

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estado gasoso

O estado gasoso é certamente o estado de agregação sob o qual menos nos debruçamos, se pensarmos na observação que fazemos daquilo que nos rodeia. Todos sabemos que existe (atmosfera, combustíveis gasosos...), mas não é fácil enumerar um conjunto de propriedades que lhes sejam características. Podemos contudo afirmar, de forma simplista, que os gases fluem com extrema facilidade, tem uma densidade baixa, são bastante compressíveis, e ocupam todo o volume que lhes seja disponível.

Vamos neste capítulo rever alguns conhecimentos importantes sobre o estado gasoso, pois é frequentemente utilizado como exemplo na demonstração dos fundamentos básicos da Termodinâmica Química.

O modelo do gás perfeito

No estudo da Termodinâmica não necessitamos de qualquer teoria acerca da estrutura molecular, mas no entanto é bom termos em mente um modelo molecular para interpretar os seus resultados. Uma boa visão para um gás perfeito é o de um conjunto de moléculas, consideradas partículas pontuais, em movimento aleatório, com velocidades que aumentam com a temperatura, e sem interações entre si, excepto colisões elásticas de muito curta duração.

As propriedades fundamentais para estudarmos um sistema termodinâmico são o volume, V , a pressão, p , a temperatura, T , e a quantidade de matéria, ou número de moles, n . Um gás, num dado estado termodinâmico de equilíbrio, é caracterizado univocamente por aquelas propriedades. No entanto estas propriedades não são independentes umas das outras, pois existe uma equação de estado que relaciona todas estas propriedades. Essa equação para um gás perfeito é a equação dos gases perfeitos:

$$pV = nRT$$

onde p é a pressão a que o gás está sujeito, T a sua temperatura absoluta, V o volume que ocupa, n o número de moles de gás presente, e R é a constante dos gases perfeitos.

$$R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 83.14 \text{ bar.cm}^3.\text{mol}^{-1} \text{ ou}$$

$$R = 0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Voltaremos a esta equação mais adiante. Por agora vamos recordar alguns conceitos básicos sobre pressão e temperatura que importa ter presentes ao longo do curso. Estes conceitos são do maior interesse, pois todos os fenómenos químicos dependem destas variáveis termodinâmicas.

Pressão

A pressão constitui com a temperatura o par de variáveis termodinâmicas consideradas como independentes, pois é relativamente simples controlá-las num laboratório ou instalação industrial.

A pressão é uma força exercida por unidade de área. Mede-se em várias unidades. A unidade de pressão do Sistema Internacional (SI) é o Pascal. O Pascal é uma unidade derivada deste sistema, e representa a pressão exercida pela força de 1 N actuando numa área de 1 m^2 , isto é:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

Esta unidade é pouco prática pois representa uma quantidade muito pequena. A sua relação com unidades mais práticas é a seguinte:

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

Usam-se ainda unidades mais pequenas como o torr, que é muito aproximadamente igual ao milímetro de mercúrio, mmHg:

$$1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$$

Da relação anterior deriva outra igualdade importante que relaciona a atmosfera com esta última unidade:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

O método mais simples de medida da pressão para zonas entre ≈ 10 mbar e 1 bar é o manómetro de mercúrio. Um exemplo é a medida da pressão atmosférica com um barómetro. O princípio básico desta medida é o equilíbrio entre uma coluna de mercúrio e uma coluna de ar à superfície líquida do mercúrio. Considere-se a figura 1.1:

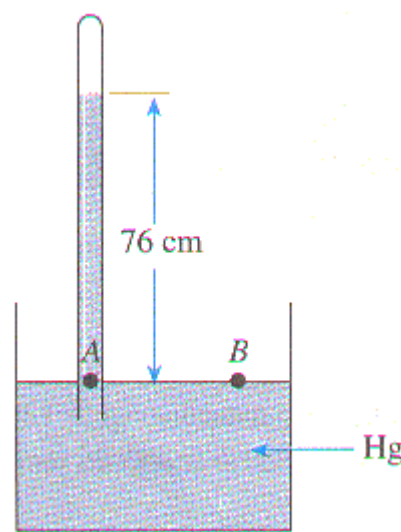


Figura 1.1. Barómetro de mercúrio

Se o espaço acima da coluna de mercúrio for um vácuo perfeito, a pressão atmosférica, p , pode ser relacionada com a altura da coluna de mercúrio, h , da seguinte forma:

$$p = F/A = mg/A = \rho \pi r^2 h g / \pi r^2 = \rho h g$$

onde F é a força exercida pela coluna de mercúrio por unidade de área, A , m é a massa de mercúrio, g é a aceleração da gravidade, e ρ é a densidade do mercúrio.

Os manómetros mais simples são em forma de U. O tubo em forma de U encontra-se cheio de mercúrio, como mostra a figura 1.2:

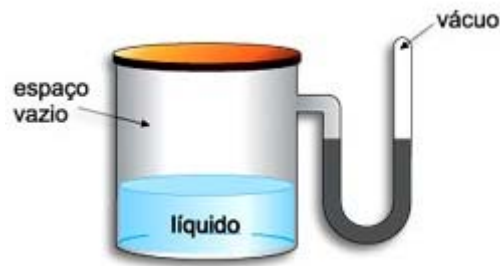


Figura 1.2. Manómetro de mercúrio

Um dos braços do manómetro encontra-se ligado ao sistema ao qual se pretende medir a pressão. O outro braço está fechado em vácuo, ou aberto. Se está aberto, a pressão medida no sistema é relativa, isto é:

$$P_{sist} = P_{man} + P_{atm}$$

Se o tubo estiver fechado, $P_{sist} = P_{man}$.

Os manómetros de mercúrio são utilizados em linhas de vácuo, para operações de controle e medida de pressões relativamente baixas. Para pressões mais reduzidas, na zona do vácuo primário temos de recorrer a manómetros do tipo Pirani. Estes manómetros utilizam um filamento aquecido de um metal com um coeficiente de variação da resistência com a temperatura elevado. A temperatura do filamento depende da condutibilidade térmica do gás residual que, a baixas pressões, varia linearmente com a pressão. Estes manómetros necessitam de calibração. Para o alto vácuo utilizam-se manómetros de ionização.

Para pressões mais elevadas recorre-se frequentemente a manómetros de tubo de Bourdon como o da figura seguinte:

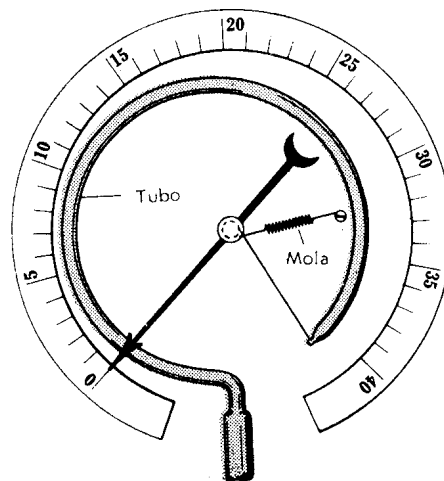


Figura 1.3. Manómetro de tubo de Bourdon

O tubo de Bourdon é um tubo fechado na extremidade e enrolado. Quando a pressão é aplicada o tubo tende a desenrolar provocando o movimento de um mecanismo com ponteiro.

Temperatura

Todos sabemos intuitivamente o significado de temperatura, mas definir correctamente o termo é um pouco mais complicado. Podemos afirmar que a temperatura é a propriedade que nos indica a direcção de um fluxo de energia. Se o calor flui de um corpo A para um corpo B dizemos que A está mais quente, ou com temperatura mais elevada do que B. Se não há fluxo de energia quando os corpos A e B estão em contacto então dizemos que estão em equilíbrio térmico. Supondo agora um corpo A em equilíbrio térmico com B e B em equilíbrio térmico com C então C e A estão também em equilíbrio térmico. Isto é a base da Lei Zero da Termodinâmica:

Se A está em equilíbrio térmico com B e B em equilíbrio térmico com C , então C está também em equilíbrio térmico com A

A lei zero da termodinâmica é o princípio fundamental que permite construir termómetros. Estes são instrumentos que indicam uma variação de temperatura em

função de uma propriedade física qualquer (como por exemplo o comprimento de uma coluna de mercúrio).

Nos primórdios da termometria as temperaturas foram relacionadas com o comprimento de uma coluna de líquido, e as diferenças de comprimento observadas em contacto com gelo e em contacto com água em ebulição foram divididas em 100 partes iguais, atribuindo-se 0 graus ao valor mais baixo. Esta é a escala em graus Celsius. Esta escala depende pois do fluido utilizado.

Pelo contrário, o volume de um gás é aproximadamente independente do tipo de gás, à medida que a densidade tende para zero. Esta propriedade permite estabelecer a escala de temperaturas termodinâmicas. As temperaturas termodinâmicas são designadas por T e medem-se em kelvin, K. A relação entre a escala termodinâmica de temperatura e a escala mais vulgarmente utilizada, ou escala em graus Celsius, °C, é:

$$T/K = t/^{\circ}C + 273.15$$

Nesta escala 0 °C corresponde exactamente a 273.15 K.

