Físico-química

Eduardo Tanoue da Penha

© 2017 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente
Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação
Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico
Alberto S. Santana
Ana Lucia Jankovic Barduchi
Camila Cardoso Rotella
Cristiane Lisandra Danna
Danielly Nunes Andrade Noé
Emanuel Santana
Grasiele Aparecida Lourenço
Lidiane Cristina Vivaldini Olo
Paulo Heraldo Costa do Valle
Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica
Nathalia Medeiros Carneiro
Roberta Lopes Drekener

Editorial
Adilson Braga Fontes
André Augusto de Andrade Ramos
Cristiane Lisandra Danna
Diogo Ribeiro Garcia
Emanuel Santana
Erick Silva Griep
Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Penha, Eduardo Tanoue da
P399f Físico-química / Eduardo Tanoue da Penha. – Londrina : Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2017.
192 p.

ISBN 978-85-522-0174-8

1. Físico-química. I. Título.

CDD 541

2017
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 — Londrina — PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: http://www.kroton.com.br/

Sumário

Unidade 1 | Introdução à físico-química e propriedade dos gases 7

Seção 1.1 - Introdução à físico-química 9
Seção 1.2 - Propriedade dos gases 22
Seção 1.3 - Gases reais 36

Unidade 2 | Termodinâmica 51

Seção 2.1 - Calorimetria 53
Seção 2.2 - Termodinâmica: 1ª lei 65
Seção 2.3 - Termoquímica 78

Unidade 3 | Termodinâmica e aplicação de conceitos 95

Seção 3.1 - Termodinâmica: 2ª e 3ª leis 97
Seção 3.2 - Termodinâmica aplicada ao equilíbrio químico I 112
Seção 3.3 - Termodinâmica aplicada a equilíbrio químico II 127

Unidade 4 | Substâncias puras e mudança de fases 143

Seção 4.1 - Propriedades de uma substância pura 145
Seção 4.2 - Diagramas de fases 159
Seção 4.3 - Transformações físicas 173

Palavras do autor

A Físico-química é uma disciplina que converge os conceitos da área de Física com a área de Química, mas, que conceitos são esses, mais precisamente falando? Podemos dizer que, de uma forma geral, a Física é o ramo da ciência que se ocupa em criar modelos matemáticos do mundo que vemos, isto é, do mundo macroscópico. A Química, por sua vez, está engajada em entender o mundo das substâncias, ou seja, o microscópico. Assim, pode-se dizer que a principal característica desta disciplina será a abordagem quantitativa de problemas químicos com um único objetivo: a construção de modelos que permitirão sua previsão e/ou explicação.

A construção da físico-química, tal como a conhecemos, foi desenvolvida ao longo dos últimos 200 anos, a partir da contribuição de incontáveis cientistas. Por este motivo, seria muita pretensão nossa resumir todo esse conhecimento em um número limitado de páginas. Assim, o principal objetivo deste material não é esgotar determinado assunto, mas sim, possibilitar o desenvolvimento das seguintes competências: conhecer e compreender os conceitos básicos de físico-química e de propriedade de gases; conhecer e compreender os conceitos de termodinâmica; conhecer e compreender a 2ª lei da termodinâmica e aplicar os conceitos em equilíbrio químico e compreender substâncias puras, suas transformações físicas e diagramas de fases. Logo, um conselho: seu aprendizado dependerá muito mais de suas atitudes de não se restringir, somente, a este material. Por este motivo, espera-se que você recorra sempre aos livros indicados na bibliografia desta disciplina, além do professor responsável, para dirimir eventuais dúvidas. A seguir, revelamos o que nos espera nessa longa caminhada.

Para facilitar nossa jornada, vamos começar pelo mais simples: o estudo dos gases. Assim, esta unidade, apesar de introdutória, é de extrema importância, pois iniciaremos com o conceito mais importante da disciplina: o emprego da linguagem matemática para a descrição das propriedades de um sistema.

A Unidade 2, sem dúvida, é o coração de toda a disciplina. Nela, iniciaremos o estudo do fluxo de energia entre o sistema e

sua vizinhança. Daí o seu nome: termodinâmica. Esse assunto se estenderá até a Unidade 3, em que será consolidado o aprendizado da termodinâmica e demonstrado sua aplicação em processos químicos.

Finalmente, na Unidade 4, aplicaremos os conceitos da termodinâmica para o estudo das transformações físicas.

Esperamos que essa pequena introdução tenha inflado seu entusiasmo de entender uma parte do mundo que nos cerca, desejamos que essa experiência seja extremamente proveitosa. Sucesso!

Introdução à físico-química e propriedade dos gases

Convite ao estudo

A Unidade 1 foi, basicamente, dividida em duas partes. Na primeira parte, que compreende a Seção 1, discutiremos a importância dos principais termos e conceitos empregados ao longo da disciplina. Apesar de sua simplicidade, esta seção será o alicerce, a partir do qual todo o seu conhecimento será estruturado.

A segunda parte, por sua vez, compreende as Seções 2 e 3. Nelas iniciaremos nossa jornada na disciplina de físico-química, a partir do estudo do estado da matéria mais simples: o gás. Aqui, cabe uma pequena reflexão: em que sentido o gás é o estado da matéria mais simples?

Uma das grandes dificuldades de toda disciplina é a difícil relação com o mundo "real". Assim, para auxiliar na importância da compreensão dos conceitos da Unidade 1, elaboramos uma situação hipotética. Em busca de sua resolução, você adquirirá a compreensão dos conceitos básicos de físico-química e de propriedade de gases que, de uma forma em geral, irá habilitá-lo para análise de sistemas simples e de gases.

Nossa situação hipotética inicia-se com a sua seleção para estagiar em uma empresa do ramo automobilístico, mais especificamente, no setor de airbags dos automóveis de passeio. Neste setor, você acompanhará todo o processo fabril, que compreende: a seleção da substância que será empregada para inflar o airbag, mensurar sua quantidade, o tipo de material empregado em sua confecção e, finalmente, atestar a qualidade do produto final. Seu responsável lembra que todas as medidas, envolvendo a fabricação do airbag, devem ser feitas com o

maior cuidado possível. Afinal, sua eficácia estará relacionada com a sua ativação no momento exato do acidente.

Como foi abordado anteriormente, o airbag é um dispositivo que é preenchido com ar. Contudo, você só dispõe de reagentes sólidos. Logo, como reagentes sólidos podem gerar um gás? E, como representar essa transformação? A resposta para este problema será tratada na Seção 1.1. Já a Seção 1.2 caracteriza-se pelo estudo do gás ideal. A compreensão do comportamento deste gás é que permitirá o cálculo da quantidade de reagente necessário para inflar o airbag. Finalmente, na Seção 1.3, você será apresentado ao comportamento de um gás real. Imagino que, neste momento, um questionamento já tenha se levantado: afinal, qual a diferença entre um gás "ideal" e "real"? Será que o resultado obtido na Seção 1.2 estará correto? Vamos em frente para verificar como resolver esses problemas.

Seção 1.1

Introdução à físico-química

Diálogo aberto

Você já deve ter observado que, ao colocarmos fogo em uma folha de papel, observamos a formação de uma fumaça. Também deve ter conhecimento de que, ao colocarmos uma pastilha efervescente em água, observa-se um intenso borbulhamento. Na verdade, esses exemplos nada mais são que descrições de uma reação química. Será que há uma forma mais conveniente de expressar uma reação química?

Outros conceitos tão comuns em nosso cotidiano dizem respeito à pressão, temperatura e volume. Quem trabalha na área de construção civil sabe o valor do metro cúbico de areia, ou seja, uma medida de volume. Mas, quando vamos à padaria comprar leite, solicitamos em litros, que também é uma medida de volume. Afinal, será que as duas estão corretas? Estes são alguns exemplos do que iremos explorar nesta seção.

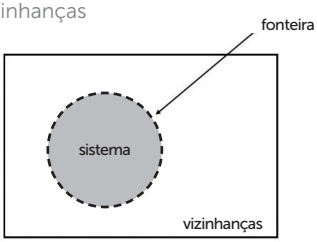
Para que a aplicação desses conceitos fique mais explícita, compusemos uma situação fictícia em que você fora alocado no setor de airbag de uma fábrica automotiva. Em sua primeira semana de estágio, você foi apresentado a uma planilha contendo diversos tipos de produtos presente na planta da indústria. Esta planilha continha várias abas, classificadas de acordo com setor. Ao mudar para o setor "airbag" você verificou uma lista contendo os seguintes componentes: $NaN_3(s)$, $SiO_2(s)$, $KNO_3(s)$. Em princípio, você estranhou essas substâncias, pois esperava encontrar algum gás, mas logo foi informado que o gás nitrogênio (N_2) era formado a partir da decomposição da azida de sódio (NaN_3). Seu gestor, então, solicitou que você descobrisse qual seria a relação estequiométrica entre a azida de sódio e o gás nitrogênio. Para a resolução deste problema, você deverá entender como representar uma equação química; realizar seu balanceamento; entender sistemas de unidade e cálculo de quantidade de matéria. Todos esses conceitos compõem a Seção 1.1.

Não pode faltar

Quando você está diante de um problema complexo, a melhor forma de resolvê-lo é realizar sua divisão em outros pequenos problemas. Por exemplo: se eu quero construir uma casa, inicialmente realizo as divisões dos cômodos. Estes, uma vez divididos, possibilitarão outros passos, como a distribuição do esgoto, da iluminação e a aquisição do tipo de material conveniente para cada cômodo. Esta metodologia será seguida até o término da casa.

Na físico-química não é diferente. Quando nos deparamos com um problema físico-químico, o primeiro passo é delimitá-lo, no tempo e espaço, como esquematizado na Figura 1.1. À delimitação, denominamos: **sistema**. Por outro lado, tudo aquilo que se encontra fora deste sistema é denominado **vizinhanças**. Finalmente, a "barreira" que separa o sistema do seu ambiente é denominada **fronteira**.

Figura 1.1 | Representação esquemática de um sistema termodinâmico com sua respectiva fronteira e vizinhanças



Fonte: elaborada pelo autor.

Pesquise mais

Veja aplicações da importância de se definir um sistema termodinâmico, sua fronteira e vizinhança no artigo: ANACLETO, J.; FERREIRA, J. M. Calor e trabalho: são estes conceitos invariantes sob a permuta sistema-vizinhança? **Química nova**, v. 31, n. 7, p. 1881-1884, 2008. Disponível em: <https://goo.gl/tLUELi>. Acesso em: 16 maio 2017.

Um sistema pode ser classificado como **aberto**, **fechado** e **isolado**. Estas definições dizem respeito à possibilidade de fluxo de massa e/ou energia entre o sistema e suas vizinhanças. Então, um sistema é considerado aberto, quando ele permite o fluxo tanto de massa, bem como de energia. Por outro lado, se o sistema permite, apenas, o fluxo de energia, ele é classificado como fechado. Finalmente, um sistema é classificado como isolado quando não permite o fluxo tanto de massa quanto de energia para sua vizinhança.

Outra definição necessária é com relação à fronteira. Uma fronteira adiatérmica é aquela que não permite a troca de energia entre o sistema e a vizinhança. O contrário pode-se dizer para uma fronteira diatérmica.

Reflita

Será que é possível, no mundo "real", a existência de uma fronteira adiatérmica?

A caracterização de um sistema é obtida a partir de três informações. São elas: (a) o estado do sistema; (b) se ele é homogêneo ou heterogêneo e (c) se ele encontra-se em equilíbrio termodinâmico.

Um estado do sistema é definido por suas grandezas físicas macroscópicas, por exemplo, o volume, a temperatura e a pressão. O menor conjunto destas grandezas, capazes de definir um estado do sistema, é denominado **coordenadas termodinâmicas**.

Para melhor compreensão de um estado do sistema: quando se diz que uma amostra de água pura se encontra à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, definimos a água líquida. Ao contrário, se a mesma amostra se apresenta à pressão atmosférica e à temperatura de 0 °C, definimos a água sólida.

Assimile

Um aspecto extremamente importante de uma função de estado é que ela depende apenas do estado inicial e final de um processo.

Os termos homogêneo e heterogêneo estão relacionados à quantidade de fases presentes neste sistema. De uma forma geral, podemos entender a fase como a presença de uma descontinuidade da matéria a olho nu. Assim, imagine um sistema composto por água (em seu estado líquido) e outro por água e gelo. No primeiro sistema, nós "vemos" somente uma fase. Diz-se, então, que este sistema é homogêneo. Já no segundo, é possível distinguir a fase líquida da sólida. Neste caso, temos um sistema heterogêneo.

Quando estipulamos que um sistema está em **equilíbrio termodinâmico**, isso significa dizer que o sistema está em equilíbrio térmico, químico e mecânico (tudo ao mesmo tempo!) com sua fronteira. Assim, o primeiro indica que não há tráfego de calor; o

segundo, inexistência de transformação química; e o terceiro, a matéria encontra-se em repouso.

Reflita

O contrário do equilíbrio termodinâmico é denominado estado metaestável. Seria a Vida um estado metaestável?

Quando um sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico, a expressão matemática empregada para relacionar as coordenadas termodinâmicas é denominada **função de estado**. Um exemplo de função de estado é a equação dos gases ideais ($pV = nRT$), que veremos mais adiante.

O ato do gelo derreter, isto é, a passagem da água do seu estado sólido para o seu estado líquido, corresponde a uma mudança das coordenadas termodinâmicas. À esta mudança, damos o nome de **processo**.

Inicialmente, é necessário identificar se o processo é **reversível** ou **irreversível**. Um processo será reversível quando o conjunto sistema e vizinhança for capaz de retornar ao seu estado inicial. Caso isso não ocorra, o processo será denominado irreversível.

Assimile

Neste sentido, convém ressaltar que este retorno ao estado inicial não implica, somente, à sua posição inicial. Há outros fatores, como por exemplo a energia, a massa e a composição que deverão se restabelecer. Depreende-se, portanto, que esta condição é uma idealização, isto é, não se observa na Natureza.

Após a definição a respeito da reversibilidade de um processo, é necessário que você identifique sob que condição esta foi realizada. Então, se um processo ocorreu a temperatura constante, dizemos que ele é um processo **isotérmico**. Um processo que ocorreu sem variação de volume é denominado **isocórico** (ou isovolumétrico). Já o termo **isobárico** define um processo sem variação de pressão. Por fim, quando não há trocas de calor entre o sistema e suas vizinhanças, o processo é denominado **adiabático**.

Como foi dito anteriormente, as grandezas macroscópicas são extremamente importantes para a definição do estado de um sistema. Esta grandeza, por sua vez, é definida em duas partes: um número

seguido de uma unidade. Vamos pegar, como exemplo, a grandeza massa. Para nós brasileiros, a unidade mais usual é o grama (abrevia-se "g") e seus múltiplos: o quilograma (Kg) e o miligrama (mg). Contudo, em países de língua anglo-saxã, é muito usual a "onça", a "libra" e a "arroba" (e seus múltiplos, respectivamente) serem empregadas como unidades de massa. Não obstante a diferença cultural e linguística, a relação entre os países seria ainda mais dificultada em função destas preferências de medidas. Com o intuito de contornar, pelo menos, esta dificuldade, criou-se um sistema internacional de medidas, abreviado como SI. A seguir, encontra-se um resumo das principais grandezas e suas unidades definidas no SI.

Tabela 1.1 | Seleção das principais grandezas físicas, respectivas abreviações e unidades, conforme SI

Grandeza	Abreviação da grandeza	Unidade	Abreviação da unidade
Temperatura	T	Kelvin	K
Massa	m	Quilograma	Kg
Comprimento	l	Metros	m
Tempo	t	Segundos	s
Pressão	p	Pascal	Pa
Calor	Q	Joule	J
Quantidade de substância	n	mol	mol
Volume	V	Metros cúbicos	m^3

Fonte: elaborada pelo autor.

Algumas grandezas, como a massa, são classificadas como propriedades extensivas da matéria. Isso significa dizer que elas são diretamente proporcionais à quantidade de matéria. Em contrapartida, há grandezas que são propriedades intensivas da matéria, ou seja, que são independentes da quantidade de matéria. Como exemplo, temos a pressão (equação 1) e a densidade (equação 2). Percebam que, em geral, estas grandezas surgem a partir da razão entre duas grandezas com propriedades extensivas.

$$p = \frac{F}{A} \qquad (1)$$

$$d = \frac{m}{V} \qquad (2)$$

Como foi dito anteriormente, a unidade de pressão, no SI, é o Pa. Contudo, essa unidade nada mais é do que a razão entre a unidade

de força (N, Newton – em homenagem ao físico Isaac Newton) e área (m^2).

Assimile

A abreviação da densidade é "d" ou a letra grega "ρ" (lê-se "rô"). A unidade, no SI, é kg / m^3.

Infelizmente, mesmo com a tentativa de padronização do SI, algumas grandezas são empregadas com unidades diversas daquela preconizada, devido a fatores históricos. Neste caso, não há muito o que fazer, senão realizar a conversão. Como fonte de referências futuras, cito as mais usuais:

Pressão: 760 torr = 1 atm 1 atm = 101.325 Pa 1 bar = 100.000 Pa	**Energia**: 1 cal = 4,18 J	**Volume**: 1 L = 0,001 m^3 1 mL = 1 cm^3

Até agora, nós nos preocupamos, majoritariamente, com os aspectos físicos da disciplina. A partir de agora, veremos sua parte química.

Responda rápido: quanto é uma dúzia? E uma dezena? Creio que, rapidamente, sua resposta foi doze e dez, respectivamente. O mais interessante foi que, provavelmente, você nem se importou com "unidade" da dúzia e/ou da dezena. Assim, "dúzia" e "dezena" são apenas grandezas que expressam uma quantidade de qualquer coisa. Na Química, desempenhando a mesma função, temos o mol, cujo valor é, aproximadamente, $6{,}02 \times 10^{23}$ de "qualquer coisa". Esse número grande, nada mais é do que um artifício para conectar o mundo microscópico (dos átomos) ao mundo macroscópico. Por favor, não caiam na tentação: mol não é abreviação de molécula!

Uma grandeza importantíssima na Química é o peso molar (ou massa molar). A unidade dessa grandeza é g/mol ou g g mol^{-1}. Vamos entender o que isso significa com um exemplo. O gás hidrogênio possui massa molar de $2\ g/mol$. Isso significa dizer que se eu pegar $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de hidrogênio e colocar em uma balança, a massa correspondente será de 2 g, ou seja, cada 1 mol de gás hidrogênio correspondem a 2 g de gás hidrogênio. A partir dessa proporção, você poderá relacionar a massa de uma determinada substância com o seu número de mol e vice-versa. Em outras

palavras, o peso molar (ou massa molar) servem de "intérpretes" para que "mol" e "massa" possam dialogar entre si. Um outro "intérprete" já introduzido é a densidade. Ela permite que "massa" e "volume" conversem entre si.

Exemplificando

Calcule a quantidade de moléculas presente em 0,65 g de azida de sódio (NaN_3).

Sabemos que 1 mol de "qualquer coisa" contém $6,02 \times 10^{23}$ de "qualquer coisa". Logo, 1 mol de NaN_3 contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas. Assim, se soubermos quantos mols há em 0,65 g de NaN_3, saberemos a quantidade de moléculas correspondente. Como vimos, massa e mol relacionam-se a partir da massa molar. Logo, o primeiro passo é calcular a massa molar do NaN_3. Este cálculo é realizado pelo somatório das massas de todos os elementos. A massa dos elementos pode ser encontrada na tabela periódica (Na = 23 g/mol; N = 14 g/mol). Assim, a massa molar do NaN_3 é 65 g/mol. Então, tem-se a seguinte regra de três:

$$\frac{65\ \text{g}}{0,65\ \text{g}} = \frac{1\ \text{mol}}{x\ \text{mol}}$$

lê-se da seguinte forma: se 65 g de NaN_3 correspondem a 1 mol de NaN_3, então 0,65 g de NaN_3 corresponderá a "x" mol de NaN_3. O resultado dessa regra de três é $0,01$ mol. Nosso resultado final sairá de outra regra de três:

$$\frac{1\ \text{mol}}{0,01\ \text{mol}} = \frac{6,02 \times 10^{23}\ \text{moléculas}}{y\ \text{moléculas}}$$

lê-se da seguinte forma: se 1 mol de NaN_3 contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, 0,01 mol conterá "y" moléculas. O resultado dessa regra de três é $6,02 \times 10^{21}$ mols.

Resposta: Em 0,65 g de NaN_3 há $6,02 \times 10^{21}$ mols de NaN_3.

Imagine quão trabalhoso seria expressar uma reação química da seguinte forma: "quando misturamos zinco metálico com uma solução de ácido clorídrico, produzimos um sólido, denominado cloreto de zinco, e um gás, o hidrogênio". Além do inconveniente desta abordagem, em que uma mesma reação seria descrita de maneira diferente, mesmo que sutilmente, entre as pessoas, não atentaríamos para a relação quantitativa entre as substâncias. Para

quem cozinha, sabe que a relação quantitativa de uma receita é extremamente importante. Se lá diz que 1 L rende 20 porções, caso se deseje dez porções, emprega-se 500 ml de leite. Para que isso fique explícito, uma reação química é representada a partir de uma equação química balanceada. Em nosso caso, temos:

$$Zn_{(s)} + 2\ HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(s)} + H_{2(g)}$$

Há várias formas de se interpretar essa equação química. A seguir, listaremos as interpretações mais comuns:

1. "1 mol de zinco metálico ($Zn_{(s)}$) reage com 2 mols de ácido clorídrico aquoso ($2\ HCl_{(aq)}$)".

2. "1 mol de zinco metálico ($Zn_{(s)}$) gera 1 mol de cloreto de zinco sólido ($ZnCl_{2(s)}$)".

3. "2 mols de ácido clorídrico aquoso ($2\ HCl_{(aq)}$) geram 1 mol de cloreto de zinco sólido ($ZnCl_{2(s)}$)".

4. "1 mol de gás hidrogênio ($H_{2(g)}$) é formado a partir de 2 mols de ácido clorídrico aquoso ($2\ HCl_{(aq)}$).

Como você pode perceber, é possível fazer uma relação entre os reagentes, entre os produtos e entre reagente e produto. Não obstante, a partir da massa molar de cada componente, é possível estabelecer uma relação de massa. Contudo, muito cuidado: essa relação só será verdadeira caso a equação química esteja, devidamente, **balanceada**.

Em linhas gerais, o balanceamento de uma equação química busca igualar a quantidade dos elementos nos dois lados da equação química. Em nosso caso específico, observe que em ambos os lados da equação química temos um átomo de Zn e dois átomos de H e Cl.

Há uma metodologia praticamente infalível para obter o(s) índice(s) estequiométrico(s) de uma equação química. A regra consiste em deixar por penúltimo o balanceamento do átomo de hidrogênio, e por último o átomo de oxigênio. Todos os demais são balanceados inicialmente, sem ordem de preferência.

Exemplificando

A reação de combustão da gasolina (C_8H_{18}) é responsável pela produção do CO_2, principal gás do efeito estufa. A equação de sua queima é fornecida a seguir:

$$C_8H_{18(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

Um carro possui, em média, um tanque com 54 L. Calcule a massa de CO_2 produzida, no consumo de um tanque de gasolina. (Dados: d = 0,72 kg/L e MM (C_8H_{18}) = 114 g/mol)

Passo 1: Balancear a equação química. Neste caso, inicialmente, faz-se o balanceamento do C, seguido do H e do O, nesta ordem.

$$2C_8H_{18(l)} + 25O_{2(g)} \rightarrow 16CO_{2(g)} + 18H_2O_{(l)}$$

Passo 2: A relação estequiométrica informa que 2 mols de C_8H_{18} formam 16 mols de CO_2. Como 1 mol de C_8H_{18} e de CO_2 equivalem, respectivamente, a 114 g e 44 g, respectivamente, podemos relacioná-los, diretamente, a partir de suas massas. Ou seja, 2 × 114 g de C_8H_{18} formam 16 × 44 g de CO_2. Então, ao saber a massa de gasolina do problema, descobriremos a massa de CO_2 formada, via regra de três. Assim, temos:

$$\frac{2 \times 114 \text{ g}}{\text{massa de gasolina}} = \frac{16 \times 44 \text{ g}}{\text{massa de } CO_2}$$

Passo 3: Para descobrir a massa correspondente a 54 L de gasolina emprego a densidade (lembre-se, densidade permite a conversão volume ↔ massa)

$$\frac{0{,}72 \text{ Kg de gasolina}}{\text{massa de gasolina}} = \frac{1 \text{ L de gasolina}}{54 \text{ L}}$$

$$\text{massa de gasolina} = 38{,}88 \text{ Kg} = 38{,}88 \times 10^3 \text{ g}$$

Passo 4: Finalmente, a última regra de três

$$\frac{\overbrace{2 \times 114 \text{ g}}^{gasolina}}{38{,}88 \times 10^3 \text{ g}} = \frac{\overbrace{16 \times 44 \text{ g}}^{\text{gás carbônico}}}{\text{massa de } CO_2}$$

$$\text{massa de } CO_2 = 1{,}20 \times 10^5 \text{ g} = 120 \text{ Kg}$$

Sem medo de errar

Seu gestor pediu para você obter a relação estequiométrica entre a azida de sódio e o gás nitrogênio. Para atingir seu objetivo, você iniciará com a reação de decomposição da azida de sódio (NaN_3). Isso leva à formação do sódio metálico ($Na_{(s)}$) e do gás nitrogênio ($N_{2(g)}$), conforme a equação a seguir:

$$2NaN_{3(s)} \rightarrow 2Na_{(s)} + 3N_{2(g)}$$

O sódio metálico é um metal extremamente reativo. Sua reação com água é tão violenta que, dependendo da quantidade, pode até

ocasionar uma explosão. Para reverter este inconveniente o $KNO_{3(s)}$ é empregado com o intuito de consumi-lo, a partir de uma nova reação. Neste caso, além da formação de mais gás nitrogênio, há a formação o óxido de potássio ($K_2O_{(s)}$) e do óxido de sódio ($Na_2O_{(s)}$).

$$10Na_{(s)} + 2KNO_{3(s)} \rightarrow K_2O_{(s)} + 5Na_2O_{(s)} + N_{2(g)}$$

Apesar desta segunda reação produzir mais gás nitrogênio e promover o consumo de todo o sódio metálico, os produtos formados – óxido de potássio e óxido de sódio – ainda apresentam certo risco (apesar de bem inferior, se comparado ao sódio metálico). Assim, uma última reação é realizada para consumir todos esses óxidos, gerando um composto completamente inerte, um silicato de sódio e potássio ($Na_2K_2SiO_{4(s)}$).

$$K_2O_{(s)} + Na_2O_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow Na_2K_2SiO_{4(s)}$$

Como nosso interesse está relacionado com a quantidade de gás nitrogênio formado, precisamos analisar a equação onde ele se encontra ao lado dos produtos. Contudo, observe que há duas equações que fornecem o gás nitrogênio. Neste caso, precisamos da equação global de formação do gás nitrogênio. Esta é obtida a partir do somatório das duas primeiras equações. Finalmente, para garantirmos que o sódio seja todo consumido, isto é, desapareça do lado dos reagentes, multiplicaremos a primeira equação por 5. Assim, temos:

$$\begin{array}{l} 10NaN_{3(s)} \rightarrow \cancel{10Na_{(s)}} + 15N_{2(g)} \\ + \cancel{10Na_{(s)}} + 2KNO_{3(s)} \rightarrow K_2O_{(s)} + 5Na_2O_{(s)} + N_{2(g)} \\ \hline 10NaN_{3(s)} + 2KNO_{3(s)} \rightarrow 16N_{2(g)} + K_2O_{(s)} + 5Na_2O_{(s)} \end{array}$$

Neste tipo de somatório, soma-se os reagentes da primeira equação com o reagente da segunda. O mesmo procedimento é realizado com relação aos produtos. Observe, contudo, que o sódio ($Na_{(s)}$) aparece tanto ao lado dos produtos, quanto ao lado dos reagentes. Para evitar esta redundância, realiza-se sua subtração. Finalmente, chegamos ao resultado que seu gestor pediu: a relação estequiométrica entre a azida de sódio e o gás nitrogênio é 10 mols de azida de sódio e fornecem 16 mols do gás nitrogênio. Sem esta relação jamais conseguiríamos prever a quantidade de azida necessária para inflar o airbag. Este cálculo veremos na próxima aula. Até lá!

Avançando na prática

Política de sustentabilidade

Descrição da situação-problema

E então, caro aluno? Gostou desta seção? Vamos aplicar todo o conhecimento adquirido em uma nova situação? Imagine que você, agora, foi direcionado ao setor de tecnologia de motor da mesma indústria automobilística. Devido aos problemas do aquecimento global, a empresa resolveu reavaliar seus produtos, estabelecendo novos limites máximos de emissão de $CO_{2(g)}$.

Para uma determinada classe de motores de uma determinada classe de veículos, foi estabelecido uma emissão máxima de 500 g por quilômetro rodado. Atualmente, os testes dos motores vêm apresentando eficiência de 4 km/L, sendo abastecido à diesel (fórmula química do diesel = $C_{14}H_{38}$ e densidade = 0,85 Kg/L).

Com o intuito de alcançar o novo limite de emissão de $CO_{2(g)}$, você precisará calcular o quanto, em termos percentuais, um novo motor precisará melhorar para atender à nova regulamentação.

Resolução da situação-problema

A equação química, balanceada, da combustão do diesel é:

$$2C_{14}H_{38(l)} + 47O_{2(g)} \rightarrow 28CO_{2(g)} + 38H_2O_{(l)}$$

A relação estequiométrica informa que 2 mols de $C_{14}H_{38}$ formam 28 mols de CO_2, ou seja, 2 × 206 g de $C_{14}H_{38}$ formam 28 × 44 g de CO_2. Como 1 L de diesel corresponde a 0,85 Kg (ou 853 g, pois precisamos trabalhar com as unidades na mesma ordem de grandeza), temos:

$$\frac{\overbrace{2x206\ g}^{diesel}}{853\ g} = \frac{\overbrace{28x44\ g}^{CO_2}}{x}$$

$$x = 2{,}55 \cdot 10^3\,g = 2{,}55\ Kg\ de\ CO_2$$

Esse resultado informa que 1 L de diesel queimado gera 2,55 Kg de CO_2. Como a nova lei estipula que o caminhão deve produzir 500 g (0,5 Kg) de CO_2 a cada 1 km, temos:

$$\frac{1\ Km}{x\ Km} = \frac{0{,}5\ Kg\ CO_2}{2{,}55\ Kg\ CO_2}$$

$$x = 5{,}1\ Km$$

Assim, o novo motor deve rodar 5,1 Km por litro de diesel. O aumento da performance será:

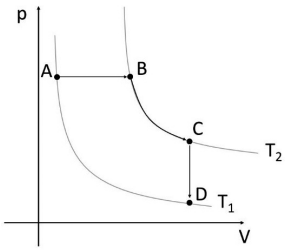
$$\% = \frac{(5{,}1 - 4)\ \text{Km}}{4\ \text{Km}} \times 100 = 27{,}5\%$$

Faça valer a pena

1. A físico-química caracteriza-se por ser uma disciplina quantitativa. Isso implica dizer que, a todo momento, faremos medidas das propriedades das substâncias. Em consequência disso, estas medidas sempre apresentarão um número seguido de uma unidade. Assim, toda vez que operamos com uma medida da matéria não devemos nos esquecer de realizar a mesma operação com a unidade.
A pressão é definida pela razão entre a força e a área. Das alternativas abaixo, somente em uma a unidade é de pressão. Assinale-a.
a) m/s^2.
b) $Kg \bullet m^{-1} \bullet s^{-2}$.
c) $mmHg/s^2$.
d) g/mol.
e) g/cm^3.

2. De uma forma bem resumida, podemos afirmar que um processo termodinâmico é sinônimo de uma mudança que ocorreu no conjunto sistema e vizinhança. Dentre estes processos, temos: o isotérmico – aquele que ocorre sem variação de temperatura; o isocórico – que ocorre sem variação de volume; o adiabático – que ocorre sem variação de energia; e o isobárico – que ocorre sem variação de pressão.
No Gráfico 1.1, $p \times V$, encontra-se representado um processo que se inicia no ponto A (na temperatura T_1) e termina no ponto D (com a mesma temperatura).

Gráfico 1.1 | $p \times V$



Fonte: elaborado pelo autor.

A opção que descreve corretamente os processos $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ e $C \rightarrow D$ é:
a) Isobárico, adiabático e isocórico, respectivamente.
b) Isotérmico, isotérmico e isobárico, respectivamente.
c) Isobárico, isotérmico e isocórico, respectivamente.
d) Isocórico, isotérmico e isobárico, respectivamente.
e) Isotérmico, adiabático e isocórico, respectivamente.

3. O balanceamento de uma equação química consiste em encontrar os índices estequiométricos capazes de igualar o número de átomos em ambos os lados da equação química. O balanceamento deve ser realizado, somente, ajustando o coeficiente das fórmulas químicas das substâncias.
A seguir, encontra-se uma equação química, não balanceada, da combustão da glicose.

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

A opção que, corretamente, balanceia esta equação química é:

a) $C_6H_{12}O_{6(s)} + O_{2(g)} \rightarrow C_6O_{2(g)} + H_{12}O_{6(l)}$

b) $C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{(g)} + 6H_2O_{(l)}$

c) $C_6H_{12}2O_{6(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

d) $C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

e) $C_6H_{12}O_{6(s)} + 9O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

Seção 1.2

Propriedade dos gases

Diálogo aberto

Dentre os três estados da matéria, o gasoso é, sem dúvida, o mais subestimado. Como a maior parte do tempo ele é invisível para nós, raramente constatamos a sua devida importância. Afinal, ele não apresenta a rigidez de um estado sólido – tão importante para os instrumentos do nosso dia a dia – nem a alta capacidade de solubilização de um líquido – imprescindível para retirar manchas das roupas, por exemplo. Contudo, uma espessa, apesar de frágil, camada gasosa envolve nosso planeta. Essa camada, que conhecemos como atmosfera, é responsável, não só pela sua pálida cor azul, mas como pela Vida em nosso planeta. Pode-se dizer até que, sem essa camada gasosa, provavelmente, a água não seria líquida e muitos sólidos talvez não existissem. Apesar disso – como se fosse um mero detalhe – o gás também apresenta várias utilidades. Diferentemente dos demais estados da matéria, ele é o único que não apresenta volume e forma definidos. Essas características permitem sua fácil compressão, mecanismo básico que possibilita a existência do motor dos automóveis.

E, já que chegamos na indústria automobilística, vamos relembrar nossa situação fictícia. Você foi alocado no setor de airbag de uma empresa de automóvel de passeio e vem acompanhando o seu processo de fabricação. Seu gestor solicitou que você descobrisse qual seria a quantidade de azida de sódio necessária para inflar um airbag de 50 L. Contudo, a resolução deste problema envolve, pelo menos, duas etapas. Sabendo disso, seu gestor solicitou, na primeira etapa, a relação estequiométrica entre a azida de sódio e o gás nitrogênio. Por este motivo, em sua primeira semana, você trabalhou para obter a respectiva equação química, representada a seguir, da reação de obtenção do gás responsável pelo enchimento do airbag.

$$10NaN_{3(s)} + 2KNO_{3(s)} \rightarrow 16N_{2(g)} + K_2O_{(s)} + 5Na_2O_{(s)}$$

Assim, você constatou que 10 mols de azida de sódio fornecem 16 mols do gás nitrogênio. A segunda etapa consiste em entregar, ao seu

gestor, a solicitação propriamente dita: "calcular a massa de azida de sódio necessária para inflar um airbag de 50 L". E agora, como realizar esses cálculos? Vamos achar as respostas nesta seção?

Não pode faltar

Na ciência, os postulados são premissas - coloquialmente conhecidos como "chutes" - a partir das quais relações matemáticas são construídas, "validando" os postulados. Faz-se uso deste tipo de estratégia toda vez que um sistema apresenta alta complexidade. Os principais postulados envolvendo os gases são:

1. As moléculas dos gases encontram-se em constante movimento e de forma aleatória.

2. A distância média entre as moléculas do gás é tão grande, que o volume de uma molécula é, praticamente, irrelevante.

3. As colisões das moléculas dos gases entre si e entre a superfície são elásticas (não há transformações energéticas). Por exemplo: energia cinética não é transformada em calor neste tipo de colisão.

