

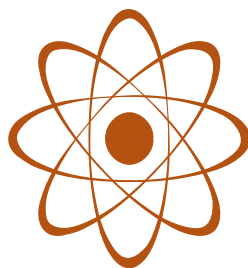


Química

Físico-Química

Rui Carlos Barros da Silva





Química

Físico-Química

Rui Carlos Barros da Silva

Fortaleza



2019



Geografia



História



Educação Física



Pedagogia



Química



Ciências Biológicas



Artes Plásticas



Computação



Física



Matemática

Copyright © 2019. Todos os direitos reservados desta edição à UAB/UECE. Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, dos autores.

Editora Filiada à



Presidenta da República

Jair Messias Bolsonaro

Ministro da Educação

Abraham Bragança de Vasconcelos Weintraub

Presidente da CAPES

Anderson Ribeiro Correia

Diretor de Educação a Distância da CAPES

Carlos Cezar Modernel Lenuzza

Governador do Estado do Ceará

Camilo Sobreira de Santana

Reitor da Universidade Estadual do Ceará

José Jackson Coelho Sampaio

Vice-Reitor

Hidelbrando dos Santos Soares

Pró-Reitor de Pós-Graduação

Jerffeson Teixeira de Souza

Coordenador da SATE e UAB/UECE

Francisco Fábio Castelo Branco

Coordenadora Adjunta UAB/UECE

Eloísa Maia Vidal

Coordenadora da Licenciatura em Química

Evanise Batista Frota

Coordenação de Tutoria e Docência da Licenciatura

em Química

Solange de Oliveira Pinheiro

Coordenação de Tutoria da

Licenciatura em Física

Emerson Mariano da Silva

Editor da EdECE

Erasmus Miessa Ruiz

Coordenadora Editorial

Rocylânia Isídio de Oliveira

Projeto Gráfico e Capa

Roberto Santos

Diagramador

Francisco Oliveira

Conselho Editorial

Antônio Luciano Pontes

Eduardo Diatagy Bezerra de Menezes

Emanuel Ângelo da Rocha Fragoso

Francisco Horácio da Silva Frota

Francisco Josênio Camelo Parente

Gisafran Nazareno Mota Jucá

José Ferreira Nunes

Liduína Farias Almeida da Costa

Lucili Grangeiro Cortez

Luiz Cruz Lima

Manfredo Ramos

Marcelo Gurgel Carlos da Silva

Marcony Silva Cunha

Maria do Socorro Ferreira Osterne

Maria Salette Bessa Jorge

Silvia Maria Nóbrega-Therrien

Conselho Consultivo

Antônio Torres Montenegro (UFPE)

Eliane P. Zamith Brito (FGV)

Homero Santiago (USP)

Ieda Maria Alves (USP)

Manuel Domingos Neto (UFF)

Maria do Socorro Silva Aragão (UFC)

Maria Lírida Callou de Araújo e Mendonça (UNIFOR)

Pierre Salama (Universidade de Paris VIII)

Romeu Gomes (FIOCRUZ)

Túlio Batista Franco (UFF)

Sumário

Apresentação	5
Capítulo 1 – Conservação de energia	7
1. Um pouco de História.....	10
2. Como o princípio da conservação da energia é usado na prática?	15
Capítulo 2 – Estudo dos gases.....	19
1. As leis individuais dos gases.....	22
2. Equação de estado do gás ideal.....	23
3. Mistura de gases	23
4. Gases reais	23
5. Pressão baixa	24
6. Alta temperatura	24
7. Teoria cinética dos gases.....	25
Capítulo 3 – Primeira lei da termodinâmica	35
1. Introdução	37
2. Trabalho e energia em termodinâmica	38
2.1. Trabalho realizado durante uma variação no volume	38
2.2. Calor durante uma variação de volume	40
Capítulo 4 – Termoquímica	53
1. Medida do calor de reação	56
2. Entalpia e variação de entalpia.....	57
3. Equações termoquímicas e gráficos de entalpia	58
4. Determinação indireta do calor de reação.....	59
5. Determinação através da definição de ΔH	59
6. Energia de ligação.....	62
7. Tipos de calores e espontaneidade das reações.....	63
8. Espontaneidade das reações.....	63
Capítulo 5 – Segunda lei da termodinâmica	71
1. Os ciclos e a segunda lei	73
2. Enunciados da segunda lei.....	76
3. Ciclo de Carnot.....	76
4. Entropia: processos reversíveis	77
5. Entropia: processos irreversíveis	78

6. A entropia e a segunda lei.....	78
7. Compressão livre.....	79
8. A flecha do tempo.....	79
9. Entropia e enunciados da segunda lei.....	79
10. Processo espontâneo.....	80
11. Trabalho máximo.....	82
12. Interpretação microscópica da entropia.....	82
Capítulo 6 – Energia livre e espontaneidade.....	95
1. Espontaneidade de um processo.....	98
2. Um pouco mais de equilíbrio químico.....	100
3. Princípio de Le Chatelier.....	104
Sobre o autor.....	111

Apresentação

A expansão do ensino a distância pode conduzir o estudante de Química à realização de procedimentos experimentais e a possuir vivência intelectual mediante um dedilhar no teclado do computador. Isto é fascinante, tendo em vista o avanço tecnológico que o mundo atual tem presenciado.

No entanto, a falta do hábito de adquirir livros e formar uma biblioteca, mesmo de forma simplória, representa um desestímulo adicional para os autores. Além disso, observa-se que há pouquíssimos profissionais no Brasil devotados a escrever livros de Físico-Química.

Em meio a essa realidade, que todos nós estamos experimentando e sentindo enfaticamente seus efeitos, eu, autor do livro ora apresentado, tenho a grata satisfação de tê-lo escrito carinhosamente com a esperança de que esse material didático seja deliciosamente saboreado por aqueles que usufruam dos conceitos e aspectos fundamentais abordados.

Neste livro, são apresentados os princípios fundamentais de sistemas físico-químicos, além de serem expostos os fundamentos e sua respectiva discussão.

Apresenta-se primeiramente uma discussão acerca do estudo dos gases, em que são abordadas as propriedades, um breve relato sobre a teoria cinética dos gases e, também, a introdução ao conceito de gás ideal, ou perfeito, e de gás real. Em seguida, faz-se uma abordagem quanto à conservação de energia do ponto de vista fenomenológico, com a conceituação de energia e suas implicações. Depois, é feita uma introdução ao primeiro princípio da termodinâmica, em que se discutem os diversos tipos de processos. Acrescenta-se, a seguir, o capítulo concernente à termoquímica, que relaciona processos espontâneos, envolvendo as transformações químicas e a energia necessária para que, de fato, esses processos ocorram. O capítulo 5, que se refere à segunda lei da termodinâmica, apresenta o significado físico da grandeza entropia e suas implicações no que diz respeito à espontaneidade de um processo físico-químico. Por último, aborda-se a energia livre de Gibbs e o critério de espontaneidade para um processo qualquer, ocorrendo em qualquer sistema. Discute-se, também, neste último capítulo, o equilíbrio químico.

De modo geral, o enfoque dado à discussão dos temas inerentes a cada capítulo está voltado para a elucidação de conceitos, bem como a sua aplicação, sendo usada em linguagem objetiva, concisa e clara e, em certos momentos, negligenciando-se o rigor matemático na apresentação de certas equações e fórmulas.

O autor

Capítulo

1

Conservação de energia

Objetivos

- Aprender os conceitos de trabalho, energia cinética e potencial e sua interrelação com a energia interna de um sistema;
- Introduzir a explicação da lei da conservação de energia para sistemas isolados;
- Avaliar as propriedades de um sistema que não variam com o tempo (propriedades conservadas).

Introdução

Segundo Richard Feynman, existe “algo” denominado energia (palavra de origem grega que significa ação), que se modifica em forma, mas que, a cada momento que a medimos, sempre apresenta o mesmo resultado numérico. Tendo isso em mente, poderemos compreender melhor como os processos naturais ocorrem se, ao analisarmos, tivermos como foco os tipos de variação de energia e o modo como interagem.

Por mais que possam ser distintas as formas de energias ou alterações e transformações envolvidas em uma observação, o valor total medido em cada momento que observamos será sempre o mesmo. Essa constatação nos leva a formular os seguintes termos:

A energia pode ser transformada de um tipo para outro em um sistema isolado, mas não pode ser criada ou destruída; a energia total do sistema permanece constante.

Essa é a lei que governa, sem exceção, todos os fenômenos naturais conhecidos até agora, e a ela denominamos de *Lei da Conservação da Energia*. Trata-se de uma lei bastante abstrata por ser um princípio matemático; não é algo concreto, apenas algo que podemos medir em números. Cada uma das energias existentes está associada a algum componente dos fenômenos físicos. Assim, existe uma energia térmica; uma energia radiante; uma energia potencial (gravitacional e elástica), ligada à posição em um campo de força; uma energia cinética, ligada ao movimento; uma energia eletromagnética; uma energia nuclear e uma energia da massa.

1. Um pouco de História

Em 1778, Sir Benjamin Thompson, conde de Rumford, constatou que cavalos-vapor poderiam ser transformados em calor, e Sadi Carnot estabeleceu, em 1824, que calor e trabalho são condições reversíveis. Em 1843, J. P. Joule estabeleceu o chamado equivalente de Joule, ou seja, que uma dada quantidade de trabalho produz uma quantidade constante de calor, adicionando, em 1847, o dado de que calor e energia são interconvertíveis e nada é perdido.

Entretanto, é creditado ao médico alemão Julius Robert Mayer, entre 1842 e 1845, o conceito geral de conservação de energia, estabelecendo que a única causa do calor animal é um processo químico, especificamente um processo de oxidação, sendo que a energia mecânica nunca excede à energia química presente nos alimentos, mas é aproximadamente um quinto dela; o resto da energia consumida seria liberada como calor, o que nunca conseguiu provar nos organismos vivos. Coube ao professor alemão Hermann Von Helmholtz estabelecer a conservação da energia no seu *Ueber die Erhaltung der Kraft*. Nos seus estudos, Hermann Von Helmholtz descreveu matematicamente a conservação de energia química em energia cinética (movimento e trabalho) e a conservação do músculo físico que se transforma em trabalho.

Helmholtz provou que o trabalho não podia ser produzido do nada, como era a crença científica até o momento. Esta descoberta levou-o a formular o princípio da conservação apenas para uma forma de energia: a cinética. Depois, ele aplicou esse mesmo princípio a uma série de situações diferentes. Para isso, partiu do que outros cientistas já haviam descoberto: a transformação de uma forma de energia em outra, aumentando os estudos existentes. Estudou com a própria experiência para provar que a energia nunca era perdida, mas, na realidade, era convertida em outras formas, como calor, som ou luz, e que, de alguma forma, sempre seria encontrada e explicada.

Em 1847, Helmholtz, enfim, compreendeu que seu trabalho provava a teoria geral da conservação da energia. A quantidade de energia do universo (ou em qualquer sistema fechado) sempre permanece constante, mas podia mudar entre as formas.

Uma das premissas dessa lei é delimitar o sistema no qual estamos contabilizando a energia, pois, se esse sistema não tiver as suas fronteiras bem definidas, podemos ser levados a fazer interpretações errôneas e, até mesmo, a considerar que a lei da conservação da energia é falha. Uma das situações com a qual poderíamos nos enganar diz respeito a considerar nosso sistema o universo. Segundo Rudolf Clausius, como o universo é, por definição, um sistema isolado (pois não poderia ter um exterior), sua energia é constante e, por ocasião dos diversos processos físicos, sofre unicamente transformações. No entanto, essa generalização do princípio da conservação da energia para

o universo inteiro deve ser considerada com prudência, pois sistemas isolados são sistemas finitos, e o estado atual de conhecimento não nos permite afirmar que o universo não é um sistema infinito. Em tal sistema, o conceito de energia, e, portanto, o de conservação de energia, não tem nenhum sentido.

Do ponto de vista microscópico, Helmholtz estendeu o teorema de conservação de energia mecânica ao movimento microscópico dos átomos, ou seja, admitiu que a soma das energias cinéticas e dos potenciais dos átomos é constante e constitui, portanto, a energia interna de um corpo.

A descoberta do princípio da conservação da energia não foi facilmente aceita pelo meio científico, já que a filosofia dominante era uma forma de romantismo metafísico chamado *Naturphilosophie*. Esse movimento, que tinha origem nos escritos filósofos e metafísicos, como os de Böhme, Leibniz, Kant e Schelling, e que foi particularmente influenciado pelas ideias do poeta Goethe, destacava a unidade fundamental da natureza tal como ela se manifesta nos fenômenos físicos, químicos, biológicos e psicológicos.

Na primeira metade do século XIX, uma nova geração de físicos, impressionada pelo sucesso da física matemática e experimental, recusou a *Naturphilosophie*, em que via uma obscura especulação. Contudo, os trabalhos sobre o princípio de conservação da energia repousavam em argumentos próximos em espírito à *Naturphilosophie*, tanto porque introduziam uma equivalência entre fenômenos de ordens diferentes quanto porque se apoiavam sobre considerações mais holísticas que analíticas. Além disso, essa energia, que passava de uma forma para outra, não deixava de lembrar a substância aristotélica, e ainda era igualmente possível, no entanto, interpretá-la em sentido da mecânica do calor.

Outro ponto desfavorável era a conservação da “força viva”, que era reconhecida desde o século XVII. Os trabalhos de Joule, Mayer e Helmholtz mostravam que essa “força” admite um equivalente de calor. Isso não significava, contudo, que ela própria fosse uma entidade física fundamental. Era possível considerá-la uma grandeza matemática, deduzida de grandezas físicas reais.

Desse ponto de vista, a existência de equivalentes de energia mostrava que os diversos fenômenos naturais ocorrem, em última análise, devido aos movimentos de partículas materiais, e que o princípio da conservação da energia é idêntico ao princípio da conservação da “força viva”. Assim, é sempre a “força viva”, mecânica, que é conservada, e a generalidade do princípio da conservação de energia traduz o fato de que toda física nada mais é que mecânica.

Só no início do século XIX, o conceito de trabalho recebe a importância necessária, dando a contribuição decisiva para a conservação da energia. Enfim, o fato é que o estabelecimento do princípio da conservação da energia não foi tão simples, porque era possível interpretar as experiências de muitas

formas diferentes, e, por isso, grande parte dos cientistas continuou a admitir uma conservação do calórico em vez de aceitar uma transformação de trabalho em calor. Como podemos perceber, para o estabelecimento do princípio da conservação da energia, houve influências de diversas áreas do conhecimento: fisiologia, filosofia, física e engenharia.

O princípio da conservação da energia entrou em conflito com as inconsistências do modelo do núcleo. Bohr propôs e defendeu, de 1929 até 1936, a violação do princípio da energia. É bom termos em mente o contexto de discussões quando Bohr formulou sua proposta. Nessa época, para o estudo da dualidade da onda-partícula da radiação, Nernst, em 1916, sugeriu que a conservação da energia seria válida somente no sentido estatístico. Vale ressaltar que, até 1925, não existia prova experimental sobre a conservação de energia em processos físicos individuais e na eletromagnética.

Foram feitas propostas sobre uma não conservação de energia em processos individuais, na tentativa de uma melhor interpretação quântica da matéria, envolvendo partículas elementares; portanto, não existiam dados experimentais suficientes para obter por uma ou outra teoria. Pauli, por sua vez, propôs uma nova partícula, agora conhecida como neutrino, não detectada na época, que portaria, saindo do núcleo, a energia necessária para balancear as equações de conservação da energia. Essa hipótese de Pauli foi desenvolvida por Fermi em 1933.

Como podemos aplicar o princípio da conservação da energia?

Suponhamos que queremos atingir um ponto A partindo de um ponto O, conforme está representado na figura abaixo. Podemos escolher qualquer caminho, como OCA, composto por uma isocórica seguida por uma adiabática, por exemplo.

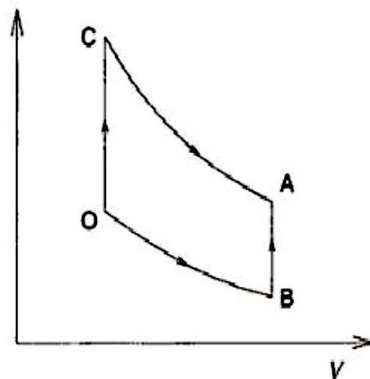


Figura 1 – O ponto A está ligado ao ponto de referência O por dois caminhos. O primeiro é composto por uma adiabática (OB) seguida por uma isocórica (BA). O segundo é composto por uma isocórica (OC) seguida por uma adiabática (CA).

O princípio da conservação da energia afirma que a energia de um estado de equilíbrio independe do processo utilizado para atingi-lo, ou seja, não importam os “caminhos” percorridos para se chegar ao ponto de equilíbrio, a energia será sempre a mesma no ponto A. Assim, a energia no ponto A será a mesma, independentemente do caminho usado para atingir o ponto A partindo do ponto de referência O. Para determinarmos a energia no ponto A, vamos escolher um caminho arbitrário que parta de O e percorra um caminho adiabático até o ponto B, e que de B chegue até A, através de um processo isocórico. Se denotarmos por W_{OB} o trabalho através do processo adiabático e por Q_{BA} o calor recebido no processo isocórico, então a energia U_A é definida por

$$U_A = U_O - W_{OB} + Q_{BA}$$

Agora vamos escolher outro caminho, como OCA, composto de uma transformação isocórica seguida de um processo adiabático. Nesse caso, o trabalho e o calor são diferentes do caso anterior. Entretanto, sabemos que a energia de um estado de equilíbrio independe do caminho utilizado para atingi-lo. Assim, a energia do ponto A será a mesma, independentemente do caminho usado para atingi-la a partir do ponto de referência. Podemos, então, representar por

$$U_A = U_O - W + Q,$$

onde Q é o calor trocado e W é o trabalho realizado pelo sistema ao longo do caminho escolhido.

Generalizando para dois pontos quaisquer A e B, a diferença de energia entre esses dois pontos será a diferença entre o calor trocado (Q) e o trabalho realizado (W) pelo sistema ao longo de um caminho qualquer entre A e B.

$$U = \Delta Q - \Delta W$$

Para que tenhamos um sistema conservativo, a força que atua nesse sistema deverá ser conservativa. Para mostrarmos que uma força é conservativa, vamos considerar que uma partícula percorre um trajeto qualquer fechado, partindo de um ponto *a* até um ponto *b* e retornando em seguida. Se agir nela apenas uma força conservativa **F**, o trabalho total dessa força durante o ciclo deve ser nulo. Isto é,

$$W_{ab,1} + W_{ba,2} = 0$$

$$\int_a^b \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} + \int_b^a \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = 0$$

onde $W_{ab,1}$ significa “trabalho realizado pela força ao mover a partícula de *a* até *b* ao longo do trajeto 1” e, ao contrário, $W_{ba,2}$. A equação acima é a expressão matemática equivalente ao primeiro critério das forças conservativas.

Quando invertemos o percurso, trocamos os limites de integração e mudamos o sinal de deslocamento, ou seja, o trabalho para ir de a até b será relacionado ao trabalho para ir de b até a :

$$\int_a^b \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = - \int_b^a \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$$

ou, no caso do trajeto 2:

$$W_{ab,1} = -W_{ba,2}$$

Para compreendermos um sistema em que existam forças conservativas, vamos utilizar do conceito análogo de energia potencial, que é a energia de configuração de um sistema. A energia potencial pode ser definida como a energia armazenada em consequência da posição ou orientação relativa de suas partes. Idealizemos um sistema em que atue uma única força, que vamos considerá-la como sendo conservativa. Se movermos uma de suas partes, a força realizará um trabalho W . Definimos a variação de energia potencial U , correspondente à determinada mudança na configuração, de forma que a variação da energia potencial corresponderá ao trabalho realizado pela parte movimentada.

De uma forma mais geral em um sistema em que atue apenas forças conservativas, qualquer variação da energia potencial deve ser equilibrada por uma variação igual e oposta na energia cinética.

$$\Delta U = - \Delta K$$

$$\Delta U + \Delta K = 0$$

que pode ser escrita na forma

$$\Delta(U + K) = 0$$

que nos diz que a variação da energia total $U + K$ é nula em processos nos quais o movimento é governado por forças conservativas. Em outros termos, se não houver variação da soma $U + K$, seu valor deve-se manter constante durante o movimento. Essa constante que designaremos de E constitui a energia mecânica do sistema conservativo:

$$U + K = E$$

Na equação acima, temos a expressão matemática da conservação da energia mecânica.

Quando um objeto interage com outro ou, até mesmo, com outros de sua vizinhança, temos liberdade de incluir em nosso sistema os objetos que desejarmos. Qualquer que seja o modo que definirmos o sistema haverá conservação de energia, desde que tenhamos cuidado de incluir as energias de todos os componentes do sistema e a energia trocada por este com sua vizinhança.

Imaginemos agora um sistema arbitrário em torno do qual desenhamos uma superfície curva imaginária denominada fronteira do sistema. A energia do sistema interno à fronteira pode apresentar-se sob diferentes formas, algumas das quais são indicadas: energia cinética K , energia potencial U (refere-se à energia potencial que resulta da interação das partes do sistema umas com as outras) e energia interna E_{int} . As interações com a vizinhança são representadas não em termos de variação de energias potenciais, mas em termos do trabalho externo W .

A energia interna dentro do sistema pode ser alterada quando a vizinhança realizar um trabalho externo W sobre o sistema. Podemos, então, escrever a conservação da energia para o sistema como:

$$\Delta U + \Delta K + \Delta E_{int} = W,$$

em que W representa o trabalho externo total realizado por todas as forças da vizinhança sobre o sistema. Essa equação representa o primeiro passo para generalizarmos a lei da conservação da energia mecânica em uma lei de conservação de energia dentro de um sistema isolado. Por isolado, entende-se que nenhum trabalho externo, conservativo ou não conservativo, é realizado sobre o sistema.

2. Como o princípio da conservação da energia é usado na prática?

Vamos tomar como exemplo o caso de uma usina hidrelétrica. Nesse caso, temos um sistema que é constituído de uma barragem que armazena a água a certa altura em relação à turbina, assim, devido à força gravitacional sobre a água, podemos dizer que o sistema armazena energia potencial gravitacional. Isso significa que essa energia pode ser transformada potencialmente em energia cinética quando, através de tubos, a água atinge as turbinas, fazendo com que elas se movimentem transferindo a energia potencial gravitacional que será transformada para energia cinética. Assim, podemos aplicar o princípio da conservação da energia como base das usinas elétricas, transformando uma dada energia em energia elétrica mediante diversos processos. Essa energia, por sua vez, novamente será transformada em outras formas de energia quando chegar aos consumidores.

2.1. O análogo mecânico

No sistema idealizado, consideramos que toda energia inicial é transformada. Podemos ver isso claramente quando tomamos, como exemplo, o caso de um objeto a certa altura h do solo, como mostrado na Figura 2. No início, ele apresenta energia potencial gravitacional máxima e energia cinética nula,

posição (1). Quando o objeto é largado da sua posição inicial na direção do solo, à medida que ele desce, a energia potencial diminui e a energia cinética aumenta, portanto, quando o objeto atinge o solo, sua energia cinética é máxima, igual em módulo à energia potencial inicial, e sua energia potencial final é nula (2). Nesse caso, desprezamos a força de atrito do ar com o objeto, que dissipará energia na forma de calor.

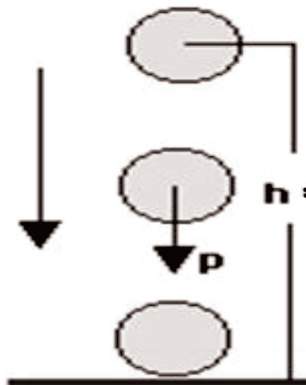


Figura 2. Objeto lançado de certa altura h na direção do solo.

2.2. A lei da conservação e a Natureza

Vamos agora considerar uma caixa que é empurrada e depois desliza sobre um piso até parar. A caixa perde energia cinética enquanto desacelera; entretanto $\Delta U_g = 0$, pois a caixa não sofre variação na vertical. Portanto, ΔE_{mec} não é igual a zero para a caixa, sua energia mecânica não é conservada. A conservação da energia só acontece quando o sistema é isolado e livre de atrito. No caso dos processos naturais, é uma tarefa difícil isolarmos um sistema, e, em caso onde há movimento entre dois corpos, podemos até diminuir significativamente o atrito, mas nunca teremos um sistema totalmente sem atrito.

Síntese do Capítulo



Nesse capítulo, você aprendeu que a energia pode ser transformada de um tipo para outro em um sistema isolado, mas não pode ser criada nem destruída; a energia total do sistema permanece constante. Isso é o que chamamos de Lei da Conservação da Energia. Vários cientistas estudaram e aprofundaram os conceitos relacionados a trabalho, energia cinética e potencial, bem como e sua inter-relação com a energia interna de um sistema, envolvendo conhecimentos de diversas áreas, como a fisiologia, a filosofia, a física e a engenharia.