A temperatura pode ser medida utilizando um termómetro de gases. A temperatura é medida comparando a pressão do gás quando está em contacto térmico com a amostra à qual se pretende medir a temperatura, e com um padrão adequado. Um padrão adequado é a água no seu ponto triplo (ver adiante no curso), a condição única de p e T em que a água coexiste simultaneamente nos três estados de agregação, sólido, líquido e vapor. A temperatura do ponto triplo é definida exactamente como:

$$T_3 = 273.16 \text{ K}$$

Se a pressão medida quando o termómetro de gás está em contacto com a amostra é p , e a pressão quando está em contacto com T_3 é p_3 , então a temperatura da amostra é dada por:

$$T \approx (p/p_3)T_3$$

A relação anterior é exacta apenas quando o gás se comporta idealmente, isto é, na zona das baixas pressões. Na figura seguinte mostra-se um termómetro de gás a volume constante:

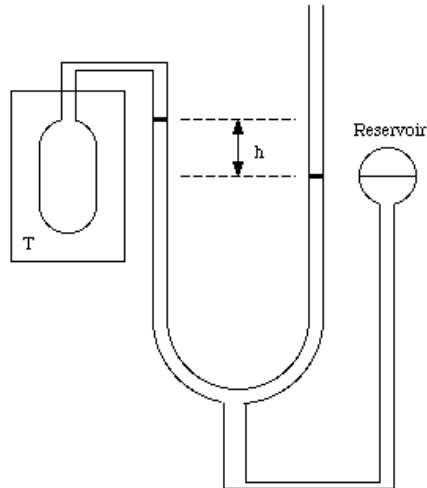


Figura 1.4. Termómetro de gás a volume constante

O termómetro anterior é evidentemente pouco prático. Os termómetros de expansão fazem uso da dilatação das substâncias como propriedade termométrica. O exemplo mais comum é o termómetro de mercúrio. Estes termómetros são previamente calibrados, pois a dilatação da coluna de mercúrio também depende do vidro utilizado.

Para maior rigor das medidas de temperatura utilizam-se outros tipos de termómetros. Nos termómetros de resistência de Platina é medida a resistência da platina em contacto com a amostra, que por sua vez é função da temperatura. Outro tipo de termómetros são os termopares. Estes consistem em duas junções de condutores diferentes (existem vários tipos). Uma das junções coloca-se a uma temperatura t_0 conhecida (pode ser o gelo em fusão) e a outra à temperatura t que se pretende medir. A força electromotriz gerada é função da diferença de temperaturas, podendo assim determinar-se t .

Para altas temperatura pode ainda utilizar-se um pirómetro óptico, em que é medida a radiação emitida pela fonte, num dado comprimento de onda, que por sua vez é função da temperatura.

Leis dos gases

A equação dos gases perfeitos é uma lei limite, pois quando $p \rightarrow 0$, quase todos os gases obedecem a esta lei. A pressões próximas de 1 atm e temperatura ambiente a maioria dos gases não se desvia muito deste comportamento. A equação dos gases perfeitos pode ser facilmente deduzida das leis fundamentais dos gases. A primeira destas leis é a Lei de Boyle. Para n e T constantes Boyle verificou o seguinte:

$$pV = \text{constante}$$

Num gráfico p, V obtemos isotérmicas como as da figura seguinte:

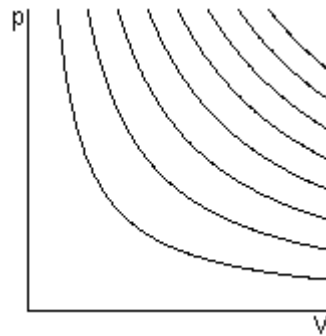


Figura 1.5. Isotérmicas ideais de um gás

Outra lei fundamental é a Lei de Charles e Gay-Lussac. Para n e p constantes obtêm-se:

$$V \propto T$$

e para n e V constantes obtêm-se igualmente:

$$P \propto T$$

Verifica-se assim que $V \propto T$ com uma constante de proporcionalidade que depende da pressão. Cada curva representa uma isobárica e é traduzida por uma linha recta no diagrama V, T .

Lord Kelvin reconheceu a importância desta lei, definindo a partir daí uma escala de temperaturas absolutas, ou escala termodinâmica. De facto Lord Kelvin verificou que extrapolando o volume de vários gases em função da temperatura, para volume nulo, obtêm-se para todos uma intersecção na ordenada que correspondia a -273.15

°C. A este valor atribuiu o valor de 0 K, mantendo os intervalos entre graus iguais. Isto significa que os 0 °C são precisamente 273.15 K. Esta escala é a única com interesse em cálculos termodinâmicos. Isto pode ser observado na figura abaixo:

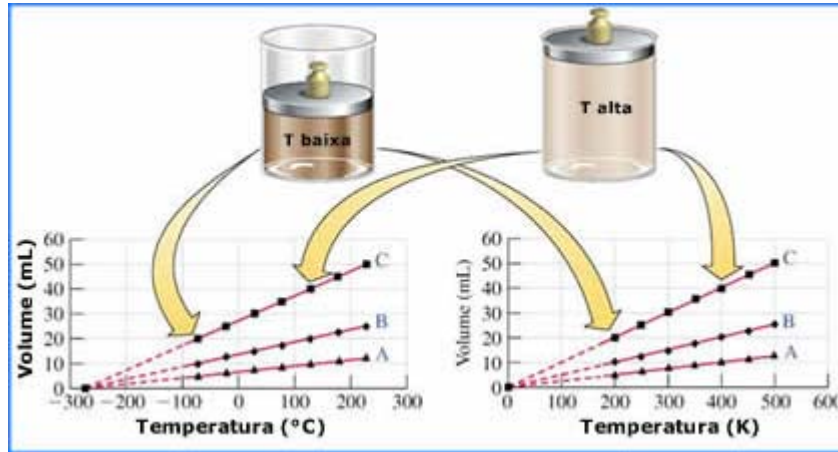


Figura 1.6. Isobáricas ideais de um gás

A ultima lei fundamental é a Lei de Avogadro . Para p e T constantes temos:

$$V \propto n$$

Juntando todas estas leis obtemos:

$$V \propto 1/p \cdot T \cdot n$$

$$V \propto nT/p$$

ou

$$V = Constante \times nT/p$$

Esta constante é uma constante universal e é a constante dos gases perfeitos, R . A equação anterior vem então:

$$pVm = RT$$

onde Vm é o volume molar do gás. Um mole de gás perfeito ocupa em condições PTP precisamente 22.414 litros.

Misturas

No caso de misturas de gases perfeitos podemos aplicar a Lei de Dalton. A pressão exercida por uma mistura de gases perfeitos (A + B) é a soma das pressões exercidas pelos gases individuais, ocupando o mesmo volume:

$$p = p_A + p_B$$

Como a fracção molar de um dos componentes na mistura é $y_A = n_A/(n_A + n_B)$ então obtêm-se facilmente:

$$p_A = y_A \times p$$

onde p_A é a pressão parcial de A e p é a pressão total. Vamos achar esta equação muito útil mais adiante.

Gases reais

Os gases reais são imperfeitos pois existem interacções intermoleculares, isto é, forças repulsivas e atractivas entre os átomos ou moléculas. Os desvios à idealidade são mais importantes a altas pressões e condições extremas de temperatura. Uma das formas mais simples de visualizar estes desvios consiste em representar o factor de compressibilidade em função da pressão. O factor de compressibilidade é dado por:

$$z = pV_m/RT$$

Na figura seguinte mostra-se a variação de z com a pressão para um gás real, comparativamente ao comportamento de um gás perfeito.

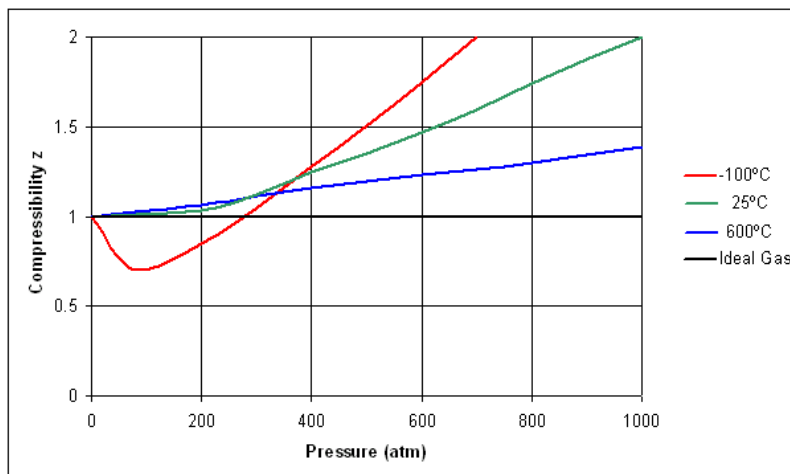


Figura 1.7. Variação do coeficiente de compressibilidade com a pressão.

Quando $z > 1$ as forças repulsivas são dominantes e os gases são mais difíceis de comprimir que um gás perfeito, e para $z < 1$ as forças atractivas são dominantes e o gás mais fácil de comprimir.

Vejamos agora um diagrama p, V_m mostrando as isotérmicas experimentais para um gás real, tomando como exemplo o CO_2 .