4. As interações de natureza eletrostáticas (atração e repulsão) são desprezíveis.

5. A energia cinética média do gás é diretamente proporcional à sua temperatura.

Esses postulados compõem a Teoria Cinética dos Gases, que servirá de base para todas as discussões que faremos a seguir.

Na apresentação desta unidade foi dito que o gás é o estado da matéria mais simples. Mas, em que sentido? Vamos voltar um pouquinho e relembrar os estados físicos da matéria. Você lembra? Os três principais estados físicos da matéria são: o estado sólido, o líquido e o gasoso. Do ponto de vista macroscópico, isto é, a olho nu, é muito fácil identificar em que estado a matéria se encontra, em função de suas características específicas.

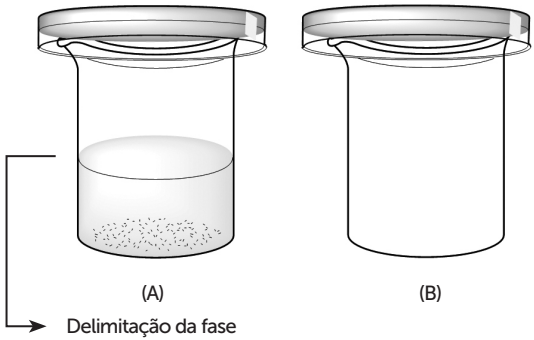
Reflita

Será que é possível a existência de um sistema heterogêneo composto, somente, por uma substância?

Por exemplo: observe a Figura 1.2. Em (A), ambos, sólido e líquido, apresentam um volume constante. Por este motivo, é

possível observar as diferenças de fases (delimitações) sólido/líquido (primeira descontinuidade) e a delimitação líquido/gás (segunda descontinuidade). Totalizando, no sistema A, temos três fases.

Figura 1.2 | Representação de fases e delimitações. Em (A), temos um sólido (representado pelos pontinhos pretos) em um líquido. Em (B), não temos "nada" (só ar)

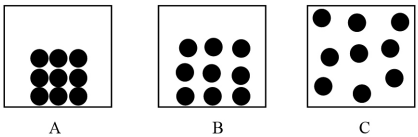


Fonte: elaborada pelo autor.

O gás, ao contrário, apresenta um volume variável. Em consequência, em um recipiente contendo um gás, como na Figura 1.2-B, não observamos nenhuma descontinuidade da matéria. Por este motivo, ele é caracterizado pela presença de, somente, uma fase, mas, o que confere essas propriedades aos estados da matéria? Para que possamos compreender melhor, precisaremos analisar em nível molecular.

Vamos imaginar que cada molécula possui a forma de uma esfera. Assim, em nível molecular, os diferentes estados da matéria podem ser representados conforme a Figura 1.3:

Figura 1.3 | Representação microscópica dos três estados da matéria: (A) estado sólido; (B) estado líquido e (C) estado gasoso.



Fonte: elaborada pelo autor.

Basicamente, o que diferencia estes três estados da matéria é o grau de arrumação molecular. Assim, o estado sólido é caracterizado como sendo aquele que apresenta o maior grau de coesão molecular. Já no outro extremo temos o estado gasoso como sendo aquele que apresenta o menor grau de coesão. Essa coesão, por sua vez, é

decorrente de interações (de natureza eletrostáticas) existentes entre as moléculas, denominadas **interações intermoleculares**. Logo, em uma primeira aproximação, podemos concluir que a transição de fases decorrerá da quantidade de interações intermoleculares presente na substância: quanto menor for esta quantidade, mais próximo do estado gasoso estará a substância. E a grandeza física macroscópica capaz de promover essas mudanças é a temperatura.

A temperatura, em nosso cotidiano, possui uma relação muito forte com o clima. Por este motivo, associamos roupas leves às temperaturas altas e roupas mais pesadas às temperaturas baixas. Entretanto, na físico-química, a temperatura está associada à quantidade de energia de um sistema. No caso dos gases, a temperatura correlaciona-se com grau de agitação das moléculas, o que nós chamamos de energia cinética. Assim, quanto maior o grau de agitação de um gás, maior será a temperatura e vice-versa.

Agora, nós podemos ter uma visão mais completa de como a temperatura influencia na transição de fase. No momento em que pegamos a água, em seu estado líquido, e colocamos no congelador, ela solidifica, pois suas moléculas perdem energia para o ambiente, ou seja, ficam menos agitadas – favorecendo a máxima aproximação das moléculas, característica do estado sólido. Ao contrário, no momento em que você aquece a água líquida, você está aumentando seu grau de agitação que, por sua vez, rompem as interações intermoleculares – favorecendo o distanciamento máximo entre suas moléculas, característico do estado gasoso. Assim, dentre os três estados da matéria, o gasoso é aquele em que a influência das interações intermoleculares é a menor possível, facilitando nosso trabalho de entendimento da matéria.

Assimile

Gás e vapor não são sinônimos. O primeiro corresponde a um estado físico da matéria, isto é, não haverá transformação de fase sem a variação da temperatura e pressão. Ao contrário, o vapor é uma condição de equilíbrio, ou seja, mesmo que a pressão e a temperatura estejam constantes, há a transição entre os estados gás e líquido.

Apesar do estado gasoso ser o estado da matéria mais simples, o estudo dos gases, isto é, a obtenção de uma expressão matemática que descreva seu comportamento ainda requer alto grau de sofisticação. Por este motivo, os primeiros trabalhos com gases foram

iniciados a partir de uma idealização de um gás.

Um gás dito ideal é aquele que apresenta algumas características bem específicas. Por exemplo, diz-se que ele é pontual, ou seja, que seu volume é desprezível. Não obstante, no gás ideal não se considera a existência das forças intermoleculares. Com essas aproximações, o estudo do gás tornou-se muito mais fácil de ser realizado. Só para você ter uma ideia do poder desta simplificação: em 1 ml de água há, aproximadamente, $3{,}34 \times 10^{22}$ moléculas de água. Imagine a complexidade de se obter uma equação matemática para descrever tanto as interações intermoleculares quanto o volume de cada molécula!

Assimile

Não confunda o volume, grandeza macroscópica que trabalharemos a seguir, com o volume intrínseco do gás. O primeiro decorre de uma característica inespecífica da matéria. Já o segundo decorre do tamanho da molécula. É como se você dispusesse de um saco cheio de farinha: você sabe seu volume sem precisar saber o tamanho de cada grão de farinha para estimar o volume do saco.

A equação de estado do gás ideal, isto é, a equação matemática que relaciona suas coordenadas termodinâmicas é:

$$PV = nRT$$

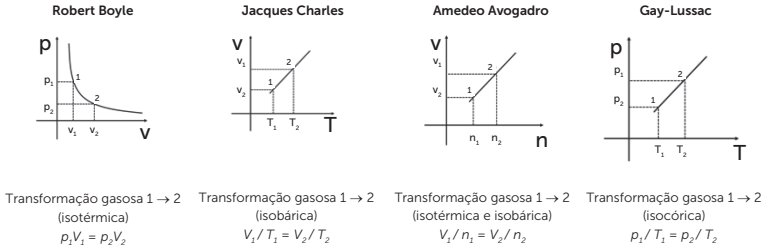
em que "p" refere-se à pressão do gás (ideal); "V", ao seu volume; "n" ao respectivo número de mols; "R" à constante universal dos gases e "T" à sua temperatura. Daqui a pouco será abordado como obter o valor de "R".

Nesta altura do campeonato talvez você esteja se perguntando: "por que eu estou aprendendo a equação de um gás ideal, se ele, na verdade, não existe?". Realmente, um gás ideal não existe na natureza, mas é possível mimetizar seu comportamento. Uma abordagem muito comum na ciência, em face de problemas complexos, é adotar as premissas mais simples. Em outras palavras: eu preciso criar uma condição em que as moléculas sejam pontuais (isto é, com volume desprezível) e que não interajam entre si. Para te ajudar, uma dica: como fazer com que uma pessoa se torne um ponto? Simples, basta que ela se distancie de você. Em consequência, no horizonte, esta pessoa será visualizada, apenas, como se fosse um ponto. No caso dos gases, essa condição é obtida quando ele está em baixíssima concentração, isto é, rarefeito - regiões de altas temperaturas (>25 °C)

e baixas pressões (< 10 atm). Consequentemente, a equação do gás ideal consegue descrever uma grande parte das substâncias no estado gasoso nestas condições de temperatura e pressão.

A obtenção da equação de estado dos gases ideais foi o resultado do trabalho independente de quatro grandes pesquisadores: Robert Boyle, Jacques Charles, Amedeo Avogadro e Gay-Lussac. Para uma melhor compreensão, seus resultados encontram-se esquematizados na Figura 1.4.

Figura 1.4 | Resumo dos principais resultados dos estudos dos gases



Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, a partir das relações de Boyle, Charles e Gay-Lussac, obtemos:

$$p_1V_1\left(\frac{V_1}{T_1}\right)\left(\frac{p_1}{T_1}\right) = p_2V_2\left(\frac{V_2}{T_2}\right)\left(\frac{p_2}{T_2}\right) \therefore \left(\frac{p_1V_1}{T_1}\right)^2 = \left(\frac{p_2V_2}{T_2}\right)^2$$

$$\therefore \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Essa última relação é conhecida tanto como a Lei combinada dos gases ideais ou, simplesmente, como a Lei geral dos gases ideais.

Finalmente, a combinação das relações de Boyle, Charles e Avogadro fornecerão a equação de estado do gás ideal (pV = nRT) apresentada anteriormente.

Pesquise mais

As relações matemáticas mostradas aqui surgiram a partir de muito suor e trabalho. Como a história por trás de cada equação está além do nosso escopo, convidamos os interessados a realizarem a leitura de um pequeno resumo da vida destes grandes pesquisadores:

Robert Boyle. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Robert_Boyle>. Acesso em: 30 mar. 2017.

Jacques Alexandre Cesar Charles. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Jacques_Alexandre_Cesar_Charles>. Acesso em: 30 mar. 2017.

Amedeo Avogadro. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Amedeo_Avogadro>. Acesso em: 30 mar. 2017.

Louis Joseph Gay-Lussac. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Louis_Joseph_Gay-Lussac>. Acesso em: 30 mar. 2017.

Quando a equação de estado do gás ideal foi introduzida definimos o significado de cada sigla. Na ocasião, prometemos que iríamos mostrar como obter o valor de R. Como a temperatura e a pressão influenciam no comportamento dos gases, foi necessário estipular um conjunto de parâmetros que possibilitassem a comparação entre os diferentes gases. Então, estipularam as **condições normais de temperatura e pressão** (CNTP) como sendo: p = 1 atm; V = 22,4 L; n = 1 mol e T = 273 K. Com isso, empregando a equação de estado do gás ideal, encontraremos que R = 0,082 $\mathbf{L \cdot atm / mol \cdot K}$. Notem que este valor foi obtido sem a necessidade de conhecer a substância. Por isso que esta constante é conhecida como "universal".

Exemplificando

De acordo com a NBR-8614, o botijão de gás residencial apresenta volume de 31,5 L e contém 13 Kg de gás. Considere que esse gás seja, somente, o butano (C4H10). Calcule a pressão deste gás, na temperatura de 27 °C. Considere comportamento ideal. Dados: C = 12u e H = 1u.

Como o gás apresenta comportamento ideal, podemos empregar a equação pV = nRT. Isolando a grandeza de interesse, temos que:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Para calcularmos o número de mols ("n"), precisamos encontrar a massa molar do butano. Assim, temos:

$$4\ C = 4 \times 12 = 48$$
$$10\ H = 10 \times 1 = 10$$

Logo, MM (C_4H_{10}) = 58 g / mol

O número de mols do butano é obtido a partir de uma regra de três:

$$\frac{58\ \text{g}}{13.000\ \text{g}} = \frac{1\ \text{mol}}{x} \therefore x = 224{,}14\ \text{mols}$$

A temperatura deve ser transformada em Kelvin, concordando com a unidade da constante universal dos gases.

$$K = {}^{o}C + 273 = 27 + 273 = 300\ K$$

Agora, substituindo na equação de estado, temos:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{224{,}14 \times 0{,}082 \times 300}{31{,}5} = 175\ \text{atm}$$

A pressão do gás, dentro do botijão, é de 175 atm.

Pesquise mais

NBR é a uma abreviação para "Norma técnica Brasileira", conjunto de procedimentos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que visam aumentar a qualidade/segurança de certo procedimento ou produto. Há inúmeras NBRs. Para maiores detalhes, visite o site: <http://www.abnt.org.br/>. Acesso em: 30 mar. 2017.

Outro resultado importante, obtido a partir do estudo dos gases, foi a definição da escala absoluta de temperatura pelo Lorde Kelvin. Estudando os trabalhos de Charles, que adotou como unidade de temperatura o grau Celsius (°C), Kelvin constatou que a isóbara do gás, isto é, as respectivas funções para diferentes pressões, convergiam para um mesmo ponto: - 273,15 °C (aproximadamente). Ele intuiu, então, que esta seria a temperatura mínima da matéria, ou seja, o zero absoluto. Em sua homenagem, esta nova escala de temperatura, que não apresenta valores negativos, foi denominada de Kelvin. A conversão graus Celsius para Kelvin é facilmente obtida, a partir da seguinte relação:

$$K = °C + 273$$

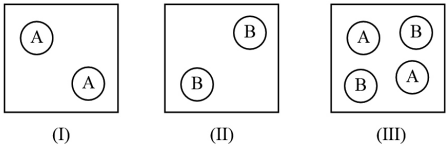
Reflita

Será que é possível alcançar, experimentalmente, o zero absoluto (0 K)?

Outro pesquisador que realizou uma grande contribuição ao estudo dos gases foi Dalton (o mesmo da teoria atômica). Sua formulação da lei das pressões parciais dos gases ideais permitiu o estudo de

uma mistura de gases ideais. Esta lei estabelece que: em um sistema contendo uma mistura de gases (ideais), a pressão total do sistema será o somatório das pressões individuais que cada gás exerceria, caso estivessem ocupando o mesmo volume do sistema contendo a mistura. Para auxiliar sua compreensão, observe a Figura 1.5.

Figura 1.5 | Representação da Lei das pressões parciais de Dalton. "A" e "B" são representações genéricas de dois gases. (I), (II) e (III) são sistemas que apresentam o mesmo volume e temperatura



Fonte: elaborada pelo autor.

No recipiente I temos o gás "A" com pressão p_A. Paralelamente, no recipiente II há o gás "B", com pressão p_B. Ao misturarmos esses gases em um recipiente com mesmo volume (III), a pressão p_{total} será:

$$p_A = n_A RT / V \; ; \; p_B = n_B RT / V$$

$$p_{total} = p_A + p_B = n_A RT / V + n_B RT / V = \overbrace{n_A + n_B}^{n_{total}} \cdot (RT / V)$$

$$p_{total} = n_{total} (RT / V)$$

Esses resultados podem ser manipulados de tal forma que podemos obter outras relações. Por exemplo, se dividirmos a equação de p_A por p_{total}, encontraremos:

$$\frac{p_A}{p_{total}} = \frac{n_A RT / V}{p_{total}} \therefore \frac{p_A}{p_{total}} = \frac{n_A \cancel{RT / V}}{n_{total} \cancel{RT / V}} \therefore p_A = \left(\frac{n_A}{n_{total}}\right) \cdot p_{total}$$

à fração n_A / n_{total} denominamos fração molar de A, representado por x_A. Assim, é possível obter a pressão parcial do gás "A" a partir do conhecimento da pressão total do sistema e da fração molar de "A", pela equação:

$$p_A = x_A . p_{total}$$

Assimile

Como a fração molar é uma razão entre o número de mols de uma substância "A" pela quantidade total de mols presente na mistura, x_A é um valor compreendido entre 0 e 1 (0 < x_A < 1).

Essa característica é facilmente percebida quando um frasco de perfume é aberto em um ambiente fechado: após um curto período de tempo, todo o ambiente estará perfumado. Essa característica que os gases exibem é denominada **difusão**. Outra característica marcante dos gases ocorre, principalmente, nos pneus.

Se você já teve uma bicicleta, deve ter reparado que, com o tempo, o pneu se esvazia. Não obstante, o fenômeno é agravado se há o costume de guardar a bicicleta sob o Sol. Ao contrário do que possa aparentar, está tudo bem com o seu pneu. Essa é outra propriedade dos gases, denominada **efusão**.

A efusão do gás ocorre por causa da pressão que o gás exerce nas paredes do sistema. Como foi dito anteriormente, a pressão é consequência de uma força aplicada em uma área. No caso dos gases, essa força é exercida pelos choques das moléculas nas paredes do sistema. Como as moléculas do gás estão em constante movimento, cria-se uma diferença de pressão entre o interior do sistema e sua vizinhança. Essa diferença de pressão, associada ao afastamento das moléculas do estado gasoso, permite que as moléculas do gás atravessem pequenos orifícios da matéria, resultando no esvaziamento do pneu. Assim, quanto maior a energia cinética média das moléculas, maior será sua taxa de efusão. Por este motivo que o pneu é esvaziado mais rapidamente sob o Sol.

Uma vez reconhecido tal comportamento, Thomas Graham verificou a existência de uma relação entre a velocidade de efusão de dois gases com suas respectivas massas molares, com sendo:

$$\frac{v_a}{v_b} = \frac{t_b}{t_a} = \frac{\sqrt{MM_b}}{\sqrt{MM_a}}$$

Sem medo de errar

Em seu estágio no setor de airbag, seu gestor solicitou que você descobrisse qual seria a quantidade de azida de sódio necessária para inflar um airbag de 50 L. Como a resolução deste problema envolve duas etapas, seu gestor solicitou, inicialmente, a relação estequiométrica entre a azida de sódio e o gás nitrogênio. Por este motivo, você obteve, na Seção 1.1, a equação química global de formação do N_2 – gás que preencherá o airbag.

$$10NaN_{3(s)} + 2KNO_{3(s)} \rightarrow 16N_{2(g)} + K_2O_{(s)} + 5Na_2O_{(s)}$$

A partir dela, você chegou à conclusão de que "10 mols de azida de sódio ($NaN_{3(s)}$) fornecem 16 mols do gás nitrogênio". Com esse dado, você será capaz de atender à solicitação do seu gestor: "calcular a quantidade de azida de sódio necessária para inflar um airbag de 50 L".

Para que você possa calcular a quantidade de $NaN_{3(s)}$ necessária para preencher um airbag, vamos considerar que o gás nitrogênio apresenta um comportamento ideal. Há, aqui, duas palavras-chave que, imaginamos, chamaram sua atenção: "gás" e "comportamento ideal". O que elas significam neste contexto? Que será empregado a equação de estado do gás ideal (pV = nRT). Vejamos do que dispomos: o volume do airbag (50 L) foi-lhe informado anteriormente, lembra? A constante universal dos gases (R) é um valor que não varia (depende, somente, das unidades com que se trabalha). A quantidade de mols (n) é o que você quer achar. Faltam, portanto, a pressão e a temperatura com que o enchimento ocorre. Por uma questão de simplicidade, vamos aproximar que a temperatura do enchimento ocorra a 27 °C (300 K). A pressão de enchimento, por sua vez, deve ser ligeiramente maior que a da atmosfera (caso contrário, não seria possível o enchimento). Novamente, por simplicidade, vamos adotar que ela seja de 1,1 atm. Assim, isolando o número de mols na equação de estado dos gases, temos:

$$n = \frac{p.V}{R.T} = \frac{1,1 \times 50}{0,082 \times 300} = 2,24 \text{ mols}$$

A partir da relação estequiométrica, obtém-se o número de mols da azida

$$\frac{10 \text{ mols } NaN_3}{x} = \frac{16 \text{ mols } N_2}{2,24 \text{ mols}}$$

$$x = 1,40 \text{ mols}$$

Consultado os pesos atômicos dos elementos nitrogênio e sódio na tabela periódica, obtém-se o peso molar da azida: PM (NaN_3) = 65 g / mol. Finalizamos os cálculos com uma última regra de três:

$$\frac{65 \text{ g de } NaN_3}{x} = \frac{1 \text{ mol}}{1,40 \text{ mols}}$$

$$x = 91,00 \text{ g}$$

Assim, atendendo à solicitação do seu gestor, seu relatório deve constar que serão necessários 91,00 g de NaN_3 para encher, com N_2, um airbag de 50 L.

É importante ressaltar que esse último valor é aproximado e que dependerá, sobretudo, do volume do airbag e da pressão de enchimento.

Avançando na prática

Passeando no balão de ar quente

Descrição da situação-problema

O balonismo é uma prática regulamentada e fiscalizada pela Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), no Brasil. Não confundir o balonismo, forma de transporte aéreo, com a prática de soltar balões, esta, sim, ilegal. O princípio básico do balão reside na diferença de densidade entre o ar dentro do envelope e o ar atmosférico. É por este motivo que observamos que o ar quente – menos denso – sobe, enquanto que o ar frio – mais denso – desce. Assim, inicialmente, o balão é preenchido com ar à temperatura ambiente para, em seguida, ser aquecido.

Imagine, então, uma situação em que você entrou em uma empresa especializada na confecção do envelope (nome técnico dado ao balão propriamente dito) e precisa calcular a carga máxima permitida de transporte. A estimativa é que o balão seja capaz de transportar, no máximo, três pessoas. E então, será que o balão suportará a todos?

Considere em seus cálculos:

1 - Cálculo da carga máxima suportada:

carga = $\left(\rho_{ar-normal} - \rho_{ar-quente}\right) \times V$;

$\rho_{ar-normal}$ = densidade do ar à temperatura ambiente (adote 1,2 g / L)

$\rho_{ar-quente}$ = densidade do ar aquecido;

V = volume do envelope (adote 2800 m^3);

Temperatura alcançada no aquecimento = 100 °C;

R = 8,31 J / mol.K;

p = 1 atm;

PM (ar) = 28 g / mol; considere comportamento ideal.

Resolução da situação-problema

Nosso problema envolve, inicialmente, encontrarmos a densidade do ar quente. A partir da equação de estado, temos:

$$\rho_{ar-quente} = \frac{p.PM}{R.T} = \frac{1 \times 28}{0,082 \times 373} = 0,915 \text{ g / L}$$

Em seguida, como o volume do envelope está em m^3, é necessário transformá-lo para litros. Temos, então:

$$\frac{1 \text{ m}^3}{2800 \text{ m}^3} = \frac{1000 \text{ L}}{x} \therefore x = 2,8 \cdot 10^6 \text{L}$$

Agora, substituindo os valores na fórmula da carga:

$$\text{Carga} = \left(\rho_{ar-normal} - \rho_{ar-quente}\right) \times V = (1,2 - 0,915) \cdot 2,8 \times 10^6 = 7,98 \times 10^5 g$$
$$= 798 \text{ Kg}$$

Assim, o balão suportará, no máximo, uma carga de 798 Kg.

Faça valer a pena

1. A partir da equação de estado do gás ideal é possível a determinação das coordenadas termodinâmicas de um sistema. Contudo, manipulações matemáticas possibilitam a determinação do peso molar da seguinte forma:

$$p.V = \underbrace{n}_{m / \text{PM}} .R.T \therefore p.V = \frac{m.R.T}{PM} \therefore \text{PM} = \frac{m.R.T}{p.V}$$

Assim, basta conhecermos a massa do gás, sua temperatura, pressão e volume para encontrarmos seu peso molar.

O gelo seco sublima a 195 K. A opção que apresenta sua densidade à pressão de 1 atm, é:

Dados: Considere comportamento ideal.

a) 2,75 g / L.
b) 2,75 g / mL.
c) 2,75 kg / mL.
d) 2,75 mg / L.
e) 2,75 mol / L.

2. Uma das consequências da equação de estado do gás ideal foi a possibilidade de análise de um sistema contendo uma mistura de gases ideais. Isso possibilitou que Dalton formulasse a seguinte lei: "a pressão total de um sistema contendo uma mistura de gases será igual ao

somatório das respectivas pressões parciais de cada gás fora da mistura, desde que ocupando o mesmo volume". Por exemplo, considerando um sistema contendo os gases "A" e "B", temos:

$$p_A = n_A RT / V \; ; \; p_B = n_B RT / V$$
$$p_{total} = p_A + p_B$$
$$p_{total} = n_{total} \left(RT / V \right)$$

Uma mistura gasosa contendo 0,32 g de oxigênio (O_2) e 0,56 g de nitrogênio (N_2) encontra-se em um recipiente fechado medindo 5 L a 27 °C. A alternativa que apresenta, em atm, o resultado da pressão parcial do O_2, N_2 e total é, respectivamente:

Dados: Considere comportamento ideal O = 16 u; N = 14 u; R = 0,082 L.atm / mol.K .

a) 0,01; 0,02; 0,03.
b) 1/3; 2/3; 1.
c) 0,1476; 4,92x10^{-2}; 9,84x10^{-2}.
d) 4,92x10^{-2}; 9,84x10^{-2}; 0,1476.
e) 9,84x10^{-2} ; 4,92x10^{-2}; 0,1476.

3. Um dos principais empregos da equação de estado do gás ideal é possibilitar a previsão das coordenadas termodinâmicas de um gás, a saber: pressão, temperatura e volume. Assim, com o conhecimento de dois desses parâmetros e do número de matéria, é possível a obtenção do terceiro, a partir das seguintes relações:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}; V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}; T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R}$$

A equação química, não balanceada, da metabolização da glicose é representada a seguir:

$$C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

A opção que contempla o volume de CO_2 produzido na metabolização de 1,80 g de glicose é:

Considere comportamento ideal. Dados: C = 12u; H = 1u; O = 16u; R = 0,082 L.atm / mol.K; p = 1 atm; T = 27 °C.

a) 5,904 L.
b) 1,476 L.
c) 0,164 L.
d) 0,328 L.
e) 0,492 L.

Seção 1.3

Gases reais

Diálogo aberto

Nós, enquanto seres humanos, apresentamos uma característica muito peculiar que é nosso interesse em antever eventos da Natureza. Diferentemente dos demais animais, que o fazem por instinto, tentamos entender os sinais da Natureza para montar um modelo preditivo. Estudos antropológicos indicam que a sociedade, tal como a conhecemos, surgiu na África, mais precisamente às margens do Rio Nilo. Esta não foi uma escolha fortuita. Um rio provê, sobretudo, a água – substância indispensável para a nossa sobrevivência – e um solo muito rico em nutrientes, indispensável para o plantio. Contudo, um rio, como sabemos, é suscetível aos transbordamentos. Imagine o transtorno que seria se o homem, daquela época, realizasse seu plantio e residisse muito próximo ao rio? Para evitar esses transtornos, os povos antigos "estudaram" o ciclo do rio. Criaram sucessivos modelos que possibilitassem prever o comportamento do rio. Claro que o primeiro modelo não foi infalível. Foram necessários anos de aprimoramento até alcançarem um modelo confiável.

E é sobre essa necessidade de rever modelos que falaremos nesta seção. Antes, porém, vamos lembrar como anda nossa situação fictícia. Você iniciou um estágio em uma empresa do ramo automobilístico, mais precisamente, na área que fabrica o airbag. Para entender todo o processo, seu gestor fez você passar por todo o setor. Em sua primeira semana, você permaneceu no escritório, onde o gestor solicitou a equação química geral de produção do gás nitrogênio a partir da azida de sódio. Para facilitar, repetimos o seu primeiro resultado a seguir:

$$10NaN_{3(s)} + 2KNO_{3(s)} \rightarrow 16N_{2(g)} + K_2O_{(s)} + 5Na_2O_{(s)}$$

Na semana seguinte, você foi direcionado ao laboratório de pesagem, onde teve a oportunidade de pesar a quantidade de azida de sódio necessária para inflar o airbag. Naquela ocasião, você assumiu que o nitrogênio possuía comportamento ideal. Hoje, enfim, a jornada chegará ao seu fim. Com o intuito de minimizar gastos

no processo de fabricação do airbag, seu gestor solicitou que você refizesse os cálculos, mas que não assumisse o comportamento ideal para o gás nitrogênio. E este será o assunto desta aula: como estudar o comportamento de um gás quando ele não apresenta um comportamento ideal?

Não pode faltar

No estudo dos gases, feito na seção anterior, foi obtida a equação de estado de um gás ideal. Entretanto, essa equação fora obtida às custas de duas premissas básicas. A primeira aproximação empregada foi assumir que o volume das moléculas do gás fosse pontual. Já a segunda foi admitir a inexistência de forças intermoleculares. Em outras palavras, as moléculas do gás não se atraíam nem se repeliam. Assim, pelos motivos supracitados, a equação de estado de um gás ideal só será verdadeira em certas condições de contorno (alta temperatura e baixa pressão). Isso significa que, se aplicarmos "pV=nRT" em uma condição de alta pressão, por exemplo, o resultado obtido não corresponderá ao valor observado experimentalmente. Vamos entender melhor essa influência da pressão sobre o gás.

Na Seção 1.2, quando estávamos discorrendo a respeito das transições de fases, apontamos o papel fundamental da temperatura e sua relação com as forças intermoleculares de natureza atrativa. Resumidamente, a elevação da temperatura ocasionava um aumento da energia cinética média das moléculas resultando na diminuição das forças atrativas intermoleculares. Isso resultava no afastamento das moléculas que, em último caso, levaria a substância ao estado gasoso. Assim, para revertemos essa condição, bastaria submeter o sistema a uma temperatura mais baixa. Há, contudo, outra forma de revertermos essa condição sem alterarmos a temperatura. Se uma fase é definida, simplificadamente, pelo grau de proximidade entre as moléculas, como poderíamos realizar este feito sem alterarmos a temperatura? Simples, diminuindo o volume, isto é, aumentando a pressão do sistema. O aumento da pressão de um sistema, mantendo-se a temperatura constante, contribui com a aproximação molecular, induzindo sua condensação (ou liquefação).

Assimile

Agora, nós temos um panorama mais completo das grandezas físicas macroscópicas que influenciam na transição de fase, que são: a temperatura e a pressão. Observe que elas atuam de forma antagônica: enquanto o aumento da temperatura atua favorecendo a passagem do estado sólido para o líquido, e deste para o gasoso, o aumento da pressão atua de forma inversa, ou seja, favorecendo a passagem do estado gasoso para o líquido, e deste para o sólido.

No caso de um gás ideal, o aumento da pressão nunca proporcionaria sua condensação. Isso decorre do fato de ser pontual e, principalmente, pelo fato da equação dos gases não contabilizar a existência das forças intermoleculares. Assim, se houvesse somente a equação "pV=nRT" nós nunca saberíamos em que condições um gás sofreria uma transição de fase. Será que existe coisa pior que isso? A aplicação da equação de estado falhava para certos gases (como o gás carbônico), mesmo que eles estivessem dentro das condições de contorno da equação! Em resumo, às vezes, "pV=nRT" funcionava e, às vezes, não. Imagina o quão frustrante pode ser isso?! Estes fatores impulsionaram a necessidade de implementar correções na equação de estado.

Uma abordagem simples para averiguar se um determinado gás apresenta, ou não, comportamento ideal em uma determinada condição é analisando um parâmetro denominado fator de compressibilidade (representado pela letra "Z"). Esse parâmetro pode ser visto como sendo a razão entre o volume molar do gás "real" ($\overline{V}_{real}$) e o volume molar do gás ideal ($\overline{V}_{ideal}$). Algebricamente, temos:

$$Z = \frac{\overline{V}_{real}}{\overline{V}_{ideal}}$$

Reflita

O volume é uma propriedade extensiva da matéria, isto é, depende da quantidade de matéria. Ao realizarmos seu quociente com a quantidade de matéria, obtém-se o volume molar ($\overline{V}$). Algebricamente, temos: $\overline{V}$ = V/n, em que "V" é o volume e "n" o número de mols. Você saberia dizer qual a utilidade prática desse procedimento?

A importância deste parâmetro reside no seu resultado qualitativo. Por ser uma fração, "Z" só pode admitir três valores possíveis: (a) Z = 1; (b) Z > 1 e (c) Z < 1. Quando Z = 1, implica que $\overline{V}_{real} = \overline{V}_{ideal}$, isto é, o gás real apresenta comportamento semelhante ao gás ideal. Contudo, se Z > 1 ou Z < 1 a equação de estado do gás ideal não poderá ser aplicada na condição vigente. Não obstante, estes valores também informam, qualitativamente, o motivo que divergem do comportamento ideal.

No caso de Z > 1, implica dizer que $\overline{V}_{real} > \overline{V}_{ideal}$. A interpretação desse resultado indica, na condição correspondente, que as forças de repulsão intermolecular são preponderantes. Ao contrário, quando Z < 1, temos que $\overline{V}_{real} < \overline{V}_{ideal}$, ou seja, muito provavelmente há o predomínio de forças atrativas. Outra forma de se avaliar "Z" é a partir da razão $\frac{p\overline{V}}{RT}$. No caso de um gás ideal, esta razão será unitária, pois $p\overline{V} = RT$. Caso contrário, será diferente da unidade.

Em face de todas essas limitações da equação de estado do gás ideal, muitos cientistas trabalharam para resolver esta limitação da equação do gás. O primeiro a apresentar uma solução foi o físico Johannes Diderik van der Waals. Basicamente, seu trabalho consistiu em contabilizar o fato de que uma molécula apresenta um volume finito (ou seja, não é pontual) e a presença de forças intermoleculares. Assim, ele chegou à seguinte equação (que recebe seu nome):

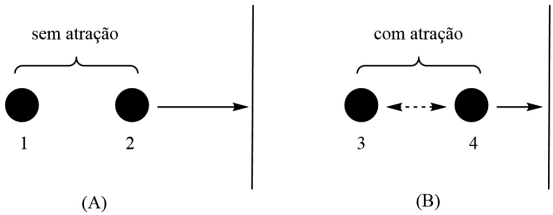
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT$$

em que "a" e "b" são constantes, característica de cada gás.

Você deve ter percebido que a equação de van der Waals apresenta similaridades com a equação do gás ideal, ou seja, o "p" da equação do gás ideal foi "substituído" por $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)$; enquanto que o "V" por $(V - nb)$.

Vamos analisar o significado dessas similaridades. No caso da pressão, podemos concluir que a pressão exercida pelo gás ideal é maior que a pressão exercida pelo gás real. Para facilitar seu entendimento, observe a Figura 1.6.

Figura 1.6 | Representação microscópica da pressão. Cada esfera é uma representação de uma molécula do gás



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 1.6-A, temos representado um gás ideal colidindo com a parede. O quociente da força de colisão pela área é a pressão. Como o gás ideal não apresenta forças intermoleculares, a molécula "1" não exerce nenhuma força de atração sobre a molécula "2". Consequentemente, sua colisão com a parede é maior, se comparado com a situação da Figura 1.6-B. Nesta outra situação, a molécula "3" exerce atração sobre a molécula "4", correspondendo ao comportamento de um gás real. Em consequência, a força com que a molécula "4" colide com a parede será menor se comparada com a molécula "2". Assim, para contabilizar esse efeito, van der Waals somou o termo $\frac{an^2}{V^2}$ à pressão. Por este motivo, o termo "a" também pode ser visto como um termo de correção de forças atrativas.

A mesma linha de raciocínio foi extrapolada para o caso do volume. Como o volume do gás real é maior que o gás ideal (este último é pontual), van der Waals corrigiu a equação do gás ideal pela subtração do volume por "nb". Por isso, o termo "b" também pode ser interpretado como um termo de correção do volume molecular (ou de forças repulsivas).

A equação de van der Waals, por ser a mais conhecida, é normalmente a mais discutida. Contudo, vale salientar que, depois dele, outros pesquisadores aprimoraram ainda mais a equação do gás ideal. Apesar de todas fornecerem resultados aproximativos, o grau de complexidade aumenta em função da necessidade de resultados mais precisos (Tabela 1.2). Por exemplo, a equação virial, comparada com as demais, é aquela que fornece o resultado mais preciso. O termo "virial" é um termo latim para força, indicando que essa equação contabiliza de forma mais precisa as interações intermoleculares. Então, como justificar o uso de uma equação mais "arcaica" - a de van der Waals, por exemplo - se temos a equação virial? Repare as

reticências em seu somatório. Isso significa que a equação virial é, em princípio, infinita! Ou seja, ela necessitaria de um cálculo infinito para fornecer um resultado! Felizmente, nós dispomos de métodos matemáticos adequados para lidar com esses tipos de problemas. Além disso, nas aplicações ordinárias envolvendo os gases, você notará que o desvio da idealidade é muito pequeno, justificando o uso de equações de estado mais simples (como a de van der Waals). Em resumo: procure solucionar um problema a partir da solução mais simples. Só escalone, caso necessário. Finalmente, para ilustrar uma necessidade da equação virial: ela é muito empregada pela NASA, para ajustar a aerodinâmica dos foguetes em túnel de vento.

