

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,  $\mu$  (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.

### 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

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

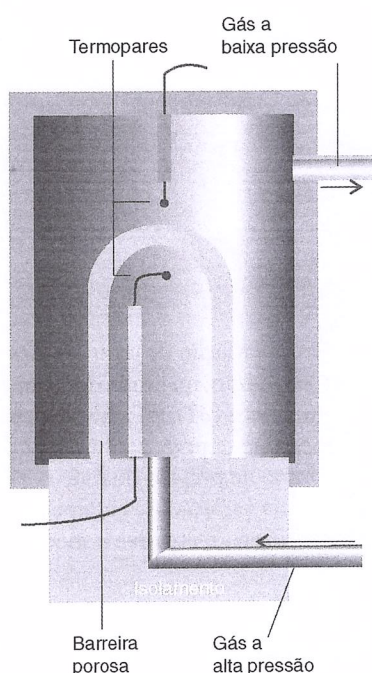
A segunda derivada parcial é  $C_p$ ; nossa tarefa aqui é expressar  $(\partial H / \partial p)_T$  em termos de grandezas conhecidas. A regra da cadeia de Euler (veja *Informação adicional 2.2*) nos permite escrever que

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

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

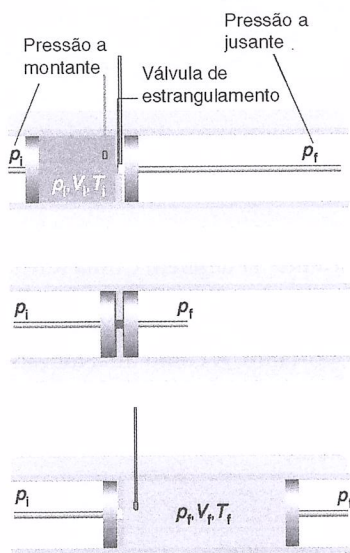
$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{(\partial T / \partial p)_H}{(\partial T / \partial H)_p} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\mu C_p \quad (2.53)$$

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



**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.

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 Lorde 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,

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

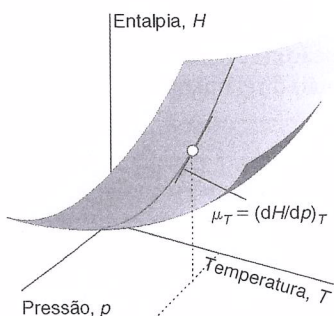
Assim, a variação da energia interna do gás ao passar de um para o outro lado da barreira é

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

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.



**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.

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  $\Delta p$  muito pequena, mostra que a grandeza termodinâmica que é medida é  $(\partial T/\partial p)_H$ , que é o coeficiente Joule-Thomson,  $\mu$ . Portanto, a interpretação física que se pode atribuir a  $\mu$  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.

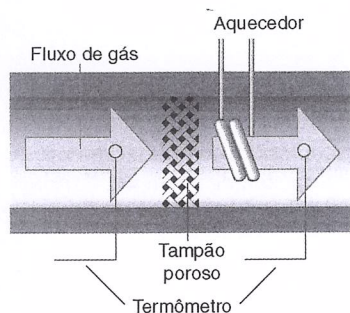
A medição de  $\mu$  é feita, nos dias de hoje, de forma indireta, e envolve a medida do coeficiente Joule-Thomson isotérmico,

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

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:

$$\mu_T = -C_p \mu \tag{2.55}$$

Para medir  $\mu_T$ , 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. 2.30** 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  $\Delta H$  e é usado para calcular  $(\partial H / \partial p)_T$ , que depois se converte em  $\mu$ , 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 ( $\mu$ ) a 1 atm e 298 K

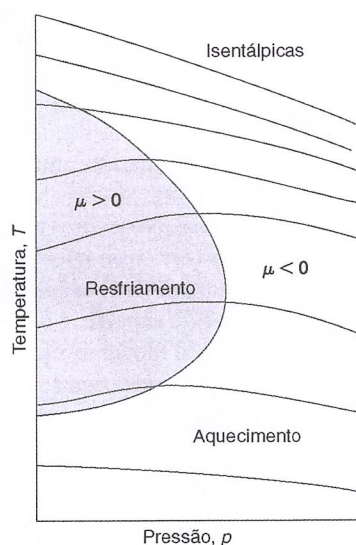
|                 | $T_i$ /K | $T_f$ /K | $T_{eb}$ /K | $\mu$ /(K bar <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------|----------|-------------|-------------------------------|
| Ar              | 723      | 83,8     | 87,3        |                               |
| CO <sub>2</sub> | 1500     |      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