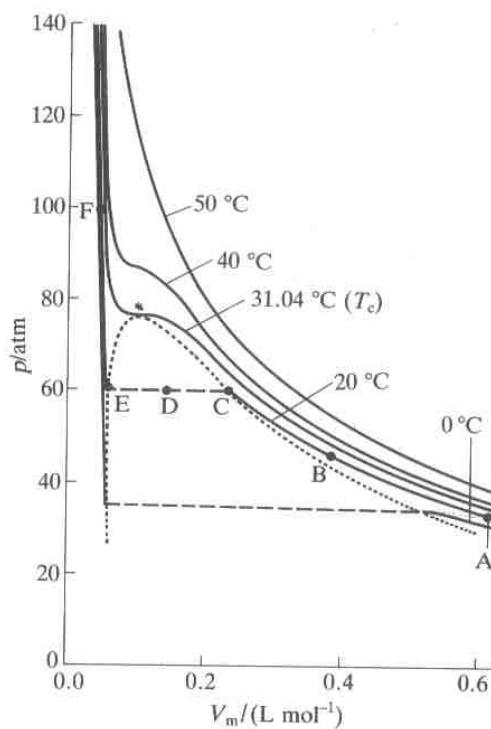


Figura 1.8. Isotérmicas experimentais para o CO_2

Como se pode observar, para valores de V_m elevados e temperaturas mais altas as isotérmicas reais são semelhantes às isotérmicas de um gás perfeito. Esta conclusão permite-nos expandir a equação dos gases perfeitos da seguinte forma:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

Esta expressão é a equação de estado do virial, sendo os coeficientes B' e C' os respectivos coeficientes de virial, dependentes unicamente da temperatura. É uma extensão importante da equação dos gases perfeitos. A temperatura para a qual o 2º coeficiente do virial é nulo designa-se por temperatura de Boyle, isto é $B'(T = T_B) = 0$, verificando-se que, por coincidência, a esta temperatura o gás se comporta como perfeito.

Vejam agora o que acontece com a condensação do gás. Consideremos um dado volume de uma amostra de gás, inicialmente no estado A, que é diminuído a temperatura constante. Próximo de A a pressão do gás aumenta mais ou menos de acordo com a Lei de Boyle. Começam a surgir desvios quando o volume se aproxima de B. No ponto C (que corresponde a cerca de 60 atm no caso do dióxido de carbono) começa a condensação do gás. Este ponto é chamado de ponto de orvalho. Ao longo da linha CDE existem duas fases presentes, a líquida e a gasosa. A linha CDE representa pois a curva de pressão de vapor do líquido à temperatura da experiência. No ponto E (ponto de bolha) toda a amostra é liquefeita. Qualquer redução de volume posterior requer um enorme aumento de pressão (E para F por exemplo).

A isotérmica à temperatura T_c , neste caso 31.04 °C, é bastante importante e corresponde à isotérmica crítica. O ponto assinalado com um * é o ponto crítico do fluido. Acima desta temperatura é impossível formar-se líquido, seja qual for a pressão aplicada. Se a amostra for comprimida à temperatura T_c não se formam duas fases, mas uma única fase que ocupa todo o volume disponível. A temperatura, volume e pressão do ponto crítico são designados por temperatura crítica, T_c , pressão crítica, p_c , e volume crítico, V_c .

Para obter O_2 líquido, por exemplo, temos de obter temperatura inferiores a 154.8 K e depois comprimir o gás isotermicamente.

Equação de van der Waals

Uma das modificações mais notáveis da equação dos gases perfeitos é devida a van der Waals. Após estudos com o CO_2 van der Waals chegou à conclusão de que os choques entre as partículas do gás e as paredes do recipiente eram reduzidas pelas forças atractivas entre as partículas do gás, como mostra a figura:

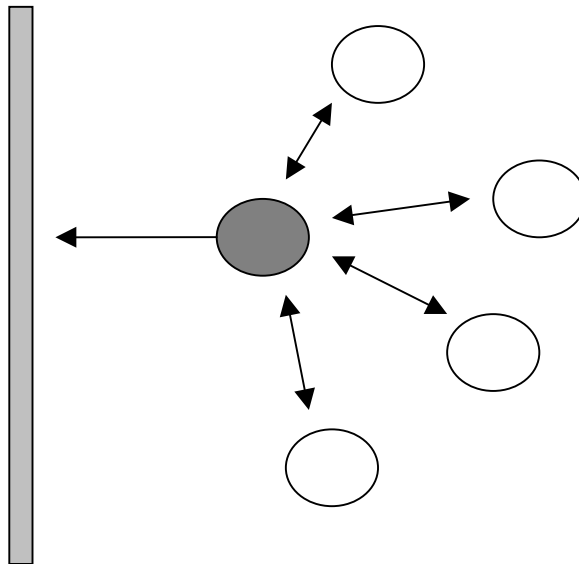


Figura 1.9. Forças atractivas entre as partículas de um gás

A pressão real é então igual à pressão ideal, menos um termo proporcional ao número de ‘encontros’ entre as partículas, isto é $(n/V)^2$:

$$p_{real} = p_{ideal} - an^2/V^2$$

em que a é uma constante para cada gás. Por outro lado, o volume efectivo disponível às partículas de gás é o volume total ocupado menos um termo dependente do volume intrínseco das moléculas do gás, i.é:

$$V_{ef} = V - nb$$

onde b é uma constante. Substituindo estes valores na equação dos gases perfeitos obtemos:

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

Reorganizando a expressão em termos do volume molar obtemos:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Esta equação é a equação de estado de van der Waals e foi a 1ª equação a entrar em linha de conta com as forças intermoleculares.

Princípio dos estados correspondentes

A equação de van der Waals conduz, para $T < T_c$, a isotérmicas próximas das experimentais. Vejamos uma figura mais detalhada das isotérmicas experimentais para o CO_2 , na proximidade do ponto crítico:

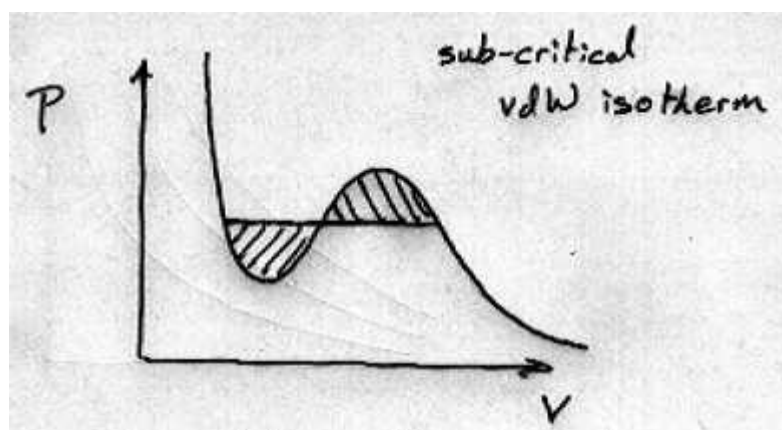


Figura 1.10. Isotérmicas experimentais para o CO_2 na proximidade do ponto crítico

O comportamento real pode comparar-se com o comportamento dado pela equação de van der Waals. A equação reproduz razoavelmente o comportamento real do gás. Contudo, para $T < T_c$ a equação tem um comportamento “anómalo” pois,

sendo cúbica no volume, apresenta na região bifásica (zona de equilíbrio líquido/vapor) três raízes para o volume. Uma é o volume molar do líquido a outra é o volume molar do gás e a terceira não tem significado físico. À medida que nos aproximamos de T_c o máximo e mínimo da curva aproximam-se, fundindo-se precisamente no ponto crítico. Na isotérmica crítica tanto a 1ª como a 2ª derivada são nulas (ponto de inflexão) pelo que podemos escrever, para um mole de gás:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Calculando estas derivadas a partir da equação de van der Waals obtemos:

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

Resolvendo simultâneamente as três equações encontramos o valor de T_c , p_c e V_c em função de a e b , isto é:

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

A validade da equação de van der Waals pode ser testada calculando o valor do coeficiente de compressibilidade no ponto crítico, $z_c = p_c V_c / RT_c$. Substituindo as equações acima o valor obtido é $z_c = 0.375$. Este valor é muito aproximado ao valor apresentado por vários gases, confirmando assim a validade da equação de van der Waals.

Vejamos agora como podemos utilizar os resultados anteriores para comparar vários gases. Vamos definir um conjunto de variáveis reduzidas dadas por:

$$p_R = p/p_c \quad ; \quad T_R = T/T_c \quad ; \quad V_R = V/V_c$$

van der Waals esperava que diferentes gases com o mesmo volume reduzido e com a mesma temperatura reduzida exercessem a mesma pressão reduzida. Na realidade isto verifica-se pois entrando com os valores dos parâmetros reduzidos na equação de van der Waals e utilizando os valores de a e b em termos de p_c e T_c , obtemos:

$$p_R p_c = \frac{RT_R T_c}{V_R V_c - b} - \frac{a}{V_R^2 V_c^2}$$

$$\frac{ap_R}{27b^2} = \frac{8aT_R}{27b(3bV_R - b)} - \frac{a}{9b^2V_R^2}$$

e finalmente,

$$p_R = \frac{8T_R}{3V_R - 1} - \frac{3}{V_R^2}$$

A equação anterior é uma equação de estado universal, que não depende do tipo de gás. Assim, dois gases diferentes com os mesmos valores de T_R e p_R têm o mesmo V_R , dizendo-se que estão em estados correspondentes.

