



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química



Termodinâmica

Aula 3

Professora: Melissa Soares Caetano

Disciplina QUI 217

Mudanças de estado a pressão constante

Maioria das mudanças de estado são levadas sob pressão atmosférica constante

Recordando: 1º Princípio

$$\Delta U = \int_1^2 q - \int_1^2 p dV$$

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$$

Pressão constante

$$p_2 = p_1 = p$$

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = q_p$$



Definição de
Função de estado

Entalpia



$$\Delta H = dU + pdV + Vdp$$

$$\Delta H = q_p$$

Diferencial total da entalpia

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad \overset{0}{\nearrow}$$
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

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

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad \overset{0}{\nearrow}$$
$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Exemplo

Quando se aquecem 3,0 mols de O_2 reversivelmente na pressão constante de 3,25 atm sua temperatura se eleva de 260K até 285K. A capacidade calorífica molar do O_2 , a pressão constante, é 29,4 J/K.mol. Calcule q , w , ΔU e ΔH . Considerar O_2 como gás ideal.

Relação entre C_p e C_v

$$dU = q - pdV$$

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

$$q = C_v dT + \pi_T dV + pdV$$

Pressão constante

$$q_p = C_v dT + [p + \pi_T] dV$$

$$\frac{q_p}{dT} = C_p$$

$$C_p = C_v + [p + \pi_T] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Relação entre C_p e C_v

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Pela lei de Joule

$$\pi_T = 0$$

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Gás ideal

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$C_p - C_v = nR$$

Processo a volume constante

- ↪ Não há produção de trabalho = distância das moléculas é a mesma
 - ↪ Todo calor extraído vai para movimento caótico e reflete aumento da temperatura

Processo a pressão constante

- ↪ Calor extraído da vizinhança dividido em 3 porções: (1) produz trabalho nas vizinhanças; (2) energia para separar as moléculas a distâncias maior; (3) aumenta energia do movimento caótico.
 - ↪ Somente última porção reflete aumento de temperatura

Para aumento de 1 grau, mais calor precisa ser extraído num processo a pressão constante do que num processo a volume constante

Medida de $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

$$H = U + pV \quad \rightarrow \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v dT + [\pi_T + p]dV + VdP$$

Restrição de temperatura constante $dT=0$ e dividindo por dp

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = [\pi_T + p] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V$$

Medida de $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ para gás ideal

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = [\pi_T + p] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V$$

Lei de Joule

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

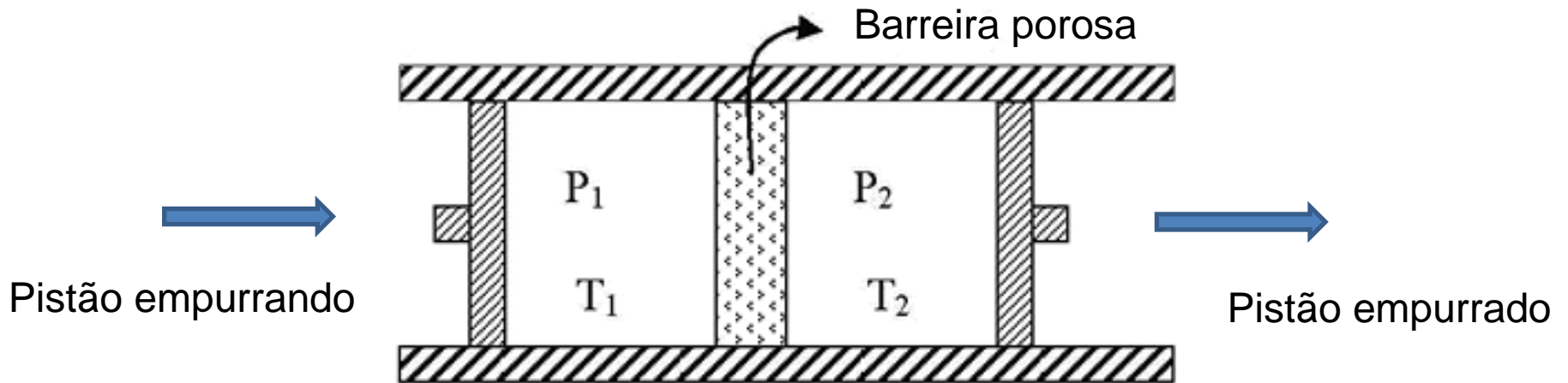
Gás ideal

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = [\overset{0}{\cancel{\pi_T}} + p] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V = 0$$

