



Apontamentos Aula nº2

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

AULA Nº 2

Sumário

QUÍMICA - FÍSICA

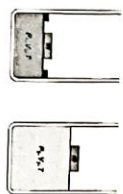
Trabalho de expansão (adiabático)

$$\Delta U = w + q$$

(-) $\Delta U = w$

Se os cilindros representados na figura se encontrarem termicamente isolados da vizinhança não vai existir transferência de calor durante a expansão, $q = 0$

Processo adiabático



Vai provocar um decréscimo de temperatura no sistema e T não será constante

Qual a relação P - V entre os estados inicial e final no processo de expansão?
Qual o trabalho realizado no processo de expansão?

I - Leis da termodinâmica

1) A 1ª Lei da Termodinâmica
- Capacidade Calorífica

Ref (1), Cap. 3, PG. 93 - 96; 100 - 114.

Processo reversível

Para uma expansão adiabática infinitesimal, a primeira lei toma a forma:

$$dq = 0$$

$$dU = dq + dw$$

$$= dw = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$\frac{dU}{nT} = -R \frac{dV}{V}$$

Reversível

nR são constantes, daí tiramos fora

Expansão adiabática Reversível

$$dU = -nRT \frac{dV}{V(\text{inicial})}$$

Substituição de pressão externa por pressão interna (processo reversível)

Dividindo por C_V ambos os lados da equação:

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

$$= (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Onde γ razão de capacidades caloríficas $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Porque para um gás ideal $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$, a equação anterior pode ser escrita como:

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{V_1}{V_2}$$

Para um processo adiabático a relação P - V será:

$$PV = nRT$$

$$T = \frac{PV}{nR}$$

Diferença da lei de Boyle ($PV_1 = nRT_1$) no expoente γ porque a temperatura não se mantém constante durante a expansão

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Capacidade Calorífica

Substituindo $dU = C_V dT$ obtemos:

$$C_V dT = \bar{c}_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

Integrando entre os estados inicial e final:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Volumes Constantes

$$\int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_V \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_P - C_V) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Porque $C_P - C_V = R$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-1}$$

A temperatura T se mantém constante

Processo adiabático

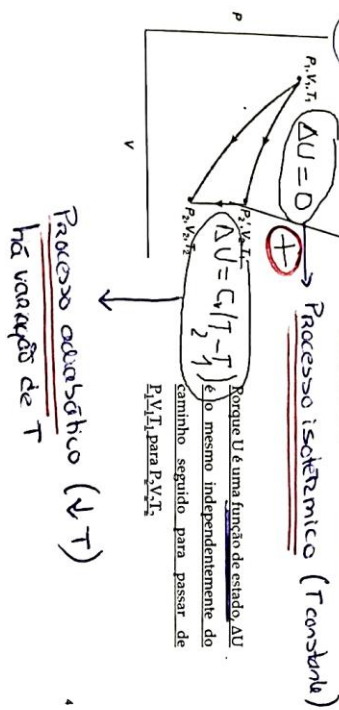
O trabalho realizado num processo adiabático é dado por:

$$\Delta U = q + W$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} p \, dV = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT = n C_V (T_2 - T_1)$$

Trabalho
O volume não é mantido constante

onde $T_2 < T_1$ uma vez que o gás sofre expansão. Assume-se C_V independente da temperatura



Processo irreversível

Considere um gás ideal a P_1, V_1 e T_1 , sendo P_2 a pressão externa e V_2 e T_2 o volume e temperatura finais. Uma vez que $q = 0$ temos:

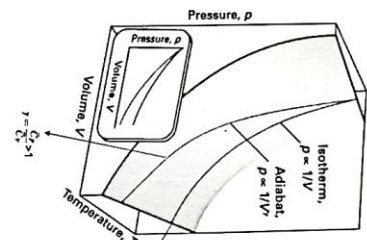
$$\Delta U = n \bar{C}_V (T_2 - T_1) = W = -P_2 (V_2 - V_1)$$

da equação dos gases ideais temos:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} \quad V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$$

logo:

$$n C_V (T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$



O trabalho de expansão realizado é representado pela área abaixo da curva. Observa-se que o trabalho realizado é menor no caso do processo adiabático

É absorvido calor da vizinhança para compensar o trabalho realizado pelo gás

O que não acontece num processo adiabático, tipo Tdinnani

$$W = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{initial}}$$

$$W = C_V (T_2 - T_1)$$

Variação de volume quanto tempo gases envolvidos

Relação entre ΔH e ΔU

Para reações onde não é gerado nem consumido gás, muito pouco trabalho é realizado à medida que a reação se dá e a diferença entre ΔH e ΔU é insignificante, podendo considerar-se que

$$\Delta H = \Delta U$$

Para reações onde é formado ou consumido gás, o trabalho realizado e a diferença entre ΔH e ΔU pode ser significativa

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gas} RT$$

Sempre $n \neq 1$

Ex: combustões

• Para determinar a relação entre ΔH e ΔU , consideremos que a quantidade inicial de moléculas de reagentes de um gás ideal é $n_{mols,i}$.
A entalpia inicial será

$$H_{mols,i} = U_{mols,i} + PV_{mols,i} = U_{mols,i} + n_{mols,i} RT$$

Depois da reação completa a quantidade final de moléculas de produto do gás ideal é $n_{mols,p}$.
A entalpia será

$$H_{mols,p} = U_{mols,p} + PV_{mols,p} = U_{mols,p} + n_{mols,p} RT$$

Logo

$$\Delta H = H_{mols,p} - H_{mols,i} = \Delta U + (n_{mols,p} - n_{mols,i}) RT = \Delta U + \Delta n_{gas} RT$$

Para reações que produzam gases, a variação de entalpia é menos negativa que a variação de energia interna

8

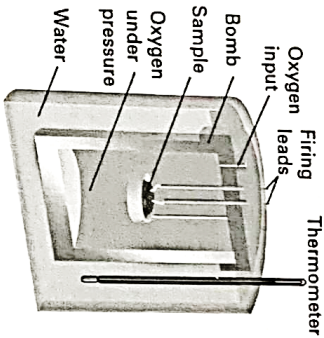
O calor de combustão é usualmente num calorímetro de bomba adiabático a volume constante:

Calorimetria a volume constante

$$\Delta U = q_V + w$$

$$= q_V - P\Delta V$$

Se n_{gas}



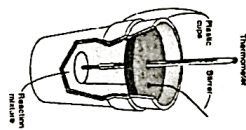
Calorimetria

Calorimetria a pressão constante

Muitos dos processos físicos e reações químicas que ocorrem na natureza dão-se a pressão constante e o calor do processo é dado pela variação de entalpia $q_p = \Delta H$



$$\Delta U = q \quad \rightarrow \Delta H = q$$



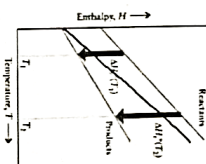
$$\Delta H = C_{AT}$$

9

Variação da entalpia de reação com a temperatura

- A entalpia dos reagentes e produtos aumenta com o aumento da temperatura.

- Se a entalpia total dos reagentes aumenta mais que a dos produtos quando a temperatura é aumentada, então a entalpia de reação da reação exotérmica torna-se mais negativa. Por outro lado, se a entalpia dos produtos aumenta mais que a dos reagentes, então a entalpia de reação torna-se menos negativa



Se a capacidade calorífica dos reagentes é maior que a dos produtos, a entalpia dos reagentes vai aumentar mais acanhadamente com o aumento da temperatura

O aumento da entalpia de uma substância quando a temperatura é aumentada depende da sua capacidade calorífica a pressão constante

A capacidade calorífica varia na pos. x e y para produtos

A variação da entalpia de reação padrão com a temperatura é dada pela Lei de Kirchhoff em termos da diferença a pressão constante entre as capacidades caloríficas molares dos produtos e dos reagentes:

$$\Delta H^{\circ}_r(T_2) = \Delta H^{\circ}_r(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta C_p$$

onde

$$\Delta C_p = \sum n C_{p,m}(\text{produtos}) - \sum n C_{p,m}(\text{reagentes})$$

Definição:

Se aumentarmos a temperatura de uma substância de T_1 para T_2 , então a entalpia da substância aumenta de H_1 para H_2 .

$$H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$$

ΔH relaciona-se com a T

12

Portanto, a entalpia de um qualquer reagente ou produto a temperatura final está relacionada com a entalpia a temperatura inicial por

$$H_2 = H_1 + C_p(T_2 - T_1)$$

Esta expressão aplica-se a todas as substâncias que tomam parte na reação. Assim,

$$\Delta H^{\circ}_r(T_2) = H^{\circ}_{m,2}(\text{produtos}) - H^{\circ}_{m,2}(\text{reagentes}) =$$

$$\sum H^{\circ}_{m,1}(\text{produtos}) + C_{p,m}(\text{produtos})(T_2 - T_1) - [\sum H^{\circ}_{m,1}(\text{reagentes}) + C_{p,m}(\text{reagentes})(T_2 - T_1)] =$$

$$H^{\circ}_{m,1}(\text{produtos}) - H^{\circ}_{m,1}(\text{reagentes}) + [C_{p,m}(\text{produtos}) - C_{p,m}(\text{reagentes})](T_2 - T_1) =$$

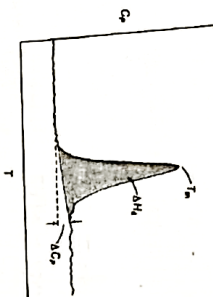
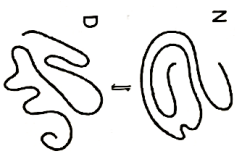
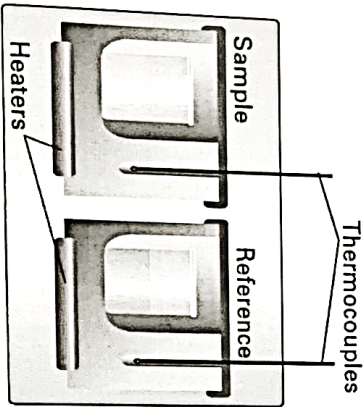
$$\Delta H^{\circ}_{r,1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

aplicado à reação!

13

Calorimetria diferencial de varimento

É uma técnica potente que nos permite estudar a energética de biopolímeros como por exemplo as proteínas e os ácidos nucleicos



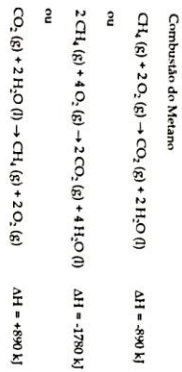
$$\Delta H_d = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Termoquímica

Entalpia de formação padrão

Equação Termoquímica - equação química e variação de entalpia correspondente ao n.º de moles estequiométrico das substâncias

Exemplo:



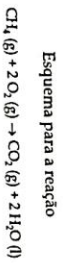
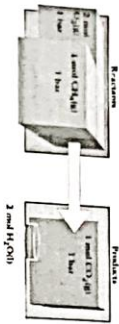
Entalpia de reação padrão

Estado padrão de uma substância é a sua forma pura a exatamente 1 bar.

O valor padrão de uma propriedade X (ou seja, o valor de X para o estado padrão da substância), representa-se por X^\ominus

Entalpia de reação padrão refere-se a reações onde os reagentes e os produtos se encontram nos seus estados padrão

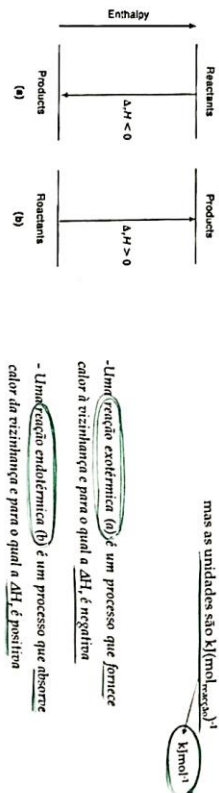
Entalpia de reação padrão a variação de entalpia entre reagentes puros e produtos puros, ambos a 1 bar e a uma temperatura de 298 K (normalmente mas pode ser outra)



$q_r = \Delta H_r$

Para um processo a pressão constante, o calor de reação, q_p , é igual à variação de entalpia de reação, ΔH .

Entalpia de reação (ΔH_r) = variação da entalpia por mol de moléculas como expresso pelos n.º estequiométricos na equação química



No geral, variação de entalpia padrão para uma reação química pode ser identificada como a entalpia total dos produtos puros menos a entalpia total dos reagentes puros:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_i H^\ominus(\text{produtos}) - \sum \nu_j H^\ominus(\text{reagentes})$$

Onde ν_i é a entalpia molar padrão e ν é o coeficiente estequiométrico

Para uma reação hipotética:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

a entalpia padrão de reação é dada por:

$$\Delta_r H^\ominus = cH^\ominus(C) + dH^\ominus(D) - aH^\ominus(A) - bH^\ominus(B)$$

Mas é impossível medir os valores absolutos das entalpias molares para as substâncias

usa-se então a entalpia molar padrão de formação ($\Delta_f H^\ominus$)

Variação de entalpia quando 1 mol de composto é formado partir dos seus elementos constituintes a 1 bar

Propriedade intensiva
não depende da quantidade de substância presente

Seize 1

Entalpia de formação padrão

A entalpia de formação padrão (ΔH_f°) de uma substância é a entalpia de reação padrão para a formação da substância a partir dos seus elementos na sua forma mais estável

A entalpia molar de formação padrão de um elemento na sua forma alotrópica mais estável a uma temperatura particular é definida como zero, por exemplo:



As entalpias molar de formação padrão podem ser combinadas para obter a entalpia de reação padrão de uma reação:

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

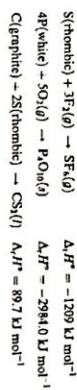
sendo v os coeficientes estequiométricos na equação química

Série n.º 1

A importância das entalpias molar de formação padrão é que uma vez conhecido o seu valor podemos calcular as entalpias de reação padrão:

Método direto:

Este método de medição de ΔH_f° resulta para compostos que possam ser sintetizados a partir dos seus elementos



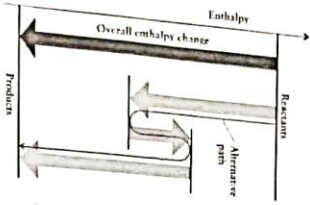
Método indireto:

A maior parte dos compostos não podem ser sintetizados diretamente a partir dos seus elementos. Em alguns casos, a reação dá-se muito lentamente ou não se dá de todo, ou reações laterais produzem outros compostos além dos desejáveis. Nestes casos o valor de ΔH_f° é determinado de uma forma indireta com base na Lei de Hess

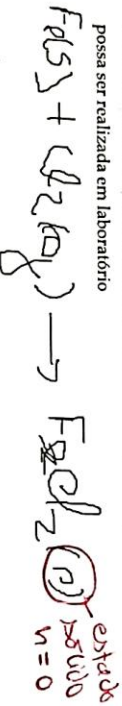
A entalpia de reação total é a soma das entalpias de reação dos passos em que a reação pode ser dividida

Lei de Hess

Porque a entalpia é uma função de estado a sua variação é independente do caminho seguido



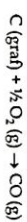
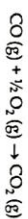
Se uma reação pode ser dividida numa série de passos, então a entalpia de reação total é a soma das entalpias de reação dos diferentes passos. Nenhum dos passos necessita de ser uma reação real que possa ser realizada em laboratório



$\Delta_m(G) = 0 - 1$

Handwritten notes: 'produto' with an arrow pointing to the 0, and 'reagente' with an arrow pointing to the -1.

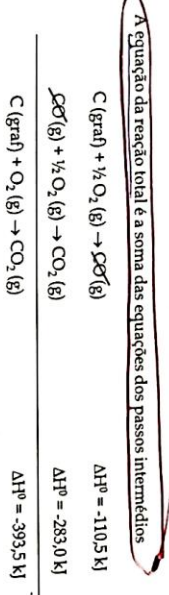
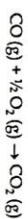
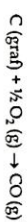
- 1.º a oxidação do carbono a monóxido de carbono
- 2.º a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono



Série n.º 1

Exemplo

Considerando a reação de oxidação do carbono sob a forma de grafite C (graf) a dióxido de carbono



Standard Molar Enthalpies of Formation at 298 K and 1 Bar for Some Inorganic and Organic Substances

Substance	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Substance	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
C(graphitic)	0	CH ₄ (g)	-74.85
C(diamond)	1.90	C ₂ H ₆ (g)	-84.7
CO(g)	-110.5	C ₂ H ₄ (g)	-103.8
CO ₂ (g)	-393.5	C ₂ H ₂ (g)	226.6
HF(g)	-268.6	C ₂ H ₆ (g)	52.3
HCl(g)	-92.3	C ₂ H ₄ (l)	49.04
HBr(g)	-36.4	CH ₃ OH(l)	-238.7
H ₂ O(l)	-285.8	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.0
H ₂ O(g)	-241.8	CH ₃ CHO(l)	-192.3
NH ₃ (g)	-46.3	HCOOH(l)	-424.7
NO(g)	90.4	CH ₃ COOH(l)	-484.2
NO ₂ (g)	33.9	C ₆ H ₆ (l)	-127.4
N ₂ O(g)	9.7	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2221.7
N ₂ O ₄ (g)	81.56		
O ₃ (g)	142.7		
SO ₂ (g)	-296.1		
SO ₃ (g)	-395.2		

24

Energia de ligação e entalpia de ligação

Energia de ligação - Energia requerida na quebra de uma ligação entre dois átomos

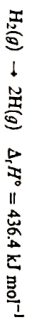
A força de uma ligação química é medida pela Entalpia de ligação, diferença entre a entalpia molar padrão da molécula XY e dos seus fragmentos

$$\Delta H(X-Y) = [H_m^\circ(X, g) + H_m^\circ(Y, g)] - H_m^\circ(XY, g)$$

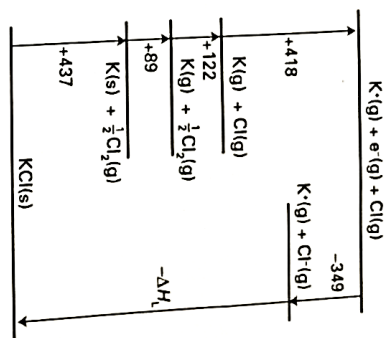
A entalpia de ligação é o calor necessário para quebrar uma mole de ligações a pressão constante

Energia de ligação diferente de Entalpia de ligação

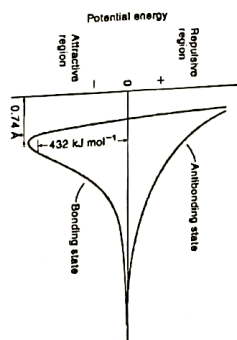
Consideremos a dissociação de 1 mol de moléculas de H₂ a 298 K e 1 Bar:



26



25



Razões

A energia cinética total do reagente é diferente da do produto

A variação de entalpia não é igual à variação de energia interna (energia de ligação) mas está relacionada com $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Segue n.º 1

✱ Entalpias de ligação e dissociação

Quando se usa o termo Entalpia de ligação

estamo-nos a referir a uma quantidade média

Entalpia de dissociação refere-se ao valor real medido

Sempre n=1

Moléculas diatómicas



Entalpia de dissociação



Moléculas poliatômicas



Entalpia de ligação