Uma consequência directa do princípio dos estados correspondentes é que o factor de compressibilidade é apenas função de T_R e p_R . A figura seguinte mostra o factor de compressibilidade em função de p_R , para vários T_R , e para diferentes moléculas:

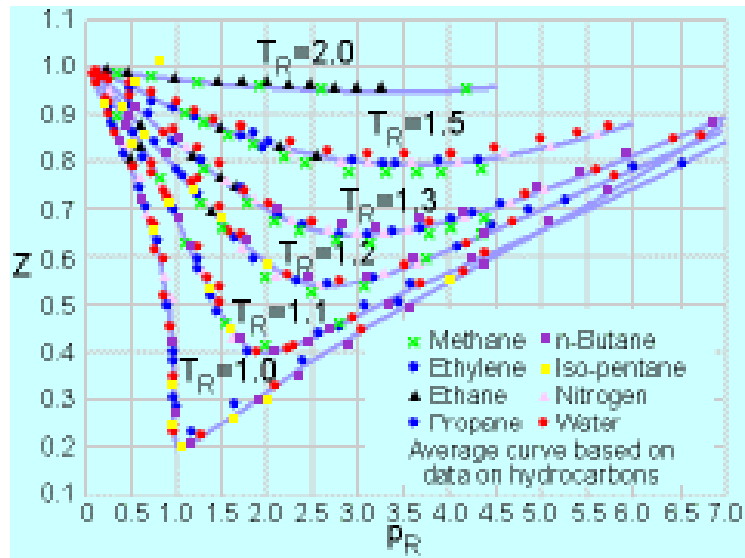


Figura 1.11. Factor de compressibilidade em função de variáveis reduzidas para vários gases

Podemos verificar que a universalidade se verifica. Esta, pode dizer-se, foi a maior contribuição de van der Waals para a Ciência dos fluidos. Conhecendo as constantes críticas podemos, para um dado gás calcular o valor de z e a partir do gráfico anterior obter o volume que o gás ocupa. Esta universalidade sofre alguns desvios para gases com moléculas muito polares. A importância do trabalho de van der Waals foi reconhecida de diversas formas, incluindo a edição de um selo comemorativo da atribuição do prémio Nobel.



Figura 1.12. Selo comemorativo da atribuição do prémio Nobel a Johannes Diderik van der Waals

CAPÍTULO II

1ª LEI DA TERMODINÂMICA

Introdução

A Termodinâmica Química é uma ciência interdisciplinar, que estuda as transformações de energia, e a sua relação com a estrutura da matéria.

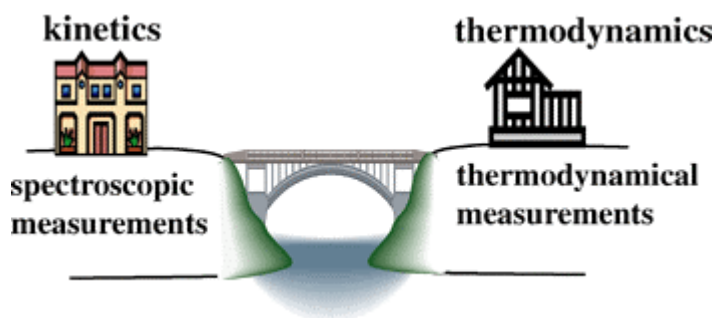


Figura 2.1. Relação entre as propriedades termodinâmicas (domínio macroscópico) e a estrutura da matéria (domínio microscópico)

Como exemplos de transformações temos a transformação de energia eléctrica em calorífica (placas de aquecimento), mecânica em calorífica (atrito numa máquina), solar em química (fotossíntese), etc.

Para iniciarmos o estudo da termodinâmica convém rever alguns conceitos básicos, fundamentais para a sua compreensão.

Sistema Termodinâmico - porção do Universo que está a ser estudado num dado problema. O Exterior ao sistema é o resto do universo. O que divide o sistema do exterior é a Fronteira do sistema.

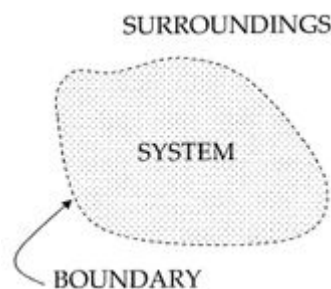


Figura 2.2. Relações entre o Sistema e a sua vizinhança

Sistema Isolado - não há troca de matéria nem de energia com o exterior. O Universo é um sistema isolado por excelência.

Sistema Fechado - pode haver troca de energia com o exterior, sem haver troca de massa. A fronteira é permeável à energia mas impermeável à matéria.

Sistema Aberto - quando pode haver trocas de energia e de matéria com o exterior.

Para definirmos completamente um sistema temos de considerar os seguintes aspectos:

- Componentes do sistema.
- Estado de agregação (gás, líquido ou sólido)
- Propriedades (p, V, T, n_i)

Quando um sistema sofre uma transformação passa de um estado inicial para um estado final. As propriedades do sistema que são determinadas univocamente pelo estado do sistema designam-se propriedades de estado ou funções de estado.

A relação analítica entre as propriedades do sistema que são funções de estado designa-se por equação de estado.

As propriedades de um sistema termodinâmico que dependem da quantidade de matéria chamam-se propriedades extensivas, e são aditivas. As que não dependem da quantidade de matéria designam-se propriedades intensivas.

Consideremos como exemplo o sistema seguinte, constituído por um cilindro de aço, fechado, e contendo gás metano.

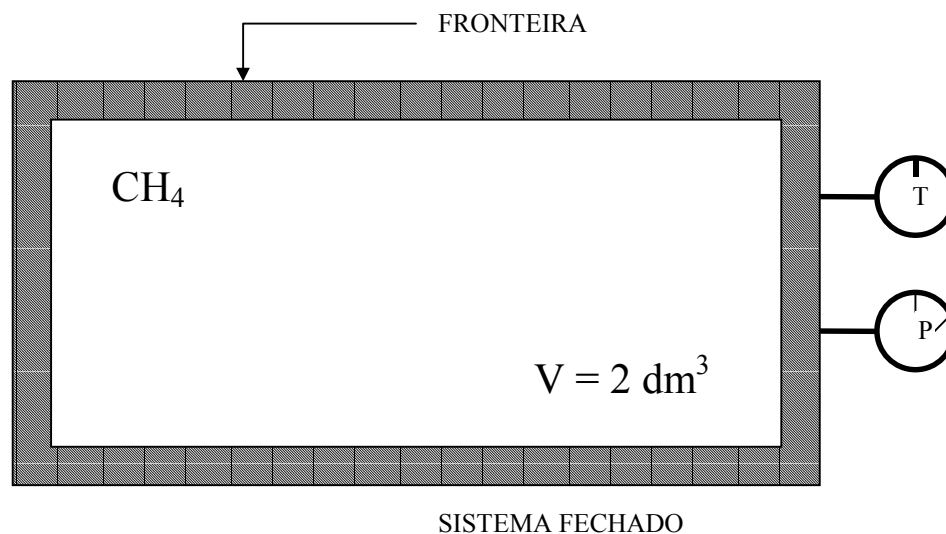


Figura 2.3. Sistema termodinâmico, constituído por um gás fechado num cilindro de aço

Se aquecermos o cilindro, ocorre uma transformação no sistema, que podemos esquematizar da seguinte forma:

$$(T = 298 \text{ K}, p = 0.2626 \text{ MPa}, V = 2 \text{ dm}^3) \text{ -----} > (T = ?, p = ?, V = 2 \text{ dm}^3)$$

Se considerarmos que se trata de um gás perfeito, a equação de estado que relaciona todas as propriedades é, como já vimos, $pV = nRT$. Destas propriedades pressão e temperatura são propriedades intensivas, e o volume e número de moles são propriedades extensivas.

Consideremos agora o sistema com uma dada energia inicial U_1 , que sofre uma transformação até um estado final de energia U_2 . A variação de energia do sistema é dada por:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

A energia pode ser transferida de ou para o sistema sobre a forma de calor ou trabalho, através da fronteira do sistema.

U é a Energia Interna do sistema. Esta energia é ‘armazenada’ sob a forma de energia cinética das partículas, ou sob a forma de energia potencial (interacções, ligações químicas).

A energia interna é uma função de estado, pois só depende do estado do sistema, e não da forma como ele foi alcançado.

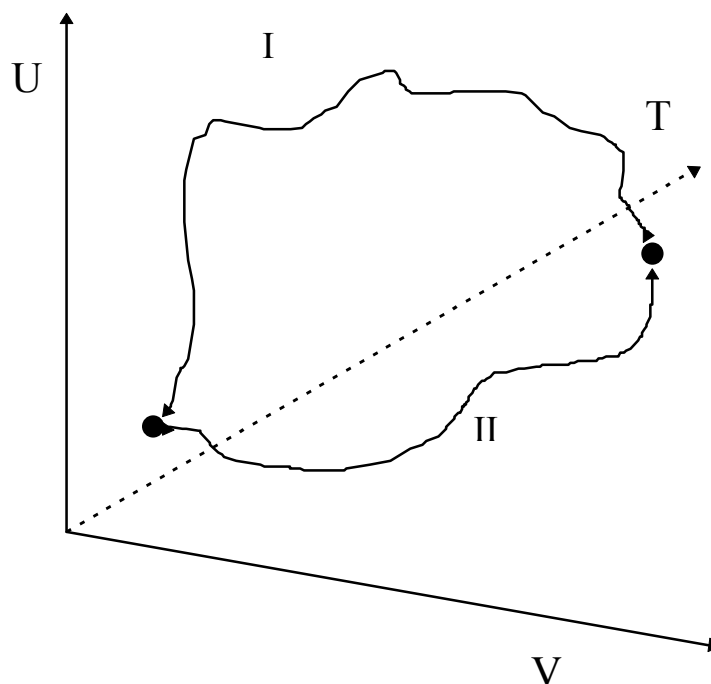


Figura 2.4. Variação da energia interna, ΔU , igual em ambas as transformações, pois trata-se de uma função de estado

A primeira lei da termodinâmica

Como referimos atrás, a termodinâmica estuda fenómenos de conversão entre várias formas de energia. O termo ‘energia’ é muito utilizado nas mais variadas situações, mas é contudo de difícil definição, sendo mais perceptível pelos seus efeitos. Podemos ainda assim definir energia como a capacidade de realizar trabalho.

Existem diferentes formas de energia, como a energia radiante proveniente do sol, e que é a principal fonte de energia da Terra, sendo transformada em energia química, na fotossíntese. Esta é armazenada nos átomos e moléculas sob a forma de energia cinética e energia potencial das ligações químicas.

Os cientistas concluíram que, embora as diferentes formas de energia se possam transformar umas nas outras, a energia total permanece constante. É o chamado princípio da conservação da energia, e constitui a 1ª Lei da Termodinâmica:

1ª Lei da Termodinâmica - A energia interna de um sistema isolado é constante. Se o sistema for fechado pode ser alterada por transferência de calor ou trabalho.

$$dU = dq + dw$$

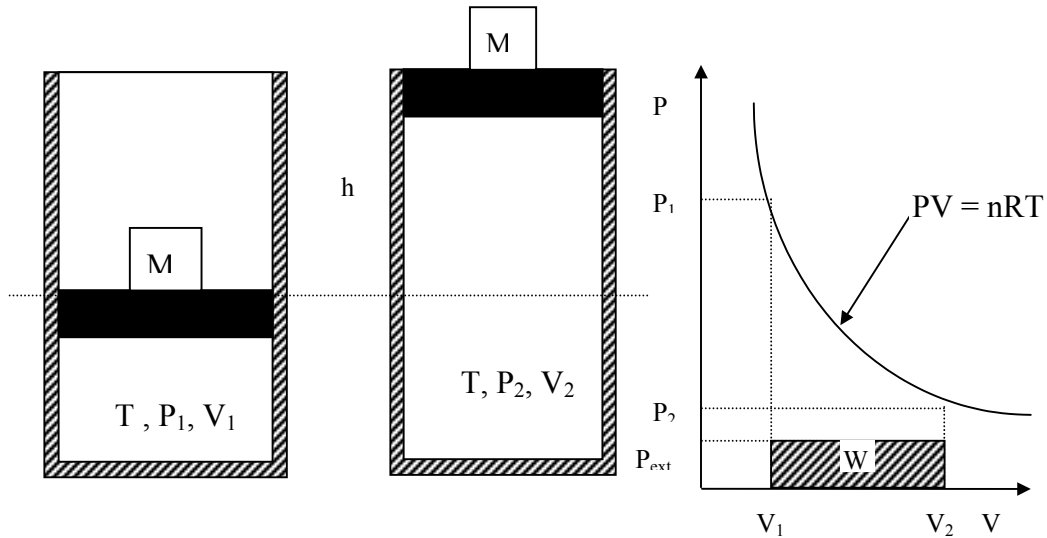
Por outras palavras, podemos afirmar que a energia total do Universo é uma constante.

Utilizaremos ao longo do curso a recomendação de sinais da IUPAC e que é a seguinte: Se $dq > 0$ o calor é fornecido ao sistema, e se $dq < 0$, então o calor é libertado pelo sistema. Se $dw > 0$, o trabalho é realizado sobre o sistema e se $dw < 0$ o trabalho é realizado pelo sistema, sobre o exterior.

Vamos de seguida analisar em pormenor os conceitos de trabalho e calor, no contexto da termodinâmica química.

Trabalho

Vamos considerar o trabalho realizado pela expansão isotérmica de um gás perfeito. Para isso consideremos a figura seguinte:


 Figura 2.5. Expansão de um gás, elevando uma massa M .

Um gás contido num pistão, a uma dada temperatura T , pressão P_1 , e ocupando um volume V_1 , vai expandir-se empurrando uma massa M . Ao fazer isto realiza trabalho, que é dado por:

$$w = \text{força} \times \text{deslocamento} = Mg(-h) = -Mgh$$

onde g é a aceleração da gravidade e h o deslocamento total observado. Por sua vez, a pressão exterior é dada por $P_{ext} = Mg/A$, logo $Mg = P_{ext} \times A$, onde A é a área do cilindro. Substituindo na equação anterior obtemos:

$$w = -P_{ext} \times A \times h = -P_{ext} \times \Delta V = -P_{ext} (V_2 - V_1) < 0$$

ou seja, o sistema realizou trabalho sobre o exterior.

Se tivermos por exemplo a expansão em duas etapas, vem:

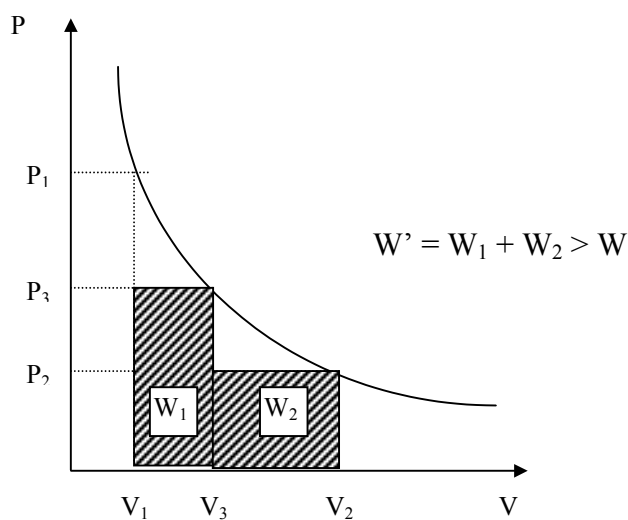


Figura 2.6. Trabalho realizado numa expansão em duas etapas.

Se em cada ponto tivermos $P_{ext} = P$, temos infinitas expansões, e então o trabalho realizado será máximo. Este processo designa-se por reversível.

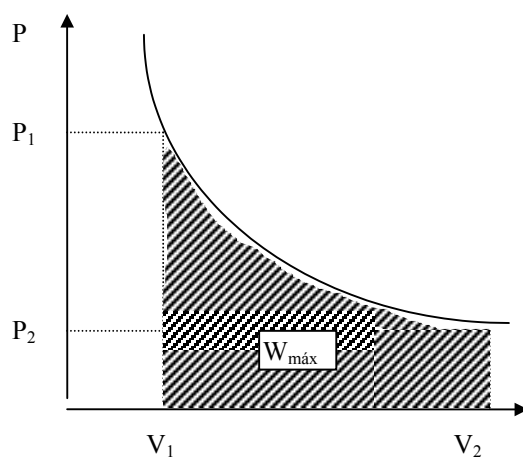


Figura 2.7. Expansão em infinitas etapas, realizando trabalho máximo.

O trabalho máximo é então dado por:

$$W_{\text{máx}} = -\int_i^f P dV$$

Se o gás for perfeito, e sendo a expansão isotérmica, temos:

$$W_{\text{máx}} = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{máx}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como seria de esperar, se $V_f > V_i$, $W < 0$, e se $V_i > V_f$, então $w > 0$.

Resumindo, se $P_{ext} = 0$, $W = 0$, se $P_{ext} = constante$, $W = -P_{ext} \times \Delta V$, e se a expansão for reversível, então $W = -nRT \ln V_f/V_i$.

Convém agora concretizar melhor a diferença entre processos reversíveis e processos irreversíveis. Consideremos a seguinte transformação:

$$(T, P_1, V_1) \text{ ----expansão----} > (T, P_2, V_2) \text{ ----- compressão ----} > (T, P_1, V_1)$$

Processo I: expansão com $P_{ext} = P_2$ e compressão com $P_{ext} = P_1$:

$$\begin{aligned} \text{O trabalho total realizado é: } W_{ciclo} &= W_{exp} + W_{comp} \\ &= -P_2(V_2 - V_1) + P_1(V_2 - V_1) \\ &= (P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

O trabalho total é maior que zero, isto é: $W_{ciclo} > 0$. O sistema volta ao estado inicial, mas temos de fornecer trabalho ao sistema. (por exemplo máquinas, motores, etc.)

Processo II: expansões infinitas e compressões infinitas, com $P_{ext} = P$. O trabalho total de ciclo é agora:

$$\begin{aligned} W_{ciclo} &= -nRT \ln V_2/V_1 - nRT \ln V_1/V_2 \\ W_{ciclo} &= 0. \end{aligned}$$

O processo II é reversível e é um processo ideal. As transformações naturais são irreversíveis, isto é, degradam continuamente trabalho!

Calor

Outra das forma de alterar a energia interna de um sistema é fornecendo ou retirando calor ao sistema. Em termos moleculares, o processo de transferência de calor advém da diferença de agitação térmica entre o sistema e a sua vizinhança.

Quando se adiciona calor a um sistema a sua temperatura aumenta. A relação entre uma variação infinitesimal de calor e de temperatura é:

$$dq = C \times dT$$

A constante C designa-se capacidade calorífica, a as unidades desta grandeza são $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Quando o valor de C é elevado, a transferência de uma elevada quantidade de calor provoca uma pequena subida de temperatura (diz-se que o sistema tem uma elevada capacidade calorífica). Isto é muito importante, por exemplo, nos seres vivos, que são constituídos por uma grande percentagem de água, líquido com elevada capacidade calorífica.

Quando C é baixo, uma pequena quantidade de calor pode ocasionar uma grande subida de temperatura.

Para processos que ocorrem a volume constante, a capacidade calorífica designa-se por C_V , ou seja:

$$C_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V$$

Para processos que decorrem a pressão constante, mais habituais, a capacidade calorífica designa-se por C_p , isto é:

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$$

Para um gás perfeito, e a volume constante, não há qualquer trabalho de expansão feito pelo sistema e então obtemos:

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

E quanto a C_p ? Vamos introduzir uma nova função de estado, a entalpia, que é dada por:

$$H = U + pV$$

Diferenciando esta expressão obtemos:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Se não existirem outras formas de trabalho, para além do trabalho de expansão ou compressão, temos:

$$dU = dq - pdV$$

Substituindo na expressão anterior obtém-se:

$$dH = dq + Vdp$$

A pressão constante, temos finalmente:

$$dH = dq$$

Podemos então afirmar que a variação de entalpia é igual ao calor envolvido numa transformação a pressão constante. De realçar que a maioria dos processos que ocorrem em laboratório e na indústria são efectuados a pressão constante, daí a grande utilidade desta função.

