

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 $C = (36 \text{ kJ})/(5,5 \text{ K}) = 6,5 \text{ kJ K}^{-1}$.

(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).

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.

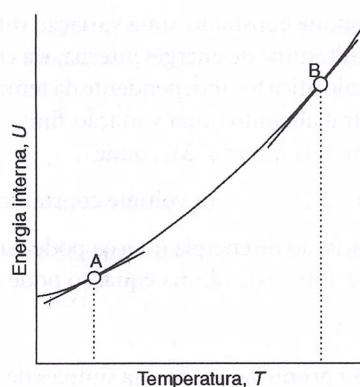


Fig. 2.10 A energia interna de um sistema aumenta com a elevação da temperatura. Este gráfico mostra a variação da energia interna quando o sistema é aquecido a volume constante. O coeficiente angular da tangente à curva em qualquer temperatura é a capacidade calorífica a volume constante naquela temperatura.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

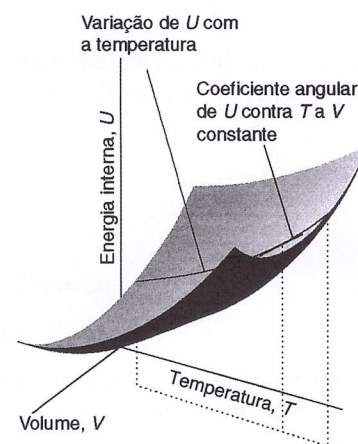


Fig. 2.11 A energia interna de um sistema se altera com o volume e com a temperatura, talvez conforme a superfície representada neste gráfico. A variação da energia interna com a temperatura, a um certo volume constante, está representada pela curva que é paralela a T . O coeficiente angular dessa curva, 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.

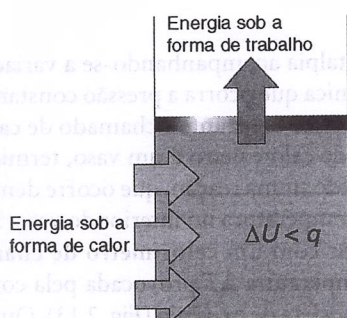


Fig. 2.12 Quando um sistema está submetido a pressão constante e pode alterar o seu volume, parte da energia que lhe é fornecida como calor pode escapar de volta para as vizinhanças, na forma de trabalho. Nesse caso, a variação da energia interna é menor do que a energia fornecida ao sistema como calor.

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.

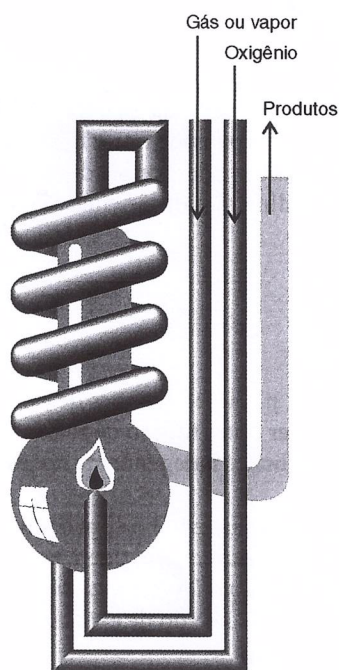


Fig. 2.13 Um calorímetro de chama adiabático consiste em um combustor que fica imerso num banho-maria sob agitação. A combustão ocorre quando uma quantidade conhecida de reagente alimenta a chama. Acompanha-se, então, a elevação da temperatura.

(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 Sn(s, cinza), de massa específica igual a $5,75 \text{ g cm}^{-3}$, se transforma em Sn(s, 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.

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 s]

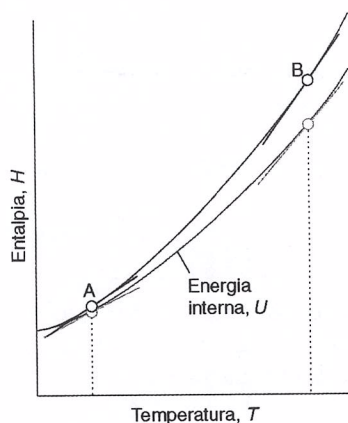


Fig. 2.14 O coeficiente angular da tangente à curva da entalpia de um sistema mantido a pressão constante contra a temperatura é igual à capacidade calorífica a pressão constante. O coeficiente angular pode variar com a temperatura, quando a capacidade calorífica varia com a temperatura. Desse modo, 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. 2.25 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.

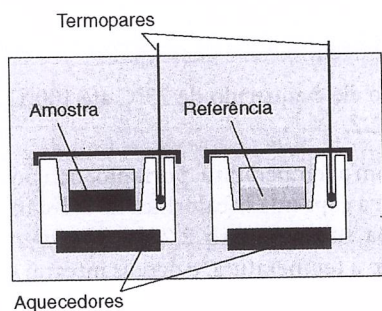


Fig. 2.15 Calorímetro diferencial de varredura. A amostra e o material de referência são aquecidos em dois compartimentos idênticos, mas separados. A saída é a diferença de potência que é necessária para manter os dois compartimentos na mesma temperatura quando a temperatura do compartimento da amostra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

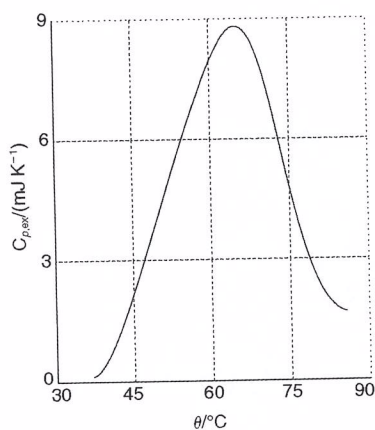


Fig. 2.16 Termograma da proteína ubiquitina em $pH = 2,45$. A proteína retém a sua estrutura nativa até cerca de 45°C e, então, sofre uma variação conformacional endotérmica. [Adaptado de B. Chowdhry and S. LeHarne, *J. Chem. Educ.* **74**, 236 (1997).]

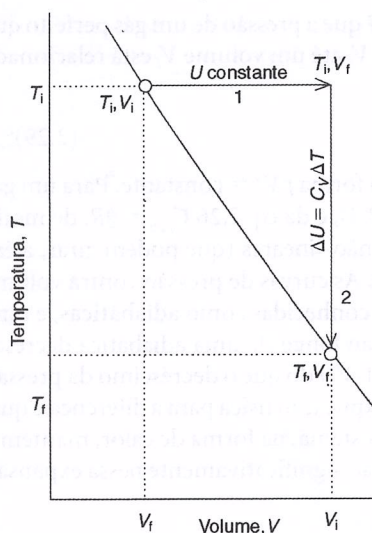


Fig. 2.17 Para obtermos uma mudança de estado de uma temperatura e volume para outra temperatura e volume, podemos imaginar que a transformação se faça em duas etapas. Na primeira, o sistema se expande a uma temperatura constante; não haverá variação da energia interna se o sistema for um gás perfeito. 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

Disposmos 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 $\Delta U = w_{\text{ad}}$. O índice 'ad' simboliza um processo adiabático. Portanto, igualando essa expressão com a expressão anterior que obtivemos para ΔU , temos

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

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

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

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

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

Esse resultado é frequentemente resumido na forma $VT^c = \text{constante}$.

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]

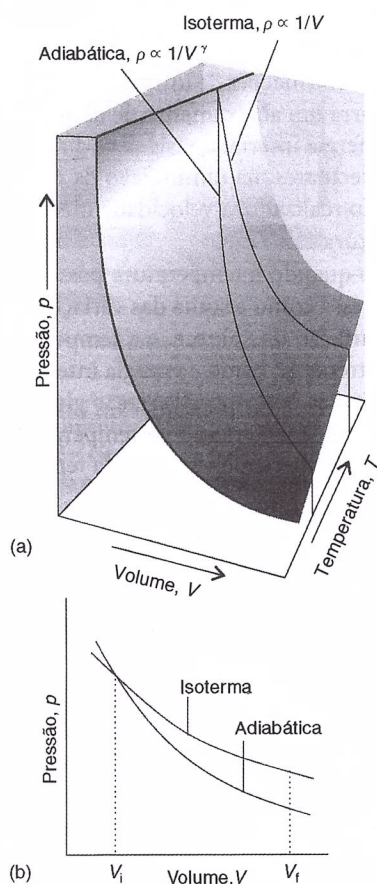


Fig. 2.18 Uma adiábática representa a variação da pressão com o volume quando um gás se expande adiabaticamente. (a) Adiábáticas de um gás perfeito numa expansão reversível. (b) Observe que a pressão tem uma queda maior numa adiábática do que numa isoterma, pois na primeira há uma diminuição da temperatura.

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

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

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 adiábática 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.

Termoquímica

Termoquímica 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

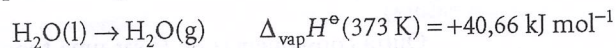
As variações de entalpia são geralmente registradas para os processos que ocorrem sob um conjunto de condições admitidas como padrões. Na maior parte desta exposição consideraremos a **variação de entalpia-padrão**, ΔH° , como sendo a variação de entalpia num processo em que as substâncias, nos estados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

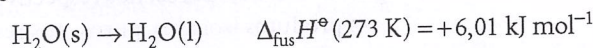


Como vimos nos exemplos mencionados, as entalpias-padrões podem se referir a qualquer temperatura. Entretanto, a temperatura adotada para o registro de dados termodinâmicos é de 298,15 K (correspondente a 25,00°C). A menos de observação em contrário, todos os dados termodinâmicos neste texto se referem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

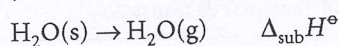
(a) Entalpias de transformações físicas

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:

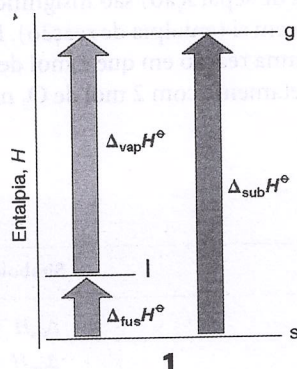
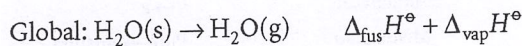
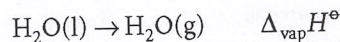
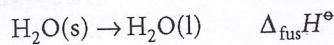


Tabela sinóptica 2.3* Entalpias-padrão de fusão e de vaporização na temperatura de transição, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	Fusão	T_v/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.