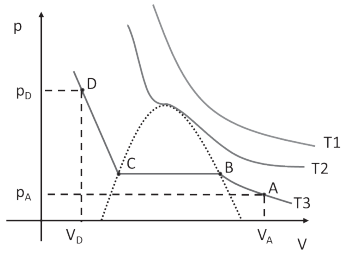
Tabela 1.2 | Equações de estado do gás

	Equação
Gás ideal	pV = nRT
van der Waals	$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)\times(V-nb)=nRT$
Redlich–Kwong	$\left(p+\frac{an^2}{V(V+nb)\sqrt{T}}\right)\times(V-nb)=nRT$
Berthelot	$\left(p+\frac{an^2}{TV}\right)\times(V-nb)=nRT$
Virial	$p\overline{V}=RT\left[1+\frac{B}{\overline{V}}+\frac{C}{\overline{V}^2}+\frac{D}{\overline{V}^3}+\ldots\right]$

Fonte: elaborada pelo autor.

Vamos voltar à equação de van der Waals... A obtenção dos parâmetros "a" e "b" de sua equação pode ser realizada de forma empírica, isto é, a partir da isoterma do gás real. No caso de um gás ideal, você e Boyle fizeram o experimento e concluíram que "p" e "V" são inversamente proporcionais, independente da temperatura. Já o caso de um gás real, sua isoterma é bem diferente, como pode ser visto no Gráfico 1.2.

Gráfico 1.2 | Isoterma de um gás não ideal



Fonte: elaborado pelo autor.

Para fins didáticos, vamos dividir essa isoterma em três parte, cada qual correspondente a uma temperatura (onde T3 < T2 < T1). Em condições de alta temperatura, T1, observamos que a isoterma lembra muito aquela obtida no caso dos gases ideais. Essa similaridade, contudo, não é mera coincidência. Esse fato nos informa que, nessas condições, o gás real apresenta comportamento ideal.

Vamos, agora, analisar a isoterma T3. Observe que, nesta isoterma, temos quatro pontos: A, B, C e D. Imagine que em "A" nós temos um gás que vai sofrendo um processo de compreensão até o ponto "D". No segmento AB, como pressão e volume são inversamente proporcionais, observamos uma diminuição do volume com aumento concomitante da pressão. Contudo, durante o processo BC, apesar do volume continuar diminuindo, a pressão permanece constante. Isso ocorre porque, a partir do ponto B, o gás começa a se liquefazer, isto é, virar líquido. Assim, enquanto todo o gás não se transformar em líquido, a pressão não variará. Este processo termina no ponto "C", em que a compressão resulta em um aumento abrupto da pressão. Compare com o aumento da pressão do segmento AB, por exemplo. Isso ocorre por causa da característica do estado líquido, que é bem menos compressível que o gás. Pode-se concluir, então, que ao longo de toda área demarcada pela linha pontilhada, teremos a coexistência entre as fases líquida e gasosa.

No ápice desta região delimitada temos a isoterma T2. A principal característica desta isoterma é que ela apresenta um ponto de inflexão.

Assimile

O "ponto de inflexão" é um termo matemático que indica que determinada função mudou de curvatura. É como se você pegasse a letra "U", fizesse um corte na vertical e invertesse somente um dos lados. O ponto de inflexão será a junção entre as duas partes.

Por ser um ponto, não é possível afirmar que há uma transição entre gás e líquido, conforme havíamos feito anteriormente. Por este motivo, este ponto recebeu o nome de ponto crítico. Assim, esse ponto demarca as condições de pressão crítica (p_c), temperatura crítica (T_c) e volume crítico (V_c) a partir do qual as fases líquidas e gás são indistinguíveis.

Pesquise mais

Na página 414 da quarta edição do livro de Kotz, há um box informativo da aplicabilidade de um gás no estado supercrítico.

KOTZ, John C. et al. **Química geral e reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v. 1.

Agora que você foi introduzido aos pontos críticos, é possível encontrar os parâmetros "a" e "b". A equação de van der Waals pode ser reescrita em função de $\overline{V}$, gerando a seguinte equação:

$$\overline{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\overline{V}^2 + \frac{a}{p}\overline{V} - \frac{ab}{p} = 0$$

Assimile

Calma, aluno, não se assuste com o tamanho dessa equação. Na matemática, as equações são classificadas pelo número de soluções que elas oferecem. Por exemplo, uma equação é dita "do segundo grau" porque ela apresenta, no máximo, duas soluções, isto é, valores que tornam a igualdade verdadeira. Contudo, nada impede que ela apresente, somente, uma solução ou, até mesmo, que não tenha nenhuma solução. Exemplo: Qual o valor de x, de forma que a equação (X - 2) (X - 2) = 0? Resposta: $x_1 = x_2 = 2$

Esta é uma equação de terceiro grau, cujas soluções podem ser genericamente representadas por:

$$(\overline{V} - \overline{V}_1)(\overline{V} - \overline{V}_2)(\overline{V} - \overline{V}_3) = 0$$

Contudo, no ponto crítico $\overline{V}_1 = \overline{V}_2 = \overline{V}_3 = \overline{V}_c$, há somente uma solução. O que nos leva ao seguinte produto notável:

$$(\overline{V} - \overline{V}_c)^3 = 0$$

Cujo desenvolvimento nos leva à seguinte equação:

$$\overline{V}^3 - 3\overline{V}_c\overline{V}^2 + 3\overline{V}_c^{\,2}\overline{V} - \overline{V}_c^{\,3} = 0$$

Comparando a equação cúbica de van der Waals com o produto notável desenvolvido, obtemos as seguintes igualdades:

$$3\overline{V}_c = b + \frac{RT_c}{p_c} \quad ; \quad 3\overline{V}_c^{\,2} = \frac{a}{p_c} \quad ; \quad \overline{V}_c^{\,3} = \frac{ab}{p_c}$$

Resolvendo as equações em função de "a" e "b", encontramos:

$$a = 3p_c\overline{V}_c^{\,2} = \frac{27T_cRb}{8} \quad ; \quad b = \frac{\overline{V}_c}{3}$$

Infelizmente, dos três parâmetros críticos, $\overline{V_c}$ é o mais difícil de ser descrito pela equação de van der Waals. Por este motivo, prefere-se calcular "a" e "b" em função de p_c e T_c. Então, "a" e "b" são dados por:

$$a = \frac{27T_c^2R^2}{64p_c} \;\; ; \;\; b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

Apesar da equação de van der Waals possibilitar o estudo do gás sob condições não previstas pela equação do gás ideal, ela introduziu o inconveniente de ser particular para cada gás, por causa da introdução dos parâmetros "a" e "b". Com o intuito de generalizar a aplicação de sua equação, van der Waals dividiu os parâmetros p, V e T de sua equação pelos respectivos parâmetros críticos, obtendo:

$$p_R = \frac{p}{p_C} \;\; ; \;\; T_R = \frac{T}{T_C} \;\; ; \;\; \overline{V}_R = \frac{\overline{V}}{\overline{V}_C},$$

em que p_R, T_R e $\overline{V}_R$ são denominados pressão, temperatura e volume (molar) reduzidos, respectivamente. Isso permitiu que sua equação fosse independente de "a" e "b", possibilitando uma aplicabilidade mais geral. Esta é a ideia por trás da lei dos estados correspondentes. Com ela, diferentes gases apresentarão o mesmo comportamento quando comparados a partir dos respectivos parâmetros correspondentes (p_R, T_R e $\overline{V}_R$).

Exemplificando

1 mol de Ne (p_c = 27 atm; T_c = - 228 °C) encontra-se a 1 atm e 25 °C. Qual é a pressão e temperatura de 1 mol de CO_2 (p_c = 73 atm; T_c = 31 °C) considerando que ele está em um estado correspondente ao do Ne?

Os estados relativos do neônio são:

$$T_R = \frac{25\,\cancel{°C}}{-228\,\cancel{°C}} = -0{,}11 \;\; ; \;\; p_R = \frac{1\,\cancel{atm}}{27\,\cancel{atm}} = 0{,}037$$

Como o CO_2 encontra-se em um estado correspondente ao Ne, temos:

$$p_R = \frac{p_{CO_2}}{p_C} \therefore p_{CO_2} = p_c \times p_R = 73 \text{ atm} \times 0{,}037 = 2{,}7 \text{ atm}$$

$$T_R = \frac{T_{CO_2}}{T_C} \therefore T_{CO_2} = T_c \times T_R = 31 \text{ °C } \times -0{,}11 = -3{,}4 \text{ °C}$$

Ou seja, 1 mol de Ne a 1 atm e 25 °C e 1 mol de CO_2 a 2,7 atm e –3,4 °C estão em estados correspondentes.

Sem medo de errar

Com o intuito de minimizar gastos no processo de fabricação do airbag, seu gestor solicitou que você refizesse os cálculos, isto é, recalculasse a massa de azida de sódio necessária para encher o airbag. Contudo, desta vez, o cálculo deveria ser feito sem assumir o comportamento ideal para o gás nitrogênio. Para tanto, iremos empregar a equação de van der Waals (abaixo) para estimar a massa de azida necessária para inflar o airbag.

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT$$

A partir da equação geral de decomposição da azida, chegamos à conclusão de que 10 mols de azida de sódio ($NaN_{3(s)}$) fornecem 16 mols do gás nitrogênio. Assim, se soubermos a quantidade de mols de azida de sódio necessária para encher 50 L do airbag, saberemos encontrar sua massa. Há, contudo, um elemento novo: os parâmetros "a" e "b" do gás nitrogênio. A partir da consulta de qualquer livro sugerido na bibliografia da disciplina (ex.: KOTZ, John C. et al. **Química geral e reações químicas**. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2010. v. 1), encontraremos que $a = 1{,}35\ atm \cdot L^2 \cdot mol^{-2}$ e que $b = 0{,}0386\ L \cdot mol^{-1}$. Por simplicidade, vamos adotar que a pressão de enchimento do airbag seja ligeiramente maior que a pressão atmosférica (p = 1,1 atm). A partir dessas informações e adotando um procedimento muito semelhante ao realizado na equação geral dos gases ideais, vamos isolar a "n". Temos, então:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT \therefore pV - pnb + \frac{an^2 \cancel{V}}{V^{\cancel{2}}} - \frac{an^3 b}{V^2} = nRT \therefore$$

$$-\frac{ab}{V^2} n^3 + \frac{a}{V} n^2 - (pb + RT)n + pV = 0$$

O desenvolvimento da equação, em função de "n", nos forneceu uma equação de ordem três. Vamos resolver seus respectivos coeficientes:

$$\frac{ab}{V^2} = \frac{1,35 \times 0,0386}{50^2} = 2,08 \times 10^{-5}$$

$$\frac{a}{V} = \frac{1,35}{50} = 0,027$$

$$pb + RT = 1,1 \times 0,0386 + 0,082 \times 300 = 24,64$$

$$pV = 55$$

Observe que os coeficientes do terceiro e do segundo grau são extremamente pequenos, se comparados aos demais coeficientes da equação. Em outras palavras, eles são desprezíveis. Assim, essa equação gigante se resume a:

$$-24,64n + 55 = 0$$

$$n = 2,23 \text{ mols de } N_2$$

Antes de prosseguirmos, vamos analisar esse resultado. Quando empregamos a equação do gás ideal, o número de mols obtido foi de 2,24 mols. Agora, empregando uma equação mais aperfeiçoada, encontramos 2,23 mols. A diferença percentual entre esses dois resultados é menor que 0,5%! Isso significa que, nas condições apresentadas, o gás nitrogênio apresenta comportamento ideal. Assim, a partir de agora, o procedimento para a obtenção da massa de azida de sódio será idêntico àquele realizado quando adotamos o comportamento ideal. Temos então:

$$\frac{10 \text{ mols } NaN_3}{x} = \frac{16 \text{ mols } N_2}{2,23 \text{ mols}}$$

$$x = 1,39 \text{ mols}$$

Consultado os pesos atômicos dos elementos nitrogênio e sódio na tabela periódica, obtém-se o peso molar da azida: PM (NaN_3) = 65 g / mol. Finalizamos os cálculos com uma última regra de três:

$$\frac{65 \text{ g de } NaN_3}{x} = \frac{1 \text{ mol}}{1,39 \text{ mols}}$$

$$x = 90,59 \text{ g}$$

Assim, em seu relatório constará que, empregando a equação de van der Waals, serão necessários 90,59 g de NaN_3 para preencher todo o volume do airbag com N_2. Isso representará uma economia de 0,5% em todo o processo de fabricação do airbag.

Avançando na prática

Estocando CO_2

Descrição da situação-problema

Imagine que você esteja trabalhando em uma empresa que gere 6 toneladas de CO_2 por mês. Para contornar esse passivo ambiental, a empresa vem trabalhando em um processo para armazenar todo o CO_2 gerado em tanques que, futuramente, será trocado por créditos de carbono. Em virtude da limitação de espaço em seu terreno, a empresa só poderá adquirir tanques com volume de 50 m^3. Antes de aprovar a aquisição, contudo, seu gestor solicitou que você calculasse, de forma mais precisa possível, qual deve ser a pressão máxima que cada tanque precisará suportar para estocar a produção mensal de CO_2 gasoso. Considere que a temperatura máxima histórica da região seja de 27 °C.

Resolução da situação-problema

O gestor solicitou que o volume fosse calculado de forma mais precisa possível. Neste caso, você empregará a equação de van der Waals. Não obstante, precisará dos parâmetros "a" e "b". Consultando qualquer livro sugerido na bibliografia da disciplina (como KOTZ et al., 2010), encontraremos que $a = 3{,}60\ atm \cdot L^2 \cdot mol^{-2}$ e que $b = 0{,}0427\ L \cdot mol^{-1}$. A equação de van de Waals pode ser rescrita em função da pressão. Temos, então:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT \therefore \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Realizando as devidas conversões ($50m^3 = 5 \times 10^4 L$; T = 300 K e $n_{CO_2} = 6000000\ \cancel{g} \times \frac{1\ mol}{44\ \cancel{g}} = 1{,}36 \times 10^5$ mols), podemos calcular a pressão máxima exercida por 6 toneladas de CO_2. Assim:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$p = \frac{1{,}36 \cdot 10^5 \times 0{,}082 \times 300}{5 \times 10^4 - (1{,}36 \cdot 10^5 \times 0{,}0427)} - \frac{3{,}60 \times (1{,}36 \cdot 10^5)^2}{(5 \times 10^4)^2}$$

$$p = 49 \text{ atm}$$

Ou seja, a pressão máxima exercida por 6 toneladas de CO_2 (g) em cada tanque de 50 m^3 será de 49 atm nas condições citadas.

Faça valer a pena

1. O fator de compressibilidade (representado pela letra "Z") é um parâmetro muito útil para avaliar se determinado gás apresenta, ou não, comportamento ideal em uma determinada condição. Algebricamente, ele pode ser definido como sendo:

$$Z = \frac{\overline{V}_{real}}{\overline{V}_{ideal}} = \frac{pV}{nRT}$$

Em um processo de destilação, 1000 cm^3 de vapor foram gerados a 116 °C e 1 atm. Sua condensação resultou na formação de 0,578 g de água. Qual o fator de compressibilidade daquele vapor? Dados: R = 0,082 L.atm / mol.K. PM (H_2O) = 18 g / mol).

a) 0,180.
b) 0,018.
c) 0,976.
d) 0,097.
e) 0,580.

2. No caso de um gás ideal, o aumento da pressão nunca ocasionará sua condensação. Isso decorre do fato de ele ser pontual e da inexistência das forças intermoleculares. Em consequência, a equação de estado de um gás ideal só será verdadeira em certas condições de contorno (altas temperatura e baixa pressão).

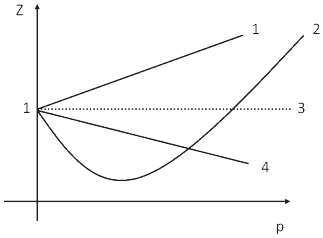
Qual par a seguir mais influencia no desvio da idealidade de um gás?

a) Alta pressão e alta temperatura.
b) Alta pressão e baixa temperatura.
c) Baixa pressão e baixa temperatura.
d) Baixa pressão e alta temperatura.
e) Baixa quantidade de matéria e baixa pressão.

3. O fator de compressibilidade (representado pela letra "Z") é um parâmetro muito útil para avaliar se determinado gás apresenta, ou não, comportamento ideal em uma determinada condição. Quando Z = 1, o gás real apresenta comportamento semelhante ao gás ideal. Contudo, se Z > 1 ou Z < 1 é um indício de que há um desvio da idealidade.

O Gráfico 1.3 representa um esboço da variação de "Z" em função de "p" (pressão) para quatro diferentes gases. Baseado neste gráfico, a única opção correta é:

Gráfico 1.3 | Gráfico Z x p para diferentes gases



Fonte: elaborado pelo autor.

a) Todos os gases não possuem comportamento ideal.
b) Todos os gases possuem comportamento ideal.
c) Há uma faixa de pressão em que se observa o predomínio das forças atrativas no gás 1.
d) Provavelmente, o gás 1 é um gás nobre.
e) Provavelmente, o gás 3 é um gás nobre.

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8614**: válvulas automáticas para recipientes transportáveis de aço para até 13 kg de gás liquefeito de petróleo (GLP). Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

KOTZ, John C. et al. **Química geral e reações químicas**. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2010. v. 1.

Termodinâmica

Convite ao estudo

Na Seção 1 da Unidade 1, você foi introduzido à "linguagem" da disciplina de físico-química. Apesar de aparentemente simples, termos como "sistema", "vizinhanças" e "fronteiras" serão fundamentais para o pleno entendimento desta unidade. Outro assunto trabalhado na Unidade 1 foi o estudo estequiométrico das reações químicas. A consolidação deste conceito foi indispensável para que você alcançasse o principal objetivo da Unidade 1: o estudo dos gases. Na Unidade 2, você iniciará o estudo da termodinâmica. Basicamente, a termodinâmica (termo = calor, dinâmica = mudança) é a área da Ciência envolvida com o estudo do conceito mais fundamental do Universo: a energia. Não só isso, o principal interesse da termodinâmica é entender e compreender o trânsito energético a partir do estudo de três parâmetros correlatos: a temperatura, o calor e o trabalho. Em suma: a termodinâmica prova, matematicamente, porque os fenômenos acontecem do jeito que conhecemos. Por exemplo: intuitivamente, sabemos que ao colocarmos gelo em uma bebida, ela esfria espontaneamente, mas, por que o processo reverso (a bebida esfriar e formar o gelo) não ocorre espontaneamente? Ou, porque quando o tempo está frio, precisamos usar um agasalho para nos esquentar, se a temperatura do nosso corpo não varia? A razão de ser desses, e de todos os fenômenos envolvendo o trânsito energético do Universo, encontram-se fundamentadas nas quatro Leis da Termodinâmica. Devido à sua extensão e importância, as quatros leis compreenderão duas unidades de ensino (esta e a terceira unidade). Com relação à esta unidade, faremos o tratamento das duas primeiras leis. Assim, na Seção 2.1 será apresentada a lei zero da termodinâmica que, basicamente, trabalhará o conceito de temperatura e de calor. Já na Seção 2.2, após a apresentação e compreensão dos conceitos de trabalho e energia interna, você

conhecerá a 1ª lei da termodinâmica e uma função de estado chamada entalpia. Finalmente, na Seção 2.3, você aprofundará e aplicará o conceito de entalpia no estudo de reações químicas. Para que os conteúdos, aqui apresentados, sejam absorvidos de forma mais natural, vamos adotar a mesma estratégia da unidade anterior: a aplicação dos conceitos a partir de uma situação fictícia, porém passível de ser vivenciada. Em busca de sua resolução, você adquirirá a compreensão dos fenômenos termodinâmicos e desenvolverá sua inciativa e raciocínio crítico perante os problemas deste conteúdo. A situação fictícia desta unidade envolverá um estágio em uma empresa do ramo alimentício. Mais especificamente, você será alocado no setor de inovação para o desenvolvimento de alimentos. Para o pleno entendimento de todo o processo, você auxiliará nos principais processos da pesquisa, que compreenderão: (i) calcular a quantidade de calorias de um alimento; (ii) calcular a quantidade de energia que se perde durante a transpiração; e (iii) calcular o equivalente calorífico do oxigênio da glicose.

Ansioso para começar? Vamos lá, então. Bons estudos.

Seção 2.1

Calorimetria

Diálogo aberto

Esta seção iniciará com a discussão de dois parâmetros muito familiares ao seu cotidiano: a temperatura e o calor. Especificamente, para você que já estudou a Unidade 1, a noção de temperatura ainda é recente. Você viu, por exemplo, que a pressão do gás é diretamente proporcional à sua temperatura. Inclusive, você viu até a origem da pressão, do ponto de vista microscópico. Entretanto, naquela ocasião, não fizemos um estudo mais rigoroso do que é a temperatura – até porque não era o foco da nossa discussão –, mas agora será necessário um entendimento mais profundo deste termo. Então, afinal, o que é a temperatura? Por que você sente frio quando a temperatura da sua região é de 10 °C, por exemplo?

E, já que começamos a falar de frio, será que seu oposto é o calor, o segundo tema desta seção? Do ponto de vista da termodinâmica, não. Aliás, você verá que até a palavra frio não faz sentido! Infelizmente, toda essa confusão é uma consequência da adoção de termos tão corriqueiros – como calor e temperatura – para definir alguns fenômenos da Natureza. E este será o maior desafio a partir de agora: aprender como a temperatura e calor são empregados na termodinâmica. Assim, para que você seja introduzido nesta temática, preparou-se a seguinte situação fictícia: imagine que você iniciou seu estágio em uma empresa do ramo alimentício. Esta empresa está iniciando um trabalho de produção de uma nova linha de produtos alimentícios. Visando seu futuro profissional, seu gestor fará você perpassar por todas as etapas de desenvolvimento desta nova linha de produto. Assim, em sua primeira semana de estágio, você encontra-se no setor que mede a quantidade de calorias de um alimento. Você, então, foi apresentado ao calorímetro adiabático: aparelho que realiza essas medidas. O aparelho era uma maravilha: a técnica consistia em colocar a amostra (alimento) em seu interior, apertar um botão e aguardar a impressão do relatório com o resultado final. Tudo estava ocorrendo bem, até que a impressora do aparelho parou de funcionar justo na hora de quantificar a caloria de um sachê de açúcar, cuja

amostra disponível era de 1g. Como o levantamento dos dados não poderia parar, seu gestor conseguiu extrair os resultados brutos do aparelho. As seguintes informações foram passadas para você: capacidade calorífica do calorímetro: 10 KJ / K; variação da temperatura do teste: 1,65 K. Com esses dados, seu gestor solicitou que você encontrasse a quantidade de calor da amostra. E agora, como calcular a quantidade de caloria do alimento? Será que há outras informações que você precisa saber? Para que você obtenha êxito, você será apresentado ao conceito da lei zero da termodinâmica, cuja base possibilitará a quantificação do calor em um alimento, por exemplo.

Não pode faltar

Na Unidade 1, você foi apresentado à disciplina de físico-química na qual iniciou seu estudo do estado gasoso. Dentre os apontamentos vistos, você viu algumas leis, tais como a lei dos gases ideais e a lei das pressões parciais. Essas leis, apesar de importantes, lidam com uma ínfima fração do Universo. Nesta unidade, por sua vez, veremos quatro leis que, basicamente, regem todo o Universo conhecido. Estas quatro leis foram agrupadas em um campo da Ciência conhecido como termodinâmica.

Como já fora aludido, a termodinâmica concentra-se no estudo do fluxo de energia. Esta última, por sua vez, é o constituinte mais fundamental do Universo observável. E quanto à matéria? Bom, a famigerada fórmula de Einstein ($E = m \times c^2$, onde "E" é energia; "m" é massa e "c" é a velocidade da luz) mostrou que matéria e energia formam um par indissociável.

Assimile

Ao longo do texto, você verá a menção da palavra "energia" várias vezes. Energia é o conceito mais fundamental do Universo. Por este motivo, ela é o que define tudo aquilo que conhecemos; impossibilitando que se faça sua definição (como é possível definir algo fundamental, se ele já é o fundamento?). Entretanto, há um conceito muito importante, que são as várias formas em que a energia é encontrada. Como exemplo, cito: a energia potencial, a cinética, a gravitacional, a química e a eletrostática. Para que não haja uma má interpretação, convém ressaltar que o total de energia que existe no Universo é constante, isto é, as diferentes formas citadas são interconversíveis.

Assim, a matéria nada mais é do que a energia "parada", ou seja, uma energia cuja velocidade é muito abaixo em comparação à velocidade da luz ao quadrado. Por este motivo, com estudo da termodinâmica, você estará a par dos processos que ocorrem no Universo observável.

Pesquise mais

O Universo observável, como o próprio nome sugere, é aquele que nós, os seres humanos, podemos enxergar. Este enxergar não significa, a priori, a olho nu, mas sim, a capacidade que desenvolvemos, a partir de aparelhos, de detectarmos todo o espectro da luz. Assim, tudo aquilo que enxergamos representa, somente, 5% de todo o Universo.

Para maiores detalhes sobre o espectro de luz, indico o episódio 5, intitulado *Escondido na Luz*, da série *Cosmos: a spacetime odyssey*. Você encontra este interessante documentário em serviços de transmissão on-line populares.

Para quem se interessar pela natureza dos 95% do Universo, indico o livro do Richard Panek, *De que é feito o universo?: A história por trás do prêmio Nobel de física*. (PANEK, R. **De que é feito o universo?**: A história por trás do prêmio Nobel de física". 1. ed. Maringá: Zahar, 2014.)

Há quatro leis definidas na termodinâmica. Nesta seção, iniciaremos pela lei zero. Não é muito usual iniciar a contabilização de alguma coisa a partir do zero. Mas há uma racionalização para este caso. A lei zero foi reconhecida após o estabelecimento das três primeiras leis da termodinâmica. Como estas já se encontravam muito bem estabelecidas na Ciência, a comunidade acadêmica decidiu não alterar a numeração antiga, atribuindo o zero à "nova" lei.

Reflita

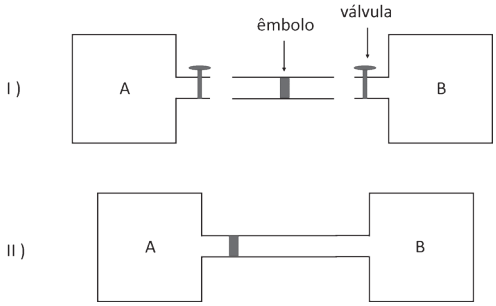
Uma lei, na Ciência, poderá um dia se mostrar errada?

A lei zero da termodinâmica racionaliza a relação entre temperatura e energia. A melhor forma para que você entenda esta relação é a partir de uma analogia empregando os gases.

Imagine uma situação (Figura 2.1) em que eu tenho dois recipientes (A e B) que podem ser unidos a partir de uma conexão contendo um êmbolo móvel. Nos respectivos recipientes há um gás com diferentes pressões. Uma forma de descobrir qual dos dois recipientes contém

o gás com maior pressão é unindo-os com a conexão. Abrindo simultaneamente as válvulas, o gás com maior pressão empurrará o êmbolo no sentido contrário ao seu. O movimento do êmbolo ocorrerá até que as pressões de A e B se igualem. Neste instante, diz-se que o sistema está em equilíbrio; mais precisamente, em equilíbrio mecânico.

Figura 2.1 | Representação esquemática de um recipiente contendo um gás com diferentes pressões



Fonte: elaborada pelo autor.

Reflita

Você é capaz de identificar qual sistema possui maior pressão?

Imagine, agora, outra situação. Após o sistema alcançar o equilíbrio, você fecha a válvula de ambos e retira a conexão. Então, conecta o recipiente "A" em um novo recipiente "C", contendo um gás cuja pressão também é desconhecida. Conforme a primeira situação, você interliga "A" com "C" por meio da conexão e abre as válvulas simultaneamente. Contudo, diferente do que você observou anteriormente, o êmbolo permaneceu imóvel. A única conclusão possível é que a pressão de "A" é idêntica à pressão de "C", pois o sistema está em equilíbrio mecânico (êmbolo imóvel).

Vamos voltar ao contexto da termodinâmica. Se "A" e "B" fossem dois corpos com temperaturas diferentes, o que aconteceria com as respectivas temperaturas após o contato? Semelhante ao caso da pressão, observaríamos que, após certo tempo, eles alcançariam o equilíbrio térmico, isto é, apresentariam a mesma temperatura, ou seja, da mesma forma que a pressão foi empregada para constatar se o sistema alcançou o equilíbrio mecânico, a temperatura é empregada para constatar se um sistema está em equilíbrio térmico.

E o êmbolo móvel? Qual seria seu correlato na termodinâmica? Se você imaginou o termômetro, parabéns! Da mesma forma que o pistão é sensível à diferença de pressão, o termômetro é sensível à diferença de temperatura. E, para medir a temperatura de um corpo, é necessário que o termômetro e objeto entrem em contato e alcancem o equilíbrio (à semelhança do caso "A" com "C", em que só chegamos à conclusão que a pressão de "C" era igual à de "A", pois o sistema estava em equilíbrio mecânico).

Finalmente, toda essa experiência mental foi necessária para compreendermos o enunciado da lei zero da termodinâmica, que diz: "Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si" (NUSSENZVEIG, 2002, p. 158). Aplicando ao nosso caso: Se "A" e "B" e "A" e "C" estão em equilíbrio térmico, então "B" e "C", também estarão.

Outro resultado muito importante dessa experiência foi o estabelecimento da relação entre a temperatura e a energia. Você viu que um recipiente com maior pressão deslocará, espontaneamente, o êmbolo no sentido oposto ao seu e em favor daquele com menor pressão. Da mesma forma, quando dois objetos forem submetidos ao contato, aquele com maior temperatura irá, espontaneamente, perder energia em favor daquele com menor temperatura. Essa energia "em movimento" é o que, na termodinâmica, é conhecido como calor.

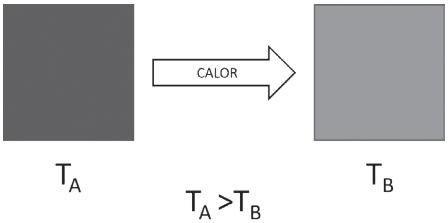
Reflita

Em um dia ensolarado e, considerando o conceito de calor na termodinâmica, é correto dizermos que "estamos com calor"?

O uso de aspas, durante a discussão envolvendo calor, não será um mero acaso. Infelizmente, uma das definições mais difíceis de ser feita, do ponto de vista qualitativo, é a de calor. O principal motivo decorre do seu uso na vida cotidiana que não encontra correspondência na termodinâmica. O calor não é uma energia em si, mas sim, uma forma equivalente de energia. Assim, o calor não existe por si só. Esse, talvez, seja o conceito qualitativo mais importante a respeito do calor: **que ele só se manifesta enquanto o conjunto sistema e vizinhanças não alcançam o equilíbrio térmico**. Você viu, anteriormente, que um sistema não está em equilíbrio térmico se, e somente se, suas respectivas temperaturas

forem diferentes. Não obstante, quando esta condição é satisfeita, o calor "flui" do corpo com maior temperatura para aquele com menor temperatura, **sempre** (Figura 2.2).

Figura 2.2 | Representação esquemática do fluxo de calor entre corpos com temperaturas diferentes. Note que o fluxo de calor pode ocorrer sem a necessidade de um contato



Fonte: elaborada pelo autor.

Você viu que um dos mecanismos envolvidos na transferência de energia, na forma de calor, foi a partir do contato "físico". Esse mecanismo é denominado condução. Há, também, outros dois mecanismos passíveis de transferência energética via calor: o de convecção e o de radiação. O mecanismo de convecção, por exemplo, é responsável pelo deslocamento do ar, resultando no vento (o ar "quente" – menos denso – transfere energia para o ar "frio" – mais denso –. Assim, o ar "quente" torna-se "frio" – aumentando sua densidade – e o ar "frio" torna-se "quente" – diminuindo sua densidade. O resultado final é o movimento da massa de ar, resultando no vento). Já o mecanismo de radiação é responsável pelo aquecimento da Terra pelo Sol.

Exemplificando

De acordo com o conceito de calor em termodinâmica, é possível afirmar que há calor quando esquentamos nossa comida empregando o fogão. Contudo, não há calor, quando esquentamos nossa comida no forno de micro-ondas. Explique.

Resposta: esses fatos podem ser racionalizados à luz do conceito qualitativo de calor. Este só aparecerá quando um corpo tiver temperatura diferente do outro. Assim, quando se esquenta a comida no fogão, a temperatura de combustão do gás (de cozinha) é maior que a temperatura da comida. Consequentemente, o calor manifesta-se, isto é, há um fluxo de energia (do "fogo" para a comida). Esse fluxo permanecerá enquanto as temperaturas forem diferentes. Já no caso

do micro-ondas, a fonte que emite a radiação está, no início, com a mesma temperatura da comida. Assim, a elevação da temperatura da comida não decorre do calor. De forma resumida, a elevação da temperatura ocasionada pelo micro-ondas decorre do aumento da fricção de moléculas polares, notadamente, a água.

Apesar da representação do símbolo empregado para o calor, bem como sua respectiva unidade ter sido discutida na Seção 1.1, é importante uma contextualização. A caloria (cal) foi a primeira unidade de medida do calor. Neste caso, 1 cal foi definido como sendo a quantidade de calor necessária para ocasionar a variação de 1°C em um grama de água. Em meados do século XVIII, Joule demonstrou que a mesma variação de temperatura poderia ser obtida de forma mecânica (agitando-se a água com hélices), ou seja, sem calor. Com isso, ele demonstrou que 1 cal equivalia a, aproximadamente, 4,18 Joules. A situação é ainda mais complicada considerando a área nutricional. Nesta, criou-se a "caloria nutricional" (abreviado como Cal), equivalente a 1 Kcal (1 Cal = 1000 cal = 1 Kcal). Apesar da Anvisa ter criado uma legislação específica (RDC n° 360, de 23/12/2003), estipulando a adoção das unidades da termodinâmica nos rótulos dos alimentos, não é incomum encontrar a "caloria nutricional" em alguns textos da área.

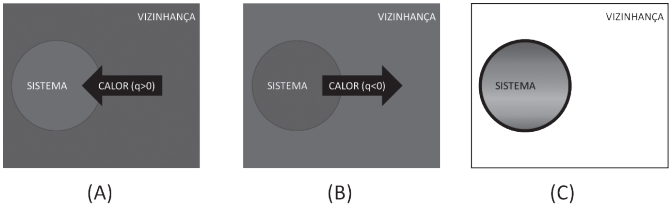
Assimile

Por uma questão didática, e que será extremamente importante ao longo das Unidades 2 e 3, os símbolos, como é o caso do calor "q" e do trabalho "w", serão expressados em minúsculo, expressando que eles não são funções de estado.

Outro conceito que precisaremos resgatar da Unidade 1 é o de sistema, vizinhanças e fronteira. Pois, a partir dele, o fluxo de calor é classificado como exotérmico ou endotérmico. Um calor é exotérmico ("exo" = para fora, "*thermós*" = calor) quando ele "sai" do sistema, isto é, o sistema perde calor para as vizinhanças. Neste caso, a convenção que adotaremos é que o calor será negativo ($q < 0$). Ao contrário, um calor é endotérmico ("endo" = para dentro, "*thermós*" = calor) quando ele "entra" no sistema, ou seja, o sistema ganha calor das vizinhanças. Neste caso, a convenção que adotaremos é que o calor será negativo ($q > 0$). Para que esse fluxo energético seja possível

a fronteira deverá ser diatérmica. Em contraposição, uma fronteira adiabática é aquela que impede o fluxo energético entre o sistema e as vizinhanças. Neste caso, q = 0.

