

Química-Física I

Aula 07-10

- **Primeiro Princípio da Termodinâmica**



II. Termodinâmica

- **Tópico 2: Primeiro Princípio da Termodinâmica**

1. Energia Interna

Para quantificar as reservas de energia de um sistema usa-se a noção de **energia interna**, U . A energia interna de um sistema pode diminuir ou aumentar mediante trocas com a vizinhança, sob a forma de calor ou de trabalho. É muito comum, por razões de conveniência, utilizar em Química e Bioquímica a energia interna por mol de sistema, U_m , que é uma propriedade intensiva (não depende da extensão do sistema, uma vez que se refere a 1 mol).

Na prática **não é possível contabilizar valores absolutos de energia interna**, pois esta corresponde à soma das energias cinéticas e potenciais de todos os átomos, iões ou moléculas que constituem um sistema.

É no entanto possível conhecer variações de energia interna, ΔU , associadas a transformações que ocorrem no sistema. De facto, na termodinâmica que vamos abordar estas envolvem apenas trocas de energia sob a forma de trabalho ou calor (Figura 7.1). Ora quer o trabalho quer o calor envolvidos numa transformação podem ser determinados experimentalmente.

Em suma:

- As reservas de energia de um sistema são contabilizadas em termos de energia interna, U .
- O valor absoluto de U não pode ser conhecido. Apenas podem ser contabilizadas variações de energia interna, ΔU .
- As trocas de energia entre dois sistemas ou, entre um sistema e a vizinhança, ocorrem apenas por duas vias: sob a forma de trabalho (w) ou, calor (q).

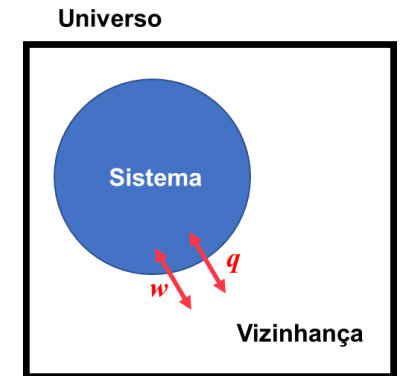


Figura 7.1. Um sistema termodinâmico troca energia com a vizinhança sob a forma de trabalho, w , ou de calor q .

2. Primeiro Princípio da Termodinâmica

O Primeiro Princípio da Termodinâmica estabelece que a energia interna de um sistema isolado (e.g. O Universo) é constante. Admite transferências de energia entre sistemas situados no seu interior sob a forma de calor ou trabalho.

Daqui decorre que, quando um **sistema fechado** (sem transferência de matéria), fazendo parte de um sistema isolado, sofre uma transformação, trocando energia com a vizinhança, a variação de **energia interna** associada à passagem do estado A ao estado B, é igual à soma do trabalho e do calor envolvidos na transformação (Figura 7.1). Assim, para uma transformação infinitesimal num sistema fechado:

$$dU = dw + dq \quad (7.1)$$

e para uma transformação finita:

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dw + \int_A^B dq$$
$$\Delta U = w + q \quad (7.2)$$

A energia interna é uma **função de estado**: O valor da sua variação só depende do estado inicial e do estado final do sistema, não dependendo do percurso seguido na transformação. O trabalho e o calor **não** são funções de estado.

Por isso **pode** escrever-se ΔU para referir uma variação de energia interna. Mas **não** deve escrever-se Δw ou Δq , porque não faz sentido falar numa diferença de calor ou diferença de trabalho: w e q são as quantidades de energia transferidas sob a forma de trabalho e calor, que originam a variação de energia interna ΔU .

Assim, por exemplo, quando um sistema transfere 10 kJ de energia para a vizinhança mediante realização de trabalho, a sua energia interna diminui de 10 kJ ($\Delta U = -10$ kJ). Se os 10 kJ forem transferidos para a vizinhança sob a forma de calor, a energia interna diminui igualmente 10 kJ ($\Delta U = -10$ kJ). E se o sistema transferir para a vizinhança 3 kJ sob a forma de calor e 7 kJ sob a forma de trabalho, a variação de energia interna é também igual a -10 kJ. Isto significa que o sistema é "cego" ao modo como a energia é trocada, isto é, a variação de energia interna não depende do modo como a transferência de energia é efectuada (sob a forma de calor ou de trabalho). Um sistema termodinâmico funciona como um banco. Neste caso aceita depósitos em duas divisas (trabalho ou calor) mas armazena as divisas em termos do seu valor em ouro (energia interna).