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

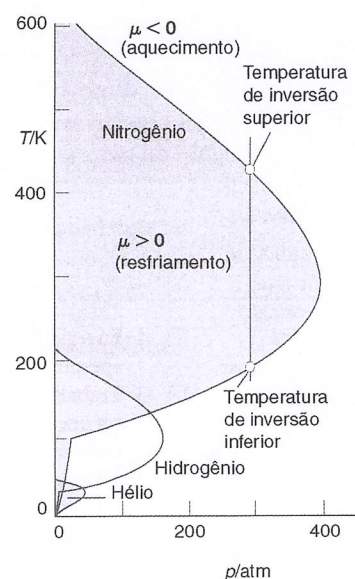
energia proporcionada pelo aquecedor. Como o calor pode ser identificado como sendo o valor de  $\Delta H$  do gás (pois  $\Delta H = q_p$ ), e como a variação de pressão  $\Delta p$  é conhecida,  $\mu_T$  pode ser determinado a partir do valor limite de  $\Delta H / \Delta p$  quando  $\Delta p \rightarrow 0$ , e depois convertido para  $\mu$ . 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,  $T_1$  (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.

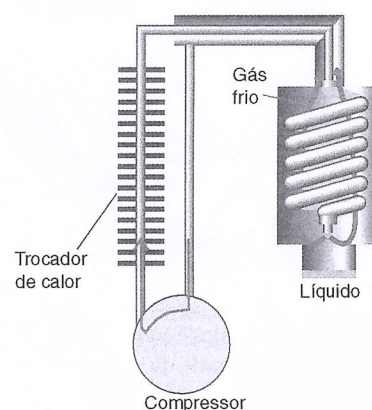
O ‘refrigerador Linde’ aproveita-se da expansão Joule-Thomson para liquefazer gases (Fig. 2.33). O gás, previamente comprimido, expande-se através de uma válvula; resfria-



**Fig. 2.31** O sinal do coeficiente Joule-Thomson,  $\mu$ , 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 a 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.<sup>8</sup> 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 equipartição (*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.

<sup>8</sup>Uma 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,  $dw = -p_{\text{ex}}dV$ . O trabalho de expansão livre, expansão no vácuo, é  $w = 0$ . O trabalho de expansão contra uma pressão constante é  $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$ . 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  $T_f = T_i(V_f/V_i)^{1/c}$ ,  $c = C_{V,m}/R$ . 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  $\text{CO}_2$  gasoso e  $\text{H}_2\text{O}$  líquida, se o composto contém C, H e O, e  $\text{N}_2$  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. Estève, 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  $\alpha V$  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,

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

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<sup>2</sup>, 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 cm<sup>2</sup>, 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 dm<sup>3</sup> até 44,8 dm<sup>3</sup> (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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ .

2.3(b) Uma amostra de 2,00 mol de He se expande isotermicamente, a 22°C, de 22,8 dm<sup>3</sup> até 31,7 dm<sup>3</sup>, (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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ .

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,  $\Delta U$ ,  $q$  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,  $\Delta U$ ,  $q$  e  $w$ .

2.5(a) Uma amostra de 4,50 g de metano gasoso ocupa o volume de 12,7 dm<sup>3</sup> 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 dm<sup>3</sup>. (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 dm<sup>3</sup> 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 dm<sup>3</sup>. (b) Calcule o trabalho realizado se a mesma expansão fosse reversível.

2.6(a) Uma amostra de 1,00 mol de H<sub>2</sub>O(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 kJ mol<sup>-1</sup>. Calcule  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para esse processo.

2.6(b) Uma amostra de 2,00 mol de CH<sub>3</sub>OH(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 kJ mol<sup>-1</sup>. Calcule  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  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  $C_p/(J K^{-1}) = 20,17 + 0,3665(T/K)$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ , 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  $C_p/(J K^{-1}) = 20,17 + 0,4001(T/K)$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ , 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 dm<sup>3</sup>, a 273,15 K, até 3,0 dm<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup>, a 298,15 K, até 2,0 dm<sup>3</sup>.