Figura 2.3 | Representação esquemática do fluxo de calor entre o sistema e sua vizinhança. Em (A) e (B) está representada uma fronteira diatérmica, possibilitando uma situação endotérmica ou exotérmica, respectivamente. Em (C), está representada uma parede adiabática, impossibilitando o fluxo de calor entre o sistema e sua vizinhança. Note, contudo, que nada impede que dentro do sistema haja fluxo de calor



Fonte: elaborada pelo autor.

Empregando sua experiência cotidiana, você intuitivamente sabe que a quantidade de calor se correlaciona diretamente com a quantidade e com o tipo da substância. Por exemplo, a quantidade de calor que resulta numa variação de 50 °C em 1 L de água não é igual à quantidade de calor necessária para ocasionar a mesma variação à metade deste volume. A relação entre calor e a variação de temperatura de uma substância é definida como sendo sua capacidade calorífica, representada pela letra "C" (maiúscula):

$$C = \frac{q}{\Delta T}, \text{ onde}$$

$C =$ capacidade calorífica (J / K); $q =$ calor (J); $\Delta T =$ variação de temperatura em Kelvin.

Como a capacidade calorífica é uma propriedade extensiva, isto é, quanto maior a quantidade da substância, maior será o valor da capacidade, é conveniente adotar uma relação mais fundamental de calor, independente da massa. Essa é a definição da capacidade calorífica específica "c" (minúsculo) de uma substância:

$$c = \frac{C}{m}, \text{ onde}$$

$c =$ capacidade calorífica específica (J / g°C); $C =$ capacidade calorífica (J / K); $m =$ massa (g)

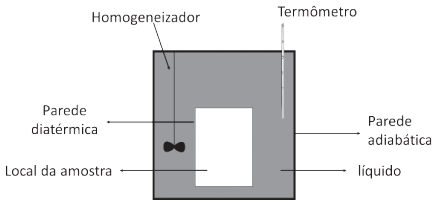
Manipulando algebricamente esta última equação, podemos reescrevê-la em função do calor "q":

$$\left.\begin{array}{l} c = \dfrac{C}{m} \\ C = \dfrac{q}{\Delta T} \end{array}\right\} c = \frac{q / \Delta T}{m} \therefore c = \frac{q}{\Delta T} \times \frac{1}{m} = \frac{q}{\Delta T \cdot m} \therefore q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Sem medo de errar

Durante sua primeira semana no estágio, você estava adquirindo a quantidade de calor presente nos alimentos. Para tanto, empregava um calorímetro adiabático. Tudo ia bem, até que a impressora do aparelho parou de funcionar justo na hora de quantificar a caloria da amostra de um sachê de açúcar. Em virtude da indisponibilidade temporária da impressora do calorímetro e para não deixar toda a linha de pesquisa estagnada, seu gestor solicitou que você calculasse a quantidade de caloria da amostra informando, sobretudo, que a capacidade calorífica do calorímetro era de 10 KJ / K e que a variação da temperatura do teste foi de 1,65 K. E agora, como você fará para calcular a quantidade de caloria dos alimentos? Que dados você precisará saber? A primeira informação necessária para lidar com este problema é saber o tipo de calorímetro empregado na aferição do calor. Há vários tipos, como o isotérmico, o de varredura diferencial e o adiabático. Neste caso específico, foi mencionado que o calorímetro empregado é do tipo adiabático. Este tipo de calorímetro caracteriza-se por apresentar duas câmaras: uma mais interna, onde ocorre a reação de combustão da amostra (de forma isovolumétrica), e outra mais externa, contendo um líquido (água, normalmente), conforme esquematizado na Figura 2.4.

Figura 2.4 | Representação esquemática das principais características de um calorímetro adiabático



Fonte: elaborada pelo autor.

Por causa dessas características, é possível afirmar que todo o calor desprendido na reação de combustão da amostra é responsável pela variação da temperatura observada no líquido. Com isso, você chega

à conclusão de que a quantidade de calor da amostra é calculada a partir da seguinte equação:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Em geral, a capacidade calorífica do calorímetro é fornecida no manual do aparelho e/ou encontra-se disponível no próprio aparelho. Esse valor não é constante, pois dependerá da composição do aparelho. Neste caso específico, seu gestor informou que a capacidade calorífica do calorímetro é de 10 KJ / K. Assim, considerando que a amostra de 1 g resultou na variação 1,65 K, temos:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \therefore q = C \times \Delta T = 10\ \frac{\text{KJ}}{\text{K}} \times 1{,}65\ \text{K} = 16{,}5\ \text{KJ}$$

Apesar do seu trabalho ter, em princípio, terminado aqui, é conveniente expressar esse resultado em função de 5 g de açúcar (quantidade comumente encontrada nos sachês de açúcar) e em Kcal. Assim, temos que:

$$\frac{16{,}5\ \text{KJ}}{x} = \frac{1\ \text{g de açúcar}}{5\ \text{g de açúcar}}$$

$$x = 82{,}5\ \text{KJ}$$

Ou seja, um pacote de sachê de 5 g corresponde a 82,5 KJ de energia. Para transformar esse valor em Kcal, empregamos outra regra de três:

$$\frac{1\ \text{Kcal}}{y} = \frac{4{,}18\ \text{KJ}}{82{,}5\ \text{KJ}}$$

$$y = 19{,}7\ \text{Kcal}$$

Assim, em seu relatório deverá constar que o valor nutricional da amostra de sachê de 5 g de açúcar corresponde a 82,5 KJ ou 19,7 Kcal.

Avançando na prática

Identificando adulteração de um metal

Descrição da situação-problema

Imagine uma situação em que você esteja trabalhando em uma indústria de eletrônicos que emprega fios de cobre, por conta de sua propriedade condutora. Recentemente, essa indústria vem recebendo muitas reclamações dos consumidores, pois os

respectivos dispositivos eletrônicos vêm apresentando problemas. Com o intuito de verificar a origem do problema, o controle de qualidade analisou os aparelhos e constatou um problema elétrico, ou seja, que provavelmente estava relacionado com a pureza do cobre. Seu gestor, então, realizou o seguinte teste: pesou uma amostra de 50 g do metal e mergulhou em um banho de água fervendo. Após cerca de 10 minutos, transferiu o metal rapidamente para um calorímetro do tipo cilíndrico, cujo interior estava preenchido com 60 mL de água (c = 4,18 J / g °C) a 25 °C. Após equilíbrio térmico, foi observado que a temperatura total do sistema alcançou 30 °C. Assim, seu gestor solicitou que você fizesse um relatório em que constasse se o cobre (c = 0,39 J / g °C) que a empresa adquiriu era puro ou não.

Resolução da situação-problema

O calor específico de uma substância é característica específica da matéria. Assim, uma forma de resolver este problema é empregar a calorimetria para obter o calor específico da amostra. Antes, contudo, é necessário entender esse tipo de calorímetro. Basicamente, ele é um cilindro com paredes adiabáticas, impedindo que o calor saia do sistema. Assim, é possível afirmar que a variação da temperatura observada corresponde à transferência do calor proveniente do metal. Como a quantidade de calor dentro do sistema tem que ser constante, temos que:

$$q_{Cu} + q_{H_2O} = 0$$

$$q_{Cu} = m_{Cu} \cdot c_{Cu} \cdot \Delta T = 50 \cdot c_{Cu} \cdot (30 - 100) = -3{,}5 \times 10^3 \cdot c_{Cu}$$

$$q_{H_2O} = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T = 60 \cdot 4{,}18 \cdot (30 - 25) = 1{,}25 \times 10^3$$

$$\textit{Então}:$$

$$-3{,}5 \times 10^3 \cdot c_{Cu} + 1{,}25 \times 10^3 = 0 \therefore -3{,}5 \times 10^3 \cdot c_{Cu} = -1{,}25 \times 10^3 \therefore c_{Cu} = \frac{-1{,}25 \times 10^3}{-3{,}5 \times 10^3} = 0{,}36 \text{ J / g °C}$$

Assim, seu relatório deverá constar que como a capacidade calorífica específica do cobre encontrada foi de 0,36 J / g °C, os resultados indicam que a amostra não está pura, pois diverge do valor da capacidade calorífica do cobre puro que é de 0,39 J / g °C.

Faça valer a pena

1. O fluxo de calor é classificado como exotérmico ou endotérmico. Um calor é exotérmico quando ele "sai" do sistema. Ao contrário, um calor é endotérmico quando ele "entra" no sistema, isto é, o sistema ganha calor das vizinhanças.
Na média, 1 g de carboidrato, ao ser metabolizado, gera 4 kcal de energia. Com isso, podemos classificar essa reação como sendo:
a) endotérmica.
b) exotérmica.
c) isotérmico.
d) adiabático.
e) isovolumétrico.

2. O calor não é uma energia em si, mas sim uma forma equivalente de energia. Assim, o calor não existe por si só. Portanto, obrigatoriamente, o calor só se manifesta enquanto o conjunto sistema e vizinhança não alcançam o equilíbrio térmico.
Em qual dessas situações é possível afirmar que há calor:
a) Toda vez em que houver a elevação da temperatura.
b) Quando esquentamos algo no fogão.
c) Quando o dia está quente.
d) Quando friccionamos as palmas das mãos.
e) Quando enchemos o pneu da bicicleta com uma bomba.

3. As principais transições de fase ocorrem entre os estados sólido, líquido e gasoso. Assim, enquanto a fusão é a passagem do sólido para o líquido, a solidificação é o seu inverso, ou seja, é a passagem do líquido para o sólido. Como exemplo, podemos citar o derretimento do gelo e a sua formação.
Do ponto de vista do calor, a liquefação, a solidificação e a ebulição são processos, respectivamente:
a) endotérmico, endotérmico e endotérmico.
b) exotérmico, endotérmico e endotérmico.
c) endotérmico, exotérmico e endotérmico.
d) exotérmico, exotérmico e endotérmico.
e) exotérmico, exotérmico e endotérmico.

Seção 2.2

Termodinâmica: 1ª lei

Diálogo aberto

Quando a Unidade 2 foi introduzida você viu que um dos maiores desafios seria entender o significado de palavras ordinárias no contexto da termodinâmica. Na última seção, você viu como os conceitos de temperatura e calor são empregados na área. Assim, por exemplo, uma expressão corriqueira como "estou com muito calor" está errada, no âmbito da termodinâmica. Outro conceito que será discutido, nesta seção, será o trabalho. Diferentemente do calor e temperatura, o conceito termodinâmico de trabalho é até um pouco mais próximo do senso comum. Contudo, se você "sai de casa, vai ao trabalho e retorna à sua casa", na verdade, seu trabalho líquido foi nulo. Parece ilógico, mas esse é o trabalho termodinâmico! Após o pleno entendimento de trabalho, você será apresentado a uma das leis mais importante de nosso Universo: a primeira lei da termodinâmica. Em suma, essa lei estabelece que nenhum trabalho é de "graça", isto é, há a necessidade de energia para realizá-lo. E, para que você entenda a inter-relação existente entre calor, temperatura, energia e trabalho vamos retornar à situação fictícia do seu estágio em uma empresa do ramo de alimentos. Esta empresa começou a produção de uma nova linha de produtos alimentares. Com o intuito de proporcionar-lhe uma visão geral do processo, seu gestor fez você atuar nas diferentes etapas da produção. Em sua primeira semana, seu desafio foi calcular à mão a quantidade de energia (caloria) presente em um alimento. Satisfeito com seu relatório, seu gestor iniciou a segunda etapa do estágio: calcular o processo de perda calórica no ser humano. Como essa era uma dúvida recorrente no setor, seu gestou aproveitou a situação e realizou um seminário no qual expôs o papel que o suor desempenha em nosso organismo. Resumidamente, a evaporação do suor é responsável pela manutenção de nossa homeostasia, isto é, na manutenção da temperatura corporal (37 °C). Em climas quentes (temperaturas médias de 27 °C) uma pessoa chega a perder até 600 mL de água por dia só para manter a temperatura corporal

constante. Se não fosse o suor, seria impossível realizar qualquer atividade física, pois esta resultaria no aquecimento mortal do nosso corpo. Do ponto de vista termodinâmico, o suor retira energia (calor) de nosso organismo, majoritariamente, a partir da evaporação da água, cujo valor (580 cal/g) varia pouco nas condições ambientais. Contudo, há outras duas etapas que compõem o valor final: (i) expansão isotérmica reversível do vapor ($P_1 = 42$ torr; $P_2 = 7{,}7$ torr) e a (ii) transferência, isobárica, da energia do vapor para o ambiente. Assim, como parte da estratégia de concepção da nova linha de alimentos, seu gestor solicitou que você enviasse uma estimativa da quantidade de energia mínima que um indivíduo perde ao suar. A resposta a este desafio encontra-se na formulação da 1ª lei da termodinâmica, cujo desenvolvimento resultará no conhecimento de uma nova função de estado, denominada entalpia.

Não pode faltar

Uma das maiores dificuldades deste módulo é a desconstrução de conceitos usuais para a sua adequação termodinâmica. Assim, na Seção 2.1 você foi apresentado aos conceitos termodinâmicos de "calor" e "temperatura". Estes, juntamente com o conceito de "trabalho", constituirão a base para formulação da primeira lei da termodinâmica.

Talvez, a melhor forma para que você compreenda o conceito do trabalho termodinâmico é relacioná-lo ao calor. O trabalho, como o calor, é uma forma de transferência energética entre os corpos (ou, mais genericamente, entre sistema e vizinhança). Contudo, enquanto a existência do calor está condicionada à presença de um gradiente de temperatura, o trabalho manifesta-se a partir da existência de uma força. Esta pode ser entendida, resumidamente, como uma ação responsável pela transformação de um sistema. Por exemplo: quando empurramos um carrinho (aplicação de força mecânica) estamos realizando trabalho sobre o carrinho. Neste caso, como a força tem natureza mecânica, seu correspondente trabalho é dito mecânico. Assim, para cada tipo de força, haverá um trabalho correspondente.

Reflita

Será que há trabalho sem contato? Dica: lembre-se que trabalho e calor são muito parecidos.

Então, de uma forma geral, o calor constitui, somente, uma forma específica de transferência de energia (quando os corpos apresentam temperaturas diferentes, por exemplo). Assim, tudo que não for calor, será trabalho. Pode-se dizer, então, que o trabalho representa qualquer transferência energética entre sistema <-> ambiente, à exceção daquela proveniente do gradiente de temperatura.

Assimile

Para que a interação energética entre o sistema e sua vizinhança se resuma somente ao calor e trabalho é imprescindível que não haja variação de massa do sistema. Caso contrário, a energia também seria transferida em decorrência da massa.

Por se tratar de uma interação entre sistema e vizinhanças, criou-se uma simbologia para diferenciar o trabalho que o sistema realiza sobre a vizinhança daquele sofrido pela vizinhança. Assim, a convenção empregada a partir de agora considera como trabalho positivo ($w > 0$) aquele em que a vizinhança realiza trabalho sobre o sistema. E negativo ($w < 0$) aquele em que o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança. Como é necessário que você tenha uma visão integrada de trabalho e calor, na Tabela 2.1 encontra-se um resumo dos sinais convencionados.

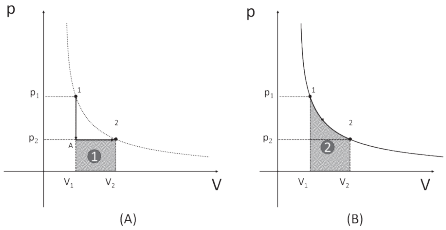
Tabela 2.1 | Convenção adotada e interpretação dos sinais de calor e trabalho

	Calor	Calor
Trabalho	Positivo (>0)	Negativo (<0)
Interpretação	Sistema "recebe"	Sistema "perde"

Fonte: elaborada pelo autor.

Uma generalização muito importante dos conceitos de calor e trabalho é que ambos não existem intrinsicamente, ou seja, eles não podem ser empregados para definir o estado de um sistema. Em termos práticos, isso significa que, dada uma transformação, a formação (tanto de trabalho, quanto de calor) dependerá do modo como foram realizados. Por exemplo, imagine uma expansão sofrida por um gás ideal, como a representada no Gráfico 2.1.

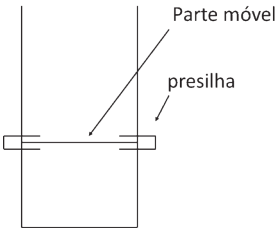
Gráfico 2.1 | Trabalho de expansão irreversível (A) e reversível (B). O cálculo das áreas das regiões hachuradas "1" e "2" correspondem ao valor dos respectivos trabalhos



Fonte: elaborada pelo autor.

Há, neste gráfico, duas formas diferentes para que essa transformação ocorra. A primeira consiste em uma única etapa, em que o gás partiria do ponto 1 e atingiria o ponto 2. A segunda, compreende duas etapas: a primeira consistindo de uma transformação isocórica (do ponto 1 até o ponto A) seguida de uma transformação isobárica (do ponto A até o ponto 2). Você viu, na Unidade 1 que a pressão e o volume são as coordenadas termodinâmicas deste sistema. Por este motivo, a variação, tanto da pressão quanto do volume, é: $\Delta P = (P_2 - P_1)$; $\Delta V = (V_2 - V_1)$. Em outras palavras, a obtenção da variação de ambos depende, somente, do estado final e inicial, independente do caminho adotado. Em contrapartida, tanto o trabalho, quanto o calor, da transformação 1 -> 2 dependerá do caminho percorrido, ou seja, o calor (e trabalho) desenvolvido pelo caminho 1 -> 2 (pela isoterma) é diferente em comparação ao caminho com duas etapas (1 -> A -> 2). Para que isso fique mais claro, vamos iniciar o estudo quantitativo do trabalho deste gás ideal. Imagine um cilindro, cuja parede superior apresenta mobilidade. Além disso, esse cilindro apresenta presilhas para impedir a movimentação desta parede, conforme esquematizado na Figura 2.5.

Figura 2.5 | Representação esquemática de um cilindro, sua parte móvel e presilha



Fonte: elaborada pelo autor.

A seguir, considere que o gás, cuja temperatura e pressão são desconhecidos, encontra-se aprisionado dentro deste cilindro. Antes de soltarmos a presilha, é possível antecipar três resultados possíveis: (i) a parte móvel sobe; (ii) a parte móvel desce; e (iii) não se observa deslocamento da parte móvel. Paradoxalmente, o entendimento deste último resultado possibilitará a compreensão do cálculo do trabalho deste gás. Este sistema, por estar em equilíbrio mecânico, implica que a força do sistema é igual à força da vizinhança, ou seja: $\vec{F}_{sistema} = -\vec{F}_{vizinhanças}$ em que $\vec{F}_{sistema}$ é a força que o gás exerce na parte móvel e sua reação ($-\vec{F}_{vizinhanças}$) é a força que a vizinhança exerce no gás. Como essa força é aplicada em uma superfície, temos: $P_{ext} = \frac{-\vec{F}_{vizinhanças}}{A}$, em que P_{ext} é a pressão externa (pressão das vizinhanças sobre o gás). Finalmente, o trabalho será o resultado do produto entre esta pressão e a transformação ocorrida, isto é, a variação de volume: $w = -P_{ext}(V_2 - V_1)$, em que V_2 é o volume final e V_1, o volume inicial. Assim, aplicando esta equação aos resultados possíveis após a retirada da presilha temos: (i) como $V_2 > V_1$, então $w < 0$, ou seja, temos um trabalho de expansão do gás (sistema realiza trabalho sobre a vizinhança); (ii) como $V_2 < V_1$, então $w > 0$, ou seja, temos um trabalho de contração do gás (vizinhança realiza trabalho sobre o sistema); e (iii) como há equilíbrio mecânico (V_2 = V_1), então $w = 0$. Em se tratando da expansão do gás, graficamente, esta situação corresponde ao caminho (1 -> A -> 2) do Gráfico 2.1-A, cujo valor do trabalho é obtido pela área hachurada 1. Neste caso específico, a transformação é caracteriza por ser irreversível, isto é, a presença de forças dissipativas (por exemplo, o atrito entre as paredes do recipiente com sua parte móvel) impede que o sistema retorne ao estado inicial. Assim, esse trabalho é representado pela simbologia "w_{irrev}" para diferenciá-lo do trabalho reversível "w_{rev}".

Pesquise mais

Caso seja necessário, você pode retornar à Seção 1.1 em que uma discussão de processo reversível e irreversível foi tratada de forma mais detalhada.

O trabalho reversível é caracterizado por um processo idealizado em que a variação da parte móvel ocorre em pequenas etapas, muito próximas ao equilíbrio mecânico. Neste caso, a fórmula do

trabalho assume a seguinte forma: $w_{rev} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$, em que "$n$" é o número de mols; "$R$" é a constante universal dos gases ideais; "T" é a temperatura, "V" é o volume e "P" é a pressão.

Pesquise mais

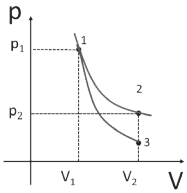
A dedução desta fórmula envolve o conhecimento de cálculo diferencial e integral. Para maiores detalhes, sugiro a consulta do capítulo 7: A energia e o Primeiro Princípio da Termodinâmica. In: CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1986. p. 106-159.

Graficamente, o trabalho reversível de expansão corresponde ao caminho isotérmico (1 -> 2) do Gráfico 2.1, cujo valor do trabalho é obtido pela área hachurada 2.

Até este momento, você viu considerações a respeito do fluxo de energia entre sistema e vizinhança. Obviamente que, se isso ocorre, significa que "alguém" está ganhando energia às custas do "outro". A contabilização desta variação de energia é "regulada" pela primeira lei da termodinâmica. Especificamente, esta lei estabelece que a energia do universo (de análise), isto é, a energia do sistema e da vizinhança é constante. Matematicamente, temos: $\Delta E_{universo} = \Delta E_{sistema} + \Delta E_{vizinhanças} = 0 \therefore \Delta E_{sistema} = -\Delta E_{vizinhanças}$, ou seja, qualquer variação da energia no sistema corresponde a uma variação idêntica (em módulo) da energia nas vizinhanças. Outra forma de se interpretar a primeira lei da termodinâmica é que a energia não pode ser destruída nem produzida, somente transformada. Por exemplo: a energia elétrica que chega em nossas casas não é produzida. O correto é afirmar que ela é proveniente da transformação da energia potencial da água represada, em se tratando de uma usina hidrelétrica. A energia do sistema é definida como sendo: $E_{sistema} = K + V + U$; em que "K" é a energia cinética macroscópica do sistema (decorrente de sua movimentação); "V", sua energia potencial macroscópica (decorrente da ação de um campo no sistema) e "U", a energia interna microscópica do sistema (decorrente das interações intermoleculares e dos movimentos das moléculas). Na situação mais simples possível, em que o sistema está em repouso ($K = 0$) e a influência do campo é negligenciável ($V = 0$), temos que: $E_{sistema} = U$. Como a energia interna é uma característica intrínseca do sistema, ela constitui uma função

de estado. Com isso, a partir do princípio da conservação da energia, o fluxo energético que o sistema recebe é responsável pela variação de sua respectiva energia interna. Matematicamente, temos: $\Delta U = q + w$. A seguir, será aplicada a 1ª lei da termodinâmica, mais especificamente, a relação $\Delta U = q + w$ em processos selecionados. Na Seção 2.1, vimos que há diferentes tipos de calorímetros. Quando um calorímetro opera a volume constante, $\Delta V = 0$. Logo, $\Delta U = q_v$, onde o subscrito "v" informa que o calor é transferido à volume constante. Como a capacidade calorífica do calorímetro é $C = \frac{q}{\Delta T}$, então: $C_v = \frac{q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \therefore \Delta U = C_v \Delta T$. Com esta nova relação, é possível realizar a análise de um processo adiabático reversível de um gás ideal. Por simplicidade, adote o processo de expansão do gás ideal. Esta expansão adiabática (1-3) está representada no Gráfico 2.2.

Gráfico 2.2 | Representação esquemática de um processo de expansão adiabático (caminho 1-3) de um gás ideal



Fonte: elaborado pelo autor.

Como a expansão é adiabática, então $q = 0$. Logo, $\Delta U = w_{rev}$. Contudo, para calcularmos ΔU ou w_{rev}, é necessário relacioná-los com alguma propriedade termodinâmica. Como ΔU é uma função de estado, há duas formas de expressarmos a variação da energia interna da expansão adiabática 1-3: diretamente, isto é $U_3 - U_1 = \Delta U_{13}$ ou em duas etapas, isto é: $\Delta U_{13} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23}$. Esta última relação é bem interessante. Como o caminho 1-2 é isotérmico ($\Delta T = 0$), então $\Delta U_{12} = 0$ (lembre-se que, por definição, a energia interna contabiliza as energias das interações e movimentos moleculares). Você viu, na Seção 1.2, que "a energia cinética média do gás é diretamente proporcional à sua temperatura". Assim, como não há variação de temperatura, não haverá modificação da respectiva energia cinética e, consequentemente, a variação da energia interna não varia – é nula). Por outro lado, o caminho 1-3 é isocórico ($\Delta V = 0$). Assim, $\Delta U_{23} = q_v - p\overbrace{\Delta V}^{0} \therefore \Delta U_{23} = q_v = C_v \Delta T$. Finalmente, $\Delta U_{13} = \overbrace{\Delta U_{12}}^{0} + \Delta U_{23} = C_v \Delta T$. Não

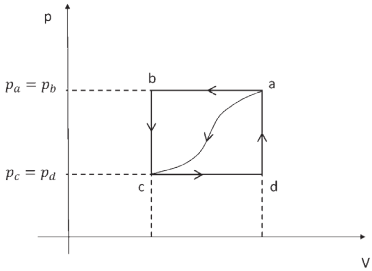
obstante, $\Delta U_{13} = \overbrace{\cancel{q}}^{0} + w_{rev} \therefore \Delta U_{13} = w_{rev} = C_v \Delta T$. Outro exemplo de aplicação da 1ª lei da termodinâmica é a análise de um processo de expansão que opera a pressão constante (em um calorímetro a pressão constante, por exemplo). Neste caso, o gás desprendido na reação realiza trabalho (w < 0). Logo: $\Delta U = q - w \therefore U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1) \therefore q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$, ou seja, o calor que ocorre a pressão constante (q_p) é definido, somente, a partir dos respectivos estados finais e iniciais de $U + PV$, ou seja, $U + PV$ é uma função de estado! Por simplicidade, essa função de estado foi denominada entalpia, representada pela letra H. Assim, $\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2)-(U_1+P_1V_1)$. No caso específico de um processo isobárico, $P_2 = P_1 = P$. Logo, $q_p = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} \therefore \Delta H = q_p$. A partir desta última igualdade, é possível obter a seguinte relação entre ΔH e ΔU: $\Delta U = q_q - w = \Delta H - p\Delta V$. Além disso, como $\Delta H = q_{q'}$ a capacidade térmica também pode ser definida em função da entalpia:

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \therefore \Delta H = C_p \Delta T.$$

Exemplificando

Considere o gráfico pxV no Gráfico 2.3, em que temos apresentados diversos processos realizados por um gás ideal entre os estágios ABCD. Sabendo que o trabalho e o calor envolvidos no processo A-C são, respectivamente, 35 e -63 *J*, e que o trabalho ao longo do caminho ABC é 48*J*, calcule o calor do caminho ABC.

Gráfico 2.3 | *pxV*: diversos processos realizados por um gás ideal entre os estágios ABCD



Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados deste problema são:

$w_{AC} = 35J$, $q_{AC} = -63J$ e $w_{ABC} = 48J$. Você precisa encontrar q_{ABC}. Em primeiro lugar, como calor não é uma função de estado, você não pode, simplesmente, dizer que $q_{ABC} = q_{AC}$. Com isso, vamos analisar a transformação ABC. Podemos dizer que: $\Delta U_{ABC} = q_{ABC} + W_{ABC}$, mas, como ΔU é uma função de estado, podemos dizer que $\Delta U_{ABC} = \Delta U_{AC}$. Neste caso, temos $\Delta U_{AC} = q_{AC} + w_{AC} = -63 + 35 = -28J$, ou seja,

$$\Delta U_{AC} = \Delta U_{ABC} = q_{ABC} + w_{ABC}$$
$$q_{ABC} = \Delta U_{ABC} - w_{ABC} = -28 - (48) = 20J$$

Se sua pulsação aumentou ao longo desta seção, não se preocupe. É normal! Afinal, não é todo dia que lidamos com várias relações matemáticas de uma só vez. Assim, para facilitar seu entendimento, e focar no que é importante, na Tabela 2.2 encontram-se resumidas as principais relações desta seção.

Tabela 2.2 | Resumos das principais relações termodinâmicas

Relação	Significado	Comentário
$C = \frac{q}{\Delta T}$	Capacidade calorífica da matéria.	
$q_{sistema} = q_a + q_b + \ldots + q_n$	Calor total de um sistema.	Importante para cálculos de calor em um calorímetro isocórico. Por exemplo: $q_{reação} = q_{água} + q_{metal}$ (q_{metal} = material do calorímetro)
$w_{irrev} = -P_{ext}(V_2 - V_1)$	Trabalho irreversível.	$w > 0$ (compressão); $w < 0$ (expansão)
$w_{rev} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$	Trabalho reversível.	$w > 0$ (compressão); $w < 0$ (expansão)
$w_{rev} = C_v \Delta T$	Trabalho adiabático.	$w > 0$ (compressão); $w < 0$ (expansão)
$\Delta U = q + w$	Variação da energia total do sistema.	Consequência da 1ª Lei da termodinâmica.
$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$	Relação entre a variação da energia interna de um sistema com sua respectiva entalpia.	

$\Delta H = C_p \Delta T$	Diferentes contextos da capacidade calorífica e suas respectivas relações.	
$\Delta U = C_v \Delta T$		

Sem medo de errar

Em sua segunda semana no estágio, seu gestor solicitou que você estimasse a quantidade mínima de energia que um indivíduo pode perder ao suar. Antes, porém, fez uma breve explanação sobre o assunto, informando que o suor é extremamente importante para a manutenção de nossa temperatura corporal (37 °C). Em climas quentes (temperaturas médias de 27 °C) uma pessoa "em repouso" chega a perder até 600 mL de água por dia na forma de suor. Do ponto de vista termodinâmico, o suor retira energia de nosso organismo, majoritariamente, a partir da evaporação da água (580 cal/ g). Contudo, há outras duas etapas que compõem o valor final: (i) expansão isotérmica reversível do vapor ($P_1 = 42$ torr; $P_2 = 7{,}7$ torr) e (ii) transferência, isobárica, da energia do vapor para o ambiente. Para a resolução deste problema, vamos seguir a orientação do seu gestor. Ele informou que, basicamente, o calor que nós perdemos para o ambiente pode ser resumido em três etapas. Matematicamente, tem-se: $q_{total} = 580 + q_{isobárica} + q_{\exp}$. Uma dica muito valiosa ao lidar com esse tipo de problema é se atentar às palavras-chave "isotérmica" e "isobárica". No primeiro caso, como a expansão ocorre de forma isotérmica, temos que $\Delta T = 0$. Consequentemente, a variação da energia interna do sistema (água/suor) é nula. Temos, então: $\Delta U = q_{\exp} + w \therefore q_{\exp} = -w$. A partir da fórmula do trabalho isotérmico ($w_{rev} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$), é possível relacionar $q_{\exp}$ com os dados que você tem. Logo, $q_{\exp} = -w = -nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \therefore q_{\exp} = nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$. Observe que a unidade da energia de evaporação da água é "cal/ g".

Por simplicidade, vamos considerar a energia em 1 g de água. Assim, para que $q_{\exp}$ encerre com a mesma unidade (cal), é necessário empregar a constante dos gases adequada ($R = 1{,}987$ cal.K^{-1}.mol^{-1}) e considerar que $n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}}$. Finalmente, considerando à temperatura

ambiente ($T = 27°C = 300K$), temos:

$$q_{\exp} = nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \therefore q_{\exp} = \frac{m}{PM}RT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$q_{\exp} = \frac{1}{18}\times\left(\frac{\cancel{g}}{\cancel{g}\cdot\cancel{mol}^{-1}}\right)\times 1{,}987\times\left(\frac{cal}{\cancel{mol}.\cancel{K}}\right)\times 300\ \cancel{K}\times\ln\left(\frac{42}{7{,}7}\right)$$

$$q_{\exp} = 56\ cal$$

No caso da transformação isobárica, a pressão não varia ($\Delta P = 0$). Desta forma (e considerando os dados que dispomos), a relação $C_p = \frac{q_p}{\Delta T} \therefore q_p = q_{isobárico} = C_p\Delta T$ satisfaz nosso problema. No caso da água, vimos na Seção 2.1, que $C_p = 1\ \text{cal}/°\text{C}$. Assim, $q_{isobárico} = C_p\Delta T = 1\times\left(\frac{cal}{°C}\right)\times(27\ °C - 37\ °C) = 1\times\left(\frac{cal}{\cancel{°C}}\right)\times -10\ \cancel{°C} = -10\ cal$. A partir de agora é possível a obtenção de calor total: $q_{total} = 580 + (-10) + 56 = 626\ cal$. Ou seja, cada grama de suor evaporado retira do nosso corpo o equivalente a 626 calorias. Em seu relatório, além de constar todo o desenvolvimento, é mais elegante expressar o resultado final assim "$q_{total} = 626\ \text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$". Além disso, como seu gestor informou que uma pessoa, em repouso, perde 600 mL de água (em forma de suor), você poderia acrescentar o cálculo da energia mínima que uma pessoa perde, em um dia, só devido ao suor. Aproximando que a densidade do suor seja semelhante à da água (1 g/ml), o cálculo é feito a partir da seguinte regra de três:

$$\frac{626\ \text{cal}}{q_{dia}} = \frac{1\ \cancel{g}}{600\ \cancel{g}} \therefore q_{dia} = 375{,}6\ \text{Kcal}\cdot\text{dia}^{-1}$$

Para que você consiga ter uma dimensão deste valor, a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a quantidade mínima de energia para que um adulto realize suas atividades diárias seja de $3000\ \text{Kcal . dia}^{-1}$ (MARTINS, 1979) Ou seja, nós perdemos cerca de 10% só com suor.

Avançando na prática

Aprimoramento do motor de combustão interna

Descrição da situação-problema

Em um motor de combustão interna a queima do combustível gera, além de calor (a pressão constante), gases que absorvem todo o calor gerado pela combustão, em um processo adiabático. Estas temperaturas são tão altas que a solução encontrada foi

implementar um trocador de calor – o radiador. Uma alternativa para contornar esses problemas é empregar motores feitos de cerâmica. A cerâmica é um tipo de material que suporta temperaturas bem maiores com o benefício de serem bem mais leves. Assim, imagine que você entrou neste tipo de indústria e precisa escolher a cerâmica ideal para um motor de combustão interna. Considerando que a combustão do $C_3H_8(g)$ gere 2220 KJ / mol a partir da equação de combustão

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g) + 18{,}8N_2(g)$$

seu gestor solicitou que você calculasse a temperatura máxima atingida dentro da câmara de combustão, considerando uma temperatura ambiente de 298 K.

Dados: $CO_{2\,(g)}$ $C_p = 0{,}05632\ KJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $H_2O_{(g)}$ $C_p = 0{,}04365\ KJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ e $N_{2\ (g)}$ $C_p = 0{,}03371\ KJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Obs.: (i) O gás nitrogênio inserido na equação não é um produto da reação de combustão, mas sim proveniente do ar; (ii) os dados de C_p são valores médios e referem-se à temperatura de 1200 K.

Resolução da situação-problema

Três informações são primordiais para a resolução deste problema. Em primeiro lugar, o fato do processo ser adiabático significa, somente, que o calor (do sistema) não é trocado com a vizinhança. Contudo, como você viu na Seção 2.1, nada impede que o calor seja trocado dentro do sistema. Com isso, e considerando a primeira lei da termodinâmica, temos: $q_{comb} + q_{gás} = 0 \therefore q_{comb} = -q_{gás}$. Outra informação importante é que a transferência térmica ocorre isobaricamente. Isso significa que $q_p = C_p \cdot \Delta T = -q_{gás}$ em que C_p é o somatório de todos os gases produzidos. Finalmente, como a reação gera energia e, de acordo com nossa convenção, o valor de q_{comb} é negativo. Assim, temos:

$$q_{comb} = -q_{gás} = -C_p \cdot \Delta T = -(3 \times 0{,}05362 + 4 \times 0{,}04365 + 18{,}8 \times 0{,}03371) \cdot (T_f - 298)$$
$$q_{comb} = -0{,}9692 \times (T_f - 298) \therefore -2220 = -0{,}9692 \times (T_f - 298) \therefore T_f = 2589\ K$$

Ou seja, em seu relatório deverá constar que a temperatura máxima alcançada no cilindro, considerando o emprego do $C_3H_8(g)$ como combustível e quantidade estequiométrica de ar atmosférico, é de 2589 K. Assim, você recomenda que o material cerâmico seja capaz de suportar esta temperatura de operação.

