

BIBLIOTECA CENTRAL
0720

A Primeira Lei

2

Neste capítulo são introduzidos alguns dos conceitos fundamentais da termodinâmica. O foco da exposição é a conservação da energia — a observação experimental de que a energia não pode ser destruída nem criada. Mostra-se, também, como esse princípio de conservação se aplica no acompanhamento das variações de energia nos processos físicos e químicos. Boa parte deste capítulo é dedicada ao exame das formas pelas quais um sistema pode trocar energia com suas vizinhanças em termos do trabalho que pode efetuar ou do calor que pode desprender. O conceito mais importante do capítulo é o da entalpia, propriedade muito útil para contabilizar o balanço térmico de processos físicos e de reações químicas que ocorram a pressão constante. Neste capítulo, começamos também a descobrir o poder da termodinâmica mostrando como estabelecer relações entre diferentes propriedades de um sistema. Veremos que um dos aspectos mais úteis da termodinâmica é a possibilidade de o valor de uma propriedade ser obtido indiretamente através da combinação dos valores medidos de outras propriedades. As relações que deduziremos também permitem a análise da liquefação dos gases e o estabelecimento de uma relação entre as capacidades caloríficas de uma substância sob diversas condições.

A liberação de energia pode ser usada para produzir calor, como na queima de um combustível num forno; para proporcionar trabalho mecânico, como na queima de um combustível em um motor; e para gerar trabalho elétrico, como numa reação química que impele elétrons através de um circuito. Encontramos, na química, reações que podem ser controladas para proporcionar calor e trabalho, reações que liberam energia que se desperdiça (muitas vezes em prejuízo do ambiente) mas produzem substâncias desejáveis, e reações que constituem os processos da vida. A **termodinâmica**, o estudo das transformações da energia, leva à discussão quantitativa de todos esses efeitos e propicia que predições úteis sejam feitas.

Os conceitos fundamentais

Nas investigações da físico-química, o universo se divide em duas partes: o sistema e as vizinhanças do sistema. O **sistema** é a parte do universo em que estamos interessados. Pode ser o vaso de uma reação, um motor, uma célula eletroquímica, uma célula biológica, etc. As **vizinhanças** são a parte externa do sistema onde fazemos as observações e as medidas. O tipo de sistema depende das características da fronteira entre o sistema e suas vizinhanças (Fig. 2.1). Se a matéria pode ser transferida através da fronteira entre o sistema e suas vizinhanças, o sistema é classificado como **aberto**. Se a matéria não pode passar através das fronteiras, o sistema é **fechado**. Os sistemas abertos, e também os fechados, podem trocar energia com suas vizinhanças. Por exemplo, um sistema fechado pode se expandir e, assim, elevar um peso situado nas suas vizinhanças; também pode ceder calor para elas, se elas estiverem em temperatura mais baixa. Um **sistema isolado** é um sistema fechado que não tem contato mecânico nem térmico com suas vizinhanças.

2.1 Trabalho, calor e energia

A propriedade física fundamental em termodinâmica é o trabalho. **Trabalho** é movimento contra uma força que se opõe ao deslocamento. Fazer trabalho é equivalente a elevar um peso em algum lugar nas vizinhanças do sistema. Um exemplo de trabalho é a expansão de um gás que empurra um pistão e provoca a elevação de um peso. Uma reação química que gera uma corrente elétrica que passa através de uma resistência também efetua tra-

Os conceitos fundamentais

- 2.1 Trabalho, calor e energia
- 2.2 A energia interna
- 2.3 Trabalho de expansão
- 2.4 Trocas térmicas
- 2.5 Entalpia

12.1 Impacto sobre a bioquímica e a ciência dos materiais:
Calorimetria diferencial de varredura

- 2.6 Transformações adiabáticas

Termoquímica

- 2.7 Variações de entalpia-padrão
- 12.2 Impacto sobre a biologia: Os alimentos e as reservas de energia
- 2.8 Entalpias-padrões de formação
- 2.9 Dependência das entalpias de reação com a temperatura

Funções de estado e diferenciais exatas

- 2.10 Diferenciais exatas e não-exatas
- 2.11 Variações da energia interna
- 2.12 O efeito Joule-Thomson

Conceitos importantes

Bibliografia recomendada

Informação adicional 2.1: Processos adiabáticos

Informação adicional 2.2: A relação entre as capacidades caloríficas

Questões teóricas

Exercícios

Problemas

390
100
400
590

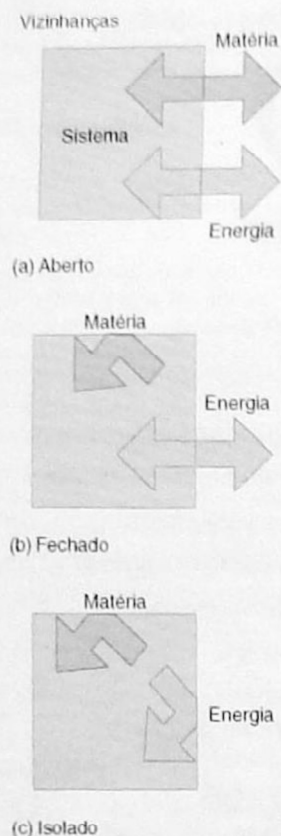


Fig. 2.1 (a) Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com as suas vizinhanças. (b) Um sistema fechado pode trocar energia com as vizinhanças, mas não, matéria. (c) Um sistema isolado não troca nem energia nem matéria com as vizinhanças.

balho, pois a mesma corrente pode ser conduzida através de um motor e usada para provocar a elevação de um peso.

A energia de um sistema é a sua capacidade de efetuar trabalho. Quando se efetua trabalho sobre um sistema (que não pode trocar energia de outra forma que não esta – por exemplo, comprimindo um gás ou alongando uma mola), a capacidade do sistema de efetuar trabalho aumenta; em outras palavras, a energia do sistema aumenta. Quando o sistema efetua trabalho (quando o pistão é empurrado ou quando a mola retorna ao comprimento inicial), há redução da energia do sistema, diminuindo a sua capacidade de efetuar trabalho.

Muitas experiências mostram que a energia de um sistema pode ser modificada por maneiras que não envolvem trabalho. Quando a energia de um sistema se altera como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, dizemos que a energia foi transferida na forma de calor. Quando se aquece a água contida num bécher por meio de um aquecedor, a capacidade do sistema (a água) de efetuar trabalho aumenta, pois a água quente pode proporcionar mais trabalho do que a fria. Nem todas as fronteiras permitem a transferência desse tipo de energia, mesmo havendo diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças.

Um processo exotérmico é um processo que libera energia na forma de calor. Todas as reações de combustão são exotérmicas. Um processo endotérmico é um processo que absorve energia na forma de calor a partir das vizinhanças. Um exemplo de um processo endotérmico é a vaporização da água. Para evitar muitos rodeios, dizemos que em um processo exotérmico a energia é transferida 'como calor' para as vizinhanças e que em um processo endotérmico a energia é transferida 'como calor' das vizinhanças para o sistema. Entretanto, nunca se deve esquecer que calor é um processo (a transferência de energia devido a uma diferença de temperatura), não uma propriedade. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor. Um processo exotérmico, num sistema diatérmico semelhante, provoca liberação de energia, na forma de calor, para as vizinhanças. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema diminui; um processo exotérmico, no mesmo sistema, provoca elevação da temperatura do sistema. Esses efeitos estão esquematizados na Fig. 2.2.

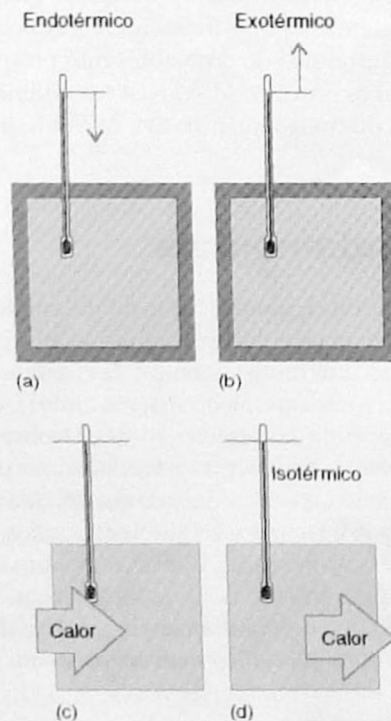


Fig. 2.2 (a) Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema cai; (b) se o processo for exotérmico, então a temperatura do sistema se eleva. (c) Quando ocorre um processo endotérmico num sistema com fronteiras diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor, a partir das vizinhanças, e a temperatura do sistema permanece inalterada. (d) Se o processo for exotérmico, o sistema cede energia para as vizinhanças, na forma de calor, e sua temperatura permanece constante (o processo é isotérmico).

Interpretação molecular 2.1 Calor e trabalho

Em termos moleculares, o calor é a transferência de energia que faz uso do *movimento caótico (aleatório) das moléculas*. O movimento desordenado das moléculas é denominado **movimento térmico**. O movimento térmico das moléculas nas vizinhanças quentes de um sistema frio provoca a movimentação mais vigorosa das moléculas do sistema, e, em virtude disso, a energia do sistema aumenta. Quando o sistema aquece as suas vizinhanças, são as moléculas do sistema que estimulam o movimento térmico das moléculas nas vizinhanças (Fig. 2.3).

Ao contrário, o *trabalho é a transferência de energia que faz uso do movimento organizado* (Fig. 2.4). Quando há elevação ou abaixamento de um peso, os respectivos átomos se deslocam de maneira organizada. Os átomos de uma mola se deslocam de forma ordenada quando a mola é comprimida ou distendida; os elétrons numa corrente elétrica se deslocam ordenadamente numa direção quando a corrente flui. Quando um sistema realiza trabalho sobre suas vizinhanças, ele provoca o movimento organizado dos átomos ou elétrons da vizinhança. Da mesma forma, quando se faz trabalho sobre o sistema, as moléculas da vizinhança transferem energia de maneira organizada para o sistema, como acontece com os átomos de um peso que é abaixado, ou com os elétrons de uma corrente que circula em um condutor.

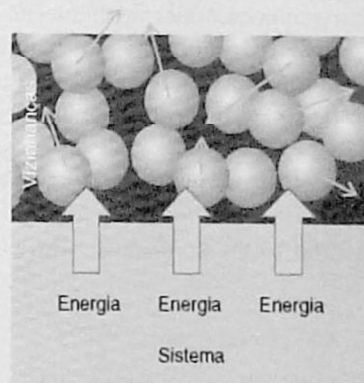


Fig. 2.3 Quando há transferência de energia na forma de calor, do sistema para as vizinhanças, a energia transferida contribui para o movimento caótico dos átomos das vizinhanças. A transferência de energia das vizinhanças para o sistema se faz à custa do movimento caótico (agitação térmica) dos átomos das vizinhanças.

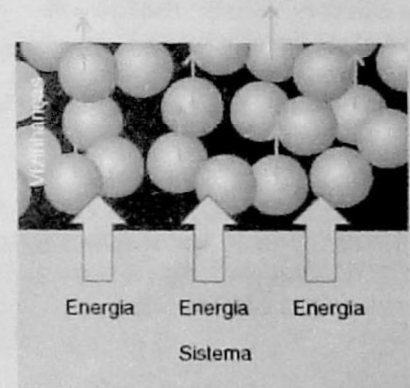


Fig. 2.4 Quando um sistema efetua trabalho, ele estimula o movimento ordenado nas vizinhanças. Por exemplo, os átomos que são vistos aqui podem ser parte de um peso que está sendo levantado. O movimento ordenado dos átomos num peso que cai efetua trabalho sobre o sistema.

A distinção entre trabalho e calor se faz nas vizinhanças. O fato de um peso, caindo, poder estimular o movimento térmico das moléculas do sistema é irrelevante para se fazer a distinção entre calor e trabalho: o trabalho é identificado como a transferência de energia que faz uso do movimento organizado dos átomos (ou moléculas) das vizinhanças. O calor é identificado como a transferência de energia que faz uso do movimento térmico das partículas nas vizinhanças do sistema. Por exemplo, quando se comprime um gás, o trabalho é efetuado quando as partículas do peso responsável pela compressão se deslocam de maneira ordenada; o efeito da compressão é o de acelerar as moléculas do gás para velocidades médias mais elevadas do que no início. Como as colisões entre as moléculas rapidamente tornam suas direções aleatórias, é evidente que o movimento ordenado dos átomos do peso, na realidade, estimula o movimento térmico do gás. O que observamos é a queda do peso, a movimentação ordenada (e para baixo) dos seus átomos, e dizemos que se faz trabalho sobre o sistema, embora se esteja estimulando o movimento térmico.

2.2 A energia interna

A energia total de um sistema, na termodinâmica, é denominada de **energia interna**, U . Essa energia é a soma das energias cinética e potencial das moléculas que compõem o sistema (veja o *Comentário 1.3* para as definições de energia cinética e energia potencial).¹ A variação de energia interna quando um sistema passa do estado inicial i , com energia interna U_i , para o estado final f , com energia interna U_f , é simbolizada por ΔU :

$$\Delta U = U_f - U_i \quad [2.1]$$

A energia interna é uma **função de estado**, pois seu valor depende exclusivamente do estado em que está o sistema e não depende da forma pela qual o sistema chegou a esse estado. Em outras palavras, é uma função das propriedades que identificam o estado em que está o sistema. A alteração de qualquer variável de estado (da pressão, por exemplo) provoca uma modificação da energia interna. A energia interna é uma propriedade extensiva. O fato de a energia interna ser uma função de estado tem conseqüências da maior importância, como veremos na Seção 2.10./

A energia interna, o calor e o trabalho são medidos na mesma unidade, o joule (J). O joule, que é uma homenagem ao cientista do século XIX, J.P. Joule, é definido como

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

O joule é uma unidade de energia pequena; por exemplo, cada batida do coração humano consome cerca de 1 J. Variações da energia interna molar, ΔU_m , medem-se, normalmente, em quilojoules por mol (kJ mol^{-1}). Outras unidades de energia também são usadas, mas são mais comuns em outros campos diferentes da termodinâmica. Como exemplo, temos o elétron-volt, onde 1 elétron-volt (1 eV) é definido como a energia cinética adquirida por um elétron que é acelerado, a partir do repouso, por uma diferença de potencial de 1 V; a relação entre elétron-volts e joules é $1 \text{ eV} \approx 0,16 \text{ aJ}$ (onde $1 \text{ aJ} = 10^{-18} \text{ J}$). Muitos processos em química têm uma energia de vários elétron-volts. Por exemplo, a energia para remover um elétron de um átomo de sódio é próxima de 5 eV. Calorias (cal) e quilocalorias (kcal) ainda são encontradas. A definição atual de caloria em termos de joules é

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J exatamente}$$

A energia de 1 cal é o suficiente para elevar a temperatura de 1 g de água em 1°C.

Comentário 2.1

Uma propriedade extensiva é uma propriedade que depende da quantidade de substância na amostra. Uma propriedade intensiva é uma propriedade que é independente da quantidade de substância na amostra. Dois exemplos de propriedade extensiva são a massa e o volume. Exemplos de propriedade intensiva são a temperatura, a massa específica (massa dividida pelo volume) e a pressão.

Interpretação molecular 2.2 A energia interna de um gás

Uma molécula tem um certo número de graus de liberdade, tais como a sua capacidade em se transladar (deslocar o seu centro de massa através do espaço), girar em torno do seu centro de massa, ou vibrar (quando seus comprimentos e ângulos de ligação variam). Muitas propriedades físicas e químicas dependem da energia associada com cada um desses modos de movimento. Por exemplo, uma ligação química pode romper-se, se nela for concentrada uma grande quantidade de energia.

O *teorema da equipartição* da mecânica clássica é um guia útil para se verificar a energia média associada com cada um dos graus de liberdade quando a temperatura da amostra é T . Inicialmente, precisamos saber que uma 'contribuição quadrática' para a energia significa uma contribuição que pode ser expressa como o quadrado de uma variável, tal como a posição ou a velocidade. Por exemplo, a energia cinética de um átomo de massa m quando ele se move através do espaço é dada por

$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Conforme se observa nessa expressão, existem três contribuições quadráticas para a sua energia. O teorema da equipartição estabelece então que, para uma coleção de partículas em equilíbrio térmico, a uma temperatura T , o valor médio de cada contribui-

¹A energia interna não inclui a energia cinética que surge do movimento do sistema como um todo, como, por exemplo, a energia cinética da Terra na sua órbita ao redor do Sol.

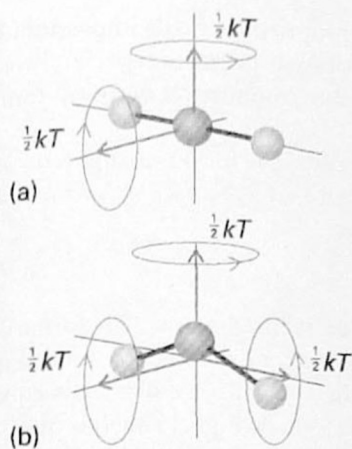


Fig. 2.5 Modos rotacionais de moléculas e as energias médias correspondentes em uma temperatura T . (a) Uma molécula linear pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à reta que passa pelos átomos. (b) Uma molécula não-linear pode girar em torno de três eixos perpendiculares.

ção quadrática para a energia é o mesmo e igual a $\frac{1}{2}kT$, onde k é a constante de Boltzmann ($k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

O teorema da equi-partição é uma conclusão da mecânica clássica e se aplica somente quando os efeitos da quantização podem ser ignorados (veja Capítulos 16 e 17). Na prática, ele pode ser usado para a translação e a rotação moleculares, mas não para a vibração. A 25°C , $\frac{1}{2}kT = 2 \text{ zJ}$ (onde $1 \text{ zJ} = 10^{-21} \text{ J}$), ou cerca de 13 meV .

De acordo com o teorema da equi-partição, a energia média de cada termo na expressão anterior é $\frac{1}{2}kT$. Portanto, a energia média de um átomo é $\frac{3}{2}kT$ e a energia total do gás (admitindo que não há nenhuma contribuição da energia potencial) é $\frac{3}{2}NkT$ ou $\frac{3}{2}nRT$ (pois $N = nN_A$ e $R = N_A k$). Logo, podemos escrever que

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

onde $U_m(0)$ é a energia interna molar quando $T = 0$, ou seja, quando todo movimento de translação desapareceu e a única contribuição para a energia interna provém da estrutura interna dos átomos. Essa equação mostra que a energia interna de um gás perfeito aumenta linearmente com a temperatura. A 25°C , $\frac{3}{2}RT = 3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, de modo que o movimento translacional contribui com cerca de 4 kJ mol^{-1} para a energia interna molar de um gás constituído por átomos ou moléculas (a contribuição restante vem da estrutura interna dos átomos e moléculas).

Quando o gás consiste em moléculas poliatômicas, necessitamos levar em conta o efeito da rotação e da vibração. Uma molécula linear, tal como a do N_2 e do CO_2 , pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à reta que passa pelos átomos (Fig. 2.5), de modo que ela tem dois modos rotacionais de movimento, cada um dos quais contribuindo com um termo $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna. Portanto, a energia rotacional média é kT e a contribuição rotacional para a energia interna molar é RT . Adicionando as contribuições translacional e rotacional, obtemos

$$U_m = U_m(0) + \frac{5}{2}RT \quad (\text{molécula linear, somente translação e rotação})$$

Uma molécula não-linear, tal como CH_4 ou água, pode girar em torno de três eixos e, do mesmo modo que antes, cada modo de movimento contribui com um termo $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna. Portanto, a energia rotacional média é $\frac{3}{2}kT$ e há uma contribuição de $\frac{3}{2}RT$ para a energia interna molar da molécula. Isto é,

$$U_m = U_m(0) + 3RT \quad (\text{molécula não-linear, somente translação e rotação})$$

A energia interna aumenta agora duas vezes mais rapidamente com a temperatura, em comparação com o gás monoatômico.

A energia interna de moléculas que interagem umas com as outras nas fases condensadas também tem uma contribuição da energia potencial de sua interação. Não se pode, porém, ter uma expressão geral simples. O ponto importante a ressaltar, no entanto, é o de a energia interna aumentar à medida que os diversos modos de movimento ficam mais excitados com a elevação da temperatura do sistema.

Observa-se experimentalmente que a energia interna de um sistema pode ser alterada, seja pelo trabalho efetuado sobre o sistema, seja pelo aquecimento do sistema. Embora saibamos como a transferência de energia foi feita (pois podemos observá-la, seja na forma de trabalho – quando um peso é elevado ou abaixado nas vizinhanças –, seja na forma de calor – quando um pedaço de gelo se funde nas vizinhanças), o sistema é indiferente ao modo que foi utilizado. *O calor e o trabalho são maneiras equivalentes de se alterar a energia interna de um sistema.* Consideramos o sistema como um banco: ele recebe depósitos numa das duas moedas, mas os guarda como reservas, a sua energia interna. Observa-se experimentalmente, também, que, se um sistema estiver isolado das suas vizinhanças, não haverá alteração da energia interna. Essas observações são atualmente conhecidas como a **Primeira Lei da termodinâmica**, que pode ser expressa do seguinte modo:

A energia interna de um sistema isolado é constante.

Não podemos usar o sistema para efetuar trabalho, deixá-lo isolado durante um mês, e depois voltar ao sistema esperando que esteja no seu estado original, pronto para efetuar

o mesmo trabalho outra vez. Um forte indício dessa propriedade é o da impossibilidade, até hoje verificada, da construção de um 'moto perpétuo de primeira espécie' (isto é, de uma máquina capaz de efetuar trabalho sem consumir combustível ou outra fonte de energia).

Essas observações podem ser resumidas como segue. Se w for o trabalho feito sobre um sistema, se q for a energia transferida como calor para um sistema, e se ΔU for a variação da energia interna do sistema, então segue-se que

$$\Delta U = q + w \quad (2.2)$$

A eq. 2.2 é o enunciado matemático da Primeira Lei da Termodinâmica (de forma abreviada, Primeira Lei), pois resume a equivalência entre o calor e o trabalho e mostra que a energia interna é constante num sistema isolado (para o qual $q = 0$ e $w = 0$). A equação mostra que a variação da energia interna de um sistema fechado é igual à energia que passa, como calor ou trabalho, através das suas fronteiras. Nessa expressão está implícita a chamada 'convenção aquisitiva', que faz $w > 0$ e $q > 0$, se a energia é transferida para o sistema como trabalho ou como calor, e $w < 0$ e $q < 0$, se o sistema perde energia como trabalho ou como calor. Em outras palavras, o fluxo de energia, como trabalho ou como calor, é visto a partir da perspectiva do sistema.

Ilustração 2.1 A convenção de sinal em termodinâmica

Um motor elétrico produz 15 kJ de energia, a cada segundo, na forma de trabalho mecânico, e perde 2 kJ de calor para o ambiente (as vizinhanças). A variação da energia interna do motor é então

$$\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

Imaginemos que, quando se enrola uma mola, se faça um trabalho de 100 J sobre ela, e que 15 J escapem para as vizinhanças, na forma de calor. A variação da energia interna da mola é

$$\Delta U = +100 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = +85 \text{ kJ}$$

2.3 Trabalho de expansão

Podemos agora abrir caminho para os poderosos métodos do cálculo infinitesimal analisando as modificações infinitesimais do estado do sistema (por exemplo, uma variação infinitesimal de temperatura) e as variações infinitesimais da energia interna dU . Assim, se o trabalho feito sobre o sistema é dw e a energia fornecida para o sistema como calor é dq , em lugar da eq. 2.2 temos

$$dU = dq + dw \quad (2.3)$$

Para usar essa expressão, é preciso relacionar as variações dq e dw a eventos que ocorrem nas vizinhanças do sistema.

Iniciamos discutindo **trabalho de expansão**, o trabalho que surge quando ocorre uma variação no volume. Esse tipo de trabalho engloba o trabalho que é feito por um gás quando ele se expande e desloca a atmosfera. Muitas reações químicas resultam na produção ou no consumo de gases (por exemplo, a decomposição térmica do carbonato de cálcio ou a combustão do octano), e as características termodinâmicas dessas reações dependem do trabalho que é efetuado. O termo 'trabalho de expansão' também engloba o trabalho associado com variações negativas de volume, isto é, compressão.

(a) A expressão geral do trabalho

O cálculo do trabalho de expansão nasce da definição da física, que diz que o trabalho para deslocar um corpo de uma distância dz , na direção de uma força de magnitude F que se opõe ao deslocamento, é dado por

$$dw = -Fdz \quad (2.4)$$

O sinal negativo nos informa que, quando o sistema desloca o corpo contra a força que se opõe ao deslocamento, a energia interna do sistema que efetua o trabalho diminui. Ima-

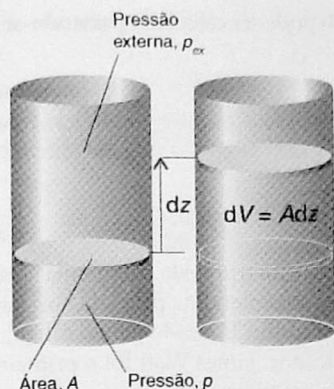


Fig. 2.6 Quando um pistão de área A se desloca da distância dz , varre um volume $dV = Adz$. A pressão externa p_{ex} é equivalente a um peso colocado sobre o pistão e provoca uma força que se opõe à expansão e que é dada por $F = p_{ex}A$.

ginemos agora a montagem que é vista na Fig. 2.6, em que uma parede do sistema é um pistão sem peso, sem atrito, rígido e sem fugas, de área A . Se a pressão externa é p_{ex} , então a magnitude da força atuando na face externa do pistão é $F = p_{ex}A$. Quando o sistema se expande e o pistão se desloca de dz contra a pressão externa p_{ex} , o trabalho feito é $dw = -p_{ex}Adz$. Porém, Adz é a variação de volume, dV , na expansão. Portanto, o trabalho realizado, quando o sistema se expande de dV contra a pressão externa p_{ex} é

$$dw = -p_{ex}dV \quad (2.5)$$

Para obter o trabalho total realizado quando o volume passa de V_i para V_f , integramos esta expressão entre os volumes inicial e final:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (2.6)$$

A força que atua sobre o pistão, $p_{ex}A$, é equivalente a um peso que é levantado quando o sistema se expande.