Para sólidos e líquidos, $\Delta U \approx \Delta H$, pois estes apresentam elevada compressibilidade.

Para gases perfeitos temos:

$$H = U + pV = U + nRT$$

Numa dada reacção química, a relação entre ambas as variações é:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

onde Δn é a variação do número de moles gasosas entre reagentes e produtos.

Para gases perfeitos, a relação entre C_p e C_V é imediata. Para as capacidade calorífica molares obtém-se:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

e então,

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + R - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_V = R$$

A experiência de Joule

Vamos agora examinar as consequências de U ser uma função de estado, e logo dU ser uma diferencial exacta.

Podemos considerar que U é uma função de V e T . Então, para uma variação infinitesimal de T , dT , e de V , dV , a variação de U vem:

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

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

Para um gás perfeito,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Isto pode ser explicado pelo facto de num gás perfeito não existirem interacções entre as partículas. Por outras palavras, podemos afirmar que, para um gás perfeito, U é apenas função de T . Isto foi demonstrado pela célebre experiência de Joule.

Consideremos o seguinte dispositivo experimental:

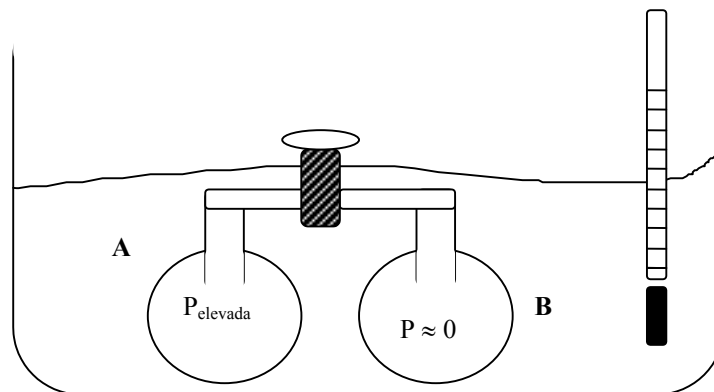


Figura 2.8. Dispositivo experimental da experiência de Joule

Ao deixar expandir o gás do balão A para o balão B, Joule não observou qualquer variação de temperatura. Como $dq = 0$ e $dW = 0$, então necessariamente $dU = 0$. É evidente que para gases reais isto não é verdade, mas com o equipamento disponível

na altura Joule não tinha hipóteses de medir variações de temperatura tão pequenas, pelo que acabou por descobrir uma lei limite, que é válida apenas para gases perfeitos.

É possível igualmente demonstrar que, para gases perfeitos, H é apenas função de T , tal como a energia interna.

Genericamente, a derivada parcial de U em ordem a V , a T constante, designa-se por π_T , isto é:

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

Podemos então escrever:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

Neve artificial – Um exemplo de aplicação

Nos países frios norte, o ski é um desporto importante. No entanto o que acontece quando ocorrem largos períodos de tempo sem nevar? Existem máquinas que permitem o fabrico de grandes quantidades de neve artificial, e que permitem manter as pistas de ski em condições óptimas para a prática desta modalidade. Estes dispositivos funcionam com base na 1ª lei da termodinâmica:

$$dU = dq + dw$$

Uma máquina deste tipo, contem uma mistura comprimida de ar e vapor de água a ≈ 20 atm. Num dado momento, a mistura é libertada para a atmosfera. Dada a grande diferença de pressões, a expansão é tão rápida que podemos considerar, com boa aproximação, que não há transferência de calor entre o sistema e o exterior, ou seja, $dq = 0$. Assim, como o sistema realiza trabalho, $dw < 0$, logo $dU < 0$! A energia interna diminui, e com ela a temperatura do sistema, pois $\Delta U \propto \Delta T$.

Há pois um arrefecimento pronunciado do vapor de água, que congela, formando-se neve artificial.

Relações entre derivadas parciais

Vamos agora introduzir algumas relações matemáticas importantes, muito utilizadas na manipulação de relações termodinâmicas.

Consideremos uma função f de duas variáveis independentes, x e y : $f = f(x,y)$. A diferencial df (diferencial exacta) vem então:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Consideremos agora uma variável z , de que dependem x e y . É possível escrever as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

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

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

Combinando as duas relações anteriores, obtemos a relação de Euler:

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

Se $df = gdx + hdy$, for uma diferencial exacta, então:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Se df é exacta, então o integral entre dois limites é independente do caminho. Este é um aspecto muito importante em termodinâmica!

Varição da energia interna com T, a pressão constante

Pela primeira relação matemática acima, temos:

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

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

Vamos agora introduzir um novo coeficiente, designado por coeficiente de expansão térmica, α_p , que é uma propriedade bastante importante dos materiais, e que representa a variação de volume com a temperatura a pressão constante:

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

Substituindo na equação acima obtemos finalmente:

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

Esta equação é válida para um sistema fechado a p constante, e com composição fixa.

Já vimos a variação de U com T a V constante, e de U com T a p constante, e também de H com T a p constante ($= C_p$). Vamos agora analisar a variação de H com T a V constante.

Varição da entalpia com a temperatura, a V constante

Podemos considerar H como uma função de duas variáveis independentes, p e T . Escrevemos então:

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT$$

Para um gás perfeito $dH = C_p dT$. Dividindo a equação anterior por dT e impondo V constante, obtemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p$$

Pela relação de Euler, temos:

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

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

Vamos agora introduzir um novo parâmetro, o coeficiente de compressibilidade isotérmica, k_T , que representa a variação de volume com a pressão, a T constante, e que é dado por:

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

A variação de H com T a V constante é agora dada por:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \frac{\alpha}{k_T} + C_p$$

Pela relação de Euler:

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

O coeficiente que surge na equação e que representa a variação de T com P a H constante, é designado por coeficiente de Joule-Thomson, μ_{JT} :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Obtém-se então finalmente,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(1 - \frac{\alpha_p \mu_{JT}}{k_T} \right) C_p$$

Para gases perfeitos, $\mu_{JT} = 0$, pelo que $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p$.

O coeficiente de Joule-Thomson pode ser positivo, ou negativo, para um mesmo gás, dependendo da gama de temperaturas. Em condições isentalpicas, se $\mu_{JT} > 0$ o gás ao expandir-se arrefece. Este efeito é aproveitado por exemplo nos frigoríficos. Se $\mu_{JT} < 0$, então o gás aquece ao expandir-se.

Expansão de um gás perfeito

Já vimos atrás como se calcula o trabalho realizados na expansão isotérmica de um gás. Vamos agora analisar a expansão adiabática de um gás.

Numa expansão adiabática, $q = 0$, isto é, não há troca de calor entre o sistema e o exterior. Assim, $dU = dw$. Como $(dU/dT)_V = C_V$, então podemos escrever, considerando C_V constante:

$$w = C_V \Delta T$$

Esta expressão é válida para uma expansão (ou compressão) reversível ou irreversível de um gás perfeito (relembrar que U é uma função de estado!).

Consideremos agora uma expansão adiabática irreversível. Se $p_{ext} = 0$, então $w = 0$ e $\Delta T = 0$. A expansão é simultaneamente adiabática e isotérmica. Se a $p_{ext} \neq 0$, temos:

$$w = -p_{ext} \Delta V = C_V \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{-p_{ext} \Delta V}{C_V}$$

Numa expansão adiabática reversível, pelo contrário, $dw = -pdV$, logo obtemos:

$$C_V dT = -pdV$$

Como um gás perfeito obedece à equação $pV = nRT$, temos:

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

Considerando C_V constante, e integrando de ambos os lados da equação entre os estados inicial e final, obtemos:

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

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

Considerando $c = C_V/nR$, obtemos:

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

Isto implica que:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c$$

Podemos finalmente calcular a temperatura final quando um gás perfeito se expande ou comprime adiabaticamente e reversivelmente de um volume inicial, V_i e temperatura inicial T_i , até um volume final V_f :

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

Podemos igualmente obter expressões equivalentes em termos da pressão. A partir da equação dos gases perfeitos:

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

Combinando com a equação anterior, obtemos:

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

onde $\gamma = C_p/C_v$.

Repare-se que, enquanto numa isotérmica $p \propto 1/V$, numa adiabática $p \propto 1/V^\gamma$.

Graficamente, podemos verificar como numa adiabática a pressão diminui com o volume mais rapidamente, e como o trabalho realizado é menor. Da mesma forma verifica-se uma queda de temperatura pois não há fluxo de calor para o sistema.

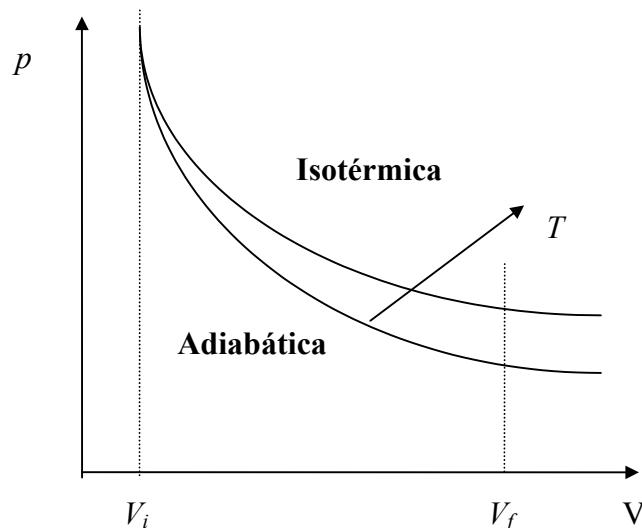


Figura 2.9. Expansão isotérmica reversível e expansão adiabática reversível de um gás perfeito.

