

A Primeira Lei da Termodinâmica

Márcio Nasser Medina
Moisés André Nisenbaum

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 2.5 do [Creative Commons](http://creativecommons.org).



<http://creativecommons.org.br>
<http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/>

Resumo

A maioria das transformações químicas resulta em alterações de temperatura. Por isso a Termodinâmica é uma ciência importante no mundo da química. Este trabalho é uma abordagem pedagógica da Primeira Lei da Termodinâmica, que se faz de forma histórica e contextualizada. São apresentadas as propriedades termodinâmicas e diversas formas de energia através de diversos exemplos, em especial, das transformações gasosas.

Palavras-Chaves: Química; ciência; Lei da Termodinâmica; termômetros; calorimetria.

Sumário

1. Introdução.....	4
2. Breve história da Termodinâmica.....	4
3. A Termodinâmica está aí.....	6
4. Calor e Temperatura.....	7
4.1 Os Termômetros e suas escalas.....	10
4.1.1 Mudanças de Estado.....	11
4.1.2 Construção da escala de termômetros usando dois pontos fixos.....	12
4.1.3 Escala Absoluta.....	14
4.2 Calorimetria - medição do calor.....	17
5. A Conservação da Energia.....	21
6. A Primeira Lei da Termodinâmica.....	23
7. Energia Interna (U), Quantidade de calor (Q) e Trabalho (W).....	23
8. Primeira Lei da Termodinâmica aplicada aos gases.....	26
8.1 Introdução.....	26
8.2 Estado termodinâmico e variáveis de estado.....	26
8.3 Transformações Termodinâmicas em gases ideais.....	28
8.3.1 Diagramas PxV.....	29
8.3.2 Transformação Adiabática.....	29
8.3.3 Transformação isovolumétrica.....	30
8.3.4 Transformação isobárica.....	31
8.3.5 Transformação isotérmica.....	33
8.3.6 Relação entre a energia interna e a temperatura em gases ideais.....	33

9. Entalpia.....	35
10. Considerações Finais.....	36
11. Referências Bibliográficas.....	36

1 Introdução

Termodinâmica é a ciência que estuda as transformações de energia nas quais as variações de temperatura são importantes. A maioria das transformações químicas resulta em alterações nas temperaturas e, portanto os químicos sempre estiveram envolvidos no desenvolvimento da Termodinâmica como ciência. Vamos neste texto mergulhar no mundo das diversas formas de energia tais como cinética, potencial, térmica, mecânica, elétrica e ver como os conceitos e princípios da Termodinâmica foram sendo desenvolvidos, ao longo dos séculos, por grandes cientistas que não só perceberam a natureza, mas também procuraram atender a diversas necessidades da humanidade. A Termodinâmica é essencialmente uma ciência experimental que só recebeu um formalismo teórico muito tempo depois. O foco da presente exposição é a Primeira Lei da Termodinâmica, que trata da conservação da energia.

2 Breve história da Termodinâmica

Das mais variadas transformações de energia, talvez a que mais fascinava os cientistas em meados do século XIX era a possibilidade de converter calor em movimento através das Máquinas Térmicas. A base do funcionamento das máquinas térmicas é simples: quando se aquece um gás, ele expande. Possivelmente a primeira máquina térmica que se tem notícia foi uma máquina a vapor desenvolvida por Herón de Alexandria, por volta do ano 50 d.C. Herón descobriu que ar se expandia no aquecimento e poderia ser usado para produzir uma força mecânica e com isto, acionar diversos mecanismos (ele conseguia abrir portas de templos “misteriosamente” a partir de fornos colocados nos altares. Os trabalhos de Herón foram perdidos e só por volta de 1600, Giovanni della Porta os recuperou com grande sucesso (mas mediante de ar por vapor). Leonardo da Vinci foi outro que usou vapor de água para produzir movimentos.

Vários inventos importantes de da Vinci não foram executados por falta de equipamentos mecânicos capazes de produzir trabalho. Afinal, a capacidade de trabalho de homens ou animais é bastante limitada, lenta e irregular¹. Algo mais sistemático era necessário. A invenção da pólvora pelos chineses foi absorvida e transformada em fonte de potência de armamentos pelos europeus. Uma arma é, essencialmente, um motor que converte a força expansiva de uma explosão em movimento mecânico (da bala). Devido às inerentes dificuldades do aproveitamento deste movimento, a pólvora não foi usada, apesar de idéias de cientistas como Christiaan Huygens no século XVII.

¹ Para se ter uma idéia desta limitação, considere o motor de um automóvel de pequeno porte com, digamos, cerca de 60 cv de potência. Isto é equivalente aproximadamente ao trabalho de 420 homens! A máquina voadora de Leonardo da Vinci poderia ter sido um sucesso se houvesse uma fonte de potência com 50 cv (cerca de 350 homens!).

Por volta do ano de 1700, Thomas Savery produziu, com base nas propriedades do vapor d'água, uma bomba para retirar a água das minas de carvão da Inglaterra, minimizando um dos grandes problemas da época. O equipamento de Savery não era, rigorosamente falando, um motor, pois não possuía partes móveis. Esse mérito teve o equipamento desenvolvido por Thomas Newcomen em 1705, no qual já se observa a existência de um pistão móvel. Foi um grande sucesso comercial, embora as válvulas devessem ser abertas e fechadas manualmente o tempo todo². Em 1763, o escocês James Watt, um brilhante engenheiro, recebeu uma dessas máquinas para conserto e percebeu que havia um grande desperdício de vapor (que custava dinheiro para ser produzido). Watt, trabalhando na Universidade de Glasgow, teve a oportunidade de conhecer um cientista famoso, Joseph Black³, que o ajudou a entender as propriedades do vapor d'água. Os dois fizeram inúmeras alterações⁴ nos projetos anteriores produzindo assim máquinas melhores, que foram usadas para acionar moinhos, movimentar trens, teares (máquinas têxteis), além, é claro, de bombear água. O sucesso da primeira Revolução Industrial na Grã-Bretanha se deve, em grande parte, ao uso dessas máquinas térmicas a vapor.

A busca pelo aperfeiçoamento das máquinas térmicas levou o cientista francês Sadi Carnot (1796-1832) a desenvolver em 1824⁵ toda uma teoria para explicar o rendimento, ou seja, o quanto de calor a máquina transformava em trabalho. Foi um momento histórico. Antes disso, as tentativas de melhorar o rendimento das máquinas eram na base da tentativa e do erro. O trabalho de Carnot teve como fundamento o método científico. A partir das suas observações e nas de outros cientistas, Carnot criou um modelo teórico para as máquinas térmicas e descobriu qual deveria ser a maneira mais eficiente de transformar calor em movimento, e deu certo. A prática confirmou a teoria.

3 A Termodinâmica está aí

As máquinas térmicas são usadas equidistantes em nosso dia a dia. Pense nos diversos dispositivos que convertem a energia gerada pela queima de combustíveis em energia mecânica como, por exemplo, os motores de veículos. E a geladeira, que trabalha para inverter o sentido natural da troca calor. E ainda as usinas termelétricas que consomem combustível para gerar eletricidade. Pense em outros exemplos!

² A história conta que em 1713, um rapaz chamado Humphrey Potter, que foi contratado para fazer esse trabalho, desenvolveu um sistema automatizado para aquele fim. O próprio movimento da máquina de Newcomen acionava as válvulas. Infelizmente, os serviços profissionais do jovem Potter não foram mais necessários e ele perdeu o emprego. Ele criou, o primeiro sistema automatizado de controle de processos.

³ Joseph Black descobriu, entre outras coisas, que um dado volume de água, a pressão atmosférica, produz cerca de 1600 volumes de vapor e é esta expansão que propicia a realização de trabalho útil.

⁴ Por exemplo, a condensação do vapor sendo feita em um recipiente separado, que poderia ser mantido em rarefação – vácuo – permanentemente. Uma magnífica melhoria. A primeira patente foi em 1769.

⁵ Em seu livro de 65 páginas intitulado “Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance”.

As transformações de energia acontecem a todo tempo em toda parte. Veja a tabela abaixo com alguns exemplos de conversão de “energia 1” em “energia 2” e tente completá-la:

Energia 1	Energia 2	Dispositivo ou fenômeno
Térmica	Mecânica	Motor a explosão
Luminosa	Elétrica	Célula fotovoltaica
Química	Térmica	Combustão
Elétrica	Mecânica	Complete aqui
Mecânica	Elétrica	Complete aqui
Complete aqui	Complete aqui	Aquecedor solar
Química	Elétrica	Complete aqui
Elétrica	Química	Eletrólise

Figura 1: Exemplos de conversão de “energia 1” em “energia 2”

Os exemplos acima mostram que as diversas formas de energia podem ser convertidas umas nas outras mediante o uso do equipamento ou processo adequado. Podemos, por exemplo, converter energia potencial da água caindo em uma cachoeira em energia cinética de uma roda d’água, desta em energia elétrica conectando a roda d’água a um gerador, análogo ao que ocorre nas centrais hidrelétricas.

Diversos cientistas, ao longo dos séculos, observaram essas transformações e efetuaram medições das quantidades de energia envolvidas nelas. Até hoje, em todos os experimentos realizados, sempre a *energia se conservou*. O *princípio da conservação da energia* é um dos mais sólidos da ciência e é apresentado na Termodinâmica por meio da *Primeira Lei da Termodinâmica*.

4 Calor e Temperatura

Você já parou para pensar que *nosso corpo* é uma Máquina Térmica?

Os alimentos são utilizados em uma série de transformações bioquímicas que geram energia para nos manter aquecidos, possibilitar nossos movimentos e para muitas outras coisas.

Você é capaz de imaginar por que se diz que um alimento possui calorias?

Vamos prestar atenção agora no que costumamos chamar de *sensação térmica*. O que significa a nossa sensação de “quente” e “frio”?

Faça o seguinte experimento. Entre em um ambiente refrigerado e toque em uma maçaneta de metal. Em seguida coloque a mão em uma mesa de madeira. Qual objeto lhe parecerá mais frio?

Certamente, a maçaneta lhe parece mais fria que a madeira. Entretanto, como a sala está refrigerada, digamos a 20°C , tanto a maçaneta como a mesa não deveriam estar também, ambos, a 20°C ? Como resolver essa contradição?

Se analisarmos com cuidado esse experimento, veremos que a *sensação térmica* avalia as *trocas de calor* e não a temperatura. As trocas de calor ocorrem quando objetos de temperaturas diferentes entram em contato térmico. O sentido natural da troca de calor é do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Se um desses objetos é o seu corpo, a sensação de *frio* ocorre quando o calor flui do seu corpo para outros objetos. Já a sensação de *quente* é percebida quando o calor flui de outros objetos para o seu corpo.

Com efeito, voltemos a nosso experimento. O seu corpo é mantido pelo seu metabolismo a uma temperatura de aproximadamente 36°C . Então, ao tocar a maçaneta ou a madeira a troca de calor flui do seu corpo para esses objetos, por isso você os percebe *frios*. Comprova-se experimentalmente que os metais conduzem melhor o calor do que a madeira de modo que a *troca de calor* entre sua mão e a maçaneta é mais rápida e mais intensa do que com a madeira, por isso você *sente* maçaneta *mais fria*.