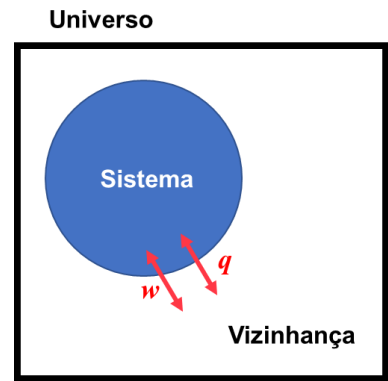


Figura 7.1. Um sistema fechado troca energia com a vizinhança sob a forma de trabalho, w , ou de calor q .

3. Cálculo do Trabalho Associado a uma Transformação

Como vimos, o trabalho é um conceito mecânico. É realizado trabalho para provocar um deslocamento contra uma força de oposição:

$$dw = Fdz \quad (7.3)$$

É a força de **oposição**, F , que determina o trabalho posto em jogo numa transformação.

Como veremos, há vários tipos de trabalho. Embora por razões de conveniência o seu cálculo seja realizado por expressões diferentes todas se reduzem ao produto de uma força por um deslocamento.

Conforme já mencionado, cálculo do trabalho obedece a uma convenção: de acordo com a recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) o trabalho realizado pelo sistema é negativo e o trabalho realizado sobre o sistema é positivo. Assim, conforme ilustrado nos exemplos seguintes, para obedecer a esta convenção a expressão (7.3) pode umas vezes ser escrita como $dw = Fdz$ e outras como $dw = -Fdz$.

3.1 Trabalho Associado ao Processo de Esticar ou Comprimir uma Mola

A mola, que constitui o sistema, está inicialmente na posição de equilíbrio, caracterizada pelo comprimento x (Figura 7.2).

- (a) Se a vizinhança a comprimir contra uma força de oposição, F , positiva (em módulo), o comprimento final é menor que o inicial e $dx < 0$. Mas como o trabalho é realizado pela vizinhança o sistema ganha energia e conseqüentemente $dw > 0$. Logo, para atender à convenção a expressão (7.3) deve escrever-se:

$$dw = -Fdx. \quad (7.4)$$

- (b) Se a vizinhança a esticar contra uma força de oposição, F , positiva (em módulo), o comprimento final é maior que o inicial e $dx > 0$. Mas, como o trabalho é realizado pela vizinhança, o sistema ganha energia e, conseqüentemente $dw > 0$. Logo atendendo à convenção a expressão (7.3) escreve-se

$$dw = Fdx. \quad (7.5)$$

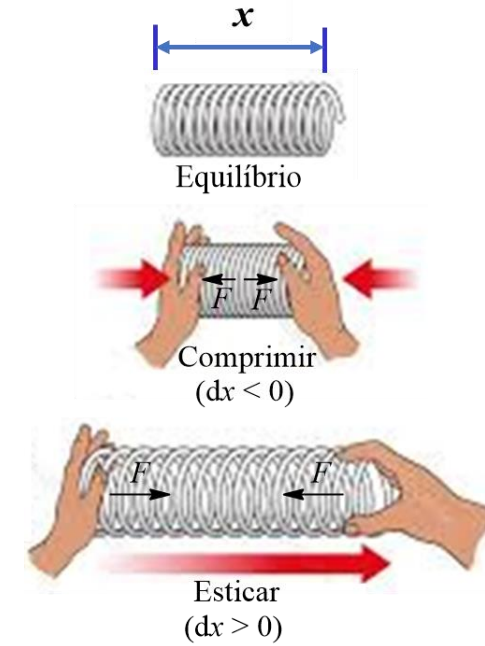


Figura 7.2. O trabalho, w , associado ao comprimir ou esticar de uma mola é sempre positivo, pois é realizado pela vizinhança sobre o sistema e a energia interna deste aumenta. O módulo da força de oposição F é sempre positivo. Mas como no primeiro caso $dx < 0$ (o comprimento encurta) e no segundo $dx > 0$ (o comprimento aumenta) para que a convenção seja obedecida os sinais das expressões (7.4) e (7.5) terão que ser diferentes.