Se o sistema for comprimido, então o mesmo peso será abaixado nas vizinhanças e a eq. 2.6 ainda pode ser usada, mas agora $V_i < V_f$. É importante acentuar que ainda é a pressão externa que determina o valor do trabalho. Essa é uma conclusão que talvez cause perplexidade, pois parece ser inconsistente com o fato de que o gás *dentro* do recipiente está se opondo à compressão. Entretanto, quando um gás é comprimido, a capacidade das vizinhanças de realizar trabalho diminui numa quantidade que é determinada pelo peso que é abaixado, e é esta a energia que é transferida para o sistema.

Outros tipos de trabalho (por exemplo, o trabalho elétrico), que chamaremos de **trabalho extra** ou **trabalho adicional**, têm expressões semelhantes, cada qual com o produto de um fator intensivo (a pressão, por exemplo) e um fator extensivo (a variação de volume). Na Tabela 2.1 estão reunidas algumas dessas expressões. No momento vamos continuar analisando o trabalho associado à variação de volume, o trabalho de expansão, para ver o que podemos extrair das eqs. 2.5 e 2.6.

(b) Expansão livre

Expansão livre significa uma expansão contra uma força nula. Ocorre quando $p_{ex} = 0$. De acordo com a eq. 2.5, $dw = 0$ para cada etapa da expansão. Logo:

$$\text{Expansão livre: } w = 0 \quad (2.7)$$

Ou seja, não há trabalho quando o sistema se expande livremente. Esse tipo de expansão ocorre quando o sistema se expande no vácuo.

(c) Expansão contra pressão constante

Imaginemos agora que a pressão externa se mantenha constante ao longo de toda a expansão. Por exemplo, o pistão pode trabalhar contra a pressão da atmosfera, que se mantém invariável durante a expansão. Um exemplo químico dessa condição é a expansão de

Tabela 2.1 Tipos de trabalho*

Tipo de trabalho	dw	Comentários	Unidades†
Expansão	$-p_{ex}dV$	p_{ex} é a pressão externa dV é a variação de volume	Pa m^3
Expansão superficial	$\gamma d\sigma$	γ é a tensão superficial $d\sigma$ é a variação da área	$N m^{-1}$ m^2
Extensão	$f dl$	f é a tensão dl é a variação de comprimento	N m
Elétrico	ϕdQ	ϕ é o potencial elétrico dQ é a variação de carga elétrica	V C

*Em geral, o trabalho feito sobre um sistema tem a forma $dw = -Fdz$, onde F é uma 'força generalizada', e dz , um 'deslocamento generalizado'.

†Com o trabalho em joules (J). Observe que $1 N m = 1 J$ e $1 V C = 1 J$.

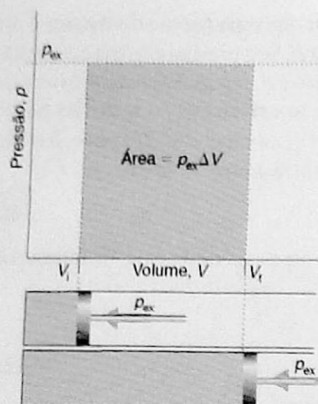
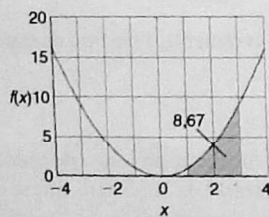


Fig. 2.7 O trabalho efetuado por um gás que se expande contra uma pressão externa constante, p_{ex} , é igual ao da área sombreada neste exemplo de um diagrama indicador.

Comentário 2.2

O valor da integral $\int_a^b f(x)dx$ é igual ao da área subtendida pela curva $f(x)$ entre $x = a$ e $x = b$. Por exemplo, a área sob a curva $f(x) = x^2$, que é mostrada na figura a seguir, se localiza entre $x = 1$ e $x = 3$ e é dada por

$$\int_1^3 x^2 dx = \left(\frac{1}{3}x^3 + \text{constante}\right)\Big|_1^3 \\ = \frac{1}{3}(3^3 - 1^3) = \frac{26}{3} \approx 8,67$$



um gás que se forma numa reação química. A eq. 2.6 pode ser calculada passando-se p_{ex} neste caso uma constante, para fora da integral:

$$w = -p_{\text{ex}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i)$$

Portanto, se a variação de volume for $\Delta V = V_f - V_i$,

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (2.8)$$

Esse resultado está ilustrado na Fig. 2.7, onde a integral é interpretada como uma área. O valor do trabalho w , simbolizado por $|w|$, é igual à área subtendida pela reta horizontal $p = p_{\text{ex}}$ entre os volumes inicial e final. O gráfico de p contra V , usado para o cálculo do trabalho de expansão, é denominado **diagrama indicador**. James Watt foi o primeiro a adotá-lo para evidenciar aspectos da operação da sua máquina a vapor.

(d) Expansão reversível

Uma **transformação reversível**, em termodinâmica, é uma transformação que pode ser invertida pela modificação infinitesimal de uma variável. A palavra-chave “infinitesimal” realça o sentido corrente da palavra “reversível” como alguma coisa que pode mudar de sentido. Dizemos que um sistema está em **equilíbrio** com suas vizinhanças se uma variação infinitesimal nas condições do sistema provoca uma modificação infinitesimal do sistema e a mesma variação no sentido oposto provoca uma modificação infinitesimal no sentido oposto. Um exemplo de reversibilidade que nós já encontramos é o equilíbrio térmico de dois sistemas à mesma temperatura. A transferência de energia entre os dois sistemas, na forma de calor, é reversível, pois, se a temperatura de um deles sofrer abaixamento infinitesimal, haverá passagem de energia do outro sistema para aquele cuja temperatura diminuiu. Se a temperatura de um for infinitesimalmente elevada, a energia térmica passará dele para o sistema mais frio.

Imaginemos que um gás esteja confinado num vaso com um pistão e que a pressão externa, p_{ex} , seja igual à pressão, p , do gás. Esse sistema está em equilíbrio mecânico com suas vizinhanças (como vimos na Seção 1.1), pois uma variação infinitesimal da pressão externa em qualquer sentido provoca variações do volume em sentidos opostos. Se a pressão externa sofrer uma diminuição infinitesimal, o gás se expande ligeiramente; se a pressão externa aumentar de um infinitésimo, o gás se contrai infinitesimalmente. Nos dois casos, a transformação é termodinamicamente reversível. Por outro lado, se houver uma diferença finita entre a pressão externa e a do gás, a modificação infinitesimal da p_{ex} não fará com que ela fique, por exemplo, menor do que a pressão do gás, e a direção do processo não será alterada. Esse sistema não está em equilíbrio mecânico com suas vizinhanças e a expansão é termodinamicamente irreversível.

Para obter uma expansão reversível faz-se p_{ex} igual a p em cada etapa da expansão. Consegue-se essa igualdade, na prática, removendo gradualmente pesos colocados sobre o pistão, de modo que a força para baixo, devida aos pesos, seja sempre equilibrada pela força para cima devida à pressão do gás. Quando se tem $p_{\text{ex}} = p$, a eq. 2.5 fica

$$dw = -p_{\text{ex}} dV = -pdV \quad (2.9)_{\text{rev}}$$

(As equações que valem exclusivamente para processos reversíveis são identificadas pelo índice ‘rev’.) Embora a pressão no interior do sistema apareça nessa expressão do trabalho, esse aparecimento é uma consequência de se ter feito p_{ex} igual a p para garantir a reversibilidade. O trabalho total numa expansão reversível é, portanto,

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} pdV \quad (2.10)_{\text{rev}}$$

A integral pode ser calculada se soubermos como a pressão do gás confinado depende do volume. A eq. 2.10 faz a ligação direta com a matéria exposta no Capítulo 1, pois, se conhecemos a equação de estado do gás, sabemos como exprimir p em função de V e calcular a integral.

(e) Expansão isotérmica reversível

Analisemos a expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. A expansão é isotérmica graças ao contato térmico entre o sistema e suas vizinhanças (que pode ser, por exemplo,

Comentário 2.3

Uma integral que ocorre comumente em termodinâmica é

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = (\ln x + \text{constante}) \Big|_a^b = \ln \frac{b}{a}$$

um banho termostatzado). Como a equação de estado é $pV = nRT$, sabemos que em cada etapa da expansão $p = nRT/V$, onde V é o volume do gás em cada etapa da expansão. A temperatura T é constante numa expansão isotérmica, de modo que ela pode sair da integral (juntamente com n e com R). Segue-se então que o trabalho de expansão isotérmico reversível de um gás perfeito do volume V_i até o volume V_f , na temperatura T , é

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.11)_{rev}^o$$

Quando o volume final é maior do que o inicial, como é o caso numa expansão, o logaritmo da eq. 2.11 é positivo e então $w < 0$. Nesse caso, o sistema realiza trabalho sobre as vizinhanças, e sua energia interna diminui em consequência desse trabalho.² A equação também mostra que, para uma dada variação de volume, o trabalho feito é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura. A maior pressão do gás confinado, nessas circunstâncias, exige maior pressão externa para que se garanta a reversibilidade.

O resultado do cálculo pode ser expresso num diagrama indicador, pois o valor do trabalho é igual ao da área subtendida pela isoterma $p = nRT/V$ (Fig. 2.8). No diagrama aparece também a área retangular correspondente à área da expansão irreversível contra uma pressão externa constante e de valor final igual àquele atingido no processo reversível, entre os mesmos volumes inicial e final da expansão isotérmica. O trabalho obtido na expansão reversível é maior (a área correspondente é maior), pois o equilíbrio entre a pressão externa e a interna, em cada estágio, faz com que o sistema não perca qualquer parcela do seu poder de deslocar o pistão. Não podemos obter mais trabalho do que para o processo reversível, pois se aumentarmos, mesmo de um infinitésimo, a pressão externa, em qualquer etapa do processo, provocaremos uma compressão. Podemos então concluir desta análise que, em virtude de desperdício do poder de deslocamento do pistão, quando $p > p_{ex}$, o trabalho máximo que se pode obter de um sistema que opera entre estados inicial e final bem determinados, e que passa pelos pontos de um certo processo, é o trabalho obtido no processo reversível.

Estabelecemos a ligação entre a reversibilidade e o trabalho máximo no caso especial da expansão de um gás perfeito. Veremos mais adiante (Seção 3.5) que o resultado obtido se aplica a todas as substâncias e a todos os tipos de trabalho.

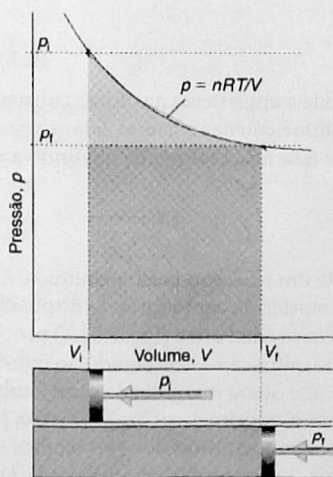


Fig. 2.8 O trabalho efetuado por um gás perfeito numa expansão isotérmica e reversível é dado pela área subtendida pela isoterma $p = nRT/V$. O trabalho feito na expansão irreversível contra a mesma pressão final da expansão é dado pela área retangular, com sombra mais escura. Veja que o trabalho reversível é maior do que o irreversível.

Exploração Calcule o trabalho da expansão isotérmica reversível de 1,0 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, a 298 K, de 1,0 m^3 até 3,0 m^3 com base em que ele obedece à equação de estado de van der Waals.

Exemplo 2.1 Cálculo do trabalho no desprendimento de um gás

Calcule o trabalho efetuado quando 50 g de ferro reagem com ácido clorídrico produzindo hidrogênio gasoso (a) num vaso fechado de volume fixo e (b) num bécher aberto, a 25°C.

Método Precisamos ter a variação de volume e então decidir como ocorre o processo. Se não houver variação de volume, não haverá trabalho de expansão, seja qual for o processo. Se o sistema se expande contra uma pressão externa constante, o trabalho pode ser calculado pela eq. 2.8. Uma característica geral dos processos em que uma fase condensada se transforma numa fase gasosa é a de que o volume da fase inicial pode ser, em geral, desprezado diante do volume da fase gasosa final.

Resposta Em (a), o volume não pode se alterar, portanto não há trabalho de expansão e $w = 0$. Em (b), o gás formado desloca a atmosfera; logo, $w = -p_{ex} \Delta V$. Podemos desprezar o volume inicial, pois o volume final (depois do desprendimento do gás) é muito grande e $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{ex}$, onde n é o número de moles de H_2 produzidos na reação. Portanto,

$$w = -p_{ex} \Delta V \approx -p_{ex} \times \frac{nRT}{p_{ex}} = -nRT$$

²Veremos mais adiante que há um fluxo de energia equivalente, na forma de calor, das vizinhanças para o sistema, de modo que, no global, a energia interna permanece constante para a expansão isotérmica de um gás perfeito.

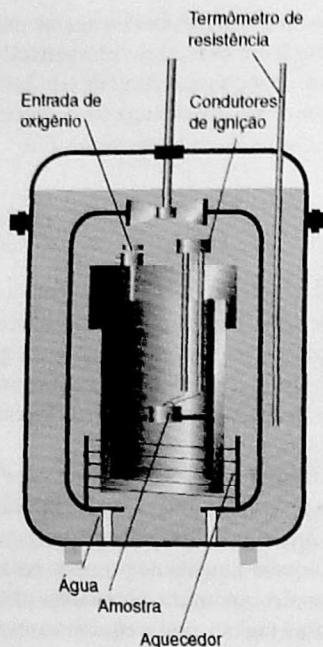


Fig. 2.9 Bomba calorimétrica a volume constante. A 'bomba' é o vaso central, com paredes suficientemente robustas para suportar grandes pressões. O calorímetro (cuja capacidade calorífica tem que ser conhecida) é o conjunto inteiro que aparece no esquema. Para garantir a adiabaticidade da operação, o calorímetro trabalha imerso num banho-maria, cuja temperatura é permanentemente ajustada de modo a ser igual à do calorímetro em cada etapa da combustão.

Comentário 2.4

A carga elétrica é medida em *coulombs*, C. O movimento da carga dá origem a uma corrente elétrica, *I*, medida em coulombs por segundo, ou *ampères*, A, onde $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$. Se uma corrente constante *I* flui através de uma diferença de potencial \mathcal{V} (medida em volts, V), a energia total fornecida em um intervalo de tempo *t* é

$$\text{Energia fornecida} = I\mathcal{V}t$$

Como $1 \text{ A V s} = 1 (\text{C s}^{-1}) \text{ V s} = 1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$, a energia é obtida em joules com a corrente em ampères, a diferença de potencial em volts e o tempo em segundos. Escrevemos a potência elétrica, *P*, como

$$P = (\text{energia fornecida})/(\text{intervalo de tempo}) = I\mathcal{V}t/t = I\mathcal{V}$$

Pela equação da reação, $\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, sabemos que se forma 1 mol de H_2 para cada mol de Fe consumido, portanto *n* pode ser igualado ao número de moles de Fe que reagem. Como a massa molar do Fe é $55,85 \text{ g mol}^{-1}$, vem que

$$w \approx -\frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \\ \approx -2,2 \text{ kJ}$$

O sistema (a mistura reacional) efetua um trabalho de 2,2 kJ ao deslocar a atmosfera. Observe que nesse caso (consideramos o sistema como constituído por um gás perfeito) a pressão externa não afeta o resultado final: quanto mais baixa a pressão, maior o volume ocupado pelo gás, e os dois efeitos cancelam-se mutuamente.

Exercício proposto 2.1 Calcule o trabalho de expansão que é feito durante a eletrólise de 50 g de água, a pressão constante e a 25°C . [−10 kJ]

2.4 Trocas térmicas

Em geral, a variação da energia interna de um sistema é

$$dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw \quad (2.12)$$

onde dw_e é o trabalho extra, além do trabalho de expansão, dw_{exp} . Por exemplo, dw_e pode ser o trabalho elétrico de uma corrente através de um circuito. Um sistema mantido a volume constante não efetua trabalho de expansão, de modo que $dw_{\text{exp}} = 0$. Se o sistema for incapaz de efetuar qualquer outro tipo de trabalho (por exemplo, não é uma célula eletroquímica ligada a um motor elétrico), então $dw_e = 0$ também. Nessas circunstâncias:

$$dU = dq \quad (\text{a volume constante, sem trabalho extra}) \quad (2.123a)$$

Vamos simbolizar essa relação por $dU = dq_v$, onde o subscrito identifica uma variação a volume constante. Para uma transformação finita,

$$\Delta U = q_v \quad (2.13b)$$

Conclui-se então que ao medirmos a energia fornecida a um sistema a volume constante como calor ($q > 0$) ou cedida por um sistema a volume constante como calor ($q < 0$), quando ocorre uma mudança no estado do sistema, estamos, realmente, medindo a variação da energia interna nessa mudança.

(a) Calorimetria

Calorimetria é o estudo do calor transferido durante um processo físico e químico. Um **calorímetro** é um dispositivo para medir a energia transferida como calor. O dispositivo mais comum para medir ΔU é uma **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 2.9). O processo que desejamos estudar — por exemplo, uma reação química — é disparado no interior de um vaso a volume constante, a 'bomba'. Essa bomba opera mergulhada num banho-maria com agitação conveniente, e o conjunto global é o calorímetro. O calorímetro, por sua vez, trabalha mergulhado num banho externo e as temperaturas dos dois banhos são permanentemente acompanhadas e mantidas iguais. Dessa forma, não há perda nem ganho de calor do calorímetro para as vizinhanças (no caso, o banho externo), e assim o calorímetro opera adiabaticamente.

A variação de temperatura, ΔT , observada no calorímetro é proporcional ao calor que a reação libera ou absorve. Portanto, pela medição de ΔT podemos determinar q_v e então descobrir o valor de ΔU . A conversão de ΔT a q_v se consegue pela calibração do calorímetro mediante um processo que libere uma quantidade conhecida e bem determinada de energia e pelo cálculo da constante do calorímetro, *C*, pela relação

$$q = C\Delta T \quad (2.14a)$$

A constante do calorímetro pode ser medida eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica, *I*, fornecida por uma fonte de diferença de potencial conhecida, \mathcal{V} , através de um aquecedor durante um período de tempo *t*:

$$q = I\mathcal{V}t \quad (2.14b)$$

Alternativamente, a constante C também pode ser determinada pela combustão de uma massa conhecida de uma substância (o ácido benzóico é muito usado) que libera uma quantidade conhecida de calor. Com a constante C determinada, é simples interpretar a elevação de temperatura que se mede diretamente como uma liberação de calor.

Ilustração 2.2 A calibração de um calorímetro

A energia fornecida como calor por uma corrente de 10,0 A, gerada por uma fonte de 12 V, que circula durante 300 s, é, de acordo com a eq. 2.14b,

$$q = (10,0 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (300 \text{ s}) = 3,6 \times 10^4 \text{ A V s} = 36 \text{ kJ}$$

pois $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$. Se a elevação de temperatura observada no calorímetro foi de 5,5 K, então a constante do calorímetro é $C = (36 \text{ kJ})/(5,5 \text{ K}) = 6,5 \text{ kJ K}^{-1}$.

Comentário 2.5

A derivada parcial $(\partial z/\partial x)$, consiste em fazer a derivada primeira de $z(x,y)$ em relação a x , tratando y como uma constante. Por exemplo, se $z(x,y) = x^2y$, então

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial[x^2y]}{\partial x}\right)_y = y \frac{dx^2}{dx} = 2yx$$

Derivadas parciais são revistas no Apêndice 2.

(b) Capacidade calorífica

A energia interna de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva. O aumento depende das condições em que se faz o aquecimento; no momento, imaginamos que a amostra fique confinada a um volume constante. Por exemplo, a amostra pode ser um gás num recipiente de volume fixo. Se fizermos o gráfico da energia interna em função da temperatura, é possível obtermos uma curva como a da Fig. 2.10. O coeficiente angular da tangente à curva, em cada temperatura, é a capacidade calorífica do sistema naquela temperatura. A capacidade calorífica a volume constante é simbolizada por C_V e é definida formalmente como³

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.15)$$

Nesse caso, a energia interna varia com a temperatura e com o volume da amostra, mas só estamos interessados na variação com a temperatura, mantendo-se constante o volume (Fig. 2.11).

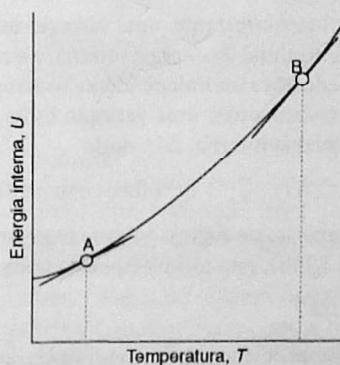


Fig. 2.10 A energia interna de um sistema aumenta com a elevação da temperatura. Este gráfico mostra a variação da energia interna quando o sistema é aquecido a volume constante. O coeficiente angular da tangente à curva em qualquer temperatura é a capacidade calorífica a volume constante naquela temperatura. Observe que, para o sistema ilustrado, a capacidade calorífica é maior em B do que em A.

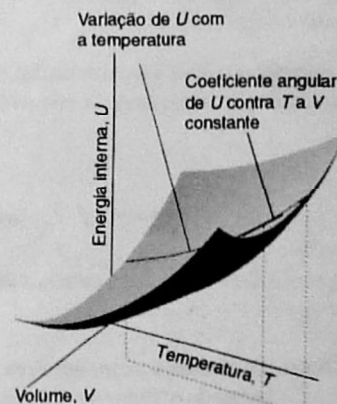


Fig. 2.11 A energia interna de um sistema se altera com o volume e com a temperatura, talvez conforme a superfície representada neste gráfico. A variação da energia interna com a temperatura, a um certo volume constante, está representada pela curva que é paralela a T . O coeficiente angular dessa curva, em qualquer ponto, é a derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$.

³Se a composição do sistema pode mudar, é preciso distinguir entre os valores de C_V no equilíbrio e em composição fixa. Todas as aplicações deste capítulo referem-se a uma substância pura; portanto, essa diferença pode ser ignorada.

Ilustração 2.3 Cálculo de uma capacidade calorífica a volume constante

A capacidade calorífica de um gás perfeito monoatômico pode ser calculada pela expressão da energia interna que foi obtida na *Interpretação molecular 2.2*. Conforme vimos, $U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$; logo, de acordo com a eq. 2.15,

$$C_{v,m} = \frac{\partial}{\partial T} (U_m(0) + \frac{3}{2}RT) = \frac{3}{2}R$$

O valor numérico é $12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

As capacidades caloríficas são propriedades extensivas: 100 g de água, por exemplo, têm a capacidade calorífica 100 vezes maior do que a de 1 g de água (e por isso precisam de 100 vezes a quantidade de calor fornecida a 1 g de água para sofrer a mesma variação de temperatura). A **capacidade calorífica molar a volume constante**, $C_{v,m} = C_v/n$, é a capacidade calorífica por mol da substância e é uma propriedade intensiva (todas as grandezas molares são intensivas). Os valores típicos de $C_{v,m}$ para os gases poliátômicos são da ordem de $25 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Em certas aplicações, é conveniente conhecer a **capacidade calorífica específica** (comumente conhecida como 'calor específico') de uma substância, que é a capacidade calorífica da amostra dividida pela sua massa, geralmente em gramas: $C_{v,s} = C_v/m$. A capacidade calorífica específica da água, por exemplo, na temperatura ambiente, é aproximadamente $4 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Em geral, as capacidades caloríficas dependem da temperatura e diminuem à medida que a temperatura se reduz. Entretanto, para pequenas variações de temperatura, nas vizinhanças da temperatura ambiente ou um pouco acima, a variação da capacidade calorífica é muito pequena, e, nos cálculos aproximados, é possível admitir que as capacidades caloríficas sejam praticamente independentes da temperatura.

A capacidade calorífica pode ser usada para relacionar a variação de energia interna de um sistema com a temperatura, num processo em que o volume permanece constante. Segue-se da eq. 2.15 que

$$dU = C_v dT \quad (\text{a volume constante}) \quad (2.16a)$$

Isto é, a volume constante, uma variação infinitesimal de temperatura provoca uma variação infinitesimal de energia interna, e a constante de proporcionalidade é C_v . Se a capacidade calorífica for independente da temperatura no intervalo de temperatura em que se estiver trabalhando, uma variação finita de temperatura, ΔT , provoca uma variação finita da energia interna, ΔU , onde

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (\text{a volume constante}) \quad (2.16b)$$

Como a variação de energia interna pode ser igualada ao calor fornecido a volume constante (eq. 2.13b), esta última equação pode ser escrita

$$q_v = C_v \Delta T \quad (2.17)$$

Essa relação propicia uma forma simples de medir a capacidade calorífica de uma amostra: uma certa quantidade de energia, na forma de calor, é fornecida à amostra (eletricamente, por exemplo), e mede-se a elevação de temperatura que é provocada. A razão entre o calor fornecido e a elevação de temperatura resultante ($q_v/\Delta T$) dá a capacidade calorífica da amostra a volume constante.

Uma grande capacidade calorífica faz com que, para uma certa quantidade de calor, seja pequena a elevação da temperatura da amostra (isto é, a amostra tem grande capacidade para o calor). Uma capacidade calorífica infinita faz com que não haja elevação de temperatura, qualquer que seja a quantidade de energia, na forma de calor, fornecida à amostra. Numa transição de fase — por exemplo, na ebulição da água —, a temperatura de uma substância não se altera, embora se forneça calor ao sistema; a energia é usada para impelir a transição de fase endotérmica (nesse caso, a vaporização da água) e não para a elevação da temperatura. Portanto, na temperatura de uma transição de fase, a capacidade calorífica da amostra é infinita. Investigaremos mais detalhadamente, na Seção 4.7, as capacidades caloríficas nas vizinhanças das transições de fase.