O princípio da conservação da energia pode ser aplicado na prática quando tomamos como exemplo a produção de energia elétrica em uma usina hidrelétrica ou na queda de um objeto, largado intencionalmente de certa altura. Outro exemplo é o ato simples de empurrar uma caixa.

Atividades de avaliação



1. Ultimamente, uma das fontes de energia que está sendo bastante utilizada para o funcionamento de aparelhos elétricos é a energia que vem do Sol. Para tanto, são necessários coletores solares (Figura 1). Você tem algum conhecimento sobre como ocorre a transformação da energia solar em elétrica?
2. No Brasil, a forma predominante de geração de energia elétrica é a que ocorre a partir de usinas hidroelétricas. Discuta, procurando lembrar o que os meios de comunicação têm divulgado sobre a questão energética no País, e elabore uma breve explicação sobre “as bases de funcionamento” desse tipo de usina.
3. Em 1993, o esportista Carl Fentham, da Grã-Bretanha, levantou 676 vezes, até a altura de 2m, um tonel de cerveja com a massa de 62 kg. Admitindo que o único trabalho tenha sido o do levantamento do tonel, estime quantos tonéis deveria o esportista beber para compensar o dispêndio de energia (considere que 1 litro de cerveja tem aproximadamente 1 kg e proporciona cerca de 1,5 MJ de energia. No cálculo, despreze a massa do tonel vazio).
4. Imagine uma montanha russa realizando o famoso "loop", em que o carrinho dá uma volta completa ficando de cabeça para baixo. Podemos dizer que há conservação de energia mecânica?
5. Um índio usa, como arma de caça, um arco que consiste de uma haste flexível de madeira com uma corda presa nas suas extremidades e de uma flecha que será impulsionada pelo arco. Quando o arco se encontra flexionado pelo índio, ele solta a flecha de 200 gramas, e o arco a impulsiona horizontalmente com uma velocidade de 100m/s. Considerando o sistema conservativo, calcule a energia armazenada pelo arco.
6. Descreva as transformações por que passa a energia nas situações a seguir.
 - a) Um atleta, no salto com vara, corre, apoia a vara na pista, vergando-a, e salta, ultrapassando o sarrafo.
 - b) O Sol aquece as águas da superfície terrestre, que evaporam e sobem para as camadas mais altas da atmosfera. Lá, elas se resfriam, liquefazem e caem de novo sobre a superfície na forma de chuva.

- c) As águas de uma represa, no alto de um morro, são canalizadas para baixo onde acionam turbinas que, ligadas a geradores, produzem eletricidade.
- d) Uma criança coloca uma pilha num carrinho que, quando ligado, corre, acende os faróis e toca a buzina.
- e) Numa região desértica, o vento gira as pás de um moinho que aciona uma bomba para retirar água do fundo de um poço.
7. Ao receber uma quantidade de calor $Q=50\text{J}$, um gás realiza um trabalho igual a 12J . Sabendo-se que a energia interna do sistema antes de receber calor era $U=100\text{J}$, qual será esta energia após o recebimento?
8. Maxwell, notável físico escocês da segunda metade do século XIX, inconformado com a possibilidade da morte térmica do Universo, consequência inevitável da Segunda Lei da Termodinâmica (todas as máquinas térmicas reversíveis ideais, operando entre duas temperaturas, uma maior e outra menor, têm a mesma eficiência, e nenhuma máquina operando entre essas temperaturas pode ter eficiência maior do que uma máquina térmica reversível ideal), criou o “demônio de Maxwell”, um ser hipotético capaz de violar essa lei. Essa fictícia criatura poderia selecionar as moléculas de um gás que transitassem entre dois compartimentos controlando a abertura que os divide. Por causa dessa manipulação diabólica, as moléculas mais velozes passariam para um compartimento, enquanto as mais lentas passariam para o outro. Se isso fosse possível:
- a) esse sistema nunca entraria em equilíbrio térmico.
- b) esse sistema estaria em equilíbrio térmico permanente.
- c) o princípio da conservação da energia seria violado.
- d) não haveria troca de calor entre os dois compartimentos.
- e) haveria troca de calor, mas não haveria troca de energia.

Capítulo

2

Estudo dos gases

Objetivos

- Examinar várias leis dos gases com base em observações experimentais e introduzir o conceito de pressão;
- Explicar o comportamento dos gases e interpretar suas propriedades de forma quantitativa, sob o ponto de vista molecular (microscópico);
- Verificar a equação de estado que rege o comportamento de um gás ideal.

Introdução

O estado mais simples da matéria é um gás, forma da matéria que preenche qualquer recipiente que a contenha. Em geral, imaginamos um gás como um conjunto de moléculas (ou átomos) em movimento permanente e aleatório, com velocidades que aumentam quando a temperatura se eleva. Um gás é diferente de um líquido por ter as moléculas muito separadas umas das outras, exceto nos instantes das colisões, em que se movem em trajetórias que não são perturbadas por forças intermoleculares.

O estado físico de uma amostra de substância se define por suas propriedades físicas; duas amostras de uma substância que têm as mesmas propriedades físicas estão no mesmo estado. O estado de um gás puro, por exemplo, fica definido pelos valores do volume que ocupa, V , da quantidade de substância (número de moles), n , da pressão, p , e da temperatura, T . No entanto, verificou-se que, para se determinar uma destas variáveis, necessita-se de ter as outras três já determinadas.

A forma geral de uma equação de estado é

$$p = f(T, V, n)$$

Esta equação nos garante que, se forem conhecidos os valores de n , T e V para uma amostra de certa substância, é possível determinar a respectiva pressão. Cada substância se descreve por sua própria equação de estado, mas somente em certos casos particulares temos a forma explícita da equação, como, por exemplo, a equação de estado do gás ideal, que tem a seguinte expressão

$$pV = nRT$$

onde R é uma constante.

1. As leis individuais dos gases

A equação de estado de um gás a baixas pressões foi elaborada pela combinação de várias leis empíricas.

a) Lei de Boyle

Roberto Boyle, em 1661, demonstrou que a pressão e o volume de uma quantidade fixa de gás, à temperatura constante, relacionam-se inversamente.

$$p = k \cdot \frac{1}{V}$$

Esta proporcionalidade denota a seguinte relação

$$pV = \text{constante}$$

Esta relação é a Lei de Boyle.

Muitas experiências modernas mostraram que a Lei de Boyle só é válida nos limites das pressões baixas e que os gases reais só a obedecem no limite de a pressão tender a zero.

b) Lei de Charles

O cientista francês Jacques Charles elucidou outra importante propriedade dos gases, ao estudar o efeito da temperatura sobre o volume de uma amostra mantida à pressão constante. O cientista descobriu que o volume varia linearmente com a temperatura qualquer que seja a natureza do gás, desde que a pressão seja baixa. Assim, estabeleceu que

$$V = \text{constante} \times T$$

c) Lei de Charles e Gay-Lussac

Charles e Gay-Lussac formularam que, a baixas pressões, todo gás obedece à seguinte equação:

$$p = \text{constante} \times T$$

em condição de volume constante e massa fixa de gás.

d) Princípio de Avogadro

O volume por mol de moléculas (ou átomos), $V_m = V/n$, numa certa pressão e numa certa temperatura, é praticamente independente da natureza do gás. Esta observação mostra que o volume de uma amostra do gás é proporcional ao número de moles presentes e que a constante de proporcionalidade é independente da identidade do gás.

$$V = \text{constante} \times n$$

Esta conclusão é uma forma do Princípio de Avogadro, que afirma: “volumes iguais de gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas”.

2. Equação de estado do gás ideal

As leis empíricas discutidas acima podem ser combinadas numa única expressão:

$$pV = \text{constante} \times nT$$

A constante de proporcionalidade é simbolizada por R , que é a constante universal dos gases. Com esta notação, a expressão anterior fica

$$pV = nRT$$

que é a equação do gás ideal. Esta é uma equação de estado aproximada para qualquer gás e fica cada vez mais exata à medida que a pressão do gás tende a zero. Um gás que obedece a esta equação, em quaisquer condições, é um gás perfeito (ou gás ideal). Um gás real, isto é, um gás que não obedece àquela equação, tem o comportamento tanto mais semelhante ao de um gás perfeito quanto mais baixa for a pressão.

A equação de estado do gás ideal tem muita importância na físico-química, pois é aproveitada para deduzir grande variedade de relações que se usam na termodinâmica. Essa equação também tem importância prática para o cálculo das propriedades de um gás em diversas condições.

2.1. Mistura de gases

Ao tratar uma mistura de gases ideais, tem-se que a mistura se comporta como um gás ideal. Assim para quaisquer misturas que a Lei de Dalton é satisfeita, assume-se a seguinte expressão:

$$p = \sum_i p_i$$

onde p_i é a pressão parcial do gás i , genérico, e p é a pressão total da mistura.

A pressão parcial p_i é dada por:

$$p_i = x_i p$$

onde p_i é a pressão parcial do gás i na mistura e x_i é a fração molar do gás, lembrando que $\sum_i x_i = 1$.

Todos os gases ideais da mistura seguem a equação

$$p_i V = n_i RT$$

2.2. Gases reais

Os gases reais não seguem rigorosamente a Lei de Boyle; somente a altas temperaturas e baixas pressões, eles se assemelham aos gases ideais. As moléculas de gás carbônico (CO_2), por exemplo, são unidas através das for-

ças de Van der Waals, e suas colisões são quase inelásticas, sendo, então, o gás carbônico considerado um gás real.

Vejamos, a seguir, a diferença no comportamento dos gases reais a baixas pressões e a altas temperaturas.

2.3. Pressão baixa

Para diminuirmos a pressão de um gás, basta submetê-lo a um grande volume, o que vai aumentar a distância média entre as moléculas, acarretando os efeitos a seguir:

- o volume de cada molécula de gás torna-se desprezível em relação ao volume total;
- as forças de Van der Waals podem ser desconsideradas por tornarem-se mais fracas.

2.4. Alta temperatura

Quanto maior a temperatura, maior o grau de agitação das moléculas do gás, o que torna as colisões quase que completamente elásticas.

Em condições de maiores pressões, ou de temperaturas próximas da temperatura de liquefação do gás, o volume das moléculas de um gás já não é desprezível, tal como acontecia nos gases ideais.

Como o volume disponível para cada molécula já não pode ser considerado o volume total, é preciso subtrair do volume total, V , um valor ($n \cdot b$), em que n é o número de moles do gás, e b , o volume excluído por cada mole desse gás. Este valor, b , é característico de cada gás e é maior para moléculas maiores.

Ao contrário do que acontece quando podemos considerar os gases como tendo um comportamento ideal, há interações entre as partículas de gases em condições reais. Essas interações provocam uma diminuição da intensidade dos choques com as paredes, o que diminui a pressão exercida sobre as paredes do recipiente. Como essa pressão é menor que a dada pela equação de estado dos gases ideais, necessário efetuar uma correção, somando $(a \cdot n^2/V^2)$. O fator a representa as atrações entre as partículas e é característico de cada gás. Moléculas com forças intermoleculares superiores apresentam um valor de a superior.

Estas considerações expressam, de certo modo, uma correção à equação de estado do gás ideal. Sendo assim, origina-se, segundo as considerações acima, a equação de estado dos gases, também chamada de equação de Van der Waals, a qual é dada pela seguinte expressão:

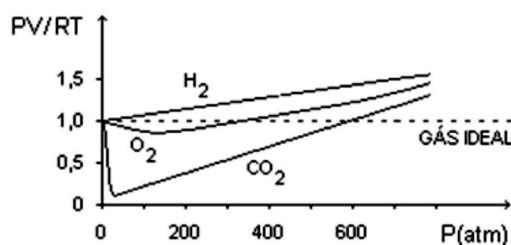
$$\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

3. Teoria cinética dos gases

Na teoria, cinética dos gases ideais, o volume próprio das moléculas é desprezado comparado ao volume disponível para o seu movimento; além disso, as forças coesivas entre as moléculas são consideradas sem efeito.

Assim, os desvios das leis de Boyle e de Charles, observados nos gases reais, dão indicações da existência de forças entre moléculas de tamanho finito e de suas intensidades.

Se colocarmos, em um gráfico, a quantidade PV/RT à temperatura constante contra a pressão, a Lei de Boyle fica representada por uma linha horizontal. A figura abaixo ilustra o caso de três gases a zero grau Celsius.



A forma das curvas para o oxigênio e o dióxido de carbono pode ser entendida do seguinte modo:

As forças intermoleculares são efetivas quando as moléculas estão relativamente próximas umas das outras e permanecem assim por um intervalo de tempo suficiente para que as forças atuem.

Se as forças são efetivas, as moléculas chegam mais perto umas das outras do que no caso de as forças não serem efetivas.

A pressões baixas, as forças não são efetivas porque as moléculas estão muito afastadas, e a temperaturas elevadas, mesmo com altas pressões, as forças também não são efetivas porque as moléculas, movendo-se muito depressa, não permanecem tempo suficiente próximas umas das outras.

Para baixas temperaturas, à medida que a pressão é aumentada a partir de zero, as moléculas começam a ser comprimidas em volumes cada vez menores, e as forças intermoleculares, tornando-se efetivas, agem de forma a tornar as moléculas mais próximas umas das outras.

Assim, a densidade do gás cresce a uma taxa maior do que a taxa causada apenas pelo aumento da pressão. O produto da pressão pelo volume decresce porque o volume diminui mais rapidamente do que o aumento de pressão.

Quando o volume próprio das moléculas começa a ficar importante frente ao volume disponível para o seu movimento, ocorre um efeito oposto.

À medida que as moléculas são amontoadas em um volume cada vez menor, o seu volume próprio vai-se tornando cada vez mais significativo, em

relação ao volume do recipiente, e o espaço disponível para o seu movimento diminui. Certa quantidade de moléculas em dobro, por exemplo, só podem ser espremidas a menos da metade do volume apenas por uma pressão que é mais do que duplicada, e o produto PV cresce com a pressão.

Deste modo, para pressões suficientemente altas e temperaturas suficientemente baixas, as forças coesivas assumem um papel dominante. Se elas vencem as tendências cinéticas das moléculas, o gás pode perder suas propriedades características e se condensar num líquido ou num sólido.

Os desvios entre o comportamento dos gases reais e aquele que seria de se esperar pela observância da lei dos gases têm sido exaustivamente estudados a partir dos trabalhos de Amagat e Regnault, levados a efeito durante o século XIX. Um meio de se efetuar esta comparação pode ser obtido pela definição de um fator Z igual a:

$$Z = PV/RT$$

Para um gás que obedeça às leis gerais dos gases, $Z = 1$, pois

$$pV = nRT.$$

Observando-se experimentalmente o comportamento de um gás real através da medição de p , V e T para um n conhecido, obtêm-se, para a função $Z = f(p)$, gráficos como aqueles apresentados, na Figura 14, para o hélio e o oxigênio, em que T e n são constantes. Nota-se, por este gráfico, uma tendência para Z aproximar-se de 1 à medida que a pressão diminui. O prolongamento do gráfico corta o eixo das ordenadas no ponto em que $Z = 1$, ou seja, o comportamento dos gases reais aproxima-se da condição de obediência às leis dos gases na medida em que a pressão tende a zero. É importante perceber que, nestas condições, os três fatores limitantes, acima enunciados, tornam-se desprezíveis.

Esta tendência do gás real de obedecer às leis gerais dos gases em determinadas condições, como, para a pressão tendendo a zero, representa o sustentáculo mais consistente para que ainda hoje se consagrem as leis de Boyle, de Charles e de Avogadro. Com efeito, elas não são apenas leis aproximadas nem tão somente leis com campo de aplicação restrito. Sua importância ultrapassa os limites de um laboratório, ganha um conteúdo teórico intuitivo sem precedentes e retorna às condições experimentais, trazendo imenso auxílio ao estudo dos gases reais.

Em virtude desta importância, é costume definir como gás ideal o gás hipotético que obedece às leis gerais dos gases.

Síntese do Capítulo



Neste capítulo você aprendeu que os gases são o estado mais simples da matéria e que, como todas os demais estados, está submetido a várias leis, como a Lei de Boyle, a Lei de Charles, a Lei de Charles e Gay-Lussac e o princípio de Avogrado, podendo todas ser combinadas na expressão $pV = \text{constante} \times nT$. Seu aprendizado teve como base as observações experimentais.

Outros conceitos aprendidos dizem respeito à mistura de gases, seguindo a Lei de Dalton, envolvendo o trabalho com os conceitos de pressão e temperatura. Você aprendeu também a diferenciar um gás real de um gás ideal e as que condições em que eles se assemelham.

Na última parte do capítulo, você aprofundou o conhecimento sobre a teoria cinética dos gases. Essa teoria afirma que o volume próprio das moléculas é desprezado, comparado ao volume disponível para o seu movimento e que também as forças coesivas entre as moléculas são consideradas sem efeito.

Atividades de avaliação



1. Quais as massas de H_2 , O_2 e N_2 em 10 litros de uma mistura, medidas a $18^\circ C$ e 750 torr, cuja composição volumétrica é 10% de H_2 , 75% de N_2 e 15% de O_2 ?

Resposta: Cálculo do número total (n_t) de moles da mistura de gases:

$$pV = n_t RT$$

$$n_t = \frac{pV}{RT}; \quad n_t = \frac{750 \times 10}{760 \times 0,082 \times 291} = 0,413 \text{ moles.}$$

Cálculo da massa de cada componente:

Para um componente i , tem-se:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}; \quad n_i = x_i n_t \text{ (número de moles do componente } i \text{).}$$

Como

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad M_i = \text{massa molecular}$$

$$m_i = x_i n_t M_i$$

$$m_{\text{H}_2} = 0,10 \times 0,413 \times 2 = 0,0826 \text{ g}$$

$$m_{\text{O}_2} = 0,15 \times 0,413 \times 32 = 1,98 \text{ g}$$

$$m_{\text{N}} = 0,75 \times 0,413 \times 28 = 8,98 \text{ g}$$

2. Identifique a pressão total exercida por 2 g de eteno e 3 g de CO_2 contidos em um recipiente de 5 litros, a 50°C .

Resposta: Pela Lei de Dalton, a pressão total é igual à soma das pressões parciais dos diversos gases: $p_t = p_{\text{et}} + p_{\text{CO}_2}$.

$$m_{\text{et}} = 2 \text{ g}; \quad m_{\text{CO}_2} = 3 \text{ g}; \quad M_{\text{et}} = 28 \text{ g mol}^{-1}; \quad M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 5 \text{ litros}; \quad T = 323 \text{ K}$$

Como

$$p = n_t \frac{RT}{V} \quad n_t = n_{\text{et}} + n_{\text{CO}_2}$$

$$p = \left(\frac{2}{28} + \frac{3}{44} \right) \frac{0,082 \times 323}{5}$$

$$p = 0,741 \text{ atm}.$$

3. Os seguintes dados referem-se a 1 g de oxigênio a 0°C :

p / atm	0,25	0,75	1,00
pV / atm L	0,700133	0,699972	0,699810

Utilize os dados acima para determinar o valor da constante R em L atm.

Resposta: Para um gás ideal, o produto pV é constante em uma dada temperatura. No quadro, observa-se que pV varia com p, a 0°C .

O comportamento ideal $(pV)_0$ é obtido por extrapolação.

Traça-se o gráfico pV contra p; extrapolando-se para a pressão 0 atm, obtém-se:

$$(pV)_0 = 0,700450 \text{ L atm para 1g de oxigênio a } 0^\circ\text{C}.$$

Pela equação dos gases ideais, tem-se:

$$pV = nRT; \quad pV = \frac{m}{M} RT; \quad R = \frac{(pV)_0}{mT} M; \quad (1)$$

$$m = 1\text{g}; \quad M = 32; \quad T = 273,15 \text{ K}.$$

Substituindo estes dados em (1), tem-se:

$$R = \frac{0,700450 \# 32}{1 \# 273,15} = 0,08205 \text{ Latm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Observação: Construa o gráfico.

4. Dez moles de metano ocupam $1,756 \text{ cm}^3$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e a 100 atm . Calcule a pressão mediante:

a) a equação dos gases ideais;

b) a equação de Van der Waals.

Dados: $a = 2,25 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ e $b = 0,0428 \text{ L mol}^{-1}$.

Comente os resultados.

Resposta:

$$\text{a) } pV = nRT; \quad p = ?; \quad V = 1,756 \text{ L}; \quad T = 273 \text{ K}; \quad n = 10$$

$$p = \frac{10 \# 0,08205 \# 273}{1,756} = 127,5 \text{ atm}$$

$$\text{b) } \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{100 \# 2,25}{1,756^2}\right)(1,756 - 0,0428 \# 10) = 10 \# 0,08205 \# 273$$

$$p = 95,4 \text{ atm}$$

O resultado obtido pela aplicação da equação de Van der Waals é muito mais próximo da realidade do que o obtido pela lei dos gases ideais. Isto porque, na primeira, leva-se em consideração a atração existente entre as moléculas e o fato de que elas possuem um volume próprio.

5. Por meio de uma bomba de vapor de mercúrio, um vácuo de 10^{-7} torr é obtido em um certo recipiente. Tendo isso em vista, calcule o número de moléculas que ainda permanecem em 1 cm^3 do recipiente a $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resposta: Seja $n' = nN$, onde n' é o número de moléculas, n é o número de moles e N , o número de Avogadro.

São dados:

$$p = 10^{-7} \text{ torr} = \frac{10^{-7}}{760} \text{ atm}; \quad V = 10^{-3} \text{ L}; \quad T = 300 \text{ K}$$

Pela equação dos gases ideais, tem-se:

$$n = \frac{10^{-7} \text{ atm} \cdot 10^{-3} \text{ L}}{760 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}} = 5,34 \# 10^{-15} \text{ moles}$$

e, portanto, $n' = 5,34 \times 10^{-37}$ moléculas.

Atividades de avaliação



1. Se a temperatura de uma amostra de gás ideal variar de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 750 torr para $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, qual será a pressão final em torr e em atmosferas? Considere que o volume não se altera.
2. Um gás ideal é comprimido de $2,50\text{ L}$ para $1,50\text{ L}$ e aquecido de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se a pressão inicial for igual a $1,10\text{ atm}$, qual será a pressão final?
3. $2,96\text{ g}$ de cloreto de mercúrio são vaporizados numa ampola de $1,00\text{ L}$ a 680 K e a uma pressão de 458 torr . Qual é o peso molecular e a fórmula molecular do vapor de cloreto de mercúrio?
4. Escândio (Sc) metálico reage com ácido clorídrico aquoso em excesso, produzindo gás hidrogênio. Verifica-se que cada $2,25\text{ g}$ de Sc libera $2,41\text{ L}$ de hidrogênio, medido a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a 722 torr . Calcule o número de mols de H_2 liberado, o número de mols de Sc consumido e escreva uma equação balanceada para essa reação.
5. Um gás ideal a 650 torr ocupa uma ampola de volume desconhecido. Retira-se certa quantidade de gás e verifica-se que a ampola ocupa $1,52\text{ cm}^3$ a 1 atm . A pressão do gás que permaneceu na ampola é de 600 torr . Admitindo-se que todas as medidas foram feitas à mesma temperatura, calcule o volume da ampola.
6. Um bom vácuo produzido com a aparelhagem de um laboratório comum corresponde a uma pressão de 10^{-6} torr a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tendo isso em vista, calcule o número de moléculas por centímetro cúbico a essa mesma pressão e temperatura.
7. Se $2,0\text{ g}$ de He e $2,0\text{ g}$ de H fossem inseridos numa ampola de $15,0\text{ L}$, qual seria a fração molar de cada um dos gases? Se a ampola for mantida a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, quais serão as pressões parciais e a pressão total?
8. Etileno gasoso reage com gás hidrogênio na presença de um catalisador de platina para formar etano. Uma mistura de etileno e gás hidrogênio, contendo um número maior de mols de H_2 que de C_2H_4 , tem uma pressão de 52 torr em um volume desconhecido. Depois de o gás ter sido passado por um catalisador de platina, sua pressão diminui para 34 torr , no mesmo volume e à mesma temperatura. Que fração molar da mistura original corresponde ao etileno?
9. Uma amostra de gás nitrogênio é borbulhada em água a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, e 500 cm^3 são coletados num cilindro graduado invertido. Verifica-se que a pressão total do gás, que está saturado com vapor d'água, é de 740 torr a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se a pressão parcial do vapor d'água for de 24 torr, quantos mols de N_2 existem na amostra?