Faça valer a pena

1. A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia do universo (de análise), isto é, a energia do sistema e da vizinhança é constante. Em uma de suas aplicações mais genéricas essa lei é expressa como sendo: $\Delta U = q + w$.

Um gás ideal realiza expansão de forma adiabática. De acordo com a primeira lei da termodinâmica, para que isso seja possível, é necessário que:

a) A temperatura do gás aumente.
b) A temperatura do gás diminua.
c) Não haja variação da temperatura.
d) Haja fornecimento de energia na forma de calor.
e) Que o gás perca energia na forma de calor.

2. A partir do princípio da conservação da energia, o fluxo energético que o sistema recebe é responsável pela variação de sua respectiva energia interna. Matematicamente, teremos: $\Delta U = q + w$.

Um gás ideal realiza expansão de forma isotérmica. De acordo com a primeira lei da termodinâmica, para que isso seja possível, é necessário que:

a) A temperatura do gás aumente.
b) A temperatura do gás diminua.
c) Não haja variação de temperatura.
d) Haja fornecimento de energia na forma de calor.
e) Que o gás perca energia na forma de calor.

3. O trabalho representa qualquer transferência energética entre sistema <-> ambiente, à exceção daquela proveniente do gradiente de temperatura. A convenção adotada é considerar como trabalho positivo ($w > 0$) aquele em que a vizinhança realiza trabalho sobre o sistema. E negativo ($w < 0$), aquele em que o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança.

Qual opção abaixo caracteriza um sistema recebendo trabalho da vizinhança ($w > 0$)?

a) Evaporação da água a 25 °C.
b) Expansão de um gás ideal contra o vácuo.
c) Combustão da gasolina.
d) Fusão da água a 25 °C.
e) Reação química com produção de um gás.

Seção 2.3

Termoquímica

Diálogo aberto

Você já pensou como seria sua vida sem o vidro, o papel, os diferentes tipos de plásticos, o aço, os corantes e os medicamentos, por exemplo? O mais impressionante é constatar que todos esses (e infindáveis outros) produtos surgiram quando o ser humano percebeu que poderia transformar, quimicamente, a matéria a seu bel-prazer. A isso, cunhou-se o nome de reação química. Uma particularidade de toda reação química é que, para transformar a matéria, é necessário a existência de calor, ou seja, é necessário que haja uma transferência energética entre o sistema (reagentes, por exemplo) e a vizinhança. Contudo, a grande maioria das reações químicas que realizamos ocorrem à pressão constante, isto é, à pressão atmosférica. Por exemplo: quando você põe fogo em um papel, você está realizando uma reação química à pressão atmosférica, cujo valor é, para fins práticos, constante. Nestes casos específicos, em que há calor à pressão constante, você viu na aula anterior que se trata da entalpia. Por isso é particularmente útil o estudo entálpico das transformações químicas, cuja área foi denominada termoquímica.

Para facilitar a compreensão da termoquímica, vamos aplicá-la à nossa situação fictícia. Você iniciou seu estágio em uma empresa do ramo alimentício. Esta empresa começou um trabalho de produção de uma nova linha de produtos alimentares, visando o mercado de alimentos com baixo conteúdo energético. Visando seu futuro profissional, seu gestor fez com que você passasse por todas as etapas de desenvolvimento desta nova linha de produto. Assim, em sua primeira semana no estágio, você calculou a quantidade de energia (caloria) presente em um alimento. Já em sua segunda semana, você calculou o quanto de energia um ser humano perde só com suor. Finalmente, em sua última semana do estágio, sua tarefa será calcular o equivalente calorífico do oxigênio para a glicose ($C_6H_{12}O_6$), para averiguar o quão calórico pode ser um alimento rico neste tipo de nutriente. Novamente, por causa do caráter multidisciplinar do projeto, seu gestor ajudou-o com uma pequena explanação. Ele

explicou que o gás oxigênio (O_2) constitui o principal reagente no processo de combustão da glicose, bioquimicamente conhecido como metabolismo. Nos alimentos, a glicose compõe uma classe de macromoléculas denominadas carboidratos. A diferença fundamental entre a glicose e o carboidrato é que este último é composto por inúmeras unidades do primeiro. Assim, como um modelo de um alimento rico em carboidrato, seu gestor solicitou que você obtivesse o equivalente calorífico da glicose. Para tanto, será necessário o conhecimento do conceito de entalpia de uma reação e entender como empregar os seguintes valores: $\Delta_f H°(CO_{2(g)}) = -393,5\ KJ/mol$, $\Delta_f H°(H_2O_{(l)}) = -285,8\ KJ/mol$ e $\Delta_f H°(C_6H_{12}O_{6(s)}) = -1274,5\ KJ/mol$.

Não pode faltar

Nas duas primeiras seções desta unidade, você teve contato com termos que, apesar de serem bastante familiares em seu cotidiano, possuíam uma significação própria dentro da físico-química. Isso torna o aprendizado ainda mais desafiador, pois é necessário que você perceba que uma mesma palavra pode apresentar diferentes significados. Um exemplo clássico deste conflito surgiu com a definição de calor físico-químico.

Tudo isso poderia ser evitado se a físico-química adotasse termos próprios. Um desses termos é a entalpia. Você há de concordar que, apesar do nome exótico, é mais fácil a adoção de uma nomenclatura própria. Assim, a sobreposição semântica, em uma única palavra, é evitada.

Por que o estudo da entalpia é importante? Na Seção 2.2, você viu que a entalpia é uma transferência energética, na forma de calor, à pressão constante. Uma das aplicações mais importantes da entalpia é nas reações químicas que ocorrem em nosso cotidiano, isto é, aquelas que ocorrem à pressão constante. Assim, o conceito de entalpia lhe fornece o aporte necessário para a análise crítica da energia envolvida em uma reação química.

Pesquise mais

O domínio das reações químicas, pelo ser humano, possibilitou a manipulação da Natureza, construindo itens importantes para o seu dia a dia. Para que você tenha uma noção de como somos tão dependentes

da Química, sugiro a leitura do livro *Os botões de Napoleão*. (LE COUTER, P.; BURRESON, J. **Os botões de Napoleão**: as 17 moléculas que mudaram a história. 1. ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editora, 2006. 343 p.).

Antes de entrarmos na área da termoquímica propriamente dita, vamos iniciar esta aula com um caso específico de expansão gasosa: aquela que ocorre em algumas reações químicas. São inúmeras as reações que ocorrem com formação de gás. Como exemplo, podemos citar a reação dos metais alcalinos com água, reações de combustão e reação entre ácidos e metais de transição.

$$2\ K(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ KOH(aq) + H_2(g)$$

Imagine que este tipo de reação esteja ocorrendo dentro de um recipiente. Durante a reação, é comum você observar uma "fumacinha" saindo do recipiente, isto é, o gás contém uma quantidade de energia que lhe possibilitou sair do recipiente, empurrando a coluna de ar contrária, ou seja, a pressão atmosférica. No vocabulário termodinâmico, isso significa que o gás está realizando trabalho sob a vizinhança. Assim, aplicando a primeira lei da termodinâmica, temos: $\Delta U = \underbrace{q_p}_{\Delta H} + \overbrace{w}^{p.\Delta V}$. Como o volume da fase condensada (estados sólido ou líquido dos reagentes) é, praticamente, constante, temos que $\Delta V = V_2 - \overbrace{\cancel{V_1}}^{0} \sim V_{gás}$. Considerando que o gás possui comportamento ideal, $V_{gás} = \dfrac{nRT}{p}$. Assim,

$$\Delta U = \underbrace{q_p}_{\Delta H} + \overbrace{w}^{p.\Delta V} \therefore \Delta H = \Delta U - p\Delta V \therefore \Delta H = \Delta U - \cancel{p}\frac{nRT}{\cancel{p}} \therefore \Delta H = \Delta U - nRT$$

Ou seja, a variação entálpica desta reação dependerá da quantidade de matéria do gás formado. Perceba que esta última relação foi obtida para um caso bem específico em que só há a formação de um tipo de gás. Para casos mais genéricos, isto é, em que há diferentes gases tanto do lado dos reagentes quanto dos produtos, a reação assume a seguinte forma genérica: $\Delta H = \Delta U - RT\Delta n$, onde Δn é o somatório do coeficiente estequiométrico de todos os gases formados subtraído do somatório do coeficiente estequiométrico dos gases que participam como reagentes. Algebricamente, temos: $\Delta n = \sum n_{produtos} - \sum n_{reagentes}$,

onde "Δn" pode assumir qualquer valor (positivo, negativo, nulo ou fracionário).

Exemplificando

A combustão do pentano (C_5H_{12}), em um calorímetro de volume constante, liberou $3.515\ KJ.mol^{-1}$ (ΔU) a 298 K. Com isso, calcule o valor de ΔrH da seguinte reação:

$$C_5H_{12}(g) + 8\ O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Adote R = 8,31 J / mol

O passo a passo para a resolução deste tipo de problema é:

1° - Verificar se a equação química está balanceada. Em nosso caso, não há problemas com balanceamento.

2° - Calcular Δn:

$$\Delta n = \sum n_{produtos} - \sum n_{reagentes}$$
$$\sum n_{produtos} = 5$$
$$\sum n_{reagentes} = 8 + 1$$
$$\Delta n = 5 - (9) = -4$$

Observe que a água, por estar no estado líquido, não entra na contabilização de "Δn". Tenham atenção no caso do C_5H_{12}. Quando o índice estequiométrico for "1", ele fica implícito.

3° - Atribuir os valores e resolver a equação. Neste caso específico, temos:

$$\Delta H = \underbrace{\Delta U}_{-3515} - \underbrace{R}_{8,31\times10^{-3}}\ \underbrace{T}_{298}\ \underbrace{\Delta n}_{-4}$$
$$\Delta H = -3515 - \left(8,31 \cdot 10^{-3} \times 298 \times -4\right)$$
$$\Delta H = -3505\ KJ \cdot mol^{-1}$$

Observe que, apesar de não estar especificado com o sinal, "ΔU" é negativo, pois a combustão libera energia para a vizinhança.

O estudo da variação entálpica em reações químicas apresenta uma linguagem bem particular. A primeira é a forma de se expressar a entalpia de uma reação química. Neste caso você fará uso de uma equação termoquímica. Esta equação nada mais é que a equação química – que você já viu anteriormente – com a indicação do processo entálpico. Vamos empregar uma equação bem comum como exemplo: a queima de carvão. Assim, sua equação termoquímica é:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_c H^{\circ}_{298} = -393\ KJ.mol^{-1}$$

A primeira informação relevante em termoquímica refere-se aos estados físicos, indicados pelas letras entre parênteses, onde "s" é sólido, "l" é líquido e "g" é gasoso. Assim, caso o produto estivesse, por exemplo, em seu estado sólido, o valor de $\Delta_c H^{\circ}_{298}$ seria diferente. Portanto, o valor da entalpia de uma reação dependerá dos respectivos estados físicos das substâncias. Mais à frente isso ficará mais claro. O subscrito "c" (do símbolo "$\Delta_c H^{\circ}_{298}$") é para designar que a variação entálpica é de uma reação de combustão. De uma forma mais genérica, empregamos o subscrito "r" para designar uma entalpia da reação "$\Delta_r H^{\circ}_{298}$". No símbolo da entalpia há duas indicações. O sobrescrito "°" indica que a medida da entalpia desta reação foi realizada no estado-padrão. Isso significa que o valor desta reação corresponde à pressão de 1 bar. Já o subscrito "298" significa que o valor desta reação foi obtido à temperatura de 298 K. Em resumo, se a entalpia de uma reação for medida fora do estado-padrão e a uma temperatura diferente de 298 K, seu valor será diferente.

Assimile

Os valores da entalpia são tabelados a 298 K. Por este motivo, subentende-se o subscrito "298" só sendo empregado quando se deseja informar que a entalpia fora obtida em temperatura diferente de 298 K. Neste texto, também adotaremos essa convenção.

Finalmente, o sinal negativo já é bem familiar para você. Eles indicam o fluxo de calor. Como $\Delta H = q_p$, então uma reação exotérmica será aquela em que $\Delta H < 0$; já uma reação endotérmica, $\Delta H > 0$.

De uma forma geral, considerando uma equação química genérica $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (em maiúsculo, estão representados os reagentes/produtos; em minúsculo, o índice estequiométrico) a obtenção do valor da $\Delta_r H°$ é feita a partir da seguinte relação: $\Delta_r H° = [c \times \Delta_f H°(C) + d \times \Delta_f H°(D)] - [a \times \Delta_f H°(A) + b \times \Delta_f H°(B)]$ ou simplesmente: $\Delta_r H° = \sum \Delta_f H°(produtos) - \sum \Delta_f H°(reagentes)$. Antes de prosseguirmos, você deve ter notado o surgimento do subscrito "f". Ele indica que o valor da entalpia se refere à formação da substância correspondente. Assim, $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ é o valor correspondente à formação de 1 mol de uma substância, a partir de seus constituintes mais simples no estado padrão e à temperatura de 298 K. Em outras palavras, "o estado-padrão à temperatura de 298 K" diz respeito ao

estado físico em que a substância se encontra "naturalmente" (~ 1 atm e 25 °C). Neste contexto, o estado-padrão, por exemplo, do cloreto de sódio (o sal de cozinha, **NaCl**) é sólido; o da água (H_2O), líquido; e do oxigênio (O_2), gasoso.

Reflita

O estado-padrão de uma substância dependerá da temperatura adotada. Portanto, que parâmetro físico você precisará saber para prever o estado físico da substância?

Por convenção, o $\Delta_f H^o_{298}$ de uma substância simples é nulo. Logo, dentre o **NaCl(s)**, a $H_2O(l)$ e o $O_2(g)$, somente este último apresenta $\Delta_f H^o_{298}$ nulo. As demais não são substâncias simples e, portanto, terão $\Delta_f H^o_{298} \neq 0$.

Exemplificando

Seja a seguinte reação: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_c H^o_{298} = -393\ KJ.mol^{-1}$. Calcule a $\Delta_f H^o_{298}(CO_2(g))$.

O passo a passo para a resolução deste tipo de problema é:

1° - Verificar se a equação química está balanceada. Em nosso caso não há problemas com balanceamento.

2° - Expressar a variação entálpica da reação.

$$\Delta_r H^o_{298} = \sum \Delta_f H^o_{298}(produtos) - \sum \Delta_f H^o_{298}(reagentes)$$
$$\sum \Delta_f H^o_{298}(produtos) = \Delta_f H^o_{298}(CO_2(g))$$
$$\sum \Delta_f H^o_{298}(reagentes) = \Delta_f H^o_{298}(C(s)) + \Delta_f H^o_{298}(O_2(g))$$
$$\Delta_r H^o_{298} = \Delta_f H^o_{298}(CO_2(g)) - \left[\Delta_f H^o_{298}(C(s)) + \Delta_f H^o_{298}(O_2(g))\right]$$

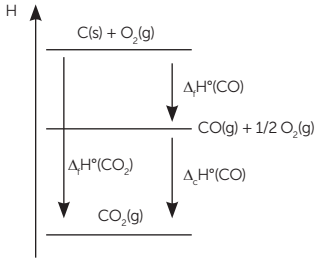
3° - Atribuir os valores e resolver a equação. Neste caso específico, temos:

$$\underbrace{\Delta_r H^o_{298}}_{-393} = \Delta_f H^o_{298}(CO_2(g)) - \left[\underbrace{\Delta_f H^o_{298}(C(s))}_{0} + \underbrace{\Delta_f H^o_{298}(O_2(g))}_{0}\right]$$
$$\Delta_f H^o_{298}(CO_2(g)) = -393\ KJ.mol^{-1}$$

O exemplo acima demonstrou uma forma de obtenção da entalpia de formação de um composto. Essa metodologia, contudo, apresenta uma limitação. O problema é que muitas reações químicas ocorrem em etapas discretas. Por exemplo, a combustão do carvão,

inicialmente, forma o monóxido de carbono (CO). Este composto, comparado com o gás carbônico, é instável. Por este motivo, nas condições reacionais, o CO sofre reação, gerando o composto mais estável, o CO_2. Assim, caso fosse necessária a obtenção da entalpia de formação do CO(g), você não poderia, simplesmente, queimar o carvão e medir o calor desprendido, em analogia com CO_2, por causa da dificuldade experimental de controlar a combustão para formar, somente, o CO(g). Todo esse processo pode ser resumido em um diagrama de energia (Figura 2.6).

Figura 2.6 | Diagrama esquemático das reações envolvidas no processo de combustão do carvão (T = 298 K)



Fonte: elaborada pelo autor.

Pesquise mais

O equivalente calorífico (EC) é uma medida que relaciona a quantidade de energia (perdida em uma atividade física, por exemplo) com o volume de O_2 inspirado. Em outras palavras: $EC = \frac{\text{energia da glicose}}{V(O_2)}$. A partir deste valor, por exemplo, é possível correlacionar a quantidade de energia gasta pelo corpo em função do tempo de uma atividade.

Antes de prosseguirmos, é necessária uma explicação. Em uma equação química, não faz sentido que uma molécula apareça tanto do lado dos reagentes quanto dos produtos. Por este motivo, a equação química correspondente à entalpia de formação do CO ($C(s) + O_2(g) \rightarrow CO(g) + 1/2\ O_2(g)$) se reduziu à $C(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g)$. O mesmo foi aplicado quando o somatório entre $\Delta_r H°(CO)$ e $\Delta_c H°(CO)$ foi realizado no sistema acima. Finalmente, o problema se resumiu a encontrar o valor que, somado a -283, resultará -393, ou seja, $\Delta_r H^o_{298} = -110\ KJ.mol^{-1}$. Essa metodologia de obtenção da entalpia de formação de um composto é conhecida como Lei de Hess (em homenagem ao químico suíço Germain Henri Hess). Finalmente, há

uma outra forma de se obter a variação entálpica de um processo. É a partir da entalpia de dissociação de uma ligação. Assim, considerando uma reação genérica do tipo:

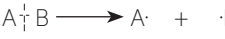
$$A - B + C - D \rightarrow A\text{-}C + B\text{-}D \quad \Delta rH°$$

A variação entálpica será: $\Delta_r H° = \sum \Delta_{lig} H°(reagentes) + \sum \Delta_{lig} H°(produtos)$, em que "$\Delta_{lig} H°$" é a entalpia (média) de 1 mol de ligação. Do ponto de vista energético, a $\Delta_{lig} H°$ dos reagentes sempre será positiva, pois o processo é endotérmico (é necessário fornecer energia para promover a cisão homolítica da ligação). Ao contrário, $\Delta_{lig} H°$ dos produtos sempre será negativa, pois o processo é exotérmico (quando uma ligação é formada há liberação de energia na forma de calor). O valor da entalpia de ligação é tabulado. Você pode encontrá-la, por exemplo, no livro de Atkins (2008).

Assimile

Uma ligação química pode ser rompida de duas formas: homolítica e heteroliticamente. Na cisão homolítica, o par de elétrons é distribuído igualmente entre os átomos, conforme esquematizado a seguir:

Já na cisão heterolítica, o par de elétrons fica com um átomo, em detrimento do outro. Neste caso, há formação de cargas, conforme esquematizado a seguir:



Vamos entender esta metodologia a partir de um exemplo.

Exemplificando

Calcule a $\Delta_c H^{\circ}_{298}$ da seguinte reação: $CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

O passo a passo para a resolução deste tipo de problema é:

1° - Verificar se a equação química está balanceada. Em nosso caso, não há problemas com balanceamento.

2° - Expressar a variação entálpica da reação.

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_{lig} H^\circ(reagentes) + \sum \Delta_{lig} H^\circ(produtos)$$

$$\sum \Delta_{lig} H^\circ(reagentes) = \Delta_{lig} H^\circ(C=O) + \frac{1}{2}\Delta_{lig} H^\circ(O=O)$$

$$\sum \Delta_{lig} H^\circ(produtos) = 2 \times \Delta_{lig} H^\circ(C=O)$$

Observe que, no caso da formação da ligação do CO_2, é necessário multiplicar o valor da entalpia correspondente por 2, visto que há duas ligações C=O sendo formadas (O=C=O). Não confundir com a multiplicação feita no caso da ligação O=O. Neste caso, foi necessário multiplicar por 1/2, pois o valor da entalpia de ligação é por mol.

3° - Atribuir os valores (ATKINS, 2008) e resolver a equação. Neste caso específico, temos:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_{lig} H^\circ(reagentes) + \sum \Delta_{lig} H^\circ(produtos)$$

$$\sum \Delta_{lig} H^\circ(reagentes) = \underbrace{\Delta_{lig} H^\circ(C=O)}_{+1076} + \frac{1}{2}\underbrace{\Delta_{lig} H^\circ(O=O)}_{+497}$$

$$\sum \Delta_{lig} H^\circ(produtos) = 2 \times \underbrace{\Delta_{lig} H^\circ(C=O)}_{-531}$$

$$\Delta_r H^\circ = (+1076 + 248{,}5) + (-1062) = +262{,}5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Você, provavelmente, observou que o resultado obtido com esta metodologia é completamente diferente daquele observado experimentalmente ($\Delta_c H^o_{298} = -283 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Essa incoerência entre os valores ocorre em virtude da metodologia empregada para se obter a entalpia de uma ligação. A obtenção da energia de ligação do C=O, por exemplo, é um processo extremamente controlado, cuja premissa é que não haja nenhuma outra molécula interagindo com o CO. Em uma reação química, ao contrário, você tem, além do O_2, o próprio produto (CO_2) interagindo com CO. Essas diferenças, entre as condições experimentais, refletirão (em maior ou menor grau) na estimativa da entalpia da reação pela metodologia de ligação. De uma forma geral, esta metodologia fornece melhores resultados quando a entalpia de uma reação é muito exotérmica (ou endotérmica). Para finalizar esta unidade, você viu que a variação entálpica de uma reação depende da temperatura do processo. Há, contudo, um processo muito simples para calcular a variação entálpica à temperatura "T" ($\Delta_r H^o_T$), a partir da $\Delta_r H^o_{298}$. Assim, tem-se que:

$$\Delta_r H^o_{T_2} = \Delta_r H^o_{298} - \Delta C_p \left(T_2 - 298\right)$$

Ou, de forma mais genérica, $\Delta_r H^o_{T_2} = \Delta_r H^o_{T_1} - \Delta C_p \left(T_2 - T_1\right)$. O "$\Delta C_p$" é a variação da capacidade calorífica molar dos produtos em relação aos reagentes, ou seja,

$$\Delta C_p = \sum n \times C_p(produtos) - \sum n \times C_p(reagentes)$$

O procedimento de "transformação" dos valores de entalpias é denominado lei de Kirchhoff, em homenagem ao físico alemão Gustav Robert Kirchhoff.

Sem medo de errar

Visando seu futuro profissional, seu gestor fez com que você passasse por todas as etapas de desenvolvimento desta nova linha de produto. Assim, em sua primeira semana no estágio, você calculou a quantidade de energia (caloria) presente em um alimento. Já em sua segunda semana você calculou o quanto de energia um ser humano perde só com suor. Finalmente, em sua última semana do estágio, sua tarefa será calcular o equivalente calorífico do oxigênio para a glicose ($C_6H_{12}O_6$). Por causa do caráter multidisciplinar do projeto, seu gestor explicou que o equivalente calorífico (EC) é uma medida que relaciona a quantidade de energia com o volume de O_2 inspirado, ou seja, $EC = \frac{\text{energia da glicose}}{V(O_2)}$. O primeiro passo para resolução deste problema consiste em escrever a equação química balanceada da reação de combustão da glicose. Temos, então:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Como essa reação ocorre em nosso organismo (T = 310 K, 37 °C), podemos aproximar que a quantidade de energia liberada ocorre a uma temperatura de, aproximadamente, 298 K e a uma pressão de, aproximadamente, 1 bar. Com isso, a energia liberada é calor à pressão constante (q_p), que é a entalpia do processo ($\Delta_c H^o_{298}$). Assim, temos:

$$\Delta_c H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(produtos) - \sum \Delta_f H^\circ(reagentes)$$

O segundo passo consiste no cálculo de $\sum \Delta_f H^\circ(produtos)$ e de $\sum \Delta_f H^\circ(reagentes)$. Você pode obter os respectivos dados no livro

do Atkins (2008). Antes de prosseguir, tente encontrar esses valores no livro. Essa etapa é importante, pois é muito comum se confundir e pegar valores diversos (por exemplo, pegar o valor da entalpia da substância em outro estado físico). De posse dos respectivos valores, você fará:

$$\sum \Delta_f H^\circ(produtos) = 6 \times \Delta_f H^\circ(\underbrace{CO_2(g)}_{\substack{-393,5 \\ (KJ/mol)}}) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\underbrace{H_2O(l)}_{\substack{-285,8 \\ (KJ/mol)}})$$

$$\sum \Delta_f H^\circ(produtos) = -2361 + (-1714,8)$$

$$\sum \Delta_f H^\circ(produtos) = -4075,8\ KJ\ /\ mol$$

$$\sum \Delta_f H^\circ(reagentes) = \Delta_f H^\circ(\underbrace{C_6H_{12}O_6(s)}_{\substack{-1274,5 \\ (KJ/mol)}}) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\underbrace{O_2(g)}_{0})$$

$$\sum \Delta_f H^\circ(reagentes) = -1274,5\ KJ\ /\ mol$$

Assim, $\Delta_c H^\circ = -4075,8 - (-1274,5) = -4075,8 + 1274,5 = -2801,3\ KJ\ /\ mol$

Como na área alimentícia a unidade de energia usual é o Kcal, é mais conveniente que você converta o resultado da combustão da glicose. Neste caso, temos:

$$\frac{4,18\ \text{KJ}}{-2801,3\ \text{KJ}} = \frac{1\ \text{Kcal}}{x}$$
$$x = -670,2\ \text{kcal/mol}$$

O volume do gás oxigênio pode ser calculado considerando que ele está nas CNTP. Assim, temos:

$$\frac{1\ \text{mol de } O_2}{6\ \text{mol}} = \frac{22,4L}{x}$$
$$x = 134,4\ \text{L}$$

Para o cálculo do EC, você deverá empregar o módulo do valor da combustão da glicose. Lembre-se que o sinal possui caráter qualitativo (reação exotérmica). Assim:

$$EC = \frac{\text{energia da glicose}}{V(O_2)} = \frac{670,2\ \text{Kcal}}{134,4\ \text{L}} = 4,99\ \text{Kcal.L}^{-1}$$

Obs.: Esse valor é muito próximo ao EC "real" da glicose ($5,5\ \text{Kcal.L}^{-1}$). A discrepância se deve às aproximações realizadas no cálculo da entalpia de combustão. Para que você tenha uma noção deste valor, uma pessoa com 65 Kg consome, em média, 13,65 L de O_2 em 1 h de sono. Isso implica uma perda energética de 67,98 Kcal por hora e no consumo de 378 mg de glicose!

Assim, em seu relatório final deverá constar que o equivalente calorífico de um alimento rico em carboidrato é da ordem de $5\ Kcal.L^{-1}$ indicando que esse componente é desaconselhável, caso a empresa opte por produtos com baixas calorias.

Avançando na prática

Qual melhor combustível para um foguete?

Descrição da situação-problema

Imagine que você esteja enfrentando um processo seletivo para entrar em uma indústria envolvida na manufatura de motores para foguete. O gestor responsável pela admissão formulou dois projetos. O primeiro envolveu a oxidação da hidrazina, segundo a reação não balanceada:

O segundo empregou a diborana como propelente, segundo a reação não balanceada:

Com isso, o gestor pediu para que você mostrasse qual o propelente é o mais indicado para o lançamento do foguete. Considere que os únicos dados que você dispõe para a resolução do problema encontram-se na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 | Entalpia média de ligação

Ligação	N-H	N-N	N ≡ N	H-O	O=O
Entalpia média (KJ/mol)	390(3)	159(3)	945(3)	464(3)	502(3)
Ligação	B-H	B-B	B-O	B=O	
Entalpia média (KJ/mol)	340(1)	300(1)	809(1)	865(2)	

(1) CRC (2005).
(2) KROGH-MOE (1963).
(3) MCQUARRIE, D.; ROCK, P.A.; GALLOGLY, E.B (2011).
Fonte: elaborada pelo autor.

Resolução da situação-problema

A pergunta implícita desse problema é: qual das duas reações apresenta maior entalpia de combustão? Para resolvermos este problema, inicialmente, é necessário realizar o balanceamento das equações químicas. Assim, temos:

(a) $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

(b) $B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

Agora, vamos contabilizar as energias de ligações. A estimativa da entalpia de combustão da reação é: $\Delta_c H° = \Delta_{lig} H°(reagentes) + \Delta_{lig} H°(produtos)$ em que $\Delta_{lig} H°(reagentes)$ é o somatório de todas as ligações rompidas (processo endotérmico) e $\Delta_{lig} H°(produtos)$ é o somatório de todas as ligações formadas (processo exotérmico). Assim, no caso da reação envolvendo a hidrazina, temos:

Tabela 2.4 | Organização de dados para a reação envolvendo hidrazina

Reagentes	Produtos
1 N-N = 1 × 159 KJ / mol	1 N ≡ N = 1 × − 945 KJ / mol
4 N-H = 4 × 390 KJ / mol	4 O-H = 4 × − 464 KJ / mol
1 O=O = 1 × 502 KJ / mol	Total = − 2801 KJ / mol

Fonte: elaborada pelo autor.

Assim,

$$\Delta_c H° = \Delta_{lig} H°(reagentes) + \Delta_{lig} H°(produtos)$$
$$\Delta_c H° = 2221 \text{ KJ / mol} - 2801 \text{ KJ / mol} = -580 \text{ KJ / mol}$$

De forma análoga, no processo envolvendo a diborana, temos:

Tabela 2.5 | Organização de dados para a reação envolvendo hidrazina

Reagentes	Produtos
2 B-B = 2 × 300 KJ / mol	2 B=O = 2 × − 865 KJ / mol
6 B-H = 6 × 340 KJ / mol	2 B-O = 2 × − 809 KJ / mol
3 O=O = 3 × 502 KJ / mol	6 O-H = 6 × − 464 KJ / mol
Total = 4146 KJ / mol	Total = − 6132 KJ / mol

Fonte: elaborada pelo autor.

Assim,

$$\Delta_c H° = \Delta_{lig} H°(reagentes) + \Delta_{lig} H°(produtos)$$
$$\Delta_c H° = 4146 \text{ KJ / mol} - 6132 \text{ KJ / mol} = -1986 \text{ KJ / mol}$$

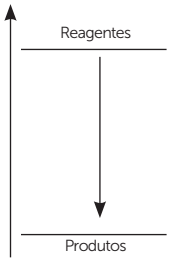
Ou seja, a combustão da diborana libera cerca de 3,5 vezes mais energia em comparação à combustão da hidrazina. Finalmente, em seu relatório deverá constar que o propelente mais indicado para o foguete é a diborana, cuja combustão é capaz de gerar uma energia 3,5 vezes superior à hidrazina.

Faça valer a pena

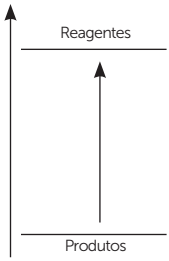
1. A variação entálpica de uma reação é obtida a partir da seguinte relação: $\Delta_r H° = \sum \Delta_f H°(produtos) - \sum \Delta_f H°(reagentes)$. Assim, uma reação será exotérmica se $\sum \Delta_f H°(reagentes) > \sum \Delta_f H°(produtos)$. Ao contrário, ela será endotérmica se $\sum \Delta_f H°(produtos) > \sum \Delta_f H°(reagentes)$.

Qual opção a seguir encontra-se representando uma reação exotérmica?

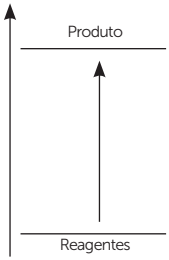
a)



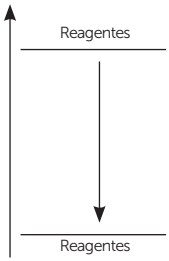
b)



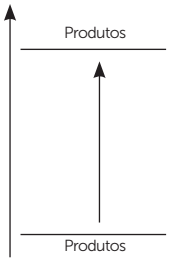
c)



d)



e)

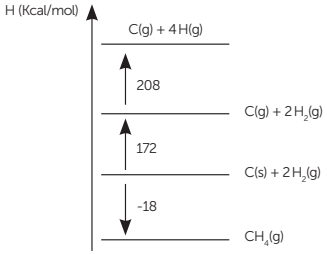


2. Em uma reação química que forma gás, a relação entre "ΔU" e "ΔH" torna-se dependente dos gases constituintes do sistema. Algebricamente, temos: $\Delta H = \Delta U - RT\Delta n$, em que "$\Delta n$" é $\Delta n = \sum n_{produtos} - \sum n_{reagentes}$.
Abaixo encontra-se a reação de combustão do hidrogênio não balanceada:
$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$
O valor de "Δn" desta reação, considerando a formação de 1 mol de $H_2O(l)$, é:

a) 0.
b) -1.
c) +1.
d) +1,5.
e) -1,5.

3. A entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^o_{298}$) é o valor correspondente à formação de 1 mol de uma substância, a partir de seus constituintes mais simples no estado padrão e à temperatura de 298 K.
Empregando o diagrama de energia abaixo:

Figura 2.7 | Diagrama de entalpia



Fonte: elaborada pelo autor.

A $\Delta_f H^o_{298}$ do metano (CH_4 (g)), em kcal/mol, vale:
a) + 362.
b) + 154.
c) -18
d) +18
e) -154

Referências

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 6. ed. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CRC. **Handbook of chemistry and physics**. David R. Lide ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.

KOTZ, JOHN C. et al. **Química Geral e Reações Químicas**. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2010.

KROGH-MOE, J. Energy and length of the boron-oxygen bond. **Acta Chem Scandinavia**, [s.l.], v. 17, p. 843–864, 1963.

LE COUTER, P.; BURRESON, J. **Os botões de Napoleão**: as 17 moléculas que mudaram a história. 1. ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editora, 2006.

MARTINS, I. S. Requerimentos de energia e nutrientes da população brasileira. **Rev. Saúde Pública**, v. 13, n. 1, set. 1979. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-89101979000500001>. Acesso em: 21 jun. 2016.

MCQUARRIE, D.; ROCK, P. A.; GALLOGLY, E. B. **General Chemistry**. 4. ed. University Science Books: Mill Valley, 2011.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**: Fluidos, Oscilações e Calor. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

Termodinâmica e aplicação de conceitos

Convite ao estudo

Na unidade anterior, você foi apresentado à termodinâmica. Um dos objetivos desta área é provar, matematicamente, a espontaneidade de processos como a tendência (natural) que o gás tem de ocupar todo o volume de um recipiente, ao invés de se agrupar em um único ponto. Para alcançar este objetivo, você iniciou o estudo das duas primeiras leis: a lei zero e a primeira lei da termodinâmica. Basicamente, essas leis forneceram as bases para o entendimento da conservação e do fluxo energéticos. Em outras palavras, não é possível inferir se um dado processo ocorrerá espontaneamente, baseado, somente, na sua endotermicidade, por exemplo. Esta lacuna será preenchida ao longo da Unidade 3. Assim, na Seção 3.1, você desenvolverá o conceito de entropia, a partir do estudo da segunda e terceira leis da termodinâmica. A seção subsequente (3.2) abordará o conceito qualitativo de equilíbrio químico. Finalmente, munido dos conceitos desenvolvidos nas Seções 3.1 e 3.2, você estará apto a realizar as previsões de espontaneidade e equilíbrio de reações químicas, cujo assunto será desenvolvido na Seção 3.3. Para que você consiga compreender a importância que este conteúdo terá em sua vida profissional, adotaremos a mesma estratégia da unidade anterior: a resolução de problemas fictícios, possíveis de serem vivenciados em uma situação profissional. Assim, ao longo da resolução desses problemas, você compreenderá a relação existente entre a segunda e terceira leis da termodinâmica e o equilíbrio químico, além de desenvolver sua inciativa e raciocínio crítico perante os respectivos problemas. A situação fictícia desta unidade envolverá sua contratação em uma gigantesca indústria de base. Mais especificamente, você foi contratado para implementar a produção de amônia (NH_3). Para contextualizá-lo a respeito desta substância química é importante observar

que, apesar de sua simplicidade, esta molécula é precursora de inúmeros produtos, desde explosivos até medicamentos. Contudo, é na agricultura que ela desempenha seu papel mais fundamental: o de atuar como fertilizante. Com relação ao desafio de implementar sua síntese, seu gestor solicitou uma reunião com você para informar os detalhes desta operação. Ele salientou que o principal objetivo do empreendimento é tornar o processo economicamente viável. Para tanto, ele solicitou que você: (i) verifique a possibilidade de sintetizar a amônia, a partir das respectivas substâncias mais simples, sem necessidade de gasto energético, isto é, se o processo é espontâneo; (ii) verifique o tempo necessário para que uma reação termine; e (iii) investigue como a pressão influencia na obtenção da amônia.

