

FUNÇÕES DE ESTADO: ENERGIA INTERNA E ENTALPIA

METAS

Apresentar as aplicações da energia interna e da entalpia;
apresentar as equações que expressam a capacidade calorífica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
relacionar as funções de estado: Entalpia e Energia Interna;
compreender as limitações do uso e cálculo da energia interna;
entender a definição para entalpia;
relacionar C_v e C_p .

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento do conceito de energia;
compreender a Primeira Lei da Termodinâmica.



A fotossíntese é uma reação de entalpia em que ocorre a absorção de energia (reações endotérmicas: a entalpia final é maior que a inicial). Quando a luz solar incide em uma molécula de clorofila das plantas parte da energia luminosa é absorvida, permitindo a reação do gás carbônico com água, que produz carboidratos e libera oxigênio. A absorção da energia em forma de luz e sua transformação em energia química permitem o crescimento das plantas, seu florescimento e a produção de frutos.

(Fonte: <http://7balgas.files.wordpress.com>)

INTRODUÇÃO

Nesta aula estudaremos uma outra função de estado: a entalpia. As mudanças químicas podem resultar na liberação ou absorção de calor. Elas também podem provocar a realização de trabalho, tanto no próprio sistema como na vizinhança. A entalpia é a medida de calor das substâncias, e a variação dela pode ser utilizada para prever a entalpia padrão de reação de uma reação química.

Variações nas funções de estado (energia interna e entalpia) serão consideradas nesta aula, e desenvolveremos meios de calcular como a energia interna e a entalpia variam durante um processo físico-químico ou químico. Também introduziremos nesta aula as capacidades caloríficas.



(Fonte:<http://laguarida7.files.wordpress.com>)

Na aula de hoje introduziremos discussões sobre uma outra função de estado, a entalpia (H). Apesar de a energia interna representar a energia total de um sistema e de a primeira lei da termodinâmica ser baseada no conceito da energia interna, isto não quer dizer que ela seja a melhor variável com que trabalhar. Vimos na aula anterior que se o volume de um sistema permanecer constante, $\Delta U = q$. Por outro lado, para muitos processos é muito difícil garantir a condição de volume constante, mas sim de pressão constante. Logo, torna-se necessária a introdução de uma outra função de estado que reflita melhor as condições mais fáceis de obter.

ENTALPIA

A variação da energia interna não é igual ao calor recebido pelo sistema quando o volume não for constante. De fato, nestas circunstâncias, parte da energia fornecida como calor retorna às vizinhanças na forma de trabalho de expansão, e então dU é menor do que dq . Veremos que neste caso o calor fornecido a pressão constante é igual à variação de outra propriedade termodinâmica do sistema, a entalpia H .

A entalpia se define por

$$H = U + pV \quad (1)$$

Onde p é a pressão do sistema e V o volume. Como U , p e V são funções de estado, a entalpia é uma função de estado. Como qualquer outra função de estado, a variação de entalpia, ΔH , entre um par de estados inicial e final não depende do processo de passagem de um sistema para outro.

A entalpia também é uma função de estado. Como a energia interna, o valor absoluto da entalpia não pode ser conhecido, mas podemos determinar variações na entalpia, dH :

$$dH = dU + d(pV) \quad (2)$$

Integrando a equação 2, temos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (3)$$

Usando a regra da cadeia, podemos reescrever a equação 3 como:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (4)$$

Se o processo ocorre a pressão constante (o que é bem comum em experimentos de laboratório), o termo $V dp$ é zero porque dp é zero. Usando a definição original de dU , a equação se torna:

$$dH = dq + dw + p dV$$

$$dH = dq - p dV + p dV$$

$$dH = dq \quad (5)$$

Considerando a mudança global de um sistema, a equação 5 pode ser integrada para se obter:

$$\Delta H = q$$

Como o processo descrito ocorre com a temperatura constante, a última equação deve ser escrita como:

$$\Delta H = q_p \quad (6)$$

Como as variações de energia em muitos processos são medidas sob condições de pressão constante, a variação de entalpia em um processo é geralmente mais fácil de medir do que a mudança na energia interna. Logo, apesar de energia interna ser a quantidade mais fundamental, a entalpia é a mais comum.

VARIAÇÕES NA ENTALPIA E NA ENERGIA INTERNA

Nas aulas anteriores temos afirmado que só podemos conhecer a variação da energia interna ou da entalpia. Apesar disto até agora tratamos, principalmente, da variação total em um processo completo. Não consideramos as mudanças infinitesimais na entalpia (H) ou na energia interna (U) com muitos detalhes.