Após um tempo segurando a maçaneta, você observará que ela vai ficando menos gelada até que a sensação de gelado passa, ou seja, você não percebe mais a troca de calor, ou seja, praticamente não há mais diferença de temperatura entre seu corpo e a maçaneta.

De uma maneira geral, objetos a temperaturas diferentes colocados em contato térmico trocam calor até atingirem a mesma temperatura. Diz-se então que o sistema atingiu o *equilíbrio térmico*.

Mas como devemos medir a temperatura? Será que nosso corpo é um bom *termoscópio*⁶?

Veja como nossos sentidos são facilmente enganados. Uma experiência⁷ fácil de executar em casa é colocar três vasilhas de água a primeira contendo água gelada, a segunda com água à temperatura ambiente e a terceira com água morna. Mantenha uma mão imersa na primeira vasilha (água gelada) e a outra imersa na terceira vasilha (água morna), até você se “acostumar”. Após essa sensação, coloque as duas mãos simultaneamente na segunda vasilha e sinta o que acontece. Você poderá perceber que uma mão sentirá a água quente e a outra sentirá a mesma água fria!



fotos tiradas pelo autor

Figura 2: Experimento para avaliar sensações térmicas

Mão esquerda na água gelada e mão direita na água morna Ambas as mãos na água à temperatura ambiente

Nosso corpo pode até servir para avaliar o fluxo de calor, mas como termoscópio não se mostrou muito eficiente. Não podemos confiar em nossas sensações para medir temperatura! Para isso, existem os *termômetros*.

Como funcionam os termômetros? Tome como exemplo o termômetro clínico. Para verificar se estamos com febre, colocamos o termômetro debaixo do braço e esperamos 3 minutos. Durante esse processo, o mercúrio do bulbo, que estava inicialmente à temperatura ambiente, vai elevando sua temperatura

⁶ Termoscópio é um instrumento que avalia qualitativamente a temperatura.

⁷ Essa experiência foi descrita pela primeira vez em 1690 por John Locke, em seu tratado: “Essay Concerning Human Understanding”. E, provavelmente, é muito mais antiga.

até entrar em *equilíbrio térmico* com o nosso corpo. Mas, devido ao fenômeno da *dilatação térmica*⁸, o mercúrio contido no bulbo vai aumentando de volume, aumentando assim, o comprimento da coluna de mercúrio. Após o equilíbrio térmico, podemos ler a temperatura. Na verdade o que estamos medindo é a *variação de volume* do mercúrio que é convertida em temperatura por meio da escala do termômetro⁹.



Figura 3: Termômetro clínico

Vimos então que *calor* e *temperatura* são conceitos diferentes, mas que estão relacionados por meio da seguinte **constatação experimental**: quando dois (ou mais) corpos com temperaturas diferentes entram em contato térmico, eles trocam calor até que uma temperatura intermediária seja atingida. Nesse momento, a troca de calor cessa e diz-se então que o sistema atingiu o *equilíbrio térmico*.

⁸ Galileu foi, aparentemente, o primeiro a sugerir o uso da dilatação térmica para a indicação de temperaturas. Ele construiu o primeiro termômetro em 1592.

⁹ Estamos desprezando ainda a dilatação térmica do vidro que é muito pequena.



Figura 4: Equilíbrio térmico

A temperatura é uma *propriedade física* dos corpos. É medida através dos termômetros e é o parâmetro que define se haverá ou não troca de calor entre os corpos.

A generalização do conceito de equilíbrio térmico é chamada Lei Zero da Termodinâmica, formulada por Ralph H. Fowler na década de 1920 e que pode ser enunciada da seguinte forma:

Sejam A, B e C três corpos distintos. A experiência mostra que se cada um dos corpos A e B está em equilíbrio térmico com C, então A estará em equilíbrio térmico com B¹⁰.

4.1 Os Termômetros e suas escalas

Como se constrói a escala de um termômetro? Com base em que experimentos são escritos os valores de temperatura impressos no termômetro?

¹⁰ Ela foi oficialmente formulada muito tempo após o estabelecimento da Primeira e da Segunda Leis. Por isto é que ela foi chamada de Lei Zero.

4.1.1 Mudanças de Estado

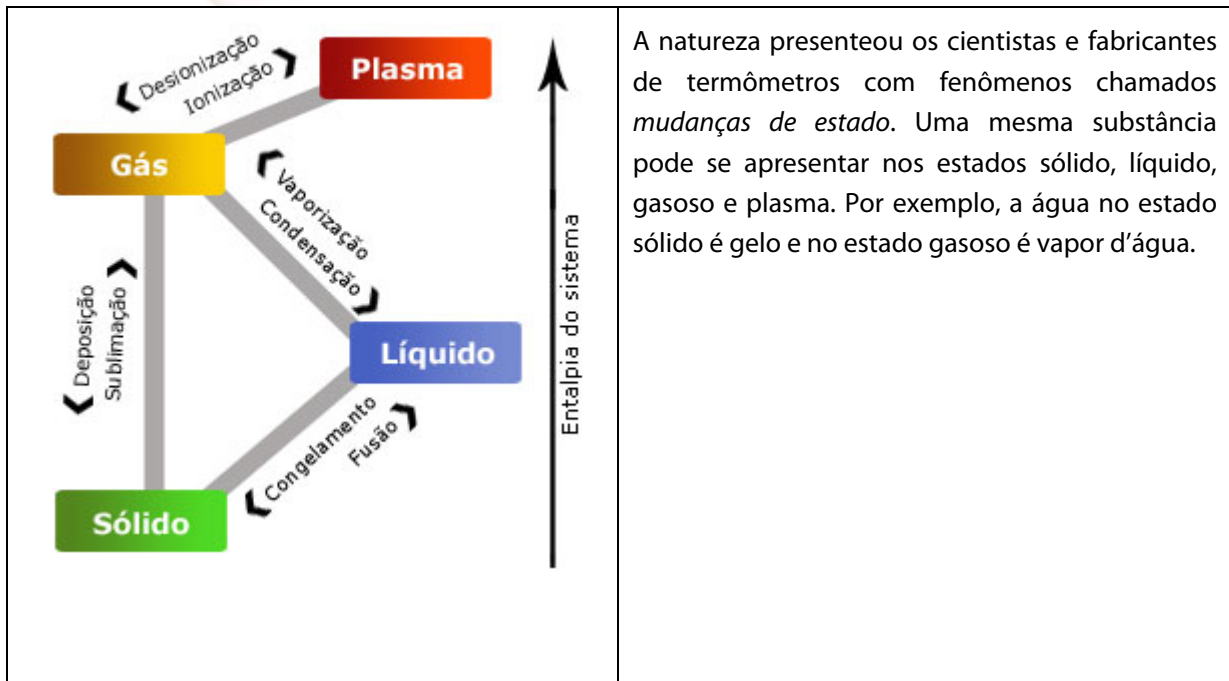


Figura 5: Mudanças de estado

E como ocorre a *mudança de estado*? Certamente você já observou a formação de cubos de gelo no congelador ou a ebulição da água em uma panela ao fogo. A *mudança de estado* não ocorre de uma só vez. A água vai se solidificando aos poucos no congelador e o mesmo ocorre na panela.

É uma constatação experimental que a temperatura da maioria das substâncias durante a *mudança de estado* permanece constante (desde que a pressão não varie). No caso da água em nossa cozinha, a solidificação ocorre a uma temperatura de aproximadamente 0°C e a água ferve a aproximadamente 100°C .

Resumindo: à pressão de 1 atm, a água abaixo de 0°C é sólida e acima de 0°C é líquida e a 0°C ocorre a *mudança de estado*. Você é capaz de descrever o que ocorre a 100°C ?

Cada substância possui valores específicos de *temperatura de fusão* e *temperatura de ebulição*. Veja alguns exemplos de pontos de fusão e ebulição de substâncias submetidas à pressão de 1 atm:

Substância	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Água	0	100
Nitrogênio	-210	-196
Cloreto de sódio	801	1465
Mercúrio	-39	357
Ferro	1535	2800
Oxigênio	-219	-183
Enxofre	119	445
Ouro	1063	2660
Prata	962	2162
Helio	---	-269
Etanol	-114	78

Fonte: GREF, Física 2, Edusp; webelements.com.

Figura 6: Pontos de fusão e ebulição de diversas substâncias

4.1.2 Construção da escala de termômetros usando dois pontos fixos

Considere um termômetro de mercúrio sem escala. Como podemos usar os pontos de fusão e ebulição da água (pontos fixos) para construir uma escala?

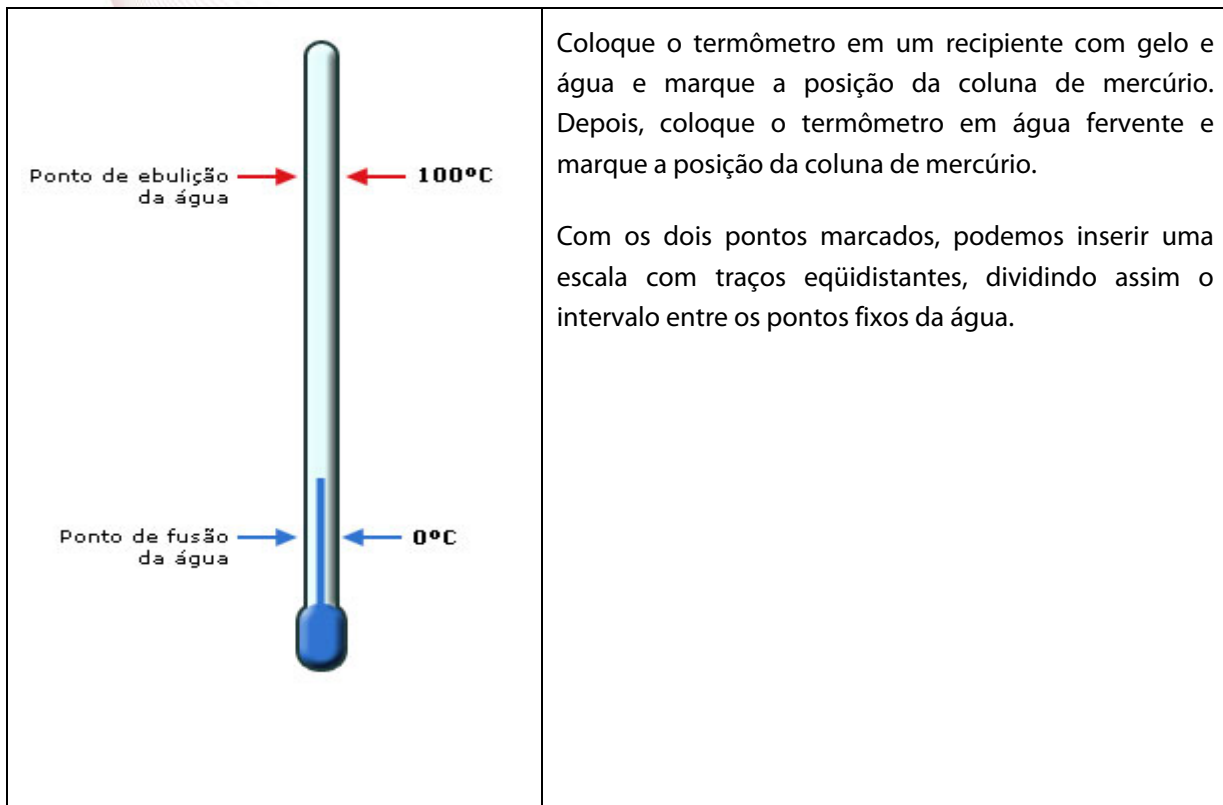


Figura 7: Escala Celsius

A escala Celsius possui 100 divisões (graus) entre os pontos fixos da água e ainda atribui ao ponto de fusão o valor 0 grau de modo que o ponto de ebulição terá valor 100 graus. Já a escala Fahrenheit usa 180 divisões entre os pontos fixos da água e atribui ao ponto de fusão o valor 32 graus de modo que o ponto de ebulição terá o valor de 212 graus.