10. Escreva a equação ou a expressão de proporcionalidade que traduz matematicamente cada afirmação seguinte:
 - a) Para uma dada quantidade de gás, à temperatura constante, o produto da pressão pelo volume é constante.
 - b) Para uma dada pressão e uma dada temperatura, o volume de um gás é proporcional ao número de moles contidos no gás.
 - c) Para um dado volume e uma dada quantidade de gás, a pressão é proporcional à temperatura absoluta.
 - d) Para uma dada quantidade do gás, o produto da pressão pelo volume é proporcional à temperatura absoluta.
11. Imagine um balão de 1,0 L contendo neônio e outro de 1,5 L contendo xenônio. Os dois gases estão nas mesmas condições de temperatura e pressão. De acordo com o Princípio de Avogadro, o que se pode afirmar sobre a razão entre o número de átomos dos dois gases nos dois frascos?
12. Uma lata de aerosol tem o volume de 325 mL e contém 3,0 g de propano (C_3H_8) como propelente. Qual a pressão do gás na lata a 25 °C?
13. O *Hindenburg*, famoso dirigível cheio com hidrogênio, explodiu em 1937. Que massa de hidrogênio enchia o dirigível, sabendo-se que o volume do gás era de $2,0 \times 10^5 \text{ m}^3$ a 27 °C e 1,0 atm?
14. Numa inalação profunda, aspira-se 1,05 L de ar sob pressão de 740 torr e na temperatura corporal de 37 °C. Levando isso em consideração, calcule o número de moléculas no ar aspirado.
15. O cloro é muito usado para purificar a água da rede urbana e também a água de piscinas. Imagine que o volume de uma amostra de Cl_2 seja de 5,62 L a 740 torr e a 33 °C. Responda:
 - a) Qual o volume da amostra a 107 °C e a 680 torr?
 - b) Qual a temperatura T_3 em termos de T_1 e $\gamma = C_p/C_v$?
 - c) Se a pressão for de $8,00 \times 10^2$ torr, em que temperatura a amostra ocupará 3,00 L?
 - d) Em que pressão o volume será de 5,00 L, se a temperatura for de 67 °C?
16. Numa experiência cujo relato foi publicado na literatura científica, baratas machos movimentavam um pequeno moinho enquanto se media o consumo de oxigênio. Numa hora, em média, uma barata, andando a 0,08 km/h, consumia 0,8 mL de O_2 a 1 atm e 24 °C por grama do seu peso corporal.
 - a) Quantos gramas de O_2 seriam consumidas em 1 h por uma barata de 5,2 g, movimentando-se na velocidade mencionada?

- b) Esta mesma barata foi encerrada num frasco de 946 mL, hermeticamente fechado. Admitindo o mesmo nível de metabolismo que na experiência mencionada, a barata consumirá, em 48 h, mais de 20% do O_2 existente no frasco? (O ar tem 21% molares de O_2)
17. Depois da erupção de 1980 do vulcão Santa Helena, colheram-se amostras do gás vulcânico no vento à jusante do vulcão. As amostras do gás, sem filtração prévia, passavam por uma bobina de fio metálico revestido de ouro, a fim de se absorver o mercúrio (Hg). Depois, o mercúrio era recuperado da bobina, por aquecimento, e determinado analiticamente. Numa experiência, os técnicos encontraram um nível de vapor de mercúrio de 1.800 ng por metro cúbico no gás do vulcão a 10 °C. Calcule:
- a) a pressão parcial do vapor de Hg no gás;
 - b) o número de átomos de Hg por metro cúbico do gás;
 - c) a massa total de Hg emitida por dia, pelo vulcão, sabendo que o volume do gás emitido era de 1.600 km³.
18. Calcule a densidade do SO_3 gasoso a 0,96 atm e a 35 °C.
19. No método de Dumas, para a determinação da massa molecular de líquido desconhecido, vaporiza-se uma amostra do líquido num banho de água a 100 °C e determina-se a massa de vapor que enche completamente um balão de vidro com o colo estirado. Com os seguintes dados, calcule a massa molecular do líquido: massa do vapor no balão = 1,012 g; volume do balão = 354 cm³; pressão = 742 torr; e temperatura = 99 °C.
20. É possível medir a pressão parcial dos componentes de uma mistura de gases confinada num vaso por meio de um manômetro? Se não for possível, como se pode determiná-la?
21. Certa quantidade de N_2 gasoso, mantida a 3,80 atm e a 26 °C, num balão de 1,00 L, é transferida para outro balão de 10,0 L, mantido a 20 °C. Uma quantidade de O_2 , originalmente a 4,75 atm e a 26 °C, num balão de 5,00 L, é também transferida para o mesmo balão. Qual a pressão neste balão depois da transferência dos dois gases?
22. O níquel carbonila, $Ni(CO)_4$, é uma das substâncias mais tóxicas que se conhece. A concentração máxima admitida no ar de um laboratório, durante as 8 h de um dia de trabalho, é de 1 parte em 10⁹. Qual a massa de $Ni(CO)_4$ que se pode tolerar no ar de um laboratório que tem 110 m² de área e altura de 2,7 m?
23. O ácido acético ($M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$) gasoso contém uma quantidade importante de dímero $(CH_3COOH)_2$, estabilizado por ligação hidrogênio. Supondo que a mistura de gás obedece à equação de estado dos gases ideais, considere:

- a) a densidade do vapor sob 1 atm a 118,5 °C é de 3,15 g L⁻¹. Qual é a fração molar de dímero no gás?
- b) o volume ocupado por 1,00 g de ácido acético a 25°C sob 0,0200 atm é de 11,04 L. Qual é a pressão parcial de dímero na mistura?
24. Um cilindro provido de um êmbolo móvel contém certa quantidade de ar. Inicialmente, a pressão do ar é 2×10^7 Pa, o volume é 0,5 m³, e a temperatura é 300 K. Suponha que o ar seja um gás ideal.
- a) Qual é o volume final do ar, se ele se expande isotermicamente até uma pressão de 1×10^7 Pa, sendo que o êmbolo se move para fora para permitir o aumento do volume do ar?
- b) Qual será a temperatura final do ar se o êmbolo permanecer fixo em sua posição inicial e o sistema for resfriado até que a pressão seja de 1×10^7 Pa?
- c) Quais são a temperatura e o volume finais do ar, se ele se expande isotermicamente das condições iniciais até a pressão de $1,5 \times 10^7$ Pa e, então, ele é resfriado a volume constante até que a pressão seja de 1×10^7 Pa?
- d) Quais são a temperatura e o volume finais do ar, se um resfriamento isocórico até $1,5 \times 10^7$ Pa é seguido por uma expansão isotérmica até 1×10^7 Pa?
- e) Faça gráficos desses processos em diagramas T x V, P x V e P x T.
25. Uma mistura de alumínio e cobre finamente divididos foi tratada com HCl aquoso. O alumínio se dissolve de acordo com a equação:
- $$\text{Al} + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_2$$
- mas o cobre permanece na forma metálica pura. 0,350 g de uma amostra da mistura produzem 415 cm³ de H₂ puro nas CNATP (1 atm e 25 °C). Qual é a massa de alumínio na mistura?
26. Explique o significado físico da Lei de Boyle. Em que condição essa lei é válida?
27. Uma das leis individuais dos gases estabelece que, a baixas pressões, o volume ocupado pelo gás é diretamente proporcional à temperatura, mantendo-se a massa fixa e a pressão constante (Lei de Charles). Qual é a explicação física para esse comportamento?
28. Assinale a alternativa correta e, depois, justifique sua resposta. O comportamento de um gás real aproxima-se do comportamento de um gás ideal quando submetido a:
- a) baixas temperaturas e baixas pressões.
- b) altas temperaturas e altas pressões.
- c) baixas temperaturas, independentemente da pressão.
- d) altas temperaturas e baixas pressões.
- e) baixas temperaturas e altas pressões.

- 33.** A massa de 0,239 g de um cloreto de alquila, quando vaporizada a 127 °C e na pressão de 1 atm, ocupou um volume de 65,6 mL.

Massas atômicas: H = 1,0, C = 12,0, Cl = 35,5 e, considerando o comportamento ideal para o vapor, qual a fórmula química do haleto de alquila?

- 34.** A massa de uma molécula de H₂ é de 3,3x10⁻²⁴ g. Supondo que 10²³ moléculas de H₂ chocam-se por segundo numa área de 2cm² de uma parede, formando um ângulo de 45° com a normal e com uma velocidade de 1,00 x 10⁶ cm s⁻¹, qual a pressão exercida sobre a parede?
- 35.** Os gases refrigerantes apresentam valor de fator de compressibilidade **Z** menor do que 1. Explique, conceituando este parâmetro.
- 36.** As forças intermoleculares nos gases são efetivas quando as partículas (átomos ou moléculas) estão relativamente próximas umas das outras e permanecem assim por um intervalo de tempo suficiente para que as forças atuem. Esta afirmação é correta? Explique, demonstrando o comportamento dos gases, segundo a Teoria Cinética dos Gases.

Capítulo

3

Primeira lei da termodinâmica

Objetivos

- Expor as formas pelas quais um sistema pode trocar energia com o exterior em termos do trabalho que pode efetuar ou do calor que pode desprender;
- Introduzir o conceito de entalpia, a fim de contabilizar o balanço térmico de processos físicos e de reações químicas que ocorram à pressão constante;
- Abordar a variação da energia do sistema pelas alterações das variáveis de estado.

1. Introdução

Para darmos início às nossas apresentações sobre a 1ª lei da termodinâmica, faz-se necessário rever conceitos que nortearão muitas das considerações acerca de tão importante lei da Física. Para tanto, antes apresentaremos um pouco de sua história, para que possamos vislumbrar que as ideias que hoje estudamos foram amiúde testadas e analisadas com muita precisão por homens devidamente comprometidos com a ciência.

A termodinâmica (*do grego θερμη, therme, significa “calor”, e δυναμις, dynamis, significa “potência”*) é o ramo da Física que estuda os efeitos da mudança de temperatura, pressão e volume em sistemas físicos na escala macroscópica. Grosso modo, a termodinâmica estuda o movimento da energia e, como a energia cria movimento, por conseguinte, trata das relações de energia na forma de calor. Historicamente, a termodinâmica se desenvolveu pela necessidade de aumentar a eficiência das primeiras máquinas a vapor.

É bastante conhecido o fato de que qualquer porção de matéria ou determinada substância é constituída de partículas denominadas moléculas. As propriedades deste sistema de partículas são determinadas por suas propriedades termodinâmicas.

A partir de uma visão macroscópica para o estudo do sistema, que não requer o conhecimento do comportamento individual destas partículas, desenvolveu-se a chamada termodinâmica clássica. Ela permite abordar de uma maneira fácil e direta a solução de nossos problemas. Uma abordagem mais elaborada, baseada no comportamento médio de grandes grupos de partículas, é chamada de termodinâmica estatística.

O ponto inicial para a maioria das considerações termodinâmicas são as leis da termodinâmica, que postulam que a energia pode ser transferida de um sistema físico para outro, como calor ou trabalho.

2. Trabalho e energia em termodinâmica

Como já foi dito, a termodinâmica é parte da Física que trata das relações da energia. Seus princípios dizem respeito a alguns *sistemas* bem definidos que, por sua vez, podem interagir com a vizinhança pelo menos de duas maneiras, uma delas necessariamente se dá na forma de calor. Um exemplo usual é a quantidade de gás contida num cilindro com um pistão. A energia pode ser fornecida ao sistema por condução de calor, mas também é possível realizar trabalho mecânico sobre ele, já que o pistão exerce uma força que pode mover o seu ponto de aplicação.

Outro exemplo disso é o caso da máquina de vapor que usa o calor de combustão de carvão ou de outro combustível para realizar trabalho mecânico, a fim de movimentar um gerador elétrico, um trem ou outra função útil. Pois aí estão as raízes da termodinâmica, que se iniciou em fins puramente práticos. Nesse contexto, vamos examinar as relações que envolvem o conceito de calor e de trabalho.

2.1. Trabalho realizado durante uma variação no volume

Quando um gás se expande, ele empurra as superfícies que o limitam à medida que estas se movimentam no sentido da expansão. Desse modo, um gás em expansão sempre realiza trabalho positivo.

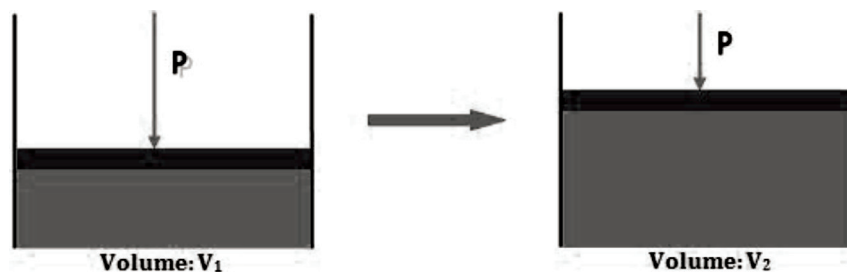


Figura 3.

Para calcular o trabalho realizado pelo sistema termodinâmico durante uma expansão volumar, consoante à Figura 3, temos as seguintes relações:

$$dw = pAdx \quad dw = pAdx ,$$

mas

$$Adx = dV \quad Adx = dV ,$$

onde dV dV é a variação de volume do sistema. Desse modo, vem

$$dw = pdV$$

e para uma variação finita de v_1 e v_2 :

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dV$$

De maneira geral, a pressão varia durante a expansão de volume, e, a integral só pode ser avaliada se a pressão for conhecida como função do volume.

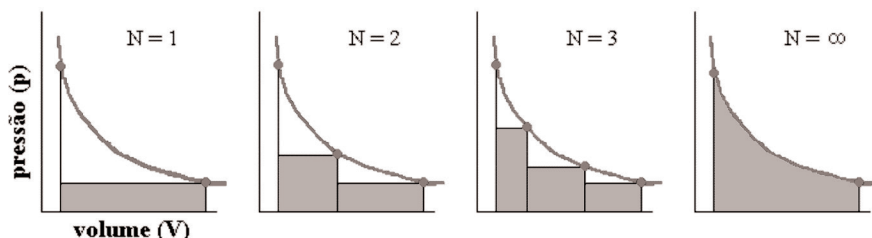


Figura 4 – Trabalho realizado em várias etapas relacionando a pressão e o volume

Na representação gráfica, ou seja, no digrama ($P \times V$), podemos interpretar como se comporta a área sobre a curva entre os limites V_1 e V_2 . Por conseguinte, se a substância se expandir, é tão somente que V_1 maior que V_2 , o trabalho que, geometricamente, é a área sob a curva, será positivo. De maneira análoga e inversa, ocorre a compressão, ou seja, quando V_2 é maior que V_1 , que, nesse caso, convencionamos como negativo. Observe que, entendendo a relação sistema e vizinhança, dizemos que, quando o sistema “provoca” a expansão, ele realizou trabalho positivo e, quando ocorre o contrário, isto é, negativo, indica que a vizinhança é que realizou trabalho sobre o sistema, tendo, portanto, uma compressão.

Se a pressão se mantiver constante enquanto o volume variar, o trabalho realizado será:

$$w = p(v_2 - v_1)$$

Exemplo 1: Um gás ideal é mantido em bom contato térmico com um corpo à temperatura constante e sofre uma expansão isotérmica, na qual seu volume varia de V_1 para V_2 . Calcule o trabalho realizado.

Temos

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dV$$

mas para o gás perfeito:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

como

$$w = nRTv \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

numa expansão, $V_2 > V_1$, e w é positivo.

Para T constante,

$$p_1 p_1 = p_2 p_2, \text{ ou } \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

e o trabalho isotérmico também pode ser expresso como

$$w = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Convém observar que, no diagrama ($p \times v$), um estado inicial 1 (caracterizado por uma pressão p_1 e um volume V_1) e um estado final 2 (caracterizado por p_2 e V_2) são representados pelos dois pontos 1 e 2. Existem várias maneiras pelas quais o sistema pode passar do estado 1 para o 2. Por exemplo, a pressão pode ser mantida constante de 1 a 3 (processo isobárico) e, em seguida, o volume mantido constante de 3 para 2 (processo isovolumétrico). Neste caso, o trabalho realizado é igual à área sob a reta $1 \rightarrow 3$. Outra possibilidade é seguir o caminho $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$, caso em que o trabalho é a área sob a reta $4 \rightarrow 2$. A linha ziguezague e a curva contínua de 1 para 2 representam outras possibilidades, e, em cada uma delas, o trabalho é diferente. Vê-se, então, que o trabalho depende da trajetória, de tal maneira que ele em si não é propriedade intrínseca do sistema, portanto, não é função de estado (retornaremos a este assunto mais à frente).

2.2. Calor durante uma variação de volume

Como pode ficar entendido, calor é a energia transferida para o sistema, ou do sistema, em virtude de uma diferença de temperatura, e entre o sistema e o meio. Nesse sentido, podemos convencionar que é positivo quando o calor entra no sistema, e negativo quando sai dele. A realização de trabalho e a transferência de calor são modos de transferência de energia, isto é, modos pelos quais a energia do sistema pode ser aumentada ou diminuída.



Figura 5 – Gás confinado num recipiente cilíndrico

Como é mostrado na Figura 5, temos um gás confinado num recipiente cilíndrico de paredes adiabáticas. Se, no fundo do cilindro, fornecermos energia na forma de calor, o gás confinado irá se expandir, de tal maneira que moverá de forma ascendente o pistão, e, portanto, o sistema realizou trabalho,

agora com outro volume, ou seja, de um estado inicial para um estado final. O mesmo caso ocorreria se fizéssemos vácuo na parte superior do cilindro e se colocássemos a mesma quantidade de energia, mantendo-a constante. Agora, se fizermos um pequeno orifício na parte superior do cilindro, o gás rapidamente se expandiria para o mesmo nível (limite superior do cilindro), de maneira incontrolável. Neste caso, diríamos que o sistema realizou trabalho, mas de maneira distinta da primeira, pois nesta não houve troca de calor, o que caracteriza um processo adiabático.

a) Energia interna e a 1ª lei da termodinâmica

A transferência de calor e a realização de trabalho são dois métodos de fornecimento ou de retirada de energia de um sistema. Uma vez terminada a transferência de energia, diz-se que houve mudança na *energia interna* do sistema.

Podemos quantificar as afirmações acima sobre transferência de calor e trabalho realizado em sistemas térmicos combinando-os em uma expressão, a primeira lei da termodinâmica. Ela nos diz que a energia interna do sistema (por exemplo, um gás ideal) é relacionada ao trabalho realizado sobre o ambiente e ao calor transferido ao sistema.

Suponha que um sistema evolua de um estado 1 para 2 ao longo de uma trajetória definida, e o calor absorvido Q e o trabalho W sejam medidos. Exprimindo Q e W em unidades mecânicas, ou em unidades térmicas, pode-se, então, calcular a diferença $Q - W$. Ao longo de vários estudos, os termodinâmicos perceberam que essa diferença entre calor e trabalho apontava informações intrínsecas ao sistema, ou seja, ela descrevia a energia interna do sistema, e que, por conseguinte, é função de estado, o que denota que independe da trajetória para os estados 1 e 2.

Temos, portanto, a seguinte equação:

$$U_2 - U_1 = Q_{2 \rightarrow 1} - W_{2 \rightarrow 1},$$

onde $W_{2 \rightarrow 1}$ é o trabalho realizado pelo gás sobre o ambiente ao irmos do estado **1** para o estado **2**, e $Q_{2 \rightarrow 1}$ é o fluxo de calor para o sistema neste processo.

Note que:

- Se o gás realizar trabalho sobre o ambiente, ele perde energia. Isto faz sentido, já que a energia necessária para realizar o trabalho sobre o ambiente se origina do próprio gás.
- Se adicionarmos uma quantidade Q de calor ao gás, sua energia interna aumenta deste mesmo valor.

A primeira lei da termodinâmica pode ser escrita numa forma diferencial (para transformações infinitesimais):

$$dU = dQ - dW$$

A energia interna de um gás é uma função somente de sua temperatura. A temperatura, e, portanto, a energia interna de um gás em expansão livre, não muda. Existem duas maneiras de se entender isso. Uma, de acordo com a equação dos gases perfeitos e outra, numa forma intuitiva. Na primeira maneira, observamos que, se um gás expande sem que trabalho seja realizado sobre ele, sua pressão decresce. A pressão decrescente, multiplicada pelo volume crescente, resulta em um produto (proporcional à temperatura), que é constante.

Na segunda maneira, observamos que, movendo as paredes do recipiente que contém o gás, não possui efeito sobre as velocidades individuais sobre as moléculas do gás. Elas terão que viajar mais longe na média antes de bater em outra parede (de modo que a pressão diminui), mas, se você adicionar as energias cinéticas individuais de todas as moléculas do gás, você deveria obter o mesmo número inicial. Como nenhuma energia é transferida para o gás numa expansão livre, a temperatura permanece constante.

Em automóveis com motor à explosão, o sistema termodinâmico troca calor e trabalho com a vizinhança e o gás (no caso, o ar) contido na câmara de explosão. Durante o funcionamento do motor, o gás se expande, e, ao ser comprimido, a pressão, o volume e a temperatura variam. As transformações termodinâmicas de um gás são importantes exemplos de aplicação da primeira lei da termodinâmica.



Faça o seguinte experimento: encha de ar uma seringa e tampe-a. Comprima o ar. Sentiu a seringa quente? Isto ocorre porque a compressão fez o *calor* fluir do sistema para a sua mão. Mantenha o ar comprimido e espere que a seringa esfrie. Agora solte o êmbolo. Notou que a seringa ficou mais fria? Na expansão, o gás perde *calor* para a vizinhança.

b) Processos termodinâmicos

Processos reversíveis

Se um sistema experimenta um processo espontâneo que o leva de um estado de equilíbrio a outro, os estados intermediários não são estados de equilíbrio. Contudo, se o processo é efetuado lentamente, desenvolvendo-se em pequenas etapas, a cada nova perturbação, o sistema não se afasta apre-

ciavelmente do estado de equilíbrio e tem tempo de atingir um novo estado de equilíbrio antes de outra perturbação.

Então, em qualquer instante dado, o estado do sistema está próximo de um estado de equilíbrio. Um processo efetuado muito lentamente e em etapas infinitesimais é chamado quase-estático e pode ser considerado como uma sucessão de estados de equilíbrio. Se, além de ser quase-estático, o processo puder ser invertido por variações infinitesimais em qualquer propriedade do sistema, esse processo também é reversível. Em outras palavras, o processo é reversível se puder ser invertido, com o sistema passando pelos mesmos estados (de equilíbrio) intermediários, na ordem inversa.

A importância dos processos reversíveis reside nos seguintes fatos. O trabalho de um gás sobre a sua vizinhança numa expansão adiabática é máximo quando o processo é reversível. E, inversamente, o trabalho da vizinhança sobre o sistema numa compressão adiabática é mínimo quando o processo é reversível.

Para discutir um exemplo de processo reversível, consideremos um gás confinado a um cilindro por um pistão móvel sem atrito. O cilindro e o pistão isolam termicamente o gás da sua vizinhança.

O gás é comprimido quase estaticamente colocando-se grãos de areia sobre o pistão, um a um e lentamente. O processo é reversível porque pode ser invertido retirando-se os grãos de areia, um a um, lentamente e na ordem inversa de sua colocação.

Caso exista atrito entre o cilindro e o pistão, este só pode ser colocado em movimento por certo número mínimo de grãos de areia. Assim, o processo de compressão não pode ser quase estático nem reversível. Se o pistão já estiver em movimento lento, comprime o gás com a colocação lenta de grãos de areia. Esse movimento só pode ser invertido com a retirada de certo número mínimo de grãos de areia. Assim, o processo pode ser quase estático, mas não pode ser reversível.

O processo de transferência de energia na forma de calor de um corpo, a uma dada temperatura, para outro, à temperatura menor, é irreversível porque ocorre espontaneamente em um único sentido.

Também é irreversível qualquer processo que converta energia mecânica em energia interna. Por exemplo, quando dois objetos em contato são movidos um em relação ao outro, o atrito faz com que a energia mecânica se transforme em energia interna (a temperatura dos corpos se eleva). O processo inverso, isto é, a transformação do excesso de energia interna em energia mecânica, não pode ser realizado porque a vizinhança não volta ao seu estado original.

Como qualquer estado de equilíbrio termodinâmico de um fluido homogêneo, por exemplo, fica definido por duas variáveis, podemos representá-lo por um ponto no plano ($P \times V$). Uma transformação reversível pode ser representada por uma curva nesse plano, já que, então, o sistema passa por uma sucessão de estados de equilíbrio.

Processo adiabático

Um processo em que não há troca de energia na forma de calor entre o sistema e a vizinhança é chamado processo adiabático. Se o sistema se expande adiabaticamente, realiza trabalho à custa de sua energia interna, e a temperatura diminui. Se o sistema é comprimido adiabaticamente, o trabalho realizado pelo agente externo aumenta a energia interna e, com isso, aumenta a temperatura do sistema. Para um processo isotérmico de um gás ideal, vale a Lei de Boyle-Mariotte:

$$PV = \text{constante}$$

Para um processo adiabático reversível, vale a Lei de Poisson:

$$PV^\gamma = \text{constante},$$

onde $\gamma = C_p / C_v$. Aqui, C_p e C_v representam as capacidades térmicas molares à pressão constante e a volume constante, respectivamente. Por outro lado, usando a equação de estado dos gases ideais e a Lei de Poisson, temos, também, que, para um processo adiabático reversível:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{constante}$$

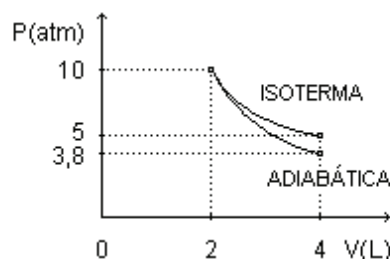
Exemplo: Certo gás ideal se encontra a 10 atm num volume de 2 litros. Calcule a nova pressão do gás, se ele se expande isotermicamente até um volume de 4 litros.

