

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):

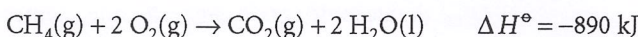
$$\Delta H^{\circ}(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\circ}(B \rightarrow A) \quad (2.31)$$

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} .

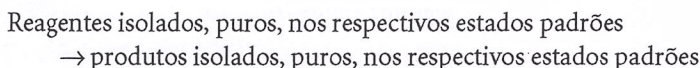
Os diferentes tipos de entalpias encontrados na termoquímica estão resumidos na Tabela 2.4. Teremos oportunidade de encontrá-los ao longo do texto.

(b) Entalpias de transformações químicas

Vejam 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:



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-

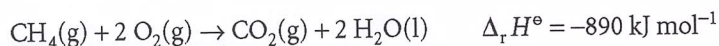
Tabela 2.4 Entalpias de transição

Transição	Processo	Símbolo*
Transição	Fase $\alpha \rightarrow$ Fase β	$\Delta_{\text{trs}}H$
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	$\Delta_{\text{mis}}H$
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	$\Delta_r H$
Combustão	Compostos (s, l, g) + $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{g})$	$\Delta_c H$
Formação	Elementos \rightarrow composto	$\Delta_f H$
Ativação	Reagentes \rightarrow complexo ativado	$\Delta^{\ddagger}H$

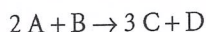
*Recomendações da IUPAC. No uso normal, o índice da transição é freqüentemente associado ao ΔH , como em ΔH_{trs} .

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

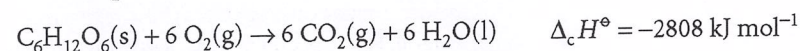
$$\Delta_r H^\circ = \{3H_m^\circ(\text{C}) + H_m^\circ(\text{D})\} - \{2H_m^\circ(\text{A}) + H_m^\circ(\text{B})\}$$

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 de 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

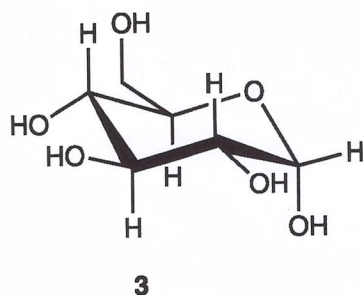
I2.2 Os alimentos e as reservas de energia

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:

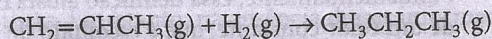
A entalpia-padrão de uma reação é igual à soma das entalpias-padrões das reações parciais em que a reação possa ser dividida.

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

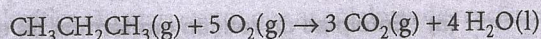
estarem equilibradas. A base termodinâmica da lei de Hess é a independência de $\Delta_r H^\circ$ em relação ao caminho. Por isso, podemos partir dos reagentes especificados, passar por quaisquer reações (algumas até hipotéticas), até chegar aos produtos especificados e, no total, ter o mesmo valor da 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,



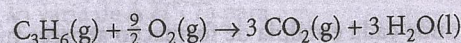
é -124 kJ mol^{-1} . A entalpia-padrão de reação para a combustão do propano,



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 cicloexano. [-205 kJ mol^{-1}]

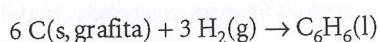
Tabela sinóptica 2.7* Entalpias-padrões de formação de compostos inorgânicos a 298 K

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-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

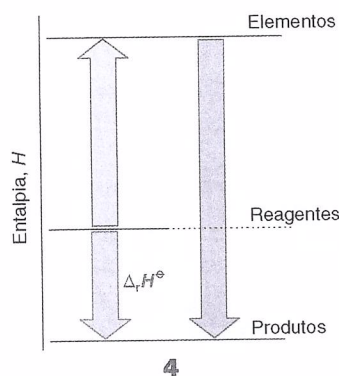


e vale $+49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. As entalpias-padrões de formação dos elementos nos respectivos estados de referência são nulas em todas as temperaturas, pois são as entalpias de reações 'nulas', como, por exemplo, $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$. Algumas entalpias de formação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



(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

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

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

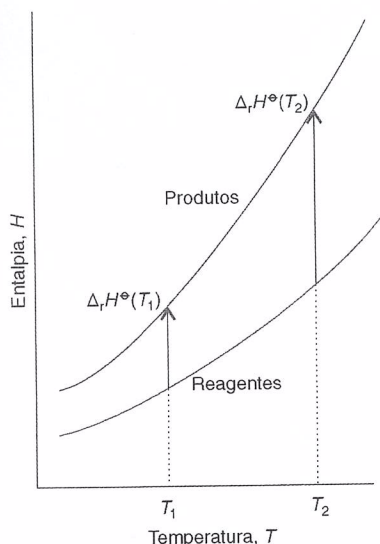


Fig. 2.19 Ilustração da lei de Kirchhoff. Quando a temperatura se eleva, as entalpias dos produtos e dos reagentes também aumentam, mas numa extensão diferente. Em cada caso, a variação de entalpia depende das capacidades caloríficas das substâncias. A variação da entalpia da reação reflete as diferenças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

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

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

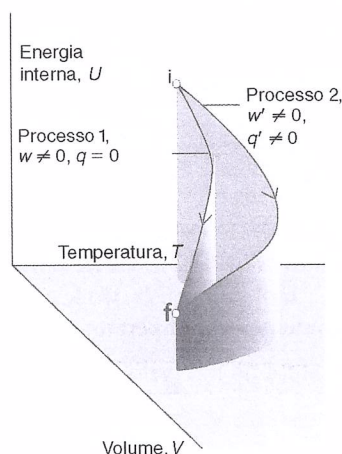


Fig. 2.20 Quando o volume e a temperatura de um sistema se alteram, modifica-se também a energia interna. Na figura, o Processo 1 é adiabático e o Processo 2 é não-adiabático. Cada qual tem um certo valor de q e de w , mas a variação de U , ΔU , é a mesma nos dois.

$q_f - q_i$. 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 δq 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.

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

2.11 Variações da energia interna

Começamos 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

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

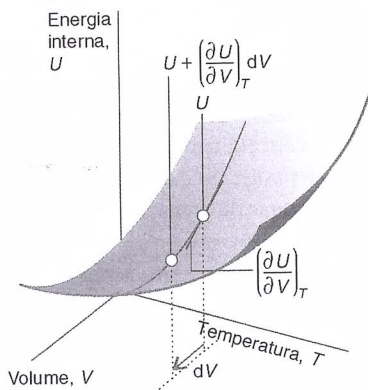


Fig. 2.21 A derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$ é o coeficiente angular de U em relação a V , com a temperatura T sendo mantida constante.

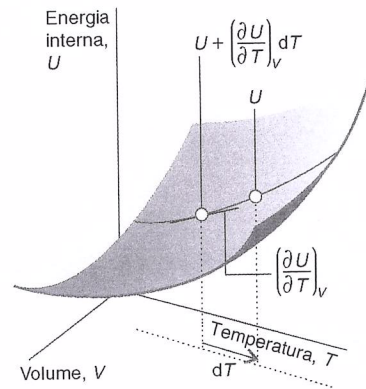


Fig. 2.22 A derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$ é o coeficiente angular de U em relação a T , com o volume V sendo mantido constante.

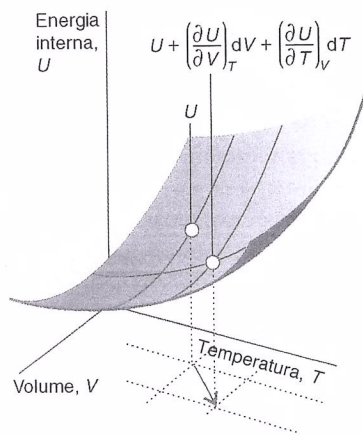


Fig. 2.23 A variação global de U , que é representada por dU , ocorre quando V e T variam. Se os infinitesimais de segunda ordem são desprezados, a variação global é a soma das variações individuais de cada variável.

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 conseqüência 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

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

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**:

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

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

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \tag{2.42}$$

(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)

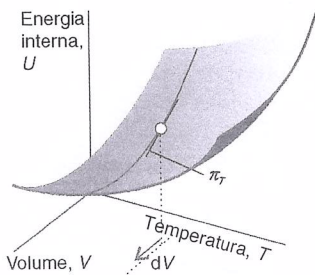


Fig. 2.24 A pressão interna, π_T , é o coeficiente angular da variação de U em relação a V , com a temperatura T sendo mantida constante.

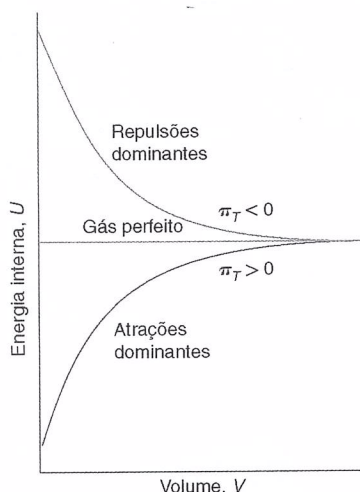


Fig. 2.25 Para um gás perfeito, a energia interna não depende do volume (a uma temperatura constante). Se as forças atrativas são dominantes num gás real, a energia interna aumenta com o volume, pois as moléculas ficam em média mais afastadas umas das outras quando o volume cresce. Se as repulsões são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

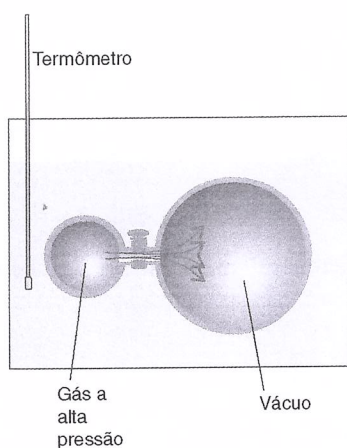


Fig. 2.26 Esquema do aparelho usado por Joule para tentar medir a variação da energia interna numa expansão isotérmica de um gás. O calor absorvido pelo gás é proporcional à variação da temperatura do banho.

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

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

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

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

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

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

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