3.2 Trabalho Associado ao Processo de Expansão e Compressão de um Gás Perfeito

Para uma quantidade de substância, n constante, os estados físicos de gases são caracterizados em termos de pressão, volume e temperatura. Por isso, para calcular o trabalho envolvido na compressão ou expansão de um gás convém modificar a expressão (7.3) de modo a explicitá-la em termos de pressão, p , e volume, V . Uma vez que a pressão, p , é uma força, F , por unidade de área A :

$$\begin{array}{l}
 dw = -Fdx \\
 p = \frac{F}{A} \Rightarrow F = pA
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} dw = -Fdx \\ p = \frac{F}{A} \Rightarrow F = pA \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 dw = -pAdx \\
 \text{Arched arrow from } Adx \text{ to } dV \\
 Adx = dV \\
 \boxed{dw = -pdV}
 \end{array}
 \quad (7.6)$$

Neste caso, para que a convenção atrás mencionada seja obedecida a expressão (7.6) deve incluir sempre um sinal negativo. De facto (Figura 7.3):

- Expansão: o sistema realiza trabalho quando se expande contra uma pressão de oposição p . Logo de acordo com a convenção dever ser $dw < 0$. Como neste caso p e dV são positivos (o volume aumenta, $dV > 0$). O sinal “-” garante que o cálculo conduz a um resultado negativo.
- Compressão: o sistema recebe energia sob a forma de trabalho quando é comprimido contra a pressão de oposição p . Logo de acordo com a convenção dever ser $dw > 0$. Como neste caso p é positivo mas dV é negativo (o volume diminui, $dV < 0$) o sinal “-” garante que o cálculo conduz a um resultado positivo.

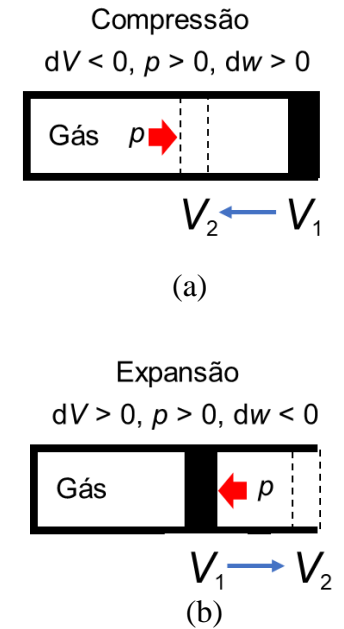


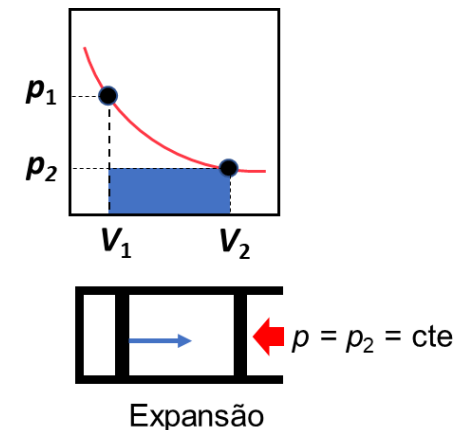
Figura 7.3. (a) Numa compressão move-se da direita para a esquerda. O volume diminui e a pressão de oposição, p , corresponde à pressão exercida pelo gás sobre o êmbolo. (b) Numa expansão o êmbolo move-se da esquerda para a direita. O volume aumenta e p corresponde à pressão externa que se opõe ao processo.

(a) Expansão Livre

Numa expansão livre a pressão de oposição é nula: $p = 0$. Consequentemente:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \boxed{w = 0} \quad (7.7)$$

$p = 0$



(b) Expansão num Passo Contra Pressão Constante

Neste caso (Figura 7.4) a pressão de oposição é constante e igual à pressão mais baixa que o sistema atinge: $p = p_2$. Consequentemente:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV \quad \Rightarrow \quad \boxed{w = -p_2(V_2 - V_1)} \quad (7.8)$$

$p = \text{cte}$

A equação (7.8) mostra que, neste caso, graficamente, o trabalho corresponde à área azul da Figura 7.4.

(c) Expansão em Dois Passos Contra Pressões Constantes

O trabalho em cada passo calcula-se de modo semelhante ao anterior o trabalho total é igual à soma do trabalho realizado em cada passo:

$$w = w_{\text{passo 1}} + w_{\text{passo 2}} = - \int_{V_1}^{V_i} p_i dV - \int_{V_i}^{V_2} p_2 dV \quad \Rightarrow \quad \boxed{w = -p_i(V_i - V_1) - p_2(V_2 - V_i)} \quad (7.9)$$

A equação (7.9) mostra que, neste caso, graficamente, o trabalho corresponde à soma da área verde com a área azul da Figura 7.5. Embora a mudança de estado global do gás tenha sido idêntica à do caso (a) **o aumento do número de passos conduziu a um aumento de w .**

Figura 7.4. Numa expansão contra uma pressão de oposição constante, a pressão do gás dentro do cilindro varia de p_1 a p_2 . Mas a pressão de oposição, que determina o valor do trabalho, é sempre constante e igual a p_2 .