Da expressão $PV = \text{constante}$ vem:

$$P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 10 \text{ atm} (2\text{L}) / 4\text{L} = 5 \text{ atm}$$

Calcule a nova pressão do gás, se ele se expande adiabática e reversivelmente até o volume de 4 litros. Considere $\gamma = 1,4$ para este gás. De $PV^\gamma = \text{constante}$, vem:

$$P_2 = P_1 (V_1 / V_2)^\gamma = 10 \text{ atm} (2\text{L} / 4\text{L})^{1,4} = 3,8 \text{ atm}$$



No plano P-V, a adiabática cai mais rapidamente que a isoterma porque o expoente γ é sempre maior do que um.

Processo isométrico (Isovolumétrico ou Isocórico)

Se uma substância sofre um processo em que o volume se mantém inalterado ($\Delta V = 0$), o processo é chamado isométrico. O aumento de pressão e temperatura, produzidos por transferência de calor para uma substância contida num recipiente fechado, é um exemplo de processo isotérmico.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q$$

Processo Isotérmico

Um processo isotérmico é um processo realizado à temperatura constante. Para que a temperatura de um sistema permaneça constante, as variações dos outros parâmetros devem ser efetuadas vagarosamente e deve haver transferência de calor. Em geral, nenhuma das quantidades, Q , W , ou $U_2 - U_1$, é nula. Existem duas substâncias ideais para as quais a energia interna só depende da temperatura: são os gases perfeitos e os cristais paramagnéticos ideais. Esta relação não vale para outros sistemas, apenas para o mencionado.

Processo isobárico

Um processo que se realiza à pressão constante. Quando a água entra na caldeira de uma máquina a vapor, seu aquecimento até o ponto de ebulição, sua vaporização e o superaquecimento do vapor são processos isobáricos.

$$W = p(v_2 - v_1)$$

Processo de estrangulamento

O estrangulamento é um processo em que um fluido, originalmente sob pressão constante elevada, atravessa uma parede porosa ou uma abertura estreita e passa para uma região de pressão constante baixa, sem que haja transmissão de calor.

Como o processo é adiabático, $q=0$ e, da 1ª Lei:

$$U_2 - U_1 = 0 - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

$$U_2 + p_2 v_2 = U_1 + p_1 v_1$$

A este resultado chamamos de entalpia, designada por H . Como função de estado, sob o seu conceito, a entalpia é expressa por:

$$H = U + PV$$

Exercícios Resolvidos



1. Descreva uma **expansão isobárica**, indicando não apenas que grandezas permanecem constantes, mas também como se deve proceder para realizar a transformação, dizendo o que deve ser feito com o gás e qual (ou quais) característica(s) é (são) alterada(s) em consequência dos procedimentos adotados.

Resposta: Coloca-se o gás em um cilindro provido de um êmbolo que pode deslizar livremente. Se o êmbolo fica estável, isso significa que a pressão do gás é igual à pressão externa feita sobre ele (isto é, pressão atmosférica somada com a pressão feita pelo peso do êmbolo). Aquecendo-se lentamente o gás, observa-se que ele expande também lentamente. Ao atingir uma temperatura final mais alta, o gás ocupa um volume maior do que o volume inicial, porém, como o êmbolo ficou estável nessa nova posição, conclui-se que a pressão interna, feita pelo gás, igualou-se à pressão externa, feita pela atmosfera e pelo peso do êmbolo. Como o êmbolo é o mesmo e a pressão atmosférica não se alterou, conclui-se que a pressão final do gás é igual à sua pressão inicial. Resumindo, numa expansão isobárica, o gás é colocado em um cilindro dotado de um êmbolo que pode mover-se livremente. Aquecendo-se o gás lentamente, o seu volume aumenta sem que haja aumento em sua pressão.

2. Explique a **expansão isobárica** em função dos termos da 1ª lei da termodinâmica.

Resposta: $\Delta U = Q + W$

Se fornecermos uma certa quantidade de calor, Q , a um gás, essa energia pode ser usada de duas maneiras: ela pode ser usada no aumento da energia interna do gás, isto é, no aumento da agitação de suas moléculas e, conseqüentemente, no aumento de sua temperatura, e pode ser usada na realização de trabalho de expansão do gás. Em outras palavras, do calor fornecido a um gás, apenas a parte de energia que não for utilizada para realizar o trabalho de expansão será transformada em energia interna do gás.

3. Descreva uma **transformação isovolumétrica**, indicando não apenas que grandezas permanecem constantes, mas também como se deve proceder para realizar a transformação, dizendo o que deve ser feito com o gás e qual (ou quais) característica(s) é (são) alterada(s) em consequência dos procedimentos adotados.

Resposta: Um gás é colocado em um recipiente fechado, de volume fixo. Aquecendo-se o gás, nota-se que a sua pressão aumenta na mesma pro-

porção em que aumenta a sua temperatura absoluta, isto é, a sua temperatura medida na escala Kelvin.

4. Explique a **transformação isovolumétrica** em função dos termos da 1ª lei da termodinâmica.

Resposta: Como não há variação do volume do gás, o trabalho realizado por ele vale zero. Assim, conclui-se que todo o calor fornecido, Q , é utilizado para aumentar a energia interna do gás, já que nada foi gasto na realização de trabalho.

5. Descreva uma **expansão adiabática**, indicando não apenas sua principal característica, mas também como se deve proceder para realizar a transformação, dizendo o que deve ser feito com o gás e qual (ou quais) característica(s) é (são) alterada(s) em consequência dos procedimentos adotados.

Resposta: Transformação adiabática é aquela em que não há troca de calor entre o gás e o meio externo. Isso pode ser obtido de duas maneiras:

- a) Coloca-se o gás em um recipiente cujas paredes e o êmbolo sejam feitos de um material considerado bom isolante térmico (essas paredes recebem o nome de paredes adiabáticas). Em seguida, puxa-se o êmbolo, provocando a expansão do gás. Não há transferência de calor do ambiente para o gás (nem do gás para o ambiente), por causa do isolamento térmico. Observa-se que ocorre uma diminuição da temperatura do gás devido a esse processo.
- b) Coloca-se o gás em um recipiente provido de um êmbolo. Em seguida, puxa-se o êmbolo bruscamente, provocando a expansão rápida do gás. Como a expansão é rápida, não há tempo de haver transferência de calor do ambiente para o gás. Observa-se, então, uma diminuição da temperatura do gás.

6. Explique a **expansão adiabática** em função dos termos da 1ª lei da termodinâmica.

Resposta: Como em uma expansão adiabática não há troca de calor entre o gás e o ambiente externo, e como o gás precisa de energia para realizar o trabalho de expansão, essa expansão é feita à custa da própria energia interna do gás, ou seja, parte da energia interna do gás é utilizada na realização do trabalho de expansão, já que não houve fornecimento de calor. Note que a variação da energia interna do gás diminui de um valor igual ao do trabalho realizado $\Delta U = -W$. Como a energia interna está relacionada com a agitação das moléculas do gás, uma diminuição da energia interna implica numa diminuição da agitação de suas moléculas, que, por sua vez, implica na diminuição da temperatura do gás

7. Descreva uma **expansão isotérmica**, indicando não apenas que grandezas permanecem constantes, mas também como se deve proceder

para realizar a transformação, dizendo o que deve ser feito com o gás e qual (ou quais) característica(s) é (são) alterada(s) em consequência dos procedimentos adotados.

Resposta: Coloca-se o gás dentro de um recipiente provido de um êmbolo. Puxa-se lentamente o êmbolo de forma que o gás mantenha-se em equilíbrio térmico com o ambiente enquanto aumenta de volume. Supondo que a temperatura do ambiente não se modificará durante o processo, então a temperatura do gás também permanecerá constante durante a sua expansão.

8. Explique a **expansão isotérmica** em função dos termos da 1ª lei da termodinâmica.

Resposta: Como não há mudança na temperatura do gás, e como a temperatura dele está relacionada com a agitação de suas moléculas, conclui-se que não há variação da energia interna do gás, isto é, $\Delta U = 0$. Logo, $W = Q$, isto é, todo calor absorvido pelo gás é utilizado para realizar trabalho.

9. Como se pode falar de calor, se o gás não foi aquecido?

Resposta: Se relemos a explicação das transformações isobárica e adiabática, talvez possamos ter uma ideia do que significa dizer que $W = Q$. Na expansão isobárica, notamos que o gás precisa receber calor para expandir. Na expansão adiabática, notamos que, quando a expansão é muito rápida, não há transferência de calor para o gás, logo, o gás usa sua própria energia interna para realizar a expansão. Como na expansão isotérmica o processo é bem lento, qualquer pequena diminuição da temperatura do gás devido à sua expansão seria compensada por uma fácil absorção de calor do ambiente que, tendo permanecido na mesma temperatura, estaria mais quente do que o gás que sofreu uma diminuição da temperatura por causa de sua expansão.

Atividades de avaliação



1. 2 kg de gás são comprimidos em um conjunto cilindro-pistão que reduz o volume de $2,0 \text{ m}^3$ para $1,2 \text{ m}^3$, em um processo no qual a pressão externa permanece constante e igual a 120 kPa. A partir de outras considerações, a variação de energia interna no processo decresceu de 8 kJ. Determine a transferência de energia na forma de calor entre o sistema (gás) e o meio ambiente, indicando seu sentido.
2. Um sistema termodinâmico evolui em um ciclo composto por 3 processos, para os quais $Q_1 = +10 \text{ kJ}$, $Q_2 = +30 \text{ kJ}$ e $Q_3 = -5 \text{ kJ}$. Para o primeiro processo, $\Delta U_1 = +20 \text{ kJ}$, e para o terceiro processo, $\Delta U_3 = -20 \text{ kJ}$. Quanto vale o trabalho para o segundo processo e qual o trabalho líquido do ciclo?

3. Considere uma xícara com café quente, a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, colocada em cima de uma mesa em um local onde o ambiente está a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após algum tempo, notamos que a temperatura baixou para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Qual o calor trocado até este momento? Após mais algum tempo, a temperatura do café baixou para os $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, entrando em equilíbrio térmico com o meio ambiente. Nesta condição final, qual o calor total trocado, isto é, desde o instante inicial até o instante final?
4. A primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como $\Delta U = q - w$ ou $\Delta U = q + w$, onde q é o calor que um sistema recebe, w é o trabalho que ele realiza ou que é realizado sobre ele, e ΔU é a variação da sua energia interna. Para cada uma das formas da primeira lei, escreva a expressão a ser utilizada no cálculo do trabalho mecânico e explique os significados dos sinais positivo e negativo atribuídos ao calor e ao trabalho.
5. Um sistema termodinâmico é levado do estado inicial A a outro B e depois trazido de volta a A através do estado C, como ilustra o caminho A-B-C-A, na Figura 7, representada a seguir.

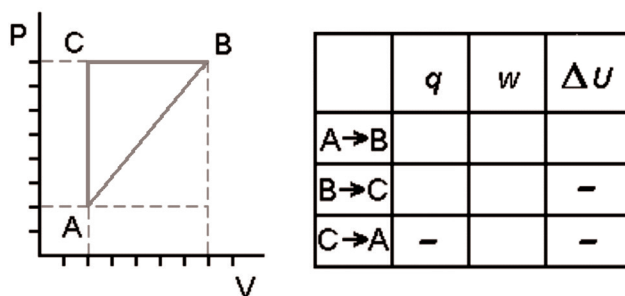


Figura 7. – Diagrama $P \times V$ com uma seqüência de transformações entre os estados A, B e C.

Complete a tabela atribuindo os valores + ou - às grandezas termodinâmicas associadas a cada processo. Especifique a convenção de sinais adotada.

6. Um certo gás, inicialmente à pressão P_i e ocupando o volume V_i , tem sua pressão aumentada para P_f e passa a ocupar um volume V_f maior do que o inicial. Essa transformação ocorre em duas etapas, sendo a primeira isobárica, e a segunda, isocórica.
 - a) Represente qualitativamente o processo em um diagrama $P \times V$. Para que este processo se realize com a pressão aumentando à medida que o volume aumenta, é preciso que o gás absorva certa quantidade de calor q .
 - b) Expresse q em termos de V_i , V_f , P_i , P_f e da diferença de energia interna entre os estados i e f, U_{if} . Suponha agora que o gás é levado de volta para o estado inicial em duas etapas, sendo a primeira isobárica, e a segunda, isocórica.

- c) Represente qualitativamente o mesmo processo no diagrama $P \times V$ do item (a).
- d) Qual é o trabalho realizado pelo gás no ciclo completo?
- e) Com base no sinal do calor absorvido pelo sistema no ciclo completo, diga se o ciclo é endotérmico ou exotérmico.
7. Um gás absorve 300 cal de calor ao se expandir, à pressão constante igual a 2 atm, de 10 para 20 L. Qual a variação da energia interna do gás?
8. Vaporizando, à pressão atmosférica, 1,00 g de água, inicialmente a 100 °C, e cujo volume é 1,00 cm³, obtém-se 1671 cm³ de vapor. Calcule q , w e U do processo, sabendo que o calor de vaporização da água é 539 cal.g⁻¹.
9. Um gás se expande contra uma pressão variável dada por $P = 10/V$, em que V é o volume do gás em litros em cada estágio da expansão e é dada em atm. Ao expandir-se de 10 para 100 L, o gás sofre uma variação de energia interna de $U = 100$ cal. Quanto calor é absorvido pelo gás durante o processo?
10. Três moles de um gás ideal a 1 atm de pressão e 20 °C são aquecidos à pressão constante até que a temperatura final seja 80 °C. Para este gás, entretanto, em vez do valor constante de C_V dos gases ideais, empregue a expressão $C_V = 7,50 + 3,2 \times 10^{-3} T$ cal.mol⁻¹.K⁻¹ e calcule w , ΔU , ΔH e q para o processo.
11. Uma amostra contendo 7,24 g de etano ocupa 4,65 L na temperatura de 294 K. Com base nesses dados,
- a) calcule o trabalho realizado pelo sistema, quando o gás se expande isotermicamente contra uma pressão externa constante de 0,50 atm até que seu volume torne-se 6,87 L;
- b) calcule o trabalho realizado se a mesma expansão ocorrer reversivelmente. Comente a diferença entre este resultado e o obtido no item anterior. (Dica: Consulte uma tabela periódica para obter a massa molar do etano).
12. Calcule o trabalho realizado pela seguinte reação química:
- $$\text{Zn}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_{2(g)}$$
- quando 1 mol do gás hidrogênio é coletado a 273 K e 1,0 atm. (Despreze as variações de volume das espécies que estejam no estado gasoso).
13. Calcule o valor de ΔU e ΔH para o aquecimento de 55,40 g de massa do Xe (gás) de 300 K para 400 K. Assuma o comportamento do gás ideal, bem como considere que as capacidades térmicas a volume-constante e pressão-constante são independentes da temperatura. Considere: $C_V = C_V/n = 3/2 R$ e $C_P = C_P/n = C_V + R$, onde C_V e C_P referem-se às capacidades térmicas molares e $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Dica: Consulte uma tabela periódica para obter a massa molar do Xe).

14. Demonstre que, para um gás ideal, num processo de expansão isotérmica, a variação de sua entalpia é nula ($\Delta H = 0$).
15. Um mol de um gás ideal é submetido ao seguinte ciclo:
- O gás é comprimido isotérmica e reversivelmente, à temperatura T_1 , passando do volume inicial V_1 ao final $V_2 = V_1/2$.
 - Em seguida, é posto em contato térmico com um reservatório à temperatura T_3 , com o volume mantido constante, até atingir o equilíbrio térmico.
 - Finalmente, uma expansão adiabática e reversível leva o gás de volta para seu estado inicial definido por $T = T_1$ e $V = V_1$.
- a) Esboce o ciclo no plano PV. A ideia aqui é usar argumentos termodinâmicos para esboçar (não realize qualquer cálculo ainda).
- b) Calcule a temperatura T_3 em termos de T_1 e $\gamma = C_p/C_v$.
16. Considere-se um profissional do ensino de Físico-Química. Assim, na sala de aula, um estudante faz a seguinte afirmação errônea: " $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$; uma vez que o processo em uma bomba calorimétrica ocorre a volume constante, $\Delta V = 0$, assim, $\Delta H = \Delta U$ ". Explique por que este argumento é incorreto.
17. Um gás ideal é comprimido isotermicamente por uma força de 85 newtons, agitando por 0,24 metros. Calcule os valores de U e q .
18. Calcule a energia interna de 2 mols de gás argônio (supondo comportamento ideal) a 298 K. Sugira dois modos de aumentar em 10 J sua energia interna.
19. Um gás ideal é comprimido isotermicamente de 2 atm e 2 L para 4 atm e 1 L. Calcule os valores de ΔU e ΔH se o processo for realizado (a) reversivelmente e (b) irreversivelmente.
20. Calcule o valor de ΔH quando a temperatura de 1 mol de um gás monoatômico aumenta de 25 °C para 300 °C.
21. Um mol de um gás ideal sofre uma expansão isotérmica a 300 K de 1 atm até uma pressão final enquanto realiza trabalho de expansão de 2 J. Calcule a pressão final do gás, se a pressão externa for de 0,20 atm.
22. Uma peça de 6,22 kg de cobre metálico é aquecida de 20,5 °C a 324,3 °C. Dado que a capacidade calorífica do Cu é 0,385 J g⁻¹ °C⁻¹, calcule o calor absorvido pelo metal.
23. São gastos 330 J para elevar a temperatura de 24,6 g de benzeno de 21 °C para 28,7 °C, à pressão constante. Qual é a capacidade calorífica molar do benzeno à pressão constante.
24. A capacidade calorífica molar à pressão constante do nitrogênio é dada pela expressão: $C_{p,m} = (27 + 5,90 \times 10^{-3}T - 0,34 \times 10^{-6}T^2)$ J K⁻¹ 25 °C mol⁻¹. Calcule o valor de ΔH para o aquecimento de 1 mol de nitrogênio a 125 °C.

4

Capítulo

Termoquímica

Objetivos

- Aplicar a primeira lei da termodinâmica para o estudo das trocas de calor nas reações químicas;
- Estimar o calor absorvido ou desprendido por um sistema sofrendo reação química na condição de pressão constante;
- Conceituar reações químicas conforme a variação de energia envolvida no processo.

Introdução

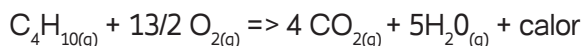
A energia liberada nas reações químicas está presente em várias atividades da nossa vida diária. Por exemplo, no calor liberado na queima do gás butano que cozinha os nossos alimentos, no calor liberado na combustão do álcool ou da gasolina que movimenta nossos veículos e nas reações químicas dos alimentos no nosso organismo, por meio das quais obtemos a energia necessária para a manutenção da vida.

A maioria das reações químicas ocorre produzindo variações de energia, que, frequentemente, manifestam-se na forma de variações de calor. A termoquímica ocupa-se do estudo quantitativo das variações térmicas que acompanham as reações químicas. Essas reações são de dois tipos:

Reações exotérmicas: as que liberam calor para o meio ambiente.

Exemplos

Combustão (queima) do gás butano, C_4H_{10}



Combustão do etanol, C_2H_6O :

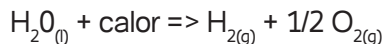


Na equação química, o calor é representado junto aos produtos para significar que foi produzido, isto é, liberado para o ambiente durante a reação.

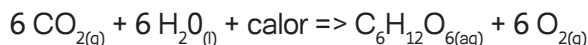
Reações endotérmicas: as que, para ocorrerem, retiram calor do meio ambiente.

Exemplos

Decomposição da água em seus elementos:



Fotossíntese:



Na equação química, a energia absorvida é representada junto aos reagentes, significando que foi fornecida pelo ambiente a esses reagentes.

1. Medida do calor de reação

O calor liberado ou absorvido por um sistema que sofre uma reação química é determinado em aparelhos chamados calorímetros. Esses aparelhos variam em detalhes e são adaptados para cada tipo de reação de que se quer medir o calor. Basicamente, no entanto, um calorímetro é constituído de um recipiente com paredes adiabáticas, contendo uma massa conhecida de parede água, em que se introduz um sistema em reação. O recipiente é provido de um agitador e de um termômetro que mede a variação de temperatura ocorrida durante a reação.

A determinação do calor liberado ou absorvido numa reação química é efetuada através da expressão:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t,$$

onde:

- **Q** é a quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação. Esta grandeza pode ser expressa em calorias (cal) ou em Joules (J). O Sistema Internacional de Medidas (SI) recomenda a utilização do Joule, no entanto, a caloria ainda é muito utilizada. Uma caloria (1 cal) é a quantidade de calor necessária para fazer com que 1,0 g de água tenha sua temperatura aumentada de 1,0 °C. Cada caloria corresponde a 4,18 J;
- **m** é a massa, em gramas, de água presente no calorímetro;
- **c** é o calor específico do líquido presente no calorímetro. Para a água, seu valor é 1 cal/g . °C;
- **Δt** é a variação de temperatura sofrida pela massa de água devido à ocorrência da reação. É medida em graus Celsius.

A rigor, deve-se considerar a capacidade térmica do calorímetro, que inclui, além da capacidade térmica da água, as capacidades térmicas dos materiais presentes no calorímetro (agitador, câmara de reação, fios, termômetro etc.)

O calor de reação pode ser medido a volume constante, num calorímetro hermeticamente fechado, ou à pressão constante, num calorímetro aberto. Experimentalmente, verifica-se que existe uma pequena diferença entre esses dois tipos de medidas calorimétricas. Essa diferença existe porque, quando uma reação ocorre à pressão constante, pode haver variação

de volume e, portanto, envolvimento de energia na expansão ou contração do sistema.

A variação de energia determinada a volume constante é chamada de **variação de energia interna**, representada por E ; e a variação de energia determinada à pressão constante é chamada de **variação de entalpia**, representada por H .

Como a maioria das reações químicas é realizada em recipientes abertos, à pressão atmosférica local, estudaremos mais detalhadamente a variação de entalpia das reações.

2. Entalpia e variação de entalpia

O calor, como sabemos, é uma forma de energia e, segundo a Lei da Conservação da Energia, ela não pode ser criada nem destruída, pode apenas ser transformada de uma forma para outra. Em vista disso, somos levados a concluir que a energia:

- liberada por uma reação química, não foi criada, ela já existia antes, armazenada nos reagentes, sob uma outra forma;
- absorvida por uma reação química, não se perdeu, ela permanece no sistema, armazenada nos produtos, sob uma outra forma.

Cada substância, portanto, armazena certo conteúdo de calor, que será alterado quando a substância sofrer uma transformação. A liberação de calor pela reação exotérmica significa que o conteúdo total de calor dos produtos é menor que o dos reagentes. Inversamente, a absorção de calor por uma reação endotérmica significa que o conteúdo total de calor armazenado nos produtos é maior que o dos reagentes.

À energia armazenada nas substâncias (reagentes ou produtos), dá-se o nome de **conteúdo de calor** ou **entalpia**, que é usualmente representada pela letra **H**.

Numa reação, a diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes corresponde à variação de entalpia, ΔH .

$$\Delta H = H_p - H_r$$

onde:

H_p = entalpia dos produtos;

H_r = entalpia dos reagentes.

Numa reação exotérmica,

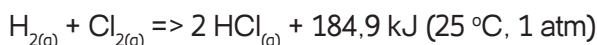
temos que $H_p < H_r$ e, portanto, $\Delta H < 0$ (negativo).

Numa reação endotérmica, temos que $H_p > H_r$ e, portanto, $\Delta H > 0$ (positivo).

3. Equações termoquímicas e gráficos de entalpia

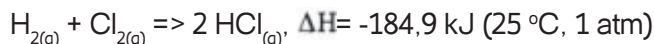
As reações, como sabemos, são representadas através de equações químicas. No caso da representação de uma reação que ocorre com variação de calor, é importante representar, além da quantidade de calor envolvida, as condições experimentais em que a determinação dessa quantidade de calor foi efetuada. Isso porque o valor do calor de reação é afetado por fatores, como a temperatura e a pressão em que se processa a reação, o estado físico e as variedades alotrópicas das substâncias participantes dessa reação. A equação que traz todas essas informações chama-se **equação termoquímica**.

Exemplos de equações termoquímicas:



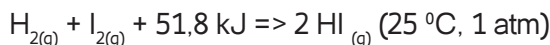
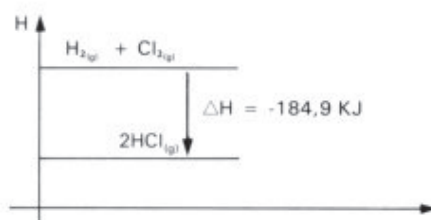
Segundo a equação, 1 mol de hidrogênio gasoso reage com 1 mol de cloro gasoso formando 2 mols de cloreto de hidrogênio gasoso, liberando 184,9 kJ de calor. Tal reação foi realizada à temperatura de 25 °C e à pressão de 1 atm.

