - 480

18. (Fuvest) Certa quantidade de gás sofre três transformações sucessivas:  $A \rightarrow B$ ,  $C \rightarrow B$  e  $C \rightarrow A$ , conforme o diagrama  $p - V$  apresentado na figura a seguir.



A respeito dessas transformações, afirmou-se o seguinte:

- I. O trabalho total realizado no ciclo ABCD é nulo;  
 II. A energia interna do gás no estado C é maior que no estado A;  
 III. Durante a transformação  $A \rightarrow B$ , o gás recebe calor e realiza trabalho.

Está correto o que se afirma em:

- A) I  
 B) II  
 C) III  
 D) I e II  
 E) II e III

19. Um volume de 2,0 cm<sup>3</sup> de um líquido A, de densidade 0,5 g · cm<sup>-3</sup>, evapora completamente e seu vapor ocupa 2202 cm<sup>3</sup>, quando a pressão atmosférica é 1,0 atm (= 1,0 · 10<sup>5</sup> Pa). A temperatura em que ocorreu essa evaporação é desconhecida, embora inferior à sua temperatura de ebulição. Sabendo que o calor de vaporização desse líquido é 2500 J/g, qual a variação de sua energia interna para esse processo, em Joule?

- A) 220                                      B) 560  
 C) 1100                                      D) 2280  
 E) 2500

20. O cálculo do trabalho para gases ideais pode ser realizado em situações diversas. A respeito das situações que poderiam ser apresentadas, são feitas as seguintes afirmações:

- I. Em processos isocóricos reversíveis, o trabalho é nulo, já que o processo não apresenta variação de volume;  
 II. Em processos isotérmicos reversíveis, o módulo do trabalho é calculado como o produto da pressão externa pela variação de volume;  
 III. Em processos adiabáticos reversíveis ou irreversíveis, o trabalho é numericamente igual, em módulo, ao valor da variação de energia interna;  
 IV. Em processos isobáricos reversíveis, o trabalho é numericamente igual, em módulo, ao valor da variação de entalpia.

São corretas, apenas:

- A) I e III                                      B) I e IV  
 C) II e III                                      D) I, II e III  
 E) II, III e IV