É importante observar que esse método de construir termômetros possui as suas limitações. Por exemplo, o fato de entre as marcações da escala haver sempre o mesmo espaçamento pressupõe uma relação *linear* entre a dilatação do mercúrio e a variação de temperatura e ainda considera desprezível a dilatação do vidro do bulbo do termômetro. São aproximações que podem limitar a precisão de termômetros desse tipo.

Uma curiosidade a respeito da escala Celsius, originalmente construída, em 1742, pelo astrônomo sueco Anders Celsius (1701 – 1744), é que ela era invertida, ou seja, Celsius atribuiu 0 grau ao ponto de ebulição da água e 100 graus ao ponto de fusão do gelo. Foi em 1744 que o famoso botânico sueco Carolus Linnaeus (1707–1778) propôs a inversão da escala, como a usamos hoje.

Os termômetros utilizam *substâncias termométricas* cujas *propriedades termométricas* variam com a temperatura. Por exemplo, o termômetro clínico utiliza o mercúrio como substância termométrica e a propriedade termométrica observada é a sua dilatação. Outra substância termométrica muito usada em termômetros é o álcool com corante vermelho.

4.1.3 Escala Absoluta

Vamos colocar agora dois questionamentos com relação à temperatura.

Questionamento 1: **Qual a menor temperatura possível?**

Não há dúvida que o menor comprimento possível é zero, a menor massa possível é zero, o menor volume possível é zero e a menor pressão possível é zero. Mas do jeito que definimos, por exemplo, a escala Celsius, a temperatura zero não é a menor possível, pode haver temperaturas negativas. Será que podemos esfriar a matéria indefinidamente ou será que existe um limite?

Questionamento 2: **Há algum método de medir temperatura que independa de substâncias e propriedades termométricas?**

Os termômetros que estamos acostumados a usar possuem substâncias termométricas como o mercúrio e o álcool. Os termômetros digitais utilizam propriedades termométricas elétricas. Será que existe algum termômetro que forneça sempre os mesmos valores *qualquer que seja* a substância termométrica usada por ele?

Esses dois questionamentos são fundamentais na Termodinâmica e, por incrível que pareça, estão intimamente ligados. A busca pelas respostas percorreu a história por meio do estudo dos gases. O físico e instrumentista francês Guillaume Amontons (1663 – 1705) foi um dos primeiros cientistas a propor a idéia da mínima temperatura possível, o zero absoluto. Em 1787, o físico francês Jacques Charles (1747-1823) estudou a variação do volume de um gás à pressão constante em função de sua temperatura. A assim chamada expansão térmica de um gás foi quantificada pelo cientista também francês Joseph Gay-Lussac, em 1808. Henri Regnault, em 1847, trabalhando experimentalmente com extremo cuidado, refinou os resultados de seu professor Gay-Lussac.

Regnault chegou ao resultado que, se a pressão permanecer constante, o volume de um gás a 0°C diminui na fração de $1/273$ a cada redução de temperatura de 1°C. A maioria dos gases se dilata aproximadamente da mesma maneira e um gás que teoricamente se comporte assim *a qualquer temperatura* é definido como sendo um *gás ideal*. Os gases reais em geral se comportam como gases ideais dentro de uma faixa limitada de temperatura por causa das mudanças de estado, além de outros motivos. O gás hélio é o que mais se aproxima do gás ideal.

Podemos usar, então, a *expansão térmica dos gases* como substância termométrica e construir um preciso termômetro a gás. Os resultados são impressionantes. Se o volume do gás reduz em aproximadamente 1/273 a cada grau Celsius, fazendo uma extrapolação – à temperatura de -273°C – o gás teria volume....ZERO! Volumes negativos não existem, logo não existem também temperaturas inferiores a -273°C , o chamado *zero absoluto*. Regnault não só confirmou que o zero absoluto existe, como também determinou o seu valor. A escala absoluta obtida com o termômetro a gás é denominada também *escala de gás ideal*.

O valor aceito hoje para o zero absoluto é:

$$\text{Zero absoluto}^{11} = -273,16^{\circ}\text{C}$$

Com a descoberta do zero absoluto, ele pode ser um dos pontos fixos usados para construir todas as escalas termométricas. Como existe um valor mínimo de temperatura, ele pode ser um referencial comum para todas as escalas termométricas.

O questionamento 1 está respondido.

Quanto ao questionamento 2, precisamos de um método de medir temperatura que seja independente de substâncias termométricas. Os estudos de Sadi Carnot a respeito do *rendimento de máquinas térmicas* chegaram a resultados interessantes.

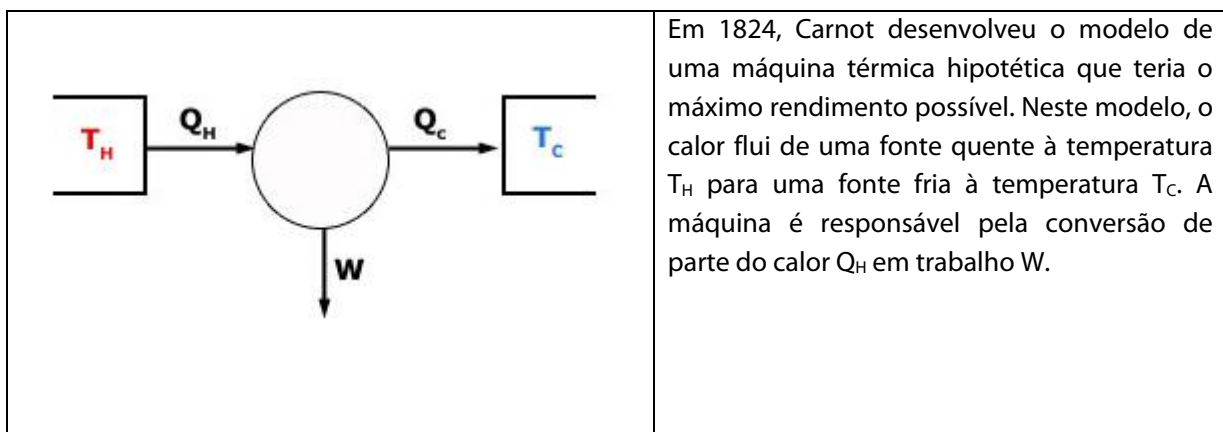


Figura 8: Diagrama moderno da máquina de Carnot

¹¹ Levando em consideração a [Resolução 3 de 1948](#) da nona CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures).

O importantíssimo resultado de Carnot foi que o rendimento η de sua máquina é *apenas* função das temperaturas absolutas T_H e T_C :¹²

$$\eta = W/Q_H = 1 - T_C/T_H$$

Você pode imaginar um método de medir temperatura usando a máquina de Carnot? Trata-se de uma máquina hipotética, mas teoricamente possível, de forma que o nosso “termômetro de Carnot” será um método também hipotético. Vamos analisar a expressão $W/Q_H = 1 - T_C/T_H$. O trabalho W pode ser medido por métodos mecânicos; a quantidade de calor Q_H por meio da calorimetria, como veremos adiante; e digamos que a temperatura T_C seja a do gelo fundente. Só sobra uma incógnita, a temperatura T_H que seria assim medida sem a necessidade de especificar a substância usada pela máquina. Problema resolvido.

Como a máquina de Carnot tem como bases sólidas as leis da Termodinâmica, a escala construída por meio desse método apresentado possui o nome de *Escala Termodinâmica de temperaturas*. A escala absoluta Termodinâmica é a que se utiliza nas leis relacionadas à Termodinâmica.

Em 1848, o físico-matemático e engenheiro William Thomson (1824–1907), o Lorde Kelvin, publicou um artigo¹³ fundamentado nos trabalhos de Carnot e Regnault, buscando a equivalência entre a *escala dos gases ideais* e a *escala Termodinâmica*. Lorde Kelvin desenvolveu uma escala tomando como pontos fixos o zero absoluto e a temperatura do gelo fundente. Kelvin atribuiu zero grau ao zero absoluto e 273,16 graus ao gelo fundente de modo que cada grau de sua escala teria o valor equivalente a 1°C.

A escala absoluta de Lorde Kelvin é a mais utilizada hoje e, em sua homenagem, a unidade referente a ela no Sistema Internacional de Unidades é o Kelvin¹⁴.

¹² O rendimento da máquina de Carnot independe da substância por ela utilizada. Pode ser uma máquina a vapor, a gás ou outra substância qualquer.

¹³ On an Absolute Thermometric Scale founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and calculated from Regnault's Observations By Lord Kelvin (William Thomson) Philosophical Magazine October 1848 [from Sir William Thomson, Mathematical and Physical Papers, vol. 1 (Cambridge University Press, 1882), pp. 100-106.]

Link: http://zapatopi.net/kelvin/papers/on_an_absolute_thermometric_scale.html.

Link da tradução para o português: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-47442007000400002&script=sci_arttext.

¹⁴ Em 1967/1968, a Resolução 3 do 13º CGPM renomeou o incremento da escala Termodinâmica de temperatura para Kelvin (K) em lugar do anteriormente usado grau Kenlin (°K).

4.2 Calorimetria - medição do calor

A teoria que explicava o calor na época de Sadi Carnot era a chamada *Teoria do Calórico*. Ela foi introduzida¹⁵, em 1783, por Antoine Lavoisier (1743 – 1794) para explicar a combustão, portanto, é uma teoria baseada em experimentos de química. Havia evidências experimentais e era muito natural pensar o calor como uma substância que participava das transformações químicas.

Segundo Lavoisier, a *substância do calor* deveria ser um “fluido sutil” que ele chamou de *calórico*. De acordo com a teoria, a quantidade de calórico no universo teria de ser conservada. Em particular, a quantidade total de calórico em um sistema *isolado termicamente* de sua vizinhança também deveria se conservar. A transferência de calor, de um corpo mais quente (que possuía mais calórico) para um mais frio, poderia ser tranquilamente entendida como o fluxo de calórico. Lavoisier foi um dos primeiros cientistas a fazer experimentos de calorimetria (medição do calor) e seus resultados estavam totalmente de acordo com a teoria do calórico.

