


Exemplos Termodinâmica: U, H, C_p, C_v



Prof. Dr Sergio Henrique Dias Marques Faria



Calcule o trabalho efetuado quando 50 g de ferro reagem com ácido clorídrico produzindo hidrogênio gasoso (a) num vaso fechado de volume fixo e (b) num bécher aberto, a 25°C.

no

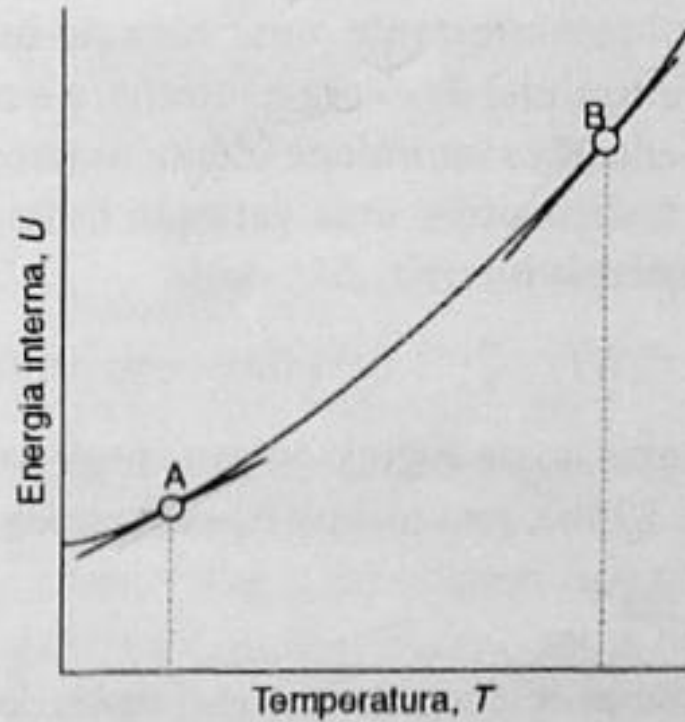


Fig. 2.10 A energia interna de um sistema aumenta com a elevação da temperatura. Este gráfico mostra a variação da energia interna quando o sistema é aquecido a volume constante. O coeficiente angular da tangente à curva em qualquer temperatura é a capacidade calorífica a volume constante naquela temperatura. Observe que, para o sistema ilustrado, a capacidade calorífica é maior em B do que em A.

Variação de U com a temperatura

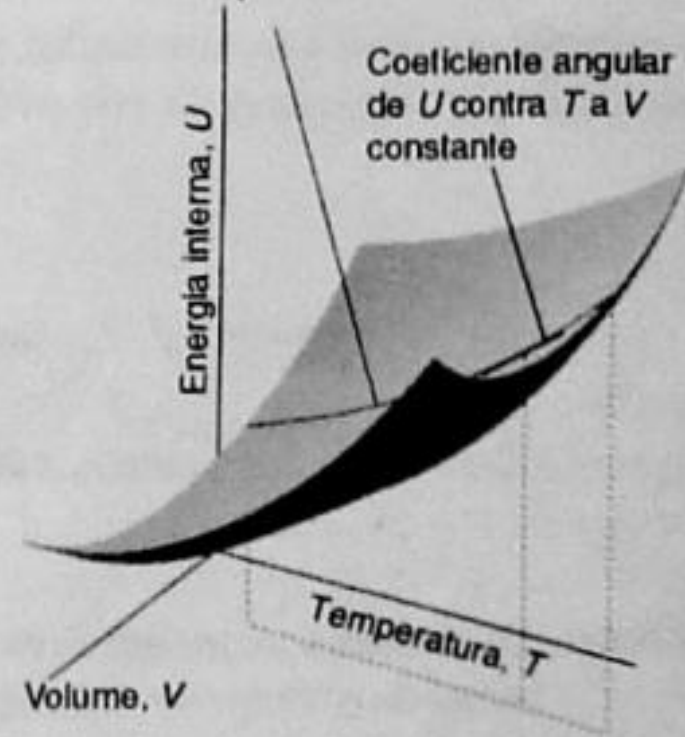



Fig. 2.11 A energia interna de um sistema se altera com o volume e com a temperatura, talvez conforme a superfície representada neste gráfico. A variação da energia interna com a temperatura, a um certo volume constante, está representada pela curva que é paralela a T . O coeficiente angular dessa curva, em qualquer ponto, é a derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$.



A variação de energia interna, quando 1,0 mol de CaCO_3 , na forma de calcita, se converte em aragonita, é +0,21 kJ. Calcule a diferença entre a variação de entalpia e a variação de energia interna quando a pressão é de 1,0 bar, sabendo que a massa específica da calcita é $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ e a da aragonita, $2,93 \text{ g cm}^{-3}$.


Na reação $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 3 mol de moléculas na fase gasosa se transformam em 2 mol de moléculas na fase líquida, de modo que $\Delta n_g = -3 \text{ mol}$. Portanto, a 298 K, a diferença entre as variações de entalpia e de energia interna é

Qual a variação da entalpia molar do N_2 , quando ele é aquecido de 25°C até 100°C ?
Use os dados de capacidade calorífica da Tabela 2.2.

Tabela sinóptica 2.2* Variação das capacidades caloríficas molares com a temperatura, $C_{p,m}/$
($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) = $a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{ K})$	$c/(10^5 \text{ K}^2)$
C(s, grafita)	16,86	4,77	-8,54
$\text{CO}_2(\text{g})$	44,22	8,79	-8,62
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	75,29	0	0
$\text{N}_2(\text{g})$	28,58	3,77	-0,50

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*, no final deste livro.



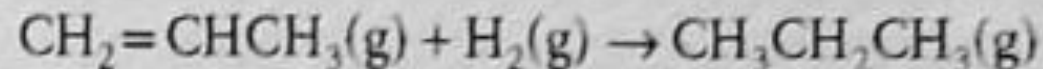
Exercício proposto 2.4 Em temperaturas muito baixas, a capacidade calorífica de um sólido é proporcional a T^3 , e podemos escrever $C_p = aT^3$. Qual a variação de entalpia de um sólido puro aquecido de 0 K até a temperatura T (com T próximo a 0 K)?

Imaginemos a expansão reversível, adiabática, de 0,020 mol de Ar, inicialmente a 25°C, de 0,50 dm³ até 1,00 dm³. A capacidade calorífica do argônio a volume constante é 12,48 J K⁻¹ mol⁻¹, e então $c = 1,501$. Portanto, pela eq. 2.28a,

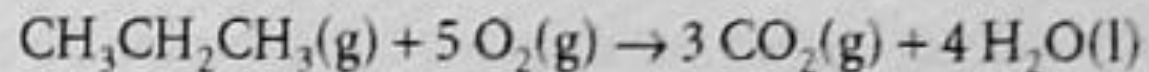
Qual a temperatura final do sistema?

Lei de Hess

A entalpia-padrão de reação para a hidrogenação do propeno,



é -124 kJ mol^{-1} . A entalpia-padrão de reação para a combustão do propano,



é $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule a entalpia-padrão da combustão do propeno.

Tabela 2.6 Propriedades termoquímicas de alguns combustíveis

Combustível	Equação de combustão	$\Delta_c H^\circ /$ (kJ mol^{-1})	Entalpia específica/(kJ g^{-1})	Densidade de entalpia/(kJ dm^{-3})
Hidrogênio	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $\rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
Metano	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$ $\rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
Octano	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $\rightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5471	48	$3,8 \times 10^4$
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $\rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	$1,8 \times 10^4$

Entalpias-padrões de formação

Tabela sinóptica 2.7* Entalpias-padrões de formação de compostos inorgânicos a 298 K

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
H ₂ O(l)	-285,83
H ₂ O(g)	-187,78
NH ₃ (g)	-46,11
N ₂ H ₄ (l)	+50,63
NO ₂ (g)	33,18
N ₂ O ₄ (g)	+9,16
NaCl(s)	-411,15
KCl(s)	-436,75

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*, no final deste livro.

A entalpia-padrão da reação $2 \text{HN}_3(\text{l}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 4 \text{N}_2(\text{g})$ pode ser calculada do seguinte modo:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g})\} - \{2\Delta_f H^\circ(\text{HN}_3, \text{l}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g})\} \\ &= \{-187,78 + 4(0)\} \text{ kJ mol}^{-1} - \{2(264,0) + 2(90,25)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -896,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$