

\* As relações entre propriedades microscópicas e macroscópicas foram estabelecidas para valores médios de grandezas, como a velocidade e energia cinética das moléculas. Dado que para um # tão grande de moléculas fica difícil escrever cada uma delas individualmente, a "Física Estatística" ou "Mecânica Estatística" foi desenvolvida para analisar a probabilidade de se ter um dado estado termodinâmico.

\* Como podemos tratar a distribuições das velocidades moleculares?

\* Distribuições de Maxwell (1859)

- Distribuições das velocidades moleculares num gás em equilíbrio térmico.

1º) As velocidades variam infinitesimalmente entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$

2º) A fração de moléculas com velocidade nessa faixa  $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$

3º) Condições de normalização  $\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_x, v_y, v_z) = 1$

\* Analogamente,

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z (v_x^2) f(v_x, v_y, v_z)$$

\* O que queremos e' determinar  $f(v_x, v_y, v_z)$

\* Me'todo de Boltzman

Lei de Halley  $\Rightarrow$  variaçao da pressao com a altitude  $z \Rightarrow p(z)$

Considera-se o campo gravitacional atuando sobre o gas com temperature  $T$ .

$$\frac{p(z)}{p(0)} = \frac{\rho(z)}{\rho(0)} = e^{-g \frac{\rho(0)}{p(0)} z}$$

funçao exponencial decrescente com a altitude  $z$

$\rho(z)$  e  $p(z)$   $\equiv$  densidade e pressao, respectivamente, em  $z$   
 $p(0)$  e  $\rho(0) \Rightarrow$  (altitude  $z=0$ )

Entao:  $pV = nRT = \frac{m}{M} RT$

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = \frac{\rho RT}{M}$$

onde a massa molecular  $M = N_0 m$   $\leftarrow$  massa de 1 molecula do gas  
(1 mol de gas)  $\underbrace{\hspace{1cm}}$  # de Avogadro  
# de moleculas por mol

$$p = \frac{\rho R T}{N_0 m} = \frac{\rho}{m} \left( \frac{R}{N_0} \right) T = \frac{\rho}{m} k T \quad (171)$$

$$\therefore \frac{p}{\rho} = \frac{k T}{m} \quad \text{ou} \quad \frac{\rho}{p} = \frac{m}{k T}$$

Portanto, se considerarmos  $n(z) \equiv \#$  de moléculas/Volum

$$\rho(z) = n(z) m \quad \text{com} \quad \rho(0) = n(0) m$$

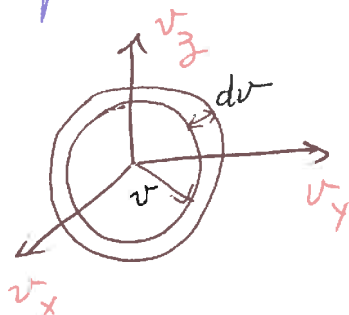
$$\frac{n(z)}{n(0)} = \frac{\rho(z)}{\rho(0)} = e^{-\frac{g m}{k T} z} = e^{-\frac{m g}{k T} z}$$

\* A dedução é longa e seca' refeita no curso de Mec. Est.

\* Na direção  $\underline{z}$ :

$$f_1(z) = \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{1}{2} \frac{m v_z^2}{k T} \right)$$

\* Nas 3 dimensões para uma distribuição isotrópica de velocidades



$$F(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} v^2 e^{\left( \frac{-m v^2}{2 k T} \right)} \left. \begin{array}{l} \text{coeficiente} \\ k T \\ \text{Distribuição} \\ \text{de Maxwell} \\ \text{MB} \end{array} \right\}$$

$$\int_0^\infty F(v) dv = 1 \quad (\text{normalizada}) \quad \text{+ geral!!}$$

\* Velocidades características1º) Velocidade quadrática média

$$v_{qm}^2 = \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} F(v) v^2 dv$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

