



UNICAMP

*Instituto de Química da UNICAMP*

# **1<sup>a</sup> Lei da Termodinâmica**

Candidato: Raphael Nagao

# Estrutura da Aula

## A) Definições e enunciados

- A1) Energia interna (U), calor (Q) e trabalho (W);
- A2) 1ª Lei da Termodinâmica;
- A3) Função de estado;
- A4) Visão estatística das propriedades;

## B) Obtenção das capacidades caloríficas

- B1) Capacidade calorífica à volume constante ( $C_V$ );
- B2) Capacidade calorífica à pressão constante ( $C_P$ );
- B3) Comparação entre as capacidade caloríficas;
  - B3.1) Gás Ideal
  - B3.2) Gás Real
- B4) Processo adiabático;
  - B4.1) Gás Ideal
  - B4.2) Gás Real
- B5) Cálculo da capacidade calorífica entre fases;

## C) Termoquímica

- C1) Experimento de Joule e Joule-Thomson: Entalpia (H);
- C2) Variação de entalpia em reações químicas;
- C3) Lei de Hess;

## D) Pontos importantes da aula

# Bibliografia

## A) Livro texto

1. KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

## B) Livros complementares

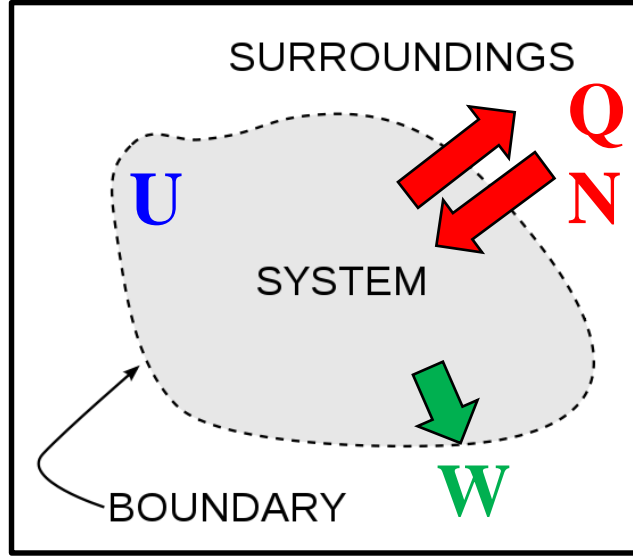
2. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.
3. MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper & Row, 1976.

## C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Wiley, 1985.
6. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. New York and London: McGraw-Hill, 1923.

# A) Definições e enunciados

## A1) Energia interna (U), calor (Q) e trabalho (W)



**Energia Total de um Sistema**

$$E = V + K + U$$

**U = energia interna**

**Q = calor**

**N = número de mols**

**W = trabalho**

*Energia interna é uma função definida como:*

$$U \equiv U(T, V, N_k)$$

*Propriedade Extensiva:*

$$U(\lambda T, \lambda V, \lambda N_k) = \lambda U(T, V, N_k)$$

### Fronteiras

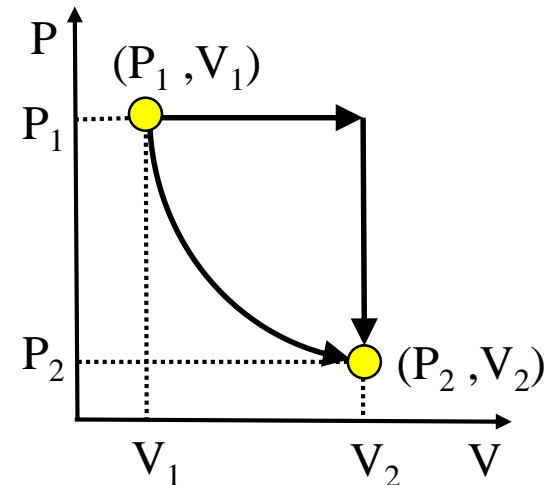
- Isolado: ( $dU = 0$ )
- Fechado: ( $dQ \neq 0$  e  $dN = 0$ )
- Aberto: ( $dQ \neq 0$  e  $dN \neq 0$ )