2.10(a) Uma amostra de dióxido de carbono, com 2,45 g, a 27,0°C, se expande reversível e adiabaticamente de 500 cm<sup>3</sup> até 3,00 dm<sup>3</sup>. Qual o trabalho feito pelo gás?

2.10(b) Uma amostra de nitrogênio, com 3,12 g, a 23,0°C, se expande reversível e adiabaticamente de 400 cm<sup>3</sup> até 2,00 dm<sup>3</sup>. 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 kPa e 1,0 dm<sup>3</sup> até o volume final de 2,0 dm<sup>3</sup>. 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 Torr e 500 cm<sup>3</sup> até o volume final de 3,0 dm<sup>3</sup>. 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 O<sub>2</sub>, na pressão constante de 3,25 atm, sua temperatura se eleva de 260 K até 285 K. A capacidade calorífica molar do O<sub>2</sub>, a pressão constante, é 29,4 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Calcule  $q$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta U$ .

2.13(b) Quando se aquecem 2,0 mol de CO<sub>2</sub>, a pressão constante de 1,25 atm, sua temperatura passa de 250 K até 277 K. A capacidade calorífica molar do CO<sub>2</sub>, a pressão constante, é 37,11 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Calcule  $q$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta U$ .

2.14(a) Uma amostra de 4,0 mol de O<sub>2</sub> está inicialmente confinada num vaso de 20 dm<sup>3</sup>, 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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ . (A pressão final do gás não é necessariamente 600 Torr.)

2.14(b) Uma amostra de 5,0 mol de CO<sub>2</sub>, inicialmente confinada num volume de 15 dm<sup>3</sup>, 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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ . (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  $C_v = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 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  $C_{p,m} = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 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  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 26,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta H$ , e  $\Delta U$ , quando se vaporiza 0,50 mol do líquido a 250 K e 750 Torr.

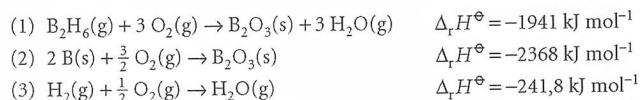
2.16(b) Um certo líquido tem  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 32,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta U$ , quando se vaporiza 0,70 mol do líquido a 260 K e 765 Torr.

2.17(a) A entalpia-padrão de formação do etilbenzeno é  $-12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule a entalpia-padrão de combustão.

2.17(b) A entalpia-padrão de formação do fenol é  $-165,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule a entalpia-padrão de combustão.

2.18(a) A entalpia-padrão de combustão do ciclopropano é  $-2091 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a 25°C. Com essa informação e também com os dados das entalpias de formação do CO<sub>2</sub>(g) e da H<sub>2</sub>O(g), calcule a entalpia de formação do ciclopropano. A entalpia de formação do propeno é  $+20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule a entalpia da isomerização do ciclopropano a propeno.

2.18(b) A partir dos dados que são apresentados a seguir, determine a  $\Delta_f H^\circ$  do diborano, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g), a 298 K.



2.19(a) Quando se queimam 120 mg de naftaleno, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(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, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH(s), no mesmo calorímetro e nas mesmas condições?

2.19(b) Quando se queimam 2,25 mg de antraceno, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>(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, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH(s), no mesmo calorímetro e nas mesmas condições?

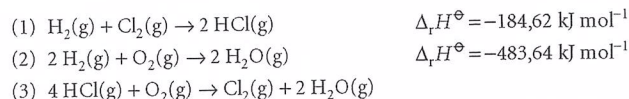
2.20(a) Calcule a entalpia-padrão de solução do AgCl(s) em água a partir das entalpias de formação do sólido e dos íons em solução aquosa.

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.

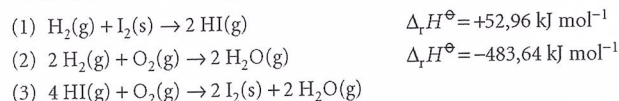
2.21(a) A entalpia-padrão da decomposição do complexo amarelo H<sub>3</sub>NSO<sub>2</sub> em NH<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> é  $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule a entalpia-padrão de formação do H<sub>3</sub>NSO<sub>2</sub>.

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

2.22(a) Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a)  $\Delta_f H^\circ$  e  $\Delta_r H^\circ$  para a reação (3), e (b)  $\Delta_f H^\circ$  do HCl(g) e da H<sub>2</sub>O(g), ambos a 298 K.



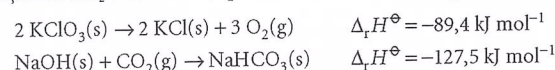
2.22(b) Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a)  $\Delta_f H^\circ$  e  $\Delta_r H^\circ$  para a reação (3), e (b)  $\Delta_f H^\circ$  do HCl(g) e da H<sub>2</sub>O(g), ambos a 298 K.



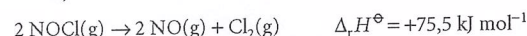
2.23(a) Para a reação C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l) + 3 O<sub>2</sub>(g) → 2 CO<sub>2</sub>(g) + 3 H<sub>2</sub>O(g),  $\Delta_r U^\circ = -1373 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a 298 K. Calcule  $\Delta_r H^\circ$ .

2.23(b) Para a reação 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH(s) + 13 O<sub>2</sub>(g) → 12 CO<sub>2</sub>(g) + 6 H<sub>2</sub>O(g),  $\Delta_r U^\circ = -772,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a 298 K. Calcule  $\Delta_r H^\circ$ .

2.24(a) Calcule as entalpias-padrões de formação (a) do KClO<sub>3</sub>(s), a partir da entalpia de formação do KCl, e (b) do NaHCO<sub>3</sub>(s), a partir das entalpias de formação do CO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub>(g) → N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(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 H<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(g) → 2 H<sub>2</sub>O(l), a 100°C, a partir do seu valor a 25°C.

2.26(a) Com os dados da Tabela 2.5, calcule  $\Delta_f H^\circ$  e  $\Delta_r H^\circ$  (a) a 298 K e (b) a 378 K, para a reação C(grafita) + H<sub>2</sub>O(g) → CO(g) + H<sub>2</sub>(g). Admita que todas as capacidades caloríficas sejam constantes no intervalo de temperatura considerado.

2.26(b) Calcule  $\Delta_f H^\circ$  e  $\Delta_r U^\circ$  a 298 K, e  $\Delta_r H^\circ$  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  $\Delta_r H^\circ$  para a reação Zn(s) + CuSO<sub>4</sub>(aq) → ZnSO<sub>4</sub>(aq) + Cu(s) a partir da informação da Tabela 2.7 na Seção de dados.

2.27(b) Calcule  $\Delta_r H^\circ$  para a reação NaCl(aq) + AgNO<sub>3</sub>(aq) → AgCl(s) + NaNO<sub>3</sub>(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 Mg<sup>2+</sup> a partir dos seguintes dados: entalpia de sublimação do Mg(s), +167,2 kJ mol<sup>-1</sup>; entalpias da primeira e da segunda ionização do Mg(g), 7,646 eV e 15,035 eV; entalpia da dissociação do Cl<sub>2</sub>(g), +241,6 kJ mol<sup>-1</sup>; entalpia correspondente ao ganho de um elétron pelo Cl(g), -3,78 eV; entalpia de solução do MgCl<sub>2</sub>(s), -150,5 kJ mol<sup>-1</sup>; entalpia de hidratação do íon Cl<sup>-</sup>(g), -383,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

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

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,  $\mu$ , 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,  $\mu$ , a 5°C, admitindo que ele seja constante nesse intervalo de temperatura.

2.30(a) Num gás de van der Waals,  $\pi_T = \alpha/V_m^2$ . Calcule  $\Delta U_m$  na expansão isotérmica reversível do nitrogênio, do volume inicial de 1,00 dm<sup>3</sup> até 24,8 dm<sup>3</sup>, 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 dm<sup>3</sup> até 22,1 dm<sup>3</sup>, 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,  $\alpha$ , 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,  $\alpha$ , 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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  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.

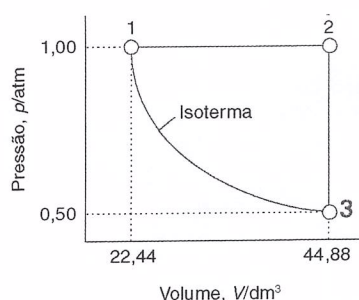


Fig. 2.34

2.2 Uma amostra de 1,0 mol de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  é aquecida até  $800^\circ\text{C}$ , 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  $\text{CO}_2$  ocupa um volume fixo de 15,0  $\text{dm}^3$ , a 300 K. Quando 2,35 kJ de energia, na forma de calor, são injetados na amostra, sua temperatura aumenta até 341 K. Considere que o  $\text{CO}_2$  é descrito pela equação de estado de van der Waals e calcule  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$ .

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 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  $\Delta H$  nessa expansão.

2.5 Uma amostra de 1,00 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 atm seja alcançada. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  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  $V_1 = 1,0 \text{ dm}^3$ ,  $n = 1,0 \text{ mol}$ , e  $T = 298 \text{ K}$ .

2.33(a) Para o nitrogênio, o coeficiente Joule-Thomson,  $\mu$ , é  $0,25 \text{ K atm}^{-1}$ . Calcule o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. Calcule a energia que deve ser fornecida, na forma de calor, para manter a temperatura constante, quando 15,0 mol de  $\text{N}_2$  passam através de uma válvula, numa experiência de Joule-Thomson isotérmica, sendo a queda de pressão de 75 atm.

2.33(b) Para o dióxido de carbono, o coeficiente Joule-Thomson,  $\mu$ , é  $1,11 \text{ K atm}^{-1}$ . Calcule o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. Calcule a energia que deve ser fornecida, na forma de calor, para manter a temperatura constante, quando 12,0 mol de  $\text{CO}_2$  passam através de uma válvula numa experiência de Joule-Thomson isotérmica, sendo a queda de pressão de 55 atm.

2.7 A capacidade calorífica molar do etano, no intervalo de temperatura de 298 K até 400 K, é representada pela expressão empírica  $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}) = 14,73 + 0,1272(T/K)$ . 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.

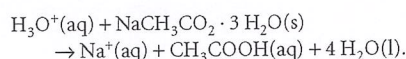
2.8 Uma amostra de 0,727 g de *D*-ribose ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) foi posta numa bomba calorimétrica e queimada na presença de oxigênio em excesso. A temperatura se elevou de  $0,910 \text{ K}$ . Numa outra experiência, no mesmo calorímetro, a combustão de 0,825 g de ácido benzóico, cuja 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  $\Delta_r H^\circ(583 \text{ K}) = +8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 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  $\Delta_c H^\circ = k\{M/(\text{g mol}^{-1})\}^n$  e estime os valores numéricos de  $k$  e de  $n$ . Calcule  $\Delta_c H^\circ$  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  $\Delta_c H^\circ$  para os alcanos, do metano até o pentano. Para calcular  $\Delta_c H^\circ$ , estime a entalpia-padrão de formação do  $\text{C}_n\text{H}_{2(n+1)}(\text{g})$  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  $\Delta_c H^\circ$  (Tabela 2.5) e comente sobre a confiabilidade dos resultados obtidos com os métodos de modelagem molecular. (c) Teste a validade da relação  $\Delta_c H^\circ = k\{M/(\text{g mol}^{-1})\}^n$  e estime os valores numéricos de  $k$  e de  $n$ .

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

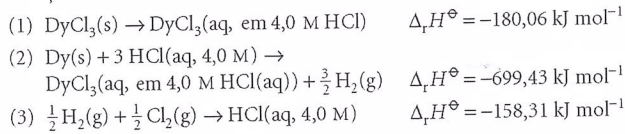


A capacidade calorífica do calorímetro é  $91,0 \text{ J K}^{-1}$  e a densidade de capacidade calorífica da solução ácida é  $4,144 \text{ J K}^{-1} \text{ mL}^{-1}$ . Determine a entalpia-padrão de formação do íon sódio aquoso. A entalpia-padrão de formação do acetato de sódio triidratado é  $-1604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

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  $\text{C}_{60}$  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  $\Delta_c H^\circ$  e  $\Delta_f H^\circ$  para o  $\text{C}_{60}$ .

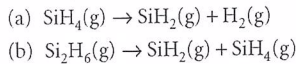
\*Os problemas assinalados com o símbolo † foram propostos por Charles Trapp, Carmem Giunta e Marshall Cady.

**2.14‡** Uma investigação termodinâmica sobre o  $\text{DyCl}_3$  [E.H.P. Cordfunke, A.S. Booji e M.Yu. Furkaliouk. *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1387 (1996)] levou à determinação da respectiva entalpia-padrão de formação a partir das seguintes informações

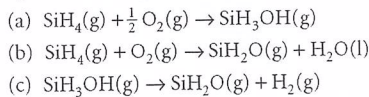


Determine, com esses dados,  $\Delta_f H^\ominus(\text{DyCl}_{3,\text{s}})$ .

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



**2.16‡** A silanona ( $\text{SiH}_2\text{O}$ ) e o silanol ( $\text{SiH}_3\text{OH}$ ) são compostos que acredita-se sejam importantes na oxidação do silano ( $\text{SiH}_4$ ). 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:  $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_2\text{O}) = -98,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  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 adiabática 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 dm<sup>3</sup> até 10,0 dm<sup>3</sup>, 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  $\Delta H$  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  $\Delta H_m$  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)  $t(t + e^t) + s$ .

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

**2.22** (a) Exprima  $(\partial C_v / \partial V)_T$  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  $(\partial C_v / \partial V)_T = 0$  e  $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$  para um gás perfeito.

**2.23** (a) Deduza a relação  $C_v = -(\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_U$  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,  $\mu$ .

**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 de 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 cm<sup>3</sup> até 1000 cm<sup>3</sup>.

**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  $\mu C_{p,m} \approx (2a/RT) - b$ , a partir da definição de  $\mu$  e de relações apropriadas entre derivadas parciais. (Sugestão: Use a aproximação  $pV_m \approx RT$ , 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  $\mu$  em termos dos parâmetros de van der Waals  $a$  e  $b$  e exprima o resultado em termos das variáveis reduzidas. Estime  $\mu$  a 25°C e 1,0 atm quando o volume molar do gás for 24,6 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. 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  $\gamma$ , é dada por  $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$ . Mostre que  $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$ , onde  $\rho$  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  $a$ ,  $A$ ,  $B$  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 ciência 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  $F = -k_r x$ , onde  $x$  é a diferença entre as extremidades da cadeia em relação à correspondente distância na posição de equilíbrio, e  $k_r$  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  $0^\circ$  ou de  $180^\circ$  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  $90 \text{ nm}$ ? (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  $dx = ldn = Nl dv$ , 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

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

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  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . A sacarose, ou açúcar de mesa, é um açúcar complexo que tem a fórmula molecular  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . 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  $\text{O}_2$ , a glicose é oxidada completamente a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  através de um processo que é chamado de oxidação aeróbica. As células dos músculos podem ser privadas de  $\text{O}_2$  durante exercícios físicos vigorosos e, neste caso, uma molécula de glicose é convertida em duas moléculas de ácido láctico ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ) 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  $641 \text{ J K}^{-1}$ , a temperatura aumenta de 7,793 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. Niirinen, 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) *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{sec-C}_4\text{H}_9$ , (b) *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3$ , (c) *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$ .

| Espécies:                                 | $\text{C}_2\text{H}_5$ | <i>sec</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$ | <i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$ |
|---|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$ | +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°C até o ano 2100, sendo mais provável a estimativa de 2,0°C. Estime a elevação média do nível do mar provocada pela expansão térmica das águas com base nas elevações de 1,0°C, 2,0°C e 3,5°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-trifluoretano (refrigerante 123). B.A. Younglove e M. McLinden publicaram um apanhado das propriedades termofísicas dessa substância [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 7 (1994)], de onde se podem calcular algumas propriedades, tais como o coeficiente Joule-Thomson,  $\mu$ . (a) Calcule  $\mu$  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-tetrafluoretano (refrigerante HFC-134a). R. Tillner-Roth e H.D. Baehr publicaram um apanhado das propriedades termofísicas dessa substância [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 657 (1994)], de onde se podem calcular algumas propriedades, tais como o coeficiente Joule-Thomson,  $\mu$ . (a) Calcule  $\mu$  a 0,100 MPa e 300 K a partir dos seguintes dados (todos referentes a 300 K):

|  |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
| $p/\text{MPa}$                               | 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  $\mu$  a 1,00 MPa e 350 K a partir dos seguintes dados (todos referentes a 350 K)

|  |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
| $p/\text{MPa}$                               | 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  $0,7649 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .)