

Enthalpia  
(“colocar calor dentro”)

$$H=U+pV$$

- É uma função de estado, muito conveniente em processos a p constante.

$$\text{gás } (p_1, T_1, V_1) = \text{gás } (p_1, T_2, V_2)$$

$$U_1$$

$$U_2$$

$$\Delta U = q + w = q_p - p \Delta V$$

$$\Delta U + p \Delta V = q_p$$

$$\Delta U + \Delta(pV) = q_p = \Delta(U + pV) = \Delta H$$

A variação de entalpia iguala o calor recebido em um processo reversível a p constante

$$H=f(T,p)$$

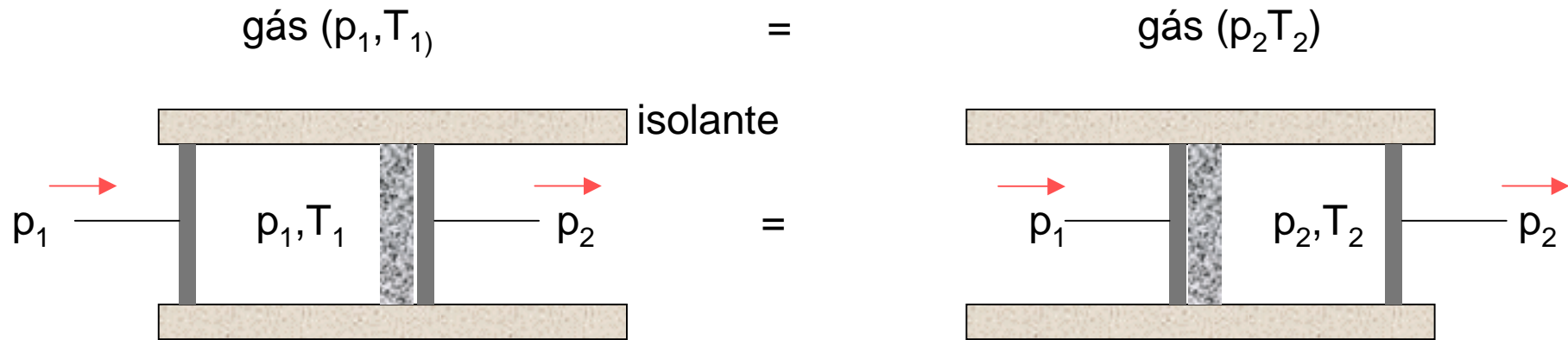
$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

- Qual é o significado das derivadas parciais?

A p constante,  $dH = \delta q_p \rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$

O significado da derivada parcial com relação a p é obtido na análise da experiência de Joule-Thomson

# Experiência de Joule -Thompson



$$w = p_1 V_1 - p_2 V_2$$



$$\Delta U = q + w = p_1 V_1 - p_2 V_2 = - \Delta(pV)$$

$$\Delta U + \Delta(pV) = 0 \quad \text{e} \quad \Delta H = 0$$

Portanto, a experiência de Joule-Thompson é um processo a entalpia constante.

$$dH = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \Rightarrow C_p dT = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\Rightarrow C_p \left( \frac{dT}{dp} \right)_H = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = C_p \mu_{JT}$$

Finalmente:  $dH = C_p dT - C_p \mu_{JT} dp$

Em um gás ideal:

$U(T)$  não depende de  $p$ ;

$H = U(T) + nRT$  não depende de  $p$ ;

portanto:  $\mu_{JT} = 0$

Em gases reais,  $\mu_{JT}$  pode ser positivo ou negativo. Quando for positivo, pode ser usado para refrigerar gases (Processo Linde). A temperatura na qual  $\mu_{JT}$  passa de positivo a negativo é chamada de “temperatura de inversão”.

$$C_p - C_v = nR$$

- Vale em um gás ideal.

$$\begin{aligned}\bar{C}_p &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial (pV)}{\partial T} \right)_p = \\ &= \bar{C}_v + p \frac{R}{p} = \bar{C}_v + R\end{aligned}$$

# Processo adiabático em gás ideal

- $dU = đq + đw$
- No processo adiabático,  $q=0$
- $dU = đw = C_v dT = -pdV = -(RT/V)dV$
- $(C_v/T) dT = -(R/V) dV$
- $C_v d(\ln T) = -R d(\ln V)$
- $C_v \ln(T_2/T_1) = C_v \ln(p_2 V_2 / p_1 V_1) = -R \ln(V_2/V_1)$
- $C_v \ln(p_2/p_1) = -R \ln(V_2/V_1) - C_v \ln(V_2/V_1) = C_p \ln(V_1/V_2)$
- $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$  onde  $\gamma = C_p/C_v$

# Questões

- Entalpia é mais usada, em cálculos de termodinâmica química, do que a energia. Por quê?
- Escreva uma transformação na qual as variações de entalpia e de energia devem ser muito próximas, e outra na qual elas devem ser bem diferentes.
- Um mol de gás ideal é aquecido de 200 a 500 K e a pressão inicial é 1 bar. Calcule  $\Delta U$  e  $\Delta H$ .
- Compare o coeficiente Joule com o coeficiente Joule-Thompson. O que eles têm em comum?
- Sempre que um gás real é expandido adiabaticamente ele sofre resfriamento?
- Um mol de um gás ideal sofre uma expansão adiabática, de 500 K e 5 bar até 1 bar. Faça um gráfico de  $p$  em função de  $V$  durante essa expansão, usando uma planilha. Faça também um gráfico de  $T$  em função de  $p$ .