Pronto para mais este desafio? Bons estudos!

Seção 3.1

Termodinâmica: 2ª e 3ª leis

Diálogo aberto

A combustão da matéria orgânica, um copo quebrado, um gelo que derrete... Esses fenômenos são tão comuns em nossa vida ao ponto de não questionarmos sua validade. Pouquíssimos são aqueles que tem a liberdade de se perguntarem: por quê? Por que o gelo derrete à temperatura ambiente? Por que a abertura de um frasco, contendo um perfume, espalha o odor pelo ambiente? Se a reação de combustão do papel gera gás carbônico, água e energia, por que a reação inversa, isto é, a reação entre o gás carbônico, água e energia, não é capaz de regenerar o papel? Escondida nesses fenômenos "naturais", há uma grande lei da Natureza, talvez a mais importante de todas! Pois é esta lei que, por exemplo, impede a ocorrência de fatos que seriam considerados bizarros, como a simples abertura de um frasco vazio ser capaz de "capturar" o ar ao nosso redor. Quem desconfiou de que se trata da segunda lei da termodinâmica, acertou! Essa lei foi responsável pela formulação de um novo parâmetro físico-químico, denominado entropia. Esse novo parâmetro atua como uma "polícia" da Natureza. A partir de seu resultado algébrico você é capaz de inferir se um processo será espontâneo ou não, por exemplo. Para que você se familiarize com a utilização da entropia em sua vida profissional, vamos considerar que você foi contratado para atuar em uma indústria de base. Mais especificamente, você foi contratado para implementar a produção de amônia ($NH_3(g)$). O interesse nesta substância química é justificável pelo fato dela ser precursora de inúmeros produtos, desde explosivos até medicamentos. Contudo, é na agricultura que ela desempenha seu papel mais fundamental: o de atuar como fertilizante. Em busca de sua síntese em grande escala, seu gestor marcou uma reunião com você, em que expôs as linhas gerais do projeto. Ele salientou que o principal objetivo do empreendimento é tornar o processo economicamente viável. Por este motivo, era imprescindível que a proposta partisse dos reagentes mais simples possíveis. Assim, ele solicitou que você entregasse um estudo de viabilidade técnica, em

que constasse se a rota sugerida era espontânea a 25 °C. Para tanto, você conta com os seguintes dados:

Tabela 3.1 | Dados termodinâmicos

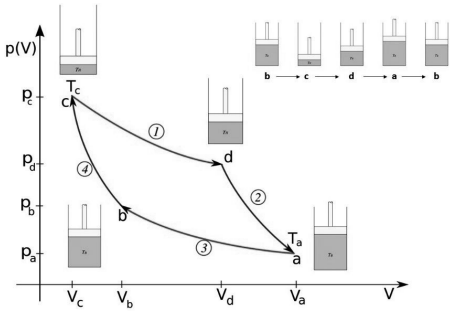
Substância	$\Delta_f H^o_{298} (kJ / mol)$	$S^o_{298} (J / mol \cdot K)$
$H(g)$	218	115
$H_2(g)$	0	131
$N(g)$	473	153
$N_2(g)$	0	192
$NH_3(g)$	-46	192
$NH_3(aq)$	-80	111

Fonte: adaptada de Atkins (2008, p. 995-1001).

Não pode faltar

Uma máquina térmica é, basicamente, um dispositivo que transforma o calor em trabalho mecânico. Esta é a tecnologia por trás, por exemplo, dos automóveis. É inegável, portanto, que o advento dessa tecnologia moldou os hábitos da sociedade moderna. Contudo, voltando às suas origens, nos primórdios da Revolução Industrial do século XVIII, uma grande questão assolou engenheiros e pesquisadores da época. Independente do que fizessem, eles não conseguiam entender por que não conseguiam construir uma máquina térmica que operasse com 100% de rendimento. O primeiro que construiu uma base teórica para o entendimento de uma máquina térmica foi o engenheiro francês Sardi Carnot (1796-1832). Sua formulação consistiu em uma máquina imaginária, constituída de um cilindro e um gás aprisionado por um pistão móvel. Não obstante, tudo funcionaria de forma idealizada (sem perda de calor – adiabático; o gás (n = 1 mol) teria comportamento ideal e o pistão se movimentaria sem atritos, garantindo a reversibilidade do processo) e, mais importante, de forma cíclica. Assim, após o fornecimento de energia, o sistema desenvolveria quatro processos sucessivos: (1) expansão isotérmica, (2) expansão adiabática, (3) compressão isotérmica e (4) compressão adiabática.

Figura 3.1 | Representação esquemática do ciclo de Carnot



Fonte: adaptada de <goo.gl/S8QR7T>. Acesso em: 19 jun. 2017.

A melhor forma de analisar o fluxo energético deste ciclo é aplicando a primeira lei da termodinâmica à cada etapa. De um modo geral, há, somente, dois tipos de processos: o isotérmico e o adiabático. Iniciando pelo processo isotérmico, temos:

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ (gás ideal)}$$

$$\underbrace{\Delta U}_{0} = q + w \therefore q = -w$$

1) Expansão isotérmica:

$$w_{cd} = -\underbrace{n}_{1} RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) \therefore q_{cd} = -w_{cd} = RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)$$

3) Compressão isotérmica:

$$w_{ab} = -\underbrace{n}_{1} RT_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \therefore q_{ab} = -w_{ab} = RT_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

No caso da expansão "cd", como $V_d > V_c$ (expansão) o resultado do logaritmo é positivo. Portanto, $q_{cd} > 0$, coerente com nossa expectativa (o sistema recebe calor do ambiente). Em contrapartida, na compressão "ab", como $V_b < V_a$ (compressão) o resultado do logaritmo é negativo. Portanto, $q_{ab} < 0$, isto é, o calor sai do sistema para o ambiente. Finalmente, por se tratar de um gás ideal, a relação entre suas respectivas coordenadas termodinâmicas é dada por $P_c V_c = P_d V_d$ (expansão) e $P_b V_b = P_a V_a$ (compressão). Já no caso das regiões adiabáticas ($q = 0$), temos:

$$\Delta U = \underbrace{q}_{0} + w \therefore \Delta U = w = \underbrace{n}_{1} C_v \Delta T$$

2) Expansão adiabática:

$$\Delta U_{da} = w_{da} = C_v (T_a - T_c)$$

4) Compressão adiabática:

$$\Delta U_{bc} = w_{bc} = C_v (T_c - T_a)$$

Reflita

O sinal do trabalho concorda com nossa convenção dos sinais (definidas na Unidade 2, Seção 1)?

Neste caso específico, para obter a relação entre as respectivas coordenadas termodinâmicas (P, T e V), é necessário a seguinte relação $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$, em que $\gamma = \frac{\overline{C_p}}{\overline{C_v}}$ e os subscritos "1" e "2" indicam o estado inicial e final, respectivamente. O símbolo "$\overline{C_p}$" indica que a propriedade é molar; por exemplo: $\overline{C_p} = \frac{C_p}{n}$. As capacidades caloríficas relacionam-se entre si da seguinte forma: $C_p - C_v = nR$ ou $\overline{C_p} - \overline{C_v} = R$ com "R" sendo a constante universal dos gases. OBS.: (As deduções destas relações encontram-se no livro de Atkins, 2008). Com isso, temos:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{P_dV_d}{T_c} = \frac{P_aV_a}{T_a} \therefore \frac{T_a}{T_c} = \frac{P_aV_a}{P_dV_d} \\ \frac{T_a}{T_c} = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} \end{array}\right\rangle \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \frac{P_aV_a}{P_dV_d} \therefore \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \frac{P_a}{P_d} \times \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{-1} \therefore \frac{P_a}{P_d} = \frac{(V_d/V_a)^{\gamma-1}}{(V_d/V_a)^{-1}}$$

$$\frac{P_a}{P_d} = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1-(-1)} \therefore \frac{P_a}{P_d} = \frac{V_d^{\gamma}}{V_a^{\gamma}} \therefore P_aV_a^{\gamma} = P_dV_d^{\gamma} \text{ (expansão)}$$

De forma análoga, a relação no caso da compressão é dada por $P_bV_b^{\gamma} = P_cV_c^{\gamma}$. Com esses dados, é possível realizar a análise energética de todo o ciclo de Carnot. Como o processo é cíclico, a variação da energia interna do sistema será nula ($\Delta U = 0$), pois "ΔU" é uma função de estado.

Assimile

Toda função de estado, em um processo cíclico, encerrará com o valor nulo. Isto quer dizer que o trabalho e o calor (que não são funções de estado) podem, casualmente, apresentar um valor nulo em um processo cíclico.

Por outro lado, no caso do calor e trabalho, é necessário realizar o somatório das quatro etapas do ciclo. Iniciando com o calor, temos:

$$\left.\begin{array}{l} q_{ciclo} = q_{cd} + q_{da} + q_{ab} + q_{bc} \\ q_{da} = q_{bc} = 0 \text{ (processo adiabático)} \\ q_{cd} = -w_{cd} = RT_c \ln\left(\dfrac{V_d}{V_c}\right) \\ q_{ab} = -w_{ab} = RT_a \ln\left(\dfrac{V_b}{V_a}\right) \end{array}\right\rangle q_{ciclo} = RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) + RT_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

A partir das relações entre as coordenadas termodinâmicas obtidas, respectivamente, nos regimes isotérmicos e adiabáticos, é possível relacionar a razão V_d / V_c com V_b / V_a da seguinte forma:

$$P_aV_a^\gamma = P_dV_d^\gamma \text{ e } P_bV_b^\gamma = P_cV_c^\gamma \Leftrightarrow \frac{P_aV_a^\gamma}{P_bV_b^\gamma} = \frac{P_dV_d^\gamma}{P_cV_c^\gamma} \Leftrightarrow \frac{P_aV_a}{P_bV_b} \times \left(\frac{V_a^{\gamma-1}}{V_b^{\gamma-1}}\right) = \frac{P_dV_d}{P_cV_c} \times \left(\frac{V_d^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1}}\right)$$

Como $P_bV_b = P_aV_a$ e $P_cV_c = P_dV_d$, então:

$$\underbrace{\frac{P_aV_a}{P_bV_b}}_{1} \times \left(\frac{V_a^{\gamma-1}}{V_b^{\gamma-1}}\right) = \underbrace{\frac{P_dV_d}{P_cV_c}}_{1} \times \left(\frac{V_d^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1}}\right) \therefore \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\cancel{\gamma-1}} = \left(\frac{V_d}{V_c}\right)^{\cancel{\gamma-1}} \therefore \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}$$

Com isso, é possível calcular q_{ciclo} da seguinte forma:

$$q_{ciclo} = RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) + RT_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \therefore q_{ciclo} = RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) - RT_a \ln\left(\frac{V_a}{V_b}\right) \therefore q_{ciclo} = RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) - RT_a \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)$$

$$q_{ciclo} = R(T_c - T_a)\ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)$$

Reflita

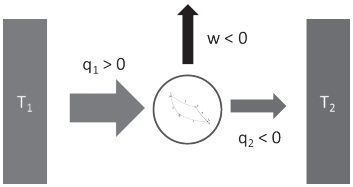
Talvez você não tenha percebido, mas esse resultado é bem curioso. Observe que se compararmos o q_{ciclo} com q_{cd} (energia, na forma de calor, que entra no sistema) e q_{ab} (energia, na forma de calor, que sai do sistema) $q_{cd} > q_{ciclo} > q_{ab}$. Assim, qual o significado físico deste calor do ciclo?

O trabalho do ciclo, por sua vez, é obtido de forma análoga (a partir do somatório de todas as etapas). Ou seja, $w_{ciclo} = w_{cd} + w_{da} + w_{ab} + w_{bc}$. Temos, então:

$$
\begin{aligned}
&w_{ciclo} = w_{cd} + w_{da} + w_{ab} + w_{bc} \\
&\left.\begin{aligned}
&w_{cd} = -RT_c \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) \\
&w_{ab} = -RT_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = RT_a \ln\left(\frac{V_a}{V_b}\right)
\end{aligned}\right\rangle -RT_c \ln(V_d / V_c) + RT_a \ln(V_d / V_c) = -R(T_c - T_a)\ln(V_d / V_c) \\
&\left.\begin{aligned}
&w_{da} = C_v(T_a - T_c) \\
&w_{bc} = C_v(T_c - T_a) = -C_v(T_a - T_c)
\end{aligned}\right\rangle w_{da} + w_{bc} = C_v(T_a - T_c) + \left[-C_v(T_a - T_c)\right] = 0 \\
&w_{ciclo} = -R(T_c - T_a)\ln(V_d / V_c)
\end{aligned}
$$

Depois de todos esses cálculos, é possível concluir que $q_{ciclo} = -w_{ciclo}$. Isso tem um profundo significado. Veja que, mesmo nas condições mais idealizadas, é impossível que uma máquina térmica transforme toda a energia recebida (na forma de calor) em trabalho. Não obstante, é imprescindível que haja a perda de parte do calor para o ambiente! Com isso, uma máquina térmica pode ser esquematizada, como na Figura 3.2.

Figura 3.2 | Representação esquemática de uma máquina térmica. T_1 é a fonte quente e T_2 é a fonte fria. Desta forma $T_1 > T_2$.



Fonte: elaborada pelo autor.

O rendimento (η) de uma máquina térmica é obtido a partir da quantidade de trabalho realizado, em função da quantidade de calor cedido ao sistema, ou seja: $\eta = \frac{w}{q}$ (em nosso caso específico, o rendimento seria: $\frac{w_{ciclo}}{q_{cd}}$). Com a demonstração algébrica realizada para elucidar o ciclo de Carnot, é possível obter outras relações úteis para o cálculo do rendimento. Considerando que $|w_{ciclo}| = R(T_c - T_a)\ln(V_d / V_c)$ (lembre-se que o sinal negativo é só uma questão de referencial. Nesse caso específico, estamos interessados no valor do trabalho) e que $q_{cd} = RT_c \ln(V_d / V_c)$, o rendimento também pode se apresentar como sendo:

$$\eta = \frac{w_{ciclo}}{q_{cd}} = \frac{\cancel{R}(T_c - T_a)\cancel{\ln(V_d/V_c)}}{\cancel{R}T_c\cancel{\ln(V_d/V_c)}} = \frac{T_c - T_a}{T_c} = \frac{T_c}{T_c} - \frac{T_a}{T_c} = 1 - \frac{T_a}{T_c}$$

ou

$$|w_{ciclo}| = q_{ciclo} = q_{cd} + q_{ab} \therefore \eta = \frac{q_{cd} + q_{ab}}{q_{cd}} = 1 - \frac{q_{ab}}{q_{cd}}$$

Dessas duas formas de calcular η, é possível obter outra relação útil:

$$\cancel{1} - \frac{|q_{ab}|}{q_{cd}} = \cancel{1} - \frac{T_a}{T_c} \therefore \frac{|q_{ab}|}{q_{cd}} = \frac{T_a}{T_c}$$

Empregando a relação do rendimento com a temperatura, Carnot demonstrou que quanto maior for a diferença de temperatura entre a fonte quente (em nosso caso T_c) e a fonte fria (T_a), maior será o rendimento da máquina.

Pesquise mais

Um dos problemas da proposição de Carnot é a dificuldade técnica de construir uma máquina térmica que opere com duas transformações adiabáticas. Contudo, o ciclo de Stirling, que opera com duas transformações isocóricas, além de fornecer os mesmos resultados do ciclo de Carnot, é tecnicamente viável. Por este motivo, para você visualizar uma máquina de Sterling, sugiro o vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=12Aa-R98yvE>. Acesso em: 5 jul. 2017. Você notará que o vídeo foi colocado na plataforma com o nome errado, pois não é uma máquina de Carnot.

Reflita

Seria possível construir uma máquina térmica que operasse com 100% de rendimento?

Apesar da esplêndida demonstração de Carnot a respeito do rendimento da máquina térmica, ainda havia uma lacuna neste problema. Afinal, por que os cálculos demonstraram a necessidade de transferência de energia para uma fonte fria? A resposta desse problema foi formulada por dois grandes cientistas do século XIX: Rudolf Clausius e William Thomson (Lord Kelvin). Suas digressões possibilitaram a proposição da análise da taxa de transferência de calor, no ciclo de Carnot, em função das respectivas temperaturas, ou seja: $\frac{-R\cancel{T_c}\ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)}{\cancel{T_c}} + \frac{-R\cancel{T_a}\ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)}{\cancel{T_a}} = 0$. Esse resultado, como no caso ΔU, indicou

a existência de uma nova função de estado, que eles denominaram entropia (representada pela letra S). Matematicamente, a entropia é definida como sendo $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, servindo de base para a formulação da segunda lei da termodinâmica. Matematicamente, a segunda lei da termodinâmica resume-se a:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{vizinhança}$$

Esta lei estabelece o critério de espontaneidade de um processo para uma determinada condição. O termo "espontaneidade" deve ser compreendido como a possibilidade de uma transformação ocorrer sem que haja a necessidade de adicionar energia. Por exemplo: um gelo, à temperatura de 35 °C, espontaneamente se transforma em água líquida. Contudo, nessa mesma temperatura, o processo inverso (formação de gelo) não é espontâneo. Você sabe, entretanto, que não é impossível transformar a água líquida em gelo. Basta uma condição de temperatura menor que 0 °C.

Como a variação entrópica total é o resultado de um somatório, só há três valores possíveis, cujos significados encontram-se resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 | Intepretação dos valores de ΔS_{total}

Valores possíveis para ΔS_{total}	Significado
0	Processo espontâneo e reversível.
>0	Processo espontâneo e irreversível.
<0	Processo não espontâneo.

Fonte: elaborada pelo autor.

O emprego da segunda lei da termodinâmica poderá ser melhor compreendido no exemplo a seguir.

Exemplificando

Qual a condição mínima para que uma máquina térmica, que recebe 700 J de uma fonte a 1000 K, funcione, realizando 100 J de trabalho.

R.: Por se tratar de uma máquina térmica, implicitamente, o problema compreende encontrar a temperatura mínima da fonte "fria". Como a $\Delta S_{sistema} = 0$ (sistema cíclico), resta encontrar a $\Delta S_{vizinhança}$. Esta, por sua vez, corresponde às respectivas fontes de calor. No caso do bloco com temperatura de 1000 K, há uma diminuição de sua entropia, por causa da perda de 700 J de calor. Por este motivo, $\Delta S_{1000K} = -q_{rev} / T = -700J / 1000K = -0,7J / K$. Como a máquina térmica

só converteu 100 J de energia em trabalho, isso significa que a fonte T recebeu 600 J de energia. A condição mínima para que essa máquina funcione é tal que o somatório do conjunto sistema + vizinhanças seja maior, ou igual, a zero ($\Delta S_{total} \geq 0$)

$$\underbrace{\Delta S_{1000K} + \Delta S_T}_{\Delta S_{vizinhança}} + \underbrace{\Delta S_{sistema}}_{0} \geq 0$$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta S_{1000K} = -q / T = -700J / 1000K = -0,7J / K \\ \Delta S_T = +q / T = +600J / T \end{array}\right\rangle -0,7(J/K) + 600/T(J/K) \geq 0$$

$$\frac{600}{T} \geq 0,7 \therefore \frac{600}{0,7} \geq T \therefore 857 \geq T$$

Ou seja, para que essa máquina funcione, conforme as especificações, a temperatura da fonte fria deverá ser inferior a 857 K. OBS.: Caso a temperatura seja igual a 857 K, o processo também será espontâneo. Contudo, ele será reversível (idealizado). Assim, por uma questão prática, a temperatura deverá ser tal que a entropia total seja a maior possível.

Diferentemente da entalpia e energia interna, é possível medir a entropia absoluta de uma substância. Assim, a 0K (zero Kelvin) a entropia de uma substância pura cristalina e perfeita será zero. Este é o enunciado da terceira lei da termodinâmica. Apesar do seu formalismo, essa lei, além de possibilitar o cálculo da entropia de uma substância em qualquer temperatura, atesta que toda matéria terá um valor de entropia positivo. Por convenção, os cálculos envolvendo entropia são realizados no estado padrão (T = 298 K, p = 1 bar e n = 1 mol). Neste caso, a entropia é denominada como sendo a entropia molar padrão - $\overline{S}^{o}_{298}$ (normalmente, o "298" é subentendido, omitindo--se). Uma importante consequência desta lei é o cálculo da variação entrópica de uma reação química. Assim, considerando uma reação química genérica do tipo:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

em que as letras minúsculas representam os respectivos coeficientes estequiométricos, a variação entrópica desta reação ($\Delta_r S°$) será: $\Delta_r S° = \sum \alpha \overline{S}°(produtos) - \sum \beta \overline{S}°(reagentes) = c\overline{S}°(C) + d\overline{S}°(D) - a\overline{S}°(A) - b\overline{S}°(B)$, em que "$\alpha$" e "$\beta$" serão os respectivos coeficientes estequiométricos das substâncias.

Até agora, particularmente, você viu que a entropia **informou** a necessidade da retirada de energia útil de uma máquina térmica (os 600 J, por exemplo, do exercício acima, que não foram convertidos

em trabalho), ou seja, do ponto de vista qualitativo, a entropia é como se fosse um instrumento que mede uma imposição da Natureza no que diz respeito à dispersão da energia associada à temperatura. Em outras palavras, é como se isso tudo fosse um grande jogo, cuja única regra imposta pela Natureza é: "Pois bem, eu (Natureza) farei algo por você (processo espontâneo) sob uma condição: que ao final do processo a energia esteja mais espalhada. Se você não gostou das minhas regras, faça você mesmo (processo não espontâneo; exige gasto de energia para acontecer)". É por isso que, por exemplo, a "saída" da fragrância de um frasco de perfume é um processo espontâneo. Considerando que toda matéria apresenta um conteúdo energético associado, a abertura do frasco patrocina o espalhamento tanto das moléculas quanto da energia. Assim, mesmo que o conteúdo energético, como um todo, permaneça inalterado, na situação final, a energia estará mais dispersa (espalhamento das moléculas do perfume na sala) do que na situação inicial (moléculas do perfume dentro do frasco). E qual a relação disso com a entropia? A Natureza explica: "Como eu sei que você não consegue enxergar esse fluxo energético em função da temperatura, vou te dar esse aparelhinho (entropia) possibilitando que você saiba quando farei (ou não) algo para você". Ou seja, a entropia é o nosso artifício de, matematicamente, realizar previsões a respeito de espontaneidade e reversibilidade de um processo.

Sem medo de errar

Em busca de sua síntese em grande escala, seu gestor marcou uma reunião com você, em que expôs as linhas gerais do projeto. Ele salientou que o principal objetivo do empreendimento é tornar o processo economicamente viável. Por este motivo, era imprescindível que a proposta partisse dos reagentes mais simples possíveis. Assim, ele solicitou que você entregasse um estudo de viabilidade técnica, em que constasse se a rota sugerida era espontânea a 25 °C. Para tanto, você conta com os seguintes dados:

Tabela 3.3 | Dados termodinâmicos

Substância	$\Delta_f H°(kJ/mol)$	$S°(J/mol \cdot K)$
$H(g)$	218	115
$H_2(g)$	0	131
$N(g)$	473	153

$N_2(g)$	0	192
$NH_3(g)$	-46	192
$NH_3(aq)$	-80	111

Fonte: adaptada de Atkins (2008, p. 995-1001).

O primeiro passo para a resolução deste problema consiste em redigir a equação termoquímica desta síntese. Respeitando a requisição do seu gestor, as substâncias mais simples capazes de promover a síntese da amônia são os gases hidrogênio e nitrogênio. Com isso, temos:

$$1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

O julgamento da espontaneidade do sistema ocorrerá se a entropia total (ΔS_{total}), isto é, o somatório da entropia do sistema ($\Delta S_{sistema}$) com a entropia das vizinhanças (ΔS_{viz}) for, no mínimo, nula. A ΔS_{viz} é a medida da quantidade de energia, na forma de calor, recebida pelas vizinhanças. Portanto, para obtermos o valor correspondente, é necessário, antes de mais nada, o conhecimento da entalpia do sistema ($\Delta H_{sistema}$). Esta, por sua vez, é a entalpia da reação, isto é:

$$\Delta_r H = \Delta H_{sistema} = \sum \Delta_f H°(produtos) - \sum \Delta_f H°(reagentes).$$

Com os dados fornecidos, é possível obter a entalpia do sistema. Com isso, temos:

$$\Delta_r H = \Delta H_{sistema} = \sum \Delta_f H°(produtos) - \sum \Delta_f H°(reagentes)$$
$$\sum \Delta_f H°(produtos) = \Delta_f H°(NH_3(g)) = -46\ kJ/mol$$
$$\sum \Delta_f H°(reagentes) = 1/2\ \underbrace{\Delta_f H°(N_2(g))}_{0} + 3/2\ \underbrace{\Delta_f H°(H_2(g))}_{0}$$
$$\Delta H_{sistema} = \Delta_f H°(NH_3(g)) = -46\ kJ/mol$$

Logo, a reação de síntese da amônia, a partir das respectivas substâncias mais simples, é exotérmica. Para as vizinhanças, contudo, esse calor é recebido, ou seja, é endotérmico. Em outras palavras: $\Delta H_{viz} = -\Delta H_{sistema} = +46\ kJ/mol$. Considerando que a temperatura do processo ocorre a 25 °C (298 K), a entropia da vizinhança será dada por $\Delta S_{viz} = \frac{\Delta H_{viz}}{T} = \frac{46}{298} = 0{,}1543\ kJ/mol \cdot K$. No caso de uma reação química, que envolve um estado inicial e um final, não é possível aplicar $\Delta S = q_{rev}/T$, pois "q_{rev}" não é função de estado. Por este motivo, é necessário aplicarmos $\Delta S = S_2 - S_1$. Assim, a entropia do sistema é calculada graças à terceira lei da termodinâmica. Com isso, temos:

$$\Delta_r S^\circ = \Delta S_{sistema} = \sum S^\circ(produtos) - \sum S^\circ(reagentes)$$
$$\sum S^\circ(produtos) = S^\circ(NH_3(g)) = 192\ J/mol \cdot K$$
$$\sum S^\circ(reagentes) = 1/2\ \underbrace{S^\circ(N_2(g))}_{192} + 3/2\ \underbrace{S^\circ(H_2(g))}_{131} = 292{,}5\ J/mol \cdot K$$
$$\Delta S_{sistema} = 192 - 292{,}5 = -100{,}5\ J/mol \cdot K$$

Após transformar a entropia das vizinhanças à mesma unidade da entropia do sistema, a variação entrópica total é calculada como se segue:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{viz} + \Delta S_{sistema} = 154{,}3 - 100{,}5 = +53{,}8\ J/mol \cdot K$$

Como a variação entrópica total é positiva, você pode concluir que esse processo é espontâneo. Logo, em seu relatório deverá constar que a proposta de síntese da amônia, a partir dos gases hidrogênio e nitrogênio à temperatura de 25 °C, é um processo espontâneo e irreversível.

OBS.: Você, provavelmente, observou que não foram utilizados todos os dados fornecidos na tabela. O intuito foi aproximar, ao máximo, a uma situação real, em que você disporá de uma tabela com diferentes dados termodinâmicos. Em nosso caso, não confundir, por exemplo, os dados dos elementos hidrogênio (H) e nitrogênio (N) com as moléculas de hidrogênio (H_2) e de nitrogênio (N_2). Outra provável fonte de erro ocorre quando não se presta atenção ao estado físico da substância. Foi o caso da amônia gasosa ($NH_3(g)$ - objeto de estudo) e a amônia em solução ($NH_3(aq)$).

Avançando na prática

Suprimento de carvão para as termoelétricas

Descrição da situação-problema

Uma usina termoelétrica produz energia a partir da queima do carvão. Há, na região Sul do Brasil, um parque de usinas termoelétricas que funciona 24 horas por dia, com potência máxima de $1{,}905 \cdot 10^6$ kW (dado obtido em <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2017.) de energia elétrica ($1kWh = 3600kJ$). Apesar da região concentrar a maior parte das jazidas de carvão mineral do país, este é de baixa qualidade, com poder calorífico em torno de $2{,}0 \cdot 10^4 kJ$ por cada grama de carvão queimado (dado obtido em <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-

Ametista/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 30 jun. 2017). Em 2010, a produção anual de carvão no Brasil foi $5{,}8 \cdot 10^6 \, toneladas$ (GOVERNO FEDERAL, Carvão Mineral — Portal Brasil. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/carvao-mineral>. Acesso em: 30 jun. 2017). Preocupado com possíveis apagões, um órgão público contratou seus serviços de forma que você formulasse um relatório prevendo se a produção nacional seria capaz de suprir a demanda das usinas termoelétricas desta região. OBS.: Considere que $w_{ele} = potência \times tempo$.

Resolução da situação-problema

O primeiro passo consiste na obtenção da quantidade de carvão empregada pelas usinas. O mecanismo de produção de energia, em uma usina, segue o modelo de uma máquina térmica, isto é, a conversão de calor em trabalho. Neste caso específico, o trabalho é elétrico (w_{ele}). Assim, a quantidade total de w_{ele} ao final de 1 ano será:

$$w_{ele} = 1{,}905 \cdot 10^6 (kW) \times 24(h) \times 365(dias) = 1{,}67 \cdot 10^{10} \, kWh \, / \, ano$$

O rendimento de uma máquina térmica é dado por: $\eta = \dfrac{w}{q}$. O poder calorífico do carvão refere-se à quantidade de energia liberada em função de sua massa, isto é, $poder \ calorífico = \dfrac{q}{m}$. Com isso, podemos unir esta última equação com aquela do rendimento e expressá-la em função da massa de carvão queimado:

$$\left.\begin{array}{l} \eta = \dfrac{w_{ele}}{q} \\ poder \ calorífico = \dfrac{q}{m} \therefore q = m \times poder \ calorífico \end{array}\right\rangle \eta = \frac{w_{ele}}{m \times poder \ calorífico}$$

$$m = \frac{w_{ele}}{\eta \times poder \ calorífico}$$

Substituindo os valores e ajustando as unidades, tem-se:

$$m = \frac{w_{ele}}{\eta \times poder \ calorífico} = \frac{1{,}67 \cdot 10^{10} (\cancel{kWh} \, / \, ano)}{0{,}5 \times 20(\cancel{kJ} \, / \, g)} \times \frac{3600 \, \cancel{kJ}}{1 \, \cancel{kWh}} = 6{,}012 \cdot 10^{12} g \, / \, ano$$
$$= 6{,}012 \cdot 10^6 \, toneladas \, / \, ano$$

Este resultado indica que a quase totalidade da produção nacional de carvão será empregada pelas usinas da região Sul. Logo, em seu relatório deverá constar que: apesar da produção

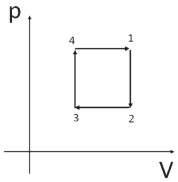
nacional suprir a demanda de carvão exigida pelas termoelétricas específicas, estas deixarão as reservas do país exauridas, expondo a vulnerabilidade do país no mercado internacional desta matéria-prima.

Faça valer a pena

1. A entropia é a medida da taxa de espalhamento da energia (calor) a uma dada temperatura. Para que um processo seja espontâneo, a entropia total (sistema+vizinhança) nunca poderá ser negativa. Isso, porém, não impede que a entropia do sistema, por exemplo, seja negativa.
Em qual dos processos a seguir a variação entrópica do sistema será negativa:
a) $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$.
b) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$.
c) $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$.
d) $CH_3OH(l) \rightarrow CO(g) + 2H_2(g)$.
e) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.

2. Por definição, a entropia mede o fluxo energético (calor) que ocorre em uma determinada temperatura. Consequentemente, a unidade da entropia é J / K.
A estimativa do ponto de ebulição do bromo é:
Dados: $\Delta_f H°(Br_2(g)) = 30,9\ kJ / mol$; $\overline{S}°(Br_2(g)) = 245\ J / K$; $\overline{S}°(Br_2(l)) = 152\ J / K$.
a) 85 °C.
b) 373 °C.
c) 177 °C.
d) 44 °C.
e) 59 °C.

3. Uma máquina térmica é um dispositivo que transforma energia, na forma de calor, em trabalho. Para que isso seja possível, a segunda lei da termodinâmica determina a necessidade de duas fontes com diferentes temperaturas.
Considere uma máquina térmica, cujo gás (ideal) realiza o ciclo demostrado:



Em que ponto a temperatura do gás é máxima?
a) Ao longo da linha 12.
b) Ao longo da linha 41.
c) No ponto 4.
d) No ponto 1.
e) No ponto 3.

Seção 3.2

Termodinâmica aplicada ao equilíbrio químico I

Diálogo aberto

Você, provavelmente, já deve ter reparado que toda bebida gaseificada apresenta um espaço "vazio". Este espaço, na verdade, é preenchido por um gás: o gás carbônico. Quando a bebida está fechada, tudo parece muito tranquilo. Mesmo que você agite, ela sempre retornará à condição inicial. Contudo, você já deve ter se surpreendido ao abrir uma bebida gaseificada à temperatura ambiente. Dependendo das condições, a bebida pode até ser projetada, para a sua tristeza. Por que isso ocorre? Por que a garrafa, quando fechada, aparentava que tudo estava bem. Será que o gás que preenche aquele espaço "vazio" é o responsável por toda a bagunça? A resposta para este problema encontra-se em um conceito que vamos conhecer nesta seção: o equilíbrio dinâmico. Este conceito constitui um dos pilares das reações químicas permitindo, por exemplo, averiguar o término de uma determinada reação. Conforme você viu na seção anterior, você foi contratado para implementar a produção de amônia ($NH_3(g)$). O interesse nesta substância química é justificável pelo fato dela ser precursora de inúmeros produtos, desde explosivos até medicamentos. Contudo, é na agricultura que ela desempenha seu papel mais fundamental: o de atuar como fertilizante. Em busca de sua síntese em grande escala, seu gestor marcou uma reunião com você, em que expôs as linhas gerais do projeto. Ele salientou que o principal objetivo do empreendimento é tornar o processo economicamente viável. Por este motivo, era imprescindível que a proposta partisse dos reagentes mais simples possíveis. A partir do cálculo da entropia do processo, você mostrou que a síntese da amônia, a partir das substâncias mais simples (gás hidrogênio e nitrogênio), era um processo espontâneo. Isso permitiu, aos gestores, a implementação de duas unidades piloto para a síntese da amônia. Com o intuito de obter os melhores parâmetros experimentais, após um certo período de tempo, mediu-se as pressões parciais dos reagentes e a pressão total do reator de cada unidade. Na condição experimental "A", os dados indicaram que a pressão parcial do nitrogênio (P_{N_2}), do hidrogênio (P_{H_2}) e a total

(P_T) foram 0,022 bar, 0,067 bar e 2,049 bar, respectivamente. Já na condição experimental "B", os dados indicaram que P_{N_2}, P_{H_2} e P_T foram, 5,5 bar, 14 bar e 29,5 bar, respectivamente. Seu gestor ficou intrigado com esses resultados pois, em ambos os casos, a presença dos reagentes indicava que a reação ainda não tinha terminado, pelo menos a priori. Com o intuito de determinar se as reações haviam (ou não) terminado, seu gestor solicitou que você realizasse uma análise crítica das diferentes condições experimentais. A única informação que ele passou foi que a constante de equilíbrio (a 25 °C) para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ era $3,56 \cdot 10^8 \ (mol / L)^{-2}$. Para o pleno desenvolvimento desta situação, você deverá aplicar, além do conceito de equilíbrio químico, o conceito de quociente reacional, ambos objetos desta seção.