Podemos também escrever essa equação termoquímica utilizando a notação ΔH . Neste caso, temos:



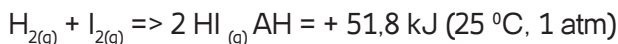
O valor numérico de ΔH é precedido do sinal negativo, pois a reação é exotérmica.

Graficamente, a variação de entalpia que acompanha a reação é representada por:



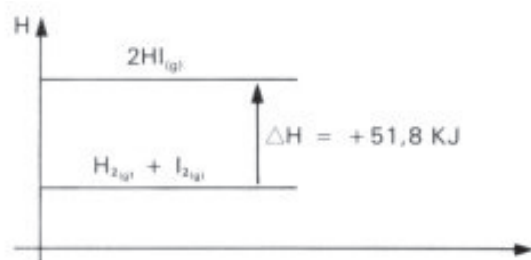
Segundo a equação, quando, a 25 °C e 1 atm, 1 mol de hidrogênio gasoso reage com 1 mol de iodo gasoso, formando 2 mols de iodeto de hidrogênio gasoso, são absorvidos 51,8 kJ de calor.

A equação também pode ser escrita utilizando a notação ΔH :



O valor numérico de ΔH é positivo, pois a reação é endotérmica.

Graficamente, a variação de entalpia dessa reação pode ser representada por:



4. Determinação indireta do calor de reação

Vimos anteriormente que a variação de entalpia de uma reação é determinada experimentalmente no calorímetro. Existem, no entanto, maneiras indiretas de determinação da variação de entalpia de uma reação. A seguir, discutiremos as mais importantes.

4.1. Determinação através da definição de ΔH

Já vimos que a variação de entalpia ΔH de uma reação é a diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes de uma reação.

$$\Delta H = H_p - H_r$$

Portanto, se conhecêssemos as entalpias absolutas das substâncias, poderíamos calcular, facilmente, a variação de entalpia associada à qualquer reação. Como isto é impossível, pois apenas a diferença das entalpias dos produtos e reagentes pode ser medida, os químicos resolveram atribuir, arbitrariamente, a um grupo de substâncias, um determinado valor de entalpia e, a partir disso, construir uma escala relativa de entalpias das demais substâncias.

Assim, atribuiu-se às variedades alotrópicas mais estáveis das substâncias simples, a 25 °C e 1 atm, entalpias iguais a zero. Essas condições experimentais são chamadas de **condições padrão** ou **estado padrão**, e a entalpia, determinada nessas condições, é a **entalpia padrão**. A entalpia padrão é representada por H^0 .

Por exemplo, há entalpias padrão zero às substâncias: O_2 gasoso, H_2 gasoso, I_2 sólido, C grafite, S_8 rômico etc., e há entalpias padrão diferente de zero às substâncias: O_2 líquido, O_3 gasoso, H_2 líquido, I_2 gasoso, C diamante, S_8 monoclinico etc.

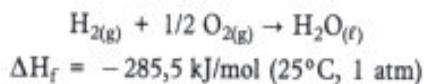
A entalpia padrão de uma substância qualquer pode ser calculada tomando-se como referência a variação de entalpia da reação de formação, também chamada de entalpia de formação dessa substância a partir de seus elementos, no estado padrão.

Calor de formação ou **entalpia de formação** é o nome dado à variação de entalpia associada à formação de um mol de uma substância a partir

de seus elementos constituintes, na forma de substâncias simples mais estáveis e no estado padrão.

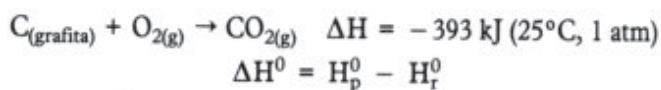
A entalpia de formação é representada por ΔH_f^0 .

Exemplo



Acompanhe, a seguir, a determinação da entalpia padrão do dióxido de carbono gasoso:

Reação de formação do $\text{CO}_{2(g)}$:



$$\text{como } \Delta H_{f,(\text{grafita})}^0 = 0$$

$$\Delta H_{f,\text{O}_{2(g)}}^0 = 0$$

temos que $\Delta H_{f,\text{CO}_{2(g)}}^0 = -393 \text{ kJ}$, ou seja, a entalpia padrão do CO_2 é -393 kJ . Observe que a entalpia padrão é igual a entalpia de formação da substância.

A tabela a seguir traz as entalpias padrão de algumas substâncias.

Entalpia padrão (ΔH^0) em	kcal/mol
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	- 68,3
$\text{HCl}_{(g)}$	- 22,0
$\text{HBr}_{(g)}$	- 8,6
$\text{HI}_{(g)}$	+ 6,2
$\text{CO}_{(g)}$	- 26,4
$\text{CO}_{2(g)}$	- 94,1
$\text{NH}_{3(g)}$	- 11,0
$\text{SO}_{2(g)}$	- 70,9
$\text{CH}_{4(g)}$	- 17,9
$\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$	+ 11,0
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	- 20,5
$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$	+ 53,5
$\text{C}_6\text{H}_{6(l)}$	+ 12,3

Conhecendo-se as entalpias padrão das substâncias, a variação de entalpia de uma reação pode ser determinada com facilidade.

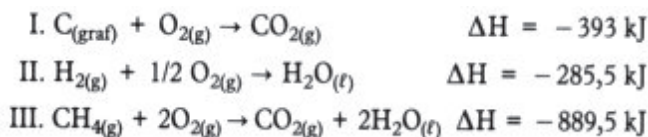
Lei de Hess

Em 1849, o químico Germain Henri Hess, efetuando inúmeras medidas dos calores de reação, verificou que:

O calor liberado ou absorvido numa reação química depende apenas dos estados intermediários pelos quais a reação passa.

Esta é a lei da atividade dos calores de reação ou Lei de Hess.

De acordo com essa lei, é possível calcular a variação de entalpia de uma reação através da soma algébrica de equações químicas que possuam conhecidos. Por exemplo, a partir das equações representadas a seguir,



é possível determinar a variação de entalpia da reação de formação do metano, CH_4 , reação essa que não permite medidas calorimétricas precisas de seu calor de reação, por ser lenta e apresentar reações secundárias.

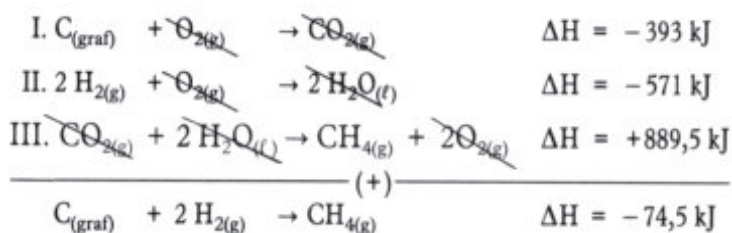
A soma algébrica das reações dadas deve, portanto, resultar na reação de formação do metano, cuja variação de entalpia queremos determinar.



No entanto, para obtermos essa equação, devemos efetuar as seguintes operações:

- multiplicar a reação II por 2, para que o número de mols de $\text{H}_{2(\text{g})}$ seja igual a 2, conseqüentemente a sua variação de entalpia também será multiplicada por 2;
- inverter a reação III, para que $\text{CH}_{4(\text{g})}$ passe para o segundo membro da equação. Em vista disso, a sua variação de entalpia também terá seu sinal invertido, isto é, se a reação é exotérmica, invertendo-se o seu sentido, passará a ser endotérmica e vice-versa;
- somar algebricamente as equações e os ΔH .

Assim temos:



4.2. Energia de ligação

É a energia fornecida para romper 1 mol de ligações entre dois átomos e um sistema gasoso, a 25°C e a 1 atm.

A energia de ligação pode ser determinada experimentalmente. Na tabela abaixo, estão relacionadas as energias de algumas ligações.

Ligação	Energia de ligação kcal/mol de ligações
H - H	104,2
Cl - Cl	57,8
H - Cl	103,0
O = O	118,3
Br - Br	46,1
H - Br	87,5
C - C	83,1
C - H	99,5
C - Cl	78,5

Observe que os valores tabelados são todos positivos, isto porque o rompimento de ligações é um processo que consome energia, ou seja, é um processo endotérmico. A formação de ligações, ao contrário, é um processo que libera energia, processo exotérmico.

Para se determinar o ΔH de uma reação a partir dos valores, devemos considerar que:

- todas as ligações dos reagentes são rompidas (determinar a quantidade de energia consumida nesse processo);
- as ligações existentes nos produtos foram todas formadas a partir de átomos isolados (determinar a quantidade de energia liberada nesse processo).

O ΔH será correspondente à soma algébrica das energias envolvidas nos dois processos, o de ruptura e o de formação de ligações. É importante salientar que este método fornece valores aproximados de ΔH . Ele é muito útil na previsão da ordem de grandeza da variação de entalpia de uma reação.

5. Tipos de calores e espontaneidade das reações

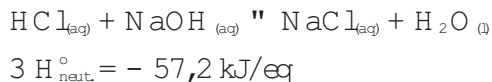
A variação da entalpia recebe uma denominação particular da natureza da reação:

Calor de combustão ou entalpia de combustão: É ΔH associado à reação de combustão, no estado padrão, de um mol de uma substância.

Calor de dissolução ou entalpia de dissolução: É o ΔH associado a 1 mol de uma substância em água suficiente para preparar uma solução diluída.



Calor de neutralização ou entalpia de neutralização: É o ΔH da reação de neutralização de 1 equivalente-grama de um ácido por 1 equivalente de uma base, ambos na forma de soluções aquosas diluídas,



5.1. Espontaneidade das reações

Muitos dos processos que ocorrem à sua volta são espontâneos, isto é, uma vez iniciados, prosseguem sem a necessidade de ajuda externa. A dissolução do sal em água e a queima de carvão são exemplos de processos espontâneos.

Os processos espontâneos são aqueles que apenas são possíveis através do fornecimento contínuo de energia do meio ambiente. O cozimento de alimentos e a obtenção de metais são exemplos de processos não espontâneos.

A constatação de que a maioria dos processos espontâneos ocorre com liberação de energia levou à de que apenas processos exotérmicos, que ocorriam com diminuição de energia do sistema, eram espontâneos. De fato, isto é verdade para muitas reações; existem, no entanto, processos espontâneos que absorvem calor. Portanto, além do fator energia, existe um outro que influencia a espontaneidade de um processo. Este fator chama-se **entropia**, que é representada pela letra **S**.

A entropia está associada à ordem ou à desordem de um sistema. Quanto mais desorganizado o sistema, maior será sua entropia. Exemplos de processos que ocorrem com aumento de entropia:

- a evaporação de um líquido: no estado gasoso, as moléculas movimentam-se com mais liberdade do que no estado líquido, estando, portanto, mais desorganizadas;
- a dissolução de qualquer substância em um líquido também produz um sistema em que a desorganização é maior.

Da mesma forma que, para a entalpia, para a determinação da entropia das substâncias, foi necessário estabelecer, arbitrariamente, a entropia de algumas substâncias e, a partir disso, construir uma escala relativa de entropias, estabeleceu-se que uma substância, na forma de um cristal perfeito, a zero Kelvin, tem entropia zero.

A tabela, a seguir, relaciona as entropias padrão (S°) de algumas substâncias.

Entropia padrão (cal/mol.K) a 25° C	
Ca _(s)	9,95
Ag _(s)	10,20
CO _(g)	9,5
Br _{2(l)}	36,4
Hg _(l)	18,17
He _(g)	30,13
N _{2(g)}	45,7
CH _{4(g)}	44,5

A espontaneidade de um processo é determinada pelos fatores entalpia e entropia. São espontâneos os processos que ocorrem com diminuição de entalpia e aumento de entropia. Não são espontâneos os processos que ocorrem com aumento de entalpia e diminuição de entropia.

Quando um processo ocorre com aumento ou diminuição simultânea de entalpia e entropia, para se prever a espontaneidade ou não da reação, é necessário lançar mão de uma grandeza que relaciona a entropia e a entalpia. Esta grandeza é a **energia livre de Gibbs (G)** e é dada pela equação:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ΔG é a variação de energia livre do sistema, dada em kcal/mol;

ΔH é a variação de entalpia, dada em kcal/mol;

T é a temperatura absoluta (K);

ΔS é a variação de entropia, dada em cal/K.mol.

A energia livre de Gibbs mede a capacidade que um sistema possui de realizar trabalho. São espontâneos os processos em que a capacidade de realizar trabalho do sistema diminui, ou seja, $\Delta G < 0$. Processos não espontâneos são aqueles em que a capacidade do sistema realizar trabalho aumenta, ou seja, $\Delta G > 0$.

A discussão mais aprofundada sobre espontaneidade e energia livre de Gibbs será feita no capítulo 6.

Síntese do Capítulo



Nesse capítulo, você aprendeu que a energia liberada das reações químicas está presente nas mais diversas atividades da vida diária. Tais reações podem ser classificadas em exotérmicas e endotérmicas e são medidas em aparelhos conhecidos como calorímetros, mas podem ser igualmente determinadas por maneiras indiretas, como, através da definição de ΔH . Você aprendeu também a diferenciar variação de energia interna de variação de entalpia e compreendeu que ambas podem ser representadas através de equações químicas ou através de gráficos.

Ao diferenciar entalpia padrão de entalpia de formação, você observou que o calor liberado ou absorvido numa reação química depende apenas dos estados intermediários pelos quais a reação passa, como afirma a Lei da atividade dos calores de reação ou Lei de Hess.

Outro aprendizado importante foi sobre energia de ligação, que é a energia fornecida para romper 1 mol de ligações entre dois átomos e um sistema gasoso a 25°C e 1 atm. Além disso, percebeu a diferença entre entalpia de combustão e entalpia de dissolução.

Muitos dos processos químicos que acontecem ao nosso redor podem se dar de maneira espontânea. Quando esses processos espontâneos absorvem calor, chamamos de entropia, que é representada pela letra S.

Atividades de avaliação



1. Ao aproximar um palito em brasa da boca de uma proveta que contém hidrogênio, ocorre explosão da mistura gasosa formada pelo hidrogênio com o oxigênio do ar. Esta é uma indicação de que a reação, ocorrida nestas condições, é:
 - a) lenta e endotérmica.
 - b) lenta e exotérmica.
 - c) rápida e sem variação de volume.
 - d) rápida e endotérmica.
 - e) rápida e exotérmica.
2. Calcule a quantidade de calor (em kJ) liberada quando se queima, em atmosfera de oxigênio, 100 mol de metano. Sabe-se que, na queima de 30,0 g de metano, são liberados 1.503 kJ de calor.
(Massas atômicas: C = 12,0; H = 1,0.)

- a) 50,1
- b) 2811,1
- c) 1503
- d) 0,02
- e) 801,6

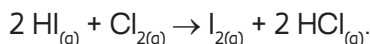
3. A partir da reação seguinte, verifique qual alternativa justifica a passagem da água do estado líquido para o estado sólido.



- a) A água líquida passa a ser sólida, retirando 1,44 kcal/mol do ambiente; trata-se, portanto, de uma reação endotérmica.
 - b) A água líquida passa a ser sólida, fornecendo 1,44 kcal/mol ao ambiente; é, portanto, uma reação exotérmica.
 - c) A água líquida passa a ser sólida, fornecendo 1,44 kcal/mol ao ambiente; é, portanto, uma reação endotérmica.
 - d) A água líquida passa a ser sólida, retirando 1,44 kcal/mol do ambiente; é, portanto, uma reação exotérmica.
 - e) Faltam dados para se concluir a respeito do tipo de reação.
4. Qual o calor de combustão molar do carbono grafite, em quilocalorias, sabendo-se que, na combustão de 0,5 g do carbono grafite, o calor liberado é de 3,92 kcal?

(Massa atômica: C = 12)

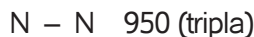
- a) 30
 - b) 35
 - c) 94
 - d) 47
 - e) 70
5. Calcule a energia envolvida na reação



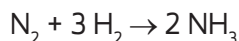
Expresse o resultado em quilocaloria por mol de HI(g). Indique se a reação é exotérmica ou endotérmica.

Tipo de ligação	Energia da ligação (kcal/mol)
H - C	103
H - I	71
C - C	58
I - I	36

6. Dadas as seguintes energias de ligação, em quilojoule por mol de ligação:



Calcule o valor da energia térmica (em quilojoule por mol de NH_3) envolvida na reação representada por:



7. Sejam os dados a seguir:

I- Entalpia de formação da $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ = - 68 kcal/mol

II- Entalpia de formação do $\text{CO}_{2(g)}$ = - 94 kcal/mol

III- Entalpia de combustão do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$ = - 327 kcal/mol

A entalpia de formação do etanol será:

a) 15,5 kcal/mol

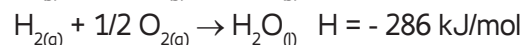
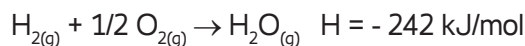
b) 3,5 kcal/mol

c) -28 kcal/mol

d) -45 kcal/mol

e) -65 kcal/mol

8. A partir das equações termoquímicas:



É possível prever que, na transformação de 2,0 mols de água líquida em vapor d'água, haverá

a) liberação de 44 kJ.

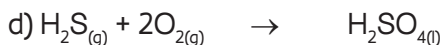
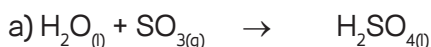
b) absorção de 44 kJ.

c) liberação de 88 kJ.

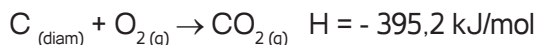
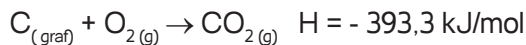
d) absorção de 88 kJ.

e) liberação de 99 kJ.

9. A reação cujo efeito técnico representa o calor de formação do ácido sulfúrico é:



10. A partir das equações termoquímicas,



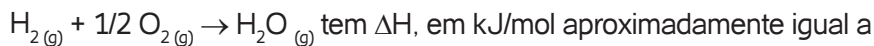
pode-se concluir que, na transformação $\text{C}_{(\text{graf})} \rightarrow \text{C}_{(\text{diam})}$, há :

- a) absorção de 788,5 kJ.
- b) liberação de 788,5 kJ.
- c) absorção de 395,2 kJ.
- d) liberação de 395,2 kJ.
- e) absorção de 1,90 kJ.

11. São dadas as seguintes energias de ligação:

ligação	energia (kJ/mol)
H - H	436, 0
O = O	495, 6
H - O	463, 5

Utilizando-se os valores fornecidos, prevê-se que a reação



- a) - 468,1.
- b) - 243,2.
- c) - 121,6.
- d) +243,2.
- e) +468,1.

12. Na etapa final da chuva ácida, ocorre o seguinte processo:



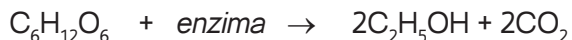
Considerando a entalpia das participantes, encontrada na tabela abaixo, é possível prever que a produção de 4,9 g de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$:

Substância	Entalpia(KJ/mol)
$\text{SO}_{3(\text{g})}$	-396
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-286
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{l})}$	-814

(Dados: H = 1; S = 32; O = 16)

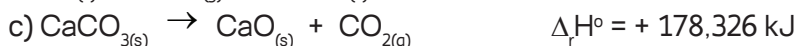
- a) libera 26,4 kJ.
- b) absorve 13,2 kJ.
- c) libera 13,2 kJ.
- d) absorve 6,6 kJ.
- e) libera 6,6 kJ.

13. Uma das etapas envolvidas na produção de álcool combustível é a fermentação. A equação que representa esta transformação é:



Conhecendo-se os calores de formação da glicose, do gás carbônico e do álcool, respectivamente, - 302, - 94 e - 66 kcal/mol, pode-se afirmar que a fermentação ocorre com

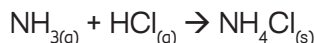
- liberação de 18 kcal/mol.
 - absorção de 18 kcal/mol.
 - liberação de 142 kcal/mol.
 - absorção de 142 kcal/mol.
 - variação energética nula.
14. Determine o calor de formação do carbonato de cálcio anidro a partir das reações abaixo, a 298 K



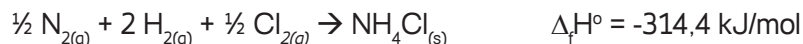
15. Conceitue:

- estado padrão;
- variação de entalpia padrão de reação;
- equação termoquímica;
- capacidade calorífica à pressão constante;
- entalpia de ligação.

16. Calcular $\Delta_f H^\circ$ para a seguinte reação a $T=25^\circ\text{C}$:



sabendo que:



5

Capítulo

Segunda lei da Termodinâmica

Objetivos

- Introduzir uma nova função termodinâmica, chamada entropia (S);
- Verificar que a variação de entropia de um sistema permite prever a direção de qualquer processo;
- Estudar algumas das características das transformações cíclicas e aplicações da segunda lei da termodinâmica.

Introdução

A primeira lei da termodinâmica estabelece que, para um sistema que efetua um ciclo, a integral cíclica do calor é igual à integral cíclica do trabalho. No entanto, a primeira lei não impõe nenhuma restrição quanto à direção do fluxo de calor e trabalho. Um ciclo, no qual uma determinada quantidade de calor é cedida pelo sistema e uma quantidade equivalente de trabalho é recebida pelo sistema, satisfaz a primeira lei da mesma maneira que um ciclo em que as trocas de calor e trabalho se dão em sentido oposto. Todavia, sabemos da experiência que não basta um ciclo obedecer somente à primeira lei para que ele ocorra. Esse tipo de evidência experimental é que levou à formulação da segunda lei da termodinâmica. Dessa forma, um ciclo termodinâmico só ocorrerá se a primeira e a segunda leis forem satisfeitas.

O principal significado da segunda lei envolve o fato de que processos ocorrem em determinada direção, e não na oposta. Uma xícara de café quente esfria em virtude da troca de calor com o meio, mas o meio não cederá calor para a xícara de café quente retornar ao estado inicial. Um carro, para subir uma colina, consome gasolina, mas, descendo-a, o nível da gasolina no tanque não voltará ao inicial. Observações desse tipo e diversas outras são evidências da validade da segunda lei da termodinâmica.

1. Os Ciclos e a segunda lei

1.1. Transformação de trabalho em calor (Joule)

James Joule investigou o calor libertado num fio onde circulava uma corrente elétrica. Este calor permitia aquecer um recipiente de água. Embora tenha chegado à importante conclusão de que a energia dissipada nas resistências tinha origem nas reações químicas das baterias, não conseguiu chegar

a conclusões quantitativas sobre essa energia. Idealizou, então, uma série de experiências de caráter mecânico, como um peso que provocava agitação da água à medida que descia. Depois de a água estar quente, Joule permitiu que ela cedesse calor, medindo-o, até voltar à temperatura inicial. O sistema realizou um ciclo, conhecendo-se o trabalho realizado e o calor que fluiu. Joule obteve, assim, o equivalente mecânico do calor. O ciclo não pode ser representado num diagrama, pois todos os processos são irreversíveis.

No ciclo de Joule, certa quantidade de trabalho transforma-se em calor. Realiza-se trabalho para aquecer a água, que, para recuperar sua temperatura original, cede calor a uma fonte de calor à temperatura menor. A conversão de trabalho em calor apenas precisou de uma fonte, ou melhor, de um sumidouro, para receber o calor libertado na última parte do processo cíclico. De fato, uma série de experiências desse tipo esteve na base do primeiro princípio e da aceitação do calor como uma forma de energia.

1.2. Transformação de calor em trabalho (Mayer)

Mayer não realizou uma experiência real mas efetuou o que se pode chamar de uma experiência mental. Vejamos o processo que concebeu para obter uma transformação parcial de calor em trabalho.

Julius Mayer sugeriu uma experiência com um sistema fechado, que devia realizar um ciclo, permutando calor e trabalho com a vizinhança e regressar depois ao estado inicial. O recurso a ciclos foi muito frequente no desenvolvimento posterior da termodinâmica, o que tornou evidente a grande importância desse conceito.

O ciclo original de Mayer tinha três etapas. Na primeira etapa, o gás sofre arrefecimento, 0 até -1°C , à pressão constante, diminuindo seu volume. Nesta etapa, realiza-se, sobre o gás, certo trabalho, que Mayer estava em condições de calcular. Numa segunda etapa, o gás expande-se livre (contra o vazio) e adiabaticamente, até recuperar o volume inicial. Mayer percebeu que, nesse processo, o gás não modifica a sua temperatura porque não realiza trabalho (quando o gás se expande na atmosfera tem de realizar trabalho, diminuindo a sua temperatura, mas isso não sucede numa expansão em que $P_{\text{e}}=0$). O ciclo termina com a terceira etapa, na qual ocorre um aquecimento a volume constante que traz o sistema de volta à sua temperatura inicial. Mayer calculou o calor necessário para aquecer o gás nesta etapa. O ciclo fecha-se.

