



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 317

# 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

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

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

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

## 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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ . 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

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

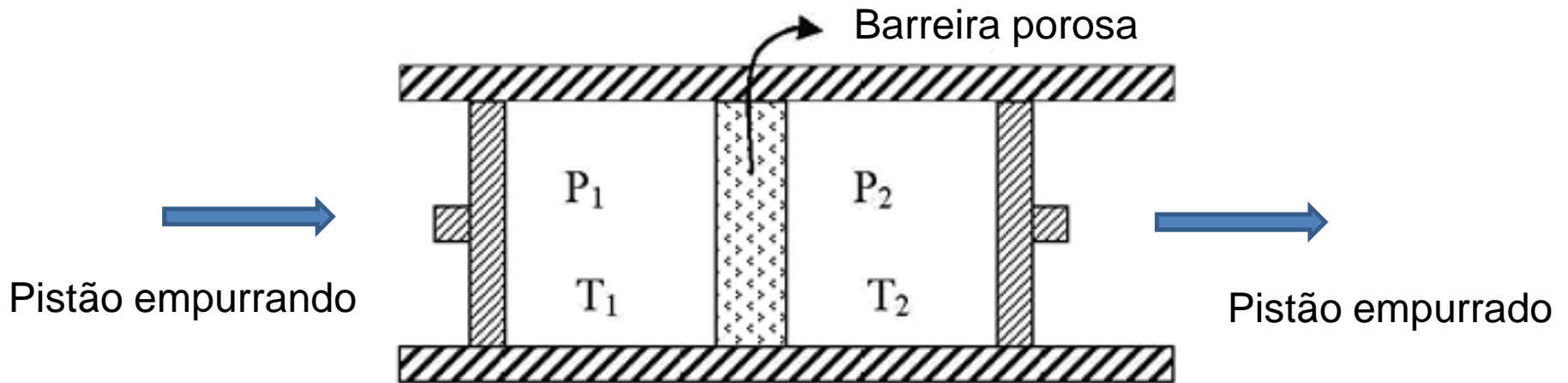
Gás ideal

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

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

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

# Experimento de Joule-Thomson



## Experimento de Joule-Thomson

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

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

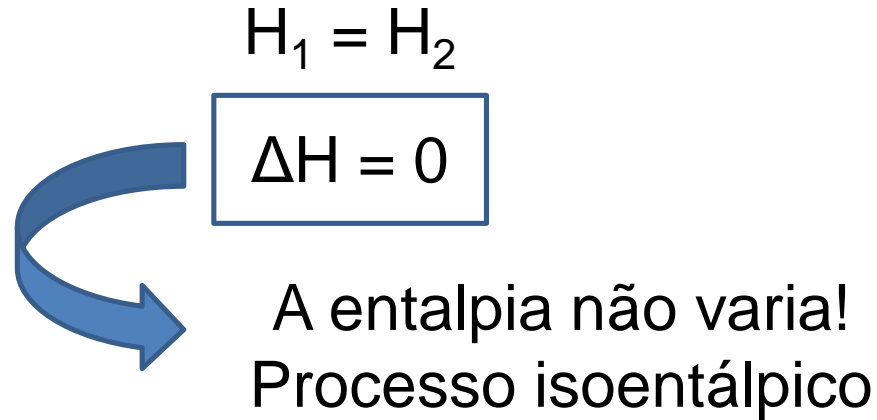
$$\Delta U = \overset{0}{q} - w$$

$$U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

**Isolamento**

$$H_2 = H_1$$

# Experimento de Joule-Thomson



## Coeficiente de Joule-Thomson ( $\mu$ )

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



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

## Relação entre $\mu$ 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

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



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

## Exemplos:

1) Se o coeficiente de Joule Thomson para  $\text{CO}_2$  é  $0,6375 \text{ K/atm}$ , calcule a temperatura final do  $\text{CO}_2$  a  $20 \text{ atm}$  e  $100^\circ\text{C}$ , que é forçado através de uma barreira até uma pressão final de  $1 \text{ atm}$ .  $T_f = 361,04\text{K}$

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

3) Para  $\text{N}_2$ ,  $C_{pm}$  é quase constante e igual a  $3,5R=29,1 \text{ J/K.mol}$  para temperaturas na faixa de  $100$  a  $400\text{K}$  e pressão baixa ou moderada. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para compressão adiabática reversível de  $1,12\text{g}$  de  $\text{N}_2$  de  $400 \text{ torr}$  e  $1000\text{cm}^3$  para uma temperatura final de  $238,17\text{K}$  e volume final de  $250\text{cm}^3$ . Suponha comportamento ideal.

