



Pro-Ensino

UNIDADE II
FUNDAMENTOS DA
TERMODINÂMICA

Físico-Química



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PRÓ-ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA**

Unidade II - Fundamentos da Termodinâmica

São Mateus, ES

2023

Introdução

A termodinâmica é um ramo fundamental da físico-química que se concentra no estudo das propriedades e transformações de sistemas que envolvem energia térmica. Ela fornece um arcabouço teórico para compreender e descrever o comportamento de sistemas que interagem com seu ambiente em termos de calor e trabalho. Os fundamentos da termodinâmica são essenciais para uma ampla gama de aplicações em química, física, engenharia e até mesmo biologia.

A termodinâmica é um dos pilares fundamentais da físico-química, desempenhando um papel crucial na compreensão dos processos e transformações que ocorrem em sistemas químicos e físicos. Ela é uma disciplina que fornece as ferramentas conceituais e as leis básicas necessárias para descrever como a energia se move e se transforma em sistemas, sejam eles reações químicas, sistemas biológicos, processos industriais ou até mesmo fenômenos astronômicos.

A termodinâmica lida com uma ampla variedade de tópicos, incluindo calor, trabalho, temperatura, pressão, energia interna, entropia e equilíbrio. Suas leis e princípios fundamentais estabelecem as bases para prever e entender o comportamento de sistemas em diferentes condições e em resposta a mudanças nas variáveis termodinâmicas. Ela é essencial para resolver problemas relacionados à eficiência de processos, prever o equilíbrio de reações químicas, projetar máquinas térmicas e muito mais.

A termodinâmica é uma ciência que permeia muitos campos da físico-química, da química orgânica à física de materiais, e é essencial para a engenharia e a tecnologia. Seus princípios são a base para o desenvolvimento de novos materiais, a otimização de processos industriais e a compreensão dos fenômenos que ocorrem em sistemas biológicos. Portanto, uma compreensão sólida da termodinâmica é crucial para cientistas, engenheiros e pesquisadores que desejam explorar e controlar o mundo ao nosso redor. Neste contexto, vamos explorar os princípios fundamentais da termodinâmica, suas leis e aplicações em maior profundidade.

1.1 A Primeira Lei: conceitos fundamentais

Na físico-química, os conceitos de sistema e universo são fundamentais para delimitar a área de estudo e entender como os processos termodinâmicos ocorrem. Aqui está a definição de sistema e universo na físico-química:

Sistema: Um sistema é uma parte específica do universo que está sob investigação ou análise. Pode ser uma substância química, um conjunto de substâncias, uma reação química ou qualquer outra entidade que você deseje estudar. O sistema é a parte central do foco da análise termodinâmica, e suas propriedades e comportamento são examinados em detalhes. Em resumo, o sistema é a parte que estamos interessados em estudar e descrever. Na termodinâmica, os sistemas são categorizados em três tipos principais com base em como eles interagem com seu entorno: sistemas abertos, sistemas fechados e sistemas isolados.

Sistema Aberto:

- Um sistema aberto é um sistema termodinâmico que pode trocar energia (na forma de calor e trabalho) e matéria (na forma de massa) com o ambiente ao seu redor.
- Isso significa que o sistema aberto permite a entrada e saída de substâncias e energia através de suas fronteiras.

Sistema Fechado:

- Um sistema fechado é um sistema termodinâmico que pode trocar energia com o ambiente (na forma de calor e trabalho), mas não permite a troca de matéria com o ambiente.
- As fronteiras de um sistema fechado são impermeáveis à matéria, mas permitem a transferência de energia.

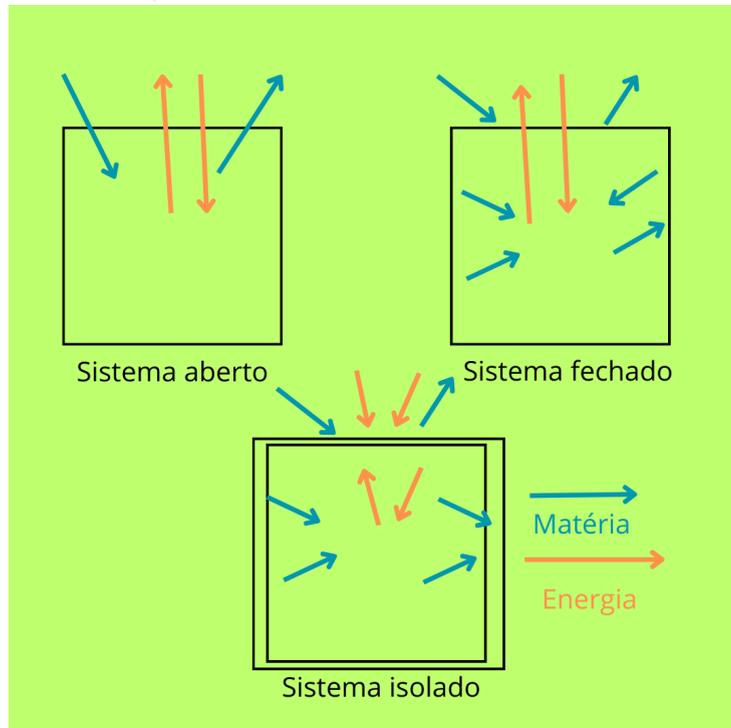
Sistema Isolado:

- Um sistema isolado é um sistema termodinâmico que não troca matéria nem energia com seu ambiente. Isso significa que as fronteiras do sistema isolado são completamente impermeáveis à matéria e à energia.
- Em um sistema isolado, a quantidade total de energia (energia interna) e a quantidade total de matéria (massa) permanecem constantes ao longo do tempo, não havendo trocas com o ambiente.

Universo: O universo, em termos termodinâmicos, refere-se a tudo o que está fora do sistema em questão. O universo inclui não apenas o sistema de interesse, mas também todas as outras substâncias, objetos ou sistemas que interagem de alguma forma com o sistema principal. O universo é o ambiente que envolve o sistema e pode influenciar suas propriedades e comportamento. É importante delimitar

claramente o sistema e o universo ao realizar análises termodinâmicas, pois isso determina quais interações e trocas de energia e matéria devem ser consideradas.

Figura 1: Representação dos diferentes tipos de sistemas



Fonte: Próprio autor

2.2 Trabalho, Calor e Energia

2.2.1 Definições Operacionais

Trabalho:

- O trabalho é a transferência de energia de um sistema para o seu entorno ou vice-versa devido a forças que causam deslocamento ao longo de uma distância.
- O trabalho é uma grandeza escalar (não tem direção), e sua unidade no Sistema Internacional é o joule (J).
- O trabalho pode ser positivo (quando a energia é transferida do sistema para o ambiente, como quando um gás realiza trabalho sobre um pistão) ou negativo (quando a energia é transferida do ambiente para o sistema, como quando um pistão realiza trabalho sobre um gás).

Calor:

- O calor é a transferência de energia térmica entre um sistema e seu ambiente devido a uma diferença de temperatura.
- O calor é uma forma de transferência de energia que ocorre exclusivamente devido a diferenças de temperatura.
- O calor é uma grandeza escalar e também é medido em joules (J) no Sistema Internacional.
- Em uma reação química ou processo termodinâmico, o calor pode ser absorvido (endotérmico, $\Delta H > 0$) ou liberado (exotérmico, $\Delta H < 0$).

Energia:

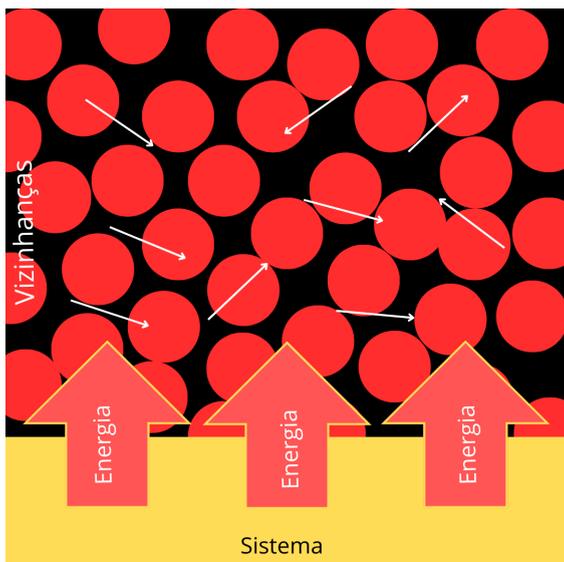
- A energia é a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor. Ela é uma propriedade intrínseca dos sistemas físicos.
- A unidade de energia no Sistema Internacional é o joule (J), que é uma unidade derivada de trabalho e calor.
- A energia pode existir em várias formas, incluindo energia cinética (associada ao movimento), energia potencial (associada à posição), energia térmica (associada à temperatura) e muitas outras formas específicas, como energia elétrica, magnética e química.
- O princípio da conservação de energia afirma que a energia total de um sistema isolado permanece constante ao longo do tempo. Isso significa que a energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada de uma forma para outra.

2.2.2 Interpretação molecular de calor e trabalho

O **calor**, em nível molecular, está associado ao movimento aleatório das partículas (átomos e moléculas) em um sistema. Esse movimento é chamado de **movimento térmico**. Quando duas substâncias a diferentes temperaturas estão em contato, as partículas com maior energia cinética (devido à temperatura mais alta) colidem com as partículas de temperatura mais baixa. Como resultado, parte da energia cinética das partículas mais rápidas é transferida para as partículas mais lentas. Esse processo é responsável pelo aumento da energia cinética das partículas a temperaturas mais baixas, resultando em um aumento da temperatura. (figura 2)

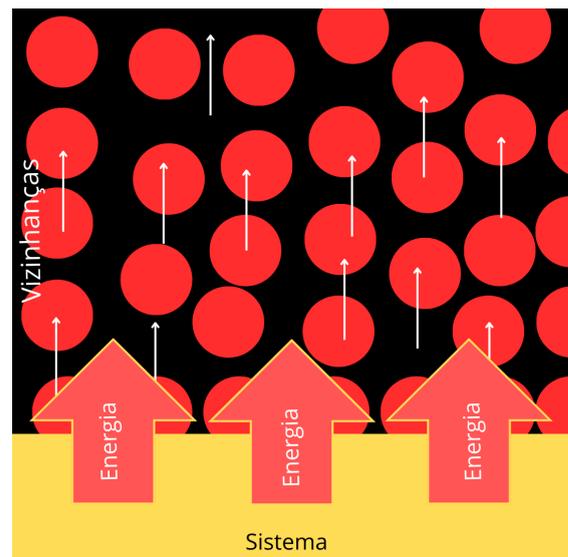
O **trabalho**, em termos moleculares, está relacionado às forças que atuam nas partículas e causam deslocamento. O trabalho faz uso do movimento organizado, ou seja, os átomos se deslocam de uma maneira ordenada quando o sistema é comprimido. Quando se fala em trabalho molecular, muitas vezes se refere ao trabalho realizado contra forças de pressão em sistemas de gases ou líquidos. Por exemplo, quando um pistão é empurrado para dentro de um cilindro cheio de gás, as moléculas de gás exercem uma força sobre o pistão. Conforme o pistão é deslocado contra essa pressão, as moléculas de gás realizam trabalho. (figura 3)

Figura 2: quando há transferência de energia, na forma de calor, do sistema para as vizinhanças, a energia transferida estimula o movimento caótico dos átomos das vizinhanças. A transferência de energia das vizinhanças para o sistema se faz à custa do movimento caótico (agitação térmica dos átomos das vizinhanças)



Fonte: Próprio autor

Figura 3: quando um sistema efetua trabalho, ele estimula o movimento ordenado nas vizinhanças. Por exemplo, os átomos que são vistos aqui podem ser parte de um peso que está sendo levantado. O movimento ordenado dos átomos num peso que cai efetua trabalho sobre o sistema.



Fonte: Próprio autor

Saiba Mais

Existem muitas ideias incorretas sobre calor e temperatura. Quando ouvimos, por exemplo:

“Coloca gelo na bebida para esfriá-la” ou “Fez muito calor hoje”

Na primeira, a bebida esfria porque transfere energia para a pedra de gelo. O gelo não transfere “frio” para a bebida. Não existe transferência de frio!

A segunda, que ouvimos sempre que a temperatura está alta, dá a ideia de que calor é diretamente proporcional à temperatura e de que calor e temperatura tem conceitos idênticos.

Calor é diretamente proporcional à diferença de temperatura entre dois sistemas. Só existe calor quando existe diferença de temperatura entre dois sistemas e a temperatura diz a direção do fluxo de energia.

A lei zero da termodinâmica, nos diz como as definições de calor e temperatura podem ser empregadas.

Para saber mais sobre a Lei zero [clique aqui](#).

Quer saber mais ideias de calor e temperatura? [Clique aqui](#)

Para saber mais sobre a Lei zero [clique aqui](#).

2.3 A energia interna

Energia interna é uma grandeza termodinâmica que representa a soma total de todas as formas de energia molecular e atômica de um sistema. É uma propriedade intrínseca de um sistema e inclui a energia cinética das partículas (devido ao movimento) e a energia potencial (associada às interações entre as partículas). Em essência, a energia interna é a energia total das partículas que compõem um sistema em um dado estado.

A variação de energia interna quando um sistema passa do estado inicial i , com energia interna U_i é simbolizada por ΔU :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

A energia interna é considerada uma **função de estado** pois seu valor depende exclusivamente do estado atual em que está o sistema e não depende da forma pela

qual o sistema chegou a esse estado. A alteração de qualquer variável de estado, como a pressão, provoca uma modificação da energia interna.

A energia interna é uma propriedade extensiva do sistema, e é medida em joules ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$). A energia interna molar, U_m , é a energia interna dividida pelo número de mols de substância no sistema. $U_m = \frac{U}{n}$, normalmente é expressa em quilojoules por mol (kJ mol^{-1}).

2.3.1 A formulação da Primeira Lei

Experimentalmente observa-se que a energia interna de um sistema pode ser alterada tanto pelo trabalho efetuado sobre o sistema, quanto pelo aquecimento do sistema, embora saibamos como a troca de energia foi feita, o sistema é indiferente ao modo em que foi utilizado. Observa-se também que, se um sistema estiver isolado de suas vizinhanças, não haverá alteração de sua energia interna. Essas observações são conhecidas com a **Primeira Lei da Termodinâmica**, que pode ser descrita da seguinte maneira: “*A energia interna de um sistema isolado é constante*”.

A forma mais comum de expressar a Primeira Lei da Termodinâmica é através da equação:

$$\Delta U = q + W$$

onde:

- ΔU representa a variação da energia interna do sistema.
- q e W representam a quantidade de calor e trabalho, respectivamente, que passam como energia no sistema.
- Se ΔU for positivo, isso significa que a energia interna do sistema aumentou, indicando que o sistema ganhou energia.
- Se ΔU for negativo, isso significa que a energia interna do sistema diminuiu, indicando que o sistema perdeu energia.

Pela equação o fluxo de energia, como trabalho ou calor, é visto a partir da perspectiva do sistema. Se $w > 0$ e $q > 0$, energia é transferida para sistema como trabalho ou calor. Se $w < 0$ e $q < 0$, sistema perde energia como trabalho ou calor.

PARA FIXAR

- Uma amostra de 1,00 mol de Ar se expande isotermicamente, a 0°C. de 22,4 dm³ até 44,8 dm³ (a) reversivelmente, (b) contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás e (c) livremente (contra uma pressão externa nula). Em cada processo, calcule q, w, U e H.
- Uma amostra de dióxido de carbono, como 2,45 g, a 27,0°C, se expande reversível e adiabaticamente de 500 cm³ até 3,00 dm³. Qual o trabalho feito pelo gás?

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

2.4 Trocas térmicas

No geral, a variação de energia interna de um sistema é dada por:

$$dU = dq + dW_{\text{exp}} + dW_e$$

Onde:

dW_e é o trabalho adicional.

dW_{exp} é o trabalho de expansão.

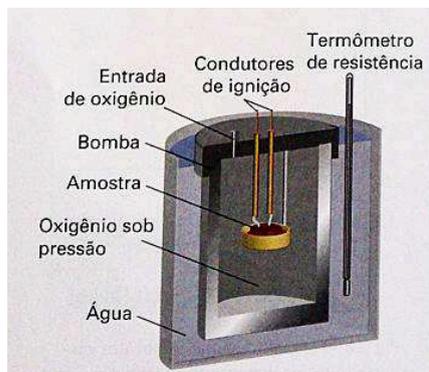
Um sistema mantido a volume constante não efetua trabalho de expansão, sendo assim, $dW_{\text{exp}} = 0$. Caso o sistema seja incapaz de realizar qualquer outro tipo de trabalho, então, $dW_e = 0$. Nesse caso, **$dU = dq$** (para volume constante). Podemos escrever também **$dU = dq_v$** , onde v significa uma variação no volume constante, sendo assim:

$$\Delta U = q_v$$

2.4.1 Calorimetria

A calorimetria é o ramo da física que se dedica ao estudo da transferência de calor entre sistemas e à medição das quantidades de calor envolvidas em processos térmicos. Ela desempenha um papel fundamental na análise e medição de transferência de calor em uma variedade de situações, incluindo reações químicas,

Figura 4: bomba calorimétrica a volume constante. a 'bomba' é o vaso central, com paredes robustas para suportar grandes pressões. O calorímetro (cuja capacidade calorífica tem que ser conhecida) é o conjunto inteiro que aparece no esquema. Para garantir a adiabaticidade da operação, o calorímetro trabalha imerso em um banho-maria, cuja temperatura é permanentemente ajustada de modo a ser igual à do calorímetro em cada etapa da combustão.



Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

mudanças de fase, processos industriais e estudos de materiais. O dispositivo mais comum para medir ΔU é uma **Bomba calorimétrica adiabática** (figura 4)

A variação da temperatura (ΔT), observada no calorímetro é proporcional ao calor que a reação libera ou absorve. Então, medindo ΔT é possível calcular q_v , e assim descobrir o valor de ΔU .

Para converter ΔT para q_v é necessário que se conheça a **constante do calorímetro**, C , a partir da equação: **$q = C\Delta T$** .

A constante do calorímetro pode ser medida eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica I , fornecida por uma fonte de diferença de potencial, $\Delta\phi$, conhecida através de um aquecedor durante um período de tempo

$$t: q = It\Delta\phi$$

2.4.2 Capacidade calorífica

A capacidade calorífica é uma propriedade extensiva, ou seja, 100g de água têm a capacidade calorífica 100 vezes maior do que 1g de água. **A capacidade calorífica**

molar a volume constante, $C_{v,m} = \frac{C_v}{n}$ é a capacidade calorífica por mol da substância. Muitas vezes pode ser necessário conhecer a **capacidade calorífica**

específica, que é dada por: $C_{v,s} = \frac{C_v}{m}$.

No geral, as capacidades caloríficas dependem da temperatura, e diminuem de acordo que a temperatura é reduzida, porém, para pequenas variações de temperatura, a variação da capacidade calorífica é muito pequena e nos cálculos aproximados é possível admitir que as capacidades caloríficas são praticamente independentes da temperatura.

A capacidade calorífica pode ser usada para relacionar a variação de energia interna de um sistema com a temperatura, num processo em que o volume permanece constante:

$$dU = C_v dT \text{ (a volume constante)}$$

Caso a capacidade calorífica seja independente da temperatura no intervalo de temperatura em que estiver trabalhando, uma variação finita da temperatura, ΔT , provoca uma variação finita da energia interna, ΔU , onde:

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

2.5 Entalpia

A entalpia é definida como a soma da energia interna do sistema e do produto da pressão (P) e volume (V) do sistema. A entalpia é uma função de estado, o que significa que sua variação depende apenas dos estados inicial e final do sistema, independentemente do caminho percorrido entre eles.

A definição matemática da entalpia é a seguinte:

$$H=U+PV$$

2.5.1 Medida da variação da entalpia

É possível medir a variação de entalpia utilizando diferentes tipos de calorímetros, a depender do sistema:

- **Calorímetro isobárico** é utilizado a pressão constante
- **Calorímetro de chama adiabático** é utilizado em reações de combustão, onde é possível medir a variação da temperatura (ΔT) provocada pela combustão de uma certa quantidade de substância em atmosfera de oxigênio.

Outro caminho para medir ΔH é medir a variação de energia interna numa bomba calorimétrica e depois converter ΔU em ΔH . Para processos envolvendo sólidos e líquidos, os valores de ΔU e ΔH são praticamente iguais.

Quer saber como montar um calorímetro de baixo custo [Clique aqui](#)

2.5.2 Variação da entalpia com a temperatura

A variação da entalpia (ΔH) de uma substância ou sistema depende da temperatura em que a substância ou sistema se encontra. A entalpia é uma grandeza termodinâmica que reflete a quantidade total de energia de um sistema, incluindo a energia interna das partículas e a energia associada à pressão e volume.

A condição mais importante é a de pressão constante, e o coeficiente angular da tangente à curva da entalpia contra a temperatura, a pressão constante, é chamado

de **capacidade calorífica a pressão constante (c_p)**, numa dada temperatura (figura 5).

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

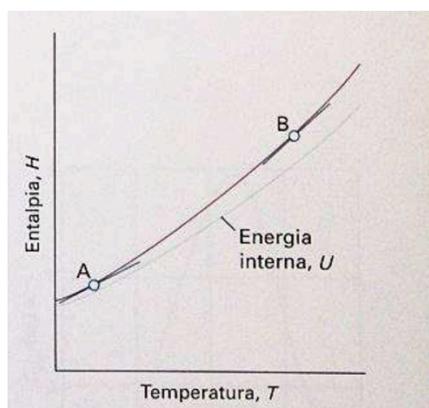


Figura 5: O coeficiente angular da tangente à curva da entalpia de um sistema mantido à pressão constante contra a temperatura é igual a capacidade calorífica a pressão constante. O coeficiente angular pode variar com a temperatura, quando a capacidade calorífica varia com a temperatura. No caso dos gases, o coeficiente angular da curva da entalpia contra a temperatura, é maior do que o coeficiente angular da curva da energia interna contra a temperatura, e $C_{p,m}$ é maior do que $C_{v,m}$.

Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

A capacidade calorífica a pressão constante é análoga à capacidade calorífica a volume constante, e também é uma propriedade extensiva. A **capacidade calorífica molar a pressão constante ($C_{p,m}$)** é a capacidade calorífica por mol do material; é uma propriedade intensiva.

- A capacidade calorífica a pressão constante relaciona a variação de entalpia com a variação de temperatura: $dH = C_p dT$.
- Caso a capacidade calorífica seja constante no intervalo da temperatura que estiver investigando, tem-se: $\Delta H = C_p \Delta T$.
- Como um aumento de entalpia pode ser identificado com o calor fornecido ao sistema a pressão constante, esta última equação se dá por: $q_p = C_p \Delta T$.
- A variação da capacidade calorífica com a temperatura pode ser algumas vezes ignorada, se o intervalo de temperatura envolvido for pequeno. Esta aproximação é exata no caso de um gás perfeito monoatômico. Entretanto, quando for necessário levar em conta a variação da capacidade calorífica, uma expressão empírica conveniente é a seguinte:

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

PARA FIXAR

- Calcule a pressão final de uma amostra de dióxido de carbono que se expande reversível e adiabaticamente de 57,4 KPa e 1,0 dm³ até o volume final de 2,0 dm³. Considere $\gamma = 1,4$
- Quando se aquecem 3,0 mol de O₂, na pressão constante de 3,25 atm, sua temperatura se eleva de 260 K até 285 K. A capacidade calorífica molar de O₂, a pressão constante, é 29,4 J.K⁻¹.mol⁻¹. Calcule q, dH e dU.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

3. TERMOQUÍMICA

A termoquímica é um ramo da química que se dedica ao estudo das relações entre reações químicas e a quantidade de calor envolvida nesses processos. Ela tem como objetivo analisar as trocas de energia, principalmente na forma de calor (ou seja, o fluxo de energia térmica), que ocorrem durante as reações químicas, mudanças de fase e outros processos termodinâmicos.

3.1 Variações de entalpia-padrão

A variação de entalpias-padrão, representada como

ΔH° , é uma medida da mudança na entalpia durante uma reação química que ocorre a condições-padrão específicas de temperatura e pressão. Essas condições-padrão são geralmente definidas a 25°C (298,15 K) e 1 atm (pressão atmosférica). A entalpia-padrão é uma grandeza termodinâmica importante na termoquímica e na química em geral. Aqui está um resumo das principais características das variações de entalpias-padrão:

Condições-Padrão: A entalpia-padrão é definida em condições-padrão específicas para permitir comparações consistentes entre diferentes reações. Essas condições incluem uma temperatura de 25°C (298,15 K) e uma pressão de 1 atm.

Medida de ΔH em Condições-Padrão: A variação de entalpia-padrão (ΔH°) é a diferença entre as entalpias-padrão dos produtos e dos reagentes de uma

reação química. Ela reflete a quantidade de calor liberada ou absorvida durante a reação sob as condições-padrão.

Unidade de Medida:

ΔH° é normalmente expressa em unidades de energia por mol, como joules por mol (J/mol) ou quilocalorias por mol (kcal/mol).

3.1.1. Entalpias de transformações físicas.

A entalpia padrão de vaporização e a entalpia padrão de fusão são propriedades termodinâmicas que descrevem a quantidade de calor envolvida nos processos de vaporização (mudança do estado sólido ou líquido para o estado gasoso) e fusão (mudança do estado sólido para o estado líquido) de uma substância em condições-padrão de temperatura e pressão. Essas propriedades são importantes na química e na termodinâmica para compreender o comportamento das substâncias em diferentes estados físicos. Aqui estão as definições de ambas:

→ **Entalpia Padrão de Vaporização ($\Delta H_{\text{vap}}^\circ$):** A entalpia padrão de vaporização é a quantidade de calor absorvida quando uma quantidade definida de uma substância no estado líquido ou sólido é convertida em vapor na mesma substância no estado gasoso, sob condições-padrão de temperatura e pressão (25°C ou 298,15 K e 1 atm). É uma medida da quantidade de energia necessária para superar as forças intermoleculares que mantêm a substância em seu estado líquido ou sólido e transformá-la em gás. A entalpia de vaporização é expressa em unidades de energia por mol, como joules por mol (J/mol) ou quilocalorias por mol (kcal/mol).

→ **Entalpia Padrão de Fusão ($\Delta H_{\text{fus}}^\circ$):** A entalpia padrão de fusão é a quantidade de calor liberada quando uma quantidade definida de uma substância no estado sólido é transformada em líquido da mesma substância, sob condições-padrão de temperatura e pressão (25°C ou 298,15 K e 1 atm). É uma medida da quantidade de energia liberada quando as forças intermoleculares no estado sólido são vencidas, permitindo que as partículas da substância passem para o estado líquido. A entalpia de fusão é expressa em unidades de energia por mol, como joules por mol (J/mol) ou quilocalorias por mol (kcal/mol).

3.1.2. Entalpias de transformações químicas

As entalpias de transformações químicas, frequentemente chamadas de entalpias de reação, são uma classe importante de propriedades termodinâmicas que descrevem a quantidade de calor absorvida ou liberada durante uma reação química a uma temperatura e pressão específicas. Essas entalpias são vitais para entender o comportamento das substâncias e reações químicas e são uma parte essencial da termoquímica. Existem três tipos principais de entalpias de transformações químicas:

- **Entalpia Padrão de Formação (ΔH_f°):** A entalpia padrão de formação é a quantidade de calor absorvida ou liberada quando uma quantidade específica de uma substância é formada a partir de seus elementos constituintes, no estado padrão (a forma mais estável a uma pressão e temperatura específicas). Ela é definida para uma ampla gama de substâncias e é expressa em unidades de energia por mol, como joules por mol (J/mol) ou quilocalorias por mol (kcal/mol). A entalpia de formação é uma propriedade-chave na determinação das entalpias de reações químicas.
- **Entalpia Padrão de Combustão (ΔH_c°):** A entalpia padrão de combustão é a quantidade de calor liberada durante a queima completa de uma substância em excesso de oxigênio, geralmente na forma de gás. Ela é expressa em unidades de energia por mol, como joules por mol (J/mol) ou quilocalorias por mol (kcal/mol). Essa entalpia é útil para entender a quantidade de energia liberada na queima de combustíveis, como a gasolina ou o gás natural.
- **Entalpia Padrão de Reação (ΔH°):** A entalpia padrão de reação é a quantidade de calor absorvida ou liberada durante uma reação química específica que ocorre sob condições-padrão de temperatura e pressão (geralmente a 25°C ou 298,15 K e 1 atm). Ela é uma medida da energia total envolvida na reação. A entalpia padrão de reação é frequentemente usada para calcular a quantidade de calor envolvida em uma reação química a partir das entalpias de formação dos produtos e reagentes.

3.1.3. Lei de Hess

A Lei de Hess, formulada pelo químico suíço Germain Henri Hess em 1840, é um princípio importante da termodinâmica química. Ela estabelece que a variação da

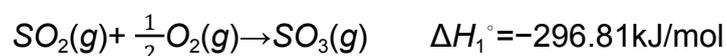
entalpia em uma reação química é a mesma, independentemente do número de etapas ou do caminho específico pelo qual a reação ocorre, desde que as condições iniciais e finais sejam as mesmas.

Em outras palavras, a Lei de Hess afirma que a variação da entalpia (ΔH) para uma reação química é uma grandeza extensiva que é uma função de estado, o que significa que ela depende apenas dos estados inicial e final da reação, e não de como a reação ocorre. Isso permite que os químicos calculem a variação da entalpia de uma reação usando entalpias de reações químicas conhecidas.

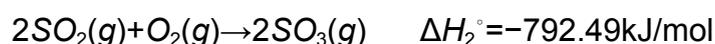
Vamos considerar um exemplo envolvendo a Lei de Hess para calcular a entalpia-padrão de uma reação química a partir de entalpias-padrão de reações conhecidas. Suponha que queremos determinar a entalpia-padrão de formação (ΔH_f°) do ácido sulfúrico (H_2SO_4) a partir de reações conhecidas.

Primeiro, vamos estabelecer duas reações químicas conhecidas e suas entalpias-padrão de formação:

Reação 1: A formação de dióxido de enxofre (SO_2) a partir de seus elementos no estado padrão.

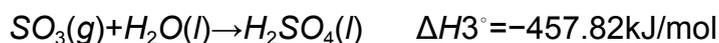


Reação 2: A formação de trióxido de enxofre (SO_3) a partir de seus elementos no estado padrão.



Agora, queremos determinar a entalpia-padrão de formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) a partir dessas reações conhecidas. O ácido sulfúrico pode ser formado a partir do dióxido de enxofre e do trióxido de enxofre:

Reação 3: A formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a partir do dióxido de enxofre e trióxido de enxofre.



Agora, aplicando a Lei de Hess, podemos calcular a entalpia-padrão de formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4):

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ$$

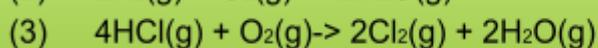
$$\Delta H_3^\circ = (-792.49 \text{ kJ/mol}) - (-296.81 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_3^\circ = -495.68 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, a entalpia-padrão de formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) é de -495.68 kJ/mol . Esse é um exemplo de como a Lei de Hess pode ser usada para calcular entalpias de reações químicas a partir de entalpias de reações conhecidas.

PARA FIXAR

- Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a) ΔH e ΔU para a reação (3), e (b) ΔH do $Hl(g)$ e da $H_2O(g)$, ambos a 298 K.



Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

3.2. Entalpias-padrão de formação

A entalpia padrão de formação, frequentemente denotada como ΔH_f° , é uma propriedade termodinâmica que representa a quantidade de calor liberada ou absorvida quando uma substância é formada a partir de seus elementos constituintes no estado padrão, à pressão e temperatura específicas. Ela é uma medida da energia envolvida na formação de uma substância química e é amplamente utilizada na termodinâmica química para calcular entalpias de reações. A definição mais importante relacionada à entalpia padrão de formação é que ela é medida em condições-padrão específicas, que incluem:

Pressão: 1 atm (atmosfera).

Temperatura: 25°C ($298,15 \text{ K}$).

As entalpias padrão de formação são normalmente expressas em unidades de energia por mol, como joules por mol (J/mol) ou quilocalorias por mol (kcal/mol). Essas entalpias são conhecidas para uma ampla gama de substâncias químicas e estão disponíveis em tabelas de dados termodinâmicos.

Para calcular a entalpia padrão de formação de uma substância, você deve considerar a reação na qual a substância é formada a partir de seus elementos no estado padrão e, em seguida, somar as entalpias das formações dos produtos e subtrair as entalpias das formações dos reagentes, levando em consideração os coeficientes estequiométricos na reação.

3.2.1. Entalpias de reação em termos de entalpias de formação

As entalpias de reação são uma medida da quantidade de calor liberada ou absorvida durante uma reação química específica em condições-padrão de temperatura e pressão (25°C ou 298,15 K e 1 atm). Essas entalpias refletem a variação na entalpia dos reagentes para os produtos em uma reação química. As entalpias de reação podem ser expressas como ΔH° (entalpia-padrão de reação) e são uma combinação das entalpias-padrão de formação dos produtos e dos reagentes.

A relação entre as entalpias de reação e as entalpias-padrão de formação pode ser expressa pela equação geral da entalpia de reação:

$$\Delta H^\circ = \sum(\Delta H_f^\circ \text{ dos produtos}) - \sum(\Delta H_f^\circ \text{ dos reagentes})$$

Onde:

- ΔH° é a entalpia-padrão de reação.
- ΔH_f° é a entalpia-padrão de formação.
- A soma das entalpias-padrão de formação dos produtos é subtraída da soma das entalpias-padrão de formação dos reagentes.

Em outras palavras, a entalpia-padrão de reação é calculada como a diferença entre a soma das entalpias-padrão de formação dos produtos e a soma das entalpias-padrão de formação dos reagentes. Isso reflete a quantidade de calor envolvida na conversão de uma certa quantidade de reagentes nos produtos da reação.

4. Funções de estado e diferenciais exatas.

A relação entre funções de estado e diferenciais exatas é que muitas das propriedades termodinâmicas mais comuns, como entalpia, energia interna, entropia, são funções de estado e, portanto, suas diferenciais são exatas. Isso significa que as diferenciais dessas propriedades podem ser expressas como gradientes de funções de estado (potenciais termodinâmicos).

4.1. Diferenciais exatas e não exatas

Na termodinâmica, as diferenciais exatas e não exatas estão relacionadas à forma como as propriedades termodinâmicas variam quando as variáveis independentes mudam. Vamos definir esses dois tipos de diferenciais:

Diferenciais Exatas:

- Uma diferencial é chamada de "exata" quando ela é derivada de uma função escalar chamada de potencial termodinâmico. Isso significa que a diferencial exata pode ser expressa como o gradiente de uma função de estado. Em outras palavras, a ordem das derivadas cruzadas é irrelevante.
- Exemplos de diferenciais exatas na termodinâmica incluem a entalpia (dH), a energia interna (dU) e a entropia (dS).
- Para que uma diferencial seja exata, ela deve satisfazer uma condição matemática chamada de "critério de igualdade das derivadas cruzadas." Isso significa que a derivada parcial da variável dependente em relação a uma variável independente deve ser igual à derivada parcial da variável independente em relação à variável dependente.

Diferenciais Não Exatas:

- Uma diferencial é chamada de "não exata" quando não pode ser expressa como o gradiente de uma função de estado. Isso significa que a ordem das derivadas cruzadas não é irrelevante, e a integral da diferencial não é independente do caminho.
- Exemplos de diferenciais não exatas na termodinâmica incluem a diferencial de calor (dQ) e a diferencial de trabalho (dW).
- As diferenciais não exatas são comuns em processos termodinâmicos em que ocorrem variações no estado, e os detalhes do caminho pelo qual a transformação ocorre são importantes. Elas estão relacionadas

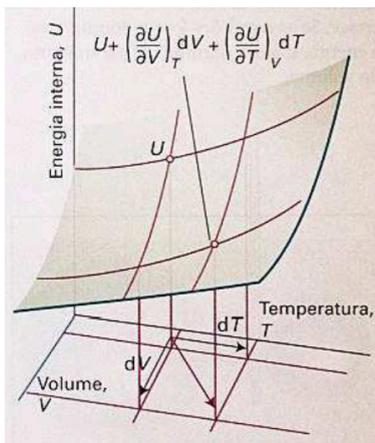
à dependência do processo e da trajetória, não apenas às propriedades do estado inicial e final.

4.2. Variações da energia interna

Considerações gerais

Como a energia interna é uma função do volume e da temperatura, quando essas grandezas variam, a energia interna varia de: $dU = \left(\frac{dU}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{dU}{dT}\right)_V dT$

Esta equação pode ser interpretada da seguinte maneira: em um sistema fechado de composição constante, qualquer variação infinitesimal da energia interna é proporcional às variações infinitesimais do volume e da temperatura, e os coeficientes de proporcionalidade são as duas derivadas parciais, como observado na figura 6:



Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

Figura 6: A variação global de U, que é representada por dU, ocorre quando V e T variam. Se os infinitesimais de segunda ordem são desprezados, a variação global é a soma das variações individuais de cada variável.

Estes coeficientes têm interpretação física direta. e seus significados são:

- $\left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ Representa a capacidade calorífica a volume constante, C_v .
- $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T$ Representa a variação da energia

interna de uma substância quando seu volume varia a temperatura constante. Vamos simbolizá-lo como π_T e, como ele possui as dimensões de uma pressão, mas surge da interação entre as moléculas no interior da amostra, vamos denominá-lo **pressão interna**. $\pi_T = \left(\frac{dU}{dV}\right)_T$.

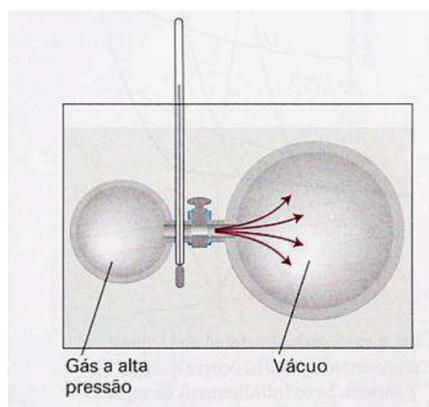
- Em termos dessa notação, escrevemos a equação da seguinte maneira:

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

4.2.1. A experiência de Joule

Quando não há interações entre as moléculas, a energia interna é independente da separação entre elas e, portanto, independente do volume da amostra. então, para um gás perfeito temos: $\pi_T = 0$.

Figura 7: Um diagrama esquemático da aparelhagem utilizada por Joule em uma tentativa de medir a variação da energia interna quando um gás se expande isotermicamente



Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

Joule imaginou que pudesse medir π_T observando a mudança de temperatura de um gás quando ocorria a sua expansão no vácuo. Para isso, ele utilizou dois balões metálicos submersos em um banho de água (figura 7). Um deles estava cheio de ar, com a pressão por volta de 22 atm, e o outro, vazio. Ele tentou medir a variação da temperatura da água do banho quando a torneira entre os dois balões era aberta e o ar se expandia no vácuo, entretanto, ele não observou nenhuma variação na temperatura.

Portanto, as implicações que se pode considera a partir desse experimento são:

- Não há trabalho, pois a expansão se dá no vácuo, logo, $W = 0$.
- Não há troca de calor no sistema, pois a temperatura do banho se mantém inalterada, logo, $q = 0$.
- Nos limites da experiência, $\Delta U = 0$
- U não se altera significativamente quando o gás se expande isotermicamente e portanto, $\pi_T = 0$.

4.2.2. Variações da energia interna a pressão constante.

Suponhamos que se queira saber como a energia interna varia com a temperatura em um processo em que, em vez do volume, a pressão do sistema é mantida constante. A equação $dU = \pi_T dV + C_V dT$ é dividida por dT e se impõe a condição de

pressão constante sobre as diferenciais resultante, de modo que $\left(\frac{dU}{dT}\right)$ se transforma em $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$, resultando na seguinte equação:

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

A derivada parcial existente no membro direito desta equação é o coeficiente angular da curva do volume contra a temperatura, a uma pressão constante. Esta propriedade é normalmente registrada na forma do **coeficiente de expansão** α de uma substância, definido por:

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

É fisicamente a variação relativa de volume que acompanha uma elevação de temperatura. Um valor grande de α significa que o volume da amostra responde significativamente a variações de temperatura.

A partir disso, podemos calcular K_t , que é a **compressibilidade isotérmica**:

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

4.3. O efeito Joule- Thomson.

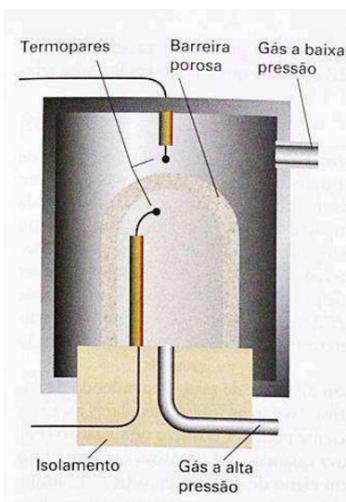
O efeito Joule-Thomson, também conhecido como expansão de Joule-Thomson, é um fenômeno em termodinâmica que descreve as mudanças de temperatura e pressão que ocorrem quando um gás realiza uma expansão ou compressão sem troca de calor significativa com o ambiente. O efeito foi nomeado em homenagem aos cientistas James Joule e William Thomson (também conhecido como Lord Kelvin), que contribuíram para o seu entendimento.

O efeito Joule-Thomson ocorre quando um gás ideal ou real é forçado a passar por uma válvula de estrangulamento (um dispositivo de expansão) de forma rápida e adiabática, o esquema experimental pode ser observado nas figuras 8 e 9 . Isso

significa que não há troca de calor com o ambiente durante o processo. O resultado desse processo é uma mudança na temperatura e pressão do gás.

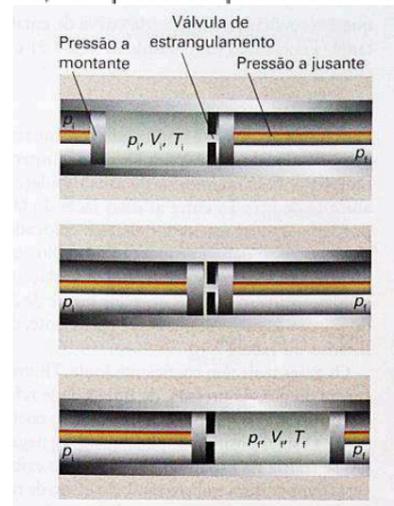
o **coeficiente de Joule- Thomsom**, μ é definido por: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

Figura 8: Diagrama da montagem para medir o efeito Joule- Thomsom. O gás se expande através da barreira porosa, que age como uma válvula de estrangulamento, e todo o aparelho fica termicamente isolado.



Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

Figura 9: Diagrama esquemático para análise termodinâmica do efeito Joule- Thomsom. Os pistões correspondem aos gases a montante e a jusante da válvula e mantém constante a pressão em cada lado da válvula. Os três esquemas, de cima para baixo, representam a passagem de uma certa massa do gás através da válvula, num processo que ocorre a entalpia constante



Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

A grandeza que se mede no experimento é a razão entre a variação da temperatura e a variação da pressão $\frac{\Delta T}{\Delta p}$. Como a entalpia é constante, esta razão, no limite de Δp muito pequena, mostra que a grandeza termodinâmica que é medida é o coeficiente de Joule- Thomsom, μ . Então, fisicamente, μ é a razão entre a variação de temperatura e a variação de pressão quando o gás se expande sob condições que as asseguram que não há nenhuma variação de entalpia.

Hoje em dia, a medição de μ é feita de forma indireta, utilizando a medida do **coeficiente Joule-Thomson isotérmico**, $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$, que é o coeficiente angular da curva de entalpia, contra a pressão a temperatura constante (figura 10). Os dois coeficientes se relacionam por: $\mu_T = C_p \mu$.

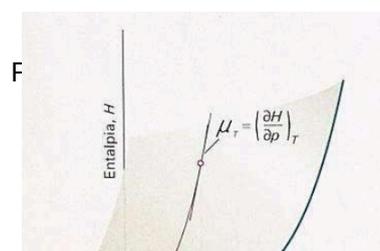


Figura 10: O coeficiente Joule-Thomson isotérmico é o coeficiente angular da curva da entalpia em função da variação de pressão, com a temperatura sendo mantida constante.

Para medir μ_T , o gás é bombeado continuamente, numa pressão constante, através de um trocador de calor, e passa por um tampão poroso no interior de uma tubulação termicamente isolada. Mede-se a queda abrupta de pressão entre as duas faces do tampão e se anula o efeito de resfriamento por meio de um aquecedor elétrico colocado logo depois do tampão (figura 11). Mede-se então a energia proporcionada pelo aquecedor. Como $\Delta H = q_p$, o calor pode ser identificado como o valor de ΔH . A variação de pressão Δp é conhecida; logo μ_T pode ser determinado a partir do valor limite de $\left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right)$ quando $\Delta p \rightarrow 0$

Fonte: Peter Atkins, Físico química, volume 1 - 9ª edição

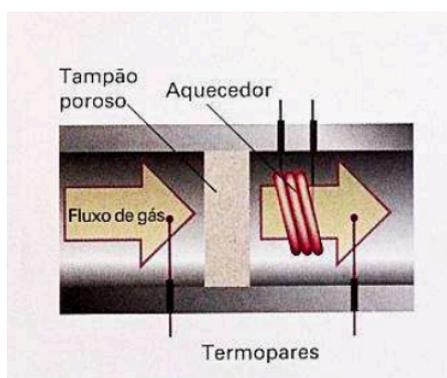


Figura 11: Diagrama esquemático do dispositivo usado para medir o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. O aquecimento elétrico necessário para anular o resfriamento que surge devido à expansão é interpretado como ΔH e é usado para calcular $(dH/dp)_T$, que depois se converte em μ .

PARA FIXAR

- Quando um certo gás usado em refrigeração é expandido adiabaticamente de uma pressão inicial de 32 atm, a 0°C , até uma pressão final de 1,00 atm, a temperatura cai de 22 K. Calcule o coeficiente Joule-Thompson, μ , a 0°C , admitindo que ele seja constante nesse intervalo de temperatura.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. Vol. 1. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.3.

LEVINE, I. N. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012