Não pode faltar

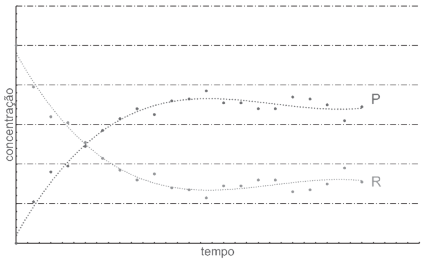
Até este momento, toda vez que uma equação química foi mostrada, questões práticas, como o consumo total do reagente, não constituíam uma grande preocupação. Como o objeto de estudo era outro, esta simplificação foi necessária. Contudo, na vida real, todas as transformações químicas (e outros fenômenos físicos) não ocorrem até o "final", isto é, com a transformação total do reagente em produto. Sempre haverá uma quantidade mínima de reagentes, pois a reação química pode ocorrer indefinidamente. Você achou complicado? Então, vamos iniciar entendendo a diferença entre uma transformação química e uma reação química. Suponha que você comprou um abacate que não estava maduro. Ao chegar à sua casa, você o embrulhou no jornal e deixou dentro de um pote fechado. No decorrer dos dias, você, simplesmente, esqueceu que guardara o abacate; até o dia em que você lembrou e retirou-o do confinamento. Ao cortá-lo, você reparou que, ao invés de sua cor característica, ele estava com uma cor escura. Esta percepção de mudança é o que caracteriza uma transformação química. A partir do conceito de uma transformação química, você é capaz de indicar o término de uma reação química, simplesmente, se você constatar que não há mais variação de algum parâmetro, por exemplo, de concentrações dos reagentes. Uma reação química, por outro lado, diz respeito ao evento microscópico do escurecimento. Este é consequência da oxidação de um derivado fenólico, formando a molécula responsável

pela cor escura do abacate, além da água como subproduto. Para que essa reação ocorra, é imprescindível que o oxigênio "encontre" o composto fenólico, ou seja, a reação química é o resultado do encontro entre as moléculas. Por este mesmo motivo, nada impede que os produtos formados reajam entre si; afinal, eles estão no mesmo pote. De fato, eles reagem, regenerando os reagentes iniciais. O fato de você não constatar o retorno à cor original, isto é, não apreciar nenhuma mudança (após o escurecimento) só pode ser racionalizado se você considerar que a taxa de formação dos reagentes iniciais ocorre de forma idêntica à taxa de formação dos produtos. Em consequência, as concentrações finais, tanto dos reagentes como dos produtos, permanecem inalteradas (constantes), impedindo que você "perceba" a mudança, como mostra a Figura 3.3.

Assimile

Uma transformação química é um fenômeno macroscópico de uma reação química, isto é, sua percepção de constatar se houve (ou não) uma mudança. Já uma reação química consiste no encontro entre as moléculas, possibilitando a formação de um produto. Em outras palavras, a reação química é um modelo para racionalizar o fenômeno da transformação química.

Figura 3.3 | Representação esquemática da transformação do reagente (R) no produto (P) até o instante em que suas concentrações permanecem constantes, isto é, o equilíbrio químico foi alcançado



Fonte: elaborada pelo autor.

Formalmente, essa é a definição de equilíbrio dinâmico que, em se tratando de uma reação química, é conhecido como equilíbrio químico. A representação deste fenômeno é feita da seguinte forma: $A \rightleftharpoons B$, em que o símbolo "$\rightleftharpoons$" indica que a reação química se processa tanto no sentido direto (formação dos produtos) quando no sentido inverso (formação dos reagentes) simultaneamente. Para ilustrar quantitativamente como trabalhar com o conceito de equilíbrio

químico, vamos analisar um exemplo. Considere que, em um balão de 1L, a síntese do $COCl_2$ esteja ocorrendo conforme a equação química $CO(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons COCl_2(g)$. Inicialmente, as concentrações do $CO(g)$ e do $Cl_2(g)$ são, respectivamente, 2 mol/L e 0,5 mol/L. Considerando que, no equilíbrio, a concentração do $COCl_2$ foi de 0,43 mol/L, quais são as respectivas concentrações do $CO(g)$ e do $Cl_2(g)$ no equilíbrio? Para a resolução de questões envolvendo equilíbrio químico, uma sugestão é que seja montada uma tabela com os seguintes campos: (i) "início", referente à quantidade, em mols, dos reagentes e produtos; (ii) "variação", referente à variação da quantidade, em mols, dos reagentes e produtos até atingir a condição de equilíbrio. Esta variação sempre estará relacionada ao coeficiente estequiométrico da reação; (iii) "equilíbrio", referente à quantidade, em mols, dos reagentes e produtos no "final" da reação, isto é, quando o equilíbrio é alcançado. Com isso, a Tabela 3.4 foi montada:

Tabela 3.4 | Esquema de resolução de um problema envolvendo equilíbrio químico

	$CO(g)$	$Cl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$COCl_2$
Início	2 mols	0,5 mol		0
Variação	-x	-x		+x
Equilíbrio	2-x	0,5-x		0,43 mol

Fonte: elaborada pelo autor.

Algumas considerações quanto aos valores da Tabela 3.4:

- A linha "início" corresponde ao instante inicial da reação (t=0). Por este motivo, não há nenhum produto (atribuiu-se o valor zero ao $COCl_2$).
- Como o volume em que a reação ocorreu foi de 1L, a quantidade de matéria coincidiu com a concentração.
- Nos casos em que o volume da reação não for especificado, você pode assumir o volume de 1L (questão de conveniência).
- Neste caso específico, a "variação" ocorre com o consumo dos reagentes (sinal negativo) e a formação do produto (sinal positivo). Como não sabemos a quantidade dos reagentes que foi consumida, vamos atribuir uma incógnita "x".
- Recomenda-se atribuir o valor de "x" ao reagente (ou produto) cujo índice estequiométrico seja unitário, pois as relações estequiométricas entre os reagentes/produtos são múltiplas. Neste

caso específico, no lado dos reagentes, atribuímos o valor "-x" para o $CO(g)$ e o $Cl_2(g)$ (a estequiometria da reação informa que a proporção de consumo entre os reagentes é de 1:1, isto é, 1 mol do $CO(g)$ é consumido, concomitantemente, com 1 mol do $Cl_2(g)$). Já com relação ao produto, a estequiometria informa que a cada 1 mol do $CO(g)$ consumido, 1 mol de $COCl_2$ é formado. Por este motivo, atribuiu-se o valor de "+x".

- Na linha "equilíbrio", foi realizado o somatório da coluna correspondente. Assim, por exemplo, na coluna do $CO(g)$, teremos "2-x" (2 mols do início mais a variação do seu consumo "-x"). No caso do $COCl_2$, o enunciado informou que sua concentração no equilíbrio era de 0,43 mol/L. Logo, foi preenchido com 0,43 mols.

Com a Tabela 3.4, a tarefa de calcular a concentração dos reagentes e produto, no equilíbrio, é bem direta. Basta obter o valor de "x". Neste caso, seu valor é obtido a partir da soma na coluna do produto ($0 + x = 0,43\ mols$). Com isso, é possível calcular a quantidade de matéria dos reagentes no equilíbrio ($CO(g)$: 2 – 0,43 = 1,57 mols; $Cl_2(g)$: 0,5 – 0,43 = 0,07 mols). Finalmente, como a reação se processou no volume de 1L, a concentração das substâncias, no equilíbrio, será: $[CO] = 1,57\ mol/L$; $[Cl_2] = 0,07\ mol/L$ e $[COCl_2] = 0,43\ mol/L$ (OBS.: os colchetes "[ ]" são uma forma de se representar a concentração de uma substância. Portanto "[A]", é o mesmo que dizer: "concentração de A"). Aplicando esse mesmo procedimento para diferentes situações de concentrações iniciais, é possível obter os resultados apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 | Concentrações de equilíbrio da reação $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ a partir de diferentes concentrações iniciais

		$CO(g)$	$Cl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$COCl_2$	$K_c\ (mol/L)^{-1}$
#1	Início	2 mol/L	0,5 mol/L		0	
	Equilíbrio	1,57 mol/L	0,07mol/L		0,43 mol/L	3,9
#2	Início	0	0		1 mol/L	
	Equilíbrio	0,39 mol/L	0,39 mol/L		0,61 mol/L	4,0
#3	Início	1 mol/L	0		1 mol/L	
	Equilíbrio	1,18 mol/L	0,18 mol/L		0,82 mol/L	3,9
#4	Início	1 mol/L	1 mol/L		1 mol/L	
	Equilíbrio	0,59 mol/L	0,59 mol/L		1,41 mol/L	4,1

Fonte: elaborada pelo autor.

Apesar dos resultados obtidos, aparentemente, não demonstrarem nenhuma relação, Guldberg e Waage (químicos que construíram a

teoria quantitativa do equilíbrio químico) sabiam que, independente das concentrações iniciais, as concentrações finais (no equilíbrio) deveriam apresentar uma relação constante. Depois de muita tentativa e erro, eles encontraram uma constante que relacionava as concentrações dos reagentes e dos produtos no equilíbrio. Esta relação ficou conhecida como constante de equilíbrio em função das concentrações "K_c", em que o subscrito "c" é o indicativo de concentração. Assim, para uma reação genérica do tipo $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, em que as letras minúsculas correspondem aos índices estequiométricos, o "K_c" será $K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$.

Exemplificando

Como exemplo, vamos aplicar esta equação no experimento #1 da Tabela 3.5. O K_c da reação química $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ é:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO]\cdot[Cl_2]}.$$

No equilíbrio,

$$[CO] = 1{,}57\ mol/L;\ [Cl_2] = 0{,}07\ mol/L\ e\ [COCl_2] = 0{,}43\ mol/L.$$

Portanto, $K_c = \frac{0{,}43\,(\cancel{mol/L})}{1{,}57(mol/L)\cdot 0{,}07\,(\cancel{mol/L})} = 3{,}9\ (mol/L)^{-1}$

A Tabela 3.5, além do valor do K_c, fornece uma conclusão muito importante. Independente do seu ponto de partida (se você iniciou só com reagentes, só com produtos ou com a mistura de ambos) e independente das concentrações no equilíbrio, o valor da constante de equilíbrio permanecerá inalterado, isto é, o equilíbrio será alcançado sempre, seja pelo lado dos reagentes ou pelo lado dos produtos. Particularmente, no caso dos gases, a constante de equilíbrio também pode ser expressa a partir das respectivas pressões parciais das substâncias. Neste caso, ela receberá um subscrito "p". Empregando o exemplo da síntese do $COCl_2$, o K_p correspondente será: $K_p = \frac{pCOCl_2}{pCO\cdot pCl_2}$. Mas, cuidado! Apesar das respectivas equações de K_c e K_p apresentarem o mesmo "formato", elas não terão o mesmo valor, obrigatoriamente. Na verdade, K_p e K_c relaciona-se da seguinte forma: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, em que "R" e "T" são, respectivamente, a constante universal dos gases e a temperatura. Já "Δn" é uma variação

dos respectivos índices estequiométricos dos produtos (gasosos) em relação aos reagentes (gasosos). Por exemplo: o "Δn" de uma reação genérica do tipo $A(s) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$, será $\Delta n = 1 - 2 = -1$. Observe que a substância "A", por estar no estado sólido, não participa no cálculo do Δn.

Reflita

Há, somente, uma condição em que $K_p = K_c$. Você saberia prever qual é essa condição?

Assimile

O tratamento mais rigoroso da constante de equilíbrio emprega um parâmetro termodinâmico denominado atividade – uma medida da interação entre soluto e solvente, representado por "a". Assim, no caso de uma equação do tipo $A(s) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(l)$, a correspondente constante de equilíbrio será $\frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B}$. Se admitirmos que esta reação esteja ocorrendo no estado padrão e se considerarmos que as substâncias no estado sólido e líquido estão puras, então a = 1. Com isso, a constante de equilíbrio (K) se reduz à: a_c / a_b, um valor adimensional. Além disso, admitindo condições ideais (solução muito diluída ou gás com comportamento ideal), o valor de "a" será idêntico à concentração da substância (ou à pressão parcial). Finalmente, a constante de equilíbrio assumirá os respectivos valores: $K_c = \frac{[C]}{[B]}$ e $K_p = \frac{P_C}{P_B}$. Portanto, a menos que seja indicado o contrário, líquidos e sólidos não aparecerão na constante de equilíbrio.

Vamos continuar a análise da Tabela 3.5. Observe que no experimento #1, quando as condições iniciais foram ajustadas para conter, somente, os reagentes, o equilíbrio foi alcançado com a formação de uma certa quantidade do produto. Já no experimento #2, quando as condições iniciais foram ajustadas para conter, somente, o produto, o equilíbrio foi alcançado com a formação de uma certa quantidade dos reagentes. Talvez você tenha percebido a existência de um padrão: toda vez que uma concentração estiver, por exemplo, acima da condição de equilíbrio, o sistema atuará minimizando-a para alcançar o equilíbrio. Na verdade, esta é uma das ideias do princípio de Le Chatelier. Sucintamente, ele verificou que a condição de equilíbrio, ou seja, a condição em que as concentrações permanecem constantes, pode ser alterada a partir da modificação da

concentração (dos reagentes ou produtos), da pressão (do sistema) ou da temperatura. Desses três parâmetros, a temperatura, além de alterar a condição de equilíbrio (modificação das concentrações no equilíbrio) é responsável pela alteração do valor da constante de equilíbrio. Do ponto de vista qualitativo, contudo, é possível prever a alteração do sentido da reação, a partir do conhecimento da entalpia da reação (o cálculo da nova constante de equilíbrio será abordado na próxima seção). Assim, considere a seguinte reação genérica: $A + B \rightleftharpoons C + D \quad \Delta H > 0$. No sentido direto, isto é, para a formação de "C" e "D", o equilíbrio é alcançado de forma endotérmica (com absorção de energia). Uma elevação da temperatura (fornecimento de energia), ocasionará a quebra do equilíbrio químico, favorecendo o sentido direto da reação (formando mais "C" e "D" com a diminuição de "A" e "B", concomitantemente). Ao contrário, no sentido inverso (formação de "A" e "B"), o equilíbrio ocorre de forma exotérmica (com liberação de energia para o ambiente). Logo, uma diminuição da temperatura, por exemplo, ocasionará a quebra do equilíbrio químico, favorecendo o sentido inverso da reação (formando mais "A" e "B" com a diminuição de "C" e "D", concomitantemente). Com relação à influência da concentração no equilíbrio, o princípio informa, de maneira muito genérica, que quando o equilíbrio químico for perturbado pela alteração da concentração de um dos componentes da reação, o sistema se organizará no sentido de "cancelar" aquela perturbação. Por exemplo: considere que a reação genérica $A + B \rightleftharpoons C + D$ encontra-se em equilíbrio. Este pode ser quebrado pelo aumento da concentração de "A". O restabelecimento do equilíbrio será efetuado de forma a "cancelar" esta perturbação, ou seja, o excesso de "A" reagirá com a quantidade de "B" remanescente, formando mais "C" e "D" até que o equilíbrio seja restabelecido. Assim, em certos casos, o aumento da concentração de qualquer um dos reagentes forçará a reação para o seu sentido direto. O contrário também é verdadeiro: o aumento da concentração de qualquer um dos produtos forçará a reação para o seu sentido inverso. A influência da pressão, por sua vez, será maior em equilíbrios envolvendo componentes na fase gás. Por exemplo: considere que a reação genérica $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ encontra-se em equilíbrio. O sistema pode ser perturbado a partir da diminuição do volume do sistema. Isso resultaria em um aumento de sua pressão. Neste caso, a reação seria forçada a favorecer o sentido com o menor número de moléculas, correspondente ao índice estequiométrico

da equação química. Considerando o exemplo citado, o sentido favorecido será o direto, pois há a formação de 2 mols de C(g) em contraposição à formação de 3 mols de gases (2 mols de A(g) + 1 mol de B(g)). O tratamento qualitativo do sentido da reação fora do equilíbrio, seja pela alteração da concentração ou da pressão, deve ser feito de forma muito criteriosa. Isso decorre da falta de clareza do princípio de Le Chatelier.

Pesquise mais

Você pode ler uma análise crítica de como o princípio de Le Chatelier pode gerar conclusões errôneas na aprendizagem no artigo de Pereira (1989), disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol12No1_76_v12_n1_%2812%29.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2017.

Em auxílio ao princípio, há uma abordagem quantitativa que, sempre que possível, deverá ser empregada. Nesta abordagem, calcula-se o quociente reacional (Q) e divide-se o mesmo pela constante de equilíbrio. Neste caso, há três resultados (e conclusões) possíveis: (i) Q / K = 1, indica que o sistema está em equilíbrio; (ii) Q / K < 1, indica que o sistema não está em equilíbrio, e esta condição será alcançada com a reação ocorrendo em seu sentido direto e (iii) Q / K > 1, indica que o sistema não está em equilíbrio, e esta condição será alcançada com a reação ocorrendo em seu sentido inverso. Finalmente, "Q" é definido à semelhança de "K", isto é, considerando uma reação genérica do tipo $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, temos: $Q_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ e $Q_p = \frac{P^cC \cdot P^dC}{P^aA \cdot P^bB}$. A diferença fundamental entre "Q" e "K" reside na condição com que se trabalha. No cálculo da constate de equilíbrio, é obrigatório o emprego das concentrações do equilíbrio. Por outro lado, no cálculo do coeficiente reacional, pode-se trabalhar com as concentrações independente se o sistema está em equilíbrio ou não. Por exemplo: não é imediato perceber, a partir dos dados iniciais do experimento #4 (Tabela 3.5), que o sistema está fora do equilíbrio. Para descobrir, é necessário calcular Q: $Q_c = 1\ (\cancel{mol/L}) / 1\ (\cancel{mol/L}) \cdot 1\ (mol/L) = 1\ (mol/L)^{-1}$. Como, $K_c = 4\ (mol/L)^{-1}$, a razão entre eles será $Q_c / K_c = 1\ (\cancel{mol/L})^{-1} / 4\ (\cancel{mol/L})^{-1} = 0{,}25$. Ou seja, nestas condições, o sistema não está em equilíbrio, "e esta condição será alcançada com a reação ocorrendo em seu sentido direto". Realmente, você pode constatar que o equilíbrio será alcançado quando $[CO] = [Cl_2] = 0{,}59\ mol/L\ e\ [COCl_2] = 1{,}41\ mol/L$.

Sem medo de errar

Você foi contratado para implementar a produção de amônia ($NH_3(g)$) sob determinadas condições. Seu gestor salientou que o principal objetivo do empreendimento é tornar o processo economicamente viável. Por este motivo, era imprescindível que a proposta partisse dos reagentes mais simples possíveis. Na seção anterior, você mostrou que a síntese da amônia, a partir das substâncias mais simples, era um processo espontâneo. Isso permitiu a implementação de duas unidades piloto para a síntese da amônia. Com o intuito de obter os melhores parâmetros experimentais, mediu-se as pressões parciais dos reagentes e a pressão total do reator de cada unidade. Na condição experimental "A", os dados indicaram que a pressão parcial do nitrogênio (P_{N_2}), do hidrogênio (P_{H_2}) e a total (P_T) foram 0,022 bar, 0,067 bar e 2,049 bar, respectivamente. Já na condição experimental "B", os dados indicaram que P_{N_2}, P_{H_2} e P_T foram, 5,5 bar, 14 bar e 29,5 bar, respectivamente. Seu gestor ficou intrigado com esses resultados pois, em ambos os casos, a presença dos reagentes indicava que a reação ainda não tinha terminado, pelo menos a priori. Com o intuito de determinar se as reações haviam (ou não) terminado, seu gestor solicitou que você realizasse uma análise crítica das diferentes condições experimentais. A única informação que ele passou foi que a constante de equilíbrio (a 25 °C) para a reação $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ era $3{,}56\cdot 10^8\ (mol/L)^{-2}$. O primeiro passo para a resolução deste problema consiste em transformar a constante de equilíbrio, expressa em função da concentração, para a constante de equilíbrio expressa em função da pressão parcial. Considerando o valor de $3{,}56\cdot 10^8\ (mol/L)^{-2}$ para a equação química $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$, é necessário realizar o seguinte procedimento:

$$\left.\begin{array}{l} K_p = K_c\cdot(RT)^{\Delta n} \\ \Delta n = 2-(3+1) = -2 \\ R = 8{,}31\cdot 10^{-2}\ bar\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \\ T = 298\ K \end{array}\right\rangle K_p = 3{,}56\cdot 10^8 (mol/L)^{-2}\times\left[8{,}31\cdot 10^{-2}\left(\frac{bar\cdot L}{K\cdot mol}\right)\times 298\,K\right]^{-2}$$

$$K_p = 5{,}81\cdot 10^5\left(\frac{mol}{L}\right)^{2}\cdot bar^{-2}\cdot\left(\frac{L}{mol}\right)^{2} \therefore K_p = 5{,}81\cdot 10^5\,bar^{-2}$$

Para que seja possível realizar a comparação entre as diferentes condições experimentais é necessário saber se as correspondentes reações terminaram. O término da reação, por sua vez, ocorrerá

quando a velocidade de formação do produto for idêntica à velocidade de formação dos reagentes, isto é, quando a reação alcançar o equilíbrio dinâmico. De posse das pressões parciais dos reagentes e do produto, é possível inferir se a reação alcançou o estado de equilíbrio realizando a comparação entre a constante de equilíbrio (K_p) com o quociente reacional (Q_p). Assim, quando $Q_p / K_p = 1$, as pressões parciais obtidas indicam que o estado de equilíbrio fora alcançado (a reação terminou). Por outro lado, se $Q_p / K_p \neq 1$, as pressões parciais obtidas indicam que a reação não alcançou o estado de equilíbrio (a reação ainda não terminou). Antes de você iniciar o cálculo de Q_p, é necessário a obtenção da pressão parcial da amônia (P_{NH_3}). Sua obtenção decorre da lei de Dalton:

Para a condição A, temos:

$$P_T = P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3} \therefore P_{NH_3} = \underbrace{P_T}_{2{,}049\,bar} - (\underbrace{P_{N_2}}_{0{,}022\,bar} + \underbrace{P_{H_2}}_{0{,}067\,bar}) = 1{,}96\ bar$$

Para a condição B, temos:

$$P_T = P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3} \therefore P_{NH_3} = \underbrace{P_T}_{29{,}5\,bar} - (\underbrace{P_{N_2}}_{5{,}5\,bar} + \underbrace{P_{H_2}}_{14\,bar}) = 10\ bar$$

Com os dados completos, é possível realizar as análises das unidades. No caso da condição A, tem-se que:

$$Q_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{(1{,}96bar)^2}{0{,}022bar \times (0{,}067bar)^3} = 5{,}81 \cdot 10^5\, bar^{-2}$$

$$K_p = 5{,}81 \cdot 10^5\, bar^{-2} \therefore Q_p = K_p$$

Como $Q_p = K_p$, as pressões obtidas para a condição A indicam que a reação alcançou o estado de equilíbrio, isto é, terminou. Realizando o mesmo procedimento para a condição B, tem-se que:

$$Q_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{(10bar)^2}{5{,}5bar \times (14bar)^3} = 6{,}63 \cdot 10^{-3}\, bar^{-2}$$

$$K_p = 5{,}81 \cdot 10^5\, bar^{-2} \therefore Q_p < K_p$$

Como $Q_p < K_p$, as pressões obtidas para a condição B indicam que a reação não alcançou o estado de equilíbrio, isto é, ainda não terminou. Não obstante, esta relação entre Q_p e K_p indica que, para alcançar o equilíbrio, é necessário que a reação prossiga na direção

da formação dos produtos e consumo dos reagentes. Assim, em seu relatório, deverá constar que as condições da unidade A permitiram que a formação do produto ocorresse de forma mais rápida que na condição B. Esta última, contudo, fornecerá uma maior quantidade de produto, em comparação com a condição A pois, no instante da coleta de dados, além da quantidade de amônia ser superior, a reação ainda não alcançou o equilíbrio, prosseguindo na direção da formação do produto.

Avançando na prática

Linha de produção de metanol

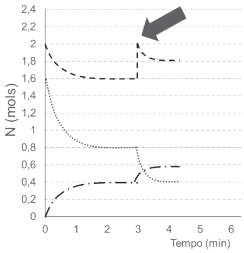
Descrição da situação-problema

O metanol (CH_3OH) é o mais simples dos álcoois. Apesar de sua simplicidade, ele é extremamente importante tanto na indústria de polímeros quanto na indústria de combustíveis. O metanol, por exemplo, é a matéria-prima para a fabricação do polipropileno e do biodiesel. Industrialmente, a síntese do metanol é realizada nas indústrias petroquímicas. Basicamente, a queima de combustível fóssil gera um subproduto – o gás de síntese (CO). Este gás é, então, reduzido na presença de hidrogênio, gerando o metanol, segundo a equação química abaixo:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

Com o intuito de otimizar a produção do metanol, o gestor da planta solicitou a realização de testes das condições experimentais, tais como: variação das concentrações dos reagentes e variação da temperatura. Um dos resultados obtidos foi esquematizado na Figura 3.4:

Figura 3.4 | Gráfico de resultados obtidos



Fonte: elaborada pelo autor.

Seu gestor, então, solicitou que você redigisse um relatório sugerindo uma racionalização para a possível anomalia indicada pela seta.

Resolução da situação-problema

A elaboração deste relatório consiste, inicialmente, em realizar uma leitura dos eixos do gráfico. O eixo "Y" consiste na quantidade de matéria (número de mols – "n"). Já o eixo "X" consiste na linha temporal. Assim, uma informação que este gráfico fornece é a variação da quantidade de matéria em função do tempo. Isso permite realizar a seguinte análise preliminar: no período de tempo compreendido entre 2-3 minutos, você deve ter constatado que a quantidade de matéria não varia, ou seja, é constante. Isso é um indicativo que a reação alcançou a condição de equilíbrio dinâmico. O mesmo fenômeno se repetirá a partir de 5 minutos. Com a interpretação destes dados iniciais, a próxima etapa compreenderá em correlacionar cada linha com a respectiva substância. As duas primeiras linhas ("_ _ _ _ _" e "--------") exibem um comportamento muito similar: elas representam um decaimento até alcançar o equilíbrio. Isso sugere que elas correspondem aos reagentes da reação. Para discriminá-los, será necessário observar como ocorreu a variação da quantidade de matéria. No caso da linha "_ _ _ _ _" note que houve um decréscimo de 0,4 mols até alcançar o equilíbrio. Por outro lado, no caso da linha "------", este decréscimo foi de 0,8 mols. A partir da estequiometria da reação, em que para cada 1 mol de CO consumido, há o consumo de 2 mols de hidrogênio, é possível sugerir que a linha "_ _ _ _ _" seja o CO e a linha "--------" seja o hidrogênio. Como só há a formação de um produto, então a linha "___ . ___" corresponde ao metanol. Uma interpretação para a anomalia seria o aumento da quantidade de CO ocasionado, por exemplo, pelo acréscimo de carvão. Isso, consequentemente, resultaria na quebra do equilíbrio químico. Assim, pelo princípio de Le Chatelier, o sistema é induzido a uma nova condição de equilíbrio. Esta, entretanto, ocorrerá com o consumo dos reagentes acompanhado pela formação de mais produto.

Faça valer a pena

1. A constante de equilíbrio não é uma propriedade intrínseca de uma reação química. Ela dependerá, por exemplo, do sentido de uma reação. Por exemplo: enquanto o sentido direto de uma reação do tipo $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ apresenta uma constante K_1, seu sentido inverso apresentará uma constante $1/K_1$ (ou K_1^{-1}).
A constante de equilíbrio da reação $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ a uma temperatura T é K_1. Se dobrarmos todos os coeficientes estequiométricos da equação química, a respectiva constante de equilíbrio (K_2), será:
a) igual à K_1.
b) duas vezes maior que K_1.
c) metade de K_1.
d) a raiz quadrada de K_1.
e) o quadrado de K_1.

2. O tratamento qualitativo do sentido da reação ao se quebrar o equilíbrio, seja pela alteração da concentração ou da pressão, deve ser feito de forma muito criteriosa. Isso decorre da falta de clareza do princípio de Le Chatelier.
Considere uma reação do tipo $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ em equilíbrio. Se aumentarmos a pressão do sistema, a partir da diminuição do seu volume, a concentração de "B" na nova condição de equilíbrio será:
a) maior que na condição de equilíbrio antiga, pois haverá o aumento da constante de equilíbrio.
b) menor que na condição de equilíbrio antiga, pois haverá o aumento da constante de equilíbrio.
c) menor que na condição de equilíbrio antiga, sem alteração da constante de equilíbrio.
d) maior que na condição de equilíbrio antiga, sem alteração da constante de equilíbrio.
e) igual à condição de equilíbrio antiga, pois não haverá alteração da constante de equilíbrio.

3. A chuva ácida constitui um grande problema dos centros urbanos. Basicamente, ela é formada a partir da reação entre o $SO_3(g)$ e a água presente na atmosfera. O $SO_3(g)$ surge, por exemplo, a partir da queima do combustível fóssil, principalmente o diesel.
Considere a seguinte reação química:
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta_r H^\circ = -198\ kJ$. Com relação ao equilíbrio dessa reação, julgue os itens abaixo:
I. O único parâmetro que não altera a condição de equilíbrio será a

temperatura.
II. A formação de $SO_3(g)$ é favorecida sob condições de baixas temperaturas.
III. A diminuição do volume do sistema aumentará a concentração de $SO_3(g)$ na nova condição de equilíbrio.
É correto apenas o que se afirma em:
a) I.
b) I e II.
c) I e III.
d) II e III.
e) I, II e III.

Seção 3.3

Termodinâmica aplicada a equilíbrio químico II

Diálogo aberto

No final da década de 90, os gadgets futurísticos consistiam em um *pager*, um *walkman*, um celular (que só realizava chamada de voz) e um "*minigame*", por exemplo. Para se manter informado, era necessário juntar um jornal aos itens. Com isso, as pessoas saíam de casa, praticamente, igual a um astronauta, tamanho a quantidade de equipamentos. Isso acontecia, pois os aparelhos eram monofuncionais. Contudo, é inegável que o advento dos smartphones mudou esse panorama. Atualmente, uma pessoa é capaz de escutar suas músicas, ler as notícias, receber e enviar as mensagens em um único aparelho. Ah, e claro, além de se comunicar via voz. O ser humano sempre está à procura de soluções simplificadoras. E isso não poderia ser diferente na físico-química. Ao longo das últimas seções, você viu o quão trabalhoso é estudar a espontaneidade de uma reação química. É necessário calcular a entropia do sistema, a entropia do ambiente, medir o calor e, ainda, verificar a temperatura com que o processo ocorre. Contudo, graças a Josiah Gibbs, tudo isso foi simplificado em um único "*gadget*", denominado energia de Gibbs, em sua homenagem. Esse conceito será importantíssimo para o problema desta seção. Vamos relembrá-lo: você está atuando em uma indústria que busca um processo de síntese da amônia. Após a demonstração de que a formação da amônia, a partir do hidrogênio e nitrogênio, era espontânea, o projeto evoluiu para a fase de ajustes dos melhores parâmetros que possibilitassem maximizar a formação do produto. Dentre os inúmeros testes realizados, a otimização da temperatura revelou um dado surpreendente. Foi observado que quando a reação ocorria em um regime de baixa temperatura (25 °C), a conversão dos reagentes ao produto era praticamente total. Contudo, essa reação demorava muito para alcançar o equilíbrio, tornando o processo inviável, do ponto de vista econômico. Já no caso da reação submetida à condição de maior temperatura (500 °C), foi observado que a conversão dos materiais de partida não foi total,

apesar do equilíbrio ter sido rapidamente alcançado. Do ponto de vista técnico, o time de engenheiros informou que a baixa conversão não constitui um problema, visto que é possível a montagem de um processo em "loop", em que os reagentes que não foram consumidos são reciclados de forma que toda a amônia possível seja formada. Por este motivo, a condição de maior temperatura foi escolhida. O único problema, contudo, foi a divergência criada pela equipe técnica quanto às respectivas pressões iniciais dos reagentes. Um grupo apoiava a ideia de que iniciar com 10 ou 100 bar de nitrogênio e 30 ou 300 bar de hidrogênio era indiferente. O outro grupo, pelo contrário, apostava que faria diferença. Em virtude desse impasse, o gestor daquela área entrou em contato, solicitando que você mostrasse se as condições iniciais poderiam afetar a eficiência do processo. Além de aplicar o conceito de energia de Gibbs, a resolução deste problema envolverá o uso dos seguintes dados termodinâmicos:

Tabela 3.6 | Dados termodinâmicos de alguns compostos, a 298K

Substância	$\Delta_f H^o_{298} (kJ / mol)$	$S^o_{298} (J / mol \cdot K)$	$\Delta_f G^o_{298} (kJ / mol)$
$H_2(g)$	0	131	0
$N_2(g)$	0	192	0
$NH_3(g)$	-46	192	-16,5

Fonte: adaptada de Atkins e Paula (2008, p. 995-1001).
OBS.: Para fins práticos, considere que a variação de K_p não seja significativa para diferentes pressões.

Não pode faltar

Pesquise mais

Um *Pesquise mais* logo no início? Sim! Antes de prosseguir com o conteúdo desta aula é imprescindível que você esteja familiarizado em operar funções logarítmicas na base neperiana. Para atingir este objetivo, sugiro os seguintes sites:

1. Propriedades de funções logarítmicas:

<https://pt.khanacademy.org/math/algebra2/exponential-and-logarithmic-functions/properties-of-logarithms/v/introduction-to-logarithm-properties-part-2>. Acesso em: 3 ago. 2017.

2. Operando com funções logarítmicas na base neperiana:

<https://www.youtube.com/watch?v=nwTvm0ZTt2g>. Acesso em: 3 ago. 2017.

Na Seção 3.1, você viu que um processo só será espontâneo se for acompanhado pelo aumento da entropia do universo (de análise), ou seja, do sistema e vizinhança. Inclusive, deve ter percebido o quão laborioso é o procedimento de prever a espontaneidade, visto a necessidade de calcular tanto a entropia do sistema quanto da vizinhança. E ainda, para piorar este cenário, o cálculo da entropia da vizinhança é por vezes difícil, só sendo possível quando admitindo aproximações. Contudo, há uma forma de prever a espontaneidade do sistema, sem a necessidade de se preocupar com a entropia da vizinhança. Inicialmente, imagine que um sistema esteja realizando um trabalho não mecânico (por exemplo, o trabalho muscular que advém da hidrólise do ATP) de forma exotérmica, isotérmica e isobárica. Além disso, considere que o calor absorvido pela vizinhança ocorra de forma reversível. Com essa condição de contorno, a entropia da vizinhança é: $\Delta S_{viz} = q_p(rev)/T = \Delta H_{viz}/T$. A entalpia da vizinhança, por sua vez, é o negativo da entalpia do sistema, isto é, $\Delta H_{viz} = -\Delta H_{sist}$. Para que esse processo seja espontâneo, $\Delta S_{total} \geq 0$, isto é: $\Delta S_{sist} + \Delta S_{viz} \geq 0 \therefore \Delta S_{sist} - \Delta H_{sist}/T \geq 0 \therefore \frac{T\Delta S_{sist} - \Delta H_{sist}}{T} \geq 0 \therefore T\Delta S_{sist} - \Delta H_{sist} \geq 0 \therefore$ $-(\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}) \geq 0 \therefore \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist} \leq 0$. Esta nova relação ($\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$) define uma nova função de estado, denominada energia de Gibbs – representada pela letra G. Logo, $\Delta G = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$. Observe que a variação da energia de Gibbs (ΔG) "incorpora" a mesma interpretação da entropia total (ΔS_{total}), com um grande aperfeiçoamento: é possível verificar a espontaneidade do sistema sem, contudo, recorrer ao cálculo da variação entrópica das vizinhanças. Com essa formulação, o estudo da espontaneidade de uma reação química tornou-se mais agradável. Assim, uma reação química ocorrerá espontaneamente, em seu sentido direto, quando $\Delta G < 0$. Neste caso, classificamos a reação como exergônica. Ao contrário, quando $\Delta G > 0$, a reação química ocorrerá somente com gasto energético (não será espontânea em seu sentido direto ou será espontânea em seu sentido inverso). Neste caso, classificamos a reação como endergônica.

Assimile

A palavra "exergônica" significa "formação de trabalho". Já a palavra "endergônica", significa "consumo de trabalho". Esses termos são muito importantes, pois fornecem uma interpretação qualitativa a respeito da natureza de ΔG. Assim, quando uma reação for exergônica, significa que aquela transformação disponibiliza uma quantidade de energia que poderá ser empregada em um outro processo.

Além disso, é possível realizar previsões qualitativas a respeito do ΔG de uma reação a partir da interpretação da ΔH e da ΔS da reação. Basicamente, a ΔH de uma reação pode ser vista como um balanço energético das ligações rompidas/formadas. Assim, se as ligações formadas forem mais fortes (mais estáveis) em comparação com as ligações dos reagentes, então a entalpia da reação será exotérmica. Já uma reação endotérmica relaciona-se com a formação de um produto cuja ligação química é mais fraca (mais instável) em comparação ao reagente. A ΔS de uma reação química pode ser interpretada como uma medida da dispersão da matéria. Assim, qualitativamente, espera-se que reações do tipo $2A(g) \rightarrow B(g)$ ou $A(g) + C(g) \rightarrow B(g)$ sejam entropicamente desfavoráveis. Por outro lado, espera-se que reações do tipo $B(g) \rightarrow A(g) + C(g)$ ou $B(g) \rightarrow 2A(g)$ sejam entropicamente favoráveis (OBS.: como toda regra, sempre há uma exceção. Portanto, sempre que possível, valide quantitativamente seu argumento). Com isso, há quatro combinações possíveis entre ΔH e ΔS. Pelo que foi dito, talvez você tenha percebido que a combinação mais favorável será aquela em que a reação for exotérmica ($\Delta H < 0$) e entropicamente favorável ($\Delta S > 0$). Neste caso, independente da temperatura, $\Delta G < 0$. O pior cenário, contudo, será quando a reação for endotérmica ($\Delta H > 0$) e entropicamente desfavorável ($\Delta S < 0$). Independente da temperatura, o $\Delta G > 0$. Contudo, nos casos intermediários, o juiz da espontaneidade estará a cargo da temperatura. Assim, na ocasião em que $\Delta H < 0$, mas $\Delta S < 0$, a variação de energia de Gibbs será negativa ($\Delta G < 0$) somente em condições com baixas temperaturas. Por outro lado, quando $\Delta H > 0$, mas $\Delta S > 0$ a variação de energia de Gibbs será negativa ($\Delta G < 0$) somente em condições com altas temperaturas. Para melhor compreensão destas relações, a Tabela 3.7 apresenta um breve resumo dos casos.

Tabela 3.7 | Resumo das relações entre ΔH, ΔS e T com ΔG

ΔH	ΔS	ΔG	Comentário
–	+	–	Reação espontânea, independente da temperatura.
–	–	?	Reação espontânea em baixa temperatura.
			Reação não espontânea em alta temperatura.

+	+	?	Reação não espontânea em baixa temperatura.
			Reação espontânea em alta temperatura.
+	−	+	Reação não espontânea, independente da temperatura.

Fonte: elaborada pelo autor.

A energia de Gibbs apresenta tratamentos muito semelhante àqueles realizados com a entalpia. O primeiro deles é a definição da variação de energia de Gibbs padrão ($\Delta G°$). Esta, por sua vez, é obtida a partir das respectivas energias de formação de Gibbs $\Delta_f G°$, em que a $\Delta_f G°$ de uma substância simples é nula.

Assimile

É extremamente importante que você não se esqueça de que o estado padrão e, portanto, $\Delta G°$, está definido, somente, para reações que ocorram a 1 bar (aproximadamente 1 atm) ou, em se tratando de uma solução, com concentração de 1 mol/L. Apesar da temperatura usual ser de 25 °C (298K), ela não é um parâmetro fixo, isto é, não é definido pelo estado padrão. Assim, é possível que se tenha um $\Delta G°$ a 100 °C, por exemplo.

Logo, para uma reação genérica do tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$ em que as letras minúsculas representam os respectivos coeficientes estequiométricos, a energia de Gibbs padrão desta reação ($\Delta_r G°$) será: $\Delta_r G° = \sum \alpha \Delta_f G°(produtos) - \sum \beta \Delta_f G°(reagentes)$

$$\Delta_r G° = c\Delta_f G°(C) + d\Delta_f G°(D) - a\Delta_f G°(A) - b\Delta_f G°(B)$$

em que "α" e "β" serão os respectivos coeficientes estequiométricos das substâncias. Outra similaridade com a entalpia diz respeito à relação entre $\Delta G°$ e ΔG com a equação química. Por exemplo, se a equação química, em seu sentido direto, for exergônica ($\Delta G < 0$), seu sentido inverso será endergônico ($\Delta G > 0$). Outrossim, a energia de Gibbs também será proporcional aos índices estequiométricos. Por exemplo, se para a reação $A \rightleftharpoons B$, $\Delta G = x$, na reação $2A \rightleftharpoons 2B$, $\Delta G = 2x$. A obtenção de $\Delta_r G°$ também pode ser feita a partir da relação $\Delta_r G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Você provavelmente percebeu que esta última relação é idêntica à relação que obtivemos no início desta seção ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Neste ponto, é necessário muito cuidado, seja com relação ao seu emprego, seja

com o significado do seu resultado. Para que você entenda, veja o exemplo a seguir.

Exemplificando

O vinagre é uma mistura entre o ácido acético (CH_3CO_2H) e água. As características organolépticas e físico-químicas deste produto advêm da fraca dissociação do ácido acético em meio aquoso, simplificada na equação abaixo:

$$CH_3CO_2H(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + H^+(aq)$$

Calcule o $\Delta_r G°$ dessa dissociação. Dados:

Tabela 3.8 | Dados termodinâmicos a 298K

Componente	$\Delta_f G°$ (kJ / mol)
$CH_3CO_2H(aq)$	-396,5
$CH_3CO_2^-(aq)$	-369,3
$H^+(aq)$	0

Fonte: adaptada de Atkins e Paula (2008, p. 995-1001).

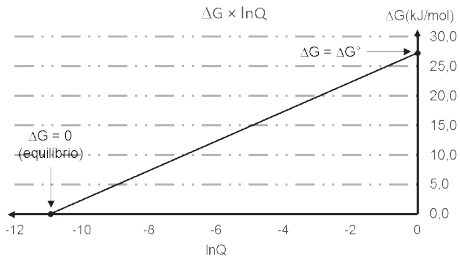
O $\Delta G°$ dessa dissociação será dado por $\sum \alpha \Delta_f G°(produtos) - \sum \beta \Delta_f G°(reagentes)$. Com isso, temos:

$$\sum \alpha \Delta_f G°(produtos) = \Delta_f G°(CH_3CO_2^-(aq)) + \Delta_f G°(H^+(aq)) =$$
$$-369,3 + 0 = -369,3$$
$$\sum \beta \Delta_f G°(reagentes) = \Delta_f G°(CH_3CO_2H(aq)) = -396,5$$
$$\Delta_r G° = -369,3 - (-396,5) = 27,2\ kJ / mol$$

Vamos analisar o significado do resultado obtido no exemplo. Como $\Delta_r G° > 0$, você deduziria que o processo de dissociação do ácido acético não seria espontâneo. Contudo, essa dedução não corresponde à realidade. Então, será que há algo errado? Na verdade, não. Este valor indica que, se você fizer essa dissociação no estado padrão, isto é, sob 1 bar, com reagentes e produtos a 1 mol / L e na temperatura "T" (que neste caso é 298 K) a dissociação não será espontânea. Na prática, porém, no momento em que o ácido acético começar a dissociar, as concentrações das espécies em solução começarão a variar, saindo do estado padrão. Assim, a conclusão mais importante desta questão é que o $\Delta G°$ "só" serve para avaliar a direcionalidade de uma reação no estado padrão, enquanto que ΔG

é utilizado nas demais situações. Neste ponto, você, talvez, esteja se perguntando "então, qual a importância de $\Delta G°$?" Ele atuará como um fator de correção, facilitando o cálculo de ΔG. Para deduzir essa relação, vamos analisar a construção de um gráfico do tipo $\Delta G \times \ln Q$. Você deve se lembrar que Q pode admitir três valores: Q > 1, Q < 1 e Q=1. Os dois primeiros indicam que a reação não está em equilíbrio. Contudo, a interpretação do terceiro resultado é extremamente importante. Você sabe que quando Q=1, isso significa que a reação alcançou a condição de equilíbrio (Q=K). Por este motivo, este é o único caso em que $\Delta G = \Delta G° = 2{,}72 \cdot 10^4\ J/mol$. Então, a primeira coordenada que temos em nosso gráfico é o ponto $(\ln 1; \underbrace{\Delta G}_{=\Delta G°}) = (0; 2{,}27 \cdot 10^4)$. Na condição de equilíbrio ($\Delta G = \Delta G° = 0$) a constante desta reação é $1{,}8 \times 10^{-5}$ (é possível calcular a constante de dissociação do ácido "K_a" a partir do pH e da concentração inicial do ácido). Como o equilíbrio também é caracterizado pela igualdade Q=K, o segundo ponto do gráfico terá as seguintes coordenadas $(\ln Q; \underbrace{\Delta G}_{0}) = (-10{,}925; 0)$. Com esses dois pontos, foi possível construir o seguinte gráfico, representado no Gráfico 3.1:

Gráfico 3.1 | Relação ΔG x lnQ



Fonte: elaborado pelo autor.

Lembrando que a equação de uma função do primeiro grau é $y = ax + b$, a partir dos nossos resultados, encontramos a seguinte relação $\underbrace{\Delta G}_{y} = \underbrace{2489}_{a} \cdot \underbrace{\ln Q}_{x} + \underbrace{\Delta G°}_{b}$. O coeficiente angular "a" é obtido calculando-se a tangente do ângulo agudo da reta ($\Delta y / \Delta x$). Por ser uma reta, esse coeficiente angular é constante. Como estamos a 25 °C (298K), se você pegar o valor desta constante e dividir por 298K, encontrará $8{,}35\ J/mol \cdot K$, um valor muito próximo da constante universal dos gases ($8{,}31\ J/mol \cdot K$). Na verdade, esse valor só não foi exato por causa das aproximações realizadas. Com isso, encontramos uma das relações desejadas, que reescrita fica: $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$. A partir desta relação, é possível obter outras muito úteis.

Assimile

Não confundir, por exemplo, "K" com "K_p" ou "Q" com "Q_p". Na aula passada, mostramos que o tratamento mais completo do equilíbrio resulta, somente, no "K" e "Q", adimensionais. Assim, quando p = 1 bar, "Q" é numericamente igual à "Q_p" e "K" é numericamente igual à "K_p". O mesmo raciocínio é aplicado nos demais casos, como o de "Q_c" e "K_c".

Por exemplo, quando consideramos que uma reação alcançou o equilíbrio fora do estado padrão, tem-se que $\Delta G = 0$ e $Q = K$. Assim,

$$\underbrace{\Delta G}_{0} = \Delta G° + RT \ln \underbrace{Q}_{K} \therefore \Delta G° = -RT \ln K .$$

Reflita

A partir da relação $\Delta G° = -RT \ln K$, é possível obter o K. Isolando a incógnita desejada, chega-se a seguinte igualdade: $\ln K = -\frac{\Delta G°}{RT}$. Neste caso, como encontrar o valor de K?

Atenção, tenham muito cuidado ao trabalhar com essa relação, pois "$\Delta G°$" e "K" precisam estar sob mesmo "T". Por exemplo, suponha que você queira encontrar a constante de equilíbrio de uma reação que ocorra a 100 °C. Logo, T = 100 °C. Então, o $\Delta G°$ deverá ser calculado a 100 °C, ou seja, se você optar por calcular a energia padrão de Gibbs à semelhança do procedimento realizado no exemplo do ácido acético estará errado. O correto será obter os respectivos dados ($\Delta_f G°$) a 100 °C. Há, contudo, outra forma de se obter a constante de equilíbrio em uma temperatura desejada. Sabendo que $\Delta G° = -RT \ln K$ e $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, podemos realizar a seguinte manipulação algébrica:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \\ \Delta G° = -RT \ln K \end{array}\right\rangle -RT \ln K = \Delta H° - T\Delta S° \therefore \ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} .$$

Assumindo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não sofrerão modificações significativas com a variação da temperatura, o K_1 à T_1 e o K_2 à T_2 são:

$$\left.\begin{array}{l} \ln K_1 = -\frac{\Delta H°}{RT_1} + \frac{\Delta S°}{R} \Rightarrow \frac{\Delta S°}{R} = \ln K_1 + \frac{\Delta H°}{RT_1} \\ \ln K_2 = -\frac{\Delta H°}{RT_2} + \frac{\Delta S°}{R} \Rightarrow \frac{\Delta S°}{R} = \ln K_2 + \frac{\Delta H°}{RT_2} \end{array}\right\rangle \ln K_1 + \frac{\Delta H°}{RT_1} = \ln K_2 + \frac{\Delta H°}{RT_2} \therefore$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} \therefore \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \therefore \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right)$$

Outra relação útil é obtida quando realizamos a seguinte comparação:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q \\ \Delta G^\circ = -RT\ln K\end{array}\right\rangle \Delta G = -RT\ln K + RT\ln Q \therefore \Delta G = RT\left(\ln Q - \ln K\right) \therefore \Delta G = RT\ln\left(Q/K\right)$$

Fica claro, então, a possibilidade de inferir a espontaneidade e a direcionalidade de uma reação empregando, somente, uma equação matemática. Por fim, uma última aplicação do conceito de energia livre diz respeito ao acoplamento de reações. Como foi dito no início desta seção, o valor da energia de Gibbs corresponde à quantidade de "energia", liberada por uma reação, que deve ser empregada para a realização de um trabalho não mecânico. A partir desse princípio, é possível direcionar a energia de Gibbs de uma reação espontânea para viabilizar uma reação não espontânea. Esse princípio é largamente empregado pela Natureza nos processos biológicos. Apesar do procedimento de resolução lembrar a composição de equações químicas, na lei de Hess, e a composição de constantes de equilíbrios, visto na Seção 3.2, nada melhor que um exemplo para que este conteúdo fique mais claro. De um modo geral, a glicose constitui a fonte primária de energia para as células dos mamíferos. Quando nos alimentamos, a concentração de glicose no meio extracelular é maior que no meio intracelular, possibilitando a entrada espontânea da glicose na célula. Contudo, assim que esse gradiente é desfeito, sua saída seria igualmente espontânea. Para impedir que isso ocorra, o organismo criou um mecanismo de segurança: a fosforilação da glicose. Com isso, a molécula torna-se muito polar, impedindo que saia da célula espontaneamente. Esquematicamente, a reação pode ser representada por: $\text{glicose} + PO_4^{3-} \rightarrow \text{glicose-6-fosfato} + H_2O \quad \Delta G^\circ = +13{,}8\ kJ/mol$ Como o $\Delta G^\circ > 0$, a reação não é espontânea. Para viabilizá-la, a natureza realiza seu acoplamento com a hidrólise do ATP, cuja reação é esquematicamente representada por: $ATP + H_2O \rightarrow ADP + PO_4^{3-} \quad \Delta G^\circ = -30{,}5\ kJ/mol$. Para obtermos a espontaneidade do processo, monta-se as equações químicas em um procedimento semelhante ao realizado na lei de Hess. Assim, temos:

$$\text{glicose} + \cancel{PO_4^{3-}} \rightarrow \text{glicose-6-fosfato} + \cancel{H_2O} \qquad \Delta G° = +13{,}8\ kJ/mol$$

$$ATP + \cancel{H_2O} \rightarrow ADP + \cancel{PO_4^{3-}} \qquad \Delta G° = -30{,}5\ kJ/mol$$

$$\text{glicose} + ATP \rightarrow \text{glicose-6-fosfato} + ADP \qquad \Delta G° = -16{,}7\ kJ/mol$$

Enfim, chega-se à conclusão de que a fosforilação da glicose, quando acoplada à hidrólise do ATP, é uma reação espontânea. Para que você tenha uma noção melhor, vamos verificar como o acoplamento altera o equilíbrio. Assim, seja K_1, K_2 e K_3 as respectivas constantes da reação de fosforilação da glicose desacoplada, da hidrólise do ATP e da reação de fosforilação da glicose acoplada. Explicitamente, temos:

$$K_1 = \frac{[\text{glicose-6-fosfato}]}{[\text{glicose}][PO_4^{3-}]};\ K_2 = \frac{[\text{ADP}][PO_4^{3-}]}{[\text{ATP}]};\ K_3 = \frac{[\text{glicose-6-fosfato}][\text{ADP}]}{[\text{glicose}][\text{ATP}]}$$

Com isso, é possível concluir que $K_3 = K_1 \cdot K_2$. A partir da relação $\Delta G° = -RT \ln K$ é possível calcular as respectivas constantes. Logo, $K_1 = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2{,}2 \cdot 10^5$ e $K_3 = 8{,}5 \cdot 10^2$. O quociente entre K_3 e K_1 fornece a magnitude da influência da hidrólise do ATP. Nesse caso, é o próprio K_2! Ou seja, a hidrólise do ATP é capaz de deslocar o equilíbrio da reação de fosforilação da glicose, no sentido da formação da glicose-6-fosfato, em um fator de 200.000 vezes! Para fins práticos, esse é o tipo de reação que ocorre, praticamente, de forma irreversível.

Sem medo de errar

Após selecionar a melhor temperatura (500 °C) para a reação de produção da amônia, um impasse surgiu com relação às condições iniciais dos reagentes. Um grupo apoiava a ideia de que iniciar com 10 ou 100 bar de nitrogênio e 30 ou 300 bar de hidrogênio era indiferente. Enquanto o outro achava que faria diferença. Preocupado em como isso poderia afetar a eficiência do processo, o gestor da área solicitou um parecer seu. Para tanto, você contava com os dados da Tabela 3.9.

Tabela 3.9 | Dados termodinâmicos a 298K

Substância	$\Delta_f H^o_{298}(kJ/mol)$	$S^o_{298}(J/mol \cdot K)$	$\Delta_f G^o_{298}(kJ/mol)$
$H_2(g)$	0	131	0
$N_2(g)$	0	192	0
$NH_3(g)$	-46	192	-16,5

Fonte: adaptada de Atkins e Paula (2008, p. 995-1001).

Inicialmente, é necessário encontrar a constante de equilíbrio a 500 °C (773 K) – "K_{773}". Para tanto, é necessário a seguinte relação $\underbrace{\ln\frac{K_{773}}{K_{298}}}_{\ln K_{773}-\ln K_{298}} = \frac{\Delta_r H^o_{298}}{R}\left(\frac{T_{773}-T_{298}}{T_{773}\cdot T_{298}}\right) \therefore \ \ln K_{773} = \ln K_{298} + \frac{\Delta_r H^o_{773}}{R}\left(\frac{T_{773}-T_{298}}{T_{773}\cdot T_{298}}\right)$. Como pode ser visto, há a necessidade de se calcular o $\ln K_{298}$ e o $\Delta_r H^o_{773}$ para a obtenção do K_{773}. Por simplicidade, admitindo que $\Delta_r H^o_{773} \sim \Delta_r H^o_{298}$, a entalpia da reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ será: $\Delta_r H^o_{773} = 2 \cdot \underbrace{\Delta_f H^o_{298}(NH_3(g))}_{-46\ kJ.mol^{-1}} - \underbrace{\left[\Delta_f H^o_{298}(N_2(g)) + \Delta_f H^o_{298}(H_2(g))\right]}_{0} \therefore \ \Delta_r H^o_{773} = -92\ kJ.mol^{-1}$. O próximo passo consiste no cálculo de $\ln K_{298}$. Na condição de equilíbrio, essa constante pode ser calculada a partir da seguinte relação: $\Delta_r G^o_{298} = -RT \ln K_{298}$. Como ficou claro, é necessário obter o valor de "$\Delta_r G^o_{298}$". Uma forma de obtê-lo é a partir das respectivas $\Delta_f G^o_{298}$ da reação supracitada. Assim, tem-se que: $\Delta_r G^o_{298} = 2 \cdot \underbrace{\Delta_f G^o_{298}(NH_3(g))}_{-16,5\ kJ.mol^{-1}} - \underbrace{\left[\Delta_f G^o_{298}(N_2(g)) + \Delta_f G^o_{298}(H_2(g))\right]}_{0} \therefore$ $\Delta_r G^o_{298} = -33\ kJ.mol^{-1}$. Portanto, o $\ln K_{298}$ será: $\Delta_r G^o_{298} = RT_{298} \ln K_{298} \therefore$ $\ln K_{298} = \underbrace{-\Delta_r G^o_{298}}_{-33\cdot 10^3} / \underbrace{RT_{298}}_{2,48\cdot 10^3} = 13,3$. Finalmente, o valor de "K_{773}" pode ser estimado, a partir da primeira relação. Tem-se, então: $\ln K_{773} = \ln K_{298} + \frac{\Delta_r H^o_{773}}{R}\left(\frac{T_{773}-T_{298}}{T_{773}\cdot T_{298}}\right) = 13,3 - 11,07\cdot 10^3 \times 2,06\cdot 10^{-3} \therefore \ \ln K_{773} = -9,51 \therefore$ $K_{773} = e^{-9,51} = 7,41\cdot 10^{-5}$. Como $K_p = K_{773} \times \underbrace{Q^o_p}_{1bar^{-2}} = 7,41\cdot 10^{-5} bar^{-2}$, é possível verificar as pressões parciais no equilíbrio. Para a condição empregando 10 e 30 bar de nitrogênio e hidrogênio, respectivamente, tem-se que:

Tabela 3.10 | Estudo da variação da quantidade de matéria

	$N_2(g)$	$3H_2(g)$	$\rightarrow$	$2NH_3(g)$
Início	10 bar	30 bar		0
Variação	-x	-3x		+2x
Equilíbrio	10-x	30-3x		2x

Fonte: elaborada pelo autor.

$K_p = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2)\cdot P^3(H_2)} = \frac{(2x)^2}{(10-x)\cdot(30-3x)^3}$. O produto do denominador formará uma equação de quarto grau, cuja resolução está além dos objetivos desta aula. Para tanto, você pode empregar uma calculadora on-line, como a disponível em <https://www.wolframalpha.com/>. Por ser uma equação do quarto grau, há quatro soluções possíveis. Contudo, somente uma delas é factível, em que x = 1,58. Realizando o mesmo procedimento para a segunda condição inicial, encontraremos que o único valor viável é aquele em que x = 51,85. Assim, no equilíbrio, teremos as seguintes pressões de reagentes e produtos:

Tabela 3.11 | Comparação entre as diferentes condições iniciais de N_2 e O_2

Condição inicial (relação $P(N_2)/P(H_2)$)	Pressões dos gases no equilíbrio químico (bar)		
	$P(N_2)$	$P(H_2)$	$P(NH_3)$
10/30	8,42	25,26	3,16
100/300	48,15	144,45	103,7

Fonte: elaborada pelo autor.

A eficiência de cada condição é averiguada a partir da conversão de um dos materiais de partida. Essa conversão, por sua vez, é obtida a partir da seguinte relação: $\frac{P(X)_0 - P(X)}{P(X)} \times 100$, em que "$P(X)_0$" é a pressão inicial do reagente X e "$P(X)$", a respectiva pressão no equilíbrio. Escolhendo o nitrogênio, por conveniência, é possível constatar que a condição "10/30" ocorrerá com uma conversão de 15,8%. Já a segunda condição, ocorrerá com uma conversão de 51,85%! Ou seja, apesar de serem proporcionais, a condição mais eficiente será aquela em que a pressão inicial da reação for maior. Assim, em seu parecer, deverá constar que, apesar das relações serem, matematicamente iguais, a segunda condição será mais eficiente, pois um regime com maior pressão propiciará maior conversão dos materiais de partida, contrabalanceando o desfavorecimento do aumento de temperatura.

Avançando na prática

Gás hidrogênio como combustível

Descrição da situação-problema

É cada vez maior a preocupação da sociedade com a questão ambiental. Por esse motivo, muitas empresas estão à procura

de novas tecnologias que possibilitem a realização de suas atividades neste novo ambiente. Assim, para sobreviver nesse novo mercado, uma empresa do ramo automobilístico está apostando no emprego do gás hidrogênio como combustível. Sua principal vantagem é que ele forma um único resíduo: a água. Atualmente, há, basicamente, dois tipos de tecnologias em que o hidrogênio pode ser empregado como combustível. A primeira consiste em reaproveitar a energia liberada pela sua combustão isobárica. Basicamente, essa tecnologia adaptaria os motores atuais para empregar o hidrogênio. Já a segunda, a energia é gerada a partir da oxidação do hidrogênio (que ocorre à pressão e temperatura constantes), cujos elétrons serão reaproveitados para a produção de energia elétrica. Neste caso, haverá a necessidade de um novo tipo de motor. Independente do processo, a equação química, seja da combustão ou da oxidação do hidrogênio, pode ser representada como: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$. Em dúvida a respeito de qual processo, do ponto de vista energético, será mais vantajoso que a empresa contrate seu serviço de consultoria para que você indique qual tecnologia será a mais eficiente. Você dispõe, somente, dos seguintes dados: $\overline{S}° / J.mol^{-1}K^{-1} : O_2(g)\ 205;\ H_2(g)\ 131;\ H_2O(l)\ 70.$ $\Delta_f\overline{H}°(kJ / mol) : H_2O(l)\ -268.$ Por simplicidade, considere que os dois processos estão no estado padrão.

Resolução da situação-problema

A primeira parte para a resolução desse problema consiste em entender que tipo de energia cada processo libera. Assim, no caso da combustão do hidrogênio, essa energia está na forma de calor, mais precisamente, entalpia (calor isobárico). Assim, calculando a entalpia de combustão, temos: $\Delta_r H° = 2\Delta_f H°(H_2O(l)) - \underbrace{(\Delta_f H°(O_2(g)) + \Delta_f H°(H_2(g))}_{0}$ $\Delta_r H° = -536\ kJ / mol$. A energia de oxidação, por sua vez, é a energia padrão de Gibbs (energia produzida pela reação química à pressão e temperatura constantes). Com isso, temos:

$$\Delta_r G° = \Delta H° - \underbrace{T}_{298K}\ \Delta S° \therefore \Delta S° = 2\underbrace{S°(H_2O(l))}_{70} - (2\underbrace{S°(H_2(g))}_{131} + S°\underbrace{(O_2(g)))}_{205}$$

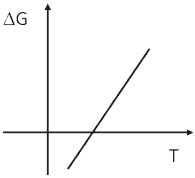
$$\left.\begin{array}{l}\Delta S° = -327\ J / mol \cdot K \\ \Delta H° = -536\ kJ / mol\end{array}\right\rangle \Delta_r G° = -439\ kJ / mol$$

Apesar do desenvolvimento para a obtenção numérica das respostas ser relativamente simples, é necessário muito cuidado com sua conclusão. À primeira vista, o processo de combustão é o mais adequado, visto que os cálculos mostraram que a respectiva reação libera mais energia. Contudo, o motor convencional segue a segunda lei da termodinâmica. Assim, para que ele funcione, será necessária uma fonte fria, impossibilitando que o rendimento teórico seja 100%. Por outro lado, o carro que funcionará a partir da energia elétrica, produzida via reação química, não estará submetido à esta imposição, ou seja, teoricamente, seria possível o aproveitamento total da energia de oxidação do hidrogênio para a realização de trabalho "útil". Assim, em seu parecer, você deverá apontar os prós e contras destas duas abordagens, indicando que a escolha não pode ser feita, somente, com base na energia total fornecida pelo respectivo processo.

Faça valer a pena

1. A espontaneidade de uma reação química pode ser inferida a partir da seguinte relação: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Assim, uma reação química ocorrerá espontaneamente, em seu sentido direto, quando $\Delta G < 0$. Ao contrário, quando $\Delta G > 0$, a reação química ocorrerá somente com gasto energético (não será espontânea em seu sentido direto ou será espontânea em seu sentido inverso).
No gráfico abaixo, encontra-se representada a relação entre a energia de Gibbs e a temperatura.

Gráfico 3.2 | Relação entre a energia de Gibbs (ΔG) e a temperatura T



Fonte: elaborado pelo autor.

Qual opção a seguir corresponde, corretamente, à situação representada?
a) $\Delta S = \Delta H = 0$.
b) $\Delta S > 0$; $\Delta H > 0$.
c) $\Delta S < 0$; $\Delta H > 0$.
d) $\Delta S > 0$; $\Delta H < 0$.
e) $\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$.

2. A difusão simples é um tipo de transporte passivo de substâncias pela membrana celular. A difusão sempre ocorrerá da região em que as partículas estão mais concentradas para regiões em que sua concentração é menor. Assim, ocorre a favor de um gradiente de concentração. Por isso, não há gasto de energia e nem a necessidade de um carreador.
Fonte: <https://www.todamateria.com.br/difusao-simples/>. Acesso em: 29 jul. 2017.
Com relação ao processo de difusão simples, é possível afirmar que a variação de energia de Gibbs (ΔG) desse processo é:

a) $\Delta G = 0$.
b) $\Delta G \geq 0$.
c) $\Delta G > 0$.
d) $\Delta G < 0$.
e) $\Delta G \leq 0$.

3. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol combustível e, até 2010, o maior exportador do mundo. Juntos, Brasil e Estados Unidos lideram a produção industrial de etanol, representando, em conjunto, 87,8% da produção mundial em 2010 e 87,1% em 2011.
Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Etanol_como_combust%C3%ADvel_no_Brasil>.
Uma das formas de produção do etanol industrialmente é a partir da hidratação do eteno, segundo a equação química: $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$. Suponha que uma escala piloto esteja em funcionamento para averiguar as melhores condições técnicas para aumentar a eficiência do processo. O responsável pelo experimento, então, aguardou que a condição de equilíbrio fosse alcançada no estado padrão. Ao calcular a constante de equilíbrio, encontrou um valor maior que 1. Com isso, é possível afirmar que:

a) $\Delta G° = 0$.
b) $\Delta G° > 0$.
c) $\Delta G° < 0$.
d) $1\ KJ / mol > \Delta G° > 0$.
e) $1\ KJ / mol < \Delta G° < 0$.

Referências

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. v. 1, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

PEREIRA, M. P. B. A. Equilíbrio químico - Dificuldades de aprendizagem. I - Revisão de opiniões não apoiadas por pesquisa. **Química Nova**. v. 12, n. 1, p. 76–81, 1989.

Substâncias puras e mudança de fases

Convite ao estudo

Ao longo das últimas três unidades, você foi apresentado às quatro leis da termodinâmica. Basicamente, estas leis constituem as regras do jogo da Natureza, pois elas definem "o como", "o porquê" e "o que pode ocorrer". Na sequência, você iniciou o estudo das transformações químicas à luz da termodinâmica.

Assim, para que você tenha uma formação completa, não poderia faltar a aplicação da termodinâmica no estudo das transformações físicas. O modelo mais simples de estudo corresponde àquele envolvendo as substâncias puras. As duas primeiras seções desta unidade se caracterizarão por uma abordagem mais qualitativa sobre o assunto. Assim, na Seção 4.1, serão discutidos os fatores, tanto macroscópicos quanto microscópicos, que influenciam na transformação física da matéria. Na sequência, será discutido o conceito de fase, permitindo uma análise mais profunda da transformação física da matéria, que será desenvolvida na Seção 4.2. Finalmente, a Seção 4.3 compreenderá a aplicação propriamente dita da termodinâmica, em que será realizado o estudo quantitativo das transições de fase.

Para que você consiga enxergar a importância que este conteúdo terá em sua vida profissional, nesta unidade, você vivenciará um profissional que foi contratado para atuar em uma empresa de café. Assim, ao longo da resolução dos problemas encontrados nesta indústria, você desenvolverá a sua iniciativa e raciocínio crítico perante os conceitos de substâncias puras, suas transformações físicas e diagramas de fases. O café é uma das poucas bebidas que não apresenta barreiras culturais. Em consequência, há um enorme mercado para este produto. Um dos pontos negativos do consumo desta bebida é que

ela apresenta um estimulante do sistema nervoso central: a cafeína. Apesar do seu consumo ser relativamente seguro, não é recomendável tomar a bebida à noite, pois pode acarretar malefícios durante o sono.

Com o objetivo de reverter este inconveniente, a empresa está implementando um novo setor, responsável pelo processo de extração da cafeína. Em linhas gerais, este processo consiste na criação de um sistema heterogêneo, de tal forma que possibilite a migração diferencial das moléculas entre as diferentes fases. Como as fases são distintas, é possível, ao final do processo, separar os diferentes produtos em função de suas características físico-químicas. Contudo, este setor vem esbarrando em vários problemas. O primeiro deles consiste no baixo rendimento proporcionado pela extração da cafeína, devido ao emprego da água como solvente. Isso torna o processo extremamente lento e oneroso, visto a necessidade de se realizar inúmeras repetições até que haja a extração completa da cafeína. Assim, após encontrar um solvente extrator mais adequado, haverá a necessidade de estabelecer um novo processo extrativo. Finalmente, será necessário documentar as condições ótimas deste novo processo extrativo, permitindo a confecção de um procedimento operacional padrão, que servirá para assegurar a qualidade do processo durante sua repetição.

Seção 4.1

Propriedades de uma substância pura

Diálogo aberto

Todo mundo já teve a experiência de fazer macarrão em casa. As receitas, em geral, mandam você ferver a água e, em seguida, adicionar sal. Se você é um bom observador, deve ter notado que algo bem curioso ocorre em seguida: há um aumento da turbulência, acompanhado de uma calmaria, ou seja, por um instante a água parou de ferver. Será que aquela pequena quantidade de sal foi responsável por esfriar toda a água? Outro fato curioso é que quase todas as águas, vendidas de forma embalada, vêm com um dizer semelhante à "água pura da fonte". Que parâmetro você usa para saber que esta água é pura? Você acreditaria, se lhe dissessem que a água que você bebe é tão impura quanto a água de um rio contaminado? Falando em sujeira, porque será que indicam passar talco em uma peça de vestuário quando ela é suja com um produto gorduroso?

Tudo isso está relacionado ao estudo microscópico da matéria, o assunto principal dessa seção. Para que você entenda o real significado da palavra pureza e os fenômenos decorrentes das interações entre as substâncias, vamos considerar que você foi contratado para atuar em uma empresa de café. Contudo, eles estão encontrando problemas. Em sua primeira reunião com o gestor da área, ele explicou que o processo de empregar a água como solvente de extração não tem apresentado bons rendimentos. Não obstante, a obtenção do produto seco (café descafeinado) tem sido problemática também. Devido à alta temperatura de ebulição da água, o processo de secagem, além de demorado, requer uma temperatura relativamente alta, influenciando na propriedade organoléptica do produto. Por esses motivos, ele solicitou que você realizasse um estudo em que indicasse um solvente que aumentasse a eficiência da extração e que permitisse um processo de secagem mais brando. A única limitação imposta pelo gestor foi que este estudo deveria se restringir aos solventes disponíveis na empresa, que são: o etanol (CH_3CH_2OH), clorofórmio ($CHCl_3$) e hexano (C_6H_{14}). Outro dado relevante diz respeito à solubilidade entre esses solventes, representada no Quadro 4.1:

Quadro 4.1| Dados relativos de solubilidade

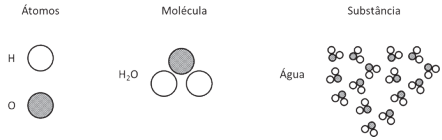
Solvente	Etanol	Clorofórmio	Hexano
Etanol	-	Solúvel	Insolúvel
Clorofórmio	Solúvel	-	Solúvel
Hexano	Insolúvel	Solúvel	-

Fonte: elaborado pelo autor.

Não pode faltar

Lá na longínqua Unidade 1 você foi introduzido ao conceito de gás ideal. Uma das principais características deste modelo era a ausência das forças intermoleculares. Apesar dessa aproximação facilitar o estudo quantitativo dos gases, você ficou restrito a certas condições de temperatura e pressão. Inclusive, você viu que certos gases apresentaram um desvio da idealidade maior que outros. Por que, afinