

# TERMODINÂMICA: PRIMEIRA E SEGUNDA LEIS

## APOSTILA DE PMT3130

Augusto Camara Neiva

# 1. TERMODINÂMICA

Augusto Camara Neiva

## 1.1 INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste texto é apresentar quatro importantes propriedades de estado – a energia interna (U), a entalpia (H), e entropia (S) e a energia de Gibbs (G) – e as duas grandes Leis da Termodinâmica (a primeira e a segunda), de maneira rigorosa, mas sem recurso a ferramentas de cálculo como derivadas ou gradientes. Grande número dos exemplos envolverão balanços estequiométricos, e por isto o texto se inicia discutindo balanços de massa. A maioria dos exemplos envolve processos de combustão, uma vez que eles são muito adequados para a contextualização de balanços energéticos e de discussões sobre espontaneidade e equilíbrio. A Termodinâmica é uma ciência de alcance extremamente amplo, e encontra aplicações em muitas áreas da Engenharia, seja como ferramenta prática, seja como um arcabouço para compreensão dos fenômenos. Entretanto, dada a brevidade deste curso, que tem caráter introdutório, nossos exemplos se restringem essencialmente a reações e equilíbrios químicos.

### 1.1.1 BALANÇO DE MASSA

Os balanços de massa aqui estudados envolvem cálculos e conceitos extremamente simples, que dispensam maiores explicações. Partiremos diretamente para uma generalização de uma reação de combustão. Combustíveis típicos são álcool, carvão, hidrogênio e misturas de hidrocarbonetos. Os combustíveis podem também conter elementos como enxofre, nitrogênio e outros. Além disso eles podem conter impurezas, como as chamadas “cinzas”, e umidade, que são importantes em cálculos térmicos mas que não afetam balanços de massa, se considerarmos que entram e saem sem modificações. Representaremos o combustível – ou uma mistura de combustíveis – pela fórmula genérica  $C_m H_n O_o S_p N_q$  (onde alguns dos valores  $m, n, o, p$  e  $q$  podem ser zero), e consideraremos que o comburente pode ser ar, ou ar enriquecido em oxigênio, ou oxigênio puro. Entre os produtos, consideraremos formas totalmente oxidadas, como  $CO_2, H_2O$  e  $SO_2$ , bem como formas não-oxidadas, como  $H_2$ , ou parcialmente oxidadas, como CO. Além disso, consideraremos a presença de  $O_2$  não-reagido entre os produtos. Assim, teremos:



**Comentário:** A presença de C, CO,  $H_2$  e  $O_2$  entre os produtos corresponde à ocorrência de combustão incompleta

Evidentemente, os coeficientes estão interligados, e podemos estabelecer um balanço de massas, para um dado valor de “a”, desde que definamos quatro condições:

- excesso de oxigênio (define o coeficiente “j”)
- enriquecimento do ar em  $O_2$  (define a relação entre “b” e “c”)<sup>1</sup>
- grau de completamento da reação (define a relação entre “d”, “e” e “f”, e entre “g” e “h”)
- formação de  $NO_x$  (define a relação entre “k” e “l”)<sup>2</sup>

Vejamos alguns exemplos:

	reação	hipóteses simplificadoras
Solda oxiacetilênica	$C_2H_2 + 1,5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + H_2O$	completa, sem excesso
Queima de carvão com ar	$C + O_2 + 3,8 N_2 \rightarrow CO_2 + 3,8 N_2$	completa, sem excesso
Obtenção de CO para redução de $Fe_2O_3$ em alto-forno	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$	oxigênio puro, sem excesso, sem formação de $CO_2$
Queima de ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ) em queimador com 33% de excesso de ar	$C_6H_{12} + 12 O_2 + 45 N_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + 3 O_2 + 45 N_2$	completa
Queima de etanol ( $C_2H_5OH$ )	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	completa, sem excesso, sem $N_2$

<sup>1</sup> Consideraremos como composição do ar 79%  $N_2$  + 21%  $O_2$ , o que corresponde a 3,82 mols de  $N_2$  para 1,00 mol de  $O_2$ .

<sup>2</sup> Em nossos exemplos, não iremos considerar a formação de  $NO_x$ . Assim, no balanço genérico, teremos  $k = c$ .

## Evolução de uma reação – grau de avanço

Se uma reação ocorrer em um sistema fechado, podemos acompanhar as quantidades de seus reagentes e produtos facilmente definindo uma variável adimensional que tenha valor zero no início, quando os reagentes ainda não reagiram, e valor 1 no final, quando estes se esgotaram. Denominaremos esta variável como “grau de avanço”, com o símbolo  $\xi$ . Para a reação  $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , por exemplo, as quantidades de CO,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  (em mols) ao longo da reação serão dadas por:

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{inicial CO}} - 1 \xi \quad n_{\text{O}_2} = n_{\text{inicial O}_2} - 0,5 \xi \quad n_{\text{CO}_2} = n_{\text{inicial CO}_2} + 1 \xi$$

Se as quantidades iniciais forem, respectivamente, 1, 0,5 e 0, teremos:

$$n_{\text{CO}} = 1 - 1 \xi \quad n_{\text{O}_2} = 0,5 - 1 \xi \quad n_{\text{CO}_2} = 1 \xi$$

A Tabela 1.1 e as Figuras 1.1 e 1.2 mostram a evolução desta reação em função do grau de avanço. Devemos destacar três aspectos importantes:

- As quantidades  $n$  (mols) variam linearmente com o grau de avanço (Figura 1.1), mas as frações molares e as pressões parciais só variam linearmente em casos específicos (Figura 1.2).
- Nenhuma reação com gases misturados em sistema fechado pode se completar, por razões termodinâmicas. Assim, estas quantidades poderão ser formadas apenas até se atingir o grau de avanço correspondente ao equilíbrio. Isto será retomado mais adiante.

**Tabela 1.1** – Evolução de uma reação  $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

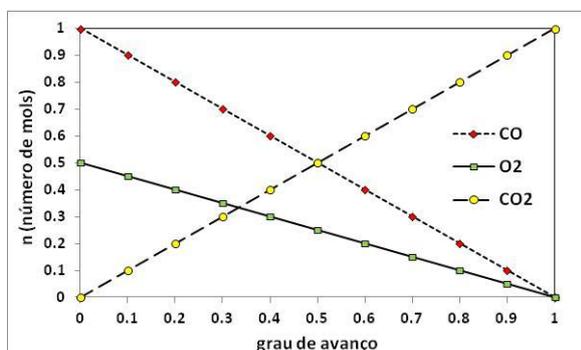
		coef.	grau de avanço ( $\xi$ )										
			0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
n ( mols)	CO	-1	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
	O <sub>2</sub>	-0,5	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05	0
	CO <sub>2</sub>	+1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
	total		1.5	1.45	1.4	1.35	1.3	1.25	1.2	1.15	1.1	1.05	1
fração molar	CO		0.67	0.62	0.57	0.52	0.46	0.4	0.33	0.26	0.18	0.1	0
	O <sub>2</sub>		0.33	0.31	0.29	0.26	0.23	0.2	0.17	0.13	0.09	0.05	0
	CO <sub>2</sub>		0	0.07	0.14	0.22	0.31	0.4	0.5	0.61	0.73	0.86	1

1 CO  
0,5 O<sub>2</sub>  
qualquer  
T e p

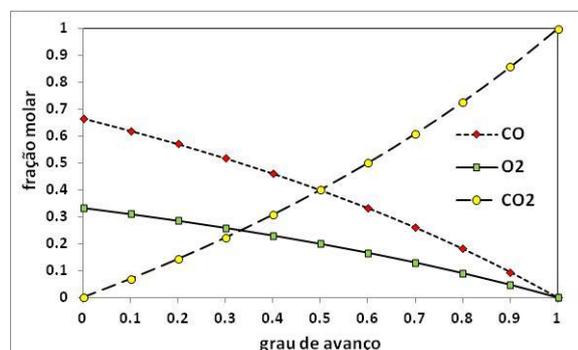
início ( $\xi=0$ )

0,5 CO  
0,25 O<sub>2</sub>  
0,5 CO<sub>2</sub>  
qualquer  
T e p

$\xi = 0,5$



**Figura 1.1** - Número de mols em função do grau de avanço



**Figura 1.2** – Fração molar em função do grau de avanço

### 1.1.2 QUOCIENTE DE PRESSÕES

Para estudar o equilíbrio de uma mistura de gases da seção anterior, é necessário calcular seu quociente de pressões ( $Q$ ) pois, no equilíbrio, ele será igual à constante de equilíbrio da reação (o que será estudado com detalhe mais adiante). Por este motivo, iremos adiantar esta etapa e calcular  $Q$ , como um exemplo, para a mistura de gases da seção anterior.

Para aquela reação, o quociente é dado por:

$$Q = p_{\text{CO}_2} / (p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}})$$

onde  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$  e  $p_{\text{O}_2}$  são as pressões parciais destes gases.

As pressões parciais destes gases, para pressões não muito elevadas, podem ser consideradas proporcionais a suas frações molares:

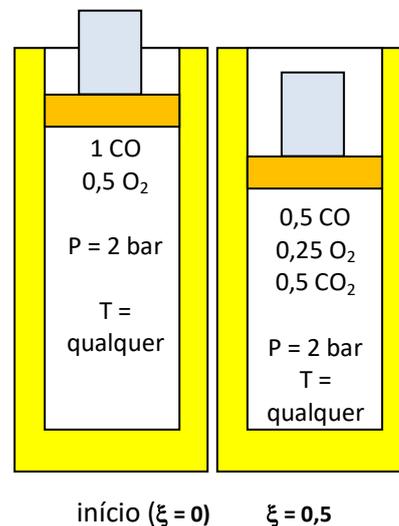
$$P_{\text{parcial}} = \text{fração molar} \cdot p_{\text{total}}$$

Assim, para uma pressão total de, por exemplo, 2 bar, teríamos os valores de Q calculados na Tabela 1.2 e mostrados na Figura 1.3.

**Tabela 1.2** – Evolução de uma reação  $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  para  $p_{\text{total}} = 2 \text{ bar}$

		grau de avanço ( $\xi$ )											
		coef.	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
n (mols)	CO	-1	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
	O <sub>2</sub>	-0,5	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05	0
	CO <sub>2</sub>	+1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
	<b>total</b>		<b>1.5</b>	<b>1.45</b>	<b>1.4</b>	<b>1.35</b>	<b>1.3</b>	<b>1.25</b>	<b>1.2</b>	<b>1.15</b>	<b>1.1</b>	<b>1.05</b>	<b>1</b>
fração molar	CO		0.67	0.62	0.57	0.52	0.46	0.4	0.33	0.26	0.18	0.1	0
	O <sub>2</sub>		0.33	0.31	0.29	0.26	0.23	0.2	0.17	0.13	0.09	0.05	0
	CO <sub>2</sub>		0	0.07	0.14	0.22	0.31	0.4	0.5	0.61	0.73	0.86	1
pressão parcial	CO		1.33	1.24	1.14	1.04	0.92	0.80	0.67	0.52	0.36	0.19	0.00
	O <sub>2</sub>		0.67	0.62	0.57	0.52	0.46	0.40	0.33	0.26	0.18	0.10	0.00
	CO <sub>2</sub>		0.00	0.14	0.29	0.44	0.62	0.80	1.00	1.22	1.45	1.71	2.00
	<b>total</b>		<b>2.00</b>										
Q		0.00	0.14	0.33	0.60	0.98	1.58	2.60	4.57	9.38	29.16	$\infty$	

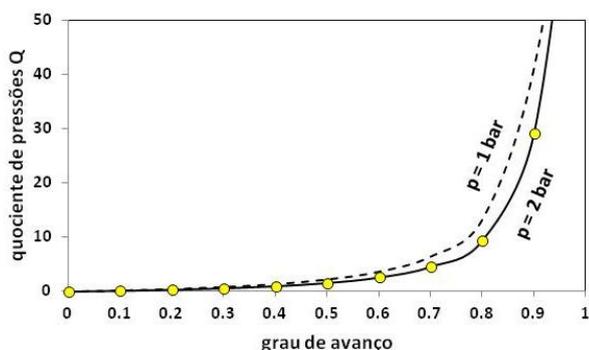
igual à Tabela 1



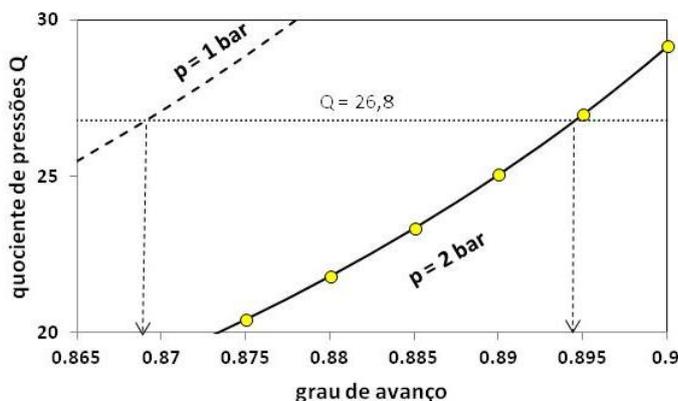
### 1.1.3 GRAU DE AVANÇO CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO

No equilíbrio, o quociente de pressões se iguala à constante de equilíbrio da reação (no caso, para p constante),  $K_p$ . A 2500 K, por exemplo, a constante de equilíbrio desta reação vale  $K_{p, 2500} = 26,8$  (discutiremos mais adiante o significado termodinâmico da constante de equilíbrio e de sua variação com a temperatura). Assim, podemos calcular o grau de avanço correspondente ao equilíbrio nesta temperatura. Na Figura 1.4, apresentamos um detalhe do gráfico da Figura 1.3 na região correspondente a  $Q = 26,8$ . Observa-se que, com  $p_{\text{total}} = 2 \text{ bar}$ , o grau de avanço de equilíbrio é próximo de 0,8945 (e para  $p_{\text{total}} = 1 \text{ bar}$ , o grau de avanço de equilíbrio é próximo de 0,8691). Ou seja, a 2500K, partindo-se de 1 CO e 0,5 O<sub>2</sub>, a reação só pode avançar até um grau de avanço igual a 0,8945 (que corresponde a 0,1055 CO, 0,0528 O<sub>2</sub> e 0,8945 CO<sub>2</sub>).

Observa-se também que o grau de avanço possível será menor se a pressão total for menor. Isto era de se esperar, pois esta reação, quando realizada para a direita, implica em diminuição do número de mols de gases. Assim, ela é favorecida pelo aumento da pressão.



**Figura 1.3** – Quociente de pressões em função do grau de avanço, para  $p_{\text{total}} = 2 \text{ bar}$ . Para comparação, mostra-se também a curva para  $p_{\text{total}} = 1 \text{ bar}$ .



**Figura 1.4** – Detalhe do gráfico da Figura 1.3, na região de valores de Q próximos a 26,8.

## 1.2 PROPRIEDADES DE ESTADO

Um dado sistema (definido por seus componentes e fronteiras) tem valores definidos de propriedades como U, H, S e G em um dado estado (definido pela temperatura, volume, pressão, etc). Estes valores são obtidos experimentalmente e estão tabelados para um grande número de elementos e compostos (por exemplo, v. Tabela 1.1). A entalpia, por exemplo, é obtida a partir dos valores da capacidade calorífica a pressão constante,  $C_p$ , em função da temperatura:

$$H^{\circ} = H^{\circ}_{\text{form}} + \int_{298}^T C_p^{\circ} dT \quad [1] \quad (\text{usualmente em kJ mol}^{-1})^3$$

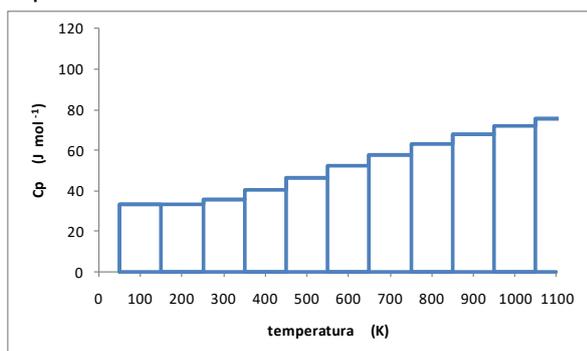
onde os símbolos “ $^{\circ}$ ” indicam estado-padrão (por exemplo, pressão atmosférica) e  $H^{\circ}_{\text{form}}$  corresponde à variação de entalpia envolvida na formação do componente em questão, a 298K, a partir de elementos puros em seus estados mais estáveis<sup>4</sup>. O termo “ $\int_{298}^T C_p^{\circ} dT$ ”, por sua vez, corresponde a uma integral, ou seja, à área sob a curva  $C_p^{\circ}$  versus T no intervalo entre 298 K e uma temperatura qualquer T. Assim, para obtermos os valores de  $H^{\circ}$  de uma dada substância a cada temperatura basta integrar os valores de  $C_p^{\circ}$  no intervalo desejado. Podemos calcular esta integral numericamente, aproximando-o a uma soma de pequenos retângulos, como ilustrado na Figura 1.5 (evidentemente, o cálculo será muito mais preciso se utilizarmos intervalos mais curtos que aqueles apresentados na figura).

Da mesma maneira, a variação de entropia também é obtida a partir de uma integral:

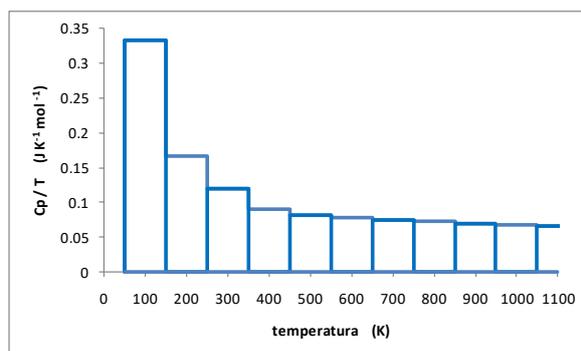
$$S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{form}} + \int_{298}^T (C_p^{\circ} / T) dT \quad [2] \quad (\text{usualmente em J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

onde  $S^{\circ}_{\text{form}}$  têm significado correspondente ao de  $H^{\circ}_{\text{form}}$ . A Figura 1.6 ilustra a obtenção numérica de  $\int_{298}^T (C_p^{\circ} / T) dT$ .

Assim, a partir dos valores experimentais de  $C_p$  em função da temperatura e dos valores de  $H^{\circ}_{\text{form}}$  e  $S^{\circ}_{\text{form}}$ , podemos ter  $H^{\circ}$  e  $S^{\circ}$  em qualquer temperatura. Na Tabela 1.3, apresentamos estes valores para diversas substâncias utilizadas em exemplos ao longo desta apostila. Os dados foram obtidos das tabelas termoquímicas NIST JANAF (NIST JANAF Thermochemical Tables, 1985, no site <http://kinetics.nist.gov/janaf>). Devemos salientar que, dada a estrutura de nossa tabela (com intervalos regulares de temperatura), não reproduzimos os dados que as tabelas JANAF trazem em temperaturas de transição de cada elemento ou composto.



**Figura 1.5** –  $C_p$  em função de T para  $\text{CH}_4$  (a curva, que é contínua, está sendo representada em degraus para exemplificar o cálculo numérico da integral)



**Figura 1.6** –  $C_p/T$  em função de T para  $\text{CH}_4$  (a curva, que é contínua, está sendo representada em degraus para exemplificar o cálculo numérico da integral)

<sup>3</sup> Embora possa parecer óbvio, é conveniente enfatizar que tanto a entalpia como  $C_p$  dependem da pressão, e que a expressão 1 representa a entalpia na pressão de  $H^{\circ}$  e de  $C_p$ . A variação de H com p (ou seja, sua derivada parcial em relação a p) é denominada coeficiente de Joule-Thomson.

<sup>4</sup> Por decorrência, a entalpia-padrão dos elementos puros em seu estado mais estável a 298K vale zero.

Evidentemente, a escolha de 298K para este valor nulo da entalpia foi arbitrária (mas aceita internacionalmente), o que sugere que não se define um significado físico absoluto para a entalpia. Para a entropia, contudo, este significado físico absoluto existe, de forma que a entropia é definida como zero no início da escala absoluta de temperaturas, ou seja, a 0 K.

**Tabela 1.3 – H° e S° em função da temperatura para várias substâncias (dados do JANAF)**

T (K)	H° (kJ mol <sup>-1</sup> )										
	N2	O2	H2	CO	CO2	CH4	H2Og	Cr	Al	Cr2O3	Al2O3
0	-8.67	-8.68	-6.20	-119.17	-402.86	-84.82	-251.70	-4.06	-4.54	-1142.56	-1675.70
100	-5.77	-5.78	-4.12	-116.27	-399.96	-81.50	-248.42	-3.75	-4.06	-1137.50	-1675.70
200	-2.86	-2.87	-2.04	-113.36	-396.91	-78.17	-245.08	-2.16	-2.25	-1128.00	-1675.70
298.15	0.00	0.00	0.00	-110.50	-393.50	-74.80	-241.80	0.00	0.00	-1127.78	-1675.55
300	0.05	0.05	0.04	-110.45	-393.43	-74.73	-241.74	0.04	0.05	-1116.72	-1666.71
400	2.97	3.03	2.12	-107.52	-389.50	-70.94	-238.35	2.48	2.55	-1105.16	-1656.56
500	5.91	6.08	4.20	-104.57	-385.20	-66.60	-234.88	5.08	5.19	-1093.24	-1645.60
600	8.89	9.24	6.27	-101.56	-380.59	-61.67	-231.30	7.80	7.92	-1081.08	-1634.11
700	11.94	12.50	8.35	-98.48	-375.75	-56.17	-227.61	10.61	10.77	-1068.73	-1622.25
800	15.05	15.84	10.43	-95.32	-370.69	-50.13	-223.80	13.51	13.75	-1056.23	-1610.11
900	18.22	19.24	12.51	-92.10	-365.47	-43.60	-219.86	16.51	16.89	-1043.59	-1597.74
1000	21.46	22.70	14.59	-88.81	-360.10	-36.62	-215.80	19.62	30.81	-1030.83	-1585.17
1100	24.76	26.21	16.67	-85.47	-354.62	-29.25	-211.61	22.89	33.98	-1017.95	-1572.42
1200	28.11	29.76	18.75	-82.07	-349.03	-21.53	-207.29	26.32	37.16	-1004.96	-1559.52
1300	31.50	33.34	20.82	-78.63	-343.35	-13.50	-202.86	29.93	40.33	-991.87	-1543.39
1400	34.94	36.96	22.90	-75.16	-337.60	-5.19	-198.31	33.74	43.51	-978.67	-1524.15
1500	38.41	40.60	24.98	-71.65	-331.80	3.35	-193.65	37.76	46.68	-965.38	-1504.90
1600	41.90	44.27	27.06	-68.12	-325.93	12.11	-188.89	41.99	49.86	-951.98	-1485.65
1700	45.43	47.96	29.14	-64.56	-320.02	21.05	-184.04	46.43	53.03	-938.48	-1466.41
1800	48.98	51.67	31.22	-60.97	-314.07	30.16	-179.11	51.09	56.21	-924.87	-1447.16
1900	52.55	55.41	33.30	-57.37	-308.08	39.41	-174.09	55.97	59.38	-911.11	-1427.91
2000	56.14	59.18	35.38	-53.76	-302.06	48.79	-169.01	61.08	62.56	-897.25	-1408.67
2100	59.74	62.96	37.45	-50.12	-296.01	58.29	-163.86	66.41	65.73	-883.30	-1389.42
2200	63.36	66.77	39.53	-46.48	-289.94	67.88	-158.65	71.31	68.91	-869.26	-1370.18
2300	67.00	70.60	41.61	-42.82	-283.84	77.57	-153.38	75.24	72.08	-855.13	-1350.93
2400	70.64	74.45	43.69	-39.15	-277.72	87.34	-148.06	79.18	75.26	-840.92	-1331.68
2500	74.30	78.33	45.77	-35.47	-271.58	97.18	-142.69	103.11	78.43	-826.61	-1312.44

T (K)	S° (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )										
	N2	O2	H2	CO	CO2	CH4	H2Og	Cr	Al	Cr2O3	Al2O3
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
100	0.1598	0.1733	0.0920	0.1659	0.1790	0.1495	0.1524	0.0043	0.0070	0.0101	0.0000
200	0.1800	0.1935	0.1064	0.1860	0.2000	0.1726	0.1755	0.0149	0.0191	0.0431	0.0000
298.15	0.1916	0.2051	0.1147	0.1977	0.2138	0.1863	0.1888	0.0236	0.0283	0.0812	0.0673
300	0.1918	0.2053	0.1148	0.1978	0.2140	0.1865	0.1890	0.0238	0.0284	0.0819	0.0678
400	0.2002	0.2139	0.1208	0.2062	0.2253	0.1974	0.1988	0.0308	0.0356	0.1137	0.0931
500	0.2067	0.2207	0.1255	0.2128	0.2349	0.2070	0.2065	0.0366	0.0415	0.1395	0.1157
600	0.2122	0.2265	0.1293	0.2183	0.2433	0.2160	0.2131	0.0415	0.0465	0.1612	0.1357
700	0.2169	0.2315	0.1325	0.2231	0.2508	0.2245	0.2187	0.0458	0.0509	0.1800	0.1534
800	0.2210	0.2359	0.1352	0.2273	0.2575	0.2325	0.2238	0.0497	0.0549	0.1965	0.1692
900	0.2248	0.2399	0.1377	0.2311	0.2636	0.2402	0.2285	0.0532	0.0585	0.2112	0.1835
1000	0.2282	0.2436	0.1399	0.2345	0.2693	0.2475	0.2327	0.0565	0.0734	0.2245	0.1966
1100	0.2313	0.2469	0.1419	0.2377	0.2745	0.2546	0.2367	0.0596	0.0764	0.2367	0.2085
1200	0.2342	0.2500	0.1437	0.2407	0.2794	0.2613	0.2405	0.0626	0.0792	0.2479	0.2196
1300	0.2369	0.2529	0.1453	0.2434	0.2839	0.2677	0.2440	0.0655	0.0817	0.2583	0.2300
1400	0.2395	0.2556	0.1469	0.2460	0.2882	0.2739	0.2474	0.0683	0.0841	0.2680	0.2419
1500	0.2419	0.2581	0.1483	0.2484	0.2922	0.2798	0.2506	0.0711	0.0863	0.2771	0.2551
1600	0.2441	0.2604	0.1496	0.2507	0.2960	0.2854	0.2537	0.0738	0.0883	0.2857	0.2676
1700	0.2463	0.2627	0.1509	0.2529	0.2996	0.2908	0.2566	0.0765	0.0902	0.2938	0.2792
1800	0.2483	0.2648	0.1521	0.2549	0.3030	0.2960	0.2595	0.0792	0.0921	0.3015	0.2902
1900	0.2502	0.2668	0.1532	0.2569	0.3062	0.3010	0.2622	0.0818	0.0938	0.3088	0.3006
2000	0.2521	0.2687	0.1543	0.2587	0.3093	0.3059	0.2648	0.0844	0.0954	0.3159	0.3105
2100	0.2538	0.2706	0.1553	0.2605	0.3122	0.3105	0.2673	0.0870	0.0970	0.3227	0.3199
2200	0.2555	0.2724	0.1563	0.2622	0.3151	0.3149	0.2697	0.0987	0.0984	0.3292	0.3289
2300	0.2571	0.2741	0.1572	0.2638	0.3178	0.3193	0.2720	0.1005	0.0998	0.3354	0.3374
2400	0.2587	0.2757	0.1581	0.2654	0.3204	0.3234	0.2743	0.1021	0.1012	0.3414	0.3456
2500	0.2602	0.2773	0.1589	0.2669	0.3229	0.3274	0.2765	0.1037	0.1025	0.3472	0.3535

Na maioria dos casos, utilizaremos estas tabelas para prever variações das propriedades de estado em dados processos. Por exemplo:

a) Calculemos  $\Delta H^\circ$  para **C + 0,5 O<sub>2</sub> → CO a 298 K**:

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{final}} - H^\circ_{\text{inicial}} = (1 H^\circ_{\text{CO}})_{298} - (1 H^\circ_{\text{C}} + 0,5 H^\circ_{\text{O}_2})_{298} = (-110,50) - (0+0) = -110,50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Calculemos  $\Delta H^\circ$  para **C + 0,5 O<sub>2</sub> → CO, iniciando a 298K e terminando a 1000 K**:

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{final}} - H^\circ_{\text{inicial}} = (1 H^\circ_{\text{CO}})_{1000} - (1 H^\circ_{\text{C}} + 0,5 H^\circ_{\text{O}_2})_{298} = (-88,81) - (0+0) = -88,81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Calculemos  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  para **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 Al → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 Cr a 2000 K**:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= H^\circ_{\text{final}} - H^\circ_{\text{inicial}} = (H^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 * H^\circ_{\text{Cr}} - H^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2 * H^\circ_{\text{Al}})_{2000} = \\ &= -1408,7 + 2 * 61,08 - 897,3 - 2 * 62,56 = -514,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ_{\text{final}} - S^\circ_{\text{inicial}} = (S^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 * S^\circ_{\text{Cr}} - S^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2 * S^\circ_{\text{Al}})_{2000} = \\ &= 0,3105 + 2 * 0,0844 - 0,3159 - 2 * 0,09540 = -0,273 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Para que calculamos estas variações? Discutiremos mais adiante.

#### Quatro comentários importantes:

- Nos exemplos acima, nós calculamos os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  por mol da reação representada. Como entalpia e entropia são propriedades extensivas, se representássemos a reação com o dobro de componentes (por exemplo,  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ), os valores obtidos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  teriam sido também o dobro dos indicados. Muitas vezes, se o sistema sob estudo tiver sua extensão explicitada (por exemplo, 100 mols de carbono e 50 mols de O<sub>2</sub>), é conveniente utilizar unidades extensivas, ou seja, J para a entalpia, e J/K para a entropia.
- É importante entendermos claramente qual o sistema sob estudo. Por exemplo, ao estudarmos a reação  $\text{C} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ , o sistema poderia ser 100 mols de C + 50 mols de O<sub>2</sub> no início, 50 mols de C, + 25 mols de O<sub>2</sub> + 50 mols de CO na metade do caminho, e 100 mols de CO no final. Assim, na verdade, o sistema é o conjunto de 100 átomos de carbono e 100 átomos de oxigênio, independentemente de como estejam combinados (no caso, impusemos implicitamente a condição de que eles não se combinam, por exemplo, como CO<sub>2</sub>). As diferentes composições são estados do sistema (que dependem do grau de avanço da reação). A este conjunto de átomos às vezes denominamos “mistura reacional”.
- Para calcularmos estas variações de entalpia e entropia, é indiferente saber se as reações representadas podem ou não ocorrer. Por exemplo, sabemos que a reação  $\text{C} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  não pode se completar (sempre sobra algum O<sub>2</sub> em equilíbrio com CO, em um sistema fechado), e que alumínio não pode se fundir a 298K. Mas, como veremos adiante, o cálculo destes valores teóricos nos permitirá avaliar, entre outras coisas, se a reação pode ou não ocorrer.
- Podemos obter os valores de  $H^\circ$  e  $S^\circ$  em qualquer temperatura por interpolação em tabelas semelhantes às exemplificadas na Tabela 1, ou então integrando as expressões 1 e 2, se tivermos uma expressão para  $C_p^\circ = f(T)$  e os valores de  $H^\circ_{\text{form}}$  e  $S^\circ_{\text{form}}$ . Diversos livros trazem as expressões de  $C_p^\circ = f(T)$  para diferentes elementos e compostos. Em muitos casos, estas expressões têm a forma  $C_p^\circ(T) = A + BT + CT^2 + DT^{0,5} + ET^2$ , onde  $A, B, C, D$  e  $E$  são constantes para uma dada substância. Assim, as integrais são fáceis de calcular. Mas é importante sempre atentar para a faixa de validade destas expressões. É bom atentar também para a expressão utilizada, que pode ser diferente da indicada acima (por exemplo, há curvas que se ajustam melhor à expressão  $C_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$ ).