Entende-se hoje o calor como forma de energia e não como uma substância. Em particular, na calorimetria, a lei da conservação do calórico foi substituída pela lei da conservação da energia como veremos a seguir.

A teoria do calórico ultrapassou as fronteiras da química e foi aplicada à física e à engenharia. O próprio Carnot a usou para desenvolver seu modelo de máquina térmica¹⁶. Ao ampliar o campo de atuação, a teoria do calórico mostrou com mais evidência as suas limitações.

Um dos primeiros a apontar essas limitações¹⁷ foi o físico e inventor americano Benjamin Thompson (1753 – 1814) que se tornou Conde de Rumford na Baviera e que em 1804 casou-se com a viúva de Lavoisier. Em 1798 ele publicou um artigo científico¹⁸ no qual descrevia o calor envolvido na perfuração de canhões. Rumford realizou experimentos bastante precisos e não notou variação de massa nos corpos que ganhavam ou perdiam calórico. Isso até poderia ser explicado se o calórico fosse

¹⁵ Em seu artigo "Réflexions sur le phlogistique" de 1783.

¹⁶ Um dos grandes problemas dele foi este. Recebeu inúmeras críticas pois o trabalho deve era baseado, desnecessariamente, na teoria do calórico que já estava fora de moda. Sua obra passou despercebida até 1834, quando Clayperon a comenta, introduz uma representação gráfica e dá a conhecer a Kelvin e a Clausius. Estes dois adaptam os trabalhos de Carnot e Clayperon aos resultados obtidos por Joule.

¹⁷ Entretanto, antes dele, cientistas como Francis Bacon, 1620, Descartes, Robert Boyle e outros já suspeitavam que calor era uma forma de movimento molecular associado a partículas diminutas no corpo. Porém, como a teoria calórica explicava tudo que era necessário, o novo conceito não tinha nenhuma prova experimental do seu uso e necessidade.

¹⁸ An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction

considerado um “fluido imponderável¹⁹”. Entretanto a “lei da conservação do calórico” estaria seriamente comprometida, pois o atrito poderia colocar em um corpo uma quantidade praticamente ilimitada de calórico. No ano seguinte, Humphry Davy realizou experimentos ainda mais convincentes com blocos de gelo. Apesar de todas as evidências, a teoria do calórico resistiu por mais 50 anos. Sua “morte” foi promovida por Joule, em 1843, com a ajuda de outros cientistas.

Cabe mencionar que não se pode medir *diretamente* o calor, entretanto, sabe-se que quando um corpo recebe calor sua temperatura aumenta. Sob certas condições, medindo a *variação de temperatura* (ΔT) podemos medir *indiretamente* a *quantidade de calor* (Q) envolvida numa transformação. Define-se *capacidade térmica* (C) de um corpo justamente como sendo a relação entre Q e ΔT .

$C = Q/\Delta T \rightarrow Q = C \cdot \Delta T$ Pode-se mostrar experimentalmente que a capacidade térmica (C) de um corpo depende da sua massa (m). Se dividirmos C por m , obtemos o que definimos como sendo o *calor específico* (c) da substância da qual ele é composto.

$$c = C/m \rightarrow C = m \cdot c$$

Substituindo essa expressão na de cima, obtemos.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Cada substância possui o seu calor específico. Dentre elas, podemos destacar a água que possui calor específico de 1 cal/g°C. A tabela periódica moderna contém o calor específico da maioria dos elementos químicos.

Mas sempre que um corpo recebe calor sua temperatura varia? Essa questão foi pesquisada, em 1761, pelo médico, físico e químico escocês Joseph Black (1728 – 1799). Ele investigou experimentalmente as mudanças de estado à **pressão constante** e descobriu que a temperatura do gelo fundente não varia ao aplicar-lhe calor. Todo calor recebido pelo gelo é usado para sua *mudança de estado*. Black chamou esse calor de *calor latente* (L).

$$Q = m \cdot L \text{ (durante as mudanças de estado)}$$

Cada substância possui o seu calor latente de fusão (sólido \leftrightarrow líquido) e de vaporização (líquido \leftrightarrow gás). Os valores aproximados para água, por exemplo, são $L_{\text{fusão}} = 80 \text{ cal/g}$ e $L_{\text{vapor}} = 540 \text{ cal/g}$. Isso

¹⁹ Imponderável: que não se pode pesar; cujo peso não é significativo (dicionário Houaiss)

significa que, à pressão atmosférica normal, são necessárias 80 calorias para fundir 1 grama de gelo. Durante toda a fusão do gelo, a temperatura do gelo+água permanece constante e igual a 0°C (à pressão de 1atm).

A tabela abaixo mostra os calores latentes de fusão e de vaporização para algumas substâncias:

Substância	L de fusão (cal/g)	L de vaporização (cal/g)
Água	79,71	539,6
Etanol	24,9	204
Ferro	64,4	1515
Ouro	15,8	377
Nitrogênio	6,09	47,6
Oxigênio	3,3	50,9
Hélio	--	6

Fonte: GREF, Física 2, Edusp

Figura 9: Calores de fusão e vaporização de diversas substâncias

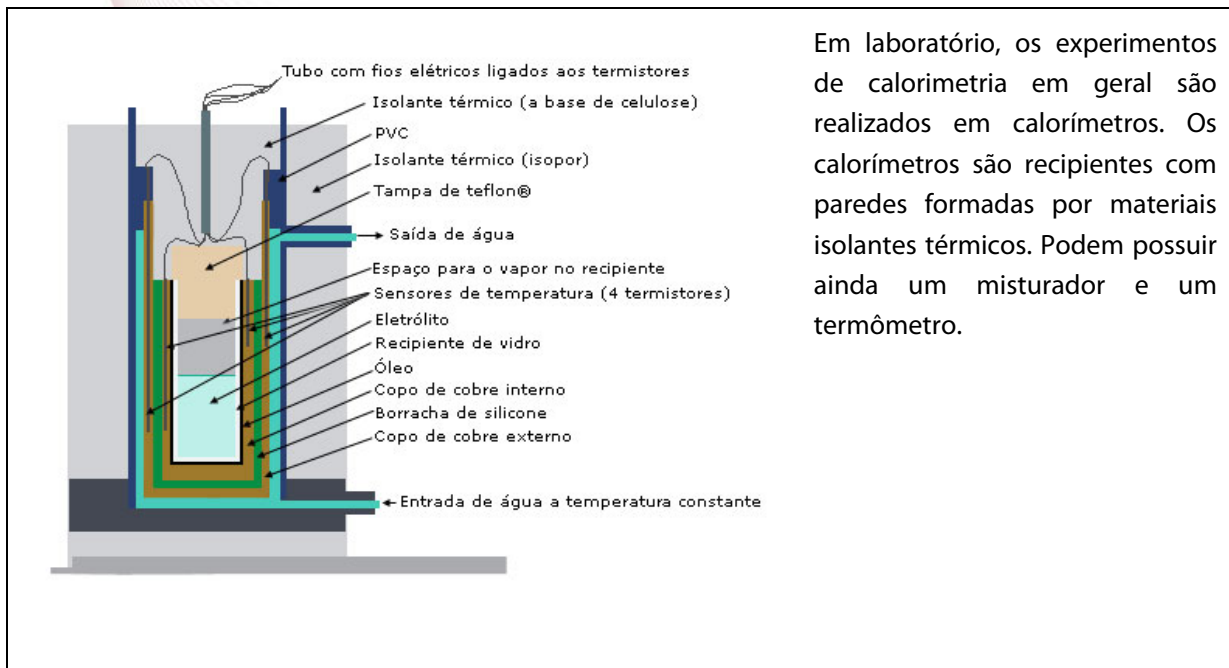


Figura 10: Calorímetro moderno

Em laboratório, os experimentos de calorimetria em geral são realizados em calorímetros. Os calorímetros são recipientes com paredes formadas por materiais isolantes térmicos. Podem possuir ainda um misturador e um termômetro.

Se colocarmos água fria e um bloco de alumínio quente dentro do calorímetro, depois de um tempo, eles chegarão ao equilíbrio térmico a uma temperatura intermediária. Como o calorímetro isola termicamente a água e o alumínio do exterior, todo o calor cedido pelo alumínio será absorvido pela água. Podemos expressar matematicamente esse experimento:

$$Q_{H_2O} + Q_{Al} = 0 \rightarrow m_{H_2O} \cdot (T_{eq} - T_{H_2O}) + m_{Al} \cdot c_{Al} \cdot (T_{eq} - T_{Al}) = 0$$

No caso desse experimento, as massas e temperaturas podem ser medidas de forma que podemos determinar o calor específico do alumínio (c_{Al}).

De uma maneira geral, em um calorímetro:

$$Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 0$$

Repare que cada uma dessas quantidades de calor Q pode ser cedida ou absorvida por substâncias sólidas, líquidas ou gasosas ou ainda serem gerados por reações químicas, corrente elétrica, atrito, enfim qualquer processo termodinâmico.

5 A Conservação da Energia

Um dos mais importantes princípios da física e da química é o da conservação da energia. Segundo este princípio, em um sistema isolado, há uma entidade fundamental chamada *energia* que se conserva, seja qual for a transformação sofrida pelo sistema. Esse princípio é largamente comprovado experimentalmente em todos os campos da física, da química e de outras ciências da natureza. A *energia* está presente no movimento, na Termodinâmica, na eletricidade, no magnetismo, nas reações químicas, nos processos bioquímicos, no mundo microscópico da mecânica quântica, na teoria do big bang, na relatividade, na física nuclear, no acelerador de partículas, enfim, em todos os campos das ciências naturais. A *energia* se transforma, Ela perpassa de uma forma à outra de maneira impressionante, mas sempre se conserva. A certeza que a energia de um sistema tem que se conservar é uma base fundamental ao estudo da física e química teóricas.

O estabelecimento do princípio da conservação da energia nasceu no século XIX, em estudos de Termodinâmica. Nessa época, já se sabia que o calor poderia ser gerado pelo atrito (energia mecânica), pela eletricidade e por reações químicas. O que hoje chamamos de energia estabelece uma conexão entre esses fenômenos aparentemente distintos.

Um dos primeiros a propor essa conexão, em 1842, foi o *médico e físico* alemão Julius Robert Von Mayer (1814 – 1878). Em uma viagem às Índias Orientais Holandesas (atual Indonésia), Mayer notou que seus pacientes tinham o sangue venoso mais avermelhado do que o dos europeus. Ele concluiu que as pessoas que moram em países quentes consomem menos oxigênio e, portanto, menos energia para manter sua temperatura. Mayer estabeleceu que o processo químico vital (hoje conhecido como oxidação) é a principal fonte de energia dos seres vivos. Para Mayer, a energia vital era energia química, que por sua vez, era transformada em calor. Ele estava convicto que calor era energia. Suas observações experimentais comprovavam isso, não havia como ser diferente!

Mayer estudou o problema do *equivalente mecânico do calor*, ou seja, o cálculo de quanto de energia mecânica corresponderia uma caloria. Apesar de ter chegado a bons resultados, seu trabalho foi considerado sem grandes consequências pela comunidade científica da época.

Os trabalhos experimentais em busca do *equivalente mecânico do calor* foram realizados de forma independente de Mayer, na década de 1840, pelo cervejeiro e físico inglês James Prescott Joule (1818 – 1889). No mais famoso de seus experimentos, a queda de um peso movimentava as palhetas no interior de um calorímetro com água, aquecendo-a por atrito.

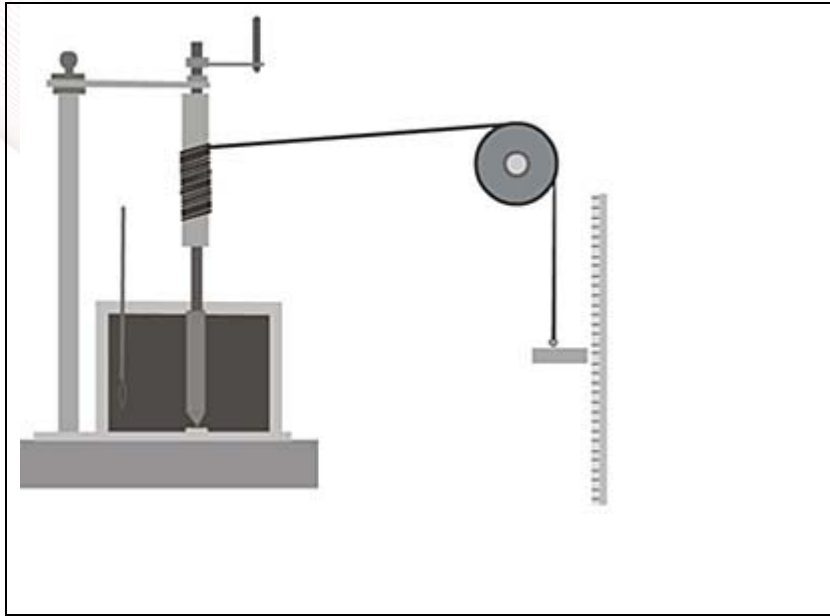


Figura 11: Aparato de Joule

Para calcular o equivalente mecânico do calor, Joule mediu a quantidade de calor transferida à água pelo atrito com as palhetas e a energia do movimento²⁰ resultante da queda do peso. De acordo com o princípio da conservação da energia, essas duas quantidades deveriam ser iguais²¹.

Experimentos posteriores comprovaram que o calor é realmente uma forma de energia. Em homenagem à Joule, a unidade de energia do Sistema Internacional de Unidades recebeu seu nome e o valor atual aceito para o equivalente mecânico é:

$$1 \text{ cal} = 4,181 \text{ J}$$

Os trabalhos de Mayer e Joule iriam mudar o rumo das pesquisas teóricas em Termodinâmica. Em 1850, Rudolf Clausius e William Thomson (Lord Kelvin) desenvolvem a Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica. Entender o calor como uma forma de energia ampliou o campo de atuação da Termodinâmica para além das máquinas térmicas. Possibilitou que ela fosse aplicada nos mais diversos campos, sendo inclusive a base da físico-química moderna.

²⁰ A energia pura do movimento era chamada na época de *força-viva* (*vis-viva*) e atualmente de energia cinética. $E_c = m \cdot v^2 / 2$

²¹ Considerando desprezíveis fatores como os atritos externos e a energia cinética adquirida pela água.

6 A Primeira Lei da Termodinâmica

A conservação da energia em sistemas termodinâmicos é expressa por meio da 1ª lei da Termodinâmica. Antes de apresentá-la na sua forma matemática, iremos apontar alguns conceitos importantes.

7 Energia Interna (U), Quantidade de calor (Q) e Trabalho (W)

Faça o seguinte experimento: construa um pêndulo amarrando um peso a um barbante. Segure na ponta do barbante e coloque o peso para oscilar.

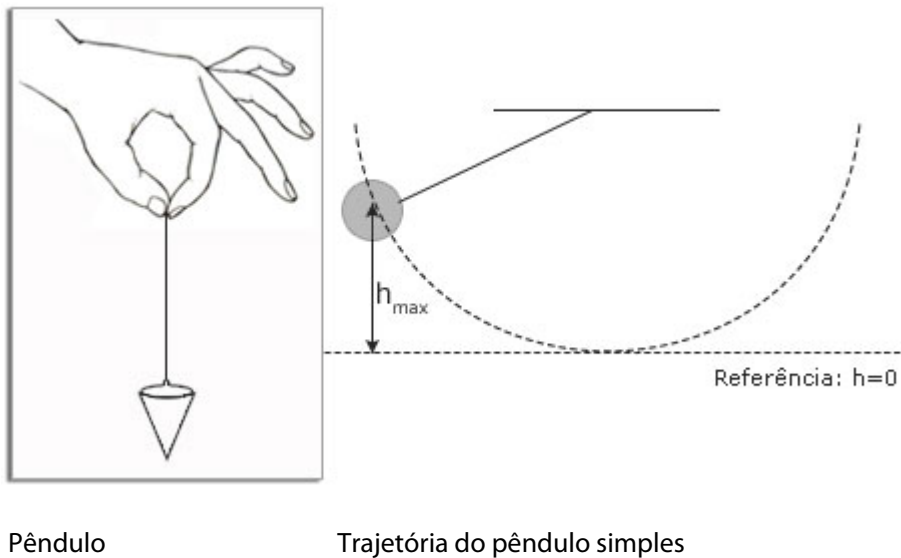


Figura 12: Pêndulo simples

O pêndulo é um instrumento interessante porque você pode *energizá-lo*. Quanto maior a altura máxima $h_{máx}$ atingida pela esfera, mais energia o pêndulo terá. Você pode reparar nitidamente que, para manter a mesma altura máxima, você quase não faz esforço, mas para aumentá-la exige que você *coloque energia no sistema*. Da mesma forma, para que a altura máxima diminua, você deve ficar parado e esperar que o atrito faça a sua parte.

O que acontece *internamente no sistema* pêndulo é que, ao atingir a altura $h_{máx}$, a esfera adquire *energia potencial gravitacional* (E_p). Ao perder altura, a esfera ganha *energia cinética* (E_c), a energia do

movimento. A energia cinética é máxima no ponto mais baixo do movimento. Vamos chamar de U a *energia interna* do sistema²², que é representada pela soma:

$$U = E_p + E_c$$

Vamos agora analisá-la em alguns casos, tendo sempre como base o *princípio da conservação da energia*.

Caso 1: Você coloca o pêndulo para oscilar e depois sua mão fica parada. Vamos considerar o atrito desprezível. Nesse caso, o sistema fica *isolado energeticamente*. Ou seja, o sistema pêndulo não recebe nem perde energia da sua *vizinhança*. Então, a *energia interna* U do sistema deve permanecer constante ou, equivalentemente, a *variação* da energia interna deve ser zero.

$$\text{Sistema isolado: } \Delta U = 0$$

Caso 2: Você coloca o pêndulo para oscilar e depois sua mão fica parada. Agora não vamos desprezar o atrito. A altura máxima $h_{\text{máx}}$ do pêndulo vai diminuindo. A *energia interna* U do sistema diminui à medida que o tempo passa. Toda energia interna perdida pelo sistema é convertida em calor (Q) por meio do atrito. Em termos matemáticos:

$$\text{Com atrito: } \Delta U = Q$$

Caso 3: Você coloca o pêndulo para oscilar e depois sua mão não fica parada. Consideramos ainda que o atrito não seja desprezível. O trabalho (W) realizado pelo seu dedo²³ sobre o sistema contrabalança a perda de *energia interna* provocada pelo atrito. A diferença entre o trabalho W e o calor Q representará a variação da energia interna do sistema:

$$\Delta U = Q - W$$

Essa é a expressão matemática da *Primeira Lei da Termodinâmica*.

Agora vamos aumentar a complexidade de nosso sistema. Pendure uns 100 pêndulos dentro de uma caixa metálica. Eu pergunto: nosso raciocínio muda? Se você balançar a caixa (realiza um trabalho W sobre o sistema), a energia interna do sistema aumentará. Esse aumento será exatamente igual à energia que você colocou no sistema ($\Delta U = W$). A energia se conserva! Se, logo depois da chacoalhada, você colocar a caixa dentro de um calorímetro com água e medir a quantidade de calor Q trocada pelo

²² A energia potencial depende da altura que por sua vez é função da referência ($h = 0$) escolhida. Dessa forma, a energia interna de um sistema depende da referência escolhida. Entretanto a variação da energia interna ΔU é que é importante em Termodinâmica e sobre essa variação a escolha da referência não tem influência.

²³ Dizer "o trabalho realizado sobre o sistema" é o mesmo que dizer "a energia fornecida ao sistema".

sistema com a vizinhança até todos os pêndulos pararem, adivinhe só: Q vai ser exatamente igual à ΔU . A energia se conserva!


	<p>Na verdade, para a Termodinâmica fenomenológica, não tem a mínima importância o que tem dentro da caixa. Não é necessário saber o funcionamento interno de um sistema para medir a variação da sua energia interna ΔU. Essa medição é feita indiretamente, por exemplo, por meio da troca de energia (W ou Q) do sistema com a sua vizinhança. Portanto, ao analisar um problema termodinâmico, deve estar bem claro o que é o sistema e o que é sua vizinhança.</p>
---	--

Figura 13: Sistema termodinâmico e sua vizinhança

Outro assunto importantíssimo é a *convenção de sinais* que adotaremos para as energias envolvidas na 1ª lei a Termodinâmica ($\Delta U = Q - W$):

Energia	Positivo	Negativo
Energia interna (ΔU)	Se a energia interna do sistema aumentar.	Se a energia interna do sistema diminuir.
Calor (Q)	Calor fluir da vizinhança para o sistema.	Calor fluir do sistema para a sua vizinhança.
Trabalho (W)	Trabalho realizado pelo sistema sobre sua vizinhança	Trabalho realizado pela vizinhança sobre o sistema

Figura 14 : Convenção de sinais

8 Primeira Lei da Termodinâmica aplicada aos gases

8.1 Introdução

Em automóveis com motor a explosão, o *sistema termodinâmico* que troca calor e trabalho com a *vizinhança* é o gás (no caso, o ar) contido na câmara de explosão. Durante o funcionamento do motor, o gás se expande, é comprimido e a sua pressão, volume e temperatura variam. As transformações Termodinâmicas de um gás são importantes exemplos de aplicação da primeira lei da Termodinâmica. Estudaremos alguns casos particulares dessas transformações.



Figura 15: Seringa

Faça o seguinte experimento: encha de ar uma seringa e ar e tampe-a. Comprima o ar. Sentiu a seringa quente? É porque a compressão fez o *calor* fluir do sistema para sua mão. Mantenha o ar comprimido e espere que a seringa esfrie. Agora solte o êmbolo. Notou que a seringa ficou mais fria? Na expansão o gás perde *calor* para a vizinhança.

Você é capaz de explicar por que o gás de cozinha sai “gelado” quando escapa do botijão?