CAPÍTULO III

TERMOQUÍMICA

Podemos designar a termoquímica como o estudo do calor envolvido nas transformações físicas e químicas.

Vamos considerar um sistema constituído por um vaso reaccional. Se entra calor no sistema, Q é positivo, e dizemos que o processo é endotérmico. Se o sistema liberta calor, então $Q < 0$, e o processo é exotérmico.

A volume constante, e se não houverem outras formas de trabalho para além do trabalho de expansão, $Q_V = \Delta U$. A pressão constante, $Q_p = \Delta H$.

Geralmente deparamo-nos com processos a p constante, daí o grande interesse no estudo de variações de entalpia em processos físico-químicos.

A entalpia

A variação de entalpia num dado processo depende de vários factores, nomeadamente do estado de agregação dos componentes (sólido, líquido ou gasoso), da pressão e temperatura, e da natureza da transformação.

Dado a entalpia depender do estado de agregação das substâncias, é conveniente definir estados padrão.

Para os sólidos, o estado padrão é a sua forma mais estável, a 1 bar e temperatura especificada.

Para os líquidos, o estado padrão é a forma mais estável a 1 bar e temperatura especificada.

Para os gases, o estado padrão é o gás a 1 bar.

Considera-se geralmente a temperatura padrão de 25 °C, ou 298.15 K.

A variação de entalpia padrão, ΔH° , corresponde à variação de entalpia num processo em que todas as substâncias envolvidas se encontram no respectivo estado padrão, no estado inicial e no estado final.

Vamos de seguida considerar alguns processos físico-químicos onde ocorrem variações de entalpia.

Entalpia de vaporização, ΔH_{vap}

A entalpia de vaporização é a variação de entalpia envolvida no processo de vaporização de um líquido. Consideremos o seguinte exemplo:



Trata-se de um processo endotérmico. Efectivamente, se colocarmos uma porção de acetona na palma da mão, o que sentimos? A acetona no processo de vaporização “rouba” calor à mão, provocando a sensação de frio.

Entalpia de fusão, ΔH_{fus}

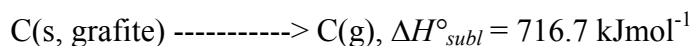
A entalpia de fusão é a variação de entalpia envolvida no processo de fusão de um sólido. Consideremos o exemplo:



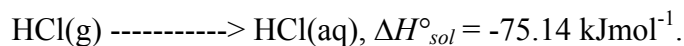
Trata-se de novo de um processo endotérmico.

Entalpia de sublimação, ΔH_{subl}

A entalpia de sublimação é a variação de entalpia envolvida no processo de sublimação de um sólido. Mais uma vez, este processo é endotérmico, como podemos ver no exemplo seguinte:

Entalpia de solução, ΔH_{sol}

A entalpia de solução corresponde à variação de entalpia no processo de dissolução de uma substância inicialmente no seu estado gasoso. Consideremos o exemplo:



Este é um processo exotérmico. São libertados 75 kJ de energia quando 1 mole de HCl é dissolvido em água, a diluição infinita.

Podemos exemplificar este processo de dissolução para um sal, o NaCl. A dissolução do sal pode ser dividida conceptualmente em 2 etapas: vaporização do sal, a que corresponde a energia de rede do composto iónico, e posterior introdução dos iões no seio do solvente. No caso da água a esta etapa corresponde a entalpia de hidratação. Noutros solventes será a entalpia de solvatação.

Na figura seguinte encontra-se esquematizado este processo:

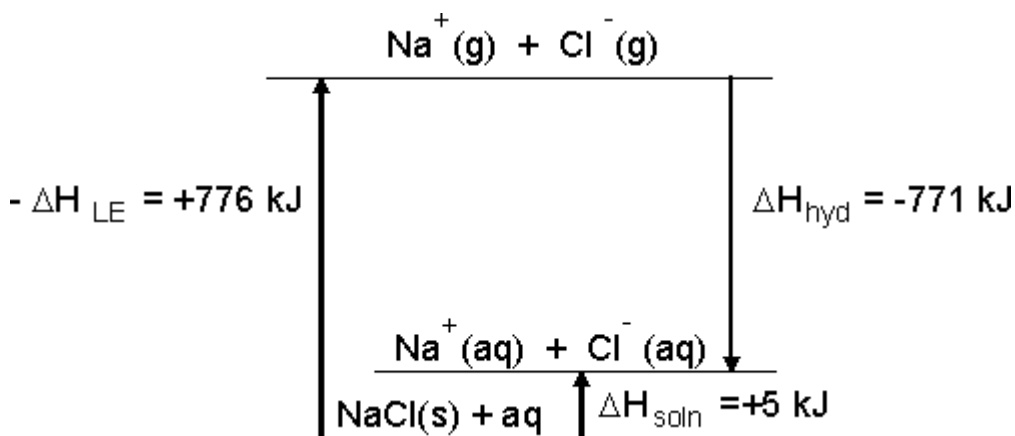


Figura 3.1. Dissolução do NaCl em água

As entalpias de hidratação são sempre negativas, pois resultam da formação de interacções soluto/solvente, energeticamente favoráveis. No entanto, as entalpias de solução podem ser positivas ou negativas, pois resultam da soma entre a energia de rede e a entalpia de hidratação.

No exemplo anterior, $\Delta H_{\text{sol}} > 0$. Para o NaNO_3 temos $\Delta H_{\text{sol}} = 25.7 \text{ kJmol}^{-1}$. Se dissolvermos estes sais num copo este vai arrefecer, pois “retira” calor ao exterior através das paredes do recipiente (fronteira do sistema). Já quando diluímos o HCl, há libertação de calor, e o recipiente aquece.

Repare-se no tipo de estrutura formada em solução. A hidratação dos iões positivos e negativos é diferente, como mostra a figura seguinte:

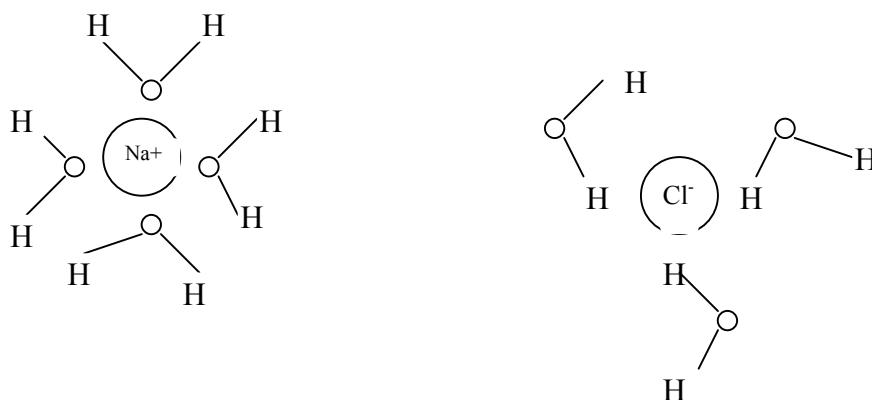
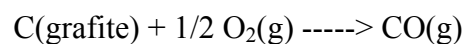


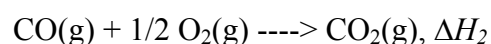
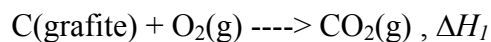
Figura 3.2. Estrutura de uma solução aquosa de NaCl

Varição de entalpia em reacções químicas

Uma das aplicações da 1ª Lei da Termodinâmica é a Lei de Hess: a entalpia de uma reacção é a soma das entalpias das reacções em que esta pode ser dividida. Vamos exemplificar esta lei com um exemplo simples:



Conhecendo as entalpias para as seguintes reacções:



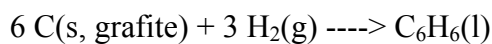
Então a entalpia de reacção vem:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Entalpias de formação padrão

A entalpia molar de formação padrão de uma substância é a entalpia de reacção para a sua formação a partir dos elementos no estado padrão.

Consideremos o seguinte exemplo:

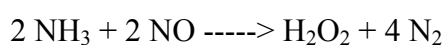


$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 49 \text{ kJmol}^{-1}$$

A variação de entalpia numa reacção química pode ser calculada se soubermos a entalpia de formação padrão de todos os reagentes e produtos. Isto deve-se ao facto da entalpia ser uma função de estado, e é uma aplicação da Lei de Hess.

O valor da entalpia de formação padrão dos elementos no estado padrão é zero.

Consideremos a seguinte reacção química:



Os valores das entalpias de formação padrão encontram-se na tabela seguinte:

Substância	$\Delta H^\circ_f(\text{kJmol}^{-1})$
NH ₃	264.0
NO	90.25
N ₂	0
H ₂ O ₂	- 187.8

A partir dos dados anteriores podemos calcular a variação de entalpia para a reacção acima, que vem:

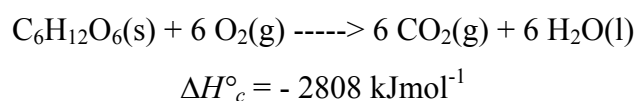
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_r &= (-187.8 + 4 \times 0) - (2 \times 264 + 2 \times 90.25) \\ &= - 896.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Reacções de combustão

Um tipo de reacções química muito importante a nível industrial são as reacções de combustão. A entalpia de combustão padrão, ΔH°_c , é a entalpia para a reacção de oxidação completa de compostos orgânicos a CO₂(g), H₂O(l), e ainda N₂(g) se houver N presente.

Todas as reacções de combustão são bastante exotérmicas.

Um exemplo é a reacção de combustão da glicose:



Para determinar experimentalmente calores de combustão podem ser utilizados vários métodos. Geralmente são utilizados calorímetros adiabáticos. Na figura seguinte encontra-se um calorímetro deste tipo:

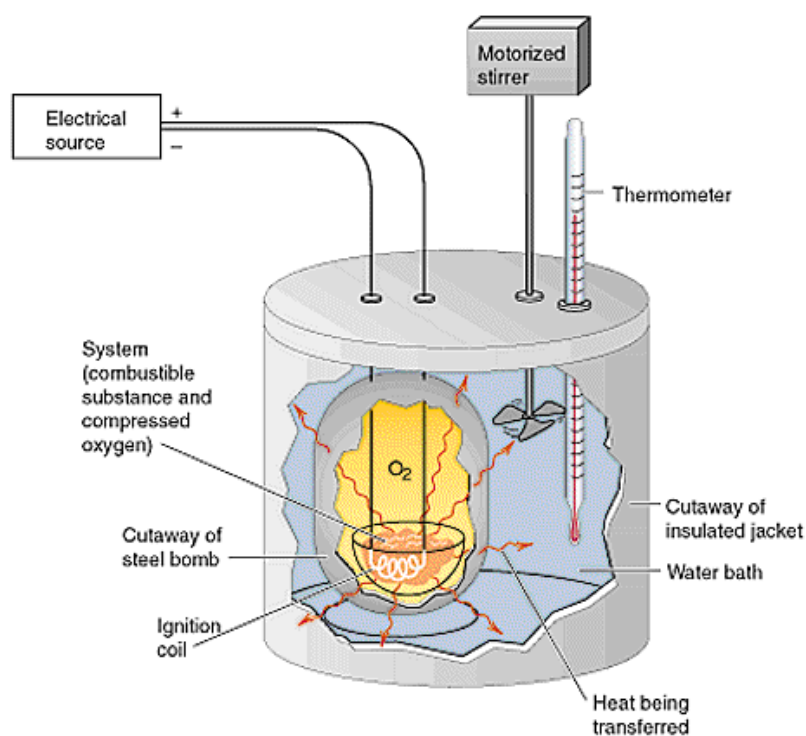


Figura 3.3. Calorímetro adiabático para determinação de calores de combustão

A partir de uma substância padrão determina-se a capacidade calorífica do conjunto bomba de combustão/água, medindo a elevação de temperatura quando queimamos uma dada quantidade dessa substância.

Uma das substância padrão é o ácido benzóico, para o qual temos:

$$\Delta U (\text{ácido benzóico}) = - 6316 \text{ cal g}^{-1}$$

A partir da elevação de temperatura registada, podemos calcular a capacidade calorífica do calorímetro:

$$\Delta U = C_V(\text{calorímetro}) \times \Delta T$$

A variação de entalpia pode agora ser obtida através de:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Medindo a elevação de temperatura para qualquer outra substância podemos determinar o calor de combustão dessa substância.

Variação da entalpia com a temperatura

A maior parte das reacções com interesse laboratorial ou industrial ocorrem a temperaturas diferentes de 298.15 K. Como é que podemos calcular ΔH a estas temperaturas? Vamos considerar o seguinte ciclo termodinâmico:

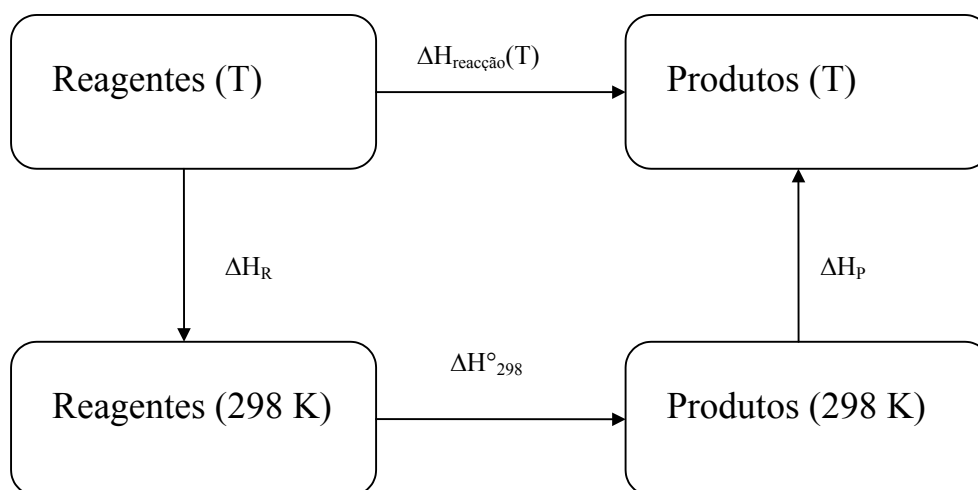


Figura 3.4. Ciclo termodinâmico que permite calcular a variação de entalpia para a reacção Reagentes \rightarrow Produtos à temperatura T.

Como a entalpia é uma função de estado, $\Delta H_{\text{ciclo}} = 0$, isto é:

$$\Delta H_R + \Delta H^\circ_{298} + \Delta H_P - \Delta H_{\text{reação}}(T) = 0$$

Então,

$$\Delta H_{\text{reação}}(T) = \Delta H^\circ_{298} + \Delta H_R + \Delta H_P$$

O valor de ΔH°_{298} encontra-se geralmente tabelado, pelo que necessitamos de calcular ΔH_R e ΔH_P .

A partir da expressão para a capacidade calorífica a pressão constante, temos:

$$dH = C_p dT$$

Integrando entre dois limites de temperatura, obtemos:

$$H(T_f) - H(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Se a capacidade calorífica for aproximadamente constante entre os dois limites de temperatura considerados, obtemos simplesmente:

$$\Delta H = C_p(T_f - T_i) = C_p \Delta T$$

Se C_p varia com a temperatura temos de calcular o integral respectivo. Esta equação aplica-se a todas as substâncias envolvidas na reacção química, e logo também para ΔH_R e ΔH_P . Para um caso genérico temos:

$$\Delta H(T) = \Delta H(298) + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT$$

A equação anterior é designada por Lei de Kirchoff. Para uma reacção genérica, $aA + bB \rightarrow cC + dD$, ΔC_p é dado por:

$$\Delta C_p = (cC_p(C) + dC_p(D)) - (aC_p(A) + bC_p(B))$$

Geralmente, a capacidade calorífica de substâncias orgânicas expressa-se da seguinte forma:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2$$

Para gases inorgânicos temos:

$$C_p(T) = \alpha + \beta T + \tau T^2$$

Temperatura teórica de chama

Vimos atrás como se podem obter entalpias de formação padrão a partir de reacções de combustão. A temperatura máxima que pode ser atingida pela combustão de um gás com uma certa quantidade de ar designa-se por temperatura teórica de chama.

Esta temperatura é atingida quando o processo ocorre adiabaticamente. Transferência de calor para o exterior, combustão incompleta, ou fenómenos de dissociação, resultam em temperaturas inferiores. A temperatura máxima para uma dada combinação de combustível e oxidante ocorre quando a mistura é estequiométrica. Considere-se a figura seguinte:

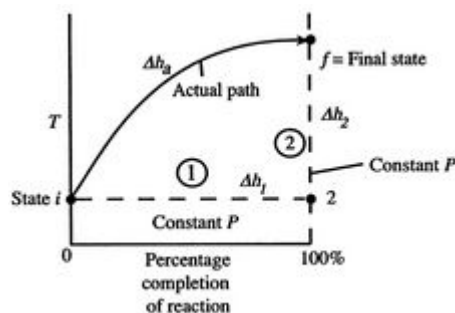


Figura 3.5. Esquema de um processo adiabático.

Como o processo é adiabático, $\Delta H_a = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, correspondendo ΔH_1 ao calor de combustão à temperatura do estado inicial (por exemplo, 298.15 K). Por conveniência define-se capacidade calorífica média:

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_i}^{T_f} C_p dT}{(T_f - T_i)}$$

Assim, a variação de entalpia, ou calor envolvido no processo a pressão constante, na passagem de T_i para T_f é dado por:

$$\Delta H_2 = \bar{C}_p (T_f - T_i)$$

A figura seguinte mostra o esquema de uma câmara de combustão:

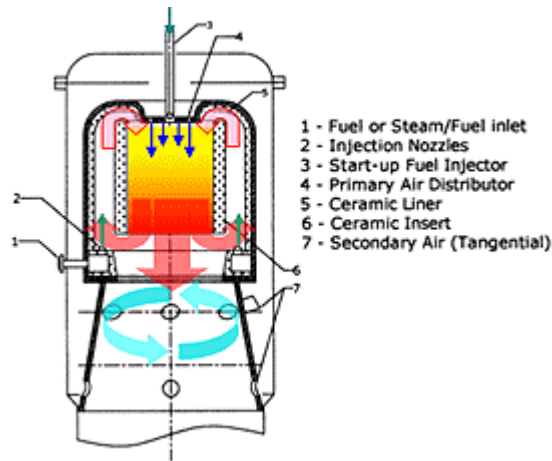


Figura 3.6. Câmara de combustão

A tabela seguinte mostra alguns exemplos de temperaturas teóricas de chama:

Fuel	Temperatura teórica de chama	
	Oxigénio como oxidante	Ar como oxidante
Hidrogénio, H ₂	3079	2384
Metano, CH ₄	3054	2227
Propano, C ₃ H ₈	3095	2268
Octano, C ₈ H ₁₈	3108	2277