Experimento de Joule-Thomson



Experimento de Joule-Thomson

$$w_1 = \int_{V_1}^0 p_1 dV \quad w_2 = \int_0^{V_2} p_2 dV$$

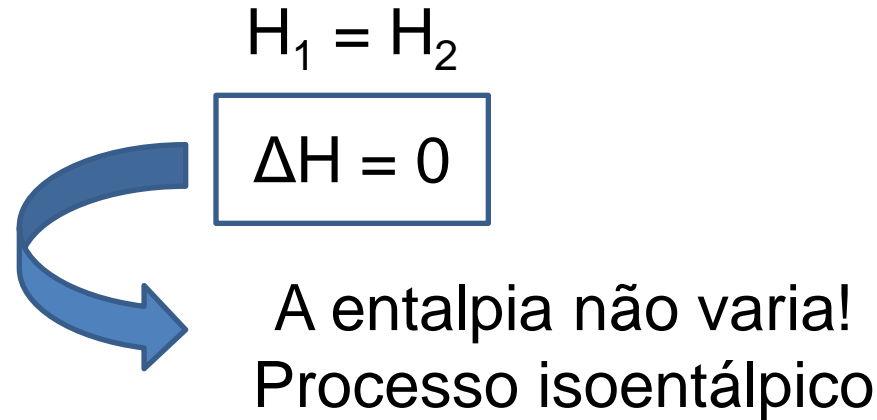
$$w = w_1 + w_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\Delta U = \cancel{q}^0 - w \quad U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

Isolamento

$$H_2 = H_1$$

Experimento de Joule-Thomson



Coeficiente de Joule-Thomson (μ)

Varição da temperatura de um gás com a pressão, a entalpia constante.



$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Relação entre μ e $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

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

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$



Coeficiente de Joule-Thomson isotérmico

- Impondo condição $dH=0$ e dividindo por dp

$$0 = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$\mu_T = -C_p \mu$$

Diferencial total da entalpia

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



$$dH = C_p dT + \mu_T dp$$

Exemplo

Calcule ΔH para transformação de um mol de gás ideal de 27°C para 32°C a pressão constante em que $C_{pm} = 20,9 + 0,042T$ (J/k.mol)

Exemplos:

1) Se o coeficiente de Joule Thomson para CO_2 é $0,6375 \text{ K/atm}$, calcule a temperatura final do CO_2 a 20 atm e 100°C , que é forçado através de uma barreira até uma pressão final de 1 atm . $T_f = 361,04\text{K}$

2) O C_{pm} de uma certa substância na faixa de temperatura de 250 a 500K a 1 bar de pressão é dada por $C_{pm} = b + kT$, onde b e k são constantes conhecidas. Se n mols dessa substância são aquecidos de T_1 a T_2 a 1 bar (onde T_1 e T_2 estão na faixa de 250 a 500K) determine a expressão para ΔH . $\Delta H = nb(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}nk(T_2^2 - T_1^2)$

3) Calcule q , w , ΔU e ΔH para expansão isotérmica reversível a 300K de $2,0$ mols de um gás perfeito de 500cm^3 para 1500cm^3 . $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $w = -5480,63\text{J}$, $q = 5480,63\text{J}$

4) Para N_2 , C_{pm} é quase constante e igual a $3,5R = 29,1 \text{ J/K.mol}$ para temperaturas na faixa de 100 a 400K e pressão baixa ou moderada. Calcule q , w , ΔU e ΔH para compressão adiabática reversível de $1,12\text{g}$ de N_2 de 400 torr e 1000cm^3 para uma temperatura final de $238,17\text{K}$ e volume final de 250cm^3 . Suponha comportamento ideal.