Se variação de U com T for desproporcional.

$C \rightarrow \infty$
ebulição.

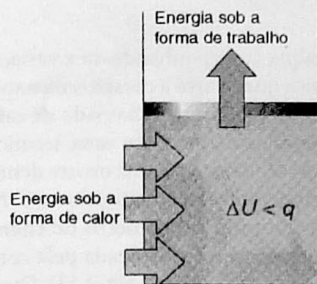


Fig. 2.12 Quando um sistema está submetido a pressão constante e pode alterar o seu volume, parte da energia que lhe é fornecida como calor pode escapar de volta para as vizinhanças, na forma de trabalho. Nesse caso, a variação da energia interna é menor do que a energia fornecida ao sistema como calor.

2.5 Entalpia

A variação da energia interna não é igual à energia transferida na forma de calor quando o volume não for constante. De fato, nessas circunstâncias, parte da energia fornecida como calor retorna às vizinhanças na forma de trabalho de expansão (Fig. 2.12), e, então, dU é menor do que dq . Entretanto, veremos que nesse caso o calor fornecido, a pressão constante, é igual à variação de outra propriedade termodinâmica do sistema, a entalpia.

(a) Definição de entalpia

A entalpia, H , é definida como

$$H = U + pV \quad (2.18)$$

onde p é a pressão do sistema, e V , o volume. Como U , p e V são funções de estado, a entalpia também é uma função de estado. Como qualquer outra função de estado, a variação de entalpia, ΔH , entre um par de estados inicial e final, é independente do processo que leva o sistema de um estado para outro.

Embora a definição de entalpia possa parecer arbitrária, ela tem implicações importantes para a termoquímica. Por exemplo, mostramos na *Justificativa*, que é vista a seguir, que a eq. 2.18 implica que a *variação de entalpia é igual ao calor fornecido ao sistema, a pressão constante* (desde que o sistema não efetue trabalho além do de expansão):

$$dH = dq \quad (\text{a pressão constante, sem trabalho extra}) \quad (2.19a)$$

No caso de uma variação finita,

$$\Delta H = q_p \quad (2.19b)$$

Justificativa 2.1 A relação $\Delta H = q_p$

No caso de uma variação infinitesimal qualquer no estado do sistema, U passa a $U + dU$, p a $p + dp$, e V a $V + dV$. Logo, de acordo com a eq. 2.18, H passa de $U + pV$ para

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV \end{aligned}$$

O último termo é o produto de duas grandezas infinitesimais e pode ser desprezado. Então, substituindo $U + pV$ no segundo membro por H , vemos que H passa para

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

e, portanto, que

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Se fizermos agora $dU = dq + dw$ nessa expressão, temos

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

Se o sistema estiver em equilíbrio mecânico com as vizinhanças, à pressão p , e se o único trabalho for o de expansão, podemos escrever que $dw = -pdV$ e obtemos

$$dH = dq + Vdp$$

Impomos agora a restrição de o aquecimento ocorrer à pressão constante, escrevendo $dp = 0$. Então

$$dH = dq \quad (\text{a pressão constante, sem trabalho extra})$$

que é a eq. 2.19a.

O resultado expresso pela eq. 2.19 estabelece que, quando um sistema está a uma pressão constante, e só efetua trabalho de expansão, a variação de entalpia é igual à energia fornecida ao sistema na forma de calor. Por exemplo, se fornecemos à água contida num bécher aberto, através de um aquecedor elétrico, 36 kJ de energia, a entalpia da água aumenta em 36 kJ, e escrevemos $\Delta H = +36$ kJ.

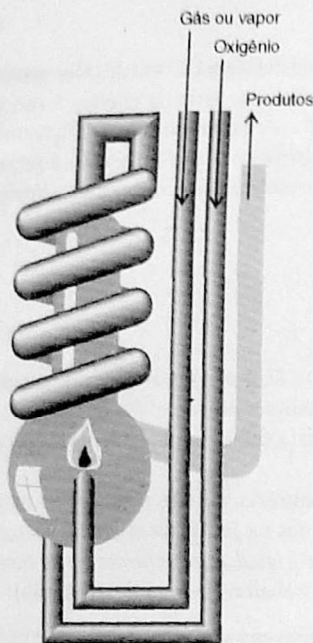


Fig. 2.13 Um calorímetro de chama adiabático consiste em um combustor que fica imerso num banho-maria sob agitação. A combustão ocorre quando uma quantidade conhecida de reagente alimenta a chama. Acompanha-se, então, a elevação da temperatura.

(b) Medida da variação de entalpia

Pode-se medir calorimetricamente a variação de entalpia acompanhando-se a variação de temperatura de uma transformação física ou química que ocorra a pressão constante. O calorímetro usado no estudo de um processo a pressão constante é chamado de **calorímetro isobárico**. Um exemplo simples desse tipo de calorímetro é um vaso, termicamente isolado, aberto para a atmosfera: o calor liberado numa reação, que ocorre dentro do vaso, é monitorado pela medição da variação de temperatura no interior do vaso. No caso de uma reação de combustão, pode-se operar com um **calorímetro de chama adiabático**, em que se pode medir a variação de temperatura ΔT provocada pela combustão de uma certa quantidade de substância em atmosfera de oxigênio (Fig. 2.13). Outro caminho para medir ΔH é medir a variação de energia interna numa bomba calorimétrica e depois converter ΔU em ΔH . Como os sólidos e os líquidos têm volumes molares muito pequenos, o produto pV_m para um sólido ou um líquido é muito pequeno, e são quase idênticas a entalpia molar e a energia interna molar ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). Logo, se um processo envolve exclusivamente sólidos ou líquidos, os valores de ΔH e de ΔU são quase iguais. Fisicamente, tais processos são acompanhados por uma variação muito pequena de volume, e o trabalho feito pelo sistema sobre as vizinhanças é desprezível quando o processo ocorre. Assim, a energia fornecida ao sistema, na forma de calor, permanece inteiramente dentro do sistema. Entretanto, a maneira mais sofisticada de medir a variação de entalpia é através do uso de um **calorímetro diferencial de varredura** (sigla em inglês DSC). Variações de entalpia e de energia interna podem também ser medidas através de métodos não-calorimétricos (veja Capítulo 7).

Exemplo 2.2 Relação entre ΔH e ΔU

A variação de energia interna, quando 1,0 mol de CaCO_3 , na forma de calcita, se converte em aragonita, é +0,21 kJ. Calcule a diferença entre a variação de entalpia e a variação de energia interna quando a pressão é de 1,0 bar, sabendo que a massa específica da calcita é $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ e a da aragonita, $2,93 \text{ g cm}^{-3}$.

Método O ponto de partida para o cálculo é a relação entre a entalpia de uma substância e a sua energia interna (eq. 2.18). A diferença entre as duas grandezas pode ser expressa em termos da pressão e da diferença entre os volumes molares, que podem ser calculados pelas massas molares, M , e pelas massas específicas, ρ , pois $\rho = M/V_m$.

Resposta A variação de entalpia na transformação é

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{aragonita}) - H(\text{calcita}) \\ &= \{U(a) + pV(a)\} - \{U(c) + pV(c)\} \\ &= \Delta U + p\{V(a) - V(c)\} = \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

O volume de 1,0 mol de CaCO_3 (isto é, 100 g) na forma da aragonita é 34 cm^3 , e na forma de calcita é 37 cm^3 . Portanto,

$$p\Delta V = (1,0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (34 - 37) \times 10^{-6} \text{ m}^3 = -0,3 \text{ J}$$

(pois $1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$). Logo,

$$\Delta H - \Delta U = -0,3 \text{ J}$$

o que corresponde a apenas 0,1% do valor de ΔU . Em geral, é justificável ignorar a diferença entre a entalpia e a energia interna de fases condensadas, exceto a pressões muito elevadas, quando o produto pV não é desprezível.

Exercício proposto 2.2 Calcule a diferença entre ΔH e ΔU quando 1,0 mol de $\text{Sn}(s, \text{cinza})$, de massa específica igual a $5,75 \text{ g cm}^{-3}$, se transforma em $\text{Sn}(s, \text{branco})$, de massa específica igual a $7,31 \text{ g cm}^{-3}$, sob a pressão de 10,0 bar. A 298 K , $\Delta H = +2,1 \text{ kJ}$.

$$[\Delta H - \Delta U = -4,4 \text{ J}]$$

Consegue-se a relação entre a entalpia e a energia interna de um gás perfeito usando-se a equação de estado $pV = nRT$ na definição de H :

$$H = U + pV = U + nRT \quad (2.20)^\circ$$

Essa relação mostra que a variação de entalpia numa reação que produz ou que consome gás é

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (2.21)^\circ$$

onde Δn_g é a variação da quantidade de moléculas de gás na reação.

Quanto consome
ou produz gás

$$\Delta H = \Delta U + n \Delta T \text{ em } \Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

Ilustração 2.4 A relação entre ΔH e ΔU para reações em fase gasosa

Na reação $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 3 mol de moléculas na fase gasosa se transformam em 2 mol de moléculas na fase líquida, de modo que $\Delta n_g = -3$ mol. Portanto, a 298 K, a diferença entre as variações de entalpia e de energia interna é

$$\Delta H - \Delta U = (-3 \text{ mol}) \times RT \approx -7,4 \text{ kJ}$$

Veja que a diferença está expressa em quilojoules e não em joules, como no Exemplo 2.2. A variação de entalpia é menor (neste caso, menos negativa) do que a de energia interna, pois, embora o sistema ceda calor para o exterior quando a reação ocorre, há também uma contração de volume na formação do líquido, de modo que uma parte da energia é recuperada pelo sistema a partir das vizinhanças.

Exemplo 2.3 Cálculo da variação de entalpia

Aquece-se um volume de água, sob pressão de 1,0 atm, até a ebulição. Neste momento, uma corrente elétrica de 0,50 A, gerada por uma fonte de 12 V, passa durante 300 s por um resistor em contato térmico com a água em ebulição; observa-se que há a vaporização de 0,798 g de água. Calcule as variações de energia interna molar e de entalpia molar da água no ponto de ebulição (373,15 K).

Método Como a vaporização ocorre a pressão constante, a variação de entalpia é igual ao calor fornecido pelo aquecedor. Portanto, a estratégia é calcular a quantidade de energia fornecida como calor (pela expressão $q = I\mathcal{V}t$), achar a variação de entalpia e depois converter o resultado em variação de entalpia molar, dividindo-se o resultado pelo número de moles de H_2O vaporizados. Para obter a variação da energia interna a partir da variação de entalpia, vamos admitir que o vapor tenha comportamento de um gás perfeito e usar a eq. 2.21.

Resposta A variação de entalpia é

$$\Delta H = q_p = (0,50 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (300 \text{ s}) = +(0,50 \times 12 \times 300) \text{ J}$$

Neste caso usamos $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$ (veja Comentário 2.4). Como 0,798 g de água corresponde a $(0,798 \text{ g}) / (18,02 \text{ g mol}^{-1}) = (0,798/18,02) \text{ mol}$ de H_2O , a entalpia de vaporização por mol de H_2O é

$$\Delta H_m = + \frac{0,50 \times 12 \times 300 \text{ J}}{(0,798/18,02) \text{ mol}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No processo $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, a variação do número de moles de gás é $\Delta n_g = +1$ mol, de modo que

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O sinal mais está presente em todas as grandezas positivas para acentuar um aumento de energia interna ou de entalpia. Observe que a variação de energia interna é menor do que a variação de entalpia, pois parte da energia térmica fornecida foi usada para deslocar a atmosfera das vizinhanças e abrir espaço para o vapor.

Exercício proposto 2.3 A entalpia molar da vaporização do benzeno, no seu ponto de ebulição (353,25 K), é $30,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Qual é a variação da energia interna molar na vaporização? Durante quanto tempo deve circular uma corrente de 0,50 A, gerada por uma fonte de 12 V, para vaporizar 10 g da amostra? $[+27,9 \text{ kJ mol}^{-1}, 660 \text{ s}]$

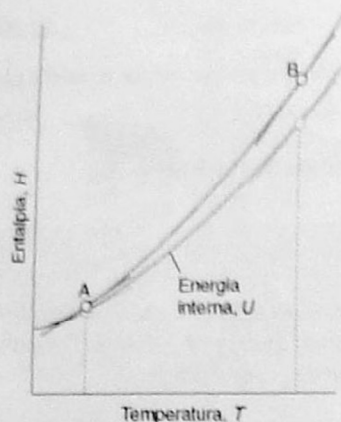


Fig. 2.14 O coeficiente angular da tangente à curva da entalpia de um sistema mantido a pressão constante contra a temperatura é igual à capacidade calorífica a pressão constante. O coeficiente angular pode variar com a temperatura, quando a capacidade calorífica varia com a temperatura. Desse modo, as capacidades caloríficas em A e em B são diferentes. No caso dos gases, o coeficiente angular da curva da entalpia contra a temperatura, numa determinada temperatura, é maior do que o coeficiente angular da curva da energia interna contra a temperatura, e $C_{p,m}$ é maior do que $C_{v,m}$.

(c) Variação da entalpia com a temperatura

A entalpia de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva. A relação entre o aumento de entalpia e a elevação de temperatura depende das condições (por exemplo, pressão constante ou volume constante). A condição mais importante é a de pressão constante, e o coeficiente angular da tangente à curva da entalpia contra a temperatura, a pressão constante, é chamado de capacidade calorífica a pressão constante, C_p , numa dada temperatura (Fig. 2.14). Formalmente temos:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [2.22]$$

A capacidade calorífica a pressão constante é análoga à capacidade calorífica a volume constante, e também é uma propriedade extensiva.⁴ A capacidade calorífica molar a pressão constante, $C_{p,m}$, é a capacidade calorífica por mol do material; é uma propriedade intensiva.

A capacidade calorífica a pressão constante relaciona a variação de entalpia com a variação de temperatura. Para uma variação infinitesimal de temperatura,

$$dH = C_p dT \quad (\text{a pressão constante}) \quad (2.23a)$$

Se a capacidade calorífica for constante no intervalo de temperatura que se estiver investigando, tem-se que, para uma variação finita de temperatura,

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{a pressão constante}) \quad (2.23b)$$

Como um aumento de entalpia pode ser identificado com o calor fornecido ao sistema a pressão constante, a forma prática desta última equação é

$$q_p = C_p \Delta T \quad (2.24)$$

Essa expressão nos mostra como medir a capacidade calorífica de uma amostra: mede-se a quantidade de calor fornecida à amostra, em condições de pressão constante (por exemplo, com a amostra exposta à atmosfera e livre para expandir-se), e acompanha-se a elevação de temperatura.

A variação da capacidade calorífica com a temperatura pode ser algumas vezes ignorada, se o intervalo de temperatura envolvido for pequeno. Essa aproximação é exata no caso de um gás perfeito monoatômico (por exemplo, um gás nobre a baixa pressão). Entretanto, quando for necessário levar em conta a variação da capacidade calorífica, uma expressão empírica conveniente é a seguinte:

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2.25)$$

Os parâmetros empíricos a , b e c são independentes da temperatura (Tabela 2.2).

Tabela sinóptica 2.2* Variação das capacidades caloríficas molares com a temperatura, $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{ K})$	$c/(10^5 \text{ K}^2)$
C(s, grafita)	16,86	4,77	-8,54
CO ₂ (g)	44,22	8,79	-8,62
H ₂ O(l)	75,29	0	0
N ₂ (g)	28,58	3,77	-0,50

*Outros valores podem ser vistos na Seção de dados, no final deste livro.

⁴Como no caso de C_v , se o sistema tiver composição variável é preciso distinguir as capacidades caloríficas no equilíbrio e em composição constante. Neste capítulo, todas as aplicações envolvem substâncias puras, e a distinção pode ser ignorada.

Exemplo 2.4 Cálculo do aumento da entalpia com a temperatura

Qual a variação da entalpia molar do N_2 , quando ele é aquecido de 25°C até 100°C ? Use os dados de capacidade calorífica da Tabela 2.2.

Método A capacidade calorífica do N_2 se altera com a temperatura, portanto, não podemos usar a eq. 2.23b (que admite ser constante a capacidade calorífica da substância). Por conseguinte, temos que adotar a eq. 2.23a, substituir a eq. 2.25 para levar em conta a dependência da capacidade calorífica com a temperatura, e depois integrar o resultado entre 25°C e 100°C .

Resposta Por conveniência, representamos por T_1 e T_2 as temperaturas 298 K e 373 K, respectivamente. As integrais que temos que calcular são

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

Observe a correspondência entre os limites de integração em cada membro da equação: no primeiro membro, a integração sobre H vai de $H(T_1)$, o valor de H na temperatura T_1 , até $H(T_2)$, o valor de H na temperatura T_2 . No segundo membro, a integração sobre T vai de T_1 até T_2 . Agora, usamos as integrais,

$$\int dx = x + \text{constante} \quad \int x dx = \frac{1}{2}x^2 + \text{constante} \quad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{constante}$$

para obter

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Substituindo os valores numéricos, temos

$$H(373 \text{ K}) = H(298 \text{ K}) + 2,20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se tivéssemos admitido a capacidade calorífica constante de $29,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (o valor dado pela eq. 2.25a a 25°C), teríamos encontrado que as duas entalpias diferiam de $2,19 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Exercício proposto 2.4 Em temperaturas muito baixas, a capacidade calorífica de um sólido é proporcional a T^3 , e podemos escrever $C_p = aT^3$. Qual a variação de entalpia de um sólido puro aquecido de 0 K até a temperatura T (com T próximo a 0 K)?
 $[\Delta H = \frac{1}{4}aT^4]$

A maioria dos sistemas se expande quando aquecidos a pressão constante. Esses sistemas efetuam trabalho sobre as respectivas vizinhanças, e, portanto, parte da energia que recebem na forma de calor escapa como trabalho para as vizinhanças. Por isso, a temperatura do sistema se eleva menos quando o aquecimento é a pressão constante do que quando é a volume constante. Uma menor elevação de temperatura sinaliza maior capacidade calorífica. Concluimos então que, na maioria dos casos, a capacidade calorífica a pressão constante é maior do que a capacidade calorífica a volume constante. Veremos mais adiante (Seção 2.11) que há uma relação muito simples entre as duas capacidades caloríficas no caso de um gás perfeito:

$$C_p - C_v = nR \quad (2.26)^\circ$$

Segue então que a capacidade calorífica molar de um gás perfeito, a pressão constante, é cerca de $8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ maior do que a capacidade calorífica molar a volume constante. Como a capacidade calorífica a volume constante de um gás monoatômico é cerca de $12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a diferença mencionada é bastante significativa e não pode ser desprezada.

IMPACTO SOBRE A BIOQUÍMICA E A CIÊNCIA DOS MATERIAIS

12.1 Calorimetria diferencial de varredura

Um calorímetro diferencial de varredura (sigla em inglês DSC) mede o calor transferido, a uma pressão constante, de uma amostra ou para uma amostra durante um processo fisi-

Comentário 2.6

No início do livro, encontra-se uma pequena tabela das integrais comumente encontradas na físico-química.

$C_v =$

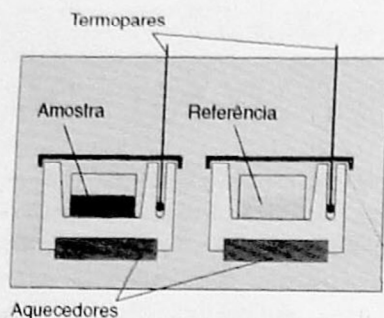


Fig. 2.15 Calorímetro diferencial de varredura. A amostra e o material de referência são aquecidos em dois compartimentos idênticos, mas separados. A saída é a diferença de potência que é necessária para manter os dois compartimentos na mesma temperatura quando a temperatura do compartimento da amostra se altera.

co ou químico. O termo 'diferencial' traduz o fato de que o comportamento da amostra é comparado com o de um material de referência, que não sofre uma variação física ou química durante a análise. O termo 'varredura' indica que as temperaturas da amostra e do material de referência são aumentadas, ou 'varridas', sistematicamente, durante a análise.

Um DSC consiste em dois pequenos compartimentos que são aquecidos eletricamente, numa taxa constante. A temperatura T , num tempo t , durante uma varredura linear, é dada por $T = T_0 + \alpha t$, onde T_0 é a temperatura inicial e α é a taxa de varredura da temperatura (em kelvin por segundo, $K s^{-1}$). Um computador controla a potência elétrica de saída a fim de manter a mesma temperatura nos compartimentos da amostra e do material de referência durante toda a análise (veja Fig. 2.15).

A temperatura da amostra varia significativamente, em relação ao material de referência, se um processo físico ou químico que envolve transferência de calor estiver ocorrendo durante a varredura. Para manter a mesma temperatura em ambos os compartimentos, um excesso de calor é transferido da amostra ou para a amostra durante o processo. Por exemplo, um processo endotérmico diminui a temperatura da amostra em relação à do material de referência; assim, a amostra deve ser aquecida mais intensamente que o material de referência, a fim de manter as temperaturas iguais.

Se nenhuma mudança física ou química ocorrer na amostra na temperatura T , escrevemos o calor transferido para a amostra como $q_p = C_p \Delta T$, onde $\Delta T = T - T_0$, e C_p é considerada como independente da temperatura. O processo físico ou químico requer a transferência de $q_p + q_{p,ex}$, onde $q_{p,ex}$ é a energia em excesso transferida como calor, para se obter a mesma variação de temperatura da amostra. Interpretamos $q_{p,ex}$ em termos de uma variação aparente da capacidade calorífica a pressão constante da amostra, C_p , durante a varredura da temperatura. Escrevemos então a capacidade calorífica da amostra como $C_p + C_{p,ex}$, e

$$q_p + q_{p,ex} = (C_p + C_{p,ex}) \Delta T$$

Segue-se então que

$$C_{p,ex} = \frac{q_{p,ex}}{\Delta T} = \frac{q_{p,ex}}{\alpha t} = \frac{P_{ex}}{\alpha}$$

onde $P_{ex} = q_{p,ex}/t$ é a potência elétrica em excesso necessária para igualar a temperatura dos compartimentos que contêm a amostra e o material de referência.

Um gráfico DSC, também chamado de *termograma*, é um gráfico de P_{ex} ou de $C_{p,ex}$ em função de T (veja Fig. 2.16). A presença de picos largos no termograma é indicativo de processos de transferência de calor. A partir da eq. 2.23a, a variação de entalpia associada com o processo é

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas do início e do fim do processo, respectivamente. Essa relação mostra que a variação de entalpia corresponde à área sob a curva de $C_{p,ex}$ em função de T . Através de um DSC, variações de entalpia podem ser determinadas com amostras de massa tão pequenas quanto 0,5 mg, o que representa uma vantagem significativa sobre as bombas calorimétricas ou os calorímetros de chama, que requerem vários gramas de material.

A calorimetria diferencial de varredura é utilizada na indústria química para caracterizar polímeros, e em laboratórios bioquímicos para verificar a estabilidade de proteínas, ácidos nucleicos e membranas. Moléculas grandes, como polímeros sintéticos ou biológicos, possuem uma estrutura tridimensional complexa, devido a interações intra- e intermoleculares, tais como ligações hidrogênio e interações hidrofóbicas (Capítulo 18). A quebra dessas interações é um processo endotérmico, que pode ser estudado através de um DSC. Por exemplo, o termograma mostrado na ilustração anterior indica que a proteína ubiquitina mantém sua estrutura nativa até aproximadamente 45°C. Em temperaturas mais elevadas, a proteína sofre uma mudança conformacional endotérmica, que resulta na perda de sua estrutura tridimensional. Os mesmos princípios também se aplicam ao estudo da integridade estrutural e estabilidade de polímeros sintéticos, como os plásticos.

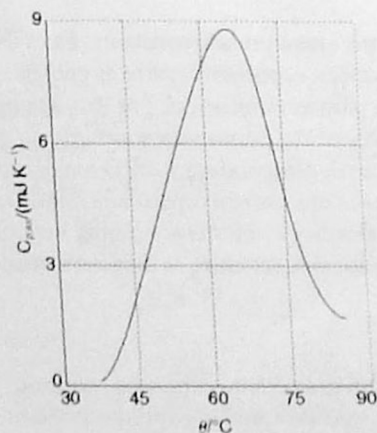


Fig. 2.16 Termograma da proteína ubiquitina em $pH = 2,45$. A proteína retém a sua estrutura nativa até cerca de 45°C e, então, sofre uma variação conformacional endotérmica. [Adaptado de B. Chowdhry and S. LeHarne, *J. Chem. Educ.* **74**, 236 (1997).]

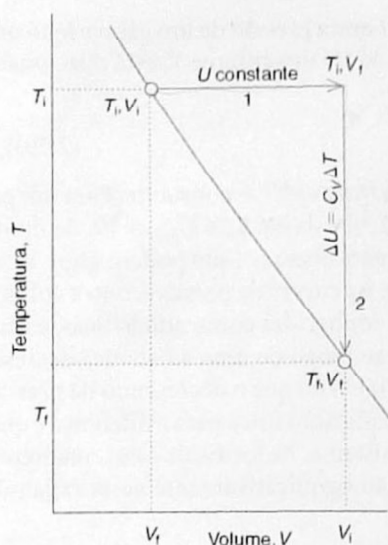


Fig. 2.17 Para obtermos uma mudança de estado de uma temperatura e volume para outra temperatura e volume, podemos imaginar que a transformação se faça em duas etapas. Na primeira, o sistema se expande a uma temperatura constante; não haverá variação da energia interna se o sistema for um gás perfeito. Na segunda, a temperatura do sistema é reduzida a volume constante. A variação global de energia interna no processo é igual à soma das variações para as duas etapas.

2.6 Transformações adiabáticas

Dispomos agora dos instrumentos para tratar das transformações de um gás perfeito que se expande adiabaticamente. É de se esperar que ocorra um abaixamento de temperatura, pois, como há trabalho sobre as vizinhanças, a energia interna do gás deve diminuir; por isso, sua temperatura se reduz. Em termos moleculares, há diminuição da energia cinética das moléculas do gás em virtude do trabalho realizado, a velocidade média das moléculas diminui e, conseqüentemente, a temperatura cai.