8.2 Estado termodinâmico e variáveis de estado

Em cada posição do êmbolo da seringa, o ar se encontra num *estado termodinâmico* diferente. O *Estado Termodinâmico* é definido pelas *variáveis de estado* (ou *propriedades termodinâmicas*) do sistema. Essas variáveis podem ser pressão (P), temperatura (T), energia interna (U), massa (m), massa específica (ρ) e

diversas outras grandezas²⁴ que são características do sistema estudado. As *transformações Termodinâmicas* levam o sistema de um estado termodinâmico a outro.

Considere agora que o ar em nossa seringa sofra uma rápida compressão. Há como saber o valor da pressão e temperatura do ar logo após a compressão? O sistema ainda está se estabilizando e pode muito bem haver partes dele com temperaturas e pressões diferentes. Entretanto, após um tempo, as variáveis de estado passam a ter valores praticamente iguais em todas as partes do sistema. Diz-se, então, que foi atingido o *equilíbrio termodinâmico*. Só se pode *definir* o estado termodinâmico de um sistema que esteja em equilíbrio termodinâmico. Você é capaz de explicar por quê?

Não é necessário saber *todas* as variáveis de estado para definir o *estado termodinâmico* de um sistema. Por exemplo, comprova-se experimentalmente que o estado termodinâmico de um gás é definido, em muito boa aproximação, apenas por meio das variáveis de estado massa (m), volume (V) e pressão (P). Existem relações de dependência entre as variáveis de estado. Para cada valor de m, V e P há somente um valor para cada uma das outras variáveis de estado (por exemplo, U e T).

As relações matemáticas entre as variáveis de estado são chamadas de *equações de estado*. Em 1834, por Émile Clapeyron (1799 – 1864) com base nas leis experimentais dos gases de Boyle, Charles e Gay-Lussac propôs um modelo teórico de gás ideal que obedece à seguinte equação de estado:

$$P.V = n.R.T \text{ (equação de estado de Clapeyron)}$$

Onde:

n → número de mols do gás (que é proporcional à sua massa);

R = 8.314472(15) J.K⁻¹.mol⁻¹ → constante universal dos gases.

O ar, à temperatura e pressão ambiente (portanto, o ar em nossos experimentos com a seringa), pode ser considerado, em boa aproximação, um gás ideal.

O modelo microscópico dos gases ideais é objeto de estudo da *Teoria Cinética dos gases*, desenvolvida por Boltzmann e Maxwell na década de 1870. Esse modelo considera o gás como sendo formado por pequeníssimas partículas que não interagem entre si e que se movimentam obedecendo às leis da mecânica de Newton. A partir desse modelo, a equação de estado de Clapeyron pode ser deduzida *teoricamente*. Outra consequência importante da teoria cinética é que a *energia interna* de um gás ideal depende apenas da sua *temperatura*, ou seja, quando um gás ideal sofre uma transformação isotérmica,

²⁴ Como por exemplo: entalpia (H), energia livre de Gibbs (G), energia livre de Helmholtz (A), entropia (S).

a variação da sua energia interna é zero. Iremos mais adiante demonstrar essa relação apenas com argumentos da Termodinâmica fenomenológica.

$$\Delta U = 0 \text{ em transformações isotérmicas de um gás ideal}$$

No caso da nossa seringa, a massa (m) de ar é sempre a mesma. Se deslocarmos o êmbolo até uma determinada posição e esperarmos que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, teremos os valores da pressão (P) e do volume (V) bem definidos. Com esses valores medidos, podemos calcular a temperatura do ar por meio da equação de estado.

É importante notar que os valores das variáveis de estado de um gás *independem das transformações* que o levaram aquele estado. Por exemplo, o volume do ar da seringa só depende da *posição* do êmbolo, independente do jeito que você o movimentou.

Uma observação importante é que as *transformações Termodinâmicas* envolvem trocas de *energia* que se dão por meio do trabalho (W) e do calor (Q). Entretanto, essas grandezas NÃO são propriedades termodinâmicas e não definem o estado termodinâmico de um sistema²⁵.

8.3 Transformações Termodinâmicas em gases ideais

Vamos estudar algumas transformações físicas de um gás confinado em uma seringa e, por meio da troca de energia com a vizinhança, determinar a variação da sua energia interna. O calor Q trocado com a vizinhança pode ser medido com o auxílio de um calorímetro. No caso do gás ideal, o trabalho mecânico W realizado pelo gás é função da pressão P e variação de volume ΔV do gás e a variação da energia interna ΔU depende apenas da variação da temperatura.

Consideraremos ainda que as transformações ocorram muito lentamente, garantindo que elas sejam *sucessões de estados de equilíbrio termodinâmico*. Ou seja, praticamente em qualquer momento durante as transformações, as variáveis de estado devem estar definidas. A este tipo de transformação damos o nome de *quase-estática*.

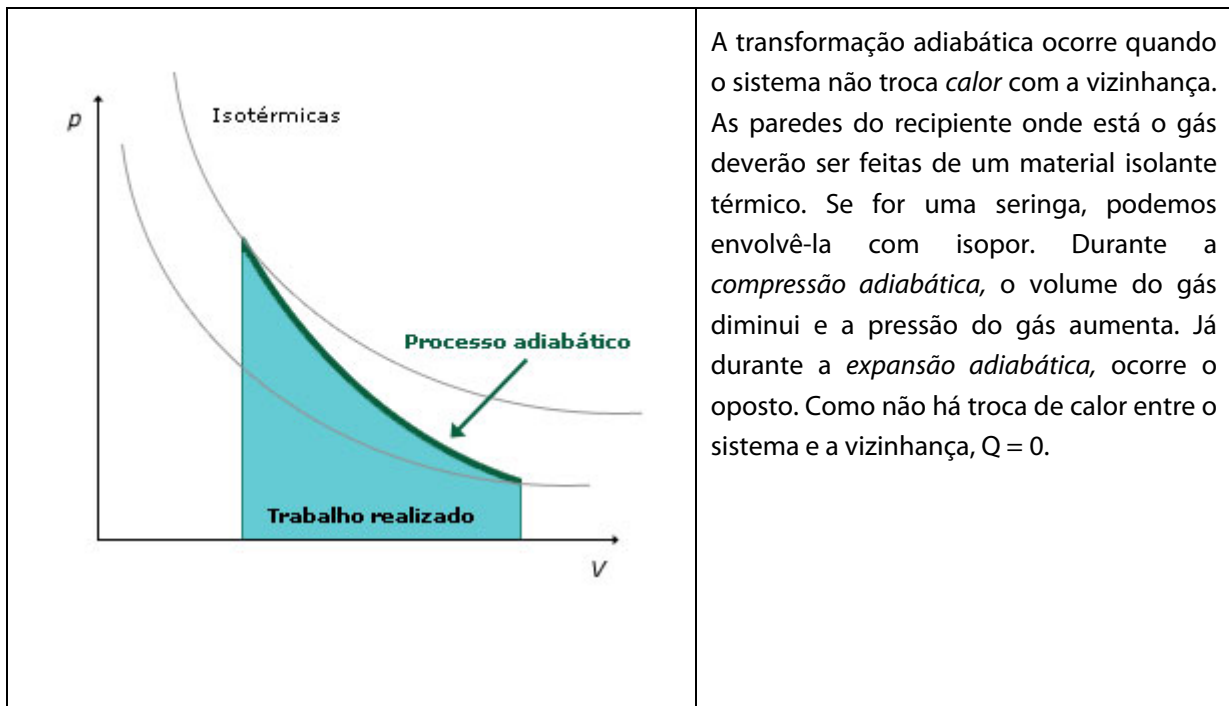
²⁵ É importante notar que embora Q e W não sejam propriedades termodinâmicas, a sua diferença, isto é, $Q - W$ é.

8.3.1 Diagramas PxV

Uma maneira muito prática de visualizar uma transformação Termodinâmica quase-estática é por meio de gráficos²⁶. Os estados termodinâmicos de um gás ideal, durante transformações que não envolvam variação de massa, ficam totalmente determinados por meio de duas variáveis de estado. Normalmente são escolhidas as variáveis Pressão (P) e Volume (V) e a partir de um diagrama PxV podem ser visualizadas as transformações.

Como veremos adiante, a área sob o diagrama PxV é igual ao trabalho mecânico realizado pelo sistema durante as transformações.

8.3.2 Transformação Adiabática



A transformação adiabática ocorre quando o sistema não troca *calor* com a vizinhança. As paredes do recipiente onde está o gás deverão ser feitas de um material isolante térmico. Se for uma seringa, podemos envolvê-la com isopor. Durante a *compressão adiabática*, o volume do gás diminui e a pressão do gás aumenta. Já durante a *expansão adiabática*, ocorre o oposto. Como não há troca de calor entre o sistema e a vizinhança, $Q = 0$.

Figura 16: Diagrama da transformação adiabática

A primeira lei da Termodinâmica ($\Delta U = Q - W$) nos diz, então, que todo o trabalho (W) é convertido em variação de energia interna:

²⁶ A introdução destes gráficos é outro conceito introduzido por James Watt.

$$\Delta U = -W$$

O significado do sinal (-) é que se o sistema (gás) realiza trabalho (expansão) sobre a vizinhança, a energia interna nele contida diminui ($\Delta U < 0$).

A expansão adiabática é o principal processo envolvido na formação das nuvens. O ar parado é um excelente isolante térmico. Considere como sistema uma parcela do ar atmosférico, o ar que estiver em torno a manterá (em boa aproximação) isolada termicamente de sua vizinhança. Se essa parcela de ar subir para regiões mais altas da atmosfera, ela experimentará uma pressão menor e irá se expandir. De acordo com a 1ª lei da Termodinâmica aplicada a processos adiabáticos, a energia interna da parcela de ar diminuirá, o que ocasionará a queda da temperatura necessária para formação da nuvem.

8.3.3 Transformação isovolumétrica

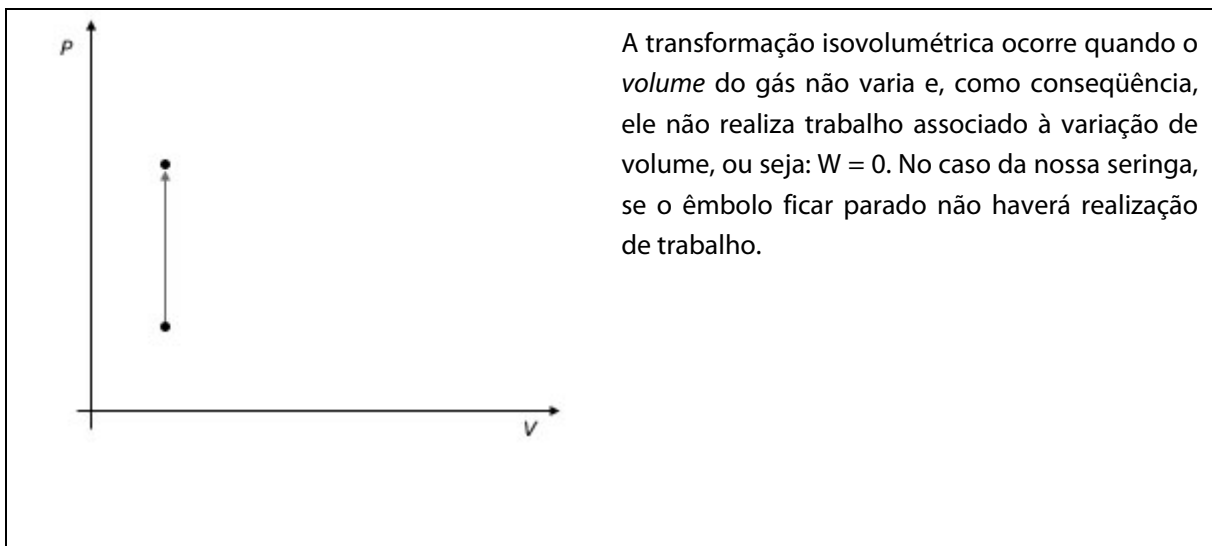


Figura 17: Diagrama transformação isovolumétrica

A primeira lei da Termodinâmica ($\Delta U = Q - W$) então fica:

$$\Delta U = Q$$

Nesse caso, todo aumento de energia interna do gás se deve ao calor fornecido a ele.

Os experimentos de calorimetria com gases a *volume constante* comprovam que $Q = C_v \Delta T$, onde C_v é a capacidade térmica a volume constante²⁷ de um gás ideal.

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T \text{ (volume constante)}$$

Isso implica dizer que **a variação da energia interna devido à transformação isovolumétrica de gases ideais depende apenas da temperatura.**

8.3.4 Transformação isobárica

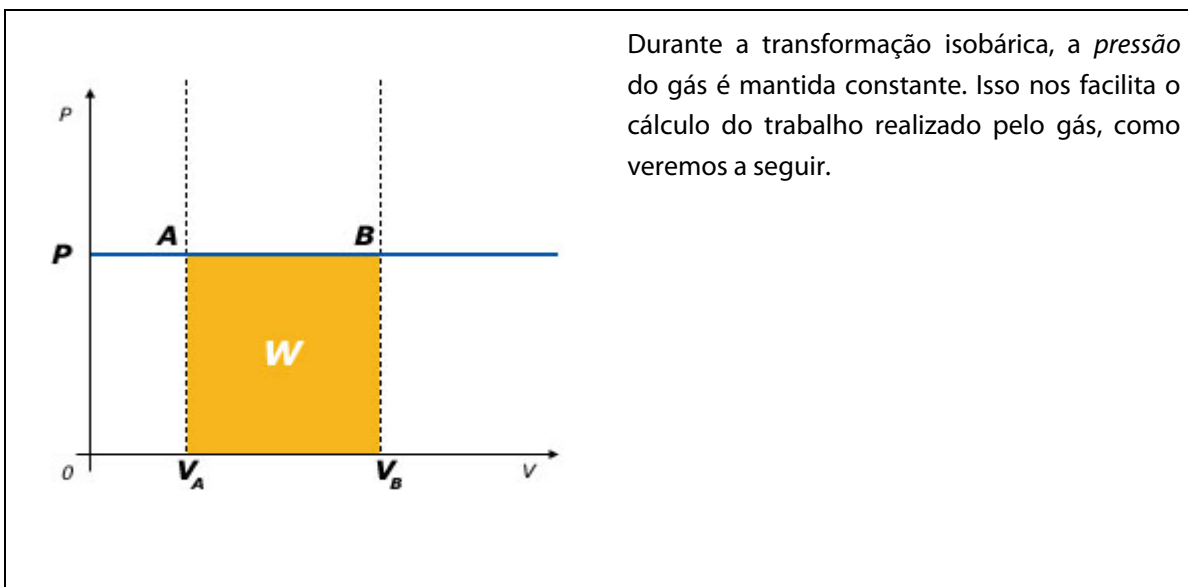


Figura 18: Diagrama transformação isobárica

A pressão é definida como sendo *força por unidade de área*, no caso da nossa seringa, é a força que o gás aplica ao êmbolo, dividida pela área do êmbolo.

$$P = F/A \rightarrow F = P \cdot A$$

O trabalho por sua vez é definido como sendo o produto da força (F) pelo deslocamento²⁸ ΔS , no nosso caso, do êmbolo.

²⁷ Para gases ideais monoatômicos $C_v = 3/2 \cdot n \cdot R$ e para gases diatômicos $C_v = 5/2 \cdot n \cdot R$ onde n é o número de mols e R é a constante dos gases.

$$W = F \cdot \Delta S$$

Substituindo:

$$W = P \cdot (A \cdot \Delta S)$$

Mas $(A \cdot \Delta S)$ é a variação de *Volume* do gás. Então, o trabalho de um gás que sofre transformação isobárica pode ser calculado pela expressão:

$$W = P \cdot \Delta V$$

Observando o diagrama $P \times V$ da transformação isobárica, vemos claramente que o trabalho realizado pelo gás é numericamente igual à área sob o diagrama. Essa propriedade pode ser estendida para os diagramas de qualquer transformação quase-estática.

Podemos agora aplicar a 1ª lei da Termodinâmica ($\Delta U = Q - W$) a um gás que sofre transformação isobárica:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V$$

Os experimentos de calorimetria com gases a *pressão constante* constataam que $Q = C_p \cdot \Delta T$, onde C_p é a capacidade térmica a pressão constante²⁹ de um gás ideal. Além disso, aplicando a equação de estado de Clapeyron $PV = nRT$ podemos reescrever a 1ª lei da Termodinâmica para processos isobáricos envolvendo gases ideais da seguinte forma:

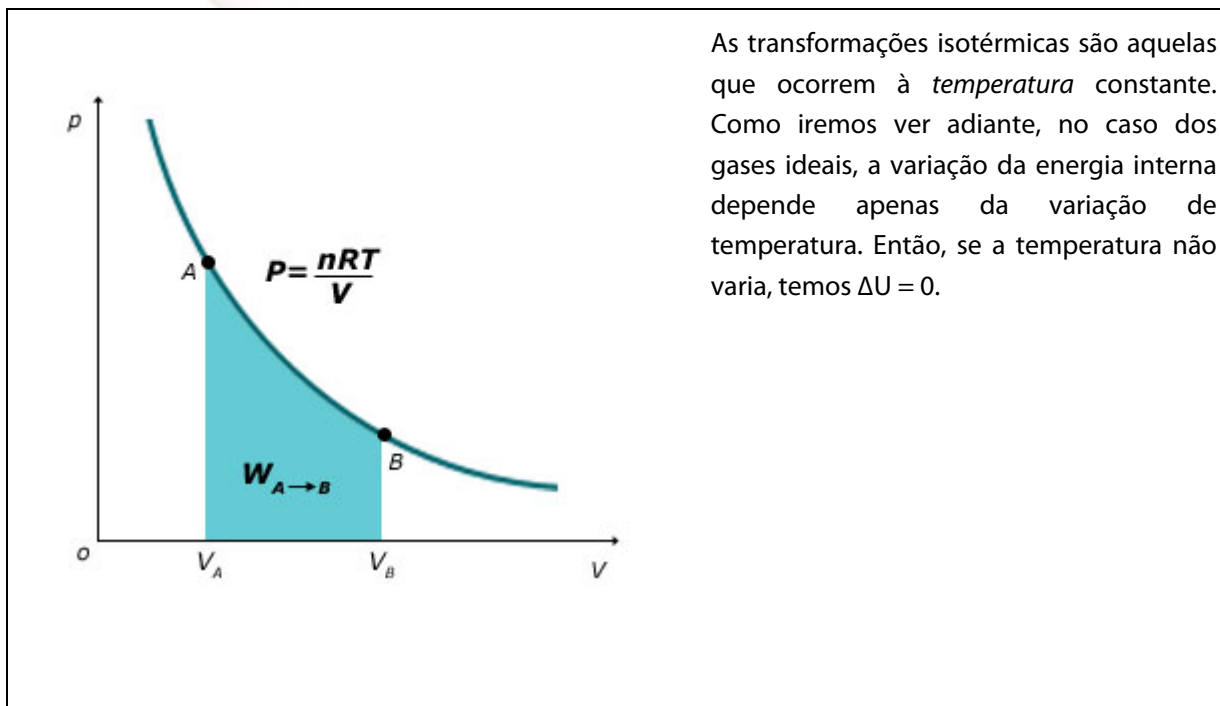
$$\Delta U = C_p \cdot \Delta T - nR \cdot \Delta T$$

Isso implica dizer que **a variação da energia interna devido às transformações isobáricas de gases ideais depende apenas da temperatura.**

²⁸ A definição formal de trabalho de uma força é $W = \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{S} = F \cdot \Delta S \cdot \cos\theta$. No caso da expansão do gás força e deslocamento têm a mesma direção, de modo que $\theta=0 \rightarrow \cos\theta=1$, de modo que nesse caso $W=F \cdot \Delta S$.

²⁹ Para gases ideais monoatômicos $C_v = 5/2 \cdot n \cdot R$ e para gases diatômicos $C_v = 7/2 \cdot n \cdot R$ onde n é o número de mols e R é a constante dos gases.

8.3.5 Transformação isotérmica



As transformações isotérmicas são aquelas que ocorrem à *temperatura* constante. Como iremos ver adiante, no caso dos gases ideais, a variação da energia interna depende apenas da variação de temperatura. Então, se a temperatura não varia, temos $\Delta U = 0$.

Figura 19: Diagrama transformação isotérmica

Podemos agora aplicar a 1ª lei da Termodinâmica ($\Delta U = Q - W$) a um gás ideal que sofre transformação isotérmica:

$$0 = Q - W \rightarrow Q = W$$

O calor recebido por um gás ideal em uma transformação isotérmica é 100% convertido em trabalho ou o trabalho isotérmico realizado sobre um gás ideal é totalmente convertido em calor.

8.3.6 Relação entre a energia interna e a temperatura em gases ideais

Agora veremos uma das grandes potencialidades da Termodinâmica fenomenológica. Considere uma transformação Termodinâmica quase estática qualquer, a qual o sistema muda de um estado inicial A para um estado final B. As energias internas U_A e U_B dos estados A e B são propriedades de sistema e seus valores independem das transformações sofridas por esse sistema. Isso implica que a *variação* da energia interna $\Delta U = U_B - U_A$ pode ser medida por meio de qualquer transformação que dará sempre o mesmo valor. Então, *escolhemos* um caminho entre A e B que seja uma transformação isobárica e depois uma transformação isovolumétrica. De acordo com nossos resultados anteriores, a variação da

energia interna (ΔU) em cada uma dessas transformações depende *apenas* da variação da temperatura (ΔT).

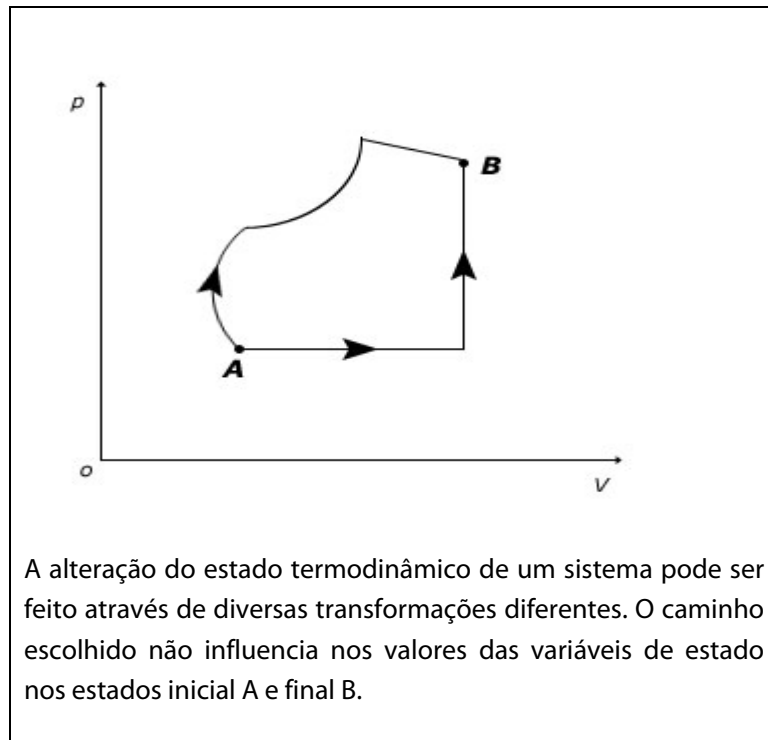


Figura 20: Transformações termodinâmicas

9 Entalpia



Pense em um laboratório de química. Em que condições Termodinâmicas são realizados experimentos envolvendo reações químicas? Em muitos experimentos, as reações químicas ocorrem em recipientes abertos, portanto, sujeitos à pressão atmosférica. Como a pressão atmosférica é praticamente constante, estamos falando de transformações *isobáricas*.

Figura 21: Laboratório de Química

Todas as reações químicas envolvem trocas de calor. Como vimos, a quantidade de calor Q não é uma variável de estado. Será que existe alguma variável de estado que possa acompanhar as trocas de energia sob forma de calor que ocorrem durante as reações químicas?

Um dos primeiros a sugerir uma nova variável de estado com este intuito foi o físico, químico e matemático Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903), no final do século XIX. Essa nova variável recebeu o nome de Entalpia, do grego “enthalpos” (ενθαλπος) que significa “colocar calor dentro”.

Matematicamente, a Entalpia (H) é definida assim:

$$H = U + P.V$$

Vemos que H é definido em função das variáveis de estado U , P e V . Logo, H também será uma variável de estado.

Se considerarmos as transformações que ocorrem à pressão constante, a *variação* da entalpia será

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

Ocorre que, de acordo com a 1ª lei da Termodinâmica, em uma transformação isobárica, temos $\Delta U = Q - P \cdot \Delta V$. Substituindo:

$$\Delta H = Q$$

Vemos agora porque o grande cientista Gibbs definiu Entalpia dessa forma.

O calor envolvido nas reações químicas que ocorram à pressão constante é medido pela variação da entalpia.

10 Considerações finais

O desenvolvimento da termodinâmica permitiu a consolidação e ampliou os limites do princípio da conservação da energia. Antes do estudo Termodinâmica como ciência, o conceito de energia não estava bem definido e se restringia à mecânica. Não é por acaso que o calor foi considerado inicialmente uma substância. Foi demonstrado experimentalmente que a energia pode se apresentar de diversas formas e que ainda se conserva durante as transformações. Com base nisso foram construídos modelos teóricos que depois foram comprovados experimentalmente. Era o método científico sendo consolidado na física, na química e na engenharia. Atualmente os conceitos e princípios da Termodinâmica são aplicados desde a culinária até o controle de processos industriais. A Termodinâmica rompeu todos os limites ao ponto de se falar, por exemplo, em temperatura do espaço sideral. São aplicações praticamente ilimitadas. Todas baseadas em alguns princípios, dentre eles, a Primeira Lei da Termodinâmica.

11 Referências Bibliográficas

ANACLETO, Joaquim; ANACLETO, Alcinda. Sobre a primeira lei da termodinâmica: as diferenciais do calor e do trabalho. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n.2, mar./abr. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200043&lng=&nrm=iso&tIng=> Acesso em: 16 fev. 2009.

ANSWER.COM. Joseph Louis Gay-Lussac. Disponível em: <<http://www.answers.com/topic/joseph-louis-gay-lussac>>. Acesso em: 12 abr. 2009.

_____. Henri Victor Regnault. Disponível em: <<http://www.answers.com/topic/henri-victor-regnault>>. Acesso em: 12 abr. 2009.

ARAGÃO, M. J. História da Química. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

ATKINS, P.; Jones, L. Princípios de Química. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BAUER, W. Applet: ideal gas. Disponível em:
<<http://lectureonline.cl.msu.edu/~mmp/applist/pvt/pvt.htm> >. Acesso em: 23 mar. 2009.

BBC. What are physical changes? Disponível em:
<http://www.bbc.co.uk/schools/ks3bitesize/science/chemistry/physical_changes_1.shtml >. Acesso em:
09 abr. 2009.

BELLIS, Mary. The History Behind the Thermometer. Disponível em:
<<http://inventors.about.com/library/inventors/blthermometer.htm> >. Acesso em: 09 abr. 2009.

BENSON, Tom. Animated gas lab. Disponível em: <<http://www.grc.nasa.gov/WWW/K-12/airplane/Animation/frglab2.html>>. Acesso em: 16 fev. 2009.

_____. Animated Charles and Gay-Lussac's Law. Disponível em: <<http://www.grc.nasa.gov/WWW/K-12/airplane/aglussac.html>>. Acesso em: 16 fev. 2009.

BOTHUN, Greg. Thermodynamic equilibrium. Disponível em:
<<http://jersey.uoregon.edu/vlab/Thermodynamics/>>. Acesso em: 16 fev. 2009.

CHEMICAL EDUCATION RESEARCH GROUP. Boyle's Law. Disponível em:
<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/gaslaw/boyles_law.html >. Acesso em: 12 abr. 2009.

_____. Charles's Law. Disponível em:
<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/gaslaw/charles_law.html >. Acesso em: 12 abr. 2009.

DAVIDSON COLLEGE. Calorimetry. Disponível em: <<http://www.chm.davidson.edu/java/calorimetry/calorimetry.html>>. Acesso em: 12 maio 2009.

FENDT, Walter. Processos especiais de um gás ideal. Disponível em: <http://www.walter-fendt.de/ph14br/gaslaw_br.htm>. Acesso em: 16 fev. 2009.

FERMI, E. Thermodynamics. Paperback. New York: Dover Publications, 1956.

FEYNMAN, R.; LEIGHTON, R.; SANDS, M. Lectures on Physics. Massachusetts: Ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1963. v. 1.

FITZPATRICK, Richard. Thermodynamics & Statistical Mechanics: an intermediate level course. Disponível em: <<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/lectures.html>>. Acesso em: 26 mar. 2009.

FOWLER, Michael. Thermal Expansion and the Gas Law. Disponível em: <<http://galileo.phys.virginia.edu/classes/152.mf1i.spring02/ThermProps.htm>>. Acesso em: 12 abr. 2009.

_____. Carnot cycle. Disponível em: <http://galileoandeinstein.phys.virginia.edu/more_stuff/flashlets/carnot.htm>. Acesso em: 16 fev. 2009.

GUPTA, Abhijit Kar. Expansion of gas. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/2280505/Expansion-of-Gas?autodown=pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2009.

HELMAN, J. S.; GRINSTEIN, B. Termodinamica fenomeologica y estadistica. Rio de Janeiro: CBPF, 1988. Impressão interna.

KELVIN, Lord. On an Absolute Thermometric Scale founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and calculated from Regnault's Observations. Disponível em: <http://zapatopi.net/kelvin/papers/on_an_absolute_thermometric_scale.html>. Acesso em: 11 abr. 2009.

MOORE, J. T. Química para leigos. Rio de Janeiro: Altabooks, 2008.

NEW CASTLE UNIVERSITY. First law of thermodynamics for a closed system. Disponível em: <<http://lorien.ncl.ac.uk/ming/Webnotes/Therm1/1stLaw/close.htm>>. Acesso em: 16 fev. 2009.

NUSSENZVEIG, H. M. Curso de Física Básica. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1981. 2 v.

NNDB. Henri-Victor Regnault. Disponível em: <<http://www.nndb.com/people/089/000099789/>>. Acesso em: 12 abr. 2009.

PILLA, L. Físico-química. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1980.

PURDUE UNIVERSITY. Energy, enthalpy, and the first law of thermodynamics. Disponível em: <<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch21/chemical.php>>. Acesso em: 20 mar. 2009.

SARGENT-WELCH. Expansion of gases. Disponível em: <<http://resources.sargentwelch.com/lesson-plans/expansion-of-gases/>>. Acesso em: 12 abr. 2009.

7STONES. $PV=nRT$. Disponível em: <<http://www.7stones.com/Homepage/Publisher/Thermo1.html>>. Acesso em: 16 fev. 2009.

SPAKOVSKY, Z. S. Thermodynamics. Disponível em: <<http://web.mit.edu/16.unified/www/FALL/thermodynamics/>>. Acesso em: 26 mar. 2009.

ON LINE 1911 ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. The history of the heat engine. Disponível em: <<http://encyclopedia.jrank.org/articles/pages/7510/THE-HISTORY-OF-THE-HEAT-ENGINE.html>>. Acesso em: 17 mar. 2009.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. GREF. Física 2. São Paulo: Edusp, 2005.

UNIVERSITY OF COLORADO. Gas properties. Disponível em: <http://phet.colorado.edu/simulations/sims.php?sim=Gas_Properties>. Acesso em: 16 fev. 2009.

WIKILIVROS. Curso de termodinâmica: Primeira lei da termodinâmica. Disponível em: <http://pt.wikibooks.org/wiki/Curso_de_termodin%C3%A2mica/Primeira_lei_da_termodin%C3%A2mica>. Acesso em: 20 mar. 2009.

WIKIPEDIA. Carnot cycle. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carnot_cycle>. Acesso em: 17 fev. 2009.

_____. First law of thermodynamics. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/First_law_of_thermodynamics>. Acesso em: 16 fev. 2009.

_____. Henri Victor Regnault. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Henri_Victor_Regnault>. Acesso em: 12 abr. 2009.

_____. Joseph Black. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Black>. Acesso em: 26 mar. 2009.

_____. Steam power during the Industrial Revolution. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Steam_power_during_the_Industrial_Revolution>. Acesso em: 27 abr. 2009.

_____. Steam engine. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Steam_engine>. Acesso em: 27 abr. 2009.

_____. Thermodynamics. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamics>>. Acesso em: 26 mar. 2009.

_____. Timeline of heat engine technology. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_heat_engine_technology#Pre_Eighteenth_century>. Acesso em: 17 mar. 2009.

WOLFRAM, Stephen. Some historical notes. Disponível em: <<http://www.wolframscience.com/reference/notes/1019b>>. Acesso em: 17 mar. 2009.

ZEMANSKY, M. W. Calor e Termodinâmica. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A, 1978.

ZIN, Sérgio L. B. Termologia. Disponível em: <<http://br.geocities.com/slbz2002/hpeja/etapa5a.html> >. Acesso em: 18 mar. 2009.