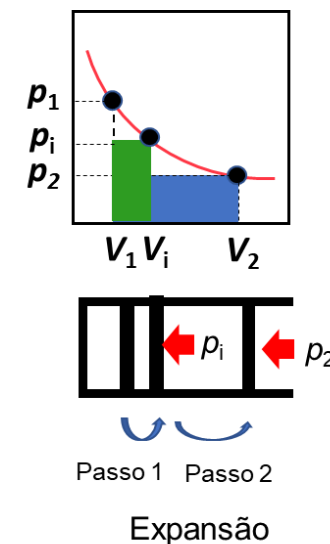


Figura 7.5. Numa expansão em dois passos contra pressões constantes p_i e p_2 , o trabalho total realizado pelo sistema é igual à soma dos trabalhos realizados em cada um dos passos

(d) Expansão Isotérmica e Reversível

O termo reversibilidade tem em termodinâmica um significado preciso: uma transformação é reversível se ocorrer por uma sequência de estados que apenas diferem de um infinitésimo. No caso de uma expansão reversível, a pressão de oposição, p , varia ao longo de toda a transformação diferindo apenas infinitésimamente da pressão do gás no interior do cilindro. Isto implica que a expansão se dá num número infinito de passos, sendo infinitamente lenta. Por isso processos reversíveis não são realizáveis na prática. Considerá-los tem, no entanto, a utilidade de permitir definir situações limite em relação às quais as situações que ocorrem na prática podem ser comparadas. O caso que estamos a considerar corresponde, por exemplo, ao processo de expansão de um gás perfeito em que o trabalho é máximo. O trabalho de expansão entre os estados 1 e 2 é dado por:

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \xrightarrow{p = \frac{nRT}{V}} \quad w = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad \xrightarrow{\text{Processo isotérmico (T = cte)}} \quad w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \quad \boxed{w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (7.10)$$

O valor de w dado pela equação (7.10) corresponde, graficamente, à área verde da Figura 7.6.

Comparando as áreas correspondentes aos trabalhos envolvidos na sequência de casos (a) a (d) conclui-se que o trabalho associado a uma transformação de um sistema (neste caso um gás perfeito) entre o mesmo estado inicial e o mesmo estado final:

- Vai aumentando à medida que o número de passos aumenta.
- É máximo quando o número de passos é infinito e a transformação é reversível.

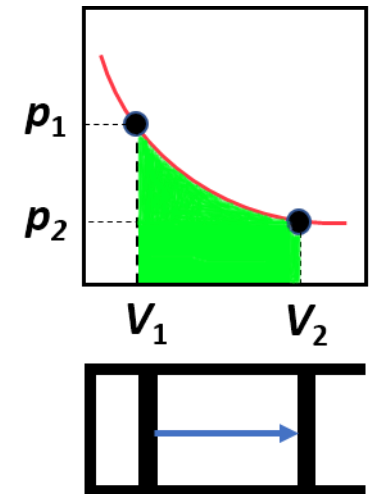


Figura 7.6. O trabalho associado a uma expansão isotérmica e reversível de um gás perfeito corresponde à área a verde.

3.2 Trabalho Associado a uma Reação Química

Consideremos a reação de decomposição do carbonato de cálcio, para gerar óxido de cálcio sólido e dióxido de carbono gasoso:



Embora não exista um êmbolo entre o sistema (reação química) e a vizinhança (atmosfera), o sistema realiza trabalho empurrando a atmosfera de modo a criar espaço para o CO_2 libertado. Para calcular esse trabalho, a pressão de oposição corresponde, à pressão atmosférica (p_{atm}), que é constante. A variação de volume é dada por:

$$\Delta V = V_f - V_i \sim V_{\text{CO}_2}$$

onde V_i representa o volume ocupado pelo $\text{CaCO}_3(\text{s})$ e V_f corresponde à soma do volume do $\text{CaO}(\text{s})$ do CO_2 gás gerados na reação. Pode facilmente confirmar-se que $V_{\text{CO}_2} \gg V_{\text{CaO}}$ e V_{CaCO_3} . Daí a validade da aproximação $V_f - V_i \sim V_{\text{CO}_2}$. Como o trabalho é realizado pelo gás o sistema perde energia e o trabalho deve ser negativo.

$$w = -p_{\text{atm}}(V_f - V_i) = -p_{\text{atm}}V_{\text{CO}_2} \quad (7.12)$$

Considerando que o CO_2 se comporta como um gás é perfeito (à pressão de 1 atm o modelo do gás perfeito constitui normalmente uma boa aproximação) pode escrever-se que:

$$w = -\cancel{p_{\text{atm}}} \frac{nRT}{\cancel{p_{\text{atm}}}} = -nRT \quad (7.13)$$

em que, neste caso, $n = 1$.