A variação da energia interna de um gás perfeito quando a temperatura passa de T_i para T_f e o volume passa de V_i para V_f pode ser expressa como a soma das variações em duas etapas (Fig. 2.17). Na primeira etapa só há variação de volume, e a temperatura permanece constante no respectivo valor inicial. Entretanto, como a energia interna do gás perfeito é independente do volume que as moléculas ocupam, a variação global de energia interna ocorre somente a partir da segunda etapa, a variação de temperatura a volume constante. Na hipótese de a capacidade calorífica ser independente da temperatura, essa variação é

$$\Delta U = C_v(T_f - T_i) = C_v\Delta T$$

Como a expansão é adiabática, temos $q = 0$; como $\Delta U = q + w$, então segue-se que $\Delta U = w_{ad}$. O índice 'ad' simboliza um processo adiabático. Portanto, igualando essa expressão com a expressão anterior que obtivemos para ΔU , temos

$$w_{ad} = C_v\Delta T \quad (2.27)$$

Isto é, o trabalho efetuado durante a expansão adiabática de um gás perfeito é proporcional à diferença de temperatura entre os estados final e inicial. Isso é exatamente o que se espera com base na concepção molecular, pois a energia cinética média das moléculas é proporcional a T , e, portanto, uma variação de energia provocada exclusivamente pela variação de temperatura deve ser proporcional a ΔT . Na *Informação adicional 2.1* mostramos que as temperaturas inicial e final de um gás perfeito que sofre uma expansão adiabática reversível (expansão reversível em um recipiente isolado termicamente) podem ser calculadas a partir de

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \quad (2.28a)_{rev}$$

onde $c = C_{v,m}/R$, ou equivalentemente

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c \quad (2.28b)_{rev}$$

Esse resultado é freqüentemente resumido na forma $V T^c = \text{constante}$.

Ilustração 2.5 Trabalho de expansão adiabática

Imaginemos a expansão reversível, adiabática, de 0,020 mol de Ar, inicialmente a 25°C, de 0,50 dm³ até 1,00 dm³. A capacidade calorífica do argônio a volume constante é 12,48 J K⁻¹ mol⁻¹, e então $c = 1,501$. Portanto, pela eq. 2.28a,

$$T_f = (298 \text{ K}) \times \left(\frac{0,50 \text{ dm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} \right)^{1/1,501} = 188 \text{ K}$$

Segue-se então que $\Delta T = -110 \text{ K}$, e, portanto, da eq. 2.27, que

$$w = \{(0,020 \text{ mol}) \times (12,48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})\} \times (-110 \text{ K}) = -27 \text{ J}$$

Observe que a variação de temperatura não depende da massa do gás que se expande, mas o trabalho depende dessa massa.

Exercício proposto 2.5 Calcule a temperatura final, o trabalho efetuado e a variação de energia interna, na expansão adiabática reversível da amônia, de 0,50 dm³ até 2,00 dm³, sendo 25°C a temperatura inicial. [195 K, -56 J, -56 J]

$\frac{1}{2} v_1 \rightarrow v_2 \quad W$
 $\Delta T_1 \rightarrow T_2 \quad v = k \quad \Delta U = \dots$

$U = C_v \Delta T \quad C_v = m(c_p - R)$
 $c = \frac{C_{p,m} - R}{R}$
 $T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}$
 Pode ser usado a eq. 2.25

$$C_v = m(c_p - R)$$

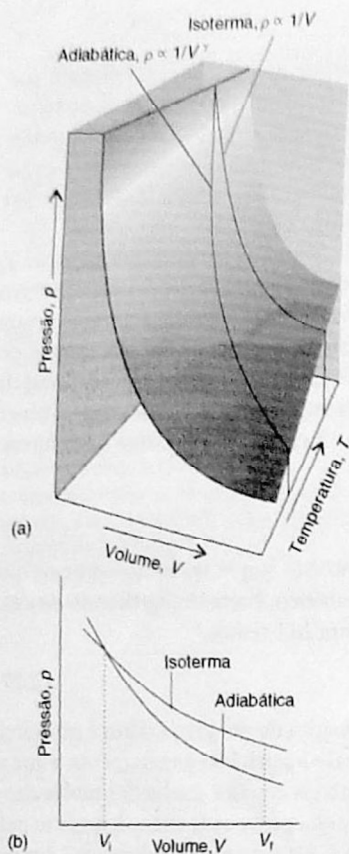


Fig. 2.18 Uma adiabática representa a variação da pressão com o volume quando um gás se expande adiabaticamente. (a) Adiabáticas de um gás perfeito numa expansão reversível. (b) Observe que a pressão tem uma queda maior numa adiabática do que numa isoterma, pois na primeira há uma diminuição da temperatura.

Exploração Analise como o parâmetro γ afeta a dependência da pressão em relação ao volume. A dependência entre a pressão e o volume se acentua ou diminui com o aumento do volume?

Também mostramos na *Informação adicional 2.1* que a pressão de um gás perfeito que sofre expansão adiabática reversível de um volume V_i até um volume V_f está relacionada à sua pressão inicial por

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \quad (2.29)_{\text{rev}}^{\circ}$$

onde $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$. Este resultado está resumido na forma $pV^\gamma = \text{constante}$. Para um gás perfeito monoatômico, $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ (veja *Ilustração 2.3*), e da eq. 2.26 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, de modo que $\gamma = \frac{5}{3}$. Para um gás poliatômico de moléculas não-lineares (que podem girar, além de executar translação), $C_{v,m} = 3R$; portanto $\gamma = \frac{4}{3}$. As curvas de pressão contra volume para uma transformação reversível, adiabática, são conhecidas como **adiabáticas**, e uma delas aparece na Fig. 2.18. Como $\gamma > 1$, a pressão ao longo de uma adiabática decresce mais rapidamente com o aumento do volume ($p \propto 1/V^\gamma$) do que o decréscimo da pressão ao longo da isoterma correspondente ($p \propto 1/V$). A explicação física para a diferença é que, numa expansão isotérmica, a energia que entra no sistema, na forma de calor, mantém a temperatura constante; com isso a pressão não cai tão significativamente nessa expansão como numa expansão adiabática.

Ilustração 2.6 A variação de pressão acompanhando uma expansão adiabática

Quando uma amostra de argônio (que tem $\gamma = \frac{5}{3}$), a 100 kPa, se expande reversível e adiabaticamente até duplicar o seu volume inicial, a pressão final será

$$p_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^\gamma p_i = \left(\frac{1}{2}\right)^{5/3} \times (100 \text{ kPa}) = 32 \text{ kPa}$$

Se a duplicação do volume fosse isotérmica, a pressão final seria 50 kPa.

Terموquímica

Terموquímica é o estudo do calor produzido ou consumido nas reações químicas. É um ramo da termodinâmica, pois o vaso da reação e seu conteúdo constituem um sistema, e as reações químicas provocam troca de energia entre o sistema e suas vizinhanças. Assim, podemos usar a calorimetria para medir o calor produzido ou absorvido numa reação e identificar q como a variação de energia interna (se a reação ocorrer a volume constante) ou como a variação de entalpia (se a reação ocorrer a pressão constante). Inversamente, se ΔU ou ΔH forem conhecidas para uma certa reação, será possível calcular a quantidade de energia (na forma de calor) que a reação pode produzir.

Já comentamos que um processo que libera calor para as vizinhanças (aquecendo-as) é exotérmico, e um outro que absorve calor (resfriando as vizinhanças) é endotérmico. Como a liberação de calor corresponde à diminuição da entalpia de um sistema (a pressão constante), podemos dizer que num processo exotérmico a pressão constante $\Delta H < 0$. Inversamente, uma vez que a absorção de calor provoca a elevação de entalpia do sistema, num processo endotérmico a pressão constante temos $\Delta H > 0$.

2.7 Variações de entalpia-padrão

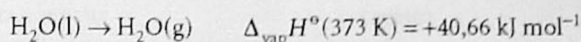
As variações de entalpia são geralmente registradas para os processos que ocorrem sob um conjunto de condições admitidas como padrões. Na maior parte desta exposição consideraremos a **variação de entalpia-padrão**, ΔH° , como sendo a variação de entalpia num processo em que as substâncias, nos estados inicial e final, estão nos respectivos estados padrões:

O **estado padrão** de uma substância, numa certa temperatura, é o da substância na sua forma pura sob pressão de 1 bar.⁵

⁵A definição do estado padrão é mais sofisticada no caso de um gás real (*Informação adicional 3.2*) e no caso de soluções (Seções 5.6 e 5.7).

Por exemplo, o estado padrão do etanol líquido, a 298 K, é o etanol líquido puro, a 298 K e sob pressão de 1 bar. O estado padrão do ferro sólido, a 500 K, é o ferro puro, a 500 K e sob pressão de 1 bar. A variação de entalpia-padrão numa reação, ou num processo físico, é a diferença entre as entalpias dos produtos, nos respectivos estados padrões, e as entalpias dos reagentes, também nos respectivos estados padrões, todos numa certa temperatura.

Como exemplo de variação de entalpia-padrão tem-se o da *entalpia-padrão de vaporização*, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$, que é a variação de entalpia por mol quando um líquido puro, a 1 bar, se vaporiza em gás, também a 1 bar, como na seguinte transformação:

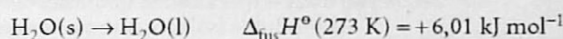


Como vimos nos exemplos mencionados, as entalpias-padrões podem se referir a qualquer temperatura. Entretanto, a temperatura adotada para o registro de dados termodinâmicos é de 298,15 K (correspondente a 25,00°C). A menos de observação em contrário, todos os dados termodinâmicos neste texto se referem a essa temperatura convencional.

Uma nota sobre a boa prática A convenção moderna adiciona o nome da transição ao símbolo Δ , como, por exemplo, em $\Delta_{\text{vap}}H$. Entretanto, a convenção antiga, ΔH_{vap} , ainda é muito usada. A nova convenção é mais lógica porque o índice identifica o tipo de variação, não a grandeza física relacionada com a variação.

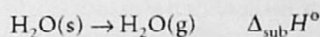
(a) Entalpias de transformações físicas

A variação de entalpia-padrão que acompanha uma mudança de estado físico é a *entalpia-padrão de transição* que se representa por $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (Tabela 2.3). A *entalpia-padrão de vaporização*, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$, é um exemplo. Outro é o da *entalpia-padrão de fusão*, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$, que é a variação de entalpia-padrão na conversão de um sólido em líquido, como no caso da seguinte transformação:



Em certos casos, é conveniente saber a variação da entalpia-padrão na temperatura de transição além da entalpia-padrão na temperatura convencional.

Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia é independente do processo que leva de um estado a outro. Essa propriedade tem muita importância na termoquímica, pois implica que o valor de ΔH° será sempre o mesmo, qualquer que tenha sido o processo da transformação, desde que não se alterem os estados inicial e final. Por exemplo, podemos imaginar a transformação de um sólido em vapor através da sublimação (isto é, a passagem direta do sólido a vapor),



ou ocorrendo em duas etapas: primeiro a fusão e depois a vaporização do líquido que resulta da fusão:

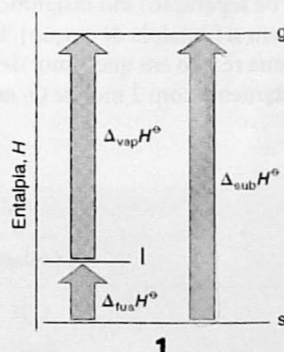
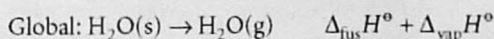
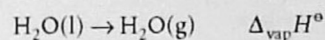
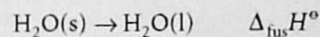
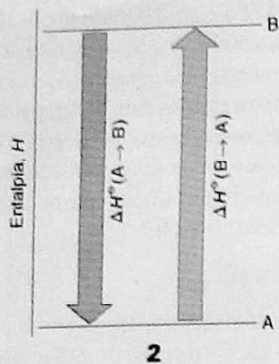


Tabela sinóptica 2.3* Entalpias-padrão de fusão e de vaporização na temperatura de transição, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	Fusão	T_b/K	Vaporização
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C_6H_6	278,61	10,59	353,2	30,8
H_2O	273,15	6,008	373,15	40,656 (44,016 a 298 K)
He	3,5	0,021	4,22	0,084

* Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*, no final deste livro.



Como o resultado global da via indireta é exatamente o mesmo da via direta, a variação de entalpia, nos dois casos, é a mesma (1), e podemos concluir que (para os processos ocorrendo na mesma temperatura)

$$\Delta_{\text{sub}}H^{\circ} = \Delta_{\text{fus}}H^{\circ} + \Delta_{\text{vap}}H^{\circ} \quad (2.30)$$

Uma conclusão imediata dessa igualdade é a de a entalpia de sublimação de uma substância ser maior do que a entalpia de vaporização da mesma substância, pois as entalpias de fusão são sempre positivas (todas as entalpias são consideradas numa mesma temperatura).

Outra consequência de H ser uma função de estado é a de as variações de entalpia-padrão dos processos direto e inverso só diferirem pelo sinal (2):

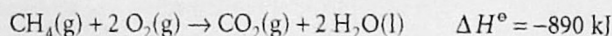
$$\Delta H^{\circ}(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\circ}(B \rightarrow A) \quad (2.31)$$

Por exemplo, como a entalpia de vaporização da água é $+44 \text{ kJ mol}^{-1}$, a 298 K, a entalpia de condensação do vapor de água, nessa temperatura, é -44 kJ mol^{-1} .

Os diferentes tipos de entalpias encontrados na termoquímica estão resumidos na Tabela 2.4. Teremos oportunidade de encontrá-los ao longo do texto.

(b) Entalpias de transformações químicas

Vejamos agora as variações de entalpia que acompanham as reações químicas. Existem duas maneiras de registrar a variação de entalpia que acompanha uma reação química. Uma é escrever a equação termoquímica, a combinação de uma equação química com a correspondente variação de entalpia-padrão:



onde ΔH° é a variação de entalpia quando os reagentes nos seus respectivos estados padrões se transformam em produtos, também nos seus respectivos estados padrões:

Reagentes isolados, puros, nos respectivos estados padrões
 → produtos isolados, puros, nos respectivos estados padrões

Exceto no caso de reações iônicas em solução, as variações de entalpia que acompanham a mistura (entalpia de mistura) e a separação (entalpia de separação) são insignificantes em comparação com as variações de entalpia da reação em si (entalpia de reação). Para a combustão do metano, o valor padrão corresponde a uma reação em que 1 mol de CH_4 , na forma de metano gasoso puro, a 1 bar, reage completamente com 2 mol de O_2 na for-

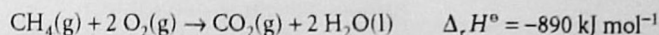
Tabela 2.4 Entalpias de transição

Transição	Processo	Símbolo*
Transição	Fase $\alpha \rightarrow$ Fase β	$\Delta_{\text{tr}}H$
Fusão	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporização	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimação	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Misturação	Puro \rightarrow mistura	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solução	Soluto \rightarrow solução	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hidratação	$X^{\pm}(\text{g}) \rightarrow X^{\pm}(\text{aq})$	$\Delta_{\text{hid}}H$
Atomização	Espécies (s, l, g) \rightarrow átomos(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionização	$X(\text{g}) \rightarrow X^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Ganho de elétron	$X(\text{g}) + e^-(\text{g}) \rightarrow X^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ge}}H$
Reação	Reagentes \rightarrow produtos	Δ_rH
Combustão	Compostos (s, l, g) + $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{g})$	Δ_cH
Formação	Elementos \rightarrow composto	Δ_fH
Ativação	Reagentes \rightarrow complexo ativado	$\Delta^{\ddagger}H$

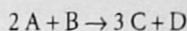
*Recomendações da IUPAC. No uso normal, o índice da transição é frequentemente associado ao ΔH , como em ΔH_{tr} .

ma de oxigênio gasoso puro, também a 1 bar, para dar 1 mol de CO₂ como dióxido de carbono puro a 1 bar e 2 mol de H₂O como água líquida pura a 1 bar; o valor numérico é para a reação a 298 K.

Outra forma de registrar a variação de entalpia que acompanha uma reação química consiste em escrever a equação química e então registrar a **entalpia-padrão de reação**, $\Delta_r H^\circ$. Assim, para a reação de combustão, escrevemos



Para a reação



a entalpia-padrão de reação é

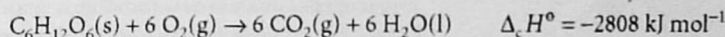
$$\Delta_r H^\circ = \{3H_m^\circ(\text{C}) + H_m^\circ(\text{D})\} - \{2H_m^\circ(\text{A}) + H_m^\circ(\text{B})\}$$

onde $H_m^\circ(\text{J})$ é a entalpia molar padrão da espécie J na temperatura de interesse. Observe como o 'por mol' de $\Delta_r H^\circ$ vem diretamente do fato de as entalpias molares aparecerem nessa expressão. Nós interpretamos o 'por mol' observando os coeficientes estequiométricos na equação química. Nesse caso, o 'por mol' em $\Delta_r H^\circ$ significa 'por 2 mol de A', 'por mol de B', 'por 3 mol de C', ou 'por mol de D'. Em geral,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu H_m^\circ \quad (2.32)$$

onde cada uma das entalpias molares das espécies está multiplicada pelo respectivo coeficiente estequiométrico, ν .⁶

Algumas entalpias-padrões de reação têm nomes especiais e importância particular. Por exemplo, a **entalpia-padrão de combustão**, $\Delta_c H^\circ$, é a entalpia-padrão da reação da oxidação completa de um composto orgânico formando CO₂ gasoso e H₂O líquida, se o composto contiver exclusivamente C, H e O, e também N₂ gasoso, se N estiver presente. Como exemplo, temos a combustão da glicose:



O valor da entalpia mostra que há o desprendimento de 2808 kJ de calor quando se queima 1 mol de C₆H₁₂O₆, nas condições padrões, a 298 K. Alguns outros valores aparecem na Tabela 2.5.

Tabela sinóptica 2.5* Entalpias padrões de formação e de combustão de compostos orgânicos, a 298 K

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzeno, C ₆ H ₆ (l)	+49,0	-3268
Etano, C ₂ H ₆ (g)	-84,7	-1560
Glicose, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1274	-2808
Metano, CH ₄ (g)	-74,8	-890
Metanol, CH ₃ OH(l)	-238,7	-721

*Outros valores podem ser vistos na Seção de dados, no final deste livro.



IMPACTO SOBRE A BIOLOGIA

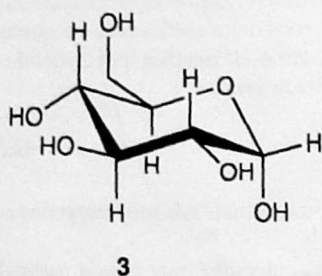
12.2 Os alimentos e as reservas de energia

As propriedades termoquímicas dos combustíveis (Tabela 2.6) e dos alimentos são geralmente discutidas em termos de suas *entalpias específicas*, a entalpia de combustão por grama do material. Assim, se a entalpia-padrão de combustão é $\Delta_c H^\circ$ e a massa molar do

⁶Nesta, e em expressões semelhantes, todos os coeficientes estequiométricos são positivos. Uma maneira mais sofisticada de escrever a eq. 2.32 pode ser vista na Seção 7.2.

Tabela 2.6 Propriedades termoquímicas de alguns combustíveis

Combustível	Equação de combustão	$\Delta_c H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	Entalpia específica/(kJ g ⁻¹)	Densidade de entalpia/(kJ dm ⁻³)
Hidrogênio	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
Metano	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
Octano	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5471	48	$3,8 \times 10^4$
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	$1,8 \times 10^4$



composto é M , então a entalpia específica é $\Delta_c H^\circ/M$. A Tabela 2.6 mostra a entalpia específica de vários combustíveis.

Um homem normal na faixa de 18 a 20 anos consome cerca de 12 MJ de energia por dia; uma mulher na mesma faixa etária consome cerca de 9 MJ. Se o consumo total fosse na forma de glicose (3; que tem uma entalpia específica de 16 kJ g^{-1}), seriam consumidos, por dia, 750 g desse açúcar por um homem e 560 g por uma mulher. Na verdade, os carboidratos de fácil digestão têm uma entalpia específica levemente mais alta (17 kJ g^{-1}) que a da glicose, de forma que uma dieta de carboidratos é um pouco menos assustadora que uma dieta de glicose pura, sendo ainda mais adequada se for na forma de fibras, celulose não-digerível que ajuda a mover os produtos da digestão para o intestino.

A entalpia específica das gorduras, que são ésteres de cadeia longa, como a tristearina (a gordura da carne de boi), é muito maior do que a dos carboidratos, da ordem de 38 kJ g^{-1} , e levemente menor que a dos óleos (hidrocarbonetos) usados como combustíveis (48 kJ g^{-1}). As gorduras são comumente utilizadas como reservas de energia, sendo consumidas apenas quando os carboidratos, mais facilmente disponíveis, ficam em baixa quantidade. Em espécies árticas, a gordura armazenada atua, também, como uma camada isolante. Em espécies encontradas nos desertos (como os camelos), as gorduras são fontes de água, um de seus produtos de oxidação.

As proteínas também podem ser usadas como fonte de energia, mas seus componentes, os aminoácidos, são muito valiosos para serem desperdiçados dessa forma, sendo utilizados na construção de outras proteínas. Quando as proteínas são oxidadas [formando uréia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], a densidade de entalpia é comparável à dos carboidratos.

O calor liberado pela oxidação dos alimentos precisa ser descartado a fim de manter a temperatura do corpo na sua faixa típica de $35,6$ a $37,8^\circ\text{C}$. Uma variedade de mecanismos contribui para esse aspecto da homeostase, a habilidade de um organismo de contrabalançar as variações do meio ambiente com as respostas biológicas. A uniformidade da temperatura em todo o corpo é mantida principalmente pelo fluxo sanguíneo. Quando o calor precisa ser dissipado rapidamente, o sangue quente flui através dos capilares da pele, permitindo a descarga do excesso de energia. A radiação é outra forma de dissipar o calor; outra forma é a evaporação e a demanda de energia da vaporização da água. A evaporação remove cerca de $2,4 \text{ kJ}$ por grama de água produzida na transpiração. Quando se faz um exercício vigoroso produzindo-se suor (pela influência de seletores térmicos no hipotálamo), cerca de 1 a 2 dm^3 de água podem ser produzidos por hora, o que corresponde a uma perda de calor de $2,4$ a $5,0 \text{ MJ h}^{-1}$.

(c) A lei de Hess

É possível combinarem-se as entalpias-padrões de várias reações para se ter a entalpia de outra reação. Esta é uma aplicação imediata da Primeira Lei da termodinâmica e é conhecida como a lei de Hess:

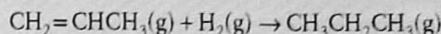
A entalpia-padrão de uma reação é igual à soma das entalpias-padrões das reações parciais em que a reação possa ser dividida.

As reações parciais não são, necessariamente, realizáveis na prática. Para o cálculo, elas podem ser reações hipotéticas; a única exigência que se faz é a de as equações químicas

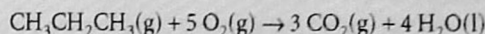
estarem equilibradas. A base termodinâmica da lei de Hess é a independência de $\Delta_r H^\circ$ em relação ao caminho. Por isso, podemos partir dos reagentes especificados, passar por quaisquer reações (algumas até hipotéticas), até chegar aos produtos especificados e, no total, ter o mesmo valor da variação de entalpia. A importância da lei de Hess está na possibilidade de se ter uma informação sobre certa reação, que pode ser difícil de conseguir diretamente, através de informações obtidas em outras reações.

Exemplo 2.5 Aplicação da lei de Hess

A entalpia-padrão de reação para a hidrogenação do propeno,



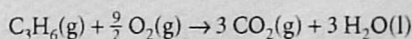
é -124 kJ mol^{-1} . A entalpia-padrão de reação para a combustão do propano,



é $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule a entalpia-padrão da combustão do propeno.

Método A chave para a resolução de problemas desse tipo é a capacidade de montar as equações termoquímicas que levam à equação desejada. Adicionam-se e subtraem-se as reações dadas, junto com quaisquer outras que forem necessárias, de modo a reproduzir a reação desejada. Ao mesmo tempo, adicionam-se e subtraem-se, do mesmo modo, as entalpias correspondentes às reações. Dados adicionais aparecem na Tabela 2.5.

Resposta A reação de combustão que se deseja é



Essa reação pode ser obtida a partir da seguinte soma:

	$\Delta_r H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

Exercício proposto 2.6 Calcule a entalpia de hidrogenação do benzeno a partir da entalpia da sua combustão e da entalpia da combustão do ciclohexano. [-205 kJ mol^{-1}]

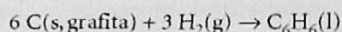
Tabela sinóptica 2.7* Entalpias-padrões de formação de compostos inorgânicos a 298 K

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-187,78
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	+50,63
$\text{NO}_2(\text{g})$	33,18
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9,16
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411,15
$\text{KCl}(\text{s})$	-436,75

*Outros valores podem ser vistos na Seção de dados, no final deste livro.

2.8 Entalpias-padrões de formação

A entalpia-padrão de formação, $\Delta_f H^\circ$, de uma substância é a entalpia-padrão da reação de formação do composto a partir dos respectivos elementos, cada qual no seu estado de referência. O estado de referência de um elemento é o seu estado mais estável, numa certa temperatura, sob pressão de 1 bar. Por exemplo, o estado de referência do nitrogênio, a 298 K, é o de um gás de moléculas de N_2 ; o do mercúrio é o do mercúrio líquido; o do carbono é o da grafita; e o do estanho é o do estanho branco (metálico). Há uma exceção a essa definição geral de estado de referência: é a do estado de referência do fósforo, que é a do fósforo branco, embora essa forma alotrópica não seja a mais estável; é porém a mais reprodutível e fácil de se obter. As entalpias-padrões de formação são expressas como entalpias por mol do composto. Por exemplo, a entalpia-padrão de formação do benzeno líquido, a 298 K, é a entalpia da reação

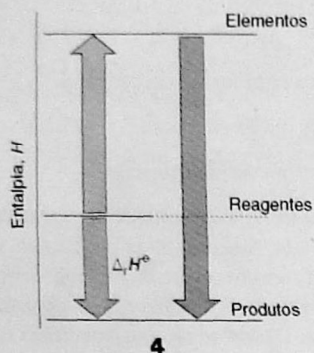


e vale $+49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. As entalpias-padrões de formação dos elementos nos respectivos estados de referência são nulas em todas as temperaturas, pois são as entalpias de reações 'nulas', como, por exemplo, $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$. Algumas entalpias de formação são dadas nas Tabelas 2.5 e 2.7.

A entalpia-padrão de formação de íons em solução constitui um problema especial devido à impossibilidade de preparar uma solução somente de cátions ou somente de ânions. Esse problema é resolvido definindo-se que um determinado íon, convencionalmente o íon hidrogênio, tem entalpia-padrão de formação nula em todas as temperaturas;

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad [2.33]$$

Assim, ao verificar que a entalpia-padrão de formação do $\text{HBr}(\text{aq})$ é igual a -122 kJ mol^{-1} , tem-se o valor que é associado à formação do $\text{Br}^-(\text{aq})$, e escrevemos que $\Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{aq}) = -122 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor pode ser combinado com, por exemplo, a entalpia-padrão de formação do $\text{AgBr}(\text{aq})$ para determinar o valor do $\Delta_f H^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq})$, e assim por diante. Fundamentalmente, essa definição ajusta os valores das entalpias de formação dos íons de um valor constante, que é escolhido de modo que o valor padrão de um deles, o íon $\text{H}^+(\text{aq})$, seja igual a zero.



4

(a) Entalpias de reação em termos de entalpias de formação

Podemos considerar, conceitualmente, que uma reação avança pela decomposição dos reagentes nos respectivos elementos e depois pela combinação desses elementos nos produtos correspondentes. O valor de $\Delta_r H^\circ$ da reação global é igual à soma das entalpias de 'decomposição' e de formação. Como a 'decomposição' é a reação inversa da formação, a entalpia de uma etapa de decomposição é o negativo da entalpia de formação correspondente (4). Logo, com as entalpias de formação das substâncias temos informação suficiente para calcular a entalpia de qualquer reação, usando

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f H^\circ \quad (2.34)$$

onde cada entalpia de formação aparece multiplicada pelo coeficiente estequiométrico correspondente.

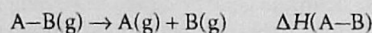
Ilustração 2.7 Usando entalpias-padrões de formação

A entalpia-padrão da reação $2 \text{HN}_3(\text{l}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 4 \text{N}_2(\text{g})$ pode ser calculada do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g})\} - \{2\Delta_f H^\circ(\text{HN}_3, \text{l}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g})\} \\ &= \{-187,78 + 4(0)\} \text{ kJ mol}^{-1} - \{2(264,0) + 2(90,25)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -896,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) Entalpias de formação e modelagem molecular

Vimos como as entalpias-padrão de reação podem ser calculadas pela combinação das entalpias-padrão de formação. O problema que se coloca agora é saber se é possível chegar às entalpias-padrão de formação a partir do conhecimento da constituição química das espécies. A resposta resumida desse problema é que não há nenhum procedimento termodinamicamente exato de expressar as entalpias de formação em termos das contribuições de átomos e ligações isoladas. No passado, adotavam-se procedimentos aproximados baseados nas entalpias médias de ligação, $\Delta H(\text{A}-\text{B})$, isto é, na variação da entalpia média associada ao rompimento de uma ligação $\text{A}-\text{B}$ específica,



Entretanto, esse procedimento é pouco confiável, em parte porque os valores de $\Delta H(\text{A}-\text{B})$ são valores médios para uma série de compostos aparentados uns com os outros. O procedimento também não distingue entre isômeros geométricos, que têm os mesmos átomos e as mesmas ligações, mas cujas entalpias de formação podem ser significativamente diferentes.

A modelagem molecular por meio de computadores substituiu em grande parte a abordagem anterior, mais primitiva. Softwares comerciais usam os princípios desenvolvidos no Capítulo 11 para calcular a entalpia-padrão de formação de uma molécula desenhada na tela do computador. Essas técnicas podem ser aplicadas a diferentes conformações

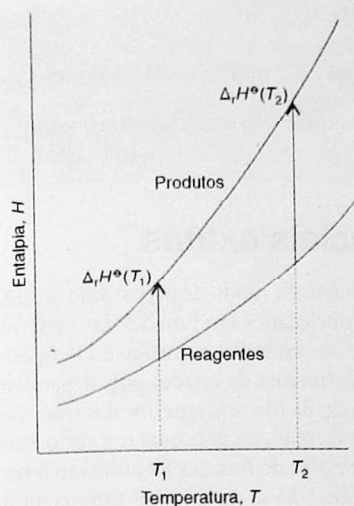


Fig. 2.19 Ilustração da lei de Kirchhoff. Quando a temperatura se eleva, as entalpias dos produtos e dos reagentes também aumentam, mas numa extensão diferente. Em cada caso, a variação de entalpia depende das capacidades caloríficas das substâncias. A variação da entalpia da reação reflete as diferenças das variações de entalpias.

da mesma molécula. No caso do metilcicloexano, por exemplo, a diferença calculada de energia conformacional fica entre 5,9 e 7,9 kJ mol⁻¹, com o isômero equatorial tendo a menor entalpia-padrão de formação. Essas estimativas são bem razoáveis quando comparadas com o valor experimental de 7,5 kJ mol⁻¹. Entretanto, boa concordância entre valores experimentais e calculados é rara. Métodos computacionais quase sempre predizem corretamente qual é o isômero mais estável, mas não predizem corretamente o valor da diferença de energia conformacional.

2.9 Dependência das entalpias de reação com a temperatura

As entalpias-padrão de muitas reações importantes foram medidas em diferentes temperaturas. Entretanto, na ausência dessas informações, é possível estimar as entalpias-padrões de reação em diferentes temperaturas a partir das capacidades caloríficas e da entalpia de reação em outra temperatura (Fig. 2.19). Em muitos casos, dados de capacidade calorífica são mais exatos que as entalpias de reação, de modo que, desde que a informação seja disponível, o procedimento que será descrito é mais exato que a medida direta de uma entalpia de reação em temperatura elevada.

Pela eq. 2.23a vem que, quando se aquece uma substância de T_1 até T_2 , a entalpia varia de $H(T_1)$ até

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.35)$$

(Admitimos que não há transição de fase no intervalo de temperatura considerado.) Como essa equação vale para cada substância que participa da reação, a entalpia-padrão de reação varia de $\Delta_r H^\circ(T)$ para

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT \quad (2.36)$$

onde $\Delta_r C_p^\circ$ é a diferença entre as capacidades caloríficas molares dos produtos e as capacidades caloríficas molares dos reagentes, nas condições padrões, cada qual ponderada pelo coeficiente estequiométrico correspondente na equação química:

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu C_{p,m}^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu C_{p,m}^\circ \quad [2.37]$$

A eq. 2.36 é conhecida como a lei de Kirchhoff. Normalmente, é uma boa aproximação admitir que $\Delta_r C_p^\circ$ seja independente da temperatura, pelo menos num intervalo razoavelmente limitado de temperatura, como se ilustra no exemplo que vem a seguir. Embora as capacidades caloríficas das substâncias possam variar, a diferença entre elas varia menos. Em alguns casos, pode-se levar em conta a influência da temperatura através da eq. 2.25.

Exemplo 2.6 Aplicação da lei de Kirchhoff

A entalpia-padrão de formação da H₂O gasosa, a 298 K, é -241,82 kJ mol⁻¹. Estime o seu valor a 100°C sendo dadas as seguintes capacidades caloríficas molares, a pressão constante: H₂O(g): 33,58 J K⁻¹ mol⁻¹; H₂(g): 28,84 J K⁻¹ mol⁻¹; O₂(g): 29,37 J K⁻¹ mol⁻¹. Admita que as capacidades caloríficas sejam independentes da temperatura.

Método Quando $\Delta_r C_p^\circ$ for independente da temperatura no intervalo de T_1 até T_2 , a integral na eq. 2.36 será $(T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\circ$. Portanto,

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\circ$$

Para continuar, escreve-se a equação química, identificam-se os coeficientes estequiométricos e depois calcula-se $\Delta_r C_p^\circ$ a partir dos dados.

Resposta A reação é H₂(g) + ½O₂(g) → H₂O(g); logo,

$$\Delta_r C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \{C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}C_{p,m}^\circ(\text{O}_2, \text{g})\} = -9,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Segue-se então que

$$\Delta_r H^\circ(373 \text{ K}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercício proposto 2.7 Estime a entalpia-padrão de formação do cicloexeno líquido, a 400 K, a partir da Tabela 2.5. [−163 kJ mol^{−1}]

Funções de estado e diferenciais exatas

Vimos na Seção 2.2 que propriedades que não dependem do modo de preparação de uma amostra são 'funções de estado'. Em geral, essas propriedades são funções das variáveis que definem o estado em que se encontra o sistema; por exemplo, a pressão e a temperatura. A energia interna e a entalpia são exemplos de funções de estado, pois dependem somente do estado em que se encontra o sistema e não da história anterior das transformações do sistema. As propriedades que dependem da maneira pela qual um certo estado foi atingido são chamadas **funções de linha**. Exemplos de funções de linha são o trabalho e o calor que são usados para atingir um estado. Não se diz que um sistema, num certo estado, tem uma certa quantidade de calor ou de trabalho, pois a energia trocada pelo sistema na forma de calor ou de trabalho depende do processo, ou seja, do caminho que é percorrido entre os estados, e não do estado do sistema.

Podemos usar as propriedades matemáticas das funções de estado para obter conclusões muito abrangentes sobre as relações existentes entre as propriedades físicas de um sistema e estabelecer inferências completamente inesperadas. A importância prática desses resultados é podermos combinar medidas de várias propriedades diferentes para obter o valor de outra propriedade que queremos conhecer.

2.10 Diferenciais exatas e não-exatas

Imaginemos um sistema submetido aos processos ilustrados na Fig. 2.20. O estado inicial do sistema é *i*, e nesse estado a energia interna é U_i . O sistema efetua trabalho ao se expandir adiabaticamente até o estado *f*. Nesse novo estado, a energia interna do sistema é U_f e o trabalho feito sobre o sistema quando ele varia ao longo do Caminho 1 (do Processo), de *i* até *f*, é w . Observe cuidadosamente as formulações: U é uma propriedade do estado; w é uma propriedade do caminho (do processo). Agora, imaginemos outro processo, Caminho 2, em que os estados inicial e final sejam os mesmos do processo anterior, mas que a expansão não é adiabática. As energias internas dos estados inicial e final são as mesmas que no processo anterior (devido ao fato de U ser uma função de estado). Entretanto, no segundo processo o sistema recebe uma energia q' na forma de calor e o trabalho efetuado w' não é igual a w . O trabalho e o calor dependem do processo, ou seja, são funções de linha.

Se um sistema evolui ao longo de um processo (por exemplo, de um aquecimento), a função U se altera de U_i até U_f , e a variação global de U é a soma (integral) de todas as variações infinitesimais ao longo do processo:

$$\Delta U = \int_i^f dU \quad (2.38)$$

O valor de ΔU depende dos estados inicial e final do sistema, mas é independente do caminho entre eles. Essa independência da integral em relação ao caminho que liga os dois estados corresponde a dizer que dU é uma 'diferencial exata'. Em geral, uma **diferencial exata** é uma grandeza infinitesimal que, ao ser integrada, leva a um resultado que é independente do caminho que liga o estado inicial ao estado final.

Quando o sistema é aquecido, a energia total transferida para o sistema, na forma de calor, é igual à soma de todas as contribuições em cada ponto do processo:

$$q = \int_{i, \text{ processo}}^f dq \quad (2.39)$$

Veja a diferença entre esta equação e a eq. 2.38. Primeiramente, não escrevemos Δq , pois q não é uma função de estado e a energia fornecida como calor não pode ser expressa por

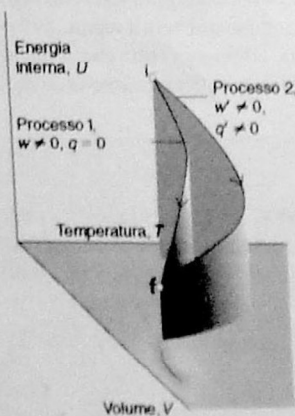


Fig. 2.20 Quando o volume e a temperatura de um sistema se alteram, modifica-se também a energia interna. Na figura, o Processo 1 é adiabático e o Processo 2 é não-adiabático. Cada qual tem um certo valor de q e de w , mas a variação de U , ΔU , é a mesma nos dois.

$q_f - q_i$. Depois, é necessário definir o caminho de integração, pois q depende do processo efetuado (por exemplo, num processo adiabático se tem $q = 0$, enquanto num processo não-adiabático, entre os mesmos estados inicial e final, se tem $q \neq 0$). Essa dependência frente ao processo se traduz dizendo que dq é uma 'diferencial não-exata'. Em geral, uma diferencial não-exata é uma quantidade infinitesimal que, quando integrada, dá um resultado que depende do caminho que liga os estados inicial e final. Frequentemente, se escreve dq em lugar de dq para acentuar que dq não é uma diferencial exata e necessita da especificação do processo.

O trabalho feito sobre um sistema para provocar uma transformação de um estado para outro depende do processo que o sistema sofre entre os dois estados. Por exemplo, em geral o trabalho é diferente se o processo é adiabático ou se ele é não-adiabático. Conseqüentemente, dw não é uma diferencial exata e por isso se escreve, muitas vezes, δw em lugar de dw .

Exemplo 2.7 Cálculo do trabalho, calor e energia interna

Imaginemos um gás perfeito encerrado num cilindro provido de um pistão. Sejam T e V_i o estado inicial e T e V_f o estado final. Essa modificação do estado pode ser provocada de muitas maneiras, das quais as duas mais simples são: Processo 1, expansão livre contra uma pressão externa nula; Processo 2, expansão isotérmica reversível. Calcule w , q e ΔU em cada processo.

Método Para começar um cálculo termodinâmico, é frequentemente uma boa idéia partir dos primeiros princípios e buscar uma maneira de exprimir a grandeza desconhecida que estamos procurando em termos de outras grandezas mais fáceis de calcular. Vimos na *Interpretação molecular 2.2* que a energia interna de um gás perfeito depende somente da temperatura e é independente do volume que as moléculas ocupam; portanto, numa transformação isotérmica, $\Delta U = 0$. Também sabemos que, em geral, $\Delta U = q + w$. A resolução do problema depende de sabermos combinar as duas expressões. Neste capítulo, deduzimos várias expressões que permitem o cálculo do trabalho efetuado em diferentes processos; vamos agora escolher as que forem apropriadas.

Resposta Como $\Delta U = 0$ nos dois processos e como $\Delta U = q + w$ também nos dois processos, tem-se $q = -w$ em qualquer deles. O trabalho de expansão livre é nulo (Seção 2.3b), de modo que, no Processo 1, $w = 0$ e $q = 0$. No Processo 2, o trabalho é dado pela eq. 2.11, de modo que $w = -nRT \ln(V_f/V_i)$ e, portanto, $q = nRT \ln(V_f/V_i)$. Esses resultados são conseqüências da independência de U , uma função de estado, em relação ao processo, e da dependência de q e w , que são funções de linha, em relação ao processo.

Exercício proposto 2.8 Calcule w , q e ΔU na expansão isotérmica irreversível de um gás perfeito contra uma pressão externa constante e não-nula.

$$[q = p_{ex} \Delta V, w = -p_{ex} \Delta V, \Delta U = 0]$$

2.11 Variações da energia interna

Começemos agora a desdobrar as conseqüências de dU ser uma diferencial exata explorando um sistema fechado, de composição constante (neste capítulo, esse será o único tipo de sistema que analisaremos). A energia interna U pode ser considerada como uma função de V , T e p , mas, como há uma equação de estado, basta estabelecer os valores de duas das variáveis para fixar o valor da terceira variável. Portanto, é possível escrever U em função de apenas duas variáveis independentes: V e T , p e T ou p e V . Vamos expressar U como uma função do volume e da temperatura, pois isso se ajusta aos propósitos da nossa discussão.

(a) Considerações gerais

Quando V passa a $V + dV$, a temperatura constante, U passa a

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

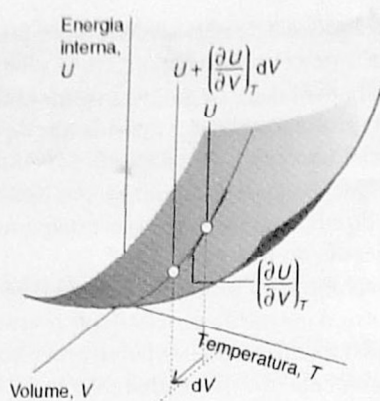


Fig. 2.21 A derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$ é o coeficiente angular de U em relação a V , com a temperatura T sendo mantida constante.

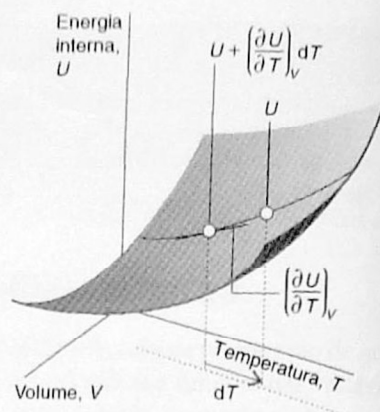


Fig. 2.22 A derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$ é o coeficiente angular de U em relação a T , com o volume V sendo mantido constante.

O coeficiente $(\partial U/\partial V)_T$, o coeficiente angular da curva de U contra V , a temperatura constante, é a derivada parcial de U em relação a V , a T constante (Fig. 2.21). Por outro lado, se T passa a $T + dT$, a volume constante (Fig. 2.22), a energia interna passa a

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Suponhamos agora que V e T sofram, ambos, variações infinitesimais (Fig. 2.23). A nova energia interna, desprezando-se os infinitesimais de segunda ordem (aqueles proporcionais a $dVdT$), é a soma das variações que ocorrem a partir de cada um dos incrementos:

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Em consequência de variações infinitesimais nas condições do sistema, a energia interna U' difere da energia interna U pela grandeza infinitesimal dU , de modo que escrevemos $U' = U + dU$. Portanto, pela equação anterior, chegamos ao resultado importante de que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (2.40)$$

A interpretação desta equação é que, em um sistema fechado de composição constante, qualquer variação infinitesimal da energia interna é proporcional às variações infinitesimais do volume e da temperatura, e os coeficientes de proporcionalidade são as duas derivadas parciais.

Em muitos casos, esses coeficientes têm interpretação física direta, e a termodinâmica só fica difícil e obscura quando o significado de cada um deles não é evidente. No caso que estamos considerando agora, já vimos o significado de $(\partial U/\partial T)_V$ na eq. 2.15: ele é a capacidade calorífica a volume constante, C_V . O outro coeficiente, $(\partial U/\partial V)_T$, exerce um papel importante na termodinâmica, pois ele mede a variação da energia interna de uma substância quando o seu volume varia a uma temperatura constante (Fig. 2.24). Vamos simbolizá-lo por π_T e, como ele tem as dimensões de uma pressão, denominá-lo **pressão interna**:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (2.41)$$

Em termos da notação C_V e π_T , a eq. 2.40 pode ser agora escrita como

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \quad (2.42)$$

(b) A experiência de Joule

Quando não há interações entre as moléculas, a energia interna é independente da separação entre elas e, portanto, independente do volume da amostra (veja *Interpretação molecular* 2.2). Logo, para um gás perfeito, podemos escrever que $\pi_T = 0$. O enunciado de que $\pi_T = 0$ (isto é, a energia interna é independente do volume ocupado pela amostra)

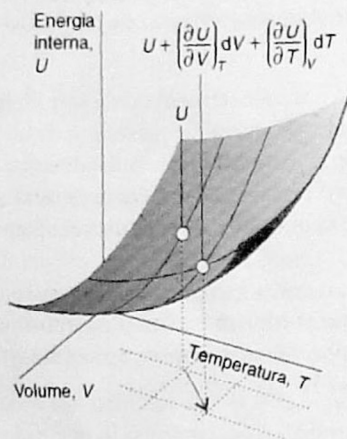


Fig. 2.23 A variação global de U , que é representada por dU , ocorre quando V e T variam. Se os infinitesimais de segunda ordem são desprezados, a variação global é a soma das variações individuais de cada variável.

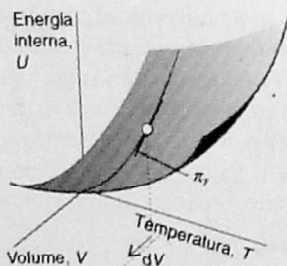


Fig. 2.24 A pressão interna, π_T , é o coeficiente angular da variação de U em relação a V , com a temperatura T sendo mantida constante.

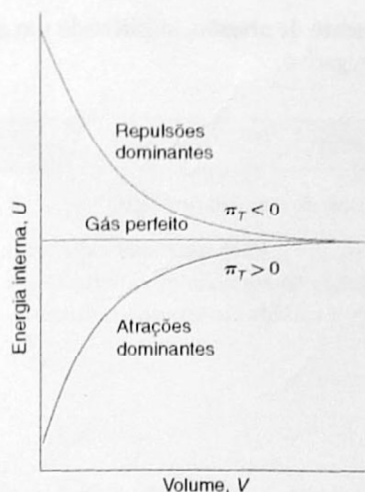


Fig. 2.25 Para um gás perfeito, a energia interna não depende do volume (a uma temperatura constante). Se as forças atrativas são dominantes num gás real, a energia interna aumenta com o volume, pois as moléculas ficam em média mais afastadas umas das outras quando o volume cresce. Se as repulsões são dominantes, a energia interna diminui com o aumento do volume.

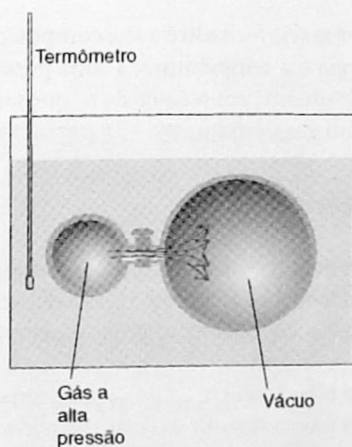


Fig. 2.26 Esquema do aparelho usado por Joule para tentar medir a variação da energia interna numa expansão isotérmica de um gás. O calor absorvido pelo gás é proporcional à variação da temperatura do banho.

Tabela sinóptica 2.8* Coeficientes de expansão (α) e compressibilidade isotérmica (κ_T) a 298 K

	$\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6} \text{ bar}^{-1})$
Benzeno	12,4	90,9
Diamante	0,030	0,185
Chumbo	0,861	2,18
Água	2,1	49,0

*Mais valores podem ser vistos na *Seção de dados*, no final deste livro.

tra) pode ser tomado como sendo a definição de um gás perfeito, pois veremos que dele se deduz a equação de estado $pV = nRT$. Se a energia interna aumenta ($dU > 0$) quando o volume da amostra se expande isotermicamente ($dV > 0$), que é o caso quando existem forças atrativas entre as partículas, então um gráfico da energia interna contra o volume se inclina para cima e $\pi_T > 0$ (Fig. 2.25).

James Joule imaginou que pudesse medir π_T observando a mudança de temperatura de um gás quando ocorria a sua expansão no vácuo. Ele usou dois balões metálicos imersos num banho de água (Fig. 2.26). Um deles estava cheio de ar, a cerca de 22 atm, e o outro, vazio. Ele tentou medir a variação da temperatura da água do banho quando a torneira entre os dois balões era aberta e o ar se expandia no vácuo. Entretanto, ele não observou nenhuma variação na temperatura.

As implicações termodinâmicas da experiência são as seguintes: Não há trabalho, pois a expansão se dá no vácuo, e então $w = 0$. Não há troca de calor no sistema (no gás), pois a temperatura do banho se mantém inalterada, e então $q = 0$. Portanto, nos limites do erro da experiência, $\Delta U = 0$. Conclui-se então que U não se altera significativamente quando o gás se expande isotermicamente e que, portanto, $\pi_T = 0$.

A experiência de Joule, na realidade, não era refinada do ponto de vista da aparelhagem utilizada. Em particular, a capacidade calorífica do aparelho era muito grande, de modo que a variação de temperatura que o gás, na realidade, provocava ficava despercebida. A partir da sua experiência, Joule obteve uma propriedade limite essencial do gás, uma propriedade de um gás perfeito, sem detectar os pequenos afastamentos, característicos dos gases reais.

(c) Variações da energia interna a pressão constante

As derivadas parciais têm muitas propriedades interessantes e as que utilizaremos com maior frequência são revistas no *Apêndice 2*. O aproveitamento hábil dessas propriedades transforma uma grandeza desconhecida em outra que pode ser facilmente interpretada, ou medida.

Como exemplo, imaginemos que se queira saber como a energia interna varia com a temperatura num processo em que a pressão do sistema é mantida constante. Se os dois membros da eq. 2.42 são divididos por dT e se impõe a condição de pressão constante sobre as diferenciais resultantes, de modo que dU/dT , no lado esquerdo da equação, se transforma em $(\partial U/\partial T)_p$, obtém-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

Normalmente, vale a pena, em termodinâmica, inspecionar o resultado de um cálculo como esse a fim de verificar se ele contém grandezas físicas que possam ser reconhecidas. A derivada parcial existente no membro direito da equação é o coeficiente angular da curva do volume contra a temperatura, a uma pressão constante. Essa propriedade é normalmente registrada na forma do **coeficiente de expansão (térmica)**, α , de uma substância,⁷ definido por

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{coeficiente de expansão (térmica)} \quad [2.43]$$

e é fisicamente a variação relativa de volume que acompanha uma elevação de temperatura. Um valor grande de α significa que o volume da amostra responde significativamente a variações de temperatura. A Tabela 2.8 lista alguns valores experimentais de α e da **compressibilidade isotérmica**, κ_T (capa), que é definida como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{coeficiente de compressibilidade isotérmica} \quad [2.44]$$

A compressibilidade isotérmica é uma medida da variação relativa de volume quando a pressão sofre uma pequena variação; o sinal negativo na definição assegura que a com-

⁷Como no caso das capacidades caloríficas, o coeficiente de expansão de uma mistura depende de a composição ser constante ou não. Neste capítulo só trataremos de substâncias puras, de modo que essa complicação pode ser ignorada.

compressibilidade é uma grandeza positiva, pois um aumento de pressão, implicando um dp positivo, provoca uma redução de volume, um dV negativo.

Exemplo 2.8 Cálculo do coeficiente de expansão de um gás

Deduz a expressão para o coeficiente de expansão de um gás perfeito.

Método O coeficiente de expansão se define pela eq. 2.43. Para usar essa expressão, basta substituir a expressão de V em termos de T obtida da equação de estado do gás. Como indicado pelo índice na eq. 2.43, a pressão, p , é tratada como uma constante.

Resposta Como $pV = nRT$, podemos escrever

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \times \frac{nR}{p} \frac{dT}{dT} = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Assim, quanto mais elevada for a temperatura, menos se altera o volume do gás com a modificação da temperatura.

Exercício proposto 2.9 Deduz a expressão para a compressibilidade isotérmica de um gás perfeito. [$\kappa_T = 1/p$]

Quando se introduz a definição de α na equação de $(\partial U/\partial T)_p$, obtém-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \alpha \pi_T V + C_V \quad (2.45)$$

Esta equação é absolutamente geral (desde que o sistema seja fechado e a sua composição constante). Ela expressa a dependência entre a energia e a temperatura, a uma pressão constante, em termos de C_V , que pode ser medida diretamente, em termos de α , que também pode ser medido, e da grandeza π_T . No caso de um gás perfeito, $\pi_T = 0$; portanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V \quad (2.46)^\circ$$

Isto é, embora a capacidade calorífica de um gás perfeito a volume constante seja definida como o coeficiente angular da curva da energia interna do gás contra a temperatura a volume constante, para um gás perfeito C_V também é o coeficiente angular da curva a pressão constante.

A eq. 2.46 fornece um modo simples de deduzir a relação entre C_p e C_V , para um gás perfeito, expressa na eq. 2.26. Assim, podemos usá-la para exprimir as duas capacidades caloríficas em termos de derivadas parciais a pressão constante:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (2.47)^\circ$$

Depois, usamos a relação geral $H = U + pV = U + nRT$ para termos a primeira derivada do segundo membro, o que resulta em

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = nR \quad (2.48)^\circ$$

que é a eq. 2.26. Mostramos na *Informação adicional 2.2* que em geral

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \quad (2.49)$$

A eq. 2.49 se aplica a qualquer substância (isto é, ela é 'universalmente válida'). Essa equação se reduz à eq. 2.48 para um gás perfeito quando se faz $\alpha = 1/T$ e $\kappa_T = 1/p$. Como os coeficientes de expansão α de líquidos e sólidos são pequenos, é tentador concluir, da eq. 2.49, que $C_p \approx C_V$. Mas a conclusão pode estar errada, pois a compressibilidade κ_T também pode ser pequena, de modo que α^2/κ_T pode ser grande. Isto é, embora o trabalho

para deslocar a atmosfera possa ser pequeno, o trabalho para afastar os átomos de um sólido, na expansão, pode ser grande. Como ilustração, no caso da água a 25°C, a eq. 2.49 dá $C_{p,m} = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $C_{v,m} = 74,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Em certos casos, a diferença entre as duas capacidades caloríficas pode chegar a 30%.

2.12 O efeito Joule-Thomson

Nós podemos levar a cabo um conjunto semelhante de operações para a entalpia, $H = U + pV$. As grandezas U , p e V são funções de estado; portanto, H também é uma função de estado e dH é uma diferencial exata. Devemos, porém, lembrar que H é uma função termodinâmica útil quando a pressão estiver sob o nosso controle; vimos uma amostra disso na relação $\Delta H = q_p$ (eq. 2.19). Vamos considerar, portanto, H como uma função de p e T , e adaptaremos os argumentos da Seção 2.10 para encontrar uma expressão para a variação de H com a temperatura a volume constante. Como foi feito na *Justificativa 2.2*, temos para um sistema fechado de composição constante

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT \quad (2.50)$$

onde o coeficiente de Joule-Thomson, μ (mi), é definido como

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2.51)$$

Essa relação será útil para relacionar as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante e para uma discussão da liquefação dos gases.

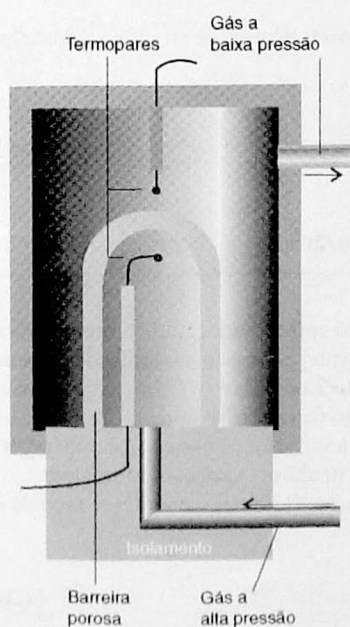


Fig. 2.27 Diagrama da montagem para medir o efeito Joule-Thomson. O gás se expande através da barreira porosa, que age como uma válvula de estrangulamento, e todo o aparelho fica termicamente isolado. Como se diz no texto, esta montagem propicia uma expansão isentálpica (expansão a entalpia constante). Conforme a natureza e as condições do gás, a expansão pode provocar aquecimento ou resfriamento.

Justificativa 2.2 A variação da entalpia com a pressão e a temperatura

Com a mesma argumentação que conduziu a eq. 2.40, mas considerando H como uma função de p e T , podemos escrever

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.52)$$

A segunda derivada parcial é C_p ; nossa tarefa aqui é expressar $(\partial H/\partial p)_T$ em termos de grandezas conhecidas. A regra da cadeia de Euler (veja *Informação adicional 2.2*) nos permite escrever que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{(\partial p/\partial T)_H (\partial T/\partial H)_p}$$

Ambas as derivadas parciais podem ser levadas para o numerador usando-se a identidade recíproca (veja *Informação adicional 2.2*) duas vezes:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{(\partial T/\partial p)_H}{(\partial T/\partial H)_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\mu C_p \quad (2.53)$$

Usamos as definições da capacidade calorífica a pressão constante, C_p , e do coeficiente de Joule-Thomson, μ (eq. 2.51). A eq. 2.50 vem então diretamente.

A análise do coeficiente Joule-Thomson é central nos problemas tecnológicos associados à liquefação dos gases. É indispensável que saibamos interpretá-lo fisicamente e medi-lo. Como será mostrado na *Justificativa* a seguir, a sagacidade indispensável para impor o vínculo de entalpia constante a uma mudança de estado, de modo que o processo seja isentálpico, foi proporcionada por Joule e William Thomson (mais tarde Lord Kelvin). Eles fizeram um gás expandir-se através de uma barreira porosa, de uma pressão constante até outra, também constante, e acompanharam a diferença de temperatura provocada pela expansão (Fig. 2.27). A montagem da experiência era termicamente isolada, de modo que o processo fosse adiabático. Observaram que a temperatura era mais baixa no lado da seção de pressão mais baixa e que a diferença de temperatura entre os dois lados

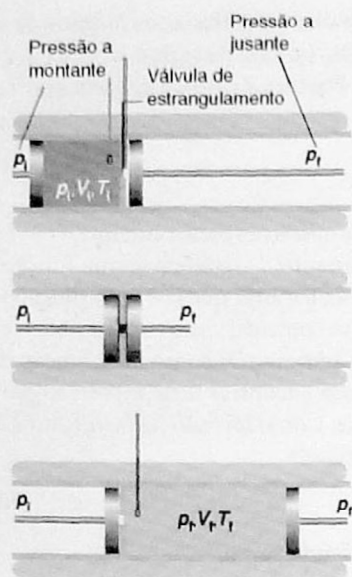


Fig. 2.28 Diagrama esquemático para análise termodinâmica do efeito Joule-Thomson. Os pistões correspondem aos gases a montante e a jusante da válvula e mantêm constante a pressão em cada lado da válvula. Os três esquemas, de cima para baixo, representam a passagem de uma certa massa do gás através da válvula, num processo que ocorre a entalpia constante.

era proporcional à diferença de pressões. Esse resfriamento nessa expansão adiabática é conhecido como efeito Joule-Thomson.

Justificativa 2.3 O efeito Joule-Thomson

Como foi comentado, a montagem experimental faz com que a expansão ocorra com a entalpia sendo constante. Como todas as variações do gás ocorrem adiabaticamente,

$$q = 0, \text{ o que implica } \Delta U = w$$

Consideremos o trabalho feito quando o gás passa através da barreira. Vejamos o que acontece na passagem de uma quantidade fixa do gás, que inicialmente está no lado da pressão alta p_i na temperatura T_i ocupando o volume V_i (Fig. 2.28). O gás emerge no lado da pressão baixa com a pressão p_f na temperatura T_f e ocupando o volume V_f . O gás à esquerda é comprimido isotermicamente pelo gás a montante, que atua como se fosse um pistão. A pressão é constante e igual a p_i e o volume varia de V_i até 0; portanto, o trabalho feito sobre o gás é

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$$

À direita da barreira, o gás se expande isotermicamente (mas, possivelmente, em uma temperatura diferente da inicial) contra uma pressão constante p_f proporcionada pelo gás a jusante, que atua como se fosse um pistão impelido pelo gás que passa pela válvula. O volume muda de 0 para V_f , e o trabalho feito sobre o gás nesse estágio é

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$$

O trabalho total feito sobre o gás é a soma dos dois trabalhos, ou seja,

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f$$

Assim, a variação da energia interna do gás ao passar de um para o outro lado da barreira é

$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

Reordenando essa expressão,

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i, \text{ ou } H_f = H_i$$

Portanto, a expansão ocorre sem variação de entalpia.

A grandeza que se mede na experiência é a razão entre a variação de temperatura e a variação de pressão $\Delta T/\Delta p$. Como a entalpia é constante, essa razão, no limite de Δp muito pequena, mostra que a grandeza termodinâmica que é medida é $(\partial T/\partial p)_H$, que é o coeficiente Joule-Thomson, μ . Portanto, a interpretação física que se pode atribuir a μ é de que ele é a razão entre a variação de temperatura e a variação de pressão quando o gás se expande sob condições que asseguram que não há nenhuma variação de entalpia.

A medição de μ é feita, nos dias de hoje, de forma indireta, e envolve a medida do coeficiente Joule-Thomson isotérmico,

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (2.54)$$

que é o coeficiente angular da curva de entalpia contra a pressão a temperatura constante (Fig. 2.29). Comparando as eqs. 2.53 e 2.54, vemos que os dois coeficientes relacionam-se por:

$$\mu_T = -C_p \mu \quad (2.55)$$

Para medir μ_T , o gás é bombeado continuamente, numa pressão constante, através de um trocador de calor (para ter uma temperatura bem determinada), e passa por um tampão poroso no interior de uma tubulação termicamente isolada. Mede-se a queda abrupta de pressão entre as duas faces do tampão e se anula o efeito de resfriamento por meio de um aquecedor elétrico colocado logo depois do tampão (Fig. 2.30). Mede-se então a

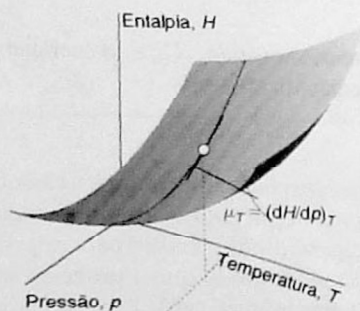


Fig. 2.29 O coeficiente Joule-Thomson isotérmico é o coeficiente angular da variação de entalpia em função da variação de pressão com a temperatura sendo mantida constante.

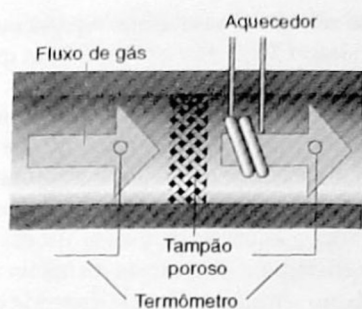


Fig. 2.30 Diagrama esquemático do dispositivo usado para medir o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. O aquecimento elétrico necessário para anular o resfriamento que surge devido à expansão é interpretado como sendo ΔH e é usado para calcular $(\partial H/\partial p)_T$, que depois se converte em μ , conforme se explica no texto.

Tabela sinóptica 2.9* Temperaturas de inversão (T_i), pontos de fusão (T_f) e de ebulição (T_{eb}) normais e coeficientes Joule-Thomson (μ) a 1 atm e 298 K

	T_i/K	T_f/K	T_{eb}/K	$\mu/(K \text{ bar}^{-1})$
Ar	723	83,8	87,3	
CO ₂	1500		194,7	+1,10
He	40		4,2	-0,060
N ₂	621	63,3	77,4	+0,25

*Outros valores podem ser vistos na Seção de dados, no final deste livro.

energia proporcionada pelo aquecedor. Como o calor pode ser identificado como sendo o valor de ΔH do gás (pois $\Delta H = q_p$), e como a variação de pressão Δp é conhecida, μ_T pode ser determinado a partir do valor limite de $\Delta H/\Delta p$ quando $\Delta p \rightarrow 0$, e depois convertido para μ . Alguns valores desse coeficiente, determinado por esse procedimento, estão listados na Tabela 2.9.

Os gases reais têm coeficiente Joule-Thomson diferente de zero. Dependendo da natureza do gás, da pressão, da grandeza relativa das forças intermoleculares atrativas e repulsivas (veja *Interpretação molecular 2.1*) e da temperatura, o sinal do coeficiente pode ser positivo ou negativo (Fig. 2.31). O sinal positivo implica que dT é negativa quando dp é negativa, caso em que o gás se resfria na expansão. Os gases que exibem efeito de aquecimento ($\mu < 0$), numa certa temperatura, exibem também efeito de resfriamento ($\mu > 0$) nas temperaturas abaixo de uma certa temperatura de inversão superior, T_i (Tabela 2.9 e Fig. 2.32). Como mostra a Fig. 2.32, um gás tem, nos casos típicos, duas temperaturas de inversão: uma elevada e outra baixa.

O ‘refrigerador Linde’ aproveita-se da expansão Joule-Thomson para liquefazer gases (Fig. 2.33). O gás, previamente comprimido, expande-se através de uma válvula; resfria-

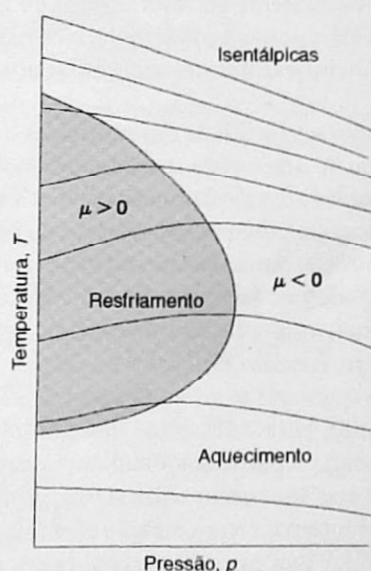


Fig. 2.31 O sinal do coeficiente Joule-Thomson, μ , depende das condições do gás. No interior da fronteira curva, área sombreada, é positivo; e no exterior, negativo. A temperatura correspondente a uma certa pressão sobre a fronteira é a ‘temperatura de inversão’ na referida pressão. Para uma dada pressão, a temperatura deve estar abaixo de um certo valor para que o gás se resfrie na expansão. Porém, se a temperatura ficar muito baixa, encontra-se outra vez a fronteira e haverá aquecimento na expansão. A redução da pressão em condições adiabáticas desloca o sistema sobre uma das isentálpicas, curvas de entalpia constante. A curva de temperaturas de inversão passa pelos pontos das isentálpicas, onde há mudança de seus coeficientes angulares de negativo para positivo.

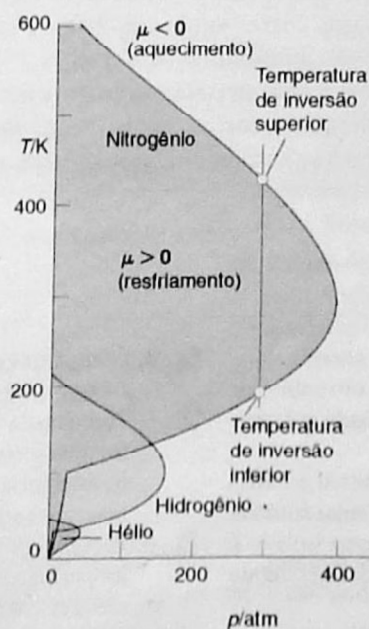


Fig. 2.32 As temperaturas de inversão de três gases reais: nitrogênio, hidrogênio e hélio.

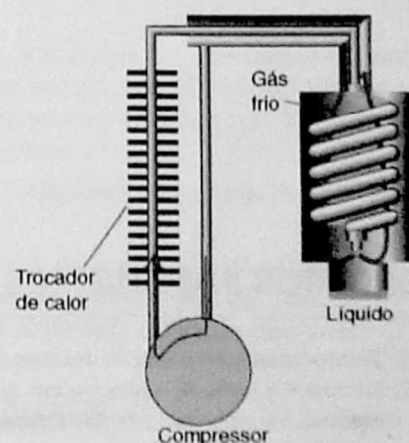


Fig. 2.33 Diagrama do princípio do refrigerador Linde. O gás é recirculado e, enquanto estiver com temperatura inferior à de inversão, resfria-se ao se expandir através da válvula. O gás resfriado resfria, por sua vez, o gás comprimido, que se resfria mais ainda na expansão. No final, o gás liquefeito emerge da válvula de expansão.

se e é recirculado de modo a resfriar o gás que entra na válvula. O gás resfriado passa pela válvula e sofre novo resfriamento, e assim sucessivamente. Chega-se a um ponto em que o gás circulante está tão frio que ocorre a condensação.

Para um gás perfeito, $\mu = 0$; portanto, sua temperatura se mantém inalterada numa expansão Joule-Thomson.⁸ Esse comportamento característico mostra claramente que as forças intermoleculares participam decisivamente da intensidade do efeito. É importante observar, porém, que o coeficiente Joule-Thomson de um gás real não tende necessariamente a zero quando a pressão tende a zero, embora a equação de estado do gás se aproxime da equação de estado do gás perfeito. O coeficiente comporta-se de forma semelhante às propriedades mencionadas na Seção 1.3b, no sentido de que ele depende das derivadas parciais das variáveis e não apenas de p , V ou T .

Interpretação molecular 2.3 Interações moleculares e o efeito Joule-Thomson

O modelo cinético dos gases (*Interpretação molecular 1.1*) e o teorema de equi-partição (*Interpretação molecular 2.2*) implicam que a energia cinética média das moléculas em um gás é proporcional à temperatura. Segue que a redução da velocidade média das moléculas é equivalente ao resfriamento do gás. Se a velocidade das moléculas pode ser reduzida até o ponto em que moléculas vizinhas possam capturar uma a outra através das suas atrações intermoleculares, então o gás resfriado condensará em um líquido.

Para reduzir a velocidade das moléculas de um gás, fazemos uso de um efeito semelhante àquele que é visto quando uma bola é lançada no ar: quando ela sobe, ela reduz a velocidade devido à atração gravitacional da Terra, e sua energia cinética é convertida em energia potencial. Nós vimos na Seção 1.3 que as moléculas em um gás real se atraem umas às outras (a atração não é gravitacional, mas o efeito é o mesmo). Segue que, se podemos fazer com que as moléculas se movam para longe uma da outra, como uma bola que sobe da superfície de um planeta, então as suas velocidades devem diminuir. É muito fácil mover as moléculas para longe uma da outra: basta que permitamos que o gás se expanda para que aumente a separação média entre as moléculas. Portanto, para resfriar um gás, permitimos que ele se expanda sem que entre qualquer energia a partir das vizinhanças na forma de calor. Quando o gás se expande, as moléculas se afastam entre si ocupando o volume disponível. Ao fazerem isso, as moléculas lutam contra a atração exercida pelas moléculas vizinhas. Como alguma energia cinética tem que ser convertida em energia potencial para alcançar maiores separações, as moléculas se movimentam mais lentamente quando aumenta a separação entre elas. Essa sucessão de eventos moleculares explica o efeito Joule-Thomson: o resfriamento de um gás real através de uma expansão adiabática. O efeito de resfriamento, que corresponde a $\mu > 0$, é observado nas condições em que as interações atrativas são dominantes ($Z < 1$, eq. 1.17), porque as moléculas, ao se afastarem entre si contra as forças atrativas, se movimentam mais lentamente. Para moléculas nas condições em que as forças repulsivas são dominantes ($Z > 1$), o efeito Joule-Thomson resulta no aquecimento do gás, ou seja, $\mu < 0$.

Conceitos importantes

- 1. Termodinâmica é o estudo das transformações da energia.
- 2. Sistema é a parte do universo em que nós temos um interesse especial. Vizinhança é a região externa ao sistema onde se fazem as medidas.
- 3. Sistema aberto é um sistema cujas fronteiras permitem a transferência de matéria. Sistema fechado é um sistema cujas fronteiras não permitem a transferência de matéria. Sistema isolado é um sistema cujas fronteiras não permitem a transferência de matéria nem de energia.
- 4. Energia é a capacidade de realizar trabalho. A energia interna é a energia total do sistema.
- 5. Trabalho é a transferência de energia através do movimento contra uma força que se opõe ao movimento, $dw = -Fdz$. Calor é a transferência de energia como resultado de uma diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças.
- 6. Processo exotérmico é um processo que libera energia como calor para as vizinhanças. Processo endotérmico é um processo que absorve energia como calor a partir das vizinhanças.

⁸Uma simples expansão adiabática resfria um gás perfeito, pois o gás realiza trabalho; lembre-se da Seção 2.6.

7. Função de estado é uma propriedade que depende somente do estado em que o sistema se encontra e é independente de como esse estado foi alcançado.
8. A Primeira Lei da termodinâmica estabelece que a energia interna de um sistema isolado é constante, $\Delta U = q + w$.
9. O trabalho de expansão é o trabalho de expansão (ou compressão) de um sistema, $dw = -p_{ex}dV$. O trabalho de expansão livre, expansão no vácuo, é $w = 0$. O trabalho de expansão contra uma pressão constante é $w = -p_{ex}\Delta V$. O trabalho de expansão isotérmico e reversível de um gás perfeito é $w = -nRT\ln(V_f/V_i)$.
10. Transformação reversível é uma transformação que pode ser revertida por uma mudança infinitesimal de uma variável.
11. O trabalho máximo é o trabalho numa transformação reversível.
12. Calorimetria é o estudo da transferência de calor durante um processo físico ou químico.
13. A capacidade calorífica a volume constante é definida como $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. A capacidade calorífica a pressão constante é $C_p = (\partial H/\partial T)_p$. Para um gás perfeito as capacidades caloríficas estão relacionadas por $C_p - C_V = nR$.
14. A entalpia é definida como $H = U + pV$. A variação de entalpia é a energia transferida como calor a pressão constante, $\Delta H = q_p$.
15. Durante uma mudança adiabática reversível, a temperatura de um gás perfeito varia de acordo com $T_f = T_i(V_i/V_f)^{1/c}$, $c = C_{V,m}/R$. A relação entre a pressão e o volume é dada por $pV^\gamma = \text{constante}$, com $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$.
16. A variação de entalpia-padrão é a variação de entalpia para um processo em que as substâncias inicial e final estão em seus respectivos estados padrões. O estado padrão é a substância pura a 1 bar.
17. Variações de entalpia são aditivas, como em $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \Delta_{\text{vap}}H^\circ$.
18. As variações de entalpia para um processo e o processo inverso estão relacionadas por $\Delta_{\text{direta}}H^\circ = -\Delta_{\text{inversa}}H^\circ$.
19. A entalpia-padrão de combustão é a entalpia-padrão de reação para a oxidação completa de um composto orgânico formando CO_2 gasoso e H_2O líquida, se o composto contém C, H e O, e N_2 gasoso, se N também está presente.
20. A lei de Hess estabelece que a entalpia-padrão de uma reação global é a soma das entalpias padrões das reações individuais em que a reação global pode ser dividida.
21. A entalpia-padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) é a entalpia-padrão de reação da formação de um composto a partir dos seus elementos nos seus respectivos estados de referência. O estado de referência é o estado mais estável de um elemento na temperatura especificada e na pressão de 1 bar.
22. A entalpia-padrão de reação pode ser calculada pela combinação das entalpias-padrões de formação, $\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f H^\circ$.
23. A dependência da entalpia de reação com a temperatura é dada pela lei de Kirchhoff, $\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$.
24. Uma diferencial exata é uma quantidade infinitesimal que, quando integrada, dá um resultado que é independente do caminho (da curva) que liga os estados inicial e final. Uma diferencial não-exata é uma quantidade infinitesimal que, quando integrada, dá um resultado que depende do caminho (da curva) que liga os estados inicial e final.
25. A pressão interna é definida como $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$. Para um gás perfeito, $\pi_T = 0$.
26. O efeito Joule-Thomson é o resfriamento de um gás por uma expansão isentálpica.
27. O coeficiente Joule-Thomson é definido como $\mu = (\partial T/\partial p)_H$. O coeficiente Joule-Thomson isotérmico é definido como $\mu_T = (\partial H/\partial p)_T = -C_p \mu$.
28. A temperatura de inversão é a temperatura em que o coeficiente Joule-Thomson muda de sinal.

Bibliografia recomendada

Artigos e livros

- P.W. Atkins and J.C. de Paula, *Physical chemistry for the life sciences*. W.H. Freeman, New York (2005).
- G.A. Estévez, K. Yang, and B.B. Dasgupta, Thermodynamic partial derivatives and experimentally measurable quantities. *J. Chem. Educ.* **66**, 890 (1989).
- I.M. Klotz and R.M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*. Wiley-Interscience, New York (2000).
- G.N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*. Revised by K.S. Pitzer and L. Brewer. McGraw-Hill, New York (1961).
- J. Wisniak, The Joule-Thomson coefficient for pure gases and their mixtures. *J. Chem. Educ.* **4**, 51 (1999).

Fontes de dados e de informações

- M.W. Chase, Jr. (ed.), *NIST-JANAF thermochemical tables*. Published

as *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph no. 9*. American Institute of Physics, New York (1998).

- J.D. Cox, D.D. Wagman, and V.A. Medvedev, *CODATA key values for thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corp., New York (1989).
- D.B. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, and R.L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Published as *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, Supplement 2 (1982).
- R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 81. CRC Press, Boca Raton (2000).
- M. Zabransky, V. Ruzicka Jr., V. Majer, and E. S. Domalski. *Heat capacity of liquids*. Published as *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph no. 6*. American Institute of Physics, New York (1996).

Informação adicional

Informação adicional 2.1 Processos adiabáticos

Imaginemos um estágio da expansão adiabática reversível quando a pressão interna e a externa sejam p . O trabalho efetuado quando o gás se expande de dV é $dw = -pdV$; entretanto, no caso de um gás perfeito, $dU = C_V dT$.

Portanto, como para uma transformação adiabática ($dq = 0$) $dU = dw + dq = dw$, podemos igualar essas duas expressões para dU e escrever

$$C_V dT = -pdV$$

Como o gás é perfeito, podemos substituir p por nRT/V e obter

$$\frac{C_v dT}{T} = -\frac{nR dV}{V}$$

Para integrar essa expressão, notamos que T é igual a T_i quando V é igual a V_i , e que é igual a T_f quando V é igual a V_f no final da expansão. Portanto,

$$C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

(Estamos admitindo que C_v seja independente da temperatura.) Então, como $\int dx/x = \ln x + \text{constante}$, obtemos

$$C_v \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como $\ln(x/y) = -\ln(y/x)$, essa expressão pode ser reescrita como

$$\frac{C_v}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

Com $c = C_v/nR$, obtemos finalmente (pois, $\ln x^a = a \ln x$)

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

que implica que $(T_f/T_i)^c = (V_i/V_f)$. Essa expressão pode ser reescrita como a eq. 2.28.

Os estados inicial e final de um gás perfeito satisfazem a equação de estado dos gases perfeitos, qualquer que seja a forma como ocorre a mudança de estado; logo, podemos usar $pV = nRT$ para escrever

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Porém, já vimos que

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1/c} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1}$$

onde usamos a definição da razão entre as capacidades caloríficas, $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$, e o fato de que para um gás perfeito $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ (a versão molar da eq. 2.26). Combinando as duas expressões, chegamos a

$$\frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i} \times \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma}$$

que pode ser reescrita como $p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma}$, que é a eq. 2.29.

Informação adicional 2.2 A relação entre as capacidades caloríficas

Uma regra conveniente para abordar os problemas da termodinâmica é a de retornar aos primeiros princípios. No problema que queremos resolver, vamos aplicá-la duas vezes: uma exprimindo C_p e C_v em termos das definições, e outra aproveitando a definição $H = U + pV$:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

Já calculamos a diferença entre o primeiro e o terceiro termos do segundo membro, e a eq. 2.45 nos diz que essa diferença é $\alpha \pi_T V$. O fator αV dá a variação de volume quando a temperatura se eleva, e $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ converte essa variação de volume numa variação de energia interna. O termo restante pode ser simplificado, pois p é constante:

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha p V$$

O termo intermediário dessa expressão identifica-se como a contribuição do trabalho de deslocamento da atmosfera: $(\partial V/\partial T)_p$ é a variação do volume provocada pela variação de temperatura; a multiplicação por p converte essa modificação de volume num trabalho.

Entrando com as duas contribuições, temos

$$C_p - C_v = \alpha(p + \pi_T)V \quad (2.56)$$

Como já comentamos, a primeira parcela no segundo membro, $\alpha p V$, é uma medida do trabalho necessário para deslocar a atmosfera; a segunda parcela, $\alpha \pi_T V$, é o trabalho necessário para separar as moléculas que constituem o sistema.

Neste momento, podemos avançar mais ainda, aproveitando o resultado que demonstramos na Seção 3.8,

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Quando essa expressão é inserida na última equação, obtemos

$$C_p - C_v = \alpha T V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.57)$$

Transformamos agora a derivada parcial restante. Segue, da regra da cadeia de Euler, que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

Comentário 2.7

A regra da cadeia de Euler estabelece que, para uma função diferenciável $z = z(x, y)$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$$

Por exemplo, se $z(x, y) = x^2 y$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial(z/x^2)}{\partial x} \right)_z = z \frac{d(1/x^2)}{dx} = -\frac{2z}{x^3}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial(z/y)^{1/2}}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{y^{1/2}} \frac{dz^{1/2}}{dz} = -\frac{1}{2(yz)^{1/2}}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial(x^2 y)}{\partial y} \right)_x = x^2 \frac{dy}{dy} = x^2$$

A multiplicação dos três termos dá o resultado -1 .

e portanto

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{(\partial T/\partial V)_p (\partial V/\partial p)_T}$$

Infelizmente, aparece $(\partial T/\partial V)_p$ em vez de $(\partial V/\partial T)_p$. Entretanto, a 'identidade recíproca' permite inverter as derivadas parciais e escrever

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Comentário 2.8

A identidade recíproca estabelece que

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$$

Por exemplo, para a função $z(x,y) = x^2y$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial(z/x^2)}{\partial x}\right)_z = z \frac{d(1/x^2)}{dx} = -\frac{2z}{x^3}$$

Podemos escrever também $x = (z/y)^{1/2}$. Neste caso,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y &= \left(\frac{\partial(z/y)^{1/2}}{\partial z}\right)_y = z^{1/2} \frac{d(1/y^{1/2})}{dy} \\ &= -\frac{z^{1/2}}{2y^{3/2}} = -\frac{z^{1/2}}{2(z/x^2)^{3/2}} = -\frac{x^3}{2z} \end{aligned}$$

que é o inverso do coeficiente derivado anteriormente.

A substituição dessa relação na eq. 2.57 permite obter a eq. 2.49.

Questões teóricas

- 2.1 Dê as definições mecânica e molecular de trabalho e calor.
- 2.2 Considere a expansão reversível de um gás perfeito. Qual a interpretação física para o fato de que $pV^\gamma = \text{constante}$ para uma transformação adiabática, enquanto $pV = \text{constante}$ para uma transformação isotérmica?
- 2.3 Explique a diferença entre a variação da energia interna e a variação de entalpia num processo físico ou químico.
- 2.4 Explique o significado de uma grandeza física observável ser uma função de estado e faça uma lista das funções de estado que você pode identificar.

2.5 Explique o significado das experiências de Joule e de Joule-Thomson. O que Joule observaria, caso a sua aparelhagem fosse mais sensível?

2.6 Sugira (explicando) como a energia interna de um gás de van der Waals deve variar com o volume a temperatura constante.

2.7 Em muitos termogramas experimentais, tal como o mostrado na Fig. 2.16, a linha de base antes de T_1 está num nível diferente daquela depois de T_2 . Explique essa observação.

Exercícios

Admita, a menos que haja menção em contrário, que todos os gases se comportem como um gás perfeito. Nos cálculos, 1 bar = 1,01325 atm, exatamente. Os dados termoquímicos valem para 298,15 K, se nada for dito sobre a temperatura.

2.1(a) Calcule o trabalho para uma pessoa de 65 kg subir a uma altura de 4 m na superfície (a) da Terra ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$) e (b) da Lua ($g = 1,60 \text{ m s}^{-2}$).

2.1(b) Calcule o trabalho necessário para que um pássaro de 120 g faça um voo ascendente de 50 m próximo da superfície da Terra.

2.2(a) Uma reação química ocorre num vaso de seção reta uniforme, de 100 cm^2 , provido de um pistão. Em virtude da reação, o pistão se desloca 10 cm contra a pressão externa de 1,0 atm. Calcule o trabalho feito pelo sistema.

2.2(b) Uma reação química ocorre num vaso de seção reta uniforme de $50,0 \text{ cm}^2$, provido de um pistão. Em virtude da reação, o pistão se desloca 15 cm contra a pressão externa de 121 kPa. Calcule o trabalho feito pelo sistema.

2.3(a) Uma amostra de 1,00 mol de Ar se expande isotermicamente, a 0°C , de $22,4 \text{ dm}^3$ até $44,8 \text{ dm}^3$ (a) reversivelmente; (b) contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás; e (c) livremente (contra uma pressão externa nula). Em cada processo, calcule q , w , ΔU e ΔH .

2.3(b) Uma amostra de 2,00 mol de He se expande isotermicamente, a 22°C , de $22,8 \text{ dm}^3$ até $31,7 \text{ dm}^3$, (a) reversivelmente; (b) contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás; e (c) livremente (contra pressão externa nula). Em cada processo, calcule q , w , ΔU e ΔH .

2.4(a) Uma amostra de 1,00 mol de um gás perfeito monoatômico, a $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, inicialmente a $p_1 = 1,00 \text{ atm}$ e $T_1 = 300 \text{ K}$, é aquecida reversivelmente, até 400 K , a volume constante. Calcule a pressão final, ΔU , q e w .

2.4(b) Uma amostra de 2,00 mol de um gás perfeito, a $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$, inicialmente a $p_1 = 111 \text{ kPa}$ e $T_1 = 277 \text{ K}$, é aquecida reversivelmente, até 356 K , a volume constante. Calcule a pressão final, ΔU , q e w .

2.5(a) Uma amostra de 4,50 g de metano gasoso ocupa o volume de $12,7 \text{ dm}^3$ a 310 K . (a) Calcule o trabalho feito quando o gás se expande isotermicamente contra uma pressão externa constante de 200 Torr até o seu volume aumentar de $3,3 \text{ dm}^3$. (b) Calcule o trabalho realizado se a mesma expansão fosse feita reversivelmente.

2.5(b) Uma amostra de 6,56 g de argônio gasoso ocupa o volume de $18,5 \text{ dm}^3$ a 305 K . (a) Calcule o trabalho feito quando o gás se expande isotermicamente contra a pressão externa constante de 7,7 kPa até o seu volume aumentar de $2,5 \text{ dm}^3$. (b) Calcule o trabalho realizado se a mesma expansão fosse reversível.

2.6(a) Uma amostra de 1,00 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ é condensada isotérmica e reversivelmente formando água líquida, a 100°C . A entalpia-padrão da vaporização da água, a 100°C , é $40,656 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule w , q , ΔU e ΔH para esse processo.

2.6(b) Uma amostra de 2,00 mol de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ é condensada isotérmica e reversivelmente passando para o estado líquido, a 64°C . A entalpia-padrão de vaporização do metanol, a 64°C , é $35,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule w , q , ΔU e ΔH para esse processo.

2.7(a) Uma fita de magnésio metálico, de 15 g, é lançada num bécher com ácido clorídrico diluído. Calcule o trabalho realizado pelo sistema em consequência da reação. A pressão atmosférica é de 1,0 atm e a temperatura de 25°C .

2.7(b) Um pedaço de zinco, de 5,0 g, é lançado num bécher com ácido clorídrico diluído. Calcule o trabalho feito pelo sistema em consequência da reação. A pressão atmosférica é de 1,1 atm e a temperatura de 23°C .

2.8(a) O valor de C_p para uma amostra de gás perfeito varia com a temperatura de acordo com a expressão $C_p/(\text{J K}^{-1}) = 20,17 + 0,3665(T/\text{K})$. Calcule q , w , ΔU e ΔH , quando a temperatura é elevada de 25°C a 200°C (a) a pressão constante e (b) a volume constante.

2.8(b) A capacidade calorífica molar, a pressão constante, de um gás perfeito varia com a temperatura de acordo com a expressão $C_p/(\text{J K}^{-1}) = 20,17 + 0,4001(T/\text{K})$. Calcule q , w , ΔU e ΔH , quando a temperatura é elevada de 0°C a 100°C (a) a pressão constante e (b) a volume constante.

2.9(a) Calcule a temperatura final de uma amostra de argônio, com 12,0 g, que se expande reversível e adiabaticamente de $1,0 \text{ dm}^3$, a $273,15 \text{ K}$, até $3,0 \text{ dm}^3$.

2.9(b) Calcule a temperatura final de uma amostra de dióxido de carbono, com 16,0 g, que se expande reversível e adiabaticamente de 500 cm^3 , a $298,15 \text{ K}$, até $2,0 \text{ dm}^3$.

2.10(a) Uma amostra de dióxido de carbono, com 2,45 g, a $27,0^\circ\text{C}$, se expande reversível e adiabaticamente de 500 cm^3 até $3,00 \text{ dm}^3$. Qual o trabalho feito pelo gás?

2.10(b) Uma amostra de nitrogênio, com 3,12 g, a $23,0^\circ\text{C}$, se expande reversível e adiabaticamente de 400 cm^3 até $2,00 \text{ dm}^3$. Qual o trabalho feito pelo gás?

2.11(a) Calcule a pressão final de uma amostra de dióxido de carbono que se expande reversível e adiabaticamente de $57,4 \text{ kPa}$ e $1,0 \text{ dm}^3$ até o volume final de $2,0 \text{ dm}^3$. Considere $\gamma = 1,4$.

2.11(b) Calcule a pressão final de uma amostra de vapor de água que se expande reversível e adiabaticamente de $87,3 \text{ Torr}$ e 500 cm^3 até o volume final de $3,0 \text{ dm}^3$. Considere $\gamma = 1,3$.

2.12(a) Quando se fornecem 229 J de calor, a pressão constante, a 3,0 mol de Ar(g), a temperatura da amostra se eleva de 2,55 K. Calcule as capacidades caloríficas molares do gás a pressão constante e a volume constante.

2.12(b) Quando se fornecem 178 J de calor, a pressão constante, a 1,9 mol de um gás, a temperatura da amostra se eleva de 1,78 K. Calcule as capacidades caloríficas molares do gás a volume constante e a pressão constante.

2.13(a) Quando se aquecem 3,0 mol de O₂, na pressão constante de 3,25 atm, sua temperatura se eleva de 260 K até 285 K. A capacidade calorífica molar do O₂, a pressão constante, é 29,4 J K⁻¹ mol⁻¹. Calcule q, ΔH e ΔU.

2.13(b) Quando se aquecem 2,0 mol de CO₂, a pressão constante de 1,25 atm, sua temperatura passa de 250 K até 277 K. A capacidade calorífica molar do CO₂, a pressão constante, é 37,11 J K⁻¹ mol⁻¹. Calcule q, ΔH e ΔU.

2.14(a) Uma amostra de 4,0 mol de O₂ está inicialmente confinada num vaso de 20 dm³, a 270 K, e sofre uma expansão adiabática contra uma pressão externa constante de 600 Torr até que o seu volume aumente por um fator de 3,0. Calcule q, w, ΔT, ΔU e ΔH. (A pressão final do gás não é necessariamente 600 Torr.)

2.14(b) Uma amostra de 5,0 mol de CO₂, inicialmente confinada num volume de 15 dm³, a 280 K, sofre uma expansão adiabática contra pressão constante de 78,5 kPa, até o seu volume aumentar por um fator de 4,0. Calcule q, w, ΔT, ΔU e ΔH. (A pressão final do gás não é, necessariamente, 78,5 kPa.)

2.15(a) Uma amostra de 1,0 mol de um gás perfeito, com C_v = 20,8 J K⁻¹ mol⁻¹, está inicialmente a 3,25 atm e 310 K e sofre uma expansão adiabática reversível até a sua pressão atingir 2,50 atm. Calcule o volume e a temperatura finais e também o trabalho efetuado.

2.15(b) Uma amostra de 1,5 mol de um gás perfeito, com C_{p,m} = 20,8 J K⁻¹ mol⁻¹, está inicialmente a 230 kPa e 315 K e sofre uma expansão adiabática reversível até a sua pressão atingir 170 kPa. Calcule o volume e a temperatura finais e também o trabalho efetuado.

2.16(a) Um certo líquido tem Δ_{vap}H° = 26,0 kJ mol⁻¹. Calcule q, w, ΔH, e ΔU, quando se vaporiza 0,50 mol do líquido a 250 K e 750 Torr.

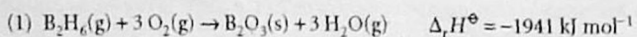
2.16(b) Um certo líquido tem Δ_{vap}H° = 32,0 kJ mol⁻¹. Calcule q, w, ΔH e ΔU, quando se vaporiza 0,70 mol do líquido a 260 K e 765 Torr.

2.17(a) A entalpia-padrão de formação do etilbenzeno é -12,5 kJ mol⁻¹. Calcule a entalpia-padrão de combustão.

2.17(b) A entalpia-padrão de formação do fenol é -165,0 kJ mol⁻¹. Calcule a entalpia-padrão de combustão.

2.18(a) A entalpia-padrão de combustão do ciclopropano é -2091 kJ mol⁻¹, a 25°C. Com essa informação e também com os dados das entalpias de formação do CO₂(g) e da H₂O(g), calcule a entalpia de formação do ciclopropano. A entalpia de formação do propeno é +20,42 kJ mol⁻¹. Calcule a entalpia da isomerização do ciclopropano a propeno.

2.18(b) A partir dos dados que são apresentados a seguir, determine a Δ_fH° do diborano, B₂H₆(g), a 298 K.



2.19(a) Quando se queimam 120 mg de naftaleno, C₁₀H₈(s), numa bomba calorimétrica, a temperatura se eleva de 3,05 K. Calcule a constante do calorímetro. De quanto a temperatura se elevará na combustão de 100 mg de fenol, C₆H₅OH(s), no mesmo calorímetro e nas mesmas condições?

2.19(b) Quando se queimam 2,25 mg de antraceno, C₁₄H₁₀(s), numa bomba calorimétrica, a temperatura se eleva de 1,35 K. Calcule a constante do calorímetro. De quanto a temperatura se elevará na combustão de 135 mg de fenol, C₆H₅OH(s), no mesmo calorímetro e nas mesmas condições?

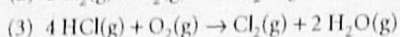
2.20(a) Calcule a entalpia-padrão de solução do AgCl(s) em água a partir das entalpias de formação do sólido e dos íons em solução aquosa.

2.20(b) Calcule a entalpia-padrão de solução do AgBr(s) em água a partir das entalpias de formação do sólido e dos íons em solução aquosa.

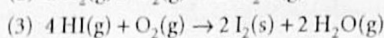
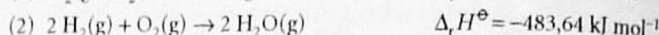
2.21(a) A entalpia-padrão da decomposição do complexo amarelo H₂NSO₂ em NH₃ e SO₂ é +40 kJ mol⁻¹. Calcule a entalpia-padrão de formação do H₂NSO₂.

2.21(b) A entalpia-padrão de combustão da grafita é -393,51 kJ mol⁻¹ e a do diamante é -395,41 kJ mol⁻¹. Calcule a entalpia da transição grafita → diamante.

2.22(a) Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a) Δ_fH° e Δ_fU° para a reação (3), e (b) Δ_fH° do HCl(g) e da H₂O(g), ambos a 298 K.



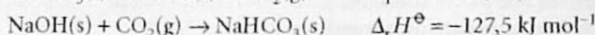
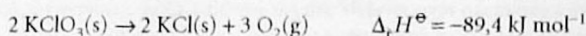
2.22(b) Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a) Δ_fH° e Δ_fU° para a reação (3), e (b) Δ_fH° do HCl(g) e da H₂O(g), ambos a 298 K.



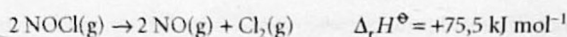
2.23(a) Para a reação C₂H₅OH(l) + 3 O₂(g) → 2 CO₂(g) + 3 H₂O(g), Δ_rU° = -1373 kJ mol⁻¹, a 298 K. Calcule Δ_rH°.

2.23(b) Para a reação 2 C₆H₅COOH(s) + 13 O₂(g) → 12 CO₂(g) + 6 H₂O(g), Δ_rU° = -772,7 kJ mol⁻¹, a 298 K. Calcule Δ_rH°.

2.24(a) Calcule as entalpias-padrões de formação (a) do KClO₃(s), a partir da entalpia de formação do KCl, e (b) do NaHCO₃(s), a partir das entalpias de formação do CO₂ e do NaOH, aproveitando também as seguintes informações:



2.24(b) Calcule a entalpia-padrão de formação do NOCl(g) a partir da entalpia de formação do NO dada na Tabela 2.5 e aproveitando a seguinte informação:



2.25(a) Com a informação da Tabela 2.5, estime a entalpia-padrão da reação 2 NO₂(g) → N₂O₄(g), a 100°C, a partir do seu valor a 25°C.

2.25(b) Com a informação da Tabela 2.5, estime a entalpia-padrão da reação 2 H₂(g) = O₂(g) → 2 H₂O(l), a 100°C, a partir do seu valor a 25°C.

2.26(a) Com os dados da Tabela 2.5, calcule Δ_fH° e Δ_fU° (a) a 298 K e (b) a 378 K, para a reação C(grafita) + H₂O(g) → CO(g) + H₂(g). Admita que todas as capacidades caloríficas sejam constantes no intervalo de temperatura considerado.

2.26(b) Calcule Δ_fH° e Δ_fU° a 298 K, e Δ_fH° a 348 K para a hidrogenação do etino (acetileno) a eteno (etileno) a partir dos dados de entalpias de combustão e das capacidades caloríficas que figuram nas Tabelas 2.5 e 2.7. Admita que todas as capacidades caloríficas sejam constantes no intervalo de temperatura considerado.

2.27(a) Calcule Δ_fH° para a reação Zn(s) + CuSO₄(aq) → ZnSO₄(aq) + Cu(s) a partir da informação da Tabela 2.7 na Seção de dados.

2.27(b) Calcule Δ_fH° para a reação NaCl(aq) + AgNO₃(aq) → AgCl(s) + NaNO₃(aq) a partir da informação da Tabela 2.7 na Seção de dados.

2.28(a) Construa um ciclo termodinâmico para determinar a entalpia de hidratação dos íons Mg²⁺ a partir dos seguintes dados: entalpia de sublimação do Mg(s), +167,2 kJ mol⁻¹; entalpias da primeira e da segunda ionização do Mg(g), 7,646 eV e 15,035 eV; entalpia da dissociação do Cl₂(g), +241,6 kJ mol⁻¹; entalpia correspondente ao ganho de um elétron pelo Cl(g), -3,78 eV; entalpia de solução do MgCl₂(s), -150,5 kJ mol⁻¹; entalpia de hidratação do íon Cl⁻(g), -383,7 kJ mol⁻¹.

2.28(b) Construa um ciclo termodinâmico para determinar a entalpia de hidratação dos íons Ca²⁺ a partir dos seguintes dados: entalpia de sublimação do Ca(s), +178,2 kJ mol⁻¹; entalpias da primeira e da segunda ionização do Ca(g), 589,7 kJ mol⁻¹ e 1145 kJ mol⁻¹; entalpia de vaporização do bromo, +30,91 kJ mol⁻¹; entalpia da dissociação do Br₂(g), +192,9 kJ mol⁻¹; entalpia correspondente ao ganho de um elétron pelo Br(g), -331,0 kJ mol⁻¹; entalpia de solução do CaBr₂(s), -103,1 kJ mol⁻¹; entalpia de hidratação do íon Br(g), -337 kJ mol⁻¹.

2.29(a) Quando um certo gás usado em refrigerações é expandido adiabaticamente de uma pressão inicial de 32 atm, a 0°C, até uma pressão final de 1,00 atm, a temperatura cai de 22 K. Calcule o coeficiente Joule-Thomson, μ, a 0°C, admitindo que ele seja constante nesse intervalo de temperatura.

2.29(b) Um certo vapor, a 22 atm e 5°C, se expande adiabaticamente até a pressão final de 1,00 atm; a temperatura cai de 10 K. Calcule o coeficiente Joule-Thomson, μ, a 5°C, admitindo que ele seja constante nesse intervalo de temperatura.

2.30(a) Num gás de van der Waals, π_T = α/V_m². Calcule ΔU_m na expansão isotérmica reversível do nitrogênio, do volume inicial de 1,00 dm³ até 24,8 dm³, a 298 K. Quais os valores de q e de w?

2.30(b) Repita o Exercício 2.30(a) para o argônio, do volume inicial de 1,00 dm³ até 22,1 dm³, a 298 K. Quais os valores de q e de w?

- 2.31(a) O volume de um certo líquido varia com a temperatura de acordo com $V = V' [0,75 + 3,9 \times 10^{-4}(T/K) + 1,48 \times 10^{-6}(T/K)^2]$ onde V' é o volume a 300 K. Calcule o seu coeficiente de expansão, α , a 320 K.
- 2.31(b) O volume de um certo líquido varia com a temperatura de acordo com $V = V' [0,77 + 3,7 \times 10^{-4}(T/K) + 1,52 \times 10^{-6}(T/K)^2]$ onde V' é o volume a 298 K. Calcule o seu coeficiente de expansão, α , a 310 K.
- 2.32(a) A compressibilidade isotérmica do cobre, a 293 K, é $7,35 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$. Calcule a pressão que deve ser aplicada ao cobre para que a sua massa específica aumente de 0,08%.
- 2.32(b) A compressibilidade isotérmica do chumbo, a 293 K, é $2,21 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

Problemas*

Considere que todos os gases mencionados são perfeitos, a menos de indicação em contrário. Nos cálculos, $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$. Os dados termoquímicos valem para 298,15 K, se nada for dito sobre a temperatura.