O ciclo de Mayer serve para mostrar a equivalência entre o trabalho realizado e o calor trocado pelo gás. Contudo, o ciclo referido não produz trabalho, mas o consome.

Embora a equivalência entre calor e trabalho seja válida para os ciclos de Joule e Mayer, há uma diferença clara entre eles. No primeiro, só se usa

uma fonte e transforma-se todo o trabalho; no segundo, são necessárias duas fontes e não se transforma todo o calor absorvido no processo cíclico.

1.3. Processos espontâneos e não espontâneos

Duas questões pertinentes depois desta breve descrição das experiências de Joule e Mayer são as seguintes:

- I. Será possível realizar um processo cíclico com uma máquina térmica tal que certa quantidade de trabalho se transforme completamente em calor com um só sumidouro de calor?
- II. Será possível realizar um processo cíclico tal que certa quantidade de calor se transforme completamente em trabalho a partir de uma só fonte de calor?

A resposta à primeira pergunta é sim (experiência de Joule). A resposta à segunda pergunta é não (experiência de Mayer). De fato, nunca se observaram processos do tipo (ii).

Aqui deve-se salientar dois aspectos essenciais. Em primeiro lugar, exige-se que o processo seja cíclico. Como se verá, não há nenhum obstáculo que transforme certa quantidade de calor toda em trabalho, desde que não se trate de um processo cíclico. Em segundo lugar, uma resposta positiva à segunda pergunta não significaria, de modo algum, uma violação do princípio de equivalência entre calor e trabalho, isto é, não se teria um móvel perpétuo de primeira espécie. O móvel perpétuo que transforme todo o calor em trabalho, realizando um processo cíclico com uma só fonte de calor, chama-se *Móvel Perpétuo de Segunda Espécie*, e é diferente do de primeira espécie.

Historicamente, desenvolveu-se um grande esforço para formular o Princípio da Conservação da Energia. Mas verificou-se que, de posse unicamente deste princípio, não era possível prever o resultado de determinadas experiências termodinâmicas. Depois de se concluir que o trabalho e o calor eram equivalentes, observa-se que, apesar disso, não se transformavam um no outro da mesma maneira. Embora o trabalho e o calor sejam equivalentes, as suas transformações cíclicas em processos cíclicos não o são.

A existência de duas fontes a temperaturas diferentes é uma condição necessária para transformar calor em trabalho em processos cíclicos: uma é a fonte quente ou fonte de calor; e outra, a temperatura menor, é a fonte fria ou sumidouro de calor.

Tendo estes fatos em conta, o problema não é transformar trabalho em calor em processos cíclicos, o que é fácil, mas sim, transformar calor em trabalho nesses processos, o que é impossível na sua totalidade.

2. Enunciados da segunda lei

As observações experimentais sobre a necessidade de duas fontes de calor podem elevá-la à categoria de princípio. Assim, uma formulação do segundo princípio da termodinâmica é (enunciado de Kelvin):

Não existe uma máquina térmica perfeita, isto é, não se pode construir certa máquina que, operando ciclicamente, tenha como único efeito a extração de calor de uma fonte de calor e a realização de trabalho equivalente.

Max Planck enunciou este princípio de uma maneira mais sintética, mas que diz a mesma coisa:

É impossível um processo cíclico cujo único resultado seja a absorção de calor de uma fonte e a conversão deste calor em trabalho.

O enunciado, sob qualquer uma das formas, tem também o nome de Kelvin-Planck.

3. Ciclo de Carnot

Identificada a necessidade de duas fontes de calor a temperaturas diferentes para obter trabalho, surgem novas questões: Qual é a máquina térmica mais simples que pode realizar um ciclo a partir das duas fontes? Ou, dito de outro modo, qual é o ciclo mais simples que, por contato com duas fontes de calor, pode servir de base a uma máquina térmica?

Esse ciclo mais simples deve ter as seguintes características:

1. Os processos em contato com as fontes devem ser isotérmicos.
2. Os processos que ligam estados às temperaturas das fontes devem ser adiabáticos. Uma vez que não dispõe de outras fontes de calor, deve-se utilizar processos adiabáticos para levar o sistema de uma temperatura para a outra e permitir que o ciclo se feche.

As quatro etapas do ciclo de Carnot para uma máquina térmica são as seguintes:

- I. Expansão isotérmica de um gás, na qual o calor absorvido é convertido em trabalho;
- II. Expansão adiabática, cuja energia para realização de trabalho provém da energia interna do gás;
- III. Compressão isotérmica;
- IV. Compressão adiabática, fazendo o gás voltar ao estado termodinâmico inicial.

Carnot verificou que o rendimento de sua máquina é dado pela seguinte equação:

$$\eta = 1 - T_B/T_A = (T_A - T_B)/T_A,$$

onde T_A é a temperatura da fonte com maior temperatura, e T_B é a temperatura da fonte com menor temperatura.

Carnot propôs um teorema geral, aplicável a todas as máquinas térmicas, baseado em sua máquina térmica ideal reversível, a saber:

O rendimento de qualquer máquina térmica, que opere entre duas temperaturas especificadas, não pode exceder jamais o rendimento de uma máquina de Carnot que opere entre essas mesmas temperaturas.

Isto é, o rendimento de Carnot é o limite superior para o desempenho de uma máquina térmica. Clausius e Kelvin demonstram que o teorema de Carnot é uma consequência necessária da segunda lei, mas é notável que o trabalho de Carnot tenha sido completado muito antes de Clausius e Kelvin terem desenvolvido respectivos enunciados para a segunda lei.

4. Entropia: processos reversíveis

A zero-ésima lei da termodinâmica é relacionada com o conceito de temperatura T , e a primeira lei, com o conceito de energia interna E_{int} . A segunda lei é relacionada com a variável S , denominada entropia, e podemos expressar a segunda lei quantitativamente em termos dessa variável.

Para um ciclo de Carnot, observamos que $|Q_A|/|T_A| = |Q_B|/|T_B|$.

Abandonaremos agora a notação de valor absoluto, uma vez que Q_A e Q_B têm sinais opostos, seja quando o ciclo de Carnot é percorrido no sentido horário, como numa máquina, ou no sentido anti-horário, como num refrigerador. Podemos escrever, portanto,

$$Q_A/T_A + Q_B/T_B = 0.$$

Esta equação estabelece que a soma das quantidades Q/T para o ciclo de Carnot é sempre nula.

Para qualquer ciclo reversível, podemos substituí-lo por um conjunto de ciclos de Carnot formado por uma família de isotérmicas e uma família de isobáricas ao longo do ciclo qualquer. Podemos escrever, para essa sequência, que:

$$\Sigma Q/T = 0,$$

ou, no limite de diferenças de temperaturas infinitesimais entre isotermas,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

onde o símbolo \oint indica que a integral é calculada em um ciclo completo, começando e terminando no mesmo ponto arbitrário do ciclo.

Se a integral de uma variável sobre uma trajetória fechada for nula, então o valor desta variável em um ponto depende apenas das coordenadas do ponto e de maneira nenhuma do caminho percorrido para chegar àquele ponto. Uma variável desse tipo é chamada frequentemente de variável de estado porque tem um valor característico exclusivamente do estado do sistema e independe do modo pelo qual este estado foi atingido. A integral da equação anterior é deste tipo e, portanto, dQ/T deve representar uma variação diferencial de uma variável de estado. Denominamos essa nova variável entropia S ,

$$dS = dQ/T,$$

e a equação anterior torna-se

$$\oint dS = 0$$

A unidade SI para entropia é J/K.

A variação de entropia entre dois estados quaisquer i e f é, então,

$$S = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{processo reversível})$$

5. Entropia: processos irreversíveis

A equação anterior descreve o cálculo da mudança da entropia num processo reversível. Porém, não há processos absolutamente reversíveis na natureza. Atrito e transferências de calor não desejadas estão sempre presentes, e raramente podemos executar processos reais em passos infinitesimais. Todo processo termodinâmico é, pois, até certo grau, irreversível.

Para calcular a variação de entropia num processo irreversível, tiramos vantagem do fato de que a entropia é uma variável de estado. A diferença de entropia entre os estados i e f independe do trajeto escolhido para ir de i a f . Mesmo que a natureza tenha escolhido um caminho irreversível para o processo real entre i e f , podemos escolher qualquer caminho reversível conveniente para calcular a mudança de entropia.

5.1. A entropia e a segunda lei

Em qualquer processo termodinâmico que ocorra de um estado de equilíbrio para outro, a entropia do sistema + vizinhança permanece constante ou aumenta.

Nos processos irreversíveis (isto é, em todos os processos naturais), a entropia total do sistema + vizinhança deve crescer. É possível que a entropia do sistema decresça, mas a entropia da vizinhança sofre sempre um aumento de maior grandeza, de modo que a variação total da entropia é sempre positiva. *Nenhum processo natural pode resultar em decréscimo da entropia total do sistema + vizinhança.*

Está implícita, neste enunciado da segunda lei (da mesma forma que na zero-ésima e na primeira lei), a afirmação da existência e utilidade de uma nova variável termodinâmica – a entropia.

A segunda lei, como as duas anteriores, é uma generalização da experiência. Ela não pode ser demonstrada, mas pode ser verificada em várias circunstâncias. Podemos mostrar que é consistente com a observação porque proíbe processos que satisfazem todas as outras leis conhecidas e não são, de fato, observados.

5.2. Compressão livre

Vamos imaginar que realizamos a expansão livre de um gás removendo uma parede que separa as duas metades de um recipiente. As moléculas que se movem na parte direita do recipiente, não encontrando empecilho, espalham-se no espaço originalmente vazio e, finalmente, colidem com a parede mais distante. Quando recuam, nem todas retornam à outra metade, porque colidem com outras moléculas em seu trajeto. As colisões tendem a tornar aleatório o movimento das moléculas, e elas preenchem todo o recipiente.

O que nos impede de encontrar todas as moléculas em uma metade do recipiente num momento posterior? Podemos chamar esse processo de compressão livre, em que $V_f < V_i$ resultaria numa variação negativa de entropia do sistema, enquanto a entropia da vizinhança não mudaria como na expansão livre. O enunciado da segunda lei em termos de entropia proíbe, portanto, a compressão livre e, por isso, é improvável que o ar se desloque para o lado oposto da sala em que você está.

5.3. A flecha do tempo

É a variação da entropia que nos explica porque os sistemas evoluem naturalmente num sentido do tempo e não no outro: os sistemas evoluem sempre com o tempo, de modo que a entropia total do sistema + vizinhança cresça. Se você observar um sistema cuja entropia pareça decrescer, esteja certo de que há, em algum lugar da vizinhança, uma mudança de entropia suficientemente grande para fazer positiva a variação total da entropia.

5.4. Entropia e enunciados da segunda lei

A segunda lei da termodinâmica é a lei que distingue a termodinâmica das outras áreas da Física. Ao mesmo tempo, é uma lei fundamental na natureza que possui implicações que extrapolam a área da Física. Diversos são seus enunciados e seus significados. Ela foi introduzida independentemente por Clausius e por Kelvin, a partir das ideias de Carnot sobre máquinas térmicas e processos cíclicos. Por esse motivo, os enunciados originais dessa lei referem-se à operação de máquinas térmicas e a processos cíclicos. O enunciado associado ao

nome de Kelvin diz que nenhum processo é possível cujo único resultado seja a conversão de calor, extraído de um reservatório térmico em trabalho.

Em outros termos, é impossível construir uma máquina térmica que converta todo o calor recebido em trabalho. O enunciado associado ao nome de Clausius afirma que nenhum processo é possível cujo único resultado seja a transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente. Em outros termos, é impossível construir um aparelho refrigerador que opere sem consumo de trabalho. O desenvolvimento posterior da teoria da termodinâmica levou Clausius à definição da entropia como uma função de estado e à formulação da segunda lei como um princípio de máxima entropia, que constitui outra forma de representação da segunda lei.

A segunda lei da termodinâmica deve ser entendida como consistindo de três partes. A primeira delas nos leva às definições de temperatura absoluta e entropia. Combinada com o princípio da conservação da energia, ela nos permite construir o espaço termodinâmico e introduzir a relação fundamental de sistemas de equilíbrio.

A segunda parte consiste na forma postulada por Gibbs para o princípio da máxima entropia. Ela nos conduz à propriedade de convexidade da entropia às condições de estabilidade dos sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Essas duas partes referem-se apenas a estados de equilíbrio e são representadas pelo princípio de Carnot e pelo princípio de Clausius-Gibbs, respectivamente. Esses dois princípios constituem conjuntamente a segunda lei da termodinâmica para sistemas em equilíbrio.

A terceira parte da segunda lei da termodinâmica refere-se à evolução temporal dos sistemas termodinâmicos e diz respeito ao crescimento da entropia em processos irreversíveis e espontâneos. Ela corresponde, portanto, ao aspecto dinâmico do princípio da máxima entropia. Ressaltamos, entretanto, que esse aspecto não é utilizado de forma explícita na forma dada pelo princípio de Clausius-Gibbs. Quando os estados inicial e final de um processo irreversível forem constituídos por estados de equilíbrio, existe uma relação estreita entre os dois aspectos, que analisaremos a seguir.

5.5. Processo espontâneo

Quando dois corpos a temperaturas distintas são colocados em contato térmico, estabelece-se espontaneamente um fluxo de calor do mais quente para o mais frio até que as temperaturas se tornem iguais e o fluxo cesse. A partir desse instante, os corpos permanecem em equilíbrio térmico. Antes de serem colocados em contato, cada corpo separadamente está em equilíbrio termodinâmico. No instante em que são postos em contato, os dois corpos, considerados como um sistema isolado, passam a estar num estado fora de equilíbrio que evolui para um estado de equilíbrio final. É importante notar que, nesse processo, a energia total permanece constante.

Podemos imaginar o caso mais geral em que vários corpos, ou várias partes de um mesmo sistema, estão separados entre si pela existência de vínculos térmicos, decorrentes de paredes adiabáticas, ou mecânicos, decorrentes de paredes rígidas. Retirados os vínculos e estando o sistema como um todo isolado, eles evoluem espontaneamente para o estado de equilíbrio irrestrito.

Um processo espontâneo é, portanto, um processo pelo qual passa um sistema isolado, cujo estado inicial é um estado de equilíbrio vinculado e cujo estado final é um estado de equilíbrio irrestrito. Os estados iniciais e finais têm a mesma energia, pois o sistema está isolado. O princípio da máxima entropia nos leva a concluir que, num processo espontâneo, a entropia aumenta.

Como exemplo, vamos considerar um corpo em contato térmico com um reservatório à temperatura T_0 . Vamos supor que o corpo se encontre inicialmente à temperatura T_1 e que o contato térmico se realize a volume constante. A variação total da energia interna do corpo e do reservatório é dada por

$$U_{\text{total}} = U_0 - U_1 + Q_{\text{RT}} \quad (1)$$

em que U_0 e U_1 são as energias final e inicial do corpo, e Q_{RT} é o calor trocado pelo reservatório. A variação total da entropia do corpo e do reservatório é dada por

$$S_{\text{total}} = S_0 - S_1 + Q_{\text{RT}} T_0^{-1}, \quad (2)$$

em que S_0 e S_1 são as entropias final e inicial do corpo e $Q_{\text{RT}} T_0^{-1}$ é a variação da entropia do reservatório. Eliminando Q_{RT} dessas duas equações, obtemos a seguinte relação

$$S_{\text{total}} = S_0 - S_1 - T_0^{-1}(U_0 - U_1) + T_0^{-1} U_{\text{total}} \quad (3)$$

Ao longo de uma transformação isocórica:

$$U_0 - U_1 = \int_{T_1}^{T_0} C_v dT \quad (4)$$

$$S_0 - S_1 = \int_{T_1}^{T_0} (C_v : T) dT, \quad (5)$$

em que C_v é a capacidade térmica isocórica do corpo. Logo,

$$S_{\text{total}} = \int_{T_1}^{T_0} T^{-1} (T_0 - T) C_v dT + T_0^{-1} U_{\text{total}}, \quad (6)$$

tendo em vista que a energia total do sistema composto pelo corpo e reservatório é constante, então $\Delta U_{\text{total}} = 0$ e, portanto, a variação total da entropia é dada por

$$S_{\text{total}} = \int_{T_1}^{T_0} T^{-1} (T_0 - T) C_v dT. \quad (7)$$

Se $T_1 < T_0$, então a expressão entre parênteses é positiva, de modo que a integral é positiva, pois $C_v \geq 0$. Se $T_1 > T_0$, então a expressão entre parênteses é negativa. Mas, nesse caso, o limite inferior da integral é maior que o limite

superior, de modo que a integral também é positiva. Se $T_1 = T_0$, a integral é nula. Portanto, em todos os casos $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$. Notar que, no segundo caso, $T_1 > T_0$, a energia e a entropia do corpo decrescem.

5.6. Trabalho máximo

Vamos supor agora que o corpo atinja o estado final por um processo em que a energia total não seja mantida constante. Imaginemos que a diferença de energia total se transforme em trabalho W_{total} , realizado contra o exterior. Dessa forma, a variação da energia total poderá ser não nula e, além disso, $W_{\text{total}} = -\Delta U_{\text{total}}$. Podemos, então, indagar sobre o máximo trabalho que o sistema composto pode realizar quando o corpo é levado do estado inicial até o estado de equilíbrio com o reservatório.

A partir de (6), obtemos

$$W_{\text{total}} = \Delta U_{\text{total}} = T_0 \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_v dT}{T} (T^{-1} - T_0^{-1}) - T_0 \Delta S_{\text{total}} \quad (8)$$

tendo em vista que $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$, então o máximo trabalho é obtido quando o processo é tal que $\Delta S_{\text{total}} = 0$. Para esse caso, o máximo trabalho vale

$$W_{\text{total}} = T_0 \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_v dT}{T} (T^{-1} - T_0^{-1}) \quad (9)$$

e é claramente positivo.

5.7. Interpretação microscópica da entropia

A entropia possui uma interpretação microscópica que serve de fundamento para a mecânica estatística. De acordo com Boltzmann, a entropia está relacionada com o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema. Quanto maior o número w de estados microscópicos acessíveis, maior é a entropia S . Entretanto, a entropia não cresce linearmente com o número de estados acessíveis, mas cresce logarithmicamente, isto é,

$$S = k_B \ln w, \quad (10)$$

em que k_B é uma constante de proporcionalidade denominada constante de Boltzmann.

Vamos examinar o que acontece com a entropia quando um gás ideal se expande livremente. Imagine um recipiente formado por dois compartimentos separados por uma parede rígida e adiabática. Um gás ideal, à temperatura T , ocupa um compartimento enquanto o outro está vazio. Num certo instante, a parede de separação é retirada, e o gás se expande livremente ocupando todo o recipiente e entrando em equilíbrio. Como o sistema está isolado, não há variação da energia, de modo que a temperatura final será a mesma, pois a energia de um gás ideal só depende da temperatura. Suponha que o volume V do recipiente seja l vezes maior do que o volume V_1 do compartimento onde

se encontrava o gás, ou seja, $V = lV_1$. Como o gás é ideal, a pressão final p será l vezes menor que a pressão inicial p_1 , isto é, $p = p_1/l$. Para a entropia de um gás ideal, sua variação é dada por

$$S = N R \ln l$$

Após a expansão, cada molécula do gás pode vagar por um espaço l vezes maior, o que significa que possui um número de possibilidades, ou de estados microscópicos, l vezes maior. O gás, como um todo, possui, portanto, um número de estados microscópicos l^n vezes maior, em que n é o número de moléculas do gás. A razão w/w_1 entre o número final w e o número inicial w_1 de estados acessíveis é, pois, $w/w_1 = l^n$. Usando a fórmula de Boltzmann (10), obtemos, para a variação de entropia, a expressão:

$$S = k_B \ln w - k_B \ln w_1 = k_B \ln w/w_1,$$

Ou seja,

$$S = k_B \ln l^n = n k_B \ln l,$$

que é idêntica à expressão (11).

O número de moléculas dividido pelo número de moles é igual ao número de moléculas num mol N_A , denominada constante de Avogadro. Comparando as expressões (11) e (13), vemos que a constante de Boltzmann k_B e a constante universal dos gases R estão relacionadas por

$$k_B = R N_A^{-1}.$$

O conhecimento da constante de Avogadro permite determinar a constante de Boltzmann. O valor da constante de Avogadro é

$$N_A = 6,0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

e da constante de Boltzmann é

$$k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J mol}^{-1}.$$

Síntese do Capítulo



Nesse capítulo, você teve a oportunidade de entender melhor sobre o conceito de entropia e de verificar que a variação da entropia de um sistema permite prever a direção de qualquer processo. Você estudou também sobre algumas das características das transformações cíclicas e aplicações da segunda lei da termodinâmica, cujo principal significado envolve o fato de que os processos ocorrem em determinada direção e não na oposta, como por exemplo, a troca de calor que uma xícara de café quente efetua com o meio em que se encontra. Essa lei da termodinâmica foi estudada por James Joule.

Sobre as transformações de calor em trabalho, você pôde verificar a experiência de Mayer com seu ciclo de três etapas: arrefecimento com pressão constante, expansão do gás e aquecimento a volume constante, bem como fazer uma diferenciação entre o ciclo de Mayer e o ciclo de Joule.

Além desses dois estudiosos, você aprendeu sobre os enunciados de Kelvin e Max Plank e sobre as quatro etapas do ciclo de Carnot. Este último, tendo como características que 1) os processos e o contato com as fontes devem ser isotérmicos e 2) os processos que ligam estados às temperaturas das fontes deve ser adiabáticos.

Sobre a entropia, foram apresentados os processos reversíveis e os processos irreversíveis, assim como sua relação com a segunda lei da termodinâmica, que está dividida em três partes: 1) definição de temperatura absoluta e entropia; 2) forma de Gibbs; e 3) evolução temporal dos sistemas termodinâmicos.

Sobre processo espontâneo, foi apresentado seu conceito como sendo um processo pelo qual passa um sistema isolado, cujo estado inicial é um estado de equilíbrio vinculado e cujo estado final é um estágio de equilíbrio irrestrito.

Exercícios Resolvidos



1. Explique qualitativamente como as forças de atrito entre duas superfícies aumentam a temperatura destas superfícies. Por que o processo inverso não ocorre?

Resposta: Quando duas superfícies estão em contato, ocorrem interações de natureza elétrica entre as suas moléculas. Com o movimento relativo, essas interações são rompidas, a energia cinética das moléculas aumenta, acarretando um aumento da temperatura das superfícies. No processo in-

verso, a energia térmica dificultaria a interação entre as moléculas, e as forças envolvidas seriam localizadas e insuficientes para produzir movimento relativo das superfícies.

2. Um bloco volta à sua posição inicial, depois de se mover, dissipando energia por atrito. Por que esse processo não é termicamente reversível?

Resposta: Porque a energia térmica produzida no atrito não pode ser reconvertida em energia mecânica, conforme a segunda lei da termodinâmica.

3. Podemos calcular o trabalho realizado durante um processo irreversível em termos de uma área num diagrama p-V? Algum trabalho é realizado?

Resposta: Nos processos irreversíveis, há realização de trabalho - sobre o sistema ou pelo sistema sobre o seu ambiente -, mas esse trabalho *não* pode ser obtido pelo cálculo de uma área no diagrama p-V porque a pressão do sistema não é definida num processo irreversível.

4. Sob que condições uma máquina térmica ideal seria eficiente?

Resposta: A eficiência de uma máquina térmica pode ser expressa por

$$\eta = 1 - T_B/T_A,$$

de acordo com a segunda lei, considerando a eficiência expressa em termos das temperaturas. A temperatura da fonte fria teria de ser 0K, o que estaria em desacordo com a terceira lei da termodinâmica.

5. Por que um carro faz menos quilômetros por litro de gasolina no inverno do que no verão?

Resposta: As máquinas térmicas reais não operam ciclos exatamente reversíveis e quanto maior for a diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria, maior é a quantidade de energia que não se aproveita. Assim, nos dias mais frios, um motor de automóvel tem a sua eficiência diminuída.

6. Dê exemplos de processos em que a entropia de um sistema diminui, e explique por que a segunda lei da termodinâmica não é violada.

Resposta: No processo de congelamento de uma amostra de água, a entropia desse sistema diminui porque a água precisa perder calor para congelar. A segunda lei da termodinâmica não é violada porque a entropia do meio, que recebe o calor cedido pela água, aumenta. Este aumento é maior do que a diminuição, tal que a entropia do sistema + ambiente aumenta.

7. Duas amostras de um gás, inicialmente à mesma temperatura e pressão, são comprimidas de volume V para o volume V/2, uma isotermicamente e a outra adiabaticamente. Em qual dos casos a pressão final é maior? A entropia do gás varia durante qualquer um dos processos?

Resposta: No processo isotérmico, a pressão final é:

$$p_i V_i = p_f V_f,$$

ou seja, no presente caso, tem-se $p_i V_i = p_f V_f/2$.