### Caminhos

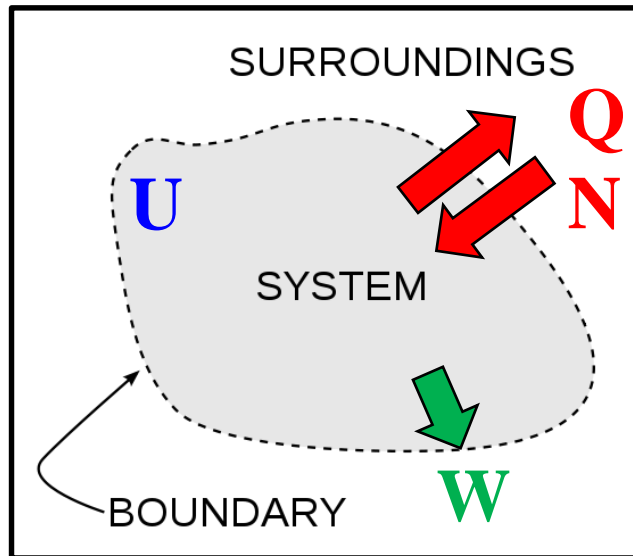
- Reversível (*quasi*-estática e atemporal)
- Irreversível (finita e temporal)

### Variáveis Naturais (independentes)

- Temperatura (T), pressão (P), volume (V)



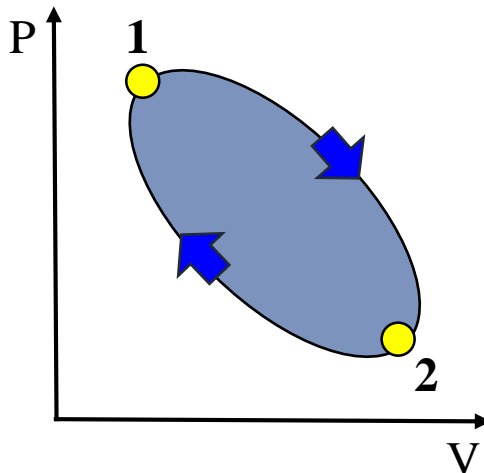
## A2) 1ª Lei da Termodinâmica



*“Estabelece que há conservação de energia. Isto é, a energia não pode ser criada ou destruída, mas sim transformada. Em um sistema aberto a mudança da energia interna relaciona-se com variações de  $Q$ ,  $W$  e  $N$ .  $dU$  não depende do caminho, seja ele reversível ou irreversível.”*

$$dU = \delta Q + \delta W + (dU)_m$$

*Em um processo cíclico:*



$$\oint dU = 0$$

*função de estado:  $U \equiv U(T, V, N_k)$*

*Calor ( $Q$ ) e Trabalho ( $W$ ) não são funções de estado pois dependem do caminho.*

### A3) Função de estado

Suponha três funções contínuas:

$$\begin{cases} x \equiv x(y, z) & \text{efeito de } dy \text{ e } dz \text{ em } x, \\ y \equiv y(x, z) \\ z \equiv z(x, y) \end{cases} \quad dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

Assim  $x$  é uma função de estado se: 
$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)$$

Logo, pode-se escrever,  $\oint dx = 0$ . Assim,  $dx$  é uma diferencial exata.

Trabalho mecânico é dado como:

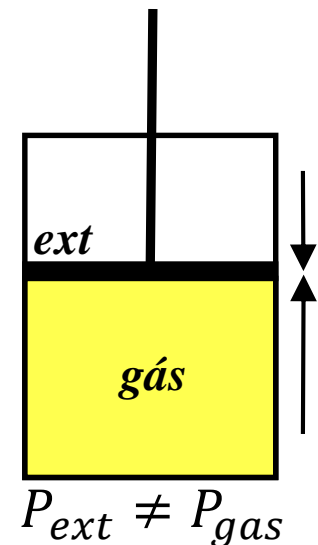
$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \Leftrightarrow dW = P_{ext} \cdot dA \cdot dx \Leftrightarrow dW = P_{ext} \cdot dV$$

em que,  $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = F_x dx + F_y dy + F_z dz$

$F$  é uma força conservativa:

$$\begin{cases} F_x \equiv F_x(x, y, z) \\ F_y \equiv F_y(x, y, z) \\ F_z \equiv F_z(x, y, z) \end{cases}$$

Trabalho termodinâmico é dado como:  $dW = P_{ext} \cdot dV$



#### A4) Visão estatística das propriedades

Interpretação em nível molecular da energia interna ( $U$ ), trabalho ( $W$ ) e calor ( $Q$ ).

**Postulado:** a energia média de um ensemble é a energia interna termodinâmica.

$$\bar{E} \equiv \sum_j p_j E_j = U$$

Probabilidade em um ensemble canônico:  $p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}$

Função de partição:  $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$  em que,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Logo, pode-se escrever:  $U = \sum_j p_j E_j = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_j \left(\frac{\partial e^{-\beta E_j}}{\partial \beta}\right) \Leftrightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = - \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

Sabendo-se que,

$$U = \sum_j p_j E_j = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad e \quad \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = - \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

A energia interna é,  $U = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$

Assim pode-se escrever:

$$U = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} \right) = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) (-k_B T^2)$$

Finalmente concluímos que:  $U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V}$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T}$$

Considere uma função  $f$  que depende de  $\beta$  e todos  $E_j$  como uma função de estado  $f(\beta, \{E_j\}) = \ln \left( \sum_j e^{-\beta E_j} \right)$



Pela diferenciação total,

$$f(\beta, \{E_j\}) = \ln \left( \sum_j e^{-\beta E_j} \right) \Rightarrow df = \left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j} d\beta + \sum_k \left( \frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_{j \neq k}} dE_k$$

Finalmente concluímos que:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j} = - \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\bar{E}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_{j \neq k}} = - \frac{\beta e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\beta p_j$$

Podemos escrever,

$$df = -\bar{E}d\beta - \beta \sum_j p_j dE_j \Leftrightarrow df + \beta d\bar{E} = -\bar{E}d\beta - \beta \sum_j p_j dE_j + \beta d\bar{E}$$

$$df + \beta d\bar{E} + \bar{E}d\beta = -\beta \sum_j p_j dE_j + \beta d\bar{E} \Leftrightarrow d(f + \beta \bar{E}) = \beta \left( d\bar{E} - \sum_j p_j dE_j \right)$$

$$dU = dQ + \sum_j p_j dE_j \Leftrightarrow dU = \sum_j E_j dp_j + \sum_j p_j dE_j \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{dQ}$$

**Calor:** “é a mudança da distribuição da população nos microestados, mas mantendo a energia dos níveis constantes”

**Trabalho:** “é a mudança de energia dos microestados, mas mantendo a mesma população nesses estados”

## B) Obtenção das capacidades caloríficas

### B1) Capacidade calorífica à volume constante ( $C_V$ )

*Diferencial total da função de estado:  $U \equiv U(T, V, N_k)$*

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

*Capacidade calorífica à volume constante (i.e.  $dV = 0$ ),*

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N_k} \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

### B2) Capacidade calorífica à pressão constante ( $C_P$ )

*Pela diferenciação total, temos:*

$$dQ - PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV$$

*Coloca-se  $dV$  em evidência,*

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} + P \right] dV$$

Deriva-se os dois lados da equação por  $(\partial/\partial T)_{P,N}$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{P,N_k} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_k} + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

Capacidade calorífica à pressão constante,

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

### **B3) Comparação entre as capacidade caloríficas**

#### **B3.1) Gás Ideal**

$$C_P = C_V + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k} \Leftrightarrow C_P - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

Para um gás ideal,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} = 0$  e sabendo-se que,  $V = \frac{RT}{P}; N = 1$

Finalmente obtemos,

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k} = P \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right)_{P,N_k} \Leftrightarrow C_P - C_V = R$$

A equação de Helmholtz satisfaz a relação:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)$$

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

Pela diferenciação total, temos:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{P}{T} dV$$

Pode-se facilmente escrever:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] dV$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}$$

*Pode-se escrever,*

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]$$

*Logo,*

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)$$

*Finalmente podemos concluir que,*

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V$$

***Equação de Helmholtz***

### B3.2) Gás Real

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)$$

*Equação de Helmholtz*

$$U_r(T, V, N) = U_r(T, V_0, N) + \int_{V_0}^V T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

*Para um gás ideal, temos que  $V \rightarrow \infty$ , logo,*

$$U_r(T, V, N) = U_i(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

*Utilizando a equação de estado de van der Waals,*

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{(V - Nb)} - \frac{a}{T} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) = \frac{a}{T^2} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

*Substituindo na expressão,*

$$U_r(T, V, N) = U_i(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left[ \frac{a}{T^2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] dV$$

*Finalmente,*

$$U_r = U_i - a \left(\frac{N}{V}\right)^2 V$$

*“devido às forças intermoleculares:  $U_{real} > U_{ideal}$ ”*

Pode-se, portanto, calcular  $C_V$

$$\left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

Pode-se escrever,

$$C_{V,r} = C_{V,i} + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) dV$$

Pela relação entre  $C_V$  e  $C_P$  calcula-se  $C_{P,r}$

$$C_{P,r} - C_{V,r} = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

*expansão  
volumétrica*

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

*compressibilidade  
isotérmica*

Escrevendo a eq. de Helmholtz,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) = T^2 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T}\right) - T^2 \left(\frac{P}{T^2}\right) \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Sabendo-se que:  $P \equiv P(T, V)$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa}$$

Relembrando das expressões,

$$C_{P,r} - C_{V,r} = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N_k}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Finalmente, pode-se escrever,

$$C_{P,r} - C_{V,r} = \left[ \frac{T\alpha}{\kappa} \right] V\alpha = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

## **B4) Processo Adiabático**

### **B4.1) Gás Ideal**

Pela diferenciação total, temos:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} + P \right] dV$$



Em um processo adiabático (i.e.  $dQ = 0$ ),

$$0 = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \Leftrightarrow C_V dT + (C_P - C_V) T \frac{dV}{V} = 0$$

Dividindo a expressão por  $T$  e  $C_V$

$$\frac{dT}{T} + \frac{(C_P - C_V)}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \Leftrightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Considerando,  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  Podemos escrever:  $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = 0$

Logo,  $TV^{(\gamma-1)} = cte$   $PV^\gamma = cte$

#### **B4.2) Gás Real**

$$0 = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \Leftrightarrow C_V dT + \frac{T\alpha}{\kappa} dV = 0$$

Pode-se escrever,

$$C_V dT + \frac{C_P - C_V}{V_m \alpha} dV = 0 \Leftrightarrow \alpha dT + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0; N = 1$$

Podemos escrever:  $\int \alpha dT + (\gamma - 1) \ln V = 0$  Logo,  $e^{\int \alpha dT} V^{(\gamma-1)} = cte$

## B5) Cálculo da capacidade calorífica entre fases

Pela 1ª Lei da Termodinâmica:  $dQ = dU + PdV$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{eq} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{eq} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{eq} dV \Rightarrow C_{\sigma} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{eq} + P \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_{eq}$$

Podemos, portanto, escrever,

$$\boxed{C_{\sigma,l} = \left(\frac{\partial U_{m,l}}{\partial T}\right)_{\sigma} + P_{\sigma} \left(\frac{\partial V_{m,l}}{\partial T}\right)_{\sigma}} \quad \boxed{C_{\sigma,g} = \left(\frac{\partial U_{m,g}}{\partial T}\right)_{\sigma} + P_{\sigma} \left(\frac{\partial V_{m,g}}{\partial T}\right)_{\sigma}} \quad \begin{array}{l} T_l = T_g = T_{\sigma} \\ P_l = P_g = P_{\sigma} \end{array}$$

Portanto,

$$C_{\sigma,g} - C_{\sigma,l} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (U_{m,g} - U_{m,l}) \right]_{\sigma} + P_{\sigma} \left[ \frac{\partial}{\partial T} (V_{m,g} - V_{m,l}) \right]_{\sigma}$$

### Calor Latente

$$\boxed{\Delta H_{m,vap} = H_{m,g} - H_{m,l}}$$

$$\Delta H_{m,vap} = U_{m,g} - U_{m,l} + P_{\sigma}(V_{m,g} - V_{m,l})$$

*Derivando em relação a temperatura,*

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta H_{m,vap} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (U_{m,g} - U_{m,l}) \right]_{\sigma} + P_{\sigma} \left[ \frac{\partial}{\partial T} (V_{m,g} - V_{m,l}) \right]_{\sigma} + (V_{m,g} - V_{m,l})_{\sigma} \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial T}$$

*Lembrando que,*

$$C_{\sigma,g} - C_{\sigma,l} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (U_{m,g} - U_{m,l}) \right]_{\sigma} + P_{\sigma} \left[ \frac{\partial}{\partial T} (V_{m,g} - V_{m,l}) \right]_{\sigma}$$

*Substituindo a expressão entre as capacidades caloríficas,*

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta H_{m,vap} = C_{\sigma,g} - C_{\sigma,l} + \left[ (V_{m,g} - V_{m,l}) \frac{\partial P}{\partial T} \right]_{\sigma}$$

*Pode-se escrever,*

$$C_{\sigma,g} - C_{\sigma,l} = \frac{\partial \Delta H_{m,vap}}{\partial T} - \left[ \Delta V_m \frac{\partial P}{\partial T} \right]_{\sigma} = \frac{\partial \Delta H_{m,vap}}{\partial T} - \frac{\Delta H_{m,vap}}{T}$$

*Finalmente,*

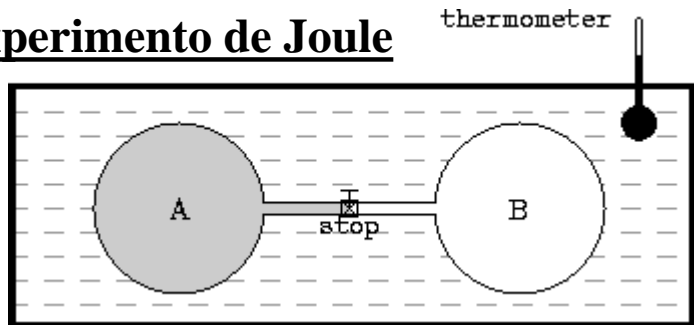
$$C_{\sigma,g} = C_{\sigma,l} + \frac{\partial \Delta H_{m,vap}}{\partial T} - \frac{\Delta H_{m,vap}}{T}$$

***Eq. Clausius-Clapeyron***

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\sigma} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

## C) Termoquímica

### C1) Experimento de Joule



$$dU = dQ = dW = 0$$

Sabendo-se que:  $U \equiv U(T, V)$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = -1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V \mu_J \quad \text{em que, } \mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

Partimos da conservação de energia:

$$dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dW$$

$$U_2 - U_1 = W_2 - W_1 \Leftrightarrow U_2 - U_1 = (-P_2 V_2) - (-P_1 V_1)$$

Isto resulta em,  $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$

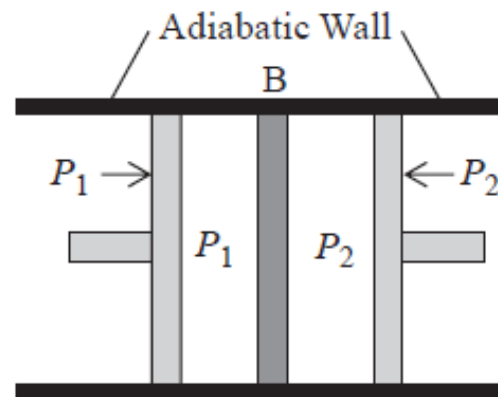
Define-se a função de estado entalpia,  $H \equiv U + PV$

Logo,  $H_2 = H_1 \Leftrightarrow H_2 - H_1 = 0 \Leftrightarrow \Delta H = 0$

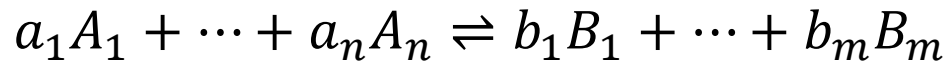
Considera-se novamente o produto triplo,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H = -1 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_P \mu_{JT} \quad \text{em que, } \mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

### C1) Experimento de Joule-Thomson



## C2) Variaco de entalpia em reacoes qumicas



Extenso da reaco ( $\xi$ )

$$\frac{dN_{A_n}}{-a_n} = \frac{dN_{B_m}}{+b_m} = d\xi$$

Pela diferenciao total,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi_k} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi_k} dP + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} d\xi_k$$

E pela conservao de energia, temos:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi_k} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi_k} dP + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} d\xi_k - VdP$$

Logo,

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi_k} dT + \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi_k} - V \right] dP + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} d\xi_k$$

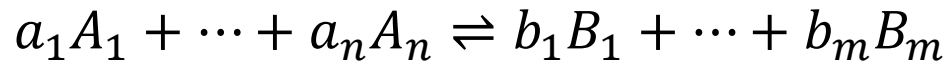
$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} < 0$$

**reao exotrmica**

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_k}\right)_{P, T, \xi_{j \neq k}} > 0$$

**reao endotrmica**

### C3) Lei de Hess



Conservação de massa

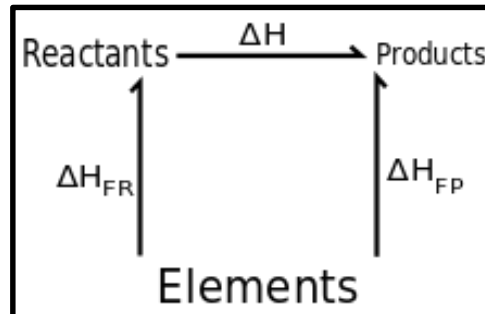
$$\Delta M = \sum_{k=1} v_k M_k = 0$$

Conservação de energia

$$\Delta U = \sum_{k=1} v_k U_{m,k} = 0$$

$$\Delta H = \sum_{k=1} v_k H_{m,k} = 0$$

*Lei de Hess*



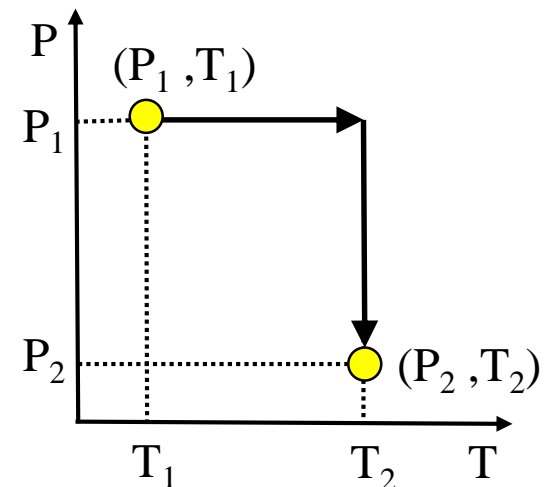
“Como a entalpia é uma função de estado, pode-se calcular a variação de entalpia de uma reação global conhecendo a variação de entalpia de formação individual dos elementos”

Diferenciação total para entalpia,

$$dH_m = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_{P, N_k} dT + \left( \frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_{T, N_k} dP$$

Integrando a equação, obtemos:

$$\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_{P, N_k} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_{T, N_k} dP$$



*Definição de entalpia:  $H \equiv U + PV$*

$$dH = dU + PdV + VdP = dQ + VdP$$

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial P}\right)_{T, N_k} = ? \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, N_k} = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{T, N_k} + V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, N_k} = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{T, N_k} + V \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{T, N_k} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N_k} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N_k} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N_k} \end{array} \right.$$

*Pode-se escrever,*

$$\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[ V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_{P, N_k} \right] dP$$

*Expressão geral para o cálculo de  $\Delta H$ ,*

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \nu_k \left\{ \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[ V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_{P, N_k} \right] dP \right\}$$

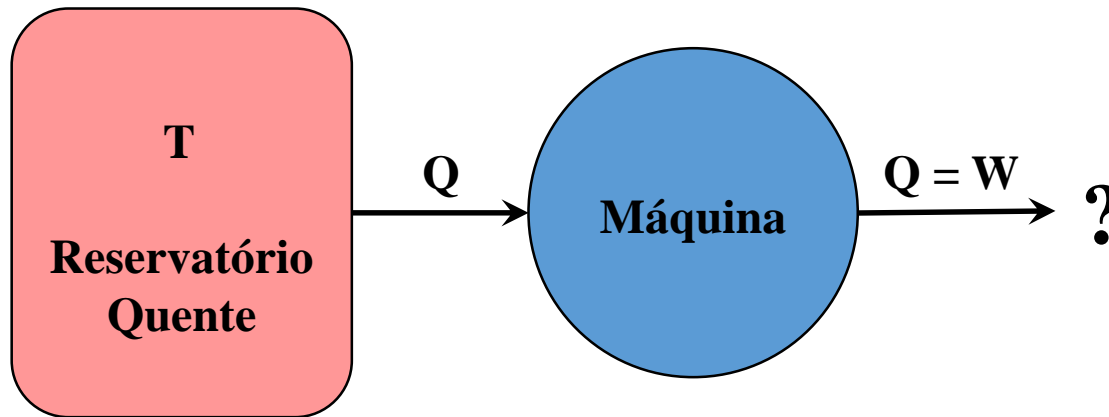
## D) Pontos Importantes da Aula

- 1ª Lei da Termodinâmica: *conservação de energia*;
- A energia interna (U) está associada com a energia intrínseca do sistema em termos do *armazenamento da energia em diferentes graus de liberdade e interações intermoleculares*. O sistema pode interagir com as vizinhanças, alterando sua energia, pela troca (Q) de calor e realização de trabalho (W);
- Pode-se obter a variação de energia pelo conhecimento prévio da *capacidade calorífica*;
- Em condições de temperatura e pressão constantes (reações químicas), a variação a energia do sistema está relacionada com a mudança nos *valores de entalpia (H)*;
- A *Lei de Hess* é uma consequência direta da 1ª Lei da Termodinâmica e pode ser utilizada para o cálculo da variação de entalpia global de uma reação;



# Na Próxima Aula

## 2ª Lei da Termodinâmica



- *Exergia* (B) como a quantidade de energia máxima que pode ser utilizada como trabalho;
- Sistemas Reais: *Entropia* (S) e a Seta do Tempo;