A energia interna e a entalpia de um sistema são determinadas pelas variáveis de estado do sistema. Para um gás, isso significa a quantidade, a pressão, o volume e a temperatura desse gás. Inicialmente assumiremos uma quantidade invariável de gás (apesar de que isto mudará quando chegarmos às reações químicas). Assim, U e H são determinados somente por p , V e T . Mas p , V e T estão relacionados entre si pela lei do gás ideal (considerando

o gás como ideal), e conhecendo o valor de quaisquer das duas variáveis, poderemos determinar o valor da terceira. Portanto, existem somente duas variáveis de estado independentes para uma determinada quantidade de gás em um sistema. Se quisermos entender a variação infinitesimal de uma função de estado, precisamos apenas entender como ela varia em relação a duas das três variáveis de estado p , V e T . A terceira pode ser calculada a partir das outras duas.

Desta afirmação surge uma questão: quais as duas variáveis que escolhemos para energia interna e entalpia? Apesar de poder escolher duas quaisquer, na matemática que segue, haverá vantagens em escolher um determinado par para cada função de estado. Para a energia interna, usaremos temperatura e volume. Para a entalpia, usaremos temperatura e pressão.

A diferencial total de uma função de estado é escrita como a soma da derivada da função em relação a cada uma de suas variáveis. Por exemplo, dU é igual à variação de U em relação à temperatura a um volume constante mais a variação de U em relação ao volume a temperatura constante. Para a variação de U escrita como $U(T, V) \rightarrow U(T + dT, V + dV)$, a mudança infinitesimal na energia interna é portanto:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

Podemos perceber que dU tem um termo que varia com a temperatura e um termo que varia com o volume. As duas derivadas parciais representam inclinações no gráfico de U versus T e V , e a mudança infinitesimal total em U , dU , pode ser escrita em termos dessas inclinações. A Figura 1 mostra um gráfico de U no qual as inclinações são representadas pelas derivadas parciais.

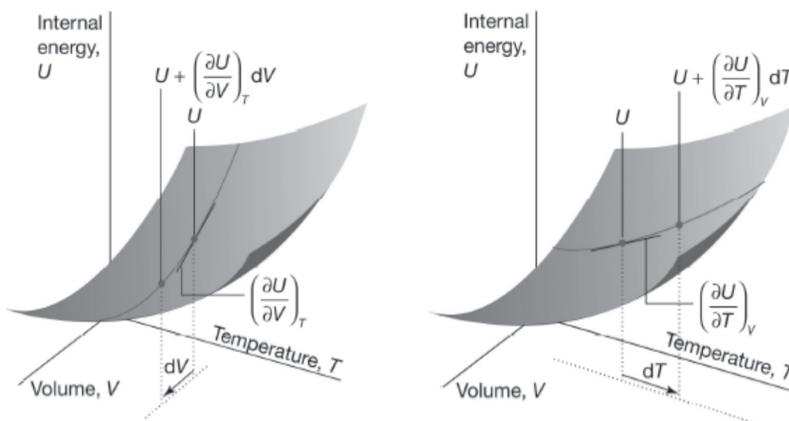


Figura 1. Ilustração de como a variação total de U pode ser separada em uma variação em relação a temperatura $(\partial U/\partial T)_V$ e uma variação em relação ao volume $(\partial U/\partial V)_T$.

Há uma outra definição para dU : $dU = dq + dw = dq - p dV$. Se equacionarmos as duas definições de dU :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = dq - p dV$$

Resolvendo esta equação para a variação de calor, dq , temos:

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV$$

Se agruparmos os dois termos em dV , temos:

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

Se nosso sistema gasoso sofrer uma mudança em que não haja variação de volume, então $dV=0$ e a equação acima se simplifica para

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (8)$$

Dividindo ambos os lados da equação 8 por dT temos:

$$\frac{dq}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

A variação de calor em relação à temperatura, que é igual à variação da energia interna em relação à temperatura a um volume constante, é definida como a capacidade calorífica a volume constante (C_V) do sistema. Logo a equação acima torna-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V \quad (9)$$