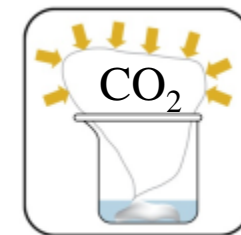
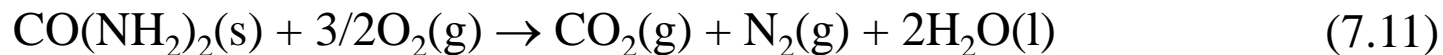


Figura 7.7. O dióxido de carbono libertado na decomposição do carbonato de cálcio realiza trabalho expandindo-se contra a pressão atmosférica

Consideremos agora o caso da reação de combustão da ureia à pressão atmosférica:



Neste caso há também uma expansão do sistema, uma vez que, existem 2 mol de gás nos produtos (1 mol de CO_2 e 1 mol de N_2) e apenas 3/2 mol de gás (O_2) nos reagentes. Continua a ser uma boa aproximação desprezar a contribuição das fases condensadas (ureia sólida e água). Esta pode no entanto ser contabilizada tendo em conta as densidades da ureia sólida e da água líquida. Como a pressão de oposição é p_{atm} o trabalho associado à realização da reação corresponde a:

$$w = -p_{\text{atm}} (V_f - V_i) = -p_{\text{atm}} \left(\frac{n_f RT}{p_{\text{atm}}} - \frac{n_i RT}{p_{\text{atm}}} \right)$$

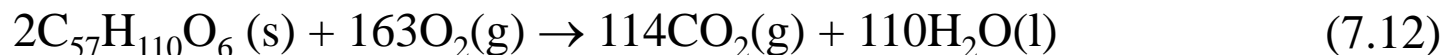
ou seja:

$$w = -RT \Delta n$$

onde $\Delta n = n_f - n_i$. Neste caso $\Delta n = (1+1) - 3/2 = 1/2$ e o trabalho é negativo, tal como seria de esperar para um processo de expansão. Se a reação ocorrer a 25° C obtém-se:

$$w = -8.314 \times 298 \times (0.5) = -1239 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pode também concluir-se imediatamente que se $n_f < n_i$, $\Delta n < 0$ e o processo corresponde a uma compressão. Neste caso o trabalho é positivo pois é a atmosfera que realiza trabalho sobre o sistema. Um exemplo deste tipo é a oxidação de uma gordura, como a triestearina existente no nosso corpo a 37°C, de acordo com a reação:



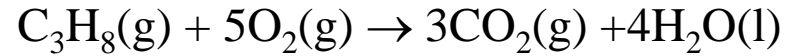
Neste caso $\Delta n = 114 - 163 = -49$, e a ocorrência da reação é acompanhada por uma compressão, sendo, portanto o trabalho positivo:

$$w = -8.314 \times 310 \times (-49) = 126290 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 126.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Problema 2A.1 (p. 42)

Calcule o trabalho associado ao processo em que 1 mol de propano reage com o oxigénio para produzir dióxido de carbono e água a 25° C.

A reação em causa é:



Admitindo que a contribuição da fase condensada, 4H₂O(l), para a variação de volume associada à reação é desprezável tem-se que:

$$w = -RT \Delta n$$

Neste caso:

$$\Delta n = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2} - n_{\text{C}_3\text{H}_8} = 3 - 5 - 1 = -3$$

Logo:

$$\begin{aligned} w &= -8.3145 \times 298.15 \times (-3) = -7437 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -7.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Problema 2A.2 (p. 45)

Calcular o trabalho, w , realizado quando 20 g de N_2 gasoso é comprimido reversivelmente de $V_i = 2.0 \text{ dm}^3$ a $V_f = 1.0 \text{ dm}^3$ a 25°C . Admita que o gás se comporta como perfeito.

$$\left. \begin{array}{l} m = 20 \text{ g} \\ M = 28.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array} \right\} n = \frac{m}{M} = \frac{20}{28.02} = 0.71 \text{ mol}$$

$$V_i = 2.0 \text{ dm}^3 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_f = 1.0 \text{ dm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} w &= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= -0.71 \times 8.3145 \times 298.15 \times \ln \frac{1 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} \\ &= -1220 \text{ J} \end{aligned}$$

4. Calor e Capacidade Calorífica

Mostra a experiência que a energia interna de um sistema pode diminuir ou aumentar sem que seja realizado trabalho. Quando essa variação ocorre **devido a uma diferença de temperatura** dizemos que a energia foi transferida sob a forma de **calor**. A transferência pode ser realizada por condução quando o sistema está em contacto direto com a vizinhança ou por radiação quando a energia é transferida sob a forma de radiação eletromagnética (tipicamente na zona infravermelho do espectro).

Tal como no caso do trabalho convencionou-se que o calor for transferido **do sistema** para a vizinhança é **negativo**.

O calor transferido **da vizinhança** para o sistema é **positivo**.

- Um processo que liberta calor diz-se **exotérmico** (por exemplo a combustão do CH_4 , a dissolução de ácido sulfúrico em água ou a hidrólise de ATP).
- Um processo que absorve calor diz-se endotérmico (por exemplo a evaporação de etanol ou a síntese de proteínas a partir de aminoácidos).

A grandeza que relaciona a quantidade de calor trocada entre o sistema e a vizinhança e a diferença de temperatura existente entre eles designa-se por **capacidade calorífica**, C , e é definida por:

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (8.1)$$

A **capacidade calorífica** é uma propriedade extensiva do sistema pois depende da extensão do sistema. Na maior parte das situações é mais conveniente exprimi-la como uma propriedade intensiva. Usa-se então:

- Capacidade calorífica específica: $c = \frac{C}{m}$ (8.2)

onde m representa a massa, ou

- Capacidade calorífica molar: $C_m = \frac{C}{n}$ (8.3)

onde n representa a quantidade de substância (número de moles). É também de notar que, por convenção, as quantidades específicas (isto é referentes à unidade de massa) são escritas com letra minúscula (c) e as molares com letra maiúscula (C).

Por razões que serão apresentadas adiante a capacidade calorífica é diferente se o calor estiver a ser transferido a pressão ou a volume constante. Definem-se assim:

- Capacidade calorífica específica ou molar a pressão constante: c_p ou $C_{p,m}$
- Capacidade calorífica específica ou molar a volume constante: c_v ou $C_{v,m}$

4.1 Calor Associado a um Processo de Aquecimento ou Arrefecimento

Num processo de aquecimento ou arrefecimento a temperatura inicial do sistema (T_i) é diferente da final (T_f). Nesse caso, tendo em conta a equação (8.1), a energia cedida ou recebida sob a forma de calor (o calor transferido entre o sistema e a vizinhança) pode ser calculada através de:

$$dq = CdT \quad (8.4)$$

$$q = \int_{T_i}^{T_f} CdT \quad (8.5)$$

4.2 Calor Associado a uma Expansão Isotérmica e Reversível de um Gás Perfeito

As expressões anteriores não podem ser usadas quando não há variação de temperatura. Um exemplo, é o caso da expansão isotérmica e reversível de um gás perfeito (Figura 8.1). Para que a temperatura do gás não varie no decurso da expansão é necessário que este receba uma quantidade de calor idêntica à quantidade de trabalho realizado (isto é $q = -w$). De facto, a exclusiva realização de trabalho provoca um decréscimo da energia interna do gás. Como vimos na discussão da Teoria Cinética de Gases as moléculas não interatuam entere si e, por isso, a energia interna de um gás perfeito é apenas cinética. Vimos também nessa fase que este é, por sua vez, proporcional à temperatura a que o gás se encontra. Assim, se diminuição de energia provocada pela realização de trabalho não for compensada com a entrada de calor, a temperatura não poderá ser mantida constante. Ou seja, a o processo não pode ser isotérmico. Ora se $q = -w$, atendendo à equação (7.2):

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = w + q \quad (7.2) \\ q = -w \end{array} \right\} \Delta U = 0 \quad (8.6)$$

Vimos anteriormente que num processo de expansão isotérmica e reversível de um gás perfeito:

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Consequentemente, a quantidade de calor envolvida no processo será ($q = -w$):

$$q = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.7)$$

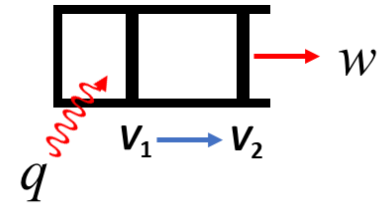


Figura 8.1. Para que um gás perfeito se expanda isotérmica e reversivelmente é necessário que receba uma quantidade de calor idêntica ao trabalho realizado. Nessas condições a energia interna do gás mantém-se constante.

4.3 Origem de desigualdade $C_p > C_V$

A origem a desigualdade entre as capacidades caloríficas a volume constante (C_V) e a pressão constante (C_p) pode ser entendida facilmente, com base no modelo do gás perfeito. Quando um gás perfeito recebe uma quantidade de calor, q :

- (a) Se $V = \text{constante} \Rightarrow$ todo o calor, q , transferido para o sistema vai ser utilizado para aumentar a energia interna do gás, originando um aumento de temperatura ΔT . A capacidade calorífica a volume constante será dada por:

$$C_V = \frac{q}{\Delta T} \quad (8.8)$$

- (b) Se $p = \text{constante} \Rightarrow$ parte do calor transferido para o sistema vai ser gasto na realização de trabalho. Consequentemente, para observar o mesmo aumento de temperatura ΔT que no caso anterior é necessário fornecer uma quantidade de calor q' superior ou seja, $q' > q$. Nesse caso:

$$C_p = \frac{q'}{\Delta T} \quad (8.9)$$

Ora se ΔT é idêntica nos dois casos mas, $q' > q$, conclui-se, necessariamente, que:

$$\frac{q'}{\Delta T} > \frac{q}{\Delta T}$$

$$C_p > C_V$$

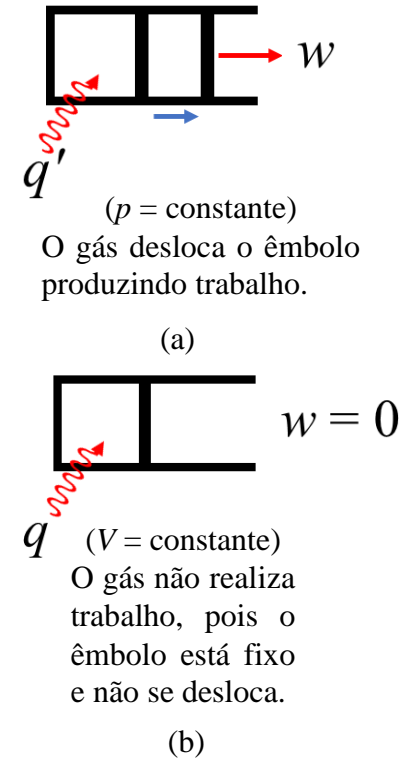


Figura 8.2. Para que o aumento de temperatura ΔT associado ao aquecimento de um gás perfeito seja idêntico quando o processo ocorre a pressão e a volume constante, é necessário que a quantidade de calor fornecida a $p = \text{constante}$ (a), seja superior à fornecida a $V = \text{constante}$ (b).

5. Entalpia

Muitos dos processos que interessam à química e à bioquímica ocorrem em recipientes ou meios abertos à atmosfera e sujeitos a uma pressão constante. Por exemplo, a reação de decomposição térmica de 1 mol do carbonato de cálcio a 1 atm e 800°C: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

resulta num aumento de volume de $\sim 90 \text{ dm}^3$, originado pela libertação de CO_2 . Como vimos, neste tipo de casos, para que este volume de gás possa ser acomodado na vizinhança o sistema tem que realizar trabalho empurrando a atmosfera. Como tal, o aumento de energia interna do sistema é inferior à quantidade de calor transferida, pois parte da energia recebida é consumida na realização de trabalho. A complicação de em processos a pressão constante termos que considerar o trabalho envolvido quando estamos apenas interessados no calor pode ser contornada com a introdução de uma nova propriedade termodinâmica designada **entalpia** definida por:

$$H = U + pV \quad (8.10)$$

Tal como a energia interna a entalpia é:

- Uma propriedade extensiva
- Uma função de estado

É possível transformá-la numa propriedade **intensiva** definindo a entalpia molar, H_m , tal que:

$$H_m = U_m + pV_m \quad (8.11)$$

Uma vez que a entalpia é uma função de estado a sua variação no decurso de uma transformação do sistema só depende do estado inicial ($_i$) e do estado final ($_f$).