No processo adiabático, a pressão final é:

$$p_i V_i^\gamma = p_f (V_f/2)^\gamma,$$

isto é, $p_f = 2^\gamma p_i$.

A pressão final é maior no processo adiabático.

A variação da entropia no processo isotérmico é dada por:

$$\Delta S = nRT \ln (V_f/V_i),$$

$$\Delta S = - nRT \ln 2.$$

No processo adiabático, a entropia não varia, uma vez que o calor q é nulo neste caso.

8. Calor é transferido do Sol para a Terra. Mostre que a entropia do sistema Terra-Sol aumenta durante o processo.

Resposta: O Sol libera calor à alta temperatura e tem a sua entropia diminuída. Já a Terra absorve o calor à temperatura bem mais baixa. A entropia da Terra aumenta no processo, e este aumento é maior do que a diminuição da do Sol, tal que a variação da entropia do sistema Terra-Sol é positiva.

9. Num ciclo de Carnot, a expansão isotérmica de um gás ideal acontece a 400K e a compressão isotérmica, a 300 K. Durante a expansão, 500 cal de calor são transferidas pelo gás. Calcule:

- (a) o trabalho realizado pelo gás durante a expansão térmica;
 (b) o calor rejeitado pelo gás durante a compressão isotérmica;
 (c) o trabalho realizado pelo gás durante a compressão isotérmica.

Resposta:

(a) Na expansão isotérmica, $\Delta U = 0$ e $w = q$. Portanto, $w = 500 \text{ cal} = 2093 \text{ J}$.

(b) Na compressão isotérmica, também $q = w$, mas o calor é liberado:

$$Q_f = T_f/T_q (Q_q) = 300/400 (500) = 375 \text{ cal} = 1570 \text{ J},$$

onde Q_f é o calor para a fonte fria; Q_q o calor da fonte quente; e T_f e T_q são, respectivamente, as temperaturas da fonte fria e da fonte quente.

(c) $w = 1570 \text{ J} = 375 \text{ cal}$.

10. Explique o que é uma máquina térmica.

Resposta: Máquina térmica é aquela capaz de converter calor em trabalho.

11. A figura abaixo mostra o esquema de um cilindro de motor de 4 tempos tradicional (com vela de ignição e sem injeção eletrônica). Explique, com detalhes, cada um dos 4 tempos do motor.

Resposta:

a) Admissão

A válvula de admissão se abre e a mistura de ar + combustível entra no cilindro enquanto o pistão (ou êmbolo) desce.

b) Compressão

A válvula de admissão se fecha e o pistão sobe, comprimindo, no alto do cilindro, a mistura ar + combustível. Como essa é uma compressão muito rápida, não há tempo de haver troca de calor entre a mistura combustível e o ambiente, isto é, trata-se de uma compressão adiabática, e, por causa disso, a temperatura da mistura aumenta.

c) Explosão

A vela de ignição dispara uma centelha elétrica, provocando a combustão rápida (explosão) da mistura ar + combustível. Essa explosão gera calor e a consequente expansão dos gases dentro do cilindro, empurrando para baixo o pistão. Note que, dos quatro tempos, esse é o tempo em que há realização de trabalho feito pelo gás.

d) Descarga (ou Exaustão)

A válvula de descarga se abre enquanto o pistão sobe empurrando o gás queimado (fumaça) para fora do cilindro.

12. Em relação aos 4 tempos de um motor, explicados por você na questão anterior, responda:

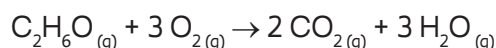
a) Em qual deles ocorre uma transformação adiabática? Justifique.

Resposta: Na **compressão**, porque se trata de uma compressão muito rápida, não havendo tempo para ocorrer troca de calor entre a mistura ar + combustível e o ambiente. Por ser uma compressão adiabática, a temperatura da mistura ar + combustível aumenta.

b) Em qual deles ocorre a realização de trabalho positivo? Justifique.

Resposta: Na explosão, porque ocorre uma expansão do gás produzido na combustão devido à liberação de calor.

Comentário: Note que a expansão do gás em relação ao seu volume inicial, obtido no final da compressão, não se deve apenas ao aumento da temperatura, mas também ao aumento do número de moles (mols) de gás. Por exemplo, num motor movido a álcool, supondo uma combustão completa, teríamos a reação expressa pelo balanço estequiométrico abaixo:



Note que temos 4 moles de gás antes da combustão (1 mol de álcool e 3 moles de oxigênio) e, depois da combustão, temos 5 moles (2 moles de gás carbônico e 3 moles de vapor de água).

13. A equação (ou fórmula) para se calcular o rendimento de uma máquina térmica é $\eta = W/Q$.

a) Explique o que significa cada termo da equação.

Resposta: η é o rendimento da máquina térmica; W é o trabalho realizado pela máquina térmica; e Q é o calor fornecido à máquina térmica.

b) Explique o significado físico do rendimento.

Resposta: O rendimento informa que proporção do calor fornecido à máquina térmica foi, de fato, convertido em trabalho. Por exemplo, uma máquina térmica que apresenta rendimento de 30% converte em trabalho apenas 30% do calor fornecido a ela. Os outros 70% da energia são liberados para o ambiente na forma de calor.

14. Explique a 2ª lei da termodinâmica.

Resposta: A 2ª lei da termodinâmica afirma que não é possível a uma máquina térmica que trabalha em ciclos converter em trabalho 100% do calor fornecido a ela.

Comentário: Se pensarmos bem, uma máquina térmica que trabalha em ciclos funciona em regime de expansão de um gás, devido ao aumento de sua temperatura, e posterior retorno ao seu volume inicial. Para o retorno ao estado inicial da máquina (volume inicial), é necessário o resfriamento do gás, para que ele volte ao seu volume inicial, ou a liberação do gás quente para a atmosfera. Note que, em ambos os casos, parte do calor fornecido à máquina térmica precisa ser retirada pelo resfriamento do gás ou por sua expulsão. Logo, parte do calor fornecido à máquina é lançada ao ambiente e, portanto, não é aproveitada na realização de trabalho. Note ainda que, se isso não fosse feito, a máquina não voltaria ao seu volume inicial e, portanto, não se completaria o seu ciclo de funcionamento.

Atividades de avaliação



1. Um mol de gás ideal expande-se isotermicamente, a 30 °C, tendo sua pressão variando de 2 bar a 1 bar durante a expansão. Determine a quantidade de calor fornecida ao gás, o trabalho por ele realizado e a variação de entropia do gás, supondo:

a) o gás expande-se por processo quase-estático e;

b) o gás expande-se por processo irreversível: expande-se contra pressão externa constante e igual a 1 bar.

2. Cem gramas de hidrogênio, a 0 °C, expandem-se adiabaticamente no vácuo, até que sua pressão se reduza a um centésimo do valor inicial. Determine as variações de U, H, S e G do hidrogênio nesta expansão. Admita comportamento de gás ideal.
3. Misturam-se, adiabática e isobaricamente, 5 moles de nitrogênio, a 100 °C e a 1 bar, com 25 moles de oxigênio, a 0 °C e 1 a bar. Determinar a variação de entropia deste sistema, neste processo.
- Capacidades caloríficas isobáricas: do nitrogênio: 29,3 J/mol.K, do oxigênio: 31,4 J/mol.K.

4. O ciclo de Carnot, realizado com um mol de gás ideal, é constituído das seguintes etapas quase-estáticas:

12-expansão isotérmica; 23-expansão adiabática; 34-compressão isotérmica; 41-compressão adiabática. Determine o calor e o trabalho envolvidos em cada etapa do ciclo e as correspondentes variações das funções U e H do gás. Determine também o rendimento do ciclo. Dados: temperatura da fonte fria: 80°C; temperatura da fonte quente: 500°C; entropia absoluta do gás na expansão adiabática: 151 J/mol.K; entropia absoluta do gás na compressão adiabática: 112 J/mol.K; capacidade calorífica do gás: $C_p = 29,3 \text{ J/mol.K}$.

5. Um mol de gás de Van der Waals, a 300 K, e, inicialmente, sob pressão de 20 bar, expande-se contra pressão externa constante e igual a 1 bar. Pela expansão, o volume do gás passa de 1,1 L para 24,5 L; e a temperatura, mediante fornecimento de calor, mantém-se constante e igual a 300 K. Calcule:

- a) a variação de energia interna do gás;
- b) o trabalho cedido pelo gás;
- c) o calor fornecido ao gás;
- d) a variação de entropia do gás.

Deste gás, conhece-se a equação de estado: $p = RT/(V - 5,2 \times 10^{-5}) - 0,44/V^2$ (com p em Pa e V em m³/mol) e a expressão da diferencial de U: $dU = 55,6dT + 0,44dV/V^2$ (com U em J/mol e V em m³/mol).

6. a) Em temperaturas baixas, o fator de compressibilidade de um gás decresce quando a temperatura diminui, o que resulta em $(dz/dT)_V$ ser positivo. Nesta circunstância, a energia interna do gás cresce ou decresce numa expansão isotérmica?
- b) Em temperaturas maiores que a temperatura Boyle, o fator de compressibilidade cresce quando a temperatura aumenta, resultando em $(dz/dT)_p$ ser positivo. Nesta circunstância, a entalpia do gás cresce ou decresce numa expansão isotérmica?

7. Junta-se um quilograma de água, a 20 °C, com duzentas gramas de gelo a 0 °C. Qual a variação de entropia deste sistema? De quanto seria esta variação se a massa de gelo fosse de trezentos gramas?

Supor o processo isobárico (1,01 bar) e adiabático. Dados: capacidade calorífica da água: 4,18 J/g.K; calor latente de fusão do gelo: 333 J/g.

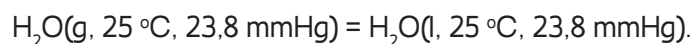
8. Para aquecer um quilograma de água, de 20 °C a 100 °C, utiliza-se um reservatório isotérmico de calor a 100 °C. Qual a variação de entropia da água, do reservatório e do universo neste processo de aquecimento? A mesma quantidade de água pode ser aquecida, entre as mesmas temperaturas, mediante a utilização de dois reservatórios térmicos: um a 60 °C e o outro a 100 °C. Qual será, então, a variação de entropia do universo? E mediante o uso de quatro reservatórios, a 40 °C, a 60 °C, a 80 °C e a 100 °C, como ficará o ΔS_U ? O que ocorrerá com esta variação se o processo de aquecimento for realizado mediante a troca de calor entre a água e inúmeros reservatórios térmicos, em temperaturas distintas e crescentes entre 20 °C e 100 °C? Considerar isobáricos os processos de aquecimento e tome o calor específico da água igual a 4,18 J/g.K.
9. Qual a variação de entropia, ao se congelar isotermicamente um quilograma de água a 0 °C e sob pressão de 1,01 bar? De quanto seria esta variação se o congelamento ocorresse não a 0 °C, mas a -5 °C, isotermicamente, e, na mesma pressão, de 1,01 bar? Como ficaria o resultado, em cada caso, se a cristalização fosse realizada adiabaticamente, sob pressão de 1,01 bar? São dados: calor latente de fusão da água a 0 °C: 333 J/g; capacidades caloríficas: da água líquida: 4,23 J/g.K, do gelo: 2,04 J/g.K.
10. Determine a variação de entropia de um mol de água, quando submetido aos seguintes processos:

a) compressão isotérmica, a 25 °C, de 1 bar a 100 bar;

b) compressão entre os mesmos limites de pressão, acompanhada de aquecimento (a partir de 25 °C), de tal sorte que o volume da água se mantenha constante.

Se o processo de compressão for adiabático e quase-estático, qual será a temperatura alcançada pela água ao final da compressão? É possível determinar a quantidade de calor fornecida à água em cada caso? São dados: massa específica da água (a 25 °C e 1 bar): 0,997 g/cm³; capacidade calorífica da água à pressão constante: 4,17 J/g.K; coeficiente térmico de expansão da água: $2,57 \times 10^{-4}$ K; coeficiente de compressibilidade da água: $4,58 \times 10^{-5}$ bar⁻¹.

11. O equilíbrio da água com seu vapor, a 25 °C, pode ser representado como:



Qual será, então, a variação da função de Gibbs da água na seguinte condensação: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 25\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{ bar}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{ bar})$?

Massa específica da água líquida, a $25\text{ }^\circ\text{C}$: $0,997\text{ g/cm}^3$.

12. Calcule a variação de entropia quando 1 mol de um gás ideal monoatômico, à temperatura de 300 K, dobra seu volume.
13. Calcule a variação de entropia quando 25 kJ de energia é transferida reversível e isotermicamente como calor para um bloco grande de ferro a: (a) $0\text{ }^\circ\text{C}$;
(b) $100\text{ }^\circ\text{C}$.
14. Calcule o aumento na entropia quando 1 mol de um gás monoatômico perfeito, com $C_{p,m} = C_p/n = 3/2 R$, é aquecido de 300 K a 600 K e, simultaneamente, expandido de 30 L a 50 L. Justifique *todas* as suas passagens.
15. Calcule a entropia de reação padrão, à temperatura de 298 K, para as seguintes reações químicas:
- (a) $2\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$;
 (b) $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Br}_{2(\text{l})} \rightarrow 2\text{AgBr}(\text{s}) + \text{Cl}_{2(\text{g})}$;
 (c) $\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HgCl}_{2(\text{s})}$;
 (d) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$;
 (e) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{s})} + 12\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 12\text{CO}_{2(\text{g})} + 11\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
16. A capacidade térmica do clorofórmio (CHCl_3), no intervalo de 240 K a 330 K, é dada, em unidades de J/K mol, por $C_{p,m} = C_p/n = 91,47 + 7,5 \cdot 10^{-2} T$, onde T é a temperatura em Kelvin. Num certo experimento, 1 mol de CHCl_3 é aquecido de 273 K a 300 K. Calcule a variação na entropia molar desta amostra.
17. Leia o seguinte texto: “Sistemas isolados e em equilíbrio são hipotéticos. Portanto, os princípios relacionados a estes sistemas são aplicados em condições limites, ideais. Mas válidas, permitindo que a tecnologia se desenvolva sobre leis deles derivadas. É comum a admissão de, pelo menos, um sistema isolado perfeito: o Universo, que está em evolução, e ao que parece, é como o vinho: quanto mais velho, melhor. A humanidade também está em evolução e ... é melhor não falar”.
- (Trecho de um texto extraído de *Os átomos também amam*, cap. 12 - A ciência autêntica, 1983, pp. 97-100, Editora da Universidade São Judas Tadeu).
- Pautando-se no texto acima, pergunta-se: Obedecerá a evolução do Universo a algum princípio termodinâmico? Explique.
18. Uma máquina térmica opera entre 210°C e 35°C . Calcule a quantidade mínima de calor que deve ser retirada da fonte de calor para obter 2000 J de trabalho.

19. Calcule os valores de U , H e S para o processo seguinte:

1 mol de água líquida \rightarrow 1 mol de vapor

a 25 °C e 1atm a 100 °C e 1atm

O calor molar de vaporização da água a 373 K é 40,79 kJmol⁻¹, e a capacidade calorífica molar da água é 75,3 JK⁻¹mol⁻¹. Considere que a capacidade calorífica molar seja independente da temperatura e suponha comportamento de gás ideal.

20. Calcule o valor de S ao se aquecer 3,5 mol de um gás ideal monoatômico de 50 °C a 77 °C à pressão constante.

21. Uma quantidade de 6 mol de um gás ideal é aquecida reversivelmente a volume constante de 17 °C a 35 °C. Calcule a ΔS . Qual seria o valor de ΔS se o aquecimento fosse realizado irreversivelmente.

22. Uma quantidade de 35 g de água a 25 °C (denominada A) é misturada com 160 g de água a 86 °C (denominada B).

(a) Calcule a temperatura final do sistema, supondo que a mistura é realizada adiabaticamente;

(b) Calcule a S de A, B e do sistema inteiro.

23. A capacidade calorífica do gás cloro é dada por:

$$C_p = (31 + 0,008T) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Calcule a ΔS quando 2 mol de gás são aquecidos de 300 K a 400 K à pressão constante.

24. Uma amostra de gás Ne, inicialmente a 20 °C e a 1atm, expande-se de 1,2 L a 2,6 L e, simultaneamente, aquece-se a 40 °C. Calcule a ΔS para o processo.

25. Um mol de um gás ideal a 298K se expande isotermicamente de 1 L a 2 L.

(a) reversivelmente;

(b) contra uma pressão externa constante de 12,2 atm. Calcule os valores de ΔS_{sis} , ΔS_{viz} e ΔS_{univ} em ambos os casos. Seus resultados são consistentes com a natureza do processo.

26. Uma quantidade de 0,54 mol de vapor, inicialmente a 350 °C e a 2,4 atm, é submetida a um processo cíclico, para o qual $q = -74 \text{ J}$. Calcule o valor de ΔS para o processo.

27. Uma quantidade de 0,35 mol de um gás ideal, inicialmente a 15,6 °C, expande-se de 1,2 L a 7,4 L. Calcule os valores de w , q , ΔU e ΔS se o processo for realizado.

(a) isotermicamente e reversivelmente;

(b) isotermicamente e irreversivelmente contra uma pressão externa de 1 atm.

28. Um mol de um gás ideal se expande isotermicamente de 5 L a 10 L a 300 K. Compare as ΔS_{sis} , ΔS_{viz} e ΔS_{uni} se o processo for realizado:
- (a) isotermicamente e reversivelmente;
- (b) irreversivelmente contra uma pressão externa de 2 atm.
29. À pressão constante, 200 g de água são aquecidos de 10 °C a 20 °C. Calcule a variação da entropia para esse processo. A capacidade calorífica molar da água à pressão constante é 75,3 J K⁻¹.
30. Calcule os valores de ΔS_{sis} , ΔS_{viz} e ΔS_{uni} para a síntese da amônia a 25 °C.
- $$\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2} = 2\text{NH}_{3(\text{g})} \quad H = -92,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- Dados: $S_{\text{m}}^{\circ}(\text{N}_{2}) = 191,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_{2}) = 130,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $S_{\text{m}}^{\circ}(\text{NH}_{3}) = 192,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
31. Descreva, de forma resumida, o ciclo de Carnot. Em seguida, explique o que a área interna delimitada pelas curvas representa.
32. O calor pode ser absorvido por uma substância sem que ela mude sua temperatura. Essa afirmação contradiz o conceito de calor como uma energia no processo de transferência, devido a uma diferença de temperatura?
33. Dê exemplos de processos em que a entropia de um sistema diminui, e explique por que a segunda lei da termodinâmica não é violada.
34. Ocorre variação da entropia em movimentos puramente mecânicos?
35. Duas amostras de um gás, inicialmente à mesma temperatura e pressão, são comprimidas de volume V para o volume $v/2$, uma isotermicamente e a outra adiabaticamente. Em qual dos casos a pressão final é maior? A entropia do gás varia durante qualquer um dos processos?
36. Num ciclo de Carnot, a expansão isotérmica de um gás ideal acontece a 400 K, e a compressão isotérmica, a 300 K. Durante a expansão, 500cal de calor são transferidas pelo gás. Calcule:
- (a) o trabalho realizado pelo gás durante a expansão térmica;
- (b) o calor rejeitado pelo gás durante a compressão isotérmica e;
- (c) o trabalho realizado pelo gás durante a compressão isotérmica.
37. Numa máquina de Carnot de dois estágios, uma quantidade Q_1 de calor é absorvida à temperatura T_1 , o trabalho W_1 é feito, e uma quantidade Q_2 é rejeitada à temperatura T_2 pelo primeiro estágio. No segundo estágio absorve-se o calor rejeitado pelo primeiro, realiza-se um trabalho W_2 , e rejeita-se uma quantidade de calor Q_3 à temperatura T_3 . Prove que a eficiência destas combinações é $(T_1 - T_3)/T_1$.

Capítulo

6

**Energia livre
e espontaneidade**

Objetivos

- Estudar os processos químicos e físicos que ocorrem em um sistema mediante a conceituação da função de estado energia livre;
- Interpretar e prever o sentido espontâneo da transformação de um sistema, tendo a análise da variação de sua energia livre de Gibbs;
- Derivar uma expressão relacionando a variação na energia de Gibbs para uma reação química.

Introdução

À variação de energia de uma transformação que é utilizável ou disponível para realizar um trabalho é dado o nome de **variação de energia livre (ΔG)**.

Imaginemos, por exemplo, uma reação que libera calor (energia). Se uma parte dessa energia for gasta no trabalho de pôr em ordem as moléculas finais da reação, sobrarão apenas a diferença da energia para realizar algum trabalho que nos seja útil.

Como é calculado o trabalho para colocar as moléculas em ordem?

Todos nós sabemos que colocar as coisas em ordem – arrumar os móveis de uma sala, os livros numa prateleira, etc. – dá trabalho, ou seja, gasta energia. Desta forma, alguns cientistas calcularam que, para arrumar as moléculas, gasta-se uma energia de organização, que é igual ao produto da temperatura absoluta pela variação de entropia sofrida pelo sistema: $T \cdot \Delta S$.

Resumindo, temos:

Energia liberada pela reação: H

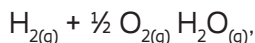
Energia gasta na organização: $T \cdot \Delta S$

Saldo de energia aproveitável: $H - T \cdot \Delta S$

Esse saldo é denominado variação de energia livre (ou energia de Gibbs ou energia útil), e é representado por ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Exemplo:



em que: $\Delta H = -68,3 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S = -39 \text{ kcal/mol}$,

o que nos permite calcular:

A energia liberada na reação: $\Delta H = -68,3 \text{ kcal/mol} = -68.300 \text{ cal/mol}$

A energia gasta para montar as moléculas de H_2O e agrupá-las no estado líquido:

$$T \cdot \Delta S = 298 \cdot (-39) = -11.622 \text{ kcal/mol}$$

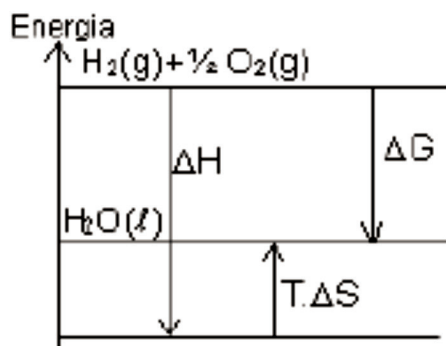
- Saldo de energia (energia útil para realizar trabalho):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -68.300 + 11.622$$

$$\Delta G = -56.678 \text{ kcal/mol}$$

Graficamente, temos:



Espontaneidade de um processo

Dois fatores vão dizer se um processo é espontâneo ou não:

a) Os sistemas tendem para um estado de mais baixa energia.

$$\text{Tendência: } \Delta H = - \text{ ou } H_p < H_R$$

b) Os sistemas tendem para um estado de maior desorganização.

$$\text{Tendência: } T \cdot \Delta S = +$$

Variação de energia livre (ΔG ou ΔF) é o balanço entre essas duas variações.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Transformação espontânea ($\Delta G < 0$)

A energia livre diminui.

A transformação é capaz de libertar energia útil (reação exergônica).

↓ ΔG ↑ **Espontânea**

1.2. Transformação não espontânea ($\Delta G > 0$)

A energia livre aumenta.

A transformação não é capaz de libertar energia útil (reação endergônica). A transformação só é possível pelo fornecimento de trabalho ao sistema.

↑ ΔG ↓ **Espontânea**

1.3. Equilíbrio químico ($\Delta G = 0$)

Como $\Delta G = 0$, logo ficamos com: $\Delta H = T \cdot \Delta S$

Isto significa que o processo não evolui.

De um modo geral, analisando a fórmula:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Podemos concluir que qualquer sistema tende para um **mínimo de entalpia** (ΔH mais negativo possível) e para um **máximo de entropia** (ΔS mais positivo possível).

Com isso, ficamos com:

↑ **ESPONTÂNEA** ↓ ΔG ↓ ΔH ↑ ΔS (desordem)

Importante!

Tanto as reações exotérmicas como as endotérmicas poderão ser espontâneas dependendo do sinal de ΔG e não do ΔH .

$|\Delta H|$ é **grande** e pouco afetado pela temperatura.

$|\Delta S|$ é **pequeno** e pouco afetado pela temperatura.

Sendo assim:

- em **temperaturas (T) baixas**, $T \cdot \Delta S$ influi pouco; ΔH torna-se dominante, e ΔG tem o mesmo sinal de ΔH ; nesse caso, uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$) tem muita possibilidade de ser espontânea ($\Delta G < 0$).
- em **temperaturas (T) altas**, $T \cdot \Delta S$ aumenta, podendo inclusive acontecer $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$; por este motivo, muitas reações “tornam-se espontâneas em temperaturas altas.

Exemplo:



Nessa reação, temos:

$$H = + 27.500 \text{ cal/mol}$$

$$S = + 40,2 \text{ cal/K.mol}$$

Em temperatura ambiente: 25°C (298 K).