O símbolo C_V é usado para capacidade calorífica a volume constante. A equação 8 pode, portanto, ser escrita como:

$$dq = C_V dT \quad (10)$$

O calor total pode ser determinado se integramos os dois lados desta equação infinitesimal:

$$q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = \Delta U \quad (11)$$

onde a igualdade final vem do fato de que $\Delta U = q$ para uma mudança a volume constante. A equação 11 é a forma mais geral para uma mudança a volume constante. No entanto, se a capacidade calorífica for constante para todo o intervalo de temperatura (isto é, para pequenos intervalos de temperatura não envolvendo mudanças de fase), ela pode ser colocada fora da integral:

$$\Delta U = C_V \int_{T_i}^{T_f} dT = C_V (T_f - T_i) = C_V \Delta T \quad (12)$$

Para n mols de gás, isto é simplesmente reescrito como:

$$\Delta U = n\overline{C_V} \Delta T \quad (13)$$

onde $\overline{C_V}$ é a capacidade calorífica molar. Se a capacidade calorífica varia substancialmente com a temperatura, alguma expressão como $\overline{C_V}$ em termos de temperatura deverá ser substituída na equação 11, e a integral, avaliada explicitamente. Se for esse o caso, as temperaturas-limite da integral dever ser expressas em kelvin.

Se a capacidade calorífica for dividida pela massa do sistema, ela terá unidades de J/g K ou J/kg x K e é chamada de capacidade calorífica específica ou, mais comumente, calor específico. Deve-se tomar cuidado e observar as unidades de uma dada capacidade calorífica para determinar se é realmente um calor específico.

Exemplo 1. Indique qual função de estado é igual a calor, para cada processo descrito abaixo:

- A ignição de uma amostra em uma bomba calorimétrica, que é uma câmara de metal pesado e inflexível, na qual amostras são queimadas para análise do conteúdo de calor
- A fusão de um cubo de gelo dentro de uma xícara
- O resfriamento dentro de um refrigerador
- O fogo em uma lareira

a. A partir da descrição, podemos concluir que uma bomba calorimétrica é um sistema com volume constante; portanto, o calor gerado pela ignição de uma amostra é igual a ΔU .

b. Se a xícara estiver exposta à atmosfera, estará sujeita (geralmente) à pressão constante do ar e, assim, o calor do processo é igual a ΔH .

c. Um refrigerador não muda de volume quando resfria os alimentos; assim, a perda de calor do interior é igual a ΔU .

d. O fogo em uma lareira está geralmente exposto à atmosfera; assim o calor gerado é também uma medida de ΔH .

RELAÇÕES ENTRE C_p e C_v

A capacidade calorífica a pressão constante C_p difere da capacidade calorífica a volume constante C_v pelo trabalho necessário para modificar o volume do sistema afim de a pressão ficar constante. Este trabalho manifesta-se de duas maneiras. Uma delas é o trabalho de deslocar a atmosfera; a outra é o trabalho necessário para alongar as ligações no interior do material e afastar partículas com interações moleculares fracas. No caso de um gás perfeito, a segunda parcela não comparece. Vamos deduzir uma relação geral entre as duas capacidades caloríficas e mostrar que se reduz ao resultado pertinente ao gás perfeito na ausência de forças intermoleculares.

Começamos pelo cálculo da relação para um gás perfeito. Neste caso, podemos usar a equação 14 para exprimir as duas capacidades caloríficas em termos de derivadas parciais a pressão constante:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

Depois usamos a relação geral

$$H = U + pV = U + nRT$$

Para ter a primeira lei tiramos a derivada do segundo membro e ficamos com

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = nR \quad (15)$$

A relação geral entre as duas capacidades caloríficas, para qualquer substância pura é:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{k_T} \quad (16)$$

Esta equação é uma igualdade termodinâmica, isto é, aplica-se a qualquer substância (é “universalmente válida”). Reduz-se à equação 16, de um gás perfeito, quando se faz $\alpha = 1/T$ e $k_T = 1/p$.

CONCLUSÃO

Nesta aula examinamos alguns dos aspectos da termodinâmica química, a área da química que explora as relações de energia. O conceito mais importante abordado na aula foi o de entalpia, a qual é uma propriedade muito útil para contabilizar o balanço térmico de processos físicos e de reações químicas que ocorrem a pressão constante.

RESUMO

Como a energia interna nem sempre é a melhor maneira de monitorar a energia de um sistema, definimos a entalpia que pode ser uma função de estado mais conveniente. A variação da entalpia com a temperatura a pressão constante é a capacidade calorífica a pressão constante (C_p). Em outras palavras podemos dizer que a capacidade calorífica é uma quantidade medida experimentalmente que nos dá informação sobre como a temperatura do sistema muda quando ele é aquecido.



PRÓXIMA AULA

Atividades sobre trabalho, calor, energia interna, primeira lei da termodinâmica e entalpia.



REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.