

## ENTALPIA

- PODE-SE MOSTRAR A EXISTÊNCIA DE UMA FUNÇÃO DE ESTADO CHAMADA ENTALPIA,  $H$ , QUE ESTÁ RELACIONADA À  $C_p$  DA MESMA FORMA QUE  $U$  ESTÁ RELACIONADA À  $C_v$ .

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV$$

$$\delta q = dU + p dV \rightarrow \oint \delta q = \oint dU + \oint p dV$$

$$\text{- SE } p = \text{cte: } \oint \delta q_p = \oint dU + p \oint dV = 0$$

- LOGO EXISTE UMA FUNÇÃO DE ESTADO  $H$  QUE, A PRESSÃO CONSTANTE, EQUIVALE A  $q_p$ :

$$\oint \delta q_p = \oint (dU + p dV) = \oint dH = 0$$

- DE UMA MANEIRA MAIS GERAL:

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

- À PRESSÃO CONSTANTE  $dH = \delta q_p$  E O SEGUNDO TERMO EQUIVALE A ZERO, LOGO:

$$\delta q_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \Rightarrow C_p = \left( \frac{\delta q}{\partial T} \right)_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

ASSIM COMO

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

- A ENTALPIA É DEFINIDA COMO

$H = U + pV$  (DEDUZIREMOS DEPOIS), E ESTÁ ASSOCIADA À TRANSFERÊNCIA DE CALOR QUE AFETA NÃO SÓ A ENERGIA INTERNA MAS O VOLUME DO SISTEMA (SENDO A PRESSÃO CONSTANTE OU NÃO). QUANDO ESSAS MUDANÇAS SÃO PEQUENAS (COMO NO CASO DE LÍQUIDOS E SÓLIDOS):

$$dH = dU + p dV + V dp \xrightarrow{p = \text{cte}} dH = dU + p dV \xrightarrow{V \approx \text{cte}} dU \approx dH$$

- IMPORTANTE NOTAR QUE  $H$  EQUIVALE AO CALOR A PRESSÃO CONSTANTE, MAS É UMA FUNÇÃO QUE DEPENDE DE  $p$ . MAS APENAS A PRESSÃO CONSTANTE, ELA EQUIVALE À  $\delta q_p$  E ESTÁ RELACIONADA APENAS À  $C_p$ . POR OUTRO LADO, EM GERAL:

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

- COMO  $dH = dU + p dV + V dp$  E  $dU$  VARIA POUCO COM A PRESSÃO A  $T$  CONSTANTE E MUDANÇAS PEQUENAS EM  $V$  (COMO NA MAIORIA DOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS):

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \approx V \quad (\text{LÍQUIDOS E SÓLIDOS})$$

- PARA GASES É NECESSÁRIO CALCULAR A DERIVADA DE  $pV$  COM  $p$  A TEMPERATURA CONSTANTE:

$$dH = dU + d(pV)$$

- NO CASO DE GASES IDEAIS TANTO  $U$  QUANTO  $pV$  SÃO FUNÇÕES APENAS DE  $T$  (POIS  $\pi_T = 0$  E  $pV = nRT$ ). PORTANTO:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (\text{GASES IDEAIS})$$

## A MEDIDAS DE ENTALPIA

- A ENTALPIA, COMO OUTRAS FUNÇÕES DE ESTADO, NÃO É MEDIDA DE MANEIRA ABSOLUTA, MAS RELATIVA ENTRE DOIS ESTADOS. PODEMOS VINCULAR A VARIACÃO DE ENTALPIA ENTRE DOIS ESTADOS SE TIVERMOS AS ENTALPIAS EM RELAÇÃO AOS CHAMADOS ESTADOS PADRÃO. ESSAS ENTALPIAS SÃO TABELADAS:

$$\int_A^B dH = H_B - H_A = \underbrace{(H_B - H^\circ)}_{\text{TABELADO}} - \underbrace{(H_A - H^\circ)}_{\text{TABELADO}}$$

NÃO TABELADO

- ESSAS ENTALPIAS  $\Delta H_A^\circ$  OU  $\Delta H_B^\circ$  SÃO CHAMADAS DE ENTALPIAS PADRÃO E EM GERAL SÃO MEDIDAS NUMA PRESSÃO PADRÃO DE 1 bar (CASO O ESTADO INVESTIGADO SE DISTANCIE MUITO DESSE VALOR, O EFEITO DA PRESSÃO NA ENTALPIA DEVE SER CONSIDERADO).
- O ESTADO PADRÃO DE UMA SUBSTÂNCIA PURA É A FORMA MAIS ESTÁVEL DA SUBSTÂNCIA À PRESSÃO PADRÃO NA TEMPERATURA EM QUESTÃO. POR EXEMPLO:

$H(H_2O, s, 25^\circ C, 1 \text{ bar})$  NÃO PADRÃO

$H^\circ(H_2O, l, 25^\circ C, 1 \text{ bar})$  PADRÃO

$H^\circ(C, \text{GRÁFITE}, 25^\circ C, 1 \text{ bar})$  PADRÃO

$H(C, \text{DIAMANTE}, 25^\circ C, 1 \text{ bar})$  NÃO PADRÃO

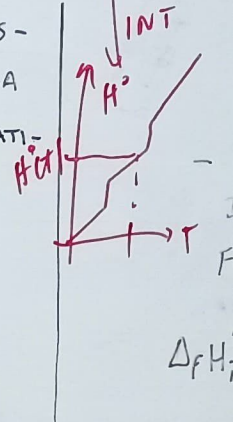
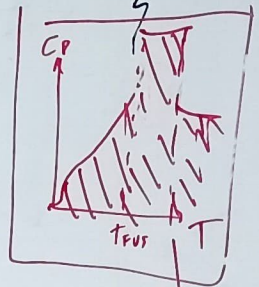
correção, é a entalpia padrão com relação a entalpia no zero absoluto. Entalpia de formação é outra coisa, e surge no conceito de entalpia de reação química: substâncias a partir de seus elementos nos respectivos estados padrão

- A ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA PURA NA TEMPERATURA  $T$  É DADA PELA DIFERENÇA ENTRE  $H(T)$  E  $H(T=0)$  (ISTO É, RELATIVA AO ZERO ABSOLUTO):

$$\Delta_f H^\circ = H(T) - H(0) \quad (p = 1 \text{ bar})$$

↑  
SUBSTÂNCIA

↑  
FORMAÇÃO



A entalpia descrita, por outro lado, está associada às curvas de aquecimento e resfriamento de substâncias puras.



- PARA DETERMINAR A ENTALPIA DEPENDE-SE DE  $C_p^\alpha$ , ONDE  $\alpha$  É A FASE EM QUESTÃO. SE  $T$  É TAL QUE DO  $T=0$  NÃO HOUE NENHUMA MUDANÇA DE FASE, ENTÃO:

$$\Delta H_i^\alpha = H_i(T, \alpha) - H_i(0, \alpha) = \int_0^T C_i^\alpha(T') dT'$$

- SE ENTRE  $T=0$  E  $T$  HÁ UMA MUDANÇA DE FASE EM UMA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO ( $T^*$ ), ENTÃO DEFINE-SE A ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE COMO

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_i^\circ = H_i(T^*, \beta) - H_i(T^*, \alpha)$$

- POR EXEMPLO, NA FUSÃO ( $s \rightarrow l$ ) E NA VAPORIZAÇÃO ( $l \rightarrow g$ ):

$$\Delta_s^l H_i^\circ = \Delta_{\text{fus}} H_i^\circ = H_i(T_{\text{fus}}, l) - H_i(T_{\text{fus}}, s)$$

$$\Delta_l^g H_i^\circ = \Delta_{\text{vap}} H_i^\circ = H_i(T_{\text{vap}}, g) - H_i(T_{\text{vap}}, l)$$

- COMO CADA FASE POSSUI SUA CAPACIDADE CALORÍFICA, A ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE UM GÁS, POR EXEMPLO, É CALCULADA DA SEGUINTE

FORMA:

$$\Delta H_i^\circ = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_i^s(T') dT' + \Delta_{\text{fus}} H_i^\circ(T_{\text{fus}}) + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_i^l(T') dT' + \Delta_{\text{vap}} H_i^\circ(T_{\text{vap}}) + \int_{T_{\text{vap}}}^T C_i^g(T') dT'$$

$$dU = \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{\pi_T} dV$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