2º) Velocidade média

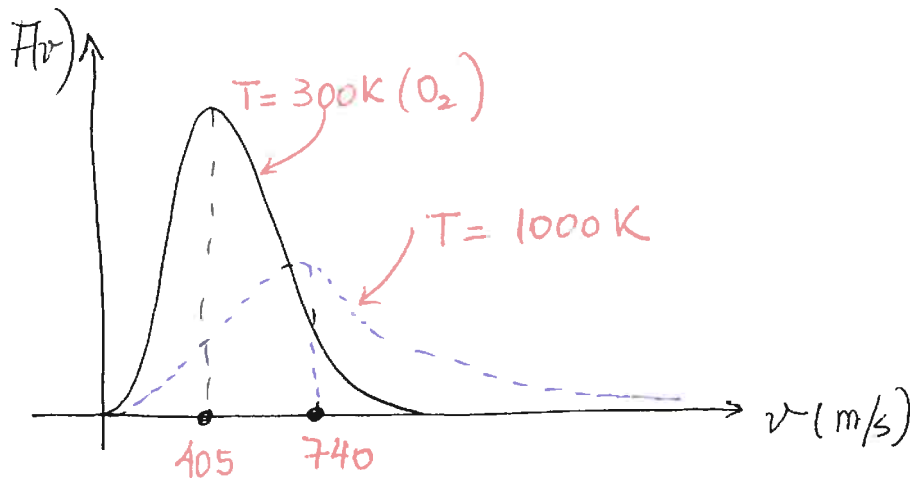
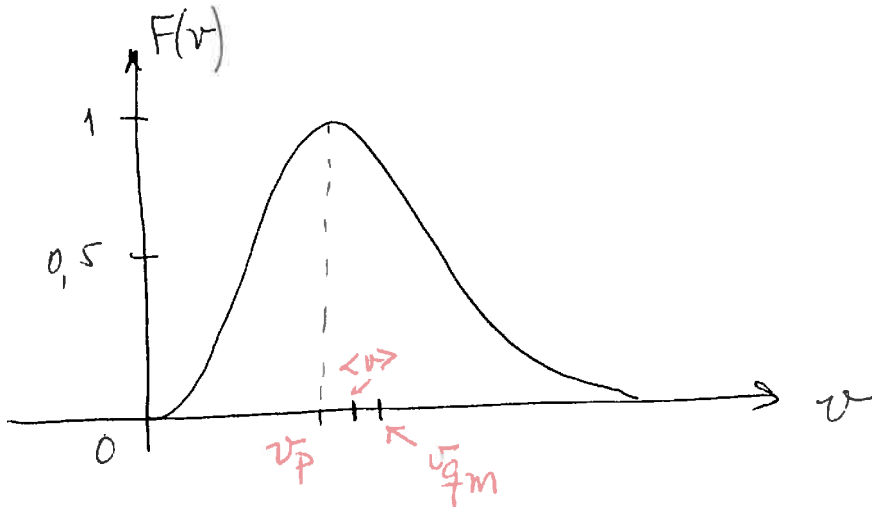
$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} F(v) v dv$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

3º) Velocidade mais provável (máximo de  $F(v)$ )

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



### \* Distribuição de Boltzmann

- Mais geral

$$F(\underbrace{x, y, z}_{\vec{r}}, \underbrace{v_x, v_y, v_z}_{\vec{v}})$$

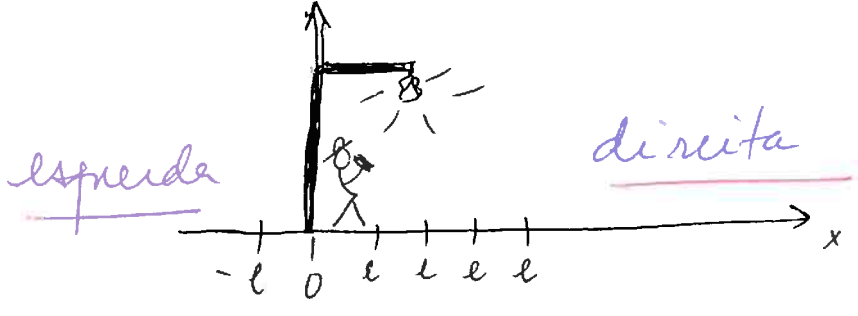
$$F(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{1}{2} m v^2 + mgz \right)}$$

Energia total (cinética + potencial)

$$F(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\frac{E}{kT}}$$

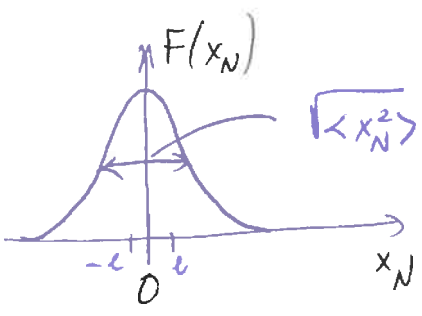
\* Outro exemplo importante refere-se ao movimento ao acaso das moléculas (Movimento Browniano em zig-zag)

\* "Bebedo dando passos ao acaso na direcção x, passos de comprimento l, com igual probabilidade de dar passos para frente e para trás."



$$x_{N_{qm}} = \sqrt{\langle x_N^2 \rangle} = \sqrt{N} l$$

Após dar N passos estará em média  $\sqrt{N} l$  passos de distância do poste, com igual probabilidade de estar à esquerda ou à direita do poste.



Para 1 gás podemos descobrir:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

coeficiente de difusão

tempo de observação

Deslocamento quadrático.

\* Lembrando do que vimos do livre caminho médio  $\bar{l}$ , que relaciona o # de colisões sofridas com o percurso.

$$\langle x^2 \rangle \approx N \bar{l}^2 = \frac{t \bar{l}^2}{\tau} = \bar{l} \bar{v} t$$

tempo de observação!

onde  $\tau = \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$  # de colisões! tempo médio entre colisões!

\* Para difusões de um gás em outro

$$D \sim \bar{l} \bar{v}$$

\* Como  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$



$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \Rightarrow r_{qm} = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6D} \cdot \sqrt{t}$$

$\bar{v}$  é linear

\* Para um grande # de eventos devemos considerar  $N$ .

Perfume que se difunde no ar (CNTA)  $\left. \begin{array}{l} \bar{l} = 10^{-5} \text{ cm} \\ \bar{v} = 5 \times 10^4 \text{ cm/s} \end{array} \right\}$

$\therefore D \approx 1 \text{ cm}^2/\text{s}$  (difunde lentamente!)

\* Para um grande # de moléculas  $\Rightarrow$   $\sqrt{N}$

flutuação relativa  $\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

Exemplo: O número médio de moléculas de um gás que colidem com a parede de um recipiente varia a cada instante, dando origem a flutuações de pressões. Qual é a ordem de grandeza dessas flutuações?

Colidem com 1 cm<sup>2</sup> de parede a cada instante as moléculas que estão a  $\bar{l}$  de distância da parede  $\Rightarrow \bar{N} = n \bar{l}$ , onde  $n \equiv \frac{\text{\# médio de moléculas}}{1 \text{ cm}^3}$

CNTP:  $n = 10^{19} / \text{cm}^3$   
 $\bar{l} = 10^{-5} \text{ cm}$  }  $\bar{N} \approx 10^{14}$

Logo, a flutuação correspondente  $\sqrt{\bar{N}} \approx 10^7$ .

Qual é a flutuação relativa?  
*importante !!*

$$\frac{\sqrt{\bar{N}}}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \sim 10^{-7} \text{ (pequena !!)}$$

\* Podemos medir o coeficiente de difusão?



\* Relação de Einstein  $D = \frac{kT}{\mu}$

$\mu \equiv$  coeficiente de atrito  $\propto$  viscosidade do fluido

\* Para uma partícula esférica de raio  $a$ , o coeficiente de atrito  $\mu$  se relaciona com a viscosidade  $\eta$  do fluido, através de relação de Stokes (Mec. Corp. Fl.)

$$\mu = 6\pi\eta a$$

\* Medido-se  $\mu \Rightarrow$  conhecendo-se  $T$   $\Rightarrow$   
através da viscosidade

$\Rightarrow$  medido-se  $D$ , temos:

$$k = \frac{D\mu}{T}$$

\* Conhecendo-se  $k = \frac{R}{N_0} \Rightarrow N_0 = \frac{R}{k}$   
conhecido  $\leftarrow$   $R$   
 $k$   $\leftarrow$  medido

chega-se no # de Avogadro  $\Rightarrow$  prova-se a existência de moléculas.  
Interpretação estatística de  $S$  !!

\* Já vimos grandezas termodinâmicas como função de estado, como U, a energia interna.

- U(P, V)
- U(P, T)
- U(V, T)

\* Vimos que para gases perfeitos

$$U(T) = n C_v T + U_0$$

ou

$$dU = n C_v dT$$

\* Vimos também a entropia S como função de estado.

- analogamente
- S(P, V)
  - S(P, T)
  - S(V, T)

\* Da 1ª Lei vimos:

$$U = Q - W \Rightarrow dU = dQ - dW$$

\* Da 2ª Lei vimos:

$$dQ = T dS \Rightarrow dU = T dS - dW$$

(A)  $T dS = dU + P dV$  processo quase estático

gases perfeitos  $\Rightarrow$   $PV = nRT$

\* Vimos outra função de estado, a entalpia H

\* Vamos usar a equação (A)

$$TdS = dU + PdV = dU + d(PV) - VdP \quad (179)$$

$$(8) \quad TdS + VdP = d(U + PV) = dH$$

função de estado      entalpia

$$\therefore \boxed{H = U + PV}$$

\* Olhando a expressão (8)

$$H = H(S, P)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{variáveis} \\ \text{independentes} \\ \underline{S \text{ e } P} \end{array}$$

\* Vamos ver mais duas funções de estado

Energia livre de Gibbs

Energia livre de Helmholtz

\* São energias muito úteis para analisar processos químicos.

\* Variáveis independentes, T e V

$$dU = TdS - PdV = d(TS) - SdT - PdV$$

$$d(U - TS) = -SdT - PdV$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV$$

$$\boxed{F = U - TS} \Rightarrow \boxed{F = F(T, V)}$$

Energia livre de Helmholtz

Vemos que  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

\* Variáveis independentes T e P

$$dU = TdS - PdV = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP$$

$$dU = d(TS - PV) - SdT + VdP$$

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP$$

$$G = U - TS + PV \Rightarrow G = G(T, P) \quad (181)$$

Energia livre de Gibbs

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_S = V$$

Literatura Atkins and Jones ("Princípios de Química")

"Entalpias de reações" (liberação de calor nas reações)  
Estudo do meio ambiente

(formal, ligar)

"Energia livre de Gibbs" (variáveis em sistemas biológicos)

"Questionando a vida moderna e o meio ambiente"

Física ao Vivo : } Constantino Tsallis  
O que é entropia?

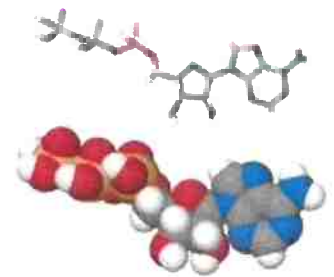
**Avalie** Como esperado, como a reação é endotérmica a temperatura mínima em que a redução ocorre, em 1 bar, é alta, cerca de 565°C.

**Teste 8.23A** Qual é a temperatura mínima em que a magnetita,  $Fe_3O_4$ , pode ser reduzida até ferro usando carbono (para produzir  $CO_2$ )?

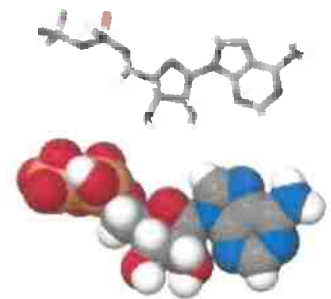
[Resposta: 943 K]

**Teste 8.23B** Estime a temperatura em que o carbonato de magnésio pode se decompor em óxido de magnésio e dióxido de carbono.

*A energia livre cresce com a temperatura em reações em que  $\Delta S^\circ$  é negativo e decresce com a temperatura em reações em que  $\Delta S^\circ$  é positivo.*



2 Adenosina-trifosfato, ATP



3 Adenosina-difosfato, ADP

## 8.16 Impacto na biologia: Variações de energia livre de Gibbs em sistemas biológicos

Muitas reações biológicas, como a construção de uma proteína ou uma molécula de DNA, são acompanhadas pela diminuição de entropia do sistema e, portanto, devem ser forçadas por uma fonte externa de energia. Essa energia vem da luz do sol e dos alimentos que armazenaram energia solar (Fig. 8.29). Quando a comida é metabolizada, a reação exotérmica resultante gera muita entropia e se a reação é acoplada com uma reação bioquímica que não é espontânea, a variação de entropia *total* pode ser positiva e o processo *total*, espontâneo. Em outras palavras, *uma reação que produz muita entropia pode empurrar uma reação endotérmica para adiante*. Em termos de energia livre de Gibbs, um processo bioquímico pode ser levado para energias livres de Gibbs crescentes por outra reação que leva a energias livres decrescentes. Permanecer vivo é muito parecido com o efeito de um peso menor amarrado a um peso maior por uma corda que passa por uma roldana (Fig. 8.30). O peso menor não poderia subir sozinho. Entretanto, como ele está ligado ao peso maior que cai do outro lado da roldana, ele pode subir.

A hidrólise de adenosina-trifosfato, ATP (2), até adenosina-difosfato, ADP (3), é a reação mais frequentemente usada pelos organismos biológicos para se acoplar e forçar reações não espontâneas. Essa hidrólise é a reação metabólica principal, com a qual a energia livre é armazenada e usada nos sistemas vivos. O valor de  $\Delta G^\circ$  da hidrólise de 1 mol de ATP é cerca de  $-30$  kJ. Para levar ADP de volta até ATP, processo que envolve uma variação de energia livre de  $+30$  kJ, uma molécula de ADP e um grupo fosfato precisam se ligar, e isso é feito pelo acoplamento com outra reação em que a energia livre é mais negativa do que  $-30$  kJ. Essa é uma das razões por que temos de comer. Quando nossos alimentos contêm glicose, consumimos um combustível. Como todos os combustíveis, ela tem tendência



FIGURA 8.29 O processo da vida é alimentado pela energia do sol, diretamente ou pela energia acumulada nos alimentos.

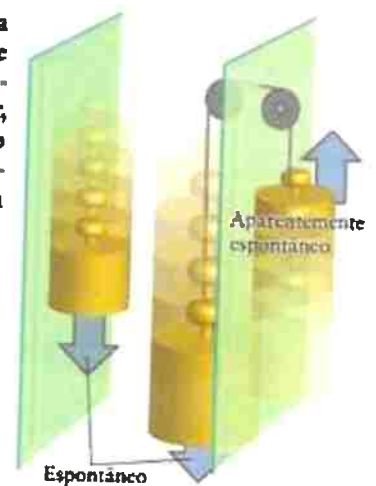


FIGURA 8.30 Um processo natural pode ser representado como a queda de um peso (à esquerda). Um peso que sobe espontaneamente pode ser encarado como um processo não usual até que se verifique que ele faz parte de um processo total natural (à direita). A queda natural do peso mais pesado provoca uma subida “não natural” do peso menor.

espontânea de formar produtos de combustão. Se queirmos a glicose em um recipiente aberto, o único trabalho realizado é o de empurrar a atmosfera, com liberação de muito calor. Entretanto, em nosso corpo, a "combustão" é uma versão altamente controlada e complexa da queima. Nessa reação controlada, o trabalho de não expansão que o processo pode realizar chega a 2.500 kJ por mol de moléculas de glicose, o suficiente para "recarregar" cerca de 80 mols de moléculas de ADP.

Quando os organismos vivos morrem, eles não mais ingerem a luz do sol de segunda mão armazenada nas moléculas de carboidratos, proteínas e gorduras. Então, a direção natural da mudança torna-se dominante e suas intrincadas moléculas começam a se decompor. Os organismos estão em constante batalha para gerar suficiente entropia em sua vizinhança para seguir construindo e mantendo seu interior complexo. Quando a batalha termina, eles deixam de gerar a entropia externa e seus corpos se decompõem.

*As reações que não são espontâneas podem ocorrer se estiverem acopladas a outras reações espontâneas. Esse acoplamento é usado extensivamente nos sistemas biológicos.*

### CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- 1 Calcular a variação de entropia de uma transferência reversível de calor (Exemplo 8.1).
- 2 Calcular a variação de entropia quando a temperatura de uma substância varia (Exemplo 8.2).
- 3 Determinar a variação de entropia da expansão ou compressão isotérmica de um gás ideal (Exemplos 8.3, 8.4 e 8.5).
- 4 Calcular a entropia padrão de uma mudança de fase (Exemplo 8.6).
- 5 Usar a fórmula de Boltzmann para calcular e interpretar a entropia de uma substância (Exemplos 8.7 e 8.8).
- 6 Predizer qual, de dois sistemas, tem a maior entropia, conhecidas as composições e condições (Teste 8.11).
- 7 Calcular a entropia padrão de reação a partir das entropias padrão molares (Exemplo 8.9).
- 8 Estimar a variação de entropia da vizinhança devido à transferência de calor, em pressão e temperatura constantes (Exemplo 8.10).
- 9 Calcular a variação de entropia total de um processo (Exemplos 8.11 e 8.12).
- 10 Usar a variação de energia livre de Gibbs para a espontaneidade de um processo em uma dada temperatura (Exemplo 8.13).
- 11 Calcular a energia livre de Gibbs padrão de formação a partir de dados de entalpia e entropia (Exemplo 8.14).
- 12 Calcular a energia livre padrão de reação a partir das energias livres padrão de formação (Exemplo 8.15).
- 13 Estimar o trabalho de não expansão máximo que pode ser realizado em um processo (Seção 8.14).
- 14 Predizer a temperatura mínima em que um processo endotérmico pode ocorrer espontaneamente (Exemplo 8.16).

### EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com  exigem cálculo avançado.

#### Entropia

- 8.1 O corpo humano gera calor com a velocidade de cerca de 100. W ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ). (a) Em que velocidade o corpo gera entropia para a vizinhança que está em  $20^\circ\text{C}$ ? (b) Quanto de entropia você gera por dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor se você estivesse em uma sala que está em  $30^\circ\text{C}$ ? Explique sua resposta.
- 8.2 Um aquecedor elétrico produz 2,3 kW ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ). (a) Em que velocidade ele gera entropia em uma sala que está em  $24^\circ\text{C}$ ? (b) Quanto de entropia ele gera por dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor se a sala estivesse em  $21^\circ\text{C}$ ? Explique sua resposta.
- 8.3 (a) Calcule a variação de entropia de um bloco de cobre, em  $25^\circ\text{C}$ , que absorve 65 J de energia de um aquecedor. (b) Se o bloco de cobre estiver em  $100^\circ\text{C}$  e absorver 65 J de energia do

aquecedor, qual será a variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

8.4 (a) Calcule a variação de entropia de 1,0 L de água, em  $0^\circ\text{C}$ , quando ela absorve 470 J de energia de um aquecedor. (b) Se 1,0 L de água está em  $99^\circ\text{C}$ , qual é sua variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

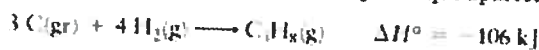
8.5 Imagine que a capacidade calorífica de um gás ideal não depende da temperatura e calcule a variação de entropia associada ao aumento reversível de temperatura de 1,00 mol de um gás monoatômico ideal, de  $37,6^\circ\text{C}$  até  $157,9^\circ\text{C}$ , (a) em pressão constante e (b) em volume constante.

8.6 Imagine que a capacidade calorífica de um gás ideal não depende da temperatura e calcule a variação de entropia associada à redução reversível de temperatura de 2,92 mols de átomos de um gás ideal, de  $107,35^\circ\text{C}$  até  $-52,39^\circ\text{C}$ , (a) em pressão constante e (b) em volume constante.

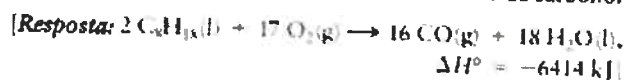
**Etapa 4** Adicione as equações das etapas 2 e 3.



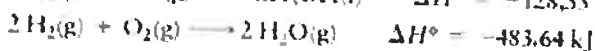
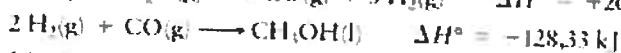
Simplifique a equação, cancelando as espécies que aparecem em ambos os lados.



**Teste 7.13A** A gasolina, que contém octano, pode queimar até monóxido de carbono se o fornecimento de ar for reduzido. Determine a entalpia padrão de reação da combustão incompleta, no ar, de octano líquido até o gás monóxido de carbono e água líquida, a partir das entalpias padrão de reação da combustão do octano e do monóxido de carbono:



**Teste 7.13B** O metanol é um combustível líquido de queima limpa, que está sendo considerado como um substituto da gasolina. Suponha que ele pode ser produzido na reação controlada de oxigênio do ar com metano. Determine a entalpia padrão de reação da formação de 1 mol de  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  a partir de metano e oxigênio, dadas as seguintes informações:



*De acordo com a lei de Hess, as equações termoquímicas das etapas de uma sequência de reações podem ser combinadas para dar a equação termoquímica da reação total.*

## 7.17 Liberação de calor nas reações

A maior parte de nossa energia vem do Sol, direta ou indiretamente. A energia de toda a radiação solar absorvida pela vegetação da Terra é suficiente para fabricar cerca de  $6 \times 10^{14}$  kg de glicose por ano. A maior parte dessa glicose é transformada em amidos e celulose. Se esses compostos não se degradarem totalmente a dióxido de carbono e água, a vegetação morta permanece como uma fonte de energia. Ignorando as perdas provocadas pelos fogos de florestas, esta reserva, chamada de *biomassa*, aumenta cerca de  $10^{17}$  kJ a cada ano, o que corresponde a cerca de 20 vezes a demanda industrial global anual por energia. Entretanto, como a biomassa é volumosa e muito dispersa geograficamente, a maior parte de nossos combustíveis é formada por combustíveis fósseis, isto é, produtos da decomposição de vegetação antiga, ricos em energia, que ficaram protegidos da oxidação em formações geológicas favoráveis. O carvão, por exemplo, originou-se da matéria acumulada no fundo dos pântanos (veja a Seção 18.10). Estima-se que menos de 0,07% de toda a vegetação que escapou da oxidação foi armazenada dessa maneira. A velocidade em que a energia da biomassa é armazenada em uma forma útil é, portanto, apenas cerca de  $10^{11}$  kJ por ano. Entretanto, estamos usando esta reserva na velocidade de  $5 \times 10^{17}$  kJ por ano, isto é, 5 milhões de vezes mais rapidamente do que ela está sendo armazenada. Portanto, a conservação das fontes de energia existentes cresceu muito em importância, juntamente com a pesquisa de combustíveis alternativos (Quadro 7.2).

A entalpia padrão de combustão,  $\Delta H_c^\circ$ , é a variação de entalpia por mol de uma substância que é queimada em uma reação de combustão em condições padrão. Os produtos da combustão de um composto orgânico são o gás dióxido de carbono e a água líquida. Se houver nitrogênio, ele é liberado como  $\text{N}_2$ , a menos que outros produtos sejam especificados. A Tabela 7.4 e o Apêndice 2A listam algumas entalpias padrão de combustão (de compostos orgânicos). Uma medida prática do valor de um combustível, também dado na Tabela 7.4, é a entalpia específica, a entalpia de combustão por grama. Combustíveis com uma alta entalpia específica liberam muita energia por grama quando queimam. Isso significa que a entalpia específica é um critério importante quando é preciso levar a massa em conta, como no caso de aviões e espaçonaves. Observe que combustíveis parcialmente oxigenados, como a glicose e o etanol, têm entalpia específica mais baixa do que os hidrocarbonetos.



**QUADRO 7.2** O que isso tem a ver com... o meio ambiente?

**Combustíveis alternativos**

Nosso complexo estilo de vida moderno só tornou-se possível pela descoberta e refinamento dos combustíveis fósseis, que são o resultado da decomposição da matéria orgânica enterrada há milhões de anos. O gás natural que aquece nossas casas, a gasolina que abastece nossos automóveis e o carvão que fornece grande parte da energia elétrica são combustíveis fósseis. Vastas reservas de petróleo, a fonte de combustíveis hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, e de carvão existem em várias regiões do mundo. Entretanto, embora imensas, essas reservas são limitadas e nós as estamos usando muito mais rapidamente do que novas reservas são descobertas.

Métodos alternativos e autossustentáveis de geração de energia, como as energias hidrelétrica, eólica e solar, e combustíveis alternativos estão sendo estudados para reduzir a demanda sobre os combustíveis fósseis. Quatro dos mais promissores combustíveis alternativos são o hidrogênio, o etanol, o metano e o biodiesel. O hidrogênio pode ser obtido da água dos oceanos por eletrólise. O etanol é obtido pela fermentação da *biomassa*, um nome dado a materiais vegetais que podem ser queimados ou que podem reagir para produzir combustíveis. O metano é gerado pela digestão bacteriana de resíduos, como detritos e resíduos agrícolas. Nesses casos, o combustível é *renovável*. Isso significa que a fonte de combustível é a cada ano reabastecida pelo Sol. O uso de hidrogênio como combustível é discutido na Seção 15.3. Veremos, aqui, o etanol, o metano e o biodiesel.

O etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , é produzido a partir da fermentação biológica do amido de grãos, principalmente o milho. Ele é usado como aditivo da gasolina ou como "E85", que é uma mistura contendo 85% de etanol e 15% de gasolina por volume. Atualmente, representa cerca de 10% do volume da gasolina usada nos Estados Unidos, o que reduz a poluição e o uso do petróleo. A Lei Federal de Energia dos Estados Unidos, de 2005, exige que 7,5 bilhões de galões ( $2,8 \times 10^{10}$  L) de combustível renovável sejam usados por ano. A Lei de

Independência e Segurança de Energia, de 2007, exige que até 2022, o uso anual de combustíveis renováveis aumente para 36 bilhões de galões ( $1,4 \times 10^{11}$  L, cerca de 23% do volume total anual de combustíveis líquidos usados nos Estados Unidos).

O átomo de oxigênio da molécula de etanol reduz as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, ajudando a assegurar a combustão completa. Entretanto, como o etanol já é parcialmente oxigenado, ele fornece menos energia por litro. A milhagem atual de um automóvel que usa E85 é 15% inferior à de um que usa gasolina pura. Um "bushel" de milho (cerca de 30 L) pode produzir aproximadamente 10 L de etanol. Um problema do etanol como combustível é que os açúcares e os amidos fermentados para produzi-los são geralmente caros. Entretanto, a celulose de palha e talos de milho descartados como refugo, após a colheita dos grãos, estão agora atraindo a atenção. A celulose é o material estrutural das plantas (veja a Seção 19.14). Ela



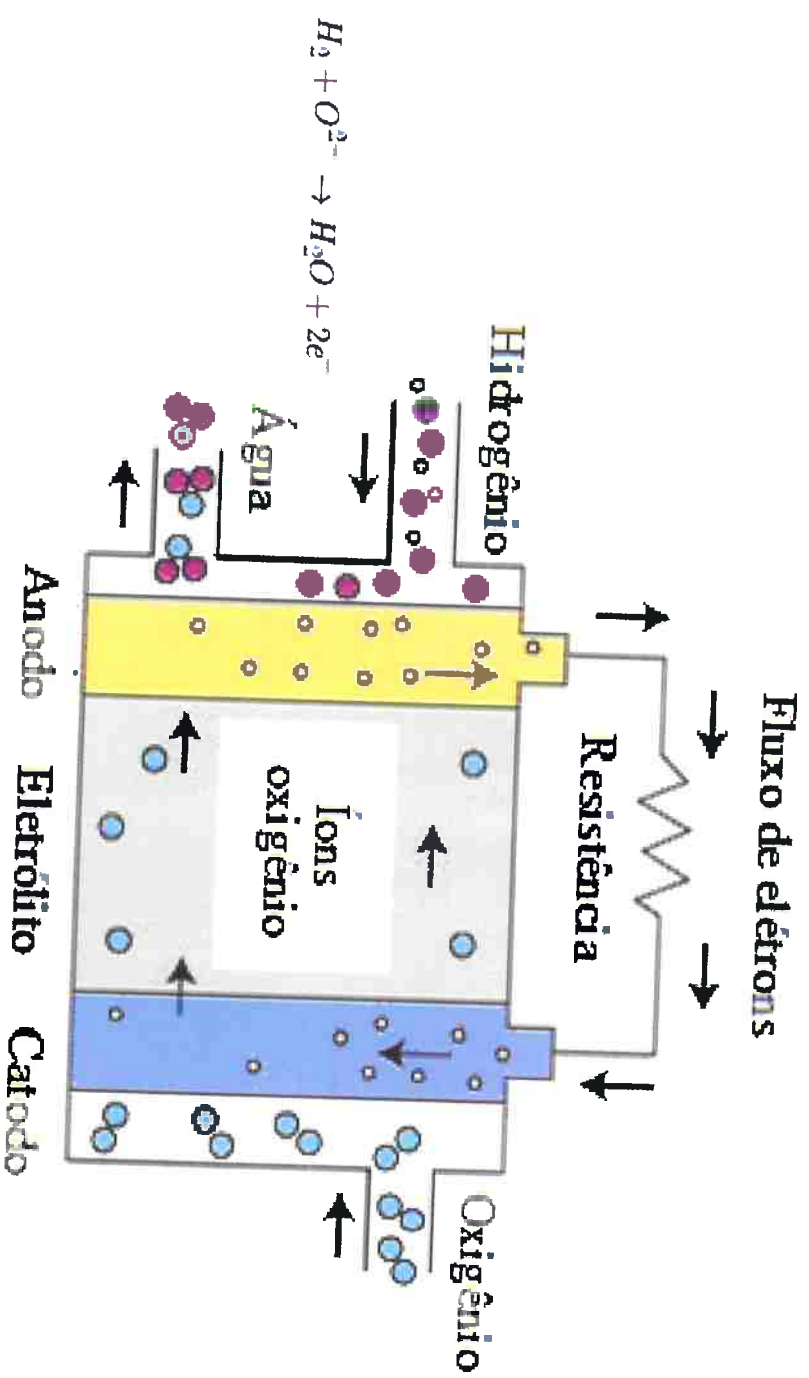
A biomassa, composta de resíduos de celulose, deste reator está sendo digerida por enzimas especiais que a decompõem em etanol. Essas enzimas estão sendo muito estudadas para aumentar a eficiência da conversão.

**TABELA 7.4** Entalpias padrão de combustão em 25°C ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>a</sup>

Substância	Fórmula	$\Delta H_c^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Entalpia específica ( $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )
benzeno	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3268	41,8
carbono	$\text{C}(\text{s}, \text{grafita})$	-394	32,8
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1368	29,7
etino (acetileno)	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1300	49,9
glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-2808	15,59
hidrogênio	$\text{H}_2(\text{g})$	-286	142
metano	$\text{CH}_4(\text{g})$	-890	55
octano	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-5471	48
propano	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2220	50,35
ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$	-632	10,52

<sup>a</sup> Na combustão, o carbono converte-se em dióxido de carbono, o hidrogênio em água líquida, e o nitrogênio em gás nitrogênio. Mais dados encontram-se no Apêndice 2A.

# Funcionamento da SOFC



Flexibilidade de combustíveis:  
hidrocarbonetos, etanol, etc.