Sabendo que: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Substituindo os dados na fórmula, teremos:

$$\Delta G = 27.500 - 298 \cdot 40,2 \quad \Delta G = + 15.520 \text{ cal/mol}$$

O valor $\Delta G > 0$ mostra definitivamente que a reação não é espontânea.

Entretanto, em temperaturas superiores a 412°C (685 K), temos:

$$T \cdot \Delta S = 685 \cdot 40,2 = + 27.537 \text{ cal/mol.}$$

Este valor supera o $\Delta H = + 27.500 \text{ cal/mol}$, tornando o $\Delta G < 0$ e, consequentemente, tornando a reação espontânea.

Resumindo, temos:

- quando ΔH for negativo e ΔS positivo, a reação será sempre espontânea.
- quando ΔH for negativo e ΔS negativo, a reação só será espontânea em temperaturas baixas.
- quando ΔH for positivo e ΔS positivo, a reação só será espontânea em temperaturas altas.
- quando ΔH for positivo e ΔS negativo, a reação nunca será espontânea.

1.4. Um pouco mais de Equilíbrio Químico

O estado de equilíbrio em uma reação química pode ser atingido em graus variáveis de avanço da reação, dependendo de múltiplos fatores. Existem situações limites em que as circunstâncias, nas quais a reação decorre, conduzem ao favorecimento muito acentuado de um dos sentidos. Neste caso, a concentração dos produtos no sistema reacional em equilíbrio pode ser de tal modo superior à concentração residual dos reagentes, que, para todos os fins práticos, na reação, ocorre de forma completa, isto é, desenrola-se até que um dos reagentes se esgote completamente.

As explicações do fenômeno do Equilíbrio Químico foram fundadas essencialmente na base de duas perspectivas teóricas diferentes: termodinâmica e cinética. Abordaremos aqui o ponto de vista termodinâmico.

No campo termodinâmico, o fenômeno do Equilíbrio Químico começa por ser associado ao conceito de entropia, tal como anteriormente elucidado. Um sistema reacional se encontra em equilíbrio químico quando a sua entropia está num máximo, associando isso ao fato de o sistema tender para uma situação mais estável.

Formulações quantitativas do Equilíbrio Químico, derivadas com base em considerações energéticas foram estabelecidas por Van't Hoff e Gibbs. A introdução das energias de Gibbs e Helmholtz facilitam a análise da condição de equilíbrio, pois permitem defini-lo unicamente com base nas propriedades do sistema. A energia de Helmholtz define-se como:

$$A = U - TS,$$

sendo U a energia interna, T a temperatura, e S a entropia do sistema. Para a energia de Gibbs, tem-se,

$$G = H - TS,$$

sendo H a entalpia do sistema, T a temperatura, e S a entropia do sistema. Num sistema, a temperatura e a volume constantes, uma transformação é espontânea se $\Delta A < 0$, e a temperatura e a pressão constantes, se $\Delta G < 0$. Portanto, verifica-se que o sistema tende a evoluir para um estado em que a energia é mínima. Assim, a energia de Gibbs deverá ter o seu valor mínimo no estado de equilíbrio. A situação mais favorável, que minimiza G , ou seja, que implica um valor negativo de ΔG é um aumento da entropia (ΔS positivo) e uma diminuição da entalpia (ΔH negativo). A variação da entalpia do sistema corresponde ao calor posto em jogo em condições de pressão constante.

Quando o sistema aumenta em desordem e perde calor, a reação é, certamente, espontânea. Não é, no entanto, necessário que assim seja para que um processo evolua espontaneamente, visto que outras configurações poderão levar a um valor negativo de ΔG , dependendo das quantidades relativas envolvidas na seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Quando todas as substâncias presentes num sistema reacional estão nas condições padrão, é possível definir a energia de Gibbs padrão da reação:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

em que todas grandezas são determinadas em condições padrão.

Saber que o equilíbrio acontece no valor mínimo de energia de Gibbs não é condição suficiente para conhecer a composição do sistema neste estado. Para tal, é necessário um estudo mais aprofundado.

Em primeiro lugar, descreve-se que o mínimo de energia ocorre numa dada fase de evolução do sistema entre reagentes e produtos. Impõe-se, então, a definição da variável ξ , a qual representa o grau de avanço da reação e se exprime em moles. A sua variação indica o número de moles de reagente em transformação.

Efetuada a derivada da energia de Gibbs em relação ao grau de avanço da reação, deve-se obter um valor nulo no Equilíbrio Químico. Assim, à pressão e a temperatura constantes, a espontaneidade de uma reação pode ser expressa com base em $\Delta_r G$, que, por sua vez, pode também ser definida como a variação da energia de Gibbs em relação ao grau de avanço da reação:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

Esta relação se associa ao fato de que G pode ser expressa em termos da diferença entre os potenciais químicos dos reagentes e dos produtos de uma reação.

Os potenciais químicos (representados por μ) demonstram como a energia de Gibbs de um dado sistema varia quando se fazem alterações de composição. No caso das misturas, o potencial químico de um dado componente é a contribuição dessa espécie para energia de Gibbs. Assim, o potencial químico de um componente A define-se como a energia de Gibbs parcial molar, à pressão e à temperatura constantes:

$$\hat{i}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T},$$

sendo n_A a quantidade de substância do componente A e salvaguardando-se a manutenção da quantidade de substância dos restantes componentes.

A energia de Gibbs está, assim, dependente da variação dos potenciais das espécies. Para um sistema composto por A, B, \dots , em que a temperatura e a pressão são constantes, temos:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

No caso de um sistema reacional, uma vez definido o grau de avanço da reação e considerando a reação genérica:



pode-se escrever a equação

$$dG = \mu_A d\xi + \mu_B d\xi + (\mu_B - \mu_A) d\xi.$$

A equação anterior pode ainda ser reescrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \hat{i}} \right)_{p,T} = \hat{i}_B - \hat{i}_A$$

e, portanto,

$$\Delta_r G = \hat{i}_B - \hat{i}_A.$$

$\Delta_r G$ pode, pois, ser interpretado como a diferença entre os potenciais químicos de produtos e reagentes na composição da mistura reacional.

No caso de um componente gasoso de uma mistura em que a pressão parcial é p_A , o potencial químico é dado por

$$\hat{i}_A = \hat{i}_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right).$$

Com base na definição dos potenciais químicos, pode-se chegar a uma forma da energia de Gibbs muito favorável para a descrição do estado de equilíbrio. A e B representam gases ideais e, já que o estado padrão de ambos é 1 bar, tem-se

$$\ddot{A}_r G = \dot{i}_B - \dot{i}_A = (\dot{i}_B^\circ + RT \ln p_B) - (\dot{i}_A^\circ + RT \ln p_A) = \ddot{A}_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right).$$

Uma vez que se está assumindo qualquer estado de energia do sistema, a relação entre as pressões parciais na equação anterior designa-se quociente da reação Q (quociente reacional),

$$\ddot{A}_r G = \ddot{A}_r G^\circ + RT \ln Q$$

no equilíbrio, $\Delta_r G = 0$, sendo possível relacionar a constante de equilíbrio com a energia de Gibbs padrão da reação,

$$\ddot{A}_r G^\circ = -RT \ln K.$$

Escrevendo a equação em ordem à constante de equilíbrio, obtém-se

$$K = \exp \left(-\frac{\ddot{A}_r G^\circ}{RT} \right).$$

A equação da constante de equilíbrio para a reação genérica considerada é

$$K_p = \left(\frac{p_{B_{eq}}}{p_{A_{eq}}} \right).$$

A designação K_p deve-se ao fato de a constante de equilíbrio ter sido definida em termos de pressões parciais. A equação para a constante do Equilíbrio Químico em termos da quantidade de produtos formada face à quantidade de reagentes fornecida é essencial, por exemplo, para a indústria química no controle da produtividade.

O Equilíbrio Químico é uma das aplicações mais importantes da Termodinâmica. Quando se diz que o sistema está em estado de equilíbrio, isto quer dizer que o sistema está em descanso, e os processos dinâmicos ocorrem continuamente, isto é, para qualquer processo, as velocidades no sentido direto e inverso são semelhantes, assegurando que a composição total do sistema não se altera.

A primeira e a segunda lei da Termodinâmica indica que um sistema tende a caminhar para o estado de mínima energia e máxima entropia. Estas condições devem ser, portanto, satisfeitas para um sistema atingir o equilíbrio.

Um processo espontâneo ocasiona uma variação líquida positiva na entropia de um sistema. Observa-se que um sistema em equilíbrio não pode ser submetido a variações espontâneas. Portanto, a variação de entropia para qualquer processo em equilíbrio deve ser zero:

$$dS = 0.$$

Do mesmo modo, pode ser mostrado que a variação da energia livre de Gibbs deve ser zero para qualquer processo em equilíbrio em um sistema de composição constante sob condições isotérmicas e isobáricas:

$$dG = 0.$$

Em um sistema fechado, em equilíbrio sob condições de pressão e temperatura constantes, o potencial químico do composto i é o mesmo em todas as fases na qual i existe:

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta,$$

onde α e β são diferentes fases do componente i .

Uma fase é uma parte de um sistema homogêneo com respeito às propriedades químicas e físicas intensivas e é separada de outras partes do sistema por bordas ou fronteiras.

Para qualquer reação química, existe um ponto de equilíbrio no qual não há tendência de a reação prosseguir ou regredir. Embora o ponto de equilíbrio da maioria das reações químicas esteja muito deslocado para o lado direito ou para o lado esquerdo da reação, o ponto verdadeiro de equilíbrio pode ser calculado.

2. Princípio de Le Chatelier

Um método qualitativo de avaliar o que ocorre num sistema quando determinada variação é imposta é utilizar uma regra definida por Le Chatelier, que verificou um fato comum a todos os sistemas em equilíbrio químico. Existem inúmeras formulações desta regra, que ficou conhecida como o Princípio de Le Chatelier, sendo um dos possíveis enunciados o seguinte:

Quando um sistema em equilíbrio é sujeito a uma perturbação (tal como uma alteração de temperatura, pressão ou concentração), o equilíbrio desloca-se no sentido que minimiza o efeito dessa alteração, até se estabelecer um novo estado de equilíbrio.

Em 1888, Le Chatelier apresentou uma reformulação do seu princípio:

Qualquer alteração num dos fatores que afetam o equilíbrio, provoca uma resposta do sistema numa direção tal que o fator em questão sofre uma alteração em sentido oposto ao original.

No entanto, este princípio só se aplica quando as alterações ao equilíbrio são efetuadas de acordo com algumas condições, pelo que é, muitas vezes, necessário recorrer a outro tipo de raciocínio para compreender a evolução de um sistema em equilíbrio quando sujeito a alterações.

Síntese do Capítulo



Neste último capítulo, você estudou sobre os processos químicos e físicos que ocorrem em um sistema, tendo como base a conceituação da função de estado de energia livre, que conhecemos como sendo a variação de energia de uma transformação que é utilizável ou disponível para realizar um trabalho.

Você foi levado(a) a interpretar e a prever o sentido espontâneo da transformação de um sistema, tendo a análise da variação de sua energia livre de Gibbs, bem como aprendeu a relacionar, através de uma expressão, a variação de Gibbs para uma reação química.

Sobre a espontaneidade de um processo, você pôde concluir que qualquer sistema tende para um mínimo de entalpia e para um máximo de entropia e que tanto as reações exotérmicas como as endotérmicas poderão ser espontâneas, dependendo do sinal de G , e não de H .

Finalizando, você relembrou e ampliou conceitos sobre Equilíbrio Químico, cujo fenômeno funda-se em duas perspectivas teóricas diferentes: termodinâmica e cinética. A termodinâmica foi a perspectiva estudada durante todo este livro.

Exercícios Resolvidos



1. Analise as afirmativas abaixo:

- I. Entalpia (H) pode ser conceituada como a energia global de um sistema.
 - II. Uma reação exotérmica apresenta ΔH positivo.
 - III. O calor de reação de um processo químico será dado por ΔH .
- a) Somente I é correta.
 - b) Somente II é correta.
 - c) Somente III é correta.
 - d) As afirmativas I e II são corretas.
 - e) As afirmativas I e III são corretas.

Resposta: E.

2. Pode uma transformação apresentar diminuição de entalpia, e a diminuição de entropia ser espontânea?

Resposta: Sim.

3. Considerando-se a transformação isotérmica $\text{N}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ à 25 °C e sabendo-se que a variação de entalpia (ΔH) é $-19,5 \text{ kcal/mol}$ e que a variação de entropia (ΔS) é $18 \text{ cal/}^\circ \text{ mol}$, podemos afirmar que a variação de energia livre (ΔG) do sistema é:

- a) $+19,25 \text{ kcal}$ e espontâneo.
 b) $-19,25 \text{ kcal}$ e não espontâneo.
 c) $+24,86 \text{ kcal}$ e não espontâneo.
 d) $-24,86 \text{ kcal}$ e espontâneo.
 e) n.d.a.

Resposta: D.

4. Determine a espontaneidade da reação $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$ à temperatura de 100°C.

Dado: $DH_{\text{C}_2\text{H}_2} = 54,2 \text{ kcal/mol}$;

$DS_{\text{H}_2} = 31,2 \text{ cal/k mol}$;

$DS_{\text{C}_2\text{H}_2} = 48 \text{ cal/k mol}$;

$DH_{\text{C}_2\text{H}_6} = -20,2 \text{ kcal/mol}$;

$DS_{\text{C}_2\text{H}_6} = 54,8 \text{ cal/k mol}$;

Resposta: $\Delta G = -53.700 \text{ cal}$, e a reação é espontânea.

5. Para uma dada reação, sabe-se que $\Delta H = 20 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S = 80 \text{ cal/mol.K}$. Qual o ΔG dessa reação a 1000K?

Resposta:

$\Delta G = -60 \text{ kcal/mol}$.

6. A energia de ligação média para a ligação C – H no metano $\text{CH}_{4(g)}$ é aproximadamente:

Dado: ΔH_f° (entalpia de formação-padrão)

$\text{CH}_{4(g)} = -17,9 \text{ kcal/mol}$

$\text{H}_{(g)} = +52,1 \text{ kcal/mol}$

$\text{C}_{(g)} = +170,9 \text{ kcal/mol}$

- a) $+99 \text{ kcal/mol}$.
 b) $+60 \text{ kcal/mol}$.
 c) $+73 \text{ kcal/mol}$.
 d) $+397 \text{ kcal/mol}$.

Resposta: A.

7. Considerando a reação dada pela equação $H_{2(g)} + I_{2(g)}$ e sabendo que as entropias padrão, nas condições da reação, são:

- para o $H_{2(g)}$: 31,2 cal/K . mol
- para o $I_{2(g)}$: 27,9 cal/K . mol
- para o $HI_{(g)}$: 49,3 cal/K . mol

Podemos concluir que a variação de entropia na reação dada, por mol de HI formado, em cal/K .mol, é igual a:

- a) -4,9
- b) -9,8
- c) +19,7
- d) +39,5
- e) +108,4

Resposta: C.

8. Por que motivo, a altas temperaturas, as reações químicas tendem a ser espontâneas?

Resposta: A espontaneidade de uma transformação está relacionada com a variação de entalpia e a energia de organização ($T\Delta S$) que dão valor da variação de energia livre (ΔG). $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. A altas temperaturas, a entropia (S) dos sistemas aumenta bastante, e o valor de $T\Delta S$ adquire valor alto e positivo, dando ΔG negativo. Devemos lembrar também que, em altas temperaturas, aumenta-se a energia cinética das moléculas, favorecendo a espontaneidade.

9. Os ΔG_f° da glicose e do etanol em solução aquosa são -219,20 e -43,40 Kcal/mol, respectivamente, e o ΔG_f° do dióxido de carbono gasoso é -94,30 Kcal/mol. A 25 °C, o ΔG° em Kcal/mol da reação: Glicose ® 2 etanol + 2 CO_2 é:

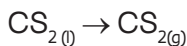
- a) 494,60.
- b) -81,50.
- c) 81,50.
- d) -56,20.
- e) $56,20\Delta G_f^\circ =$ energia livre de formação = energia livre padrão = energia livre normal.

Resposta: D.

Atividades de avaliação



1. Considere a reação de vaporização do dissulfeto de carbono:



Sabendo que:

$$H_f^\circ (\text{CS}_{2(g)}) = 117 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$H_f^\circ (\text{CS}_{2(l)}) = 89 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$S_f^\circ (\text{CS}_{2(l)} \rightarrow \text{CS}_{2(g)}) = 87 \text{ JKmol}^{-1}$$

Calcule a variação da energia de Gibbs para esta transição de fase à temperatura de 25 °C. Comente o resultado obtido.

2. Sabendo que, para a reação $A_{(s)} + B_{2(l)} \rightarrow AB_{2(l)}$, a forma funcional da entalpia padrão entre 500 K e 2000 K é dada por:

$$H^\circ = -88,1 + 2,1 \times 10^{-2} T^2$$

e $S^\circ = -52,5 \text{ J/K}$ tendo isso em vista responda: a reação é espontânea a 1000K?

3. Se a energia livre G° do grafite, a 25 °C e a 1 atm, é considerada igual a zero, o valor de G° para o diamante é 685 cal/mol, nas mesmas condições de temperatura e pressão. As entropias são:

$$\Delta S^\circ (\text{diamante}) = 0,583 \text{ cal/K.mol}$$

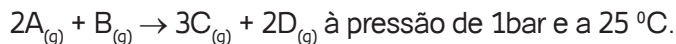
$$\Delta S^\circ (\text{grafite}) = 1,361 \text{ cal/K.mol}$$

Qual a possibilidade de convertermos grafite em diamante, variando somente a temperatura? Considere a entropia constante com a temperatura.

4. A variação da energia de Gibbs, num processo à pressão constante, ajusta-se à expressão $\Delta G = -85,4 + 36,5T$. Calcule o valor de S no processo.
5. Calcule a variação da energia de Gibbs de 25 g de metanol quando a pressão aumenta isotermicamente de 100 kPa a 100 MPa (densidade do metanol $0,791 \text{ gcm}^{-3}$).
6. Quando se comprime isotermicamente 2 mols de um gás ideal, a 330 K e a 3,5atm, sua entropia diminui de 25 JK^{-1} . Calcule (a) a pressão final do gás e (b) ΔG no processo.
7. Calcule a variação de G_m do gelo em um processo isotérmico, sabendo que a densidade será de $0,917 \text{ gcm}^{-3}$ e que a pressão vai de 1 bar para 2 bar.
8. Um vaso está dividido em dois compartimentos iguais. Um deles tem 3 mols de H_2 a 298 K, o outro tem 1 mol de N_2 a 298 K. Calcule a energia de Gibbs de mistura quando se remove a separação entre os dois compartimentos. Considere o gás como ideal.

9. Qual seria o valor de ΔG da mistura quando são misturados 2 mols de H_2 , a 2 atm e a 298 K, com 4 mols de N_2 , a 3 atm e 298 K quando o volume é constante? Qual seria o valor de ΔG da mistura se as pressões iniciais dos dois gases fossem iguais?
10. Calcule o valor da constante de equilíbrio a 500 K para as seguintes reações:
- (a) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$
 (b) $SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$
 (c) $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$
11. Certas bactérias no solo obtêm energia necessária para o crescimento a partir da oxidação do nitrato para nitrito. $NO_2^- + O_{2(g)} \rightarrow NO_3^-$. Dado que a energia de Gibbs padrão do NO_2^- e NO_3^- são $-34,6 \text{ kJmol}^{-1}$ e $-110,5 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente, calcule a quantidade de energia de Gibbs liberada quando 1 mol de NO_2^- é oxidado para 1 mol de NO_3^- .
12. Suponha que 2,5 mmol de ar ocupem 72 dm^3 a 298 K e se expandam a 100 dm^3 . Calcule a variação de energia de Gibbs.
13. A partir dos valores dados para ΔH° e ΔS° , calcule ΔG° para cada uma das reações a 298 K. Se a reação não for espontânea sob condições padrão a 298 K, a que temperatura (se houver uma) a reação se tornaria espontânea?
- a) $2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2PbO_{(s)} + SO_{2(g)}$ $H^\circ = -844 \text{ kJ}$ e $S^\circ = -165 \text{ J/K}$
 b) $2POCl_{3(g)} \rightarrow 2PCl_{3(g)} + O_{2(g)}$ $H^\circ = 572 \text{ kJ}$ e $S^\circ = 179 \text{ J/K}$
14. a) Qual a quantidade de calor produzida, queimando-se um mol de etileno (C_2H_4) sob condições padrão, se reagentes e produtos são trazidos a 298K e é formado $H_2O_{(l)}$?
 b) Qual a quantidade máxima de trabalho útil que pode ser alcançada sob condições padrão por esse sistema?
- Dado que: $CO_{2(g)}$ ($\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ}$ $\Delta G_f^\circ = -394,4 \text{ kJ}$); $H_2O_{(l)}$ ($\Delta H_f^\circ = -285,83 \text{ kJ}$ $\Delta G_f^\circ = -237,13 \text{ kJ}$); C_2H_4 ($\Delta H_f^\circ = 52,30 \text{ kJ}$ $\Delta G_f^\circ = 68,11 \text{ kJ}$).
15. Numa reação biológica que ocorre no seu corpo a 37°C , a variação de entalpia é -125 kJ.mol^{-1} , e a variação da entropia é $-126 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. (a) Calcule a variação da energia de Gibbs desta reação. A reação é espontânea? (b) Considere os valores de variação de entalpia e entropia independentes da temperatura e obtenha a temperatura na qual $\Delta G_{\text{reação}} = 0$. Qual é a importância dessa temperatura para esta reação?
16. A espontaneidade é um conceito bastante utilizado na termodinâmica para caracterizar diferentes tipos de processo. Comente sobre a espontaneidade de um processo, caracterizando processos espontâneos e não espontâneos presentes no nosso cotidiano.

17. Sabendo que um processo termodinâmico obedece à seguinte equação química:



Sabe-se que, para iniciar o processo, é necessário colocar 2 mols de B para cada 1 mol de A. No equilíbrio, observou-se a formação de 0,90 mols de C. Calcule:

- a) a porcentagem do número de matéria existente no final do processo de cada substância (A, B, C e D);
 - b) o valor da constante em termos de pressão parcial;
 - c) o valor da variação da energia de Gibbs padrão.
18. As constantes de equilíbrio para a dissociação em fase gasosa de iodo molecular, $I_{2(g)} \leftrightarrow 2I_{(g)}$ foram medidas a várias temperaturas:

T/K	872	973	1073	1173
K_p	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-2}$	0,0480

Determine, graficamente, os valores de $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ para a reação.

Referências



- ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. **Físico-química**: uma aplicação aos materiais. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.
- ATKINS, P. W., PAULA, J., **Físico-Química**, Vol. 1, 6ª ed. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1999.
- BEN-DOV, Y. **Convite à física**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1996.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1986.
- FEYNMAN, R. P. **Física em 12 lições**. Rio de Janeiro: Ediouro, 2005.
- GUÉMEZ, J.; FIOLEAIS, C.; FIOLEAIS, M.. **Fundamentos de termodinâmica do equilíbrio**. Lisboa – Portugal. Fundação Calouste Gulbekian, 1998, p.101-103.
- GUGGENHEIM, E. A.. **Termodinâmica**. Um tratamento avançado para químicos e físicos. Madrid-Espanha. Editorial Technos S.A., 1970, p.41-47.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K.. **Physics 2**. 4th.ed. Rio do Janeiro. **Technical and Scientific Books Publishing SA**, 1992, p. 240-254.
- HAVEN, K. F. **As 100 maiores descobertas científicas de todos os tempos**. São Paulo: Ediouro, 2008.
- OLIVEIRA, M. J. de. **Termodinâmica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- PILLA, L. **Físico-química**. Vol. 1, Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1979.
- SEARS, F. e outros. **FÍSICA 2 – Mecânica dos Fluidos, Calor e Movimento Ondulatório**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1984.
- WYLEN, G. J. Van; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. 2ª. ed. São Paulo. Editora Edgard Blucher LTDA, 1976, p. 125-181.

Sobre o autor

Rui Carlos Barros da Silva: Engenheiro Químico (EQ/UFRJ); Professor Adjunto do Curso de Química da Universidade Estadual do Ceará; Mestre em Engenharia Metalúrgica (EEIMVR/UFF); Doutor em Ciências, área de Concentração: Físico-Química (DQ/UFSCar).



Química

Fiel a sua missão de interiorizar o ensino superior no estado Ceará, a UECE, como uma instituição que participa do Sistema Universidade Aberta do Brasil, vem ampliando a oferta de cursos de graduação e pós-graduação na modalidade de educação a distância, e gerando experiências e possibilidades inovadoras com uso das novas plataformas tecnológicas decorrentes da popularização da internet, funcionamento do cinturão digital e massificação dos computadores pessoais.

Comprometida com a formação de professores em todos os níveis e a qualificação dos servidores públicos para bem servir ao Estado, os cursos da UAB/UECE atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pelos normativos legais do Governo Federal e se articulam com as demandas de desenvolvimento das regiões do Ceará.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