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

4) 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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  quando  $2,0\text{g}$  de  $\text{He}$  apresentam  $C_{vm}=3/2R$  essencialmente independente da temperatura. Considere a massa molar do  $\text{He}$  igual a  $4,0\text{g/mol}$ .  $\Delta H=q= 4002,09\text{J}$ ;  $\Delta U= 2401,23\text{J}$ ;  $w=-1600,86\text{J}$

# Aplicação do primeiro princípio a reações químicas

## Pressão constante

$$\Delta H = q_p$$

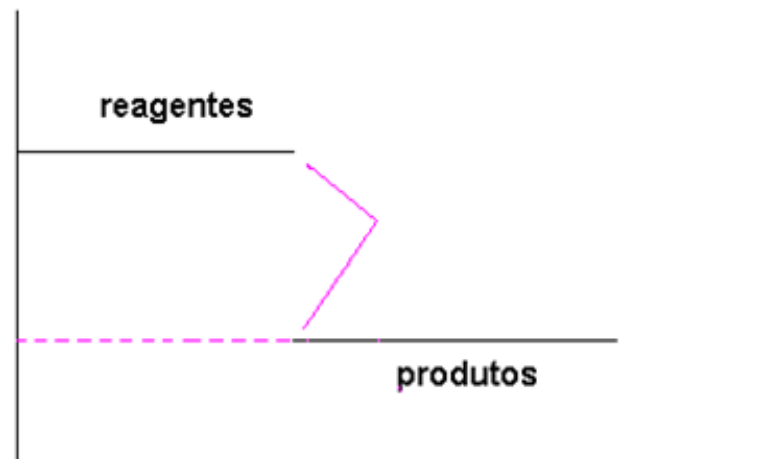
Sistema estiver mais quente depois da reação do que antes



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

$$\Delta H = q_p$$

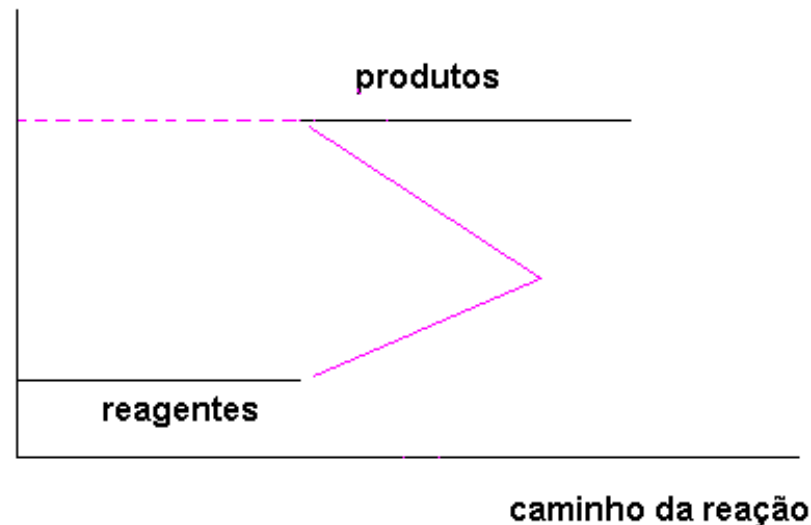
Sistema estiver mais frio depois da reação do que antes



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



**Reação endotérmica**



### Processos Endotérmicos



Ebulição da água  
(água fervendo);



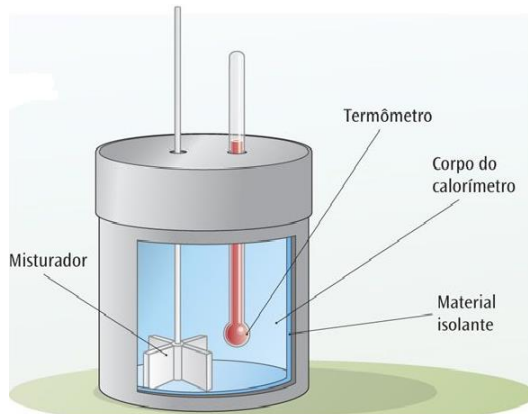
Fusão da água (gelo  
derretendo);



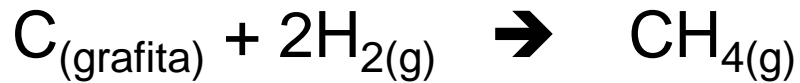
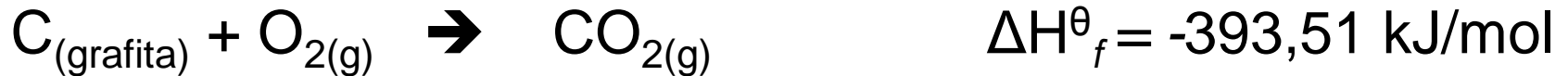
Fotossíntese;

$q > 0$

# Determinação dos calores de formação

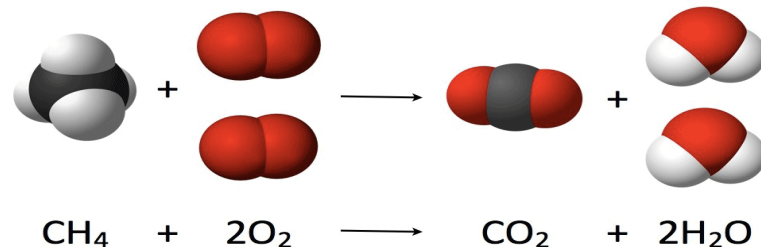


Em alguns casos é possível determinar conduzindo reação de formação num calorímetro



Calores determinados por métodos indiretos

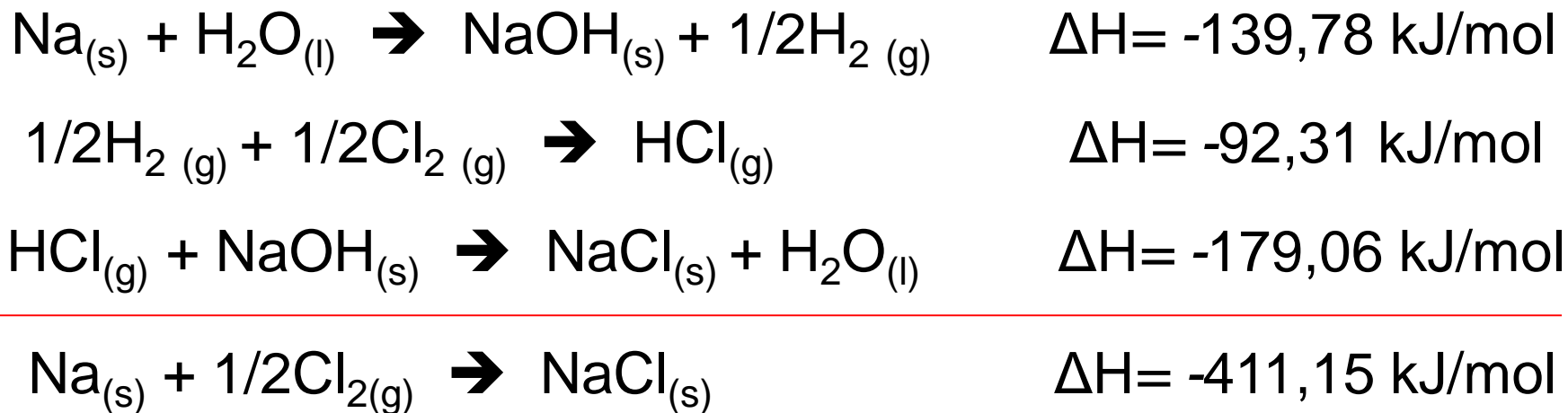
**Reação de combustão:** Lado dos reagentes um mol da substância a ser queimada mais oxigênio necessário para queimá-la completamente. Compostos queimam formando  $\text{CO}_2$  gasoso e água líquida.



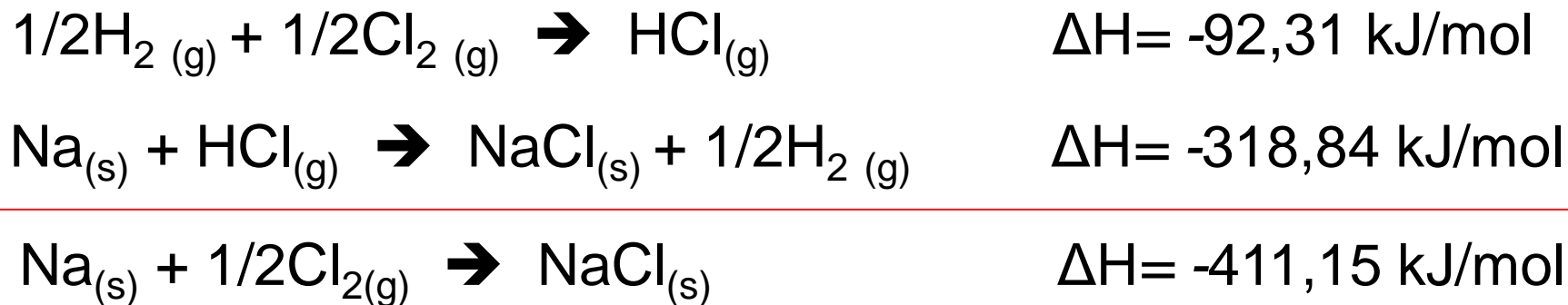
## Sequência de reação: Lei de Hess

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

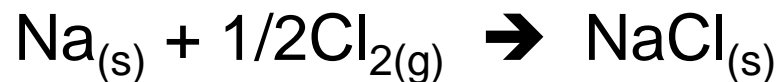
## Método 1



## Método 2



## Lei de Hess



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

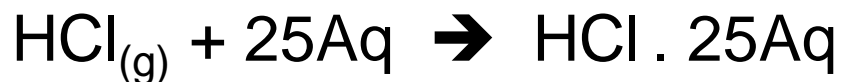
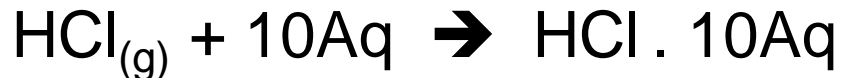
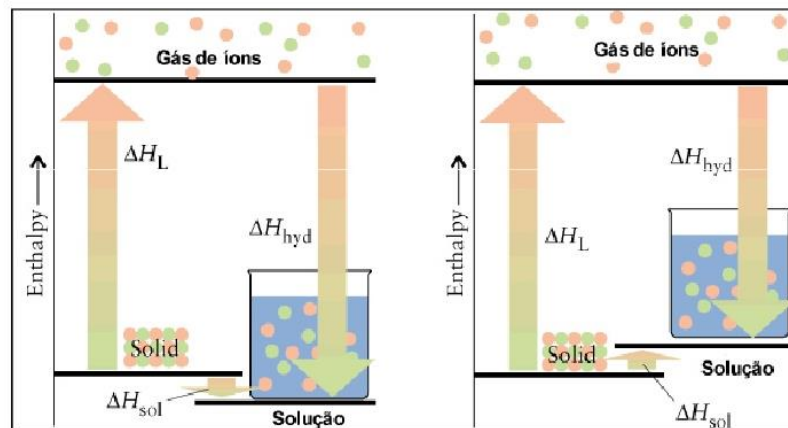


$$\Delta H = +411,15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = 0$$

$\Delta H$  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.



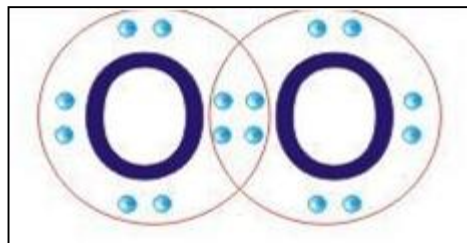
$$\Delta H_1 = -69,01 \text{ kJ/mol}$$

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

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

## 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

$\text{H}_2\text{O}_2$  tem diferentes tipos de ligação



Admite-se que a ligação O-H na molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é a mesma na molécula de  $\text{H}_2\text{O}$

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

**Força de ligação simples O-O**

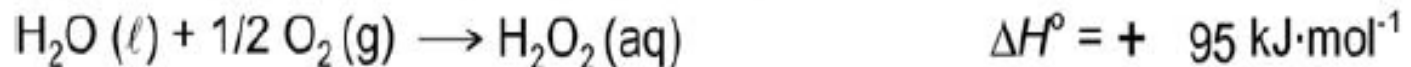
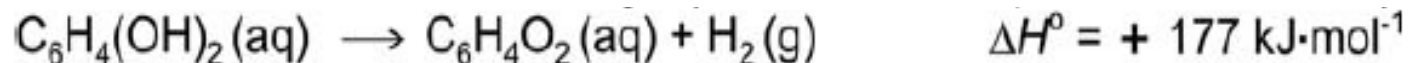
# Exemplo

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:

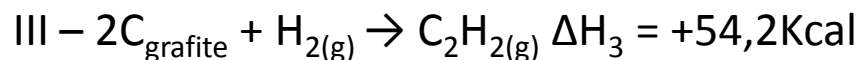
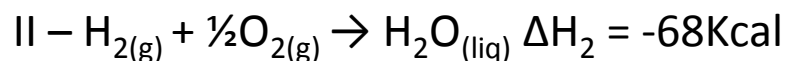


Assim sendo, qual o calor envolvido na reação que ocorre no organismo do besouro?



## Exemplos:

7) Através das equações a seguir determine o calor de combustão do acetileno(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>):



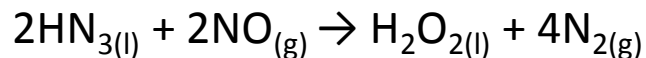
8) Determine a entalpia de combustão do etanol, em kcal/mol, sendo dados:

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

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

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

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

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

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