Problemas numéricos

- 2.1 Uma amostra consistindo em 1 mol de um gás perfeito monoatômico, com $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, efetua o ciclo da Fig. 2.34. (a) Calcule as temperaturas em 1, 2 e 3. (b) Calcule q , w , ΔU e ΔH para cada etapa do ciclo e para todo o ciclo. Se a resposta numérica não for possível de ser obtida a partir da informação fornecida, escreva +, -, 0 ou ?, conforme for apropriado.

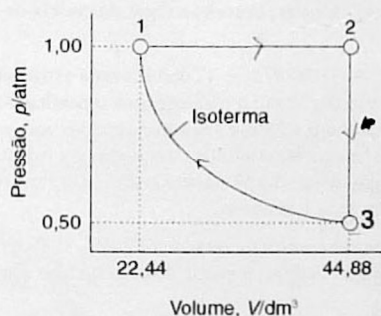


Fig. 2.34

- 2.2 Uma amostra de 1,0 mol de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ é aquecida até 800°C , quando então se decompõe. O aquecimento é feito num vaso cilíndrico provido de um pistão que, inicialmente, repousa sobre o sólido. Calcule o trabalho feito durante a decomposição completa do sólido a 1,0 atm. Que trabalho seria feito se o vaso, em lugar de ter o pistão, fosse aberto para a atmosfera?
- 2.3 Uma amostra consistindo em 2,0 mol de CO_2 ocupa um volume fixo de $15,0 \text{ dm}^3$, a 300 K. Quando $2,35 \text{ kJ}$ de energia, na forma de calor, são injetados na amostra, sua temperatura aumenta até 341 K . Considere que o CO_2 é descrito pela equação de estado de van der Waals e calcule w , ΔU e ΔH .
- 2.4 Uma amostra de 70 mmol de $\text{Kr}(\text{g})$ se expande reversivelmente e isotermicamente, a 373 K , de $5,25 \text{ cm}^3$ até $6,29 \text{ cm}^3$. Nessa expansão, a energia interna da amostra aumenta de $83,5 \text{ J}$. Use a equação do virial, com o segundo coeficiente, B , igual a $-28,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, para calcular w , q e ΔH nessa expansão.
- 2.5 Uma amostra de $1,00 \text{ mol}$ de um gás perfeito, com $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, realiza o seguinte ciclo: (a) aquecimento a volume constante até que a temperatura alcance um valor que é o dobro da temperatura inicial; (b) expansão adiabática e reversível, de modo que a temperatura alcance o valor inicial; (c) compressão isotérmica e reversível até que a pressão inicial de $1,00 \text{ atm}$ seja alcançada. Calcule q , w , ΔU e ΔH para cada etapa e para o ciclo completo.
- 2.6 Calcule o trabalho efetuado por um gás de van der Waals durante uma expansão isotérmica reversível. Explique fisicamente o modo pelo qual os coeficientes a e b aparecem na expressão final. Trace no mesmo gráfico os diagramas pV (diagrama indicador) para a expansão isotérmica reversível de (a) um gás per-

feito, (b) um gás de van der Waals em que $a = 0$ e $b = 5,11 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ e (c) um gás de van der Waals em que $a = 4,2 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ e $b = 0$. Os valores selecionados exageram as diferenças, mas fazem com que surjam efeitos significativos nos diagramas pV . Considere $V_i = 1,0 \text{ dm}^3$, $n = 1,0 \text{ mol}$, e $T = 298 \text{ K}$.

2.7 A capacidade calorífica molar do etano, no intervalo de temperatura de 298 K até 400 K , é representada pela expressão empírica $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}) = 14,73 + 0,1272(T/\text{K})$. As expressões análogas para as capacidades caloríficas do $\text{C}(\text{s})$ e do $\text{H}_2(\text{g})$ aparecem na Tabela 2.2. Calcule a entalpia-padrão de formação do etano, a 350 K , a partir do valor a 298 K .

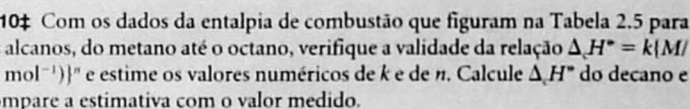
2.8 Uma amostra de $0,727 \text{ g}$ de *D*-ribose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) foi posta numa bomba calorimétrica e queimada na presença de oxigênio em excesso. A temperatura se elevou de $0,910 \text{ K}$. Numa outra experiência, no mesmo calorímetro, a combustão de $0,825 \text{ g}$ de ácido benzóico, cuja energia interna de combustão é $-3251 \text{ kJ mol}^{-1}$, provocou uma elevação de temperatura de $1,940 \text{ K}$. Calcule a energia interna de combustão da *D*-ribose e a respectiva entalpia de formação.

2.9 A entalpia-padrão de formação do metaloceno bis-(benzeno)-cromo foi medida num calorímetro e verificou-se que na reação $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cr}(\text{s}) + 2 \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ se tem $\Delta_r U^\circ(583 \text{ K}) = +8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Determine a entalpia da reação e estime a entalpia-padrão de formação do composto a 583 K . A capacidade calorífica molar a pressão constante do benzeno líquido é $136,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e a do benzeno gasoso é $81,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

2.10 Com os dados da entalpia de combustão que figuram na Tabela 2.5 para os alcanos, do metano até o octano, verifique a validade da relação $\Delta_r H^\circ = k[M/(\text{g mol}^{-1})]^n$ e estime os valores numéricos de k e de n . Calcule $\Delta_r H^\circ$ do decano e compare a estimativa com o valor medido.

2.11 É possível investigar as propriedades termoquímicas dos hidrocarbonetos usando-se métodos de modelagem molecular. (a) Use um programa de estrutura eletrônica e estime os valores de $\Delta_r H^\circ$ para os alcanos, do metano até o pentano. Para calcular $\Delta_r H^\circ$, estime a entalpia-padrão de formação do $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(\text{g})$ fazendo cálculos semi-empíricos (por exemplo, usando os métodos AM1 ou PM3) e use os valores experimentais da entalpia-padrão de formação do $\text{CO}_2(\text{g})$ e da $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. (b) Compare os valores estimados com os valores experimentais de $\Delta_r H^\circ$ (Tabela 2.5) e comente sobre a confiabilidade dos resultados obtidos com os métodos de modelagem molecular. (c) Teste a validade da relação $\Delta_r H^\circ = k[M/(\text{g mol}^{-1})]^n$ e estime os valores numéricos de k e de n .

2.12 Quando $1,3584 \text{ g}$ de acetato de sódio triidratado foi misturado com $100,0 \text{ cm}^3$ de $\text{HCl}(\text{aq}) 0,2000 \text{ M}$, a 25°C , em um calorímetro, observou-se uma queda na temperatura de $0,397^\circ\text{C}$. Esse resfriamento ocorreu devido à reação:

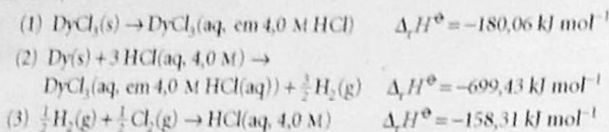


A capacidade calorífica do calorímetro é $91,0 \text{ J K}^{-1}$ e a densidade de capacidade calorífica da solução ácida é $4,144 \text{ J K}^{-1} \text{ mL}^{-1}$. Determine a entalpia-padrão de formação do íon sódio aquoso. A entalpia-padrão de formação do acetato de sódio triidratado é $-1604 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.13 Desde que foram descobertos, em 1985, os fulerenos têm sido objeto de muitos trabalhos de pesquisa. Kolesov *et al.* publicaram, recentemente, as entalpias-padrões de combustão e de formação do C_{60} cristalino, com base em medições calorimétricas [V.P. Kolesov, S.M. Pimenova, V.K. Pavlovich, N.B. Tamm e A.A. Kurskaya. *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1121 (1996)]. Numa das experiências, a energia interna específica padrão de combustão foi medida como $-36,0334 \text{ kJ g}^{-1}$, a $298,15 \text{ K}$. Calcule $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_f H^\circ$ para o C_{60} .

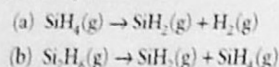
*Os problemas assinalados com o símbolo † foram propostos por Charles Trapp, Carmem Giunta e Marshall Cady.

2.14† Uma investigação termodinâmica sobre o DyCl_3 , [E.H.P. Cordfunke, A.S. Rooy e M.Yu. Furkaliouk, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1387 (1996)] levou à determinação da respectiva entalpia-padrão de formação a partir das seguintes informações

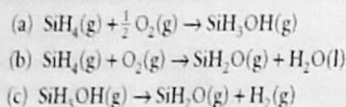


Determine, com esses dados, $\Delta_f H^\ominus(\text{DyCl}_3, \text{s})$.

2.15† O silileno (SiH_2) é um intermediário-chave na decomposição térmica dos hidretos de silício como o silano (SiH_4) e o dissilano (Si_2H_6). Moffat et al. [H.K. Moffat, K.F. Jensen e R.W. Carr, *J. Phys. Chem.* **95**, 145 (1991)] publicaram que a $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_2) = +274 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se a $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_4) = +34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a $\Delta_f H^\ominus(\text{Si}_2\text{H}_6) = +80,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [CRC Handbook (2004)], calcule as entalpias-padrões das seguintes reações:



2.16† A silanona (SiH_3O) e o silanol (SiH_3OH) são compostos que acredita-se sejam importantes na oxidação do silano (SiH_4). Esses compostos são muito mais difíceis de estudar do que os compostos de carbono correspondentes. C.L. Darling e H.B. Schlegel [*J. Phys. Chem.* **97**, 8207 (1993)] publicaram os seguintes valores (convertidos de calorias a kilojoules) obtidos de uma investigação teórica: a $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_3\text{O}) = -98,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_3\text{OH}) = -82 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule as entalpias-padrões das seguintes reações:



Veja que $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_4, \text{g}) = +34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [CRC Handbook (2004)].

2.17 A capacidade calorífica a volume constante de um gás pode ser medida pela determinação do abaixamento da temperatura do gás quando este se expande adiabaticamente e reversivelmente. Se a diminuição de pressão for também medida, podemos usá-la para estimar o valor de $\gamma = C_p/C_v$ e, pela combinação dos dois valores resultantes, obter a capacidade calorífica a pressão constante. Um fluorcarbono gasoso se expande reversível e adiabaticamente duplicando seu volume. Em virtude dessa expansão, a temperatura cai de 298,15 K para 248,44 K e a pressão de 202,94 kPa para 81,840 kPa. Estime C_p .

2.18 Uma amostra de 1,00 mol de um gás de van der Waals é comprimida de 20,0 dm³ até 10,0 dm³, a 300 K. No processo, o trabalho feito sobre o gás é de 20,2 kJ. Sendo $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$, com $C_{p,m} = 38,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $a = 3,60 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, e $b = 0,44 \text{ L mol}^{-1}$, calcule ΔH no processo.

2.19 Admita que o nitrogênio seja um gás de van der Waals, com $a = 1,352 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ e $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcule ΔH_m quando a pressão do gás cai de 500 atm para 1,00 atm a 300 K. Para um gás de van der Waals tem-se $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$. Admita que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

Problemas teóricos

2.20 Mostre que as seguintes funções têm diferenciais exatas: (a) $x^2y + 3y^2$; (b) $x \cos xy$; (c) x^2y^2 ; (d) $f(t + e^t) + s$.

2.21 (a) Qual a diferencial total de $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$? (b) Mostre que $\partial^2 z / \partial x \partial y = \partial^2 z / \partial y \partial x$ para essa função. (c) Seja $z = xy - y + \ln x + 2$. Ache dz e mostre que é exata.

2.22 (a) Exprima $(\partial C_p / \partial V)_T$ como uma derivada segunda de U e ache a sua relação com $(\partial U / \partial V)_T$. Exprima $(\partial C_p / \partial p)_T$ como uma derivada segunda de H e ache a sua relação com $(\partial H / \partial p)_T$. (b) A partir dessas relações, mostre que $(\partial C_p / \partial V)_T = 0$ e $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$ para um gás perfeito.

2.23 (a) Deduza a relação $C_v = -(\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_V$ a partir da expressão da diferencial de $U(T, V)$ e (b) a partir da expressão da diferencial total de $H(T, p)$, expresse $(\partial H / \partial p)_T$ em termos de C_p e do coeficiente Joule-Thomson, μ .

2.24 A partir da expressão $C_p - C_v = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$, use as relações apropriadas entre as derivadas parciais para mostrar que

$$C_p - C_v = \frac{T(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial T)_T}$$

Estime $C_p - C_v$ para um gás perfeito.

2.25 (a) Pela derivação direta de $H = U + pV$, ache uma relação entre $(\partial H / \partial U)_p$ e $(\partial U / \partial V)_p$. (b) Verifique que $(\partial H / \partial U)_p = 1 + p(\partial V / \partial U)_p$, exprimindo $(\partial H / \partial U)_p$

como a razão entre duas derivadas em relação ao volume e depois usando a definição da entalpia.

2.26 (a) Dê uma expressão para dV e dp , considerando V uma função de p e de T , e considerando p uma função de V e de T . (b) Deduza uma expressão para $d \ln V$ e $d \ln p$ em termos do coeficiente de expansão térmica e da compressibilidade isotérmica.

2.27 Calcule o trabalho feito durante a expansão isotérmica e reversível de um gás que satisfaz a equação de estado do virial, eq. 1.19. Calcule (a) o trabalho para 1,0 mol de Ar a 273 K (veja os dados na Tabela 1.3) e (b) o trabalho para 1,0 mol de um gás perfeito, também a 273 K. Considere, nos dois casos, que a expansão é de 500 cm³ até 1000 cm³.

2.28 Expresse o trabalho efetuado por um gás de van der Waals durante uma expansão isotérmica reversível em variáveis reduzidas e encontre uma definição de trabalho reduzido que torna a expressão global independente da natureza do gás. Calcule o trabalho para a expansão isotérmica reversível ao longo da isoterma crítica de V_c até xV_c .

2.29† Um gás, obedecendo à equação de estado $p(V - nb) = nRT$, sofre uma expansão Joule-Thomson. A temperatura do gás se eleva, diminui, ou fica constante?

2.30 Sabendo que para um gás de van der Waals, $(\partial U / \partial V)_T = a/V_m^2$, mostre que $\mu C_{p,m} = (2a/RT) - b$, a partir da definição de μ e de relações apropriadas entre derivadas parciais. (Sugestão: Use a aproximação $pV_m = RT$, sempre que possível.)

2.31 Reordene a equação de estado de van der Waals para ter T em função de p e V (com n constante). Calcule $(\partial T / \partial p)_V$ e mostre diretamente que $(\partial T / \partial p)_V = 1 / (\partial p / \partial T)_V$. Confirme depois a regra da cadeia de Euler.

2.32 Calcule a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão de um gás de van der Waals. Mostre, usando a regra da cadeia de Euler, que $\kappa_T R = \alpha(V_m - b)$.

2.33 Dado que $\mu C_p = T(\partial V / \partial T)_p - V$, deduza uma expressão de μ em termos dos parâmetros de van der Waals a e b e exprima o resultado em termos das variáveis reduzidas. Estime μ a 25°C e 1,0 atm quando o volume molar do gás for 24,6 dm³ mol⁻¹. Use a expressão obtida para deduzir a fórmula da temperatura de inversão de um gás de van der Waals em termos das variáveis reduzidas. Estime essa temperatura para o xenônio.

2.34 A equação termodinâmica de estado $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$ foi mencionada neste capítulo. Deduza, a partir dela, a equação seguinte, que é semelhante à anterior:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

Use as relações gerais entre as derivadas parciais.

2.35 Mostre que para um gás de van der Waals,

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \lambda R \quad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r - 1)^2}{4V_r^3 T_r}$$

e estime a diferença para o xenônio a 25°C e 10,0 atm.

2.36 A relação entre a velocidade do som, c_s , num gás de massa molar M e a razão entre as capacidades caloríficas γ , é dada por $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$. Mostre que $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, onde ρ é a massa específica do gás. Calcule a velocidade do som no argônio, a 25°C.

2.37† Um gás tem a equação de estado $V_m = RT/p + aT^2$ e a sua capacidade calorífica molar a pressão constante é dada por $C_{p,m} = A + BT + Cp$, onde A , B e C são constantes independentes de T e de p . Obtenha as expressões (a) do coeficiente Joule-Thomson e (b) da capacidade calorífica do gás a volume constante.

Aplicações: à biologia, às ciências dos materiais e às ciências ambientais

2.38 É possível ver, com a ajuda de um poderoso microscópio, que um fragmento de um DNA de dupla fita é flexível, com uma ampla faixa de valores para a distância entre as extremidades da cadeia. Essa flexibilidade é importante, porque permite que o DNA adote conformações muito compactas quando empacotado num cromossoma (veja o Capítulo 18). É conveniente visualizar esse longo fragmento de DNA como uma cadeia com articulações livres, uma cadeia formada por N pequenas unidades rígidas, cada uma de comprimento l , que podem fazer qualquer ângulo uma em relação à outra. O comprimento l , denominado com-

primário de persistência, é de aproximadamente 45 nm, correspondendo a cerca de 130 pares de base. Neste problema, você vai determinar o trabalho necessário para alongar uma molécula de DNA. (a) Suponha que a resistência de uma molécula de DNA ao alongamento a partir de sua posição de equilíbrio, na conformação mais compacta, seja descrita por uma força restauradora $F = -k_p x$, onde x é a diferença entre as extremidades da cadeia em relação à correspondente distância na posição de equilíbrio, e k_p é a constante de força. Sistemas que mostram esse comportamento obedecem à lei de Hooke. (i) Quais são as limitações desse modelo da molécula do DNA? (ii) Usando esse modelo, obtenha a expressão do trabalho necessário para alongar a molécula de DNA de um valor x . Faça um gráfico de seus resultados. (b) Um modelo melhor para a molécula de DNA é a cadeia com articulações livres unidimensional, na qual uma unidade rígida de comprimento l só pode fazer um ângulo de 0° ou de 180° com a unidade adjacente. Neste caso, a força restauradora de uma cadeia alongada de $x = nl$ é dada por

$$F = \frac{kT}{2l} \ln \left(\frac{1+v}{1-v} \right) \quad v = n/N$$

Nesta equação, $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann (não é uma constante de força). (i) Quais são as limitações desse modelo? (ii) Qual é a magnitude da força que deve ser aplicada para alongar uma molécula de DNA com $N = 200$ de 90 nm ? (iii) Faça um gráfico da força restauradora contra v , observando que essa grandeza pode ser positiva ou negativa. Como se compara a variação da força restauradora com a distância entre as extremidades obtida por esse modelo com a prevista pela lei de Hooke? (iv) Lembrando que a diferença na distância entre as extremidades em relação a essa grandeza na posição de equilíbrio é $x = nl$ e que $dx = ldn = Nldv$, obtenha uma expressão para o trabalho necessário para alongar uma molécula de DNA de $v = 0$ a $v = 1,0$. Sugestão. Você deve integrar a expressão para w . A tarefa pode ser realizada utilizando-se um software matemático. (c) Mostre que, para pequenos alongamentos da cadeia, quando $v \ll 1$, a força restauradora é dada por

$$F = \frac{vkT}{l} = \frac{nkT}{Nl}$$

Sugestão. Veja o Apêndice 2 para uma revisão de expansão em série de uma função. (d) A variação da força restauradora com o alongamento da cadeia obtida no item (c) é diferente da prevista pela lei de Hooke? Explique sua resposta.

2.39 Não há nenhuma recomendação para o consumo de carboidratos na dieta alimentar. Alguns nutricionistas recomendam dietas pobres em carboidratos, fazendo das gorduras a fonte de obtenção de energia. Entretanto, a recomendação mais comum é que pelo menos 65% de nossas calorias alimentares venham de carboidratos. Uma porção média de macarrão contém 40 g de carboidratos. Que percentagem das necessidades calóricas diárias de uma pessoa em dieta de 2200 Calorias (1 Cal = 1 kcal) essa porção representa?

2.40 O homem produz, em média, cerca de 10 MJ de calor por dia, devido à sua atividade metabólica. Se o corpo humano fosse um sistema isolado de massa igual a 65 kg e com a capacidade calorífica da água, qual seria a elevação de temperatura do corpo? Os corpos humanos são, na verdade, sistemas abertos, e o principal mecanismo de perda de calor se dá pela evaporação da água. Que massa de água deve ser evaporada por dia para manter constante a temperatura do corpo?

2.41 Glicose e frutose são açúcares simples com a fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. A sacarose, ou açúcar de mesa, é um açúcar complexo que tem a fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_{11}$. A sacarose consiste em uma unidade de glicose ligada, de forma covalente, a uma unidade de frutose (uma molécula de água é liberada na reação entre a glicose e a frutose para formar sacarose). (a) Calcule a energia liberada, na forma de calor, quando um tablete de açúcar de mesa, com massa igual a 1,5 g, é queimado no ar. (b) A que altura poderíamos subir com a energia liberada pelo tablete de açúcar supondo que 25% da energia está disponível para efetuar trabalho? (c) A massa de um tablete típico de glicose é de 2,5 g. Calcule a energia desprendida, na forma de calor, quando um tablete de glicose é queimado no ar. (d) A que altura poderíamos subir com a energia liberada pelo tablete de glicose supondo que 25% da energia está disponível para efetuar trabalho?

2.42 Nas células biológicas que têm um fornecimento abundante de O_2 , a glicose é oxidada completamente a CO_2 e H_2O através de um processo que é chamado de oxidação aeróbica. As células dos músculos podem ser privadas de O_2 durante exercícios físicos vigorosos e, neste caso, uma molécula de glicose é convertida em duas moléculas de ácido láctico ($CH_3CH(OH)COOH$) por um processo chamado de glicólise anaeróbica (veja Impacto 17.2). (a) Quando 0,3212 g de glicose é queimado numa bomba calorimétrica, que tem uma constante do calorímetro igual a 641 J K^{-1} , a temperatura aumenta de $7,793 \text{ K}$. Calcule (i) a entalpia-padrão molar de combustão, (ii) a energia interna padrão de combustão, e (iii) a entalpia-padrão de formação da glicose. (b) Qual a vantagem biológica (em quilojoules por mol de energia desprendida como calor) da oxidação aeróbica completa comparada com a glicólise anaeróbica formando ácido láctico?

2.43 Você dispõe de uma amostra de um polímero P puro e uma amostra de P que foi sintetizada num reator e que pode conter impurezas. Descreva como você usaria a calorimetria diferencial de varredura para determinar a composição de P, em percentagem molar, na amostra supostamente impura.

2.44 Os radicais alquila são intermediários na combustão e na química dos hidrocarbonetos na atmosfera. Seakins et al. [P.W. Seakins, M.J. Pilling, J.T. Niiranen, D. Gutman e L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)] publicaram dados sobre a $\Delta_f H^\circ$ de vários radicais alquila em fase gasosa, e esses dados são aplicáveis ao estudo da pirólise e da oxidação de hidrocarbonetos. Com eles, e com os dados termodinâmicos dos alquenos, é possível estimar a entalpia da reação da fragmentação de um radical alquila grande em outros menores e em alquenos. Com o conjunto de dados apresentado a seguir, estime as entalpias padrões das reações de três fragmentações possíveis do radical *tert*-butila: (a) $\text{tert-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{sec-C}_4\text{H}_9$, (b) $\text{tert-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3$, (c) $\text{tert-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$.

Espécies:	C_2H_5	$\text{sec-C}_4\text{H}_9$	$\text{tert-C}_4\text{H}_9$
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	+121,0	+67,5	+51,3

2.45 Em 1995, o Conselho Intergovernamental sobre as Modificações Climáticas (Estados Unidos) admitiu como provável uma elevação da temperatura média do globo entre $1,0$ e $3,5^\circ\text{C}$ até o ano 2100, sendo mais provável a estimativa de $2,0^\circ\text{C}$. Estime a elevação média do nível do mar provocada pela expansão térmica das águas com base nas elevações de $1,0^\circ\text{C}$, $2,0^\circ\text{C}$ e $3,5^\circ\text{C}$ na temperatura média. Considere o volume das águas oceânicas da Terra igual a $1,37 \times 10^9 \text{ km}^3$ e sua área superficial de $361 \times 10^6 \text{ km}^2$. Explique as aproximações feitas nas estimativas.

2.46 Os efeitos prejudiciais dos clorofluorcarbonos sobre o ozônio estratosférico levaram a muita pesquisa sobre novos gases de refrigeração. Um deles é o 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoreto (refrigerante 123). B.A. Younglove e M. McLinden publicaram um apanhado das propriedades termodinâmicas dessa substância [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 7 (1994)], de onde se podem calcular algumas propriedades, tais como o coeficiente Joule-Thomson, μ . (a) Calcule μ a 1,00 bar e 50°C , sabendo que $(\partial H/\partial p)_T = -3,29 \times 10^3 \text{ J MPa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e que $C_{p,m} = 110,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (b) Calcule a variação de temperatura provocada pela expansão adiabática de 2,0 mol desse refrigerante de 1,5 até 0,5 bar, a 50°C .

2.47 Outro gás refrigerante alternativo (veja o problema anterior) é o 1,1,1,2-tetrafluoreto (refrigerante HFC-134a). R. Tillner-Roth e H.D. Baehr publicaram um apanhado das propriedades termodinâmicas dessa substância [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 657 (1994)], de onde se podem calcular algumas propriedades, tais como o coeficiente Joule-Thomson, μ . (a) Calcule μ a 0,100 MPa e 300 K a partir dos seguintes dados (todos referentes a 300 K):

p/MPa	0,080	0,100	0,12
Entalpia específica $/(\text{kJ kg}^{-1})$	426,48	426,12	425,76

(O calor específico a pressão constante é $0,7649 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.)

(b) Calcule μ a 1,00 MPa e 350 K a partir dos seguintes dados (todos referentes a 350 K)

p/MPa	0,80	1,00	1,2
Entalpia específica $/(\text{kJ kg}^{-1})$	461,93	459,12	456,15

(O calor específico a pressão constante é $0,7649 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.)