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta(pV) \quad (8.12)$$

Se o termo pV se referir a um gás perfeito, $pV_m = RT$ e, conseqüentemente:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + RT\Delta n \quad (8.13)$$

onde $\Delta n = n_f - n_i$ é a diferença entre a quantidade de substância (em mol) gasosa no estado final e no estado inicial.

6. Transformações em Sistemas Fechados a Volume Constante

(Energia interna, calor, q_V , e capacidade calorífica a volume constante, C_V)

Os processos em que não há possibilidade de realização de qualquer outro tipo de trabalho (e.g. elétrico) para além do realizado por forças de pressão, são muito importantes na prática. Correspondem, por exemplo, ao caso da reação:



em que se liberta um gás que tenta expandir-se. O Primeiro Princípio da Termodinâmica estabelece que num sistema fechado:

$$dU = dw + dq \quad (7.1)$$

Como neste caso apenas está envolvido trabalho realizado por forças de pressão pode concluir-se que:

$$dU = -pdV + dq \quad (8.14)$$

Se a reação ocorre num recipiente fechado (Figura 8.3) o volume é constante ($V = \text{cte}$). Nesse caso a pressão aumenta, uma vez que o gás libertado não se pode expandir.

Ora se $V = \text{cte}$, $-pdV = 0$ e, conseqüentemente, da equação (8.14) vem:

$$dU = dq_V$$

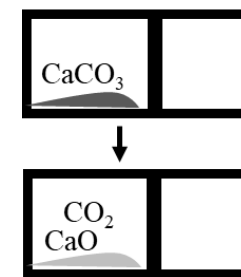
onde q_V representa o calor posto em jogo num processo a volume constante. Como vimos $dq_V = C_V dT$ e, por isso:

$$dU = C_V dT \quad (8.15)$$

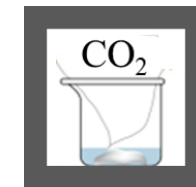
$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \quad (8.16)$$

A equação (8.16) mostra que o calor posto em jogo num processo a volume constante é igual à variação de energia interna. A capacidade calorífica a volume constante pode assim ser definida por:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (8.17)$$



(a)



(b)

Figura 8.3. A reação de decomposição do CaCO_3 dá-se num recipiente fechado ($V = \text{cte}$) provocando um aumento de pressão. Modelos possíveis são (a) um cilindro em que o êmbolo não se pode mover ou (b) um copo onde se dá a reação contido num recipiente hermeticamente fechado.

7. Transformações em Sistemas Fechados a Pressão Constante

(Entalpia, calor, q_p , e capacidade calorífica a pressão constante, C_p)

Imaginemos agora que a mesma reação



ocorre num recipiente com uma parede móvel, que se desloca originando um aumento de volume, de modo a manter pressão final igual à inicial (Figura 8.4a).

Tendo em conta a definição de entalpia ($H = U + pV$) pode escrever-se que:

$$dH = dU + d(pV) \quad (8.18)$$

e como p é constante:

$$dH = dU + pdV \quad (8.19)$$

Considerando agora que, de acordo com a equação (8.14), $dU = -pdV + dq$, da equação (8.18) vem:

$$dH = -\cancel{pdV} + dq_p + \cancel{pdV} \quad (8.20)$$

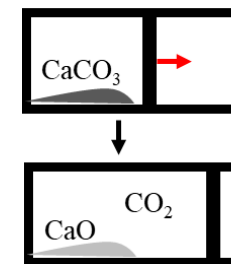
onde q_p indica que o calor se refere a pressão constante. Como vimos $dq_p = C_p dT$ e, por isso da equação (8.19) vem:

$$dH = dq_p \Rightarrow dH = C_p dT \quad (8.21)$$

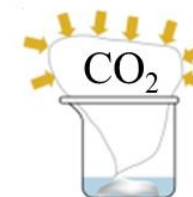
$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (8.22)$$

A equação (8.20) mostra que o calor posto em jogo num processo a pressão constante, em que apenas há trabalho de expansão-compressão, é igual à variação de entalpia. A capacidade calorífica a pressão constante pode assim ser definida por:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (8.23)$$



(a)



(b)

Figura 8.4. (a) A reação de decomposição do CaCO_3 dá-se num recipiente com um êmbolo móvel. O CO_2 libertado expande-se contra uma pressão externa constante ($p = \text{cte}$) realizando trabalho. (b) O modelo anterior é semelhante ao caso em que o gás libertado se expande contra a atmosfera exterior.