$\Delta U = w = 98,54\text{J}$; $q = 0$; $\Delta H = 137,95\text{J}$

5) Para uma expansão reversível de um gás perfeito a pressão constante de $0,8\text{bar}$ desde $20,0 \text{ dm}^3$ até $40,0 \text{ dm}^3$ calcule q , w , ΔU e ΔH quando $2,0\text{g}$ de He apresentam $C_{vm} = 3/2R$ essencialmente independente da temperatura. Considere a massa molar do He igual a $4,0\text{g/mol}$. $\Delta H = q = 4002,09\text{J}$; $\Delta U = 2401,23\text{J}$; $w = -1600,86\text{J}$

6) A capacidade calorífica do gás cloro é dada por: $C_{pm} = (31,0 + 0,008T) \text{ J/K.mol}$
Calcule a variação de entalpia quando 2 mols desse gás são aquecidos de 300K a 400K a pressão constante. $\Delta H = 6760\text{J}$

Aplicação do primeiro princípio a reações químicas

Pressão constante

$$\Delta H = q_p$$

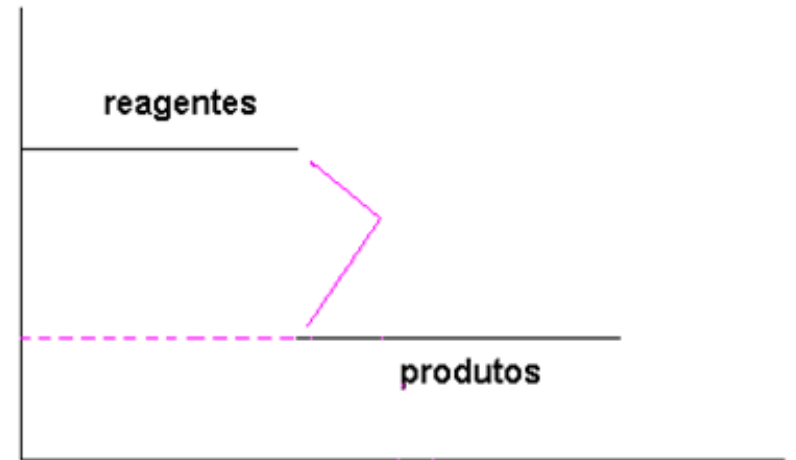
Sistema estiver mais quente depois da reação do que antes



Escoar calor **para** vizinhança com objetivo de restaurar a temperatura inicial



Reação exotérmica



caminho da reação

Processos Exotérmicos



Queima de velas;



Combustão de álcool ou derivados de petróleo, como gasolina ou óleo diesel ;



Queima do propano;



Liquefação ou condensação da água.

$q < 0$

Aplicação do primeiro princípio a reações químicas

Pressão constante

$$\Delta H = q_p$$

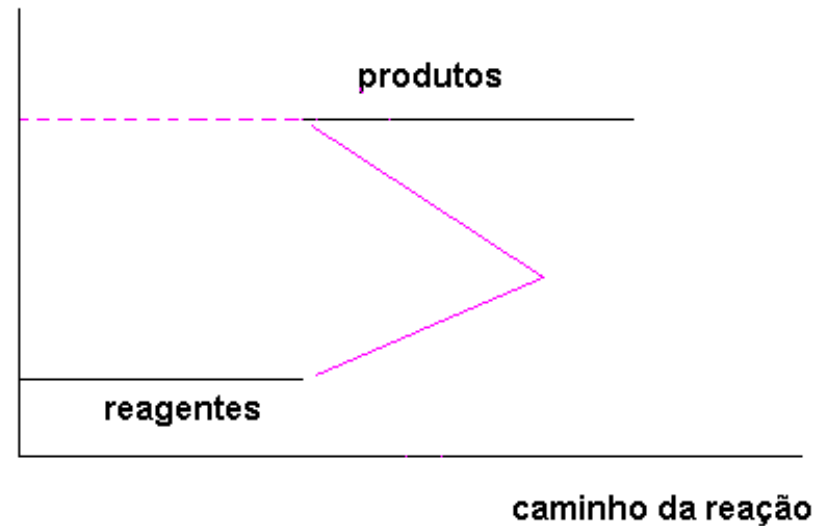
Sistema estiver mais frio depois da reação do que antes



Escoar calor **a partir** vizinhança com objetivo de restaurar a temperatura inicial



Reação endotérmica



Processos Endotérmicos



Ebulição da água
(água fervendo);



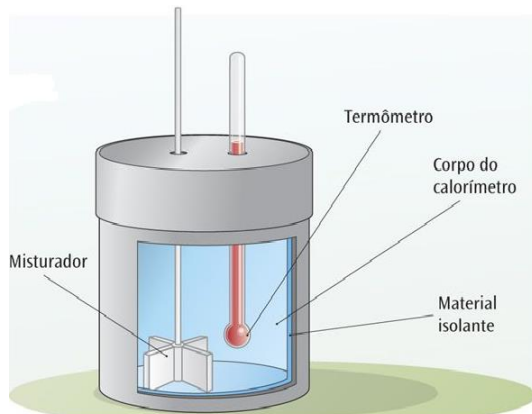
Fusão da água (gelo derretendo);



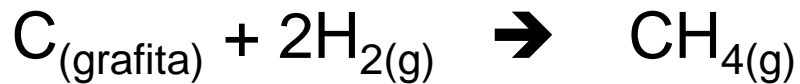
Fotossíntese;

$q > 0$

Determinação dos calores de formação

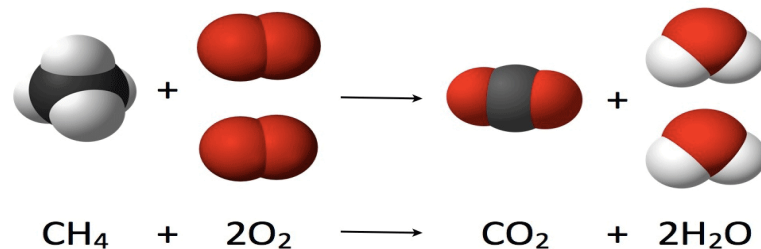
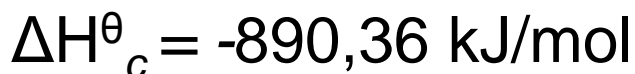


Em alguns casos é possível determinar conduzindo reação de formação num calorímetro



Calores determinados por métodos indiretos

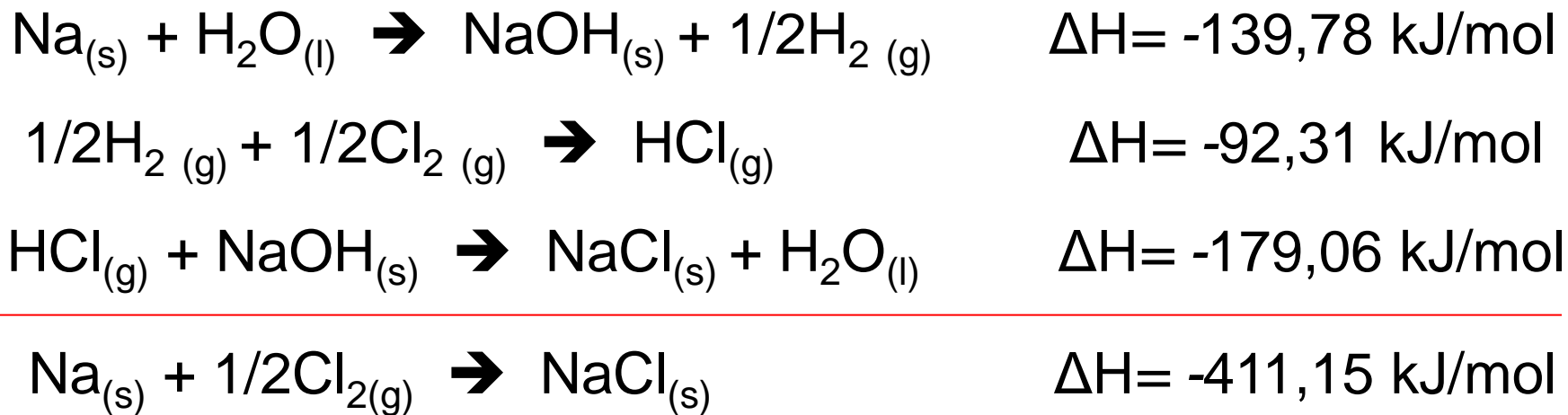
Reação de combustão: Lado dos reagentes um mol da substância a ser queimada mais oxigênio necessário para queimá-la completamente. Compostos queimam formando CO_2 gasoso e água líquida.



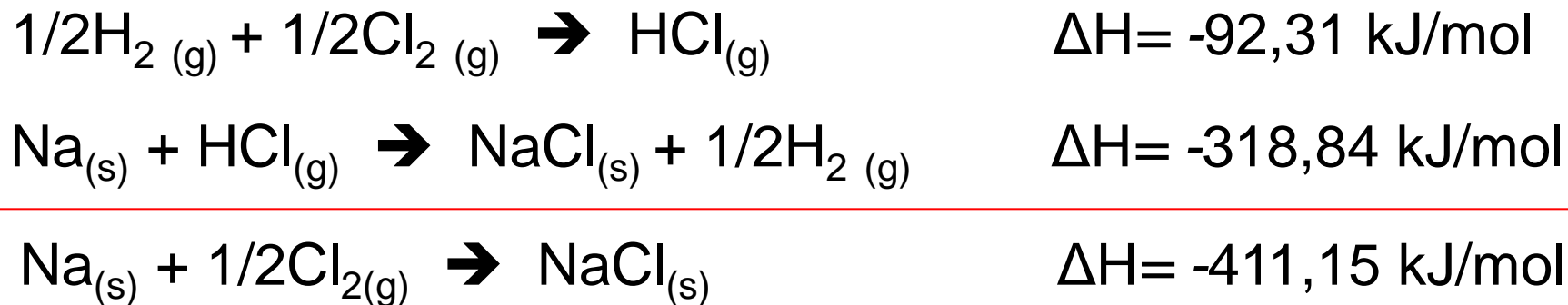
Sequência de reação: Lei de Hess

A entalpia é uma função de estado, portanto, se transformarmos um dado conjunto de reagentes num dado conjunto de produtos por mais de uma sequência de reações, a variação total da entalpia será a mesma para cada sequência

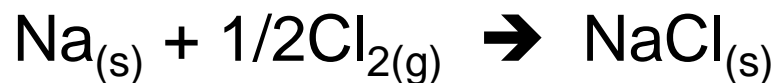
Método 1



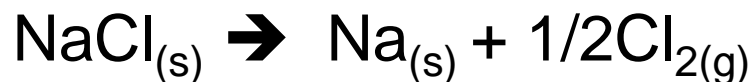
Método 2



Lei de Hess



$$\Delta H = -411,15 \text{ kJ/mol}$$

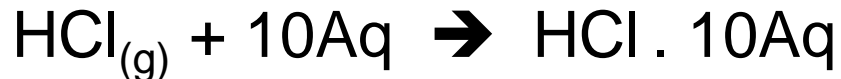
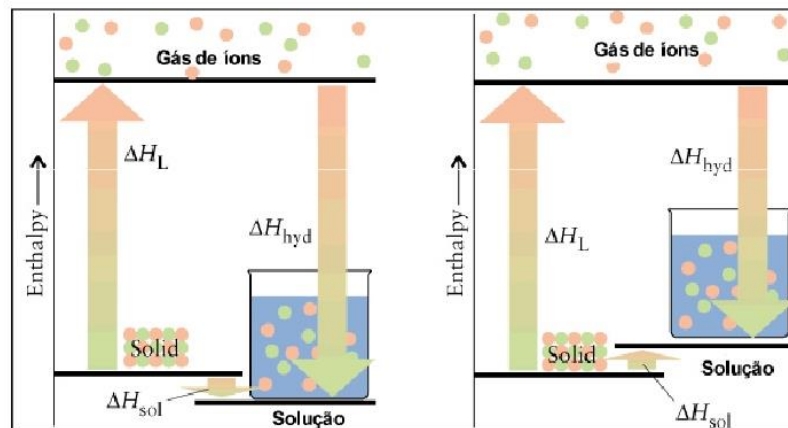


$$\Delta H = +411,15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = 0$$

ΔH para reação reversa é igual, porém de sinal oposto

Calor de solução = Variação da entalpia associada com a adição de uma dada quantidade de soluto a certa quantidade de solvente, a T e p constantes.



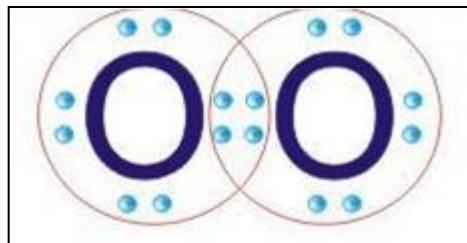
$$\Delta H_1 = -69,01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = -72,03 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_3 = -72,79 \text{ kJ/mol}$$

Entalpia de ligação

Se considerarmos a atomização da molécula



$\frac{1}{2}(926,98) = 463,49$ é a entalpia média de ligação O-H na água

H_2O_2 tem diferentes tipos de ligação



Admite-se que a ligação O-H na molécula de H_2O_2 é a mesma na molécula de H_2O

$$1070,6 - 927,0 = 143,6 \text{kJ/mol}$$

Força de ligação simples O-O

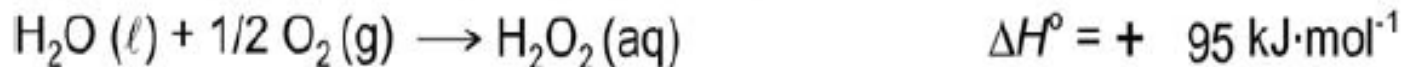
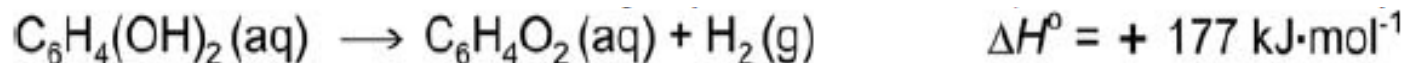
Exemplo

O “besouro bombardeiro” espanta seus predadores, expelindo uma solução quente. Quando ameaçado, em seu organismo ocorre a mistura de soluções aquosas de hidroquinona, peróxido de hidrogênio e enzimas, que promovem uma reação exotérmica, representada por:



hidroquinona

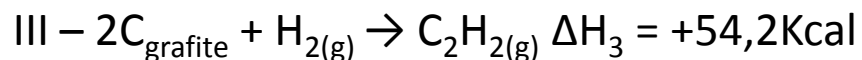
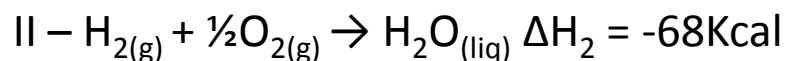
O calor envolvido nessa transformação pode ser calculado considerando-se os processos:



Assim sendo, qual o calor envolvido na reação que ocorre no organismo do besouro?

Exemplos:

7) Através das equações a seguir determine o calor de combustão do acetileno(C₂H₂):



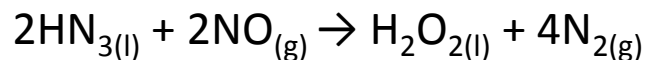
8) Determine a entalpia de combustão do etanol, em kcal/mol, sendo dados:

$$\Delta H_{\text{fr},298\text{K}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{l})} = -66 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{fr},298\text{K}}^{\circ} \text{CO}_{2(\text{g})} = -94 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{fr},298\text{K}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = -68 \text{ kcal/mol}$$

9) Calcule a entalpia padrão de reação da seguinte equação a partir das entalpias padrões de formação dos compostos



Entalpia padrão de formação KJ/mol

$$\text{HN}_3 = 264,0 \quad \text{H}_2\text{O}_2 = -187,78$$

$$\text{NO} = 90,25 \quad \text{N}_2 = 0$$