#### E as propriedades U e G?

Tal como no caso de H e S, só explicaremos os significados de U e G mais adiante. Por enquanto, diremos simplesmente que a energia interna U<sup>5</sup> é dada por

$$U^\circ = U^\circ_{\text{form}} + \int_{298}^T C_v^\circ dT \quad [3] \quad (\text{usualmente em kJ mol}^{-1})$$

<sup>5</sup> Em muitos textos a energia interna recebe o símbolo “E”. Optamos por “U”, também usual, para evitarmos confusão com o potencial eletroquímico, também representado por “E”.

e que a energia de Gibbs é dada por

$$G = H - TS \quad [4] \quad (\text{usualmente em kJ mol}^{-1})$$

Para U, poderíamos ter uma tabela semelhante à de H, com a diferença de que seria obtida a partir de  $C_v$  (capacidade calorífica a *volume* constante) e não de  $C_p$ . Entretanto, não precisaremos desta tabela no presente curso, pois trabalharemos com U de maneira apenas conceitual.

A energia de Gibbs, G, pelo contrário, será utilizada numericamente. Os valores de  $G^\circ$  podem ser obtidos diretamente a partir dos valores de  $H^\circ$  e de  $S^\circ$  da Tabela 1.3:  $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ . Assim, por exemplo, calculemos  $\Delta G^\circ$  para  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cr}$  a 2000 K, aproveitando os valores já calculados de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  na página 4:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (-514,4) - 2000 (-0,273) = -459,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Comentário:** Evidentemente, poderíamos ter feito este cálculo usando

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{final}} - G^\circ_{\text{inicial}} = (G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 * G^\circ_{\text{Cr}} - G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2 * G^\circ_{\text{Al}})_{2000},$$

onde cada valor de  $G^\circ_{2000}$  seria obtido por  $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ , da Tabela 2.

**Novamente, o quociente de pressões** (ou "O valor de  $\Delta G$  usualmente é muito diferente de  $\Delta G^\circ$ ")

Nós veremos mais adiante que a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) em um dado processo é um critério importante para avaliar se ele pode ou não ocorrer (para p e T constantes e na ausência de trabalhos não-volumétricos). Mas a Tabela 1.3 só nos permite obter  $\Delta G^\circ$  (ou seja,  $\Delta G$  no estado-padrão<sup>6</sup> de 1 bar do gás em questão, mesmo que este esteja numa mistura), e não  $\Delta G$  nas condições sob estudo. Na maioria dos casos, estes valores são muito diferentes. Para uma mistura de gases, por exemplo, temos

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad [5]$$

onde Q é o quociente de pressões parciais. Como vimos na Seção 1.1.2, para  $1 \text{ CO} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ CO}_2$ , por exemplo, o valor de Q é dado por

$$Q = (p_{\text{CO}_2}^1) / (p_{\text{CO}}^1 p_{\text{O}_2}^{0,5}).$$

Para fazermos o logaritmo de Q, devemos exprimir as pressões parciais "p" como adimensionais dados pela pressão parcial do gás em questão dividida pela pressão no estado-padrão.<sup>7</sup> (Evidentemente, quando as pressões forem iguais à pressão-padrão, o quociente Q será igual a 1 e, portanto,  $\Delta G = \Delta G^\circ$ .)

Como vimos na Seção 1.1.2, se partirmos de uma mistura contendo apenas CO e O<sub>2</sub>, o quociente no momento inicial valerá zero, pois  $p_{\text{CO}_2} = 0$ . Com o decorrer da reação, o valor de Q crescerá. Se a reação se completasse (o que, como veremos, é impossível), o valor final de Q seria infinito, pois  $p_{\text{CO}} = 0$  ou  $p_{\text{O}_2} = 0$ . Podemos calcular o valor de  $\Delta G$  para cada momento desta reação, para uma dada pressão total. Se as pressões parciais de cada gás forem proporcionais às suas frações molares  $f_{m_i}$  (ou seja,  $p_i = f_{m_i} p_{\text{total}}$ ) e  $p_{\text{total}} = 1$  bar, teremos, numericamente,  $p_i = f_{m_i}$ .

Vamos supor que a reação  $\text{CO} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ocorra a 2500 K. Assim, pela Tabela 1.3:

$$\Delta G^\circ_{2500} = \Delta H^\circ_{2500} - 2500 \Delta S^\circ_{2500}, \quad \text{onde}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H^\circ_{2500} = (H^\circ_{\text{CO}_2} - H^\circ_{\text{CO}} - 0,5 H^\circ_{\text{O}_2})_{2500} = (-272) - (-35) - (78/2) = -275 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ_{2500} = (S^\circ_{\text{CO}_2} - S^\circ_{\text{CO}} - 0,5 S^\circ_{\text{O}_2})_{2500} = (0,323) - (-0,267) - (0,277/2) = -0,083 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\text{Assim, } \Delta G^\circ_{2500} = -275 - 2500 * (-0,083) = -69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na Tabela 1.4, retomamos os valores de balanço de massa apresentados anteriormente nas Tabelas 3.1 e 3.2, e acrescentamos o cálculo de  $RT \ln Q$  e  $\Delta G$  para cada grau de avanço da reação  $\text{CO} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  a

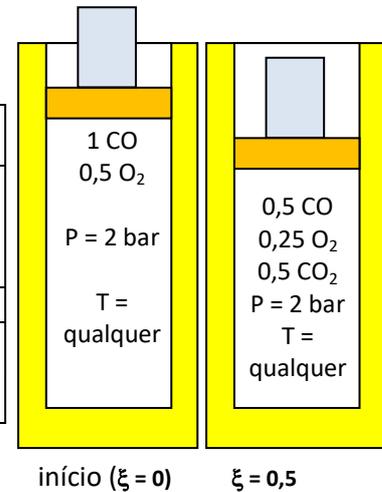
<sup>6</sup> "Estado-padrão" é um estado tomado como referência para grandezas relacionadas a energia, como U, H e G.

<sup>7</sup> Assim, se a pressão parcial do gás for 0,7 bar, e o estado-padrão for 1 bar, o valor de "p" no quociente será 0,7 bar / 1 bar = 0,7

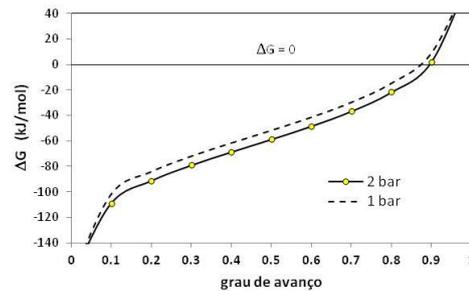
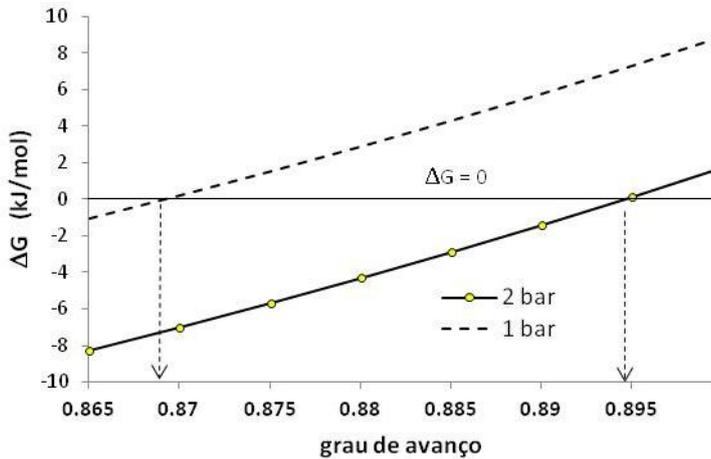
2500K (e  $p_{\text{total}} = 2 \text{ bar}$ ). A Figura 1.7 mostra a evolução da energia de Gibbs em função do grau de avanço. O valor de  $\Delta G$  é negativo para graus de avanço abaixo de 0,8945 (ou abaixo de 0,8691 para  $p_{\text{total}} = 1 \text{ bar}$ ). Não por acaso, estes valores são iguais aos obtidos na Figura 1.4 (Seção 1.1.2) ao determinarmos o grau de avanço para  $Q = K_p$ .

**Tabela 1.4** – Cálculo de  $\Delta G$  em função do grau de avanço para  $\text{CO} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  a 2500K e  $p_{\text{total}}=2 \text{ bar}$

		grau de avanço ( $\xi$ )										
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
igual à Tab 2	pressão parcial CO	1.33	1.24	1.14	1.04	0.92	0.80	0.67	0.52	0.36	0.19	0
	O <sub>2</sub>	0.67	0.62	0.57	0.52	0.46	0.40	0.33	0.26	0.18	0.10	0
	CO <sub>2</sub>	0	0.14	0.29	0.44	0.62	0.80	1.00	1.22	1.45	1.71	2
	total	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Q	0.00	0.14	0.33	0.60	0.98	1.58	2.60	4.57	9.38	29.16	$\infty$
2500K	RT ln Q	$-\infty$	-40.7	-23.0	-10.8	-0.4	9.5	19.8	31.6	46.5	70.1	$\infty$
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3	-68.3
	$\Delta G$ (kJ/mol)	$-\infty$	-109.0	-91.3	-79.1	-68.7	-58.8	-48.5	-36.8	-21.8	1.8	$\infty$



$\Delta G < 0$  (reação pode ocorrer)



**Figura 1.7** -  $\Delta G$  em função do grau de avanço na região próxima a  $\Delta G = 0$  (à esquerda). No gráfico acima, a curva completa.

### Sistemas e fronteiras

Sistema é uma região do mundo que desejamos estudar. Pode ser qualquer coisa: um béquer, uma pessoa, uma fábrica, um motor, um cilindro de motor, etc. Ele é definido por suas fronteiras, que o separam das vizinhanças.

Em função do tipo de suas fronteiras, os sistemas podem ser classificados em três classes:

- aberto – troca energia e matéria com as vizinhanças (exemplos: um motor, uma pessoa, um tubo de ensaio aberto)
- fechado – troca apenas energia com as vizinhanças (exemplo: uma lanterna, um ímã, um tijolo, um tubo de ensaio fechado)
- isolado – não troca energia nem matéria com as vizinhanças (exemplo aproximado: uma garrafa térmica fechada)

### Comentário sobre propriedades extensivas, intensivas e específicas

É interessante relembrar os conceitos de propriedades intensivas e extensivas. Extensivas são aquelas que dependem da extensão do sistema, como volume, massa, número de mols, energia, entalpia, entropia, energia de Gibbs, etc. Por exemplo, dois litros de água tem o dobro da massa e da entalpia (expressa, por exemplo, em joules) de um litro de água. Intensivas são aquelas que independem da extensão, como temperatura e pressão.

É muito usual, contudo, utilizar propriedades específicas, como por exemplo a entalpia molar (J/mol), a massa específica (g/cm<sup>3</sup>), etc. Elas são dadas pela relação entre duas propriedades extensivas e assumem um caráter intensivo. Por este motivo, a maioria dos textos as inclui nesta classificação. É importante notar, contudo, que algumas propriedades intensivas (que poderíamos talvez chamar, entre aspas, de “verdadeiramente intensivas”) não correspondem a uma relação entre duas propriedades extensivas. É o caso da temperatura, da pressão, do potencial elétrico, da tensão superficial, etc.

Na Leitura Adicional 1, veremos que as diversas parcelas de trabalho ou calor da primeira lei da termodinâmica são sempre o produto de uma propriedade verdadeiramente intensiva por uma variação de uma propriedade extensiva ou específica. Por exemplo,  $w_{\text{volumétrico}} = -p \Delta V$ ,  $q = T \Delta S$ ,  $w_{\text{elétrico}} = \mu_e \Delta e$ ,  $w_{\text{superficial}} = \gamma \Delta A$ .

Devemos mencionar, também, que, neste texto, para maior brevidade, freqüentemente nos referimos a propriedades específicas molares, como a entalpia molar (J mol<sup>-1</sup>) ou a entropia molar (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), sem o adjetivo “molar”, sempre que o contexto deixar isto claro.

### Variação no tempo e diferença no espaço

As propriedades usualmente são diferentes ao longo do tempo e do espaço. Se desejamos expressar, por exemplo, a variação de volume, de temperatura ou de massa específica de um sistema em um dado processo (ou seja, entre dois diferentes momentos), utilizamos a seguinte notação, onde “ $\Delta$ ” é a letra grega delta<sup>8</sup>:

$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} \quad (1)$$

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} \quad (2)$$

$$\Delta \rho = \rho_{\text{final}} - \rho_{\text{inicial}} \quad (3)$$

Freqüentemente também se utiliza o delta para representar a diferença de temperatura ou de massa específica entre dois pontos A e B. Para distinguir os dois conceitos, utilizaremos aqui um delta inclinado ( $\Delta$ )<sup>9</sup>:

$$\Delta T_{AB} = T_B - T_A \quad (4)$$

$$\Delta \rho_{AB} = \rho_B - \rho_A \quad (5)$$

É importante sempre termos claro se estamos lidando com diferenças de propriedades entre dois lugares ou se estamos lidando com variações de propriedades ao longo do tempo. As primeiras podem ser vistas como causas (potenciais, *driving forces*) de processos, e as segundas como quantificações de mudanças ou efeitos de processos. Digamos, por exemplo, que em dado momento os pontos A e B tenham as temperaturas  $T_{A\text{-inicial}} = 100^\circ\text{C}$  e  $T_{B\text{-inicial}} = 150^\circ\text{C}$ , respectivamente, e que haja troca térmica entre eles, de modo que a temperatura final de ambos resulte igual a  $120^\circ\text{C}$ . Em termos de “deltas”, teríamos:

<u>causa:</u>	diferença no início	$\Rightarrow$	$\Delta T_{AB} = 150 - 100 = 50^\circ\text{C}$
<u>efeito 1:</u>	variação em A (final – inicial)	$\Rightarrow$	$\Delta T_A = 120 - 100 = 20^\circ\text{C}$
<u>efeito 2:</u>	variação em B (final – inicial)	$\Rightarrow$	$\Delta T_B = 120 - 150 = -30^\circ\text{C}$
<u>efeito geral:</u>	anulada a diferença, no final	$\Rightarrow$	$\Delta T_{AB} = 120 - 120 = 0^\circ\text{C}$

De forma semelhante, podemos imaginar um cilindro com volume inicial  $V_{\text{inicial}} = 10 \text{ cm}^3$  e pressão de 0,8 atm, com um pistão. Se a pressão externa for de 1,0 atm, seu volume diminuirá até desaparecer a diferença de pressão. Se o volume final for de  $8 \text{ cm}^3$ , teremos:

<sup>8</sup> Variações infinitesimais não são expressas com “ $\Delta$ ”, mas sim com “ $d$ ” ou “ $\partial$ ” (diferenciais exatos).

<sup>9</sup> Pode ser difícil diferenciar graficamente os dois tipos de delta desta apostila (aliás, os livros não fazem esta distinção). O importante é que o aluno esteja atento para a diferença, que fica clara em função de cada contexto.

<u>causa:</u>	diferença de pressão no início	⇒	$\Delta p_{AB} = 1,0 - 0,8 = 0,2 \text{ atm}$
<u>efeito 1:</u>	variação de volume (final – inicial)	⇒	$\Delta V_A = 8 - 10 = -2 \text{ cm}^3$
<u>efeito 2:</u>	anulada a diferença de pressão, no final	⇒	$\Delta p_{AB} = 1,0 - 1,0 = 0,0 \text{ atm}$

### 1.3 PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

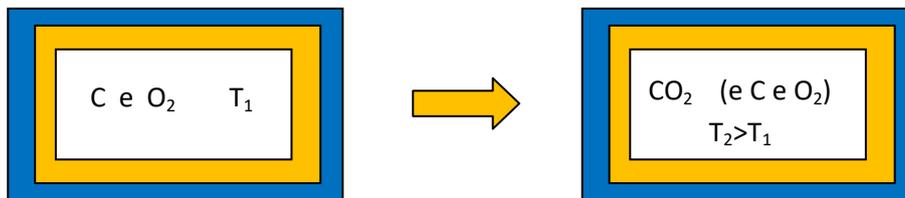
A Primeira Lei da Termodinâmica diz que

$$\Delta U = q + w$$

onde  $\Delta U$  é a variação da energia interna de um dado sistema em um dado processo, enquanto  $q$  e  $w$  são, respectivamente, o calor e o trabalho recebidos pelo sistema neste processo.

A energia interna  $U$  é a soma das energias potenciais e cinéticas internas do sistema. As energias potenciais internas estão associadas aos campos de força internos, ou seja, estão associadas principalmente às ligações químicas. As energias cinéticas internas, por sua vez, estão associadas aos movimentos de átomos, moléculas, etc.

Em uma reação química, se o sistema for isolado e não realizar trabalho (ou seja, se  $w = 0$  e  $q = 0$ ), a energia interna não muda ( $\Delta U = 0$ ). Nas reações químicas, freqüentemente a energia potencial diminui e, portanto, como  $\Delta U = 0$ , a energia cinética deve crescer. Ou seja, a temperatura deve aumentar, como ilustrado na Figura 1.8. Se, pelo contrário, a energia potencial aumentar, então a temperatura deverá diminuir.



**Figura 1.8** - Exemplo de reação com  $\Delta U = 0$  e aumento da energia cinética interna

Assim, ao definir o conceito de energia interna, a primeira lei indica a possibilidade de se transformar energia potencial em energia cinética, e vice-versa.

Além disso, a primeira lei envolve, evidentemente, a equivalência entre trabalho e calor, bem como a equivalência entre diversos tipos de trabalho (trabalho volumétrico, trabalho elétrico, trabalho magnético, trabalho de criação de superfície, trabalho químico, etc), todos eles englobados no símbolo  $w$ . Isto fica mais claro apresentando a primeira lei em seu formato diferencial:

$$dU = -p dV + T dS + \mu_e de + \gamma dA + \Sigma(\mu_{qi} dN_i)$$

Discutimos esta equação e os diferentes tipos de trabalho na Leitura Adicional 1.

#### EXEMPLO DE APLICAÇÃO 1: DETERMINAÇÃO DE PODER CALORÍFICO

Uma propriedade muito importante dos combustíveis é seu poder calorífico (PC), que indica a quantidade de calor que ele seria capaz de gerar em uma combustão completa, a  $25^\circ\text{C}$ , por unidade de massa. É fácil calcular ou medir este valor em duas diferentes condições: pressão constante, ou volume constante. Assim, definem-se valores de PC para estas duas condições. Além disso, quando há água entre os produtos, pode-se considerá-la no estado líquido ou no estado de vapor ao se calcular o PC. Deste modo, resultam diferentes valores de poder calorífico:

	Processo	Estado físico da água nos produtos de combustão
Poder Calorífico Inferior a pressão constante ( $PCI_p$ )	$p_{cte}$	vapor
Poder Calorífico Superior a pressão constante ( $PCS_p$ )	$p_{cte}$	líquido
Poder Calorífico Inferior a volume constante ( $PCI_v$ )	$V_{cte}$	vapor
Poder Calorífico Superior a volume constante ( $PCS_v$ )	$V_{cte}$	líquido

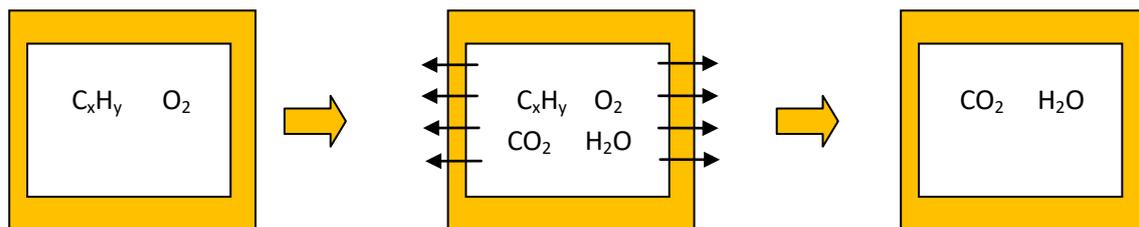
Observação: Não nos preocuparemos agora com a diferença entre os valores de poder calorífico superior e inferior. De qualquer forma, a questão é muito simples: para transformar PCS em PCI (seja com  $p$  ou  $V$  constante), basta subtrair o calor de vaporização de toda a água presente nos produtos.

Grande parte das reações de combustão se faz em atmosfera aberta, ou seja, sob pressão constante. Além disso, usualmente os produtos de combustão saem em temperatura acima de  $100^{\circ}\text{C}$ , com a água no estado de vapor. Assim, o valor de maior interesse industrial usualmente é o  $PCI_p$ . Entretanto, a determinação experimental direta do calor gerado por uma combustão a pressão constante é mais difícil do que sob volume constante, em um reator fechado, em temperatura ambiente (ou seja, com a água dos produtos no estado líquido). Assim, experimentalmente costuma-se obter o  $PCS_v$ .

Neste contexto, vamos discutir, à luz da Primeira Lei, dois diferentes objetivos práticos:

- **Obtenção experimental** de  $PCS_v$
- **Previsão** do valor de  $PCI_p$  a partir de propriedades de estado tabeladas

Inicialmente, representemos esquematicamente (Figura 1.9) a obtenção experimental do  $PCS_v$  de um combustível  $C_xH_y$  (supondo, para simplificar, reação completa). Durante a combustão, o reator fechado, de aço, libera calor para as vizinhanças que, no caso, correspondem à água do calorímetro.

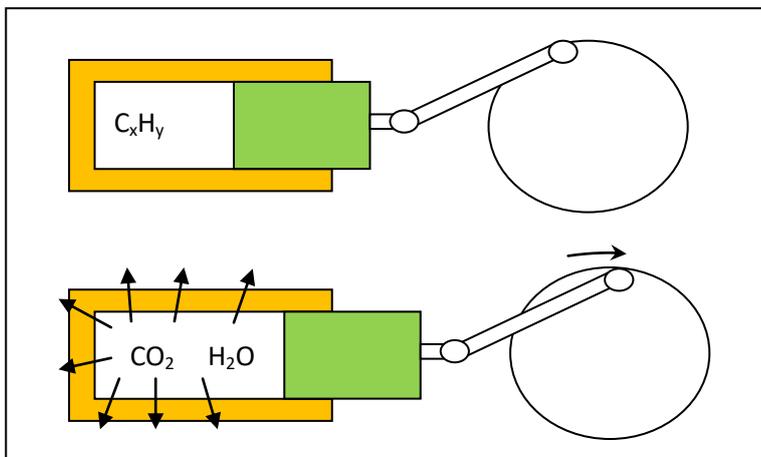


**Figura 1.9** - Esquema simplificado da obtenção experimental do  $PCS_v$  de um combustível  $C_xH_y$ . As flechas simbolizam o calor trocado entre a bomba e a água do calorímetro. No início e no final a bomba e a água estão em equilíbrio térmico.

No experimento, mede-se (pelo aquecimento da água) o calor liberado pelo reator, que já corresponde, após algumas pequenas correções devidas a fatores experimentais, ao  $PCS_v$ .

Como o processo se dá a volume constante, não ocorre trabalho volumétrico, dado por  $-p \Delta V$ . Não havendo este nem qualquer outro trabalho, tem-se, pela Primeira Lei,  $\Delta U = q$ . Ou seja, este experimento efetivamente mede a variação de energia interna da mistura reacional<sup>10</sup>.

Pensemos agora na combustão sob pressão constante. Usualmente estas combustões são feitas em atmosfera aberta, de modo que não é fácil visualizar concretamente a expansão da mistura reacional ou o trabalho resultante desta expansão (este trabalho realmente ocorre e é realizado sobre o restante do universo). Para facilitar a visualização, imaginemos que a combustão se realiza dentro de um cilindro que dispõe de um pistão, que é empurrado para fora devido à expansão da mistura reacional, e aciona um eixo (para simbolizar o trabalho), ao mesmo tempo em que libera calor (Figura 1.10).



**Figura 1.10** - Esquema simplificado da combustão de  $C_xH_y$  com pressão constante e realização de trabalho. As flechas simbolizam calor.

<sup>10</sup> Se lembrarmos que o calor a volume constante é dado por  $q = C_v \Delta T$ , chegamos à origem da relação [3],  $U^0 = U^0_{\text{form}} + \int_{298} C_v^0 dT$ .

Se o único trabalho realizado for volumétrico e se a pressão for constante, temos  $w = -p \Delta V$  (o sinal é negativo porque uma expansão do sistema corresponde a trabalho fornecido, e estamos adotando como positivo, por convenção, o trabalho recebido). Assim:

$$\Delta U = q - p \Delta V$$

Com exceção do calor, as demais grandezas desta equação são propriedades de estado. Assim, podemos estimar este calor a partir de tabelas termodinâmicas:

$$q = \Delta U + p \Delta V \quad (\text{para } p \text{ constante}) \quad [6]$$

Mas, por definição, a entalpia é dada por:

$$H = U + pV$$

Assim, para pressão constante,

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad [7]$$

De [6] e [7]:

$$q = \Delta H \quad [8].$$

Ou seja, podemos obter o calor  $q$  (e portanto o poder calorífico a pressão constante) a partir dos valores tabelados de entalpia, como os da Tabela 1.3<sup>11</sup>. Um exemplo é mostrado na Leitura Adicional 4. É interessante lembrar que o calor a pressão constante é dado por  $q = C_p \Delta T$ , e assim chegamos à origem da relação [1],  $H^o = H^o_{form} + \int_{298} C_p^o dT$ .

#### **Comentário: A importância de definir as fronteiras do sistema**

Neste exemplo do calorímetro, consideramos que o sistema era formado apenas pela mistura reativa. O restante do calorímetro, com a água, formava a vizinhança. Assim, houve troca térmica, ou seja, calor, entre o sistema e a vizinhança, através da fronteira.

Se, contudo, tivéssemos considerado o calorímetro inteiro (mistura reativa, bomba e água) como sistema, então não teria ocorrido troca térmica com as vizinhanças, uma vez que o calorímetro é adiabático. Ou seja, não poderíamos falar de calor. Neste caso, descreveríamos os fenômenos ocorridos como uma diminuição da energia potencial interna (transformação dos reagentes em produtos) e aumento da energia cinética interna (aumento da temperatura tanto da mistura reacional como da água e do restante do calorímetro). A energia interna do sistema,  $U_{sistema}$ , não se alteraria.

### **EXEMPLO DE APLICAÇÃO 2: DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA (TAC), PARA COMBUSTÃO COMPLETA**

Temperatura Adiabática de Chama (TAC) é a temperatura que seria atingida pelos produtos de combustão caso o processo ocorresse adiabaticamente, ou seja, sem troca de calor com as vizinhanças. Como usualmente o objetivo de uma combustão é exatamente trocar calor com as vizinhanças (ou seja, aquecer uma caldeira, fundir um metal, aquecer um forno, fazer uma soldagem, etc), por que então determinar este valor?

Pensemos, por exemplo, na experiência de combustão no calorímetro. A combustão se realiza dentro do reator fechado (a chamada "bomba calorimétrica"), com o combustível em forma de pó ou de líquido. O comburente é oxigênio puro sob alta pressão. Assim, as moléculas do combustível e do  $O_2$  não têm dificuldades em se encontrar, e reagem de modo muito rápido, aumentando rapidamente a temperatura. Este aumento de temperatura é muito mais rápido que a transmissão de calor para fora da bomba, de modo que, durante o curto tempo em que a reação se completa (ou quase se completa), o processo se aproxima de um processo adiabático (Figura 1.11).

<sup>11</sup> Na verdade, a Tabela 2 traz valores de entalpia-padrão,  $H^o$ , e não de  $H$ . Mas a entalpia independe da pressão para gases perfeitos (e, com razoável aproximação, para gases reais, mas não para vapor de água, por exemplo) e para fases condensadas, de modo que os valores da tabela podem ser utilizados diretamente nestes casos.

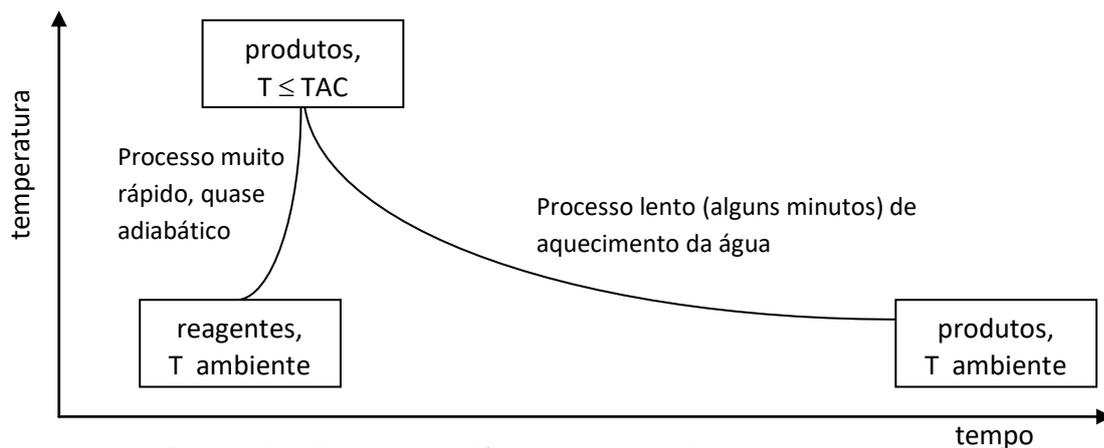


Figura 1.11 – Esquema simplificado da combustão dentro da bomba calorimétrica

Em um processo contínuo, como uma combustão em um queimador, a temperatura não chegará a valores tão elevados. Mas ainda assim a TAC é um critério importante para definir e avaliar as condições operacionais do processo. Diferentemente do que ocorre com o poder calorífico, que é uma característica apenas do combustível, a TAC depende também das condições operacionais, como o excesso de comburente, o enriquecimento do ar, a temperatura de alimentação do combustível e do comburente, o grau de completamento da combustão<sup>12</sup>, etc. Sobre estas variáveis operacionais, veja detalhes na [Leitura Adicional 3](#).

### Cálculo da TAC

Se estamos supondo um processo adiabático, então  $q = 0$ . Para pressão constante, temos, pela equação [8],  $q = \Delta H$ . Assim,

$$\Delta H = 0$$

Para a combustão de CO a 298K com 100% de excesso de ar, teríamos



Supondo reação completa (o que, insistimos, é uma aproximação), temos:

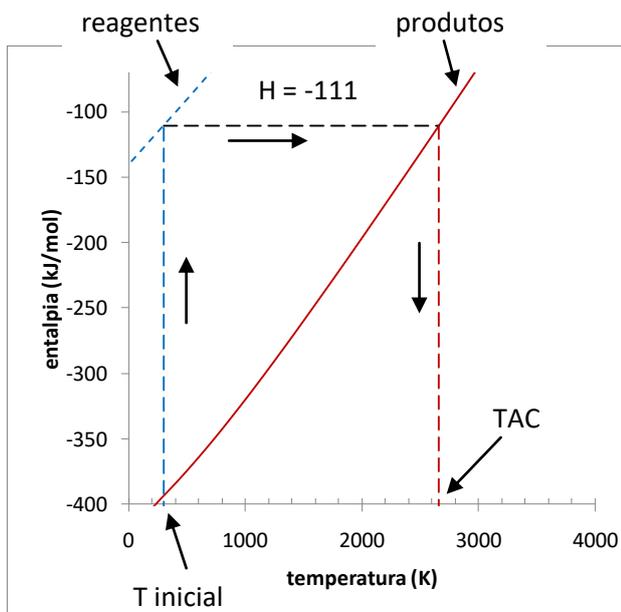
$$H_{\text{inicial}} = (1 H_{\text{CO}} + 1 H_{\text{O}_2} + 3,8 H_{\text{N}_2})_{298} = -111 + 0 + 0 = -111 \text{ kJ}$$

$$H_{\text{final}} = (1 H_{\text{CO}_2} + 0,5 H_{\text{O}_2} + 3,8 H_{\text{N}_2})_{T_{\text{final}}} \quad (\text{não sabemos qual a } T_{\text{final}})$$

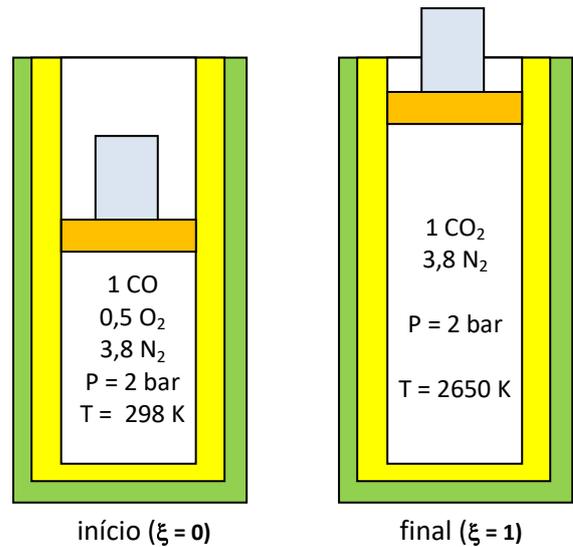
$$\text{Como } \Delta H = 0, \quad H_{\text{final}} = H_{\text{inicial}} = -111 \text{ kJ}$$

A partir dos dados da Tabela 1.3, podemos montar uma tabela ou um gráfico ([Figura 1.12](#)) com os valores de  $H$  para a mistura final ( $H_{\text{mistura final}} = 1 H_{\text{CO}_2} + 0,5 H_{\text{O}_2} + 3,8 H_{\text{N}_2}$ ) a cada temperatura, e localizar, por interpolação, a temperatura em que  $H_{\text{mistura final}} = -111 \text{ kJ}$ . Esta será a TAC.

<sup>12</sup> O grau de completamento da reação, na realidade, não é uma variável sobre a qual tenhamos controle direto. Ele depende das variáveis já citadas (termodinâmicas), mas também de variáveis que afetam a cinética, como o estado físico do combustível, a geometria do queimador, etc. O máximo completamento possível corresponde à composição de equilíbrio nos produtos de reação na temperatura em que eles estiverem. Abordaremos as composições de equilíbrio mais adiante.



**Figura 1.12** - Obtenção da TAC supondo-se reação completa, adiabática. No exemplo, a TAC estaria em torno de 2650 K. (No desenho, o aumento de volume está muito abaixo da escala correta.)



## 1.4 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A Primeira Lei não contém uma flecha do tempo. Ou seja, ela é absolutamente simétrica em relação ao tempo. Tanto faz, para ela, se o calor flui de A para B ou de B para A, mesmo que B esteja a uma temperatura maior que A<sup>13</sup>. Se, neste exemplo, não houver trabalho, ela apenas dirá que a energia interna de A diminuiu e a de B cresceu, ou vice-versa.

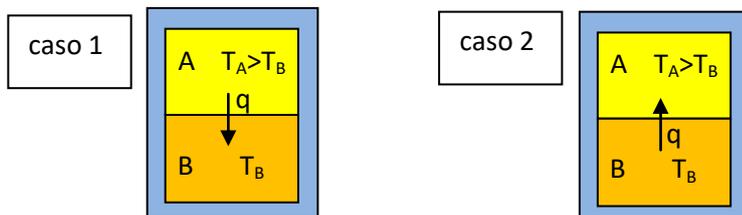
Seja, por exemplo, um sistema isolado C constituído por dois subsistemas A e B em contacto entre si, com  $T_A > T_B$  (Figura 1.13). Devemos esperar que  $\Delta U_C = 0$ , pois  $q_C = 0$  e  $w_C = 0$ .

Como  $w_A = 0$  e  $w_B = 0$ , temos que  $\Delta U_A = q_A$  e  $\Delta U_B = q_B$ .

Assim,  $\Delta U_C = \Delta U_A + \Delta U_B = q_A + q_B$ .

Vamos supor que o calor seja, por exemplo, 40 J:

{ Se o calor flui de A para B (caso 1), teremos  $\Delta U_C = -40 + (+40) = 0$ .  
 Se o calor flui de B para A (caso 2), teremos  $\Delta U_C = +40 + (-40) = 0$ .



**Figura 11** - Sistema isolado com dois subsistemas em temperaturas diferentes

Como  $w_A = 0$  e  $w_B = 0$ , temos que  $\Delta U_A = q_A$  e  $\Delta U_B = q_B$ .

Assim,  $\Delta U_C = \Delta U_A + \Delta U_B = q_A + q_B$ .

Vamos supor que o calor seja, por exemplo, 40 J:

{ Se o calor flui de A para B (caso 1), teremos  $\Delta U_C = -40 + (+40) = 0$ .  
 Se o calor flui de B para A (caso 2), teremos  $\Delta U_C = +40 + (-40) = 0$ .

<sup>13</sup> O que tem a direção do calor a ver com a flecha do tempo? Se o calor flui de A para B, a energia interna de A no momento  $t_1 > t_0$  será menor que em  $t_0$ . Assim, invertermos a flecha do tempo é o mesmo que considerarmos que o fluxo se inverte.

Ou seja, a Primeira Lei é obedecida nos dois casos. Em outras palavras, a Primeira Lei não é desobedecida no caso absurdo de o calor fluir de B para A. A Segunda Lei da Termodinâmica resolve esta questão. Ela define uma nova propriedade termodinâmica, a entropia (S), cuja variação é dada por:

$$\Delta S = q_{\text{reversível}} / T \quad [9]$$

onde  $q_{\text{reversível}}$  é o calor trocado pelo sistema em um processo reversível (ou seja, em equilíbrio).

A Segunda Lei diz: **“A entropia de um sistema isolado nunca decresce.”**

**Atenção:** Observem o destaque para a palavra “isolado”. Ninguém está afirmando que a entropia de um sistema qualquer não pode decrescer.

**Comentário: fluxo de entropia e criação de entropia**

Vimos que no caso 1 (possível) a entropia de A diminuiu de 0,039 J/K e a de B aumentou de 0,041 J/K. Assim, na fronteira entre A e B, ocorreu criação de 0,002 J/K de entropia (que se dividiu entre A e B) e um fluxo de entropia de A para B em torno de 0,040 J/K. Ou seja, os processos reais criam entropia. Por isso, a entropia do universo está crescendo.

Retomemos o caso da Figura 1.13. Para cada um dos subsistemas A e B, o fluxo de calor se dá em equilíbrio, pois estamos considerando que cada subsistema está com temperatura uniforme, e não interessa o que estiver fora do subsistema. Assim,

$$\Delta S_A = q_A / T_A \quad \text{e} \quad \Delta S_B = q_B / T_B$$

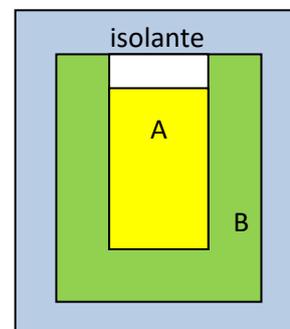
Se, por exemplo,  $T_A = 1020\text{K}$  e  $T_B = 980\text{K}$ , teríamos:

{	<u>Caso 1:</u> $\Delta S_A = (-40/1020) = -0,039 \text{ J/K}$	$\Delta S_B = (40/980) = +0,041 \text{ J/K}$
	$\Delta S_C = \Delta S_A + \Delta S_B = (-0,039) + (+0,041) = +0,002 \text{ J/K (>0)}$	
	<u>Caso 2:</u> $\Delta S_A = (40/1020) = +0,039 \text{ J/K}$	$\Delta S_B = (-40/980) = -0,041 \text{ J/K}$
	$\Delta S_C = \Delta S_A + \Delta S_B = (+0,039) + (-0,041) = -0,002 \text{ J/K (<0)}$	

Ou seja, no caso 1 a Segunda Lei é obedecida e no caso 2 ela é desobedecida. Assim, como desejávamos, a Segunda Lei afirma que o caso 2 não pode acontecer.

Podemos aplicar o mesmo raciocínio da situação anterior para avaliar se uma reação química ou uma mudança de estado podem acontecer ou não. Seja, por exemplo, uma mudança de estado no sistema representado na Figura 1.14. Tal como na Figura 1.11, C é um sistema isolado composto por dois subsistemas A e B. Agora estes subsistemas são:

- { A – Alumínio líquido a 1000K
- { B – O cadinho que contém o alumínio líquido



**Figura 1.14** - Sistema isolado contendo um cadinho com alumínio líquido a 1000K

A pergunta é: o alumínio líquido pode se solidificar a 1000 K?

Nada sabemos sobre as propriedades termodinâmicas do sistema B. Sobre o sistema A (alumínio), podemos obter da Tabela 1.3 os valores de entalpia e entropia entre, digamos, 400 e 1500K, como mostrado

na [Figura 1.15](#),<sup>14</sup> e podemos extrapolar à esquerda os valores correspondentes ao estado líquido, e extrapolar à direita aqueles correspondentes ao estado sólido. Alguns dos valores obtidos da Tabela 1.3 e os valores extrapolados são apresentados na [Tabela 1.5](#).

Como vemos, os valores de  $\Delta S_{\text{solidificação}}$  e  $\Delta H_{\text{solidificação}}$  do sistema A a 1000 K são:

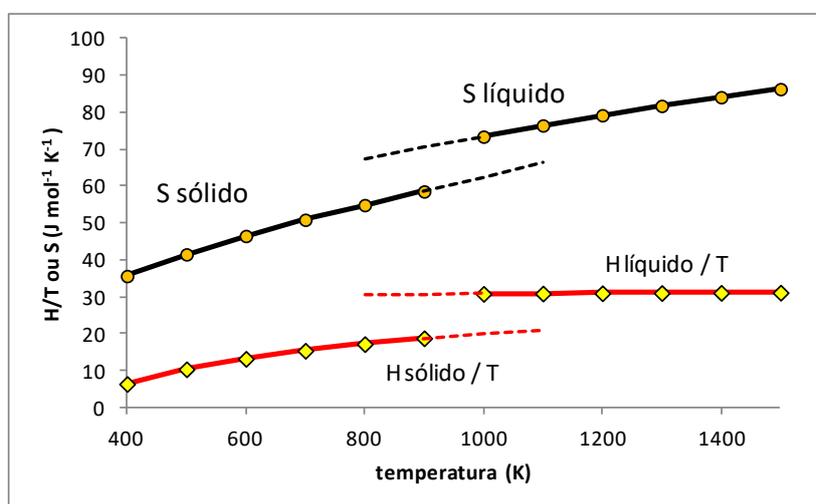
$$\begin{cases} \Delta S_A = S_{\text{Al sólido}} - S_{\text{Al líquido}} = 0,06237 - 0,07340 = -0,01103 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta H_A = H_{\text{Al sólido}} - H_{\text{Al líquido}} = 20,01 - 30,81 = -10,80 \text{ kJ mol}^{-1} \end{cases}$$

Lembrando que, para pressão constante e na ausência de trabalhos não-volumétricos,  $q = \Delta H$ , temos então o valor de  $q_A$  para esta solidificação. Mas  $q_B = -q_A$ . Como o sistema B recebe este calor em condição de equilíbrio, temos  $\Delta S_B = q_B / 1000$ . Assim:

$$\Delta S_B = q_B / 1000 = -q_A / 1000 = -\Delta H_A / 1000 = -(-10,80) / 1000 = +0,01080 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{isolado}} = \Delta S_A + \Delta S_B = (-0,01103) + (+0,01080) = -0,00023 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ou seja, com a solidificação a 1000K, a entropia do sistema isolado C diminuiria, contrariando a Segunda Lei. Assim, esta solidificação não pode ocorrer.



**Figura 1.15** - H/T e S de alumínio versus T - dados da Tabela 1.3 e dados extrapolados (linhas tracejadas)

**Tabela 1.5** - Cálculo de  $\Delta H_{\text{solidificação}}$  e  $\Delta S_{\text{solidificação}}$  de alumínio. Dados da Tabela 1.2 ou dados extrapolados (entre parêntesis)

T (K)	H sólido kJ mol <sup>-1</sup>	H líquido kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{solidificação}}$ kJ mol <sup>-1</sup>	S sólido kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	S líquido kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{solidificação}}$ kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
800	17,19	(30,43)	-13,25	0,05485	(0,06736)	-0,01251
900	18,77	(30,64)	-11,87	0,05855	(0,07035)	-0,01180
1000	(20,01)	30,81	-10,80	(0,06237)	0,07340	-0,01103
1100	(21,00)	30,89	-9,90	(0,06617)	0,07643	-0,01026

A [Tabela 1.6](#) apresenta os mesmos cálculos também a 900 K e a 933,45 K. Com estes cálculos, concluímos que a 900 K a variação de entropia do sistema isolado,  $\Delta S_C$ , é positiva e, portanto, apenas a solidificação pode ocorrer. A 933,45 K, observa-se que  $\Delta S_C = 0$ , e, portanto, tanto a solidificação como a fusão podem ocorrer. Este é o ponto de fusão do alumínio. A 1000 K, apenas a fusão pode ocorrer.

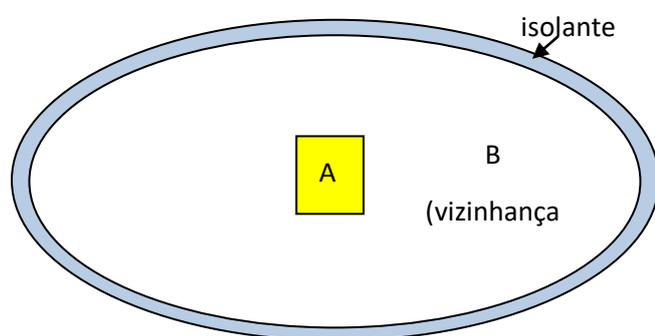
<sup>14</sup> Na Figura13, para unificação da escala, representamos a entalpia dividida pela temperatura, obtendo assim a mesma unidade da entropia, J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.6** - Cálculo de  $\Delta S_{\text{solidificação}}$  do alumínio (A) e das vizinhanças (B) em três temperaturas <sup>15</sup>

T (K)	$\Delta H_A$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_B = -\Delta H_A / T$ kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_A$ kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{isolado}} = \Delta S_A + \Delta S_B$ kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
900	-11,87	0,01319	-0,01180	+0,00139
933,45	-10,71	0,01147	-0,01147	0,00000
1000	-10,80	0,01080	-0,01103	-0,00023

### Energia de Gibbs

A Figura 1.14 não parece ter muito a ver com a realidade, pois é muito raro trabalharmos com sistemas isolados. Porém, todos os cálculos feitos não dependeram de termos qualquer conhecimento sobre o sistema B. Assim, podemos considerar que o sistema B corresponde a todo o restante do universo (o universo seria o sistema C, isolado), e não apenas ao cadinho. A Figura 1.14 poderia ser representada de outro modo, como na [Figura 1.16](#).



**Figura 1.16** - Representação do universo, subdividido em Sistema A e Sistema B (vizinhanças), e isolado do não-universo.

Como vimos, ao aplicarmos a Segunda Lei para avaliar a possibilidade da solidificação do alumínio, utilizamos propriedades termodinâmicas apenas do sistema de interesse, ou seja, do alumínio. Os dados das vizinhanças – neste caso, o resto do universo – não foram necessários.

O que fizemos foi avaliar o sinal de  $\Delta S_{\text{isolado}} = \Delta S_A - \Delta H_A / T$  (para pressão constante e na ausência de trabalhos não-volumétricos).

Isto pode ser simplificado se utilizarmos a energia de Gibbs, G. Por definição, ela é dada por:

$$G = H - TS$$

Assim, para T constante,  $\Delta G_A = \Delta H_A - T\Delta S_A$  [10]

Pela Segunda Lei,  $\Delta S_{\text{isolado}} \geq 0$  [11]

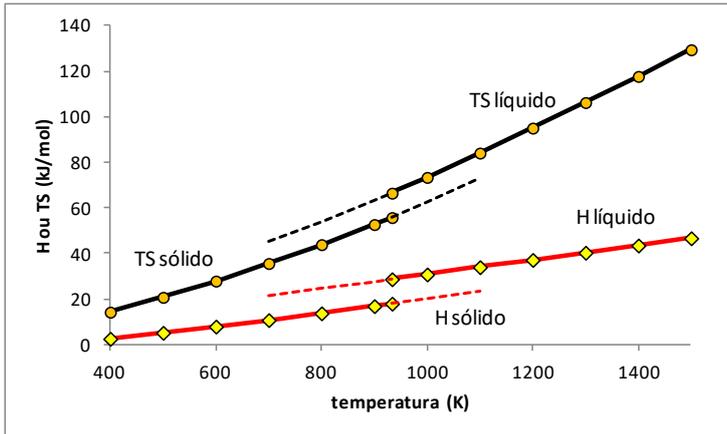
Mas  $\Delta S_{\text{isolado}} = \Delta S_A - \Delta H_A / T$  [12]

Dividindo [12] por T e aplicando [10] e [11], obtemos

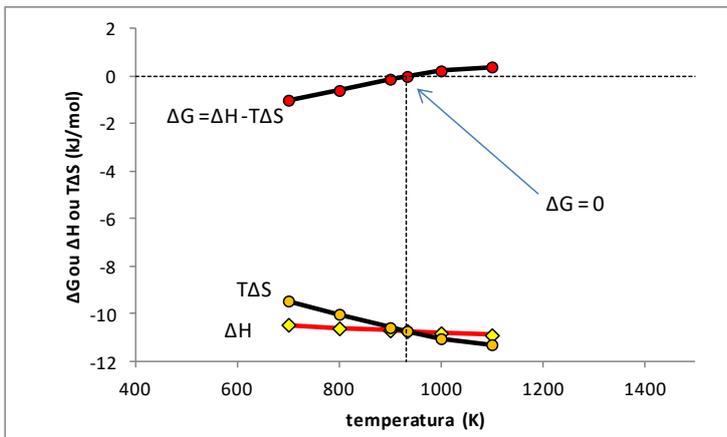
$$\Delta G_A \leq 0$$

Ou seja, para que uma transformação seja possível, a energia de Gibbs do sistema de interesse não pode aumentar (para p e T constantes e na ausência de trabalhos não-volumétricos). As [Figuras 1.17 e 1.18](#) exemplificam estes cálculos para a solidificação do alumínio, com base nos dados da Tabela 1.3 e, para a temperatura de fusão, da Tabela 1.6.

<sup>15</sup> Para 933,45 K (que é o ponto de fusão do alumínio), utilizamos as fontes originais da JANAF. Na Tabela 1, devido ao seu formato, não havíamos incluído as entalpias e entropias nas temperaturas das transições.



**Figura 1.17** - H ou TS do alumínio versus T (linha cheia: Tabela 1; linha tracejada: dados extrapolados)



**Figura 1.18** - Solidificação de alumínio. Quando  $\Delta G \leq 0$  (a 933,45 K ou abaixo), a solidificação é possível.

**EXEMPLO DE APLICAÇÃO 3: DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA (TAC), PARA COMBUSTÃO AVANÇANDO ATÉ O EQUILÍBRIO**

No Exemplo 2, já discutimos o que é a Temperatura Adiabática de Chama (TAC) e a sua importância. Fizemos também sua determinação para a hipótese de reação completa. Esta determinação pode ser razoavelmente incorreta se o equilíbrio for sensivelmente deslocado para a esquerda. Iremos agora fazer a determinação da TAC levando em conta o equilíbrio.

Para isso, podemos obter a temperatura atingida adiabaticamente para pequenos passos do grau de avanço. Para cada grau de avanço, calculamos o  $K_p$  e verificamos se o equilíbrio já foi atingido. Ou seja, para cada grau de avanço, comparamos a constante  $K_p$  com o quociente  $Q$ . Para obtermos a temperatura ao final de cada passo, usamos

$$\Delta T = \Delta H_{\text{passo}} / C_p \text{ mistura gasosa} \quad (\text{assim, } T_{\text{final passo } x} = T_{\text{final passo } x-1} + \Delta T).$$

O valor de  $\Delta H_{\text{passo}}$  será considerado igual ao de  $\Delta H^{\circ}_{\text{passo}}$ :

$$\Delta H_{\text{passo}} = \Delta H^{\circ}_{\text{passo}} = \Delta H^{\circ}_{\text{total}} \cdot \text{passo} \quad (\text{para cada temperatura})$$

Estes valores podem ser obtidos da Tabela 1.3, fazendo interpolações para cada temperatura desejada. Na prática, faremos isto gerando funções  $H^{\circ}(T)$ , com os dados da Tabela 1.3.

Estas funções podem ser usadas também para se obter o  $C_p$  da mistura gasosa em cada temperatura. Para uma mistura com, por exemplo, 0,9 mols de  $\text{CO}$ , 0,45 mols de  $\text{O}_2$ , 1,88 mols de  $\text{N}_2$  e 0,10 mols de  $\text{CO}_2$ , o  $C_p$  total seria dado por

$$C_p \text{ mistura gasosa} = 0,90 \cdot C_p^{\text{CO}} + 0,45 \cdot C_p^{\text{O}_2} + 1,88 \cdot C_p^{\text{N}_2} + 0,10 \cdot C_p^{\text{CO}_2}$$

Cada um destes valores de  $C_p$  pode ser obtido pela derivada de  $H(T)$  na temperatura desejada. Faremos isto numericamente. Para CO, por exemplo, podemos ajustar a função  $H^\circ=f(T)$  da Tabela 1.3 por

$$H^\circ = -4.8764 \cdot 10^{-10} T^3 + 3.8202 \cdot 10^{-6} T^2 + 2.6902 \cdot 10^{-2} T - 1.1897 \cdot 10^2 \quad (\text{kJ/mol, } T \text{ em Kelvin})^{16}$$

A 999 K e a 1001 K, por exemplo, teríamos:

$$H^\circ_{CO\ 999\ K} = -88,7685 \text{ kJ/mol} \quad \text{e} \quad H^\circ_{CO\ 1001\ K} = -88,7024 \text{ kJ/mol}$$

Assim, a 1000 K:

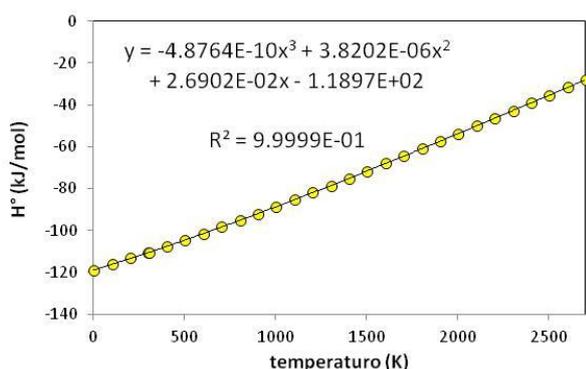
$$C_{p\ CO\ 1000\ K} = (-88,7024) - (-88,7685) / 2 = 0,0331 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A Figura 1.19 mostra o ajuste  $H^\circ = f(T)$  para o CO. A Figura 1.20 mostra a obtenção de  $C_p$  numericamente a 1000K.

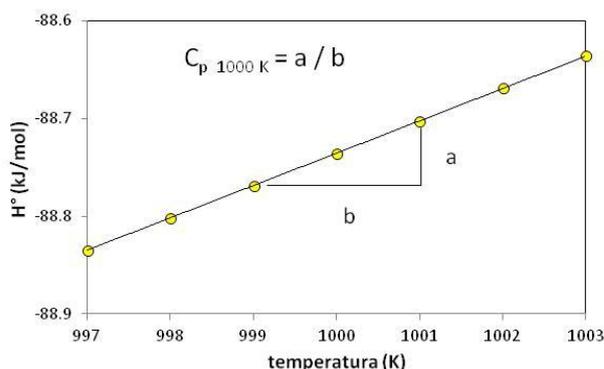
A Tabela 1.7 mostra as expressões obtidas para os quatro gases.

**Tabela 1.7** – Ajuste de curva exponencial de ordem 3 para  $H^\circ$  vs T de CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> da Tabela 1.3

CO	$y = -4.8764E-10x^3 + 3.8202E-06x^2 + 2.6902E-02x - 1.1897E+02$
O <sub>2</sub>	$y = -5.6861E-10x^3 + 4.2940E-06x^2 + 2.7617E-02x - 8.6430E+00$
CO <sub>2</sub>	$y = -2.5057E-09x^3 + 1.5183E-05x^2 + 3.0507E-02x - 4.0352E+02$
N <sub>2</sub>	$y = -4.0644E-10x^3 + 3.4922E-06x^2 + 2.6913E-02x - 8.4495E+00$



**Figura 1.19** – Ajuste de curva exponencial de ordem 3 para  $H^\circ$  vs T de CO da Tabela 1.3.



**Figura 1.20** – Obtenção numérica de  $C_p$

Finalmente, devemos calcular a constante de equilíbrio  $K_p$  a cada temperatura (ou seja, ao final de cada passo do grau de avanço), e o quociente  $Q$  a cada grau de avanço. A constante é dada por

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

onde  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ . Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a cada T podem ser obtidos por interpolação na Tabela 1.3.

O quociente é dado por

$$Q = p_{CO_2} / (p_{CO} \cdot p_{O_2}^{0,5})$$

Quando  $K_p = Q$ , temos o equilíbrio.

Apresentamos estes cálculos na Tabela 1.8. Como vemos, o grau de avanço de equilíbrio está entre 0,8 e 0,9. Na Figura 1.21 apresentamos mais detalhes desta faixa de graus de avanço, observando-se que o equilíbrio ocorre com grau de avanço igual a 0,868 e a temperatura adiabática de chama é 2626 K. Este equilíbrio corresponde a  $K_p = Q = 3,46$ .

<sup>16</sup> Teríamos resultados talvez mais corretos usando funções  $H(T)$  ou  $C_p(T)$  existentes na literatura, que utilizam funções diferentes das que aqui determinamos. Preferimos, contudo, nos ater à Tabela 3, para ficar clara a relação entre  $C_p$  e  $H$ .

Tabela 1.8 - Cálculo de  $K_p$  e  $Q_p$  em função do grau de avanço para  $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  e  $p = 2 \text{ bar}$  (combustão com ar)

		grau de avanço											
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	
n (mols)	CO	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.00	Independente da pressão
	O <sub>2</sub>	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.00	
	N <sub>2</sub>	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	
	CO <sub>2</sub>	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	
	total	3.38	3.33	3.28	3.23	3.18	3.13	3.08	3.03	2.98	2.93	2.88	
T <sub>inicial</sub> (K)	298	585	857	1115	1361	1598	1826	2049	2266	2482	2696		
C <sub>p</sub> (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	98	104	110	115	119	123	125	127	128	128			
ΔH <sub>passo</sub> (kJ)	28.2	28.3	28.3	28.3	28.1	28.0	27.9	27.7	27.6	27.5			
ΔT (K)	287	272	258	246	236	228	222	218	215	215			
T <sub>final</sub> (K)	585	857	1115	1361	1598	1826	2049	2266	2482	2696			
ln K <sub>p</sub> = f(T)	103.8	47.7	29.2	20.0	14.5	10.9	8.23	6.24	4.67	3.40			
pressão	CO	0.59	0.54	0.49	0.43	0.38	0.32	0.26	0.20	0.13	0.07	0.00	P = 2 bar (v. Tab. 4)
	O <sub>2</sub>	0.30	0.27	0.24	0.22	0.19	0.16	0.13	0.10	0.07	0.03	0.00	
	N <sub>2</sub>	1.11	1.13	1.15	1.16	1.18	1.20	1.22	1.24	1.26	1.28	1.31	
	CO <sub>2</sub>	0.00	0.06	0.12	0.19	0.25	0.32	0.39	0.46	0.54	0.61	0.69	
	total	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Q <sub>p</sub>	0	0.21	0.51	0.92	1.53	2.50	4.16	7.42	15.4	48.7	∞		
ln Q <sub>p</sub> = f(p)	-∞	-1.54	-0.68	-0.08	0.43	0.92	1.43	2.00	2.74	3.89	∞		

$\ln Q < \ln K_p \quad (\Delta G < 0)$

$\ln Q > \ln K_p$

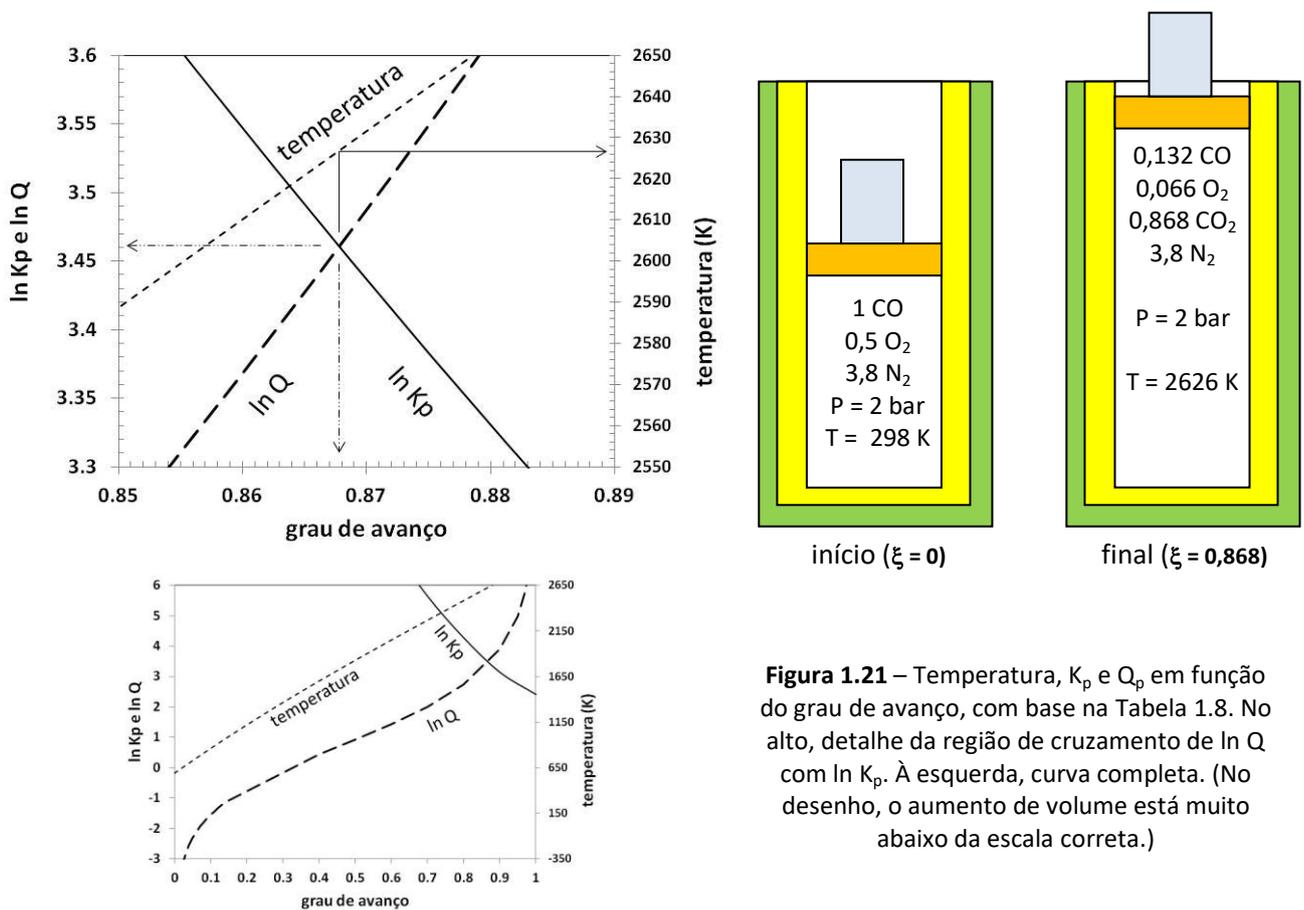


Figura 1.21 – Temperatura,  $K_p$  e  $Q_p$  em função do grau de avanço, com base na Tabela 1.8. No alto, detalhe da região de cruzamento de  $\ln Q$  com  $\ln K_p$ . À esquerda, curva completa. (No desenho, o aumento de volume está muito abaixo da escala correta.)

## 1.5 O SIGNIFICADO DA ENTROPIA

A definição original da entropia utilizada para a Segunda Lei, dada pela equação [9], refere-se na verdade a variações de entropia:

$$\Delta S = q_{\text{reversível}} / T \quad [9].$$

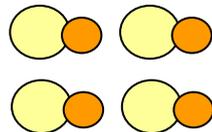
A definição de um valor de referência absoluto<sup>17</sup> é dado pela Terceira Lei da Termodinâmica, que diz que a entropia de um cristal perfeito se aproxima de zero quando a temperatura se aproxima de zero.

Esta lei pode ser considerada derivada da definição estatística da entropia, formulada por Boltzmann em 1877 e explicitada numericamente por Planck em 1900-1901:

$$S = k \ln \Omega \quad [14]$$

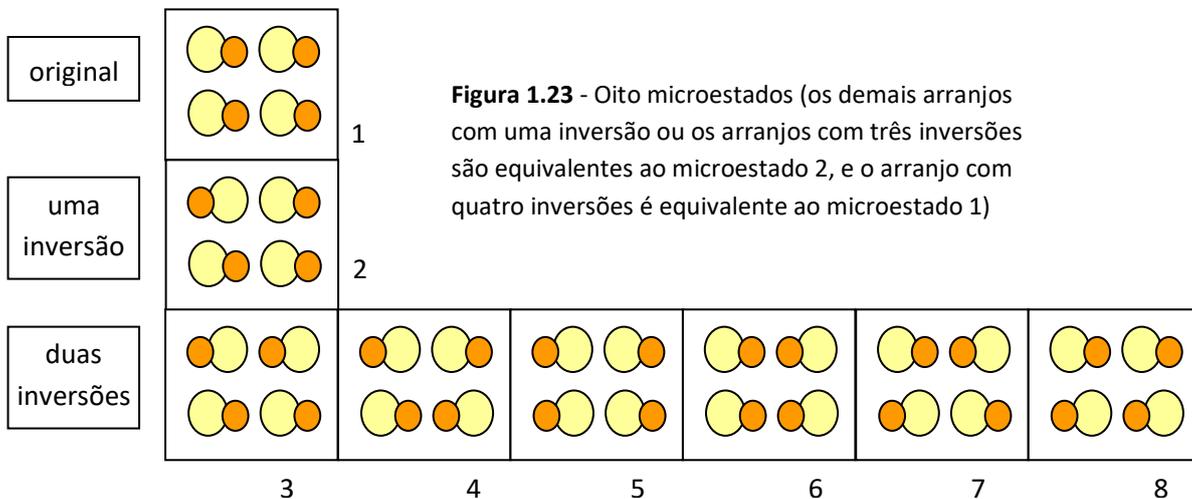
onde  $\Omega$  é o número de microestados de um dado macroestado e  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ). “Microestados” são configurações *de mesma energia* (ou seja, de um mesmo macroestado) que um dado sistema pode assumir.

Se, por exemplo, a mínima energia de um cristal de monóxido de carbono (no zero absoluto) exigir que todas as moléculas estejam alinhadas em uma mesma direção, então só há *uma* configuração possível para um conjunto de  $n$  moléculas. Para  $n = 4$ , teríamos a configuração mostrada na Figura 1.22.



**Figura 1.22** – Cristal com 4 moléculas orientadas na mesma direção e sentido.

Se, por outro lado, for energeticamente indiferente se uma dada molécula está ou não em posição invertida, então as oito configurações mostradas na Figura 1.23 seriam igualmente possíveis.



**Figura 1.23** - Oito microestados (os demais arranjos com uma inversão ou os arranjos com três inversões são equivalentes ao microestado 2, e o arranjo com quatro inversões é equivalente ao microestado 1)

Assim, a entropia da configuração com apenas um microestado possível seria zero e a entropia com oito possíveis microestados seria  $S = k \ln(8) = 2,9 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

É usual considerar que a entropia seria uma medida da desordem. A situação da Figura 1.22 teria uma ordem maior, e portanto uma entropia menor, que a situação da Figura 1.23. Mas o exemplo dado é puramente geométrico. É importante ter em mente que o conceito de configurações equiprováveis não se restringe a configurações geométricas, mas envolve também as diferentes possibilidades de configurações energéticas. Por este e outros motivos, motivo, a imagem de ordem versus desordem, embora útil e muito usual, pode revelar-se imprecisa ou incompleta.

<sup>17</sup> É importante comparar a entropia, que tem um estado de referência absoluto, conceitual, com a entalpia, que não tem um estado de referência absoluto, mas sim arbitrário, a 298,15 K.

É interessante lembrar que um sistema altamente ordenado, como um cristal, pode ser descrito com muito pouca informação (a posição de uma base, os critérios de repetição nas três direções, e as fronteiras), enquanto um sistema pouco ordenado exigiria muita informação para sua descrição. Assim, é razoável pensarmos que existe uma forte relação entre a entropia termodinâmica e a chamada “entropia informacional”. Há os que defendem que toda entropia é informacional. Por outro lado, há os que defendem que há apenas uma semelhança de formalismos matemáticos entre as duas entropias.

### Como varia a entropia

Por um lado, a definição [9] nos permite medir variações de entropia, a partir de experiências calorimétricas. Por outro lado, a interpretação molecular da entropia permite que se defina um zero para a entropia de determinado cristal: a entropia é definida como zero para todos os cristais perfeitos (ou seja, perfeitamente ordenados) no zero absoluto de temperatura. Destes dois fatos, decorre que a entropia tem um valor preciso, que pode ser determinado, para qualquer substância, em qualquer estado físico, em qualquer temperatura e pressão, como exemplificado na Tabela 1.3. A unidade no Sistema Internacional é  $J K^{-1}$  (grandeza extensiva) ou  $J K^{-1} mol^{-1}$  (grandeza específica).

Com base na equação [2], é evidente que, para uma dada substância em um dado estado físico, a entropia sempre cresce com a temperatura, uma vez que  $C_p^o/T$  é sempre um valor positivo, embora decresça com a temperatura (Figura 1.6).

Coerentemente com o conceito estatístico de entropia (equação [14]), observa-se também que:

- gases têm entropias maiores que líquidos e sólidos, pois possuem muitas configurações diferentes com a mesma energia
- líquidos têm entropias maiores que sólidos, pelo mesmo motivo
- moléculas mais complexas têm entropia maior que as mais simples (por exemplo, um arranjo tetraédrico permite quatro direções diferentes, em lugar das duas posições do exemplo do monóxido de carbono)
- átomos mais pesados apresentam entropia mais alta, pois têm maior número de níveis de energia disponíveis
- estruturas cristalinas mais rígidas, baseadas em ligações covalentes (que são direcionais), como o diamante, têm entropia menor que as estruturas cristalinas dos metais, que são pouco direcionais.

## 1.6 EXEMPLOS DE OUTRAS APLICAÇÕES DA ENERGIA DE GIBBS

Os exemplos apresentados de aplicação da Segunda lei da Termodinâmica referiram-se ou a transmissão de calor, ou à fusão de um metal, ou a uma reação de combustão envolvendo apenas gases. Em particular, para as reações envolvendo gases, trabalhamos com a equação [5]:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q, \quad [5]$$

onde, para a reação  $CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$ , tem-se

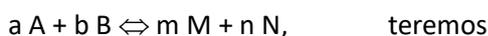
$$Q = (p_{CO_2}^1) / (p_{CO}^1 p_{O_2}^{0,5})$$

Ou seja, exprimimos o quociente Q em termos de pressões parciais. Isto na realidade se aplica apenas para sistemas envolvendo gases ideais, ou seja, sistemas nos quais não há interação entre as moléculas de gás. No caso, estávamos nos referindo a um sistema contendo três gases em temperatura elevada, de modo que a aproximação era válida. Para sistemas onde ocorre interação mais significativa, contudo, devemos utilizar as chamadas “fugacidades” em lugar das pressões parciais.

$$Q = (f_{CO_2}^1) / (f_{CO}^1 f_{O_2}^{0,5})$$

Da mesma maneira, se formos descrever sistemas que contenham fases líquidas ou sólidas, devemos utilizar as chamadas “atividades”, que são valores que se relacionam com as *concentrações* dos componentes em soluções líquidas ou sólidas.

Assim, para a reação:



$$Q = \frac{(a_M)^m \cdot (a_N)^n}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

onde  $(a_i)^i$  é a atividade do componente “i”, com um coeficiente estequiométrico “i”.

Se tivermos sólidos ou líquidos puros que não se misturam, suas atividades podem ser consideradas iguais a 1. Este é aproximadamente o caso, por exemplo, da reação de obtenção de cromo por meio da redução por alumínio:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ .

Como as diversas fases condensadas envolvidas não se dissolvem umas nas outras, suas atividades podem ser consideradas unitárias e, portanto,  $\Delta G = \Delta G^\circ$ . Assim, podemos obter  $\Delta G$  em função de T a partir dos dados da Tabela 1.3. Observamos inicialmente que esta reação é muito exotérmica em qualquer temperatura (pela Tabela 1.3, verificamos que  $\Delta H^\circ$  tem valores em torno de -500 até -550 kJ/mol ao longo das temperaturas de 0 a 2500K). Assim, embora seu  $\Delta S^\circ$  seja negativo na maior parte desta faixa de temperaturas, o termo  $T\Delta S^\circ$  não chega a contrabalançá-lo, e  $\Delta G^\circ$ , embora crescente com T, permanece muito negativo em toda a faixa. Este comportamento é mostrado na Figura 1.24. Na figura, pode-se notar que a mudança de estado do alumínio de sólido para líquido pouco afeta o comportamento da curva. Por outro lado, a fusão do cromo, a 2130 K, altera substancialmente o comportamento, pois o  $\Delta S^\circ$  da reação total torna-se positivo com cromo líquido e, portanto, a curva de  $\Delta G^\circ$  se torna decrescente com T.

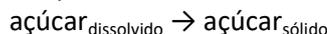
### Soluções sólidas ou líquidas

No caso de termos soluções líquidas ou sólidas, teremos que levar em conta as atividades. Por exemplo, o carbono existente nos aços e ferros fundidos está em parte dissolvido nos cristais de ferro (CFC ou CCC). Quando seu teor ultrapassa o limite de solubilidade, o carbono se precipita, formando grafita (nos ferros fundidos) ou carbonetos (nos aços). O equacionamento da reação de precipitação de carbono como grafita no ferro fundido, por exemplo, pode ser a seguinte:



No equilíbrio:  $(1/ a_{\text{C dissolvido}}) = \exp (- \Delta G^\circ / RT)$

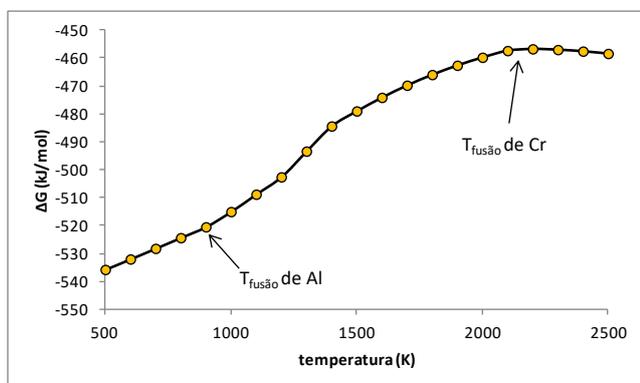
No caso de soluções líquidas, o mesmo se aplica. Se tivermos uma solução de açúcar em presença de açúcar sólido, teríamos:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (a_{\text{açúcar}_{\text{sólido}}} / a_{\text{açúcar}_{\text{dissolvido}}}) =$$

$$\Delta G^\circ + RT \ln (1/ a_{\text{açúcar}_{\text{dissolvido}}})$$

No equilíbrio:  $(1/ a_{\text{açúcar}_{\text{dissolvido}}}) = \exp (- \Delta G^\circ / RT)$



**Figura 1.24** -  $\Delta G$  da reação  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$  em função da temperatura (para esta reação entre fases condensadas não-interdissolvidas,  $\Delta G$  é considerado igual a  $\Delta G^\circ$ )

### Soluções contendo íons

No caso da presença de íons, o mesmo se aplica. Para a reação  $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$ , teríamos

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{\text{Zn}} / (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{e^-}^2)] = \Delta G^\circ + RT \ln [1/ (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{e^-}^2)]$$

Considerando a atividade do elétron como unitária, temos:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (1/a_{\text{Zn}^{2+}})$ .

Desta vez, contudo, o critério de equilíbrio não é  $\Delta G = 0$ , pois o transporte de carga elétrica corresponde a um trabalho não-volumétrico. Assim, no equilíbrio,

$$\Delta G = \text{trabalho elétrico} = \text{potencial elétrico} \cdot \text{carga} \cdot F$$

Onde F é a constante de Faraday. Assim,

$$E z F = \Delta G^\circ + RT \ln (1/ a_{\text{Zn}^{2+}}) \quad \text{ou} \quad E = E^\circ + (RT/zf) \ln (1/ a_{\text{Zn}^{2+}}), \quad \text{onde} \quad E^\circ = \Delta G^\circ / zF$$

### Leitura Adicional 1 - Os diversos tipos de trabalho e a Primeira Lei

Quando o sistema é comprimido pelas vizinhanças contra uma pressão constante (ou seja, quando  $\Delta V < 0$ ), sua energia interna aumenta, e vice-versa. Para um mesmo  $\Delta V$ , o aumento de U é tanto maior quanto maior a pressão. Se nenhum outro trabalho ou fluxo de calor estiver ocorrendo, para p constante, tem-se:

$$\text{apenas trabalho volumétrico} \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -p \Delta V$$

(observação: este trabalho é resultado de diferença de pressão entre o sistema e as vizinhanças, que é a *driving force* para este processo)

Da mesma forma, se o sistema estiver mais frio que as vizinhanças, sua energia interna aumentará devido à troca térmica, e vice-versa. Para uma mesma variação de entropia  $\Delta S$ , o efeito sobre U é tanto maior quanto maior a temperatura:

$$\text{apenas calor} \quad \Rightarrow \quad \Delta U = T \Delta S$$

(observação: o calor é resultado de diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças)

Podemos ter ainda trabalho elétrico, magnético, de superfície, etc. A Tabela I resume os efeitos sobre U de diferentes processos:

**Tabela A – Efeito sobre U de diferentes processos**

processo	causa (potencial)*	efeito em U	desde que	
variação de volume	diferença de pressão	$\Delta U = -p_{\text{ext}} \Delta V$	só trabalho volumétrico	p externa constante
variação de entropia	diferença de temperatura	$\Delta U = T_{\text{ext}} \Delta S$	só calor	T externa constante
variação de carga elétrica	diferença de potencial elétrico	$\Delta U = \mu_{e \text{ ext}} \Delta e$	só trabalho elétrico	$\mu_e$ externa constante
variação da área	diferença de tensão superficial	$\Delta U = \gamma_{\text{ext}} \Delta A$	só trabalho de superfície	$\gamma$ externa constante
variação das quantidades das espécies presentes	diferença dos potenciais químicos das espécies presentes	$\Delta U = \mu_{qi} \Delta N_i$	só trabalho químico	$\mu_{qi}$ constante

\* diferença de propriedade intensiva entre dois pontos, ou entre sistema e vizinhança

As relações da Tabela A pressupõem potenciais (*driving forces*) constantes. Em um processo real, contudo, estes potenciais podem variar, e diferentes tipos de variações podem ocorrer simultaneamente. Como estas variações são interdependentes e afetam os valores dos potenciais intensivos (p, T,  $\mu_e$ ,  $\gamma$  e  $\mu_{qi}$ ), não podemos simplesmente somá-las na forma de deltas. Entretanto, podemos somá-las como variações infinitesimais (ou seja, com  $\Delta = d$ )

$$dU = -p dV + T dS + \mu_e de + \gamma dA + \sum(\mu_{qi} dN_i)$$

e depois integrar dU utilizando funções para p, T, etc.

Esta é a chamada Equação Fundamental da Termodinâmica. Frequentemente, ela é expressa de maneira compacta, com o nome de Primeira Lei da Termodinâmica:

$$dU = \delta w + \delta q$$

onde

$$\delta w = -p dV + \mu_e de + \gamma dA + \sum(\mu_{qi} dN_i)$$

é o trabalho realizado sobre o sistema em um dado processo

e

$$\delta q = T dS$$

é o calor transferido para o sistema (para q reversível).

### Leitura Adicional 2 - Os diversos tipos de trabalho e a Energia Livre de Gibbs

Como mencionamos, a energia livre de Gibbs pode ser usada como critério de espontaneidade em processos com pressão e temperatura constantes nos quais o único trabalho envolvido seja do tipo  $p\Delta V$ , ou seja, *trabalho volumétrico*. Se tivermos outros trabalhos envolvidos, o valor de  $\Delta G$  no equilíbrio não será zero, mas sim o valor destes trabalhos não-volumétricos.

No caso de um equilíbrio eletroquímico, por exemplo, ao invés de se ter um equilíbrio puramente químico (que seria dado por  $\Delta G = 0$ ) e um equilíbrio puramente elétrico (que seria dado por um campo elétrico nulo na interface metal/solução), tem-se que a soma destes dois valores deve ser zero. Ou seja, existe um campo elétrico — um desequilíbrio elétrico — que contrabalança um desequilíbrio químico, resultando um equilíbrio eletroquímico. Veremos isso com mais detalhe em Eletroquímica.

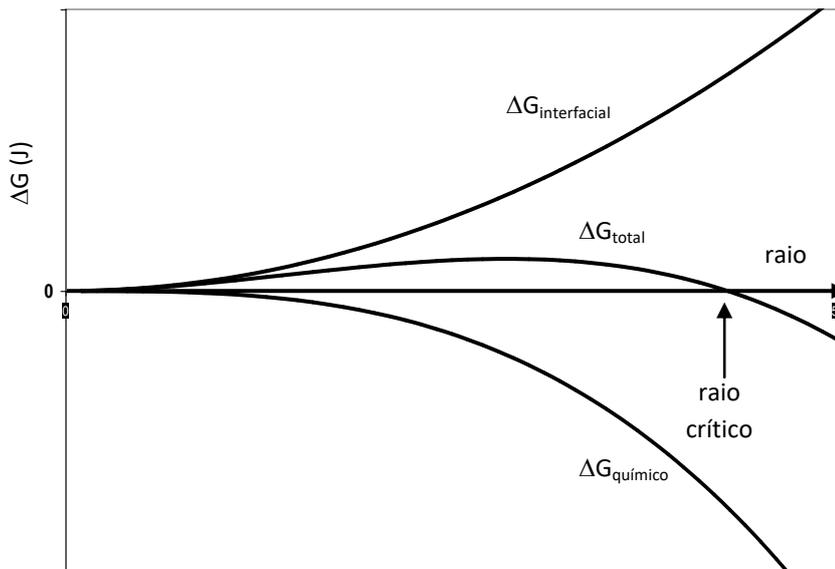
Um outro exemplo ocorre no caso da solidificação, em que é necessário um trabalho de formação de interface que faz com que o  $\Delta G$  não seja mais o critério de espontaneidade. Digamos que temos um metal no estado líquido e abaixamos sua temperatura para dez graus abaixo de seu ponto de fusão. A solidificação teria um  $\Delta G$  negativo. Chamemos este  $\Delta G$  de  $\Delta G_{\text{químico}}$ . Por exemplo,  $\Delta G_{\text{químico}} = -a \text{ J/cm}^3$  (podemos exprimir a energia livre específica tanto em termos de mols, como é mais usual, como em termos de massa ou de volume). Para se criar a interface líquido/sólido, contudo, seria necessário gastar uma energia livre interfacial de  $\Delta G_{\text{interfacial}} = b \text{ J/cm}^2$ .

Assim, a energia livre total, em Joule, para a criação de um núcleo sólido esférico de raio “ $r$ ” (cm), seria:

$$\Delta G_{\text{total}} = V \cdot \Delta G_{\text{químico}} + A \cdot \Delta G_{\text{interfacial}} = (-4 \pi a / 3) r^3 + (4 \pi b) r^2$$

onde “ $V$ ” é o volume e “ $A$ ” é a área do núcleo sólido (em  $\text{cm}^3$  e  $\text{cm}^2$ , respectivamente).

Para raios pequenos, o termo interfacial prepondera e o  $\Delta G_{\text{total}}$  é positivo (Figura A). Assim, embora se esteja abaixo do ponto de fusão, estes núcleos são instáveis. Para raios grandes, o termo químico prepondera e o  $\Delta G_{\text{total}}$  é negativo. Assim, a solidificação pode ocorrer e estes núcleos sólidos são estáveis, permanecendo sólidos e se desenvolvendo. O raio a partir do qual isto ocorre é denominado *raio crítico*, e seu valor depende da temperatura. Quanto mais baixa a temperatura, menor é este raio crítico e, portanto, mais rápida é a solidificação.



**Figura A** – Variação de energia livre de solidificação com o raio de nucleação, em um processo de solidificação

### Leitura Adicional 3 - Variáveis operacionais da combustão e seu efeito sobre a TAC

Como mencionado na Seção 1.4 (Exemplo 2), a Temperatura Adiabática de Chama é afetada pelas variáveis operacionais. Detalhemos esta questão.

Toda combustão industrial é realizada com excesso de comburente,<sup>1</sup> para favorecer a cinética e para que o equilíbrio da reação se desloque para a direita. Isto tem dois efeitos contraditórios sobre a TAC. Por um lado, se a reação for mais completa, haverá maior aquecimento dos produtos de combustão, o que favorece o aumento da TAC. Por outro lado, o excesso de comburente implica em aumento da quantidade de fumos (que incluem os produtos de reação e os componentes que não reagiram, como o oxigênio em excesso, o nitrogênio do ar, etc). Como o poder calorífico do combustível é fixo, este aumento de quantidade de fumos leva a uma diminuição da TAC.

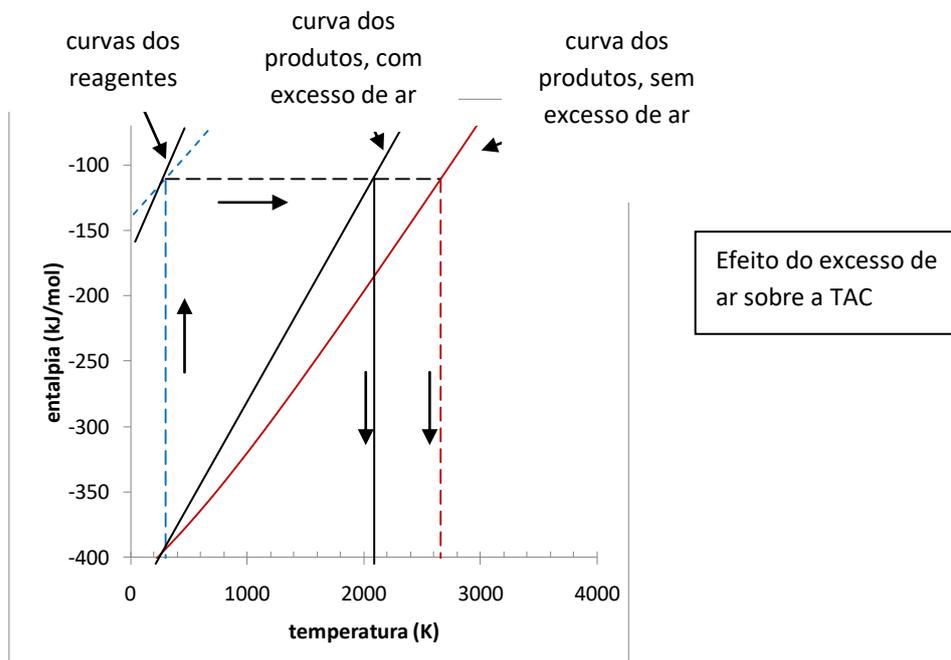
Quando se deseja obter temperaturas mais elevadas, um recurso utilizado é o enriquecimento do comburente em oxigênio. Na solda oxiacetilênica, por exemplo, o comburente é oxigênio praticamente puro. Com isso, os fumos deixarão de ter nitrogênio, o que diminui substancialmente a quantidade de fumos por unidade de combustível, e permite um aumento substancial da TAC e da temperatura real.

Outro recurso para se elevar a temperatura da chama é utilizar comburente pré-aquecido, o que pode ser feito com baixo custo, por exemplo, em um trocador de calor que resfrie os fumos já utilizados e aqueça o ar comburente.

Outro recurso ainda seria utilizar um combustível com maior poder calorífico. Em casos especiais, poderíamos usar alumínio ou magnésio, por exemplo. Compare na Tabela 1.3 as entalpias de formação de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo.

#### Um exemplo

Retomando o exemplo da Figura 1.12 (página 14), é fácil ver que, para aquele caso, a entalpia dos reagentes não mudaria a 298 K se tivéssemos excesso de ar, pois nesta temperatura as entalpias de  $\text{O}_2$  e de  $\text{N}_2$  são zero, por convenção, e a única entalpia que continuaria contando seria a do  $\text{CO}$  (-111 kJ). Acima de 298 K, contudo, tanto as entalpias dos reagentes como a dos produtos seriam maiores. A curva dos produtos, que é a que nos interessa agora, ficaria mais elevada, e portanto a temperatura adiabática de chama seria mais baixa. Isto é mostrado na Figura abaixo.



#### Leitura Adicional 4 – Previsão do Poder Calorífico a Pressão Constante

Na Seção 4 (Exemplo 1), já mencionamos o conceito de poder calorífico. Retomemos agora a questão do cálculo da previsão do valor do poder calorífico a pressão constante ( $PCS_p$  ou  $PCI_p$ ) a partir de valores tabelados de entalpia, como os da Tabela 1.3. Relembrando, o poder calorífico é dado pelo calor (em módulo) gerado pela combustão completa de 1 kg do combustível em questão, a 298 K. Para pressão constante,  $q = \Delta H$ . Com a entalpia varia muito pouco com a pressão, podemos fazer  $q = \Delta H^\circ$ . Assim, se adotarmos como base 1 kg de combustível (ou seja, 27,8 mols):

$$PC_p = \left| (H^\circ_{\text{produtos}} - H^\circ_{\text{reagentes}})_{298\text{ K}} \right| \cdot \text{número de mols por kg}_{\text{combustível}}$$

Para  $C_6H_{12} + 12 O_2 + 45 N_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + 3 O_2 + 45 N_2$ , por exemplo, temos:

$$H^\circ_{\text{produtos}} = (6 H^\circ_{CO_2} + 6 H^\circ_{H_2O} + 3 H^\circ_{O_2} + 45 H^\circ_{N_2})_{298\text{ K}}$$

$$H^\circ_{\text{reagentes}} = (6 H^\circ_{C_6H_{12}} + 12 H^\circ_{O_2} + 45 H^\circ_{N_2})_{298\text{ K}}$$

$$\text{Assim, } PC_p = \left| (6 H^\circ_{CO_2} + 6 H^\circ_{H_2O} - 6 H^\circ_{C_6H_{12}} - 9 H^\circ_{O_2})_{298\text{ K}} \right| \cdot \text{número de mols por kg}_{C_2H_{12}}$$

$$\text{ou } PC_p = \left| (6 H^\circ_{CO_2} + 6 H^\circ_{H_2O} - 6 H^\circ_{C_6H_{12}} - 9 H^\circ_{O_2})_{298\text{ K}} \right| \cdot 27,8$$

Como seria de se esperar, os componentes que não participam da reação, como o excesso de oxigênio (3  $O_2$ ) e todo o nitrogênio (45  $N_2$ ), não afetam o poder calorífico, pois se anulam ao se fazer a diferença.

Na verdade, o próprio  $O_2$  que reage também não afeta o cálculo, pois sua entalpia a 298 K é zero. Deixamos seu valor indicado apenas por uma questão conceitual.

#### Efeito da água no poder calorífico

Como já mencionado na Seção 4 (Exemplo 1), o estado físico da água presente nos fumos afeta o poder calorífico. Se a água estiver na forma de vapor, temos o poder calorífico inferior, e se estiver no estado líquido, o poder calorífico superior. No exemplo anterior, teríamos (se, novamente, adotarmos como base 1 kg de combustível, ou seja, 27,8 mols):

$$PCI_p = \left| (6 H^\circ_{CO_2} + 6 H^\circ_{H_2O\text{ vapor}} - 6 H^\circ_{C_6H_{12}} - 9 H^\circ_{O_2})_{298\text{ K}} \right| \cdot 27,8$$

$$PCS_p = \left| (6 H^\circ_{CO_2} + 6 H^\circ_{H_2O\text{ líquido}} - 6 H^\circ_{C_6H_{12}} - 9 H^\circ_{O_2})_{298\text{ K}} \right| \cdot 27,8$$

A diferença entre os dois seria a entalpia de vaporização da água:

$$PCI_p = PCS_p - 6 \left| (H^\circ_{H_2O\text{ vapor}} - H^\circ_{H_2O\text{ líquido}})_{298\text{ K}} \right| \cdot 27,8$$

$$PCI_p = PCS_p - 6 \left| \Delta H^\circ_{\text{vaporização } H_2O\ 298\text{ K}} \right| \cdot 27,8$$

Se o combustível contiver umidade ou água de cristalização, deveremos levar em conta toda a água presente no final (ou seja, a água formada na reação e a água previamente contida) ao calcularmos o poder calorífico inferior. Se a água previamente contida fosse “x”, teríamos:

$$PCI_p = PCS_p - (6 + x) \left| \Delta H^\circ_{\text{vaporização } H_2O\ 298\text{ K}} \right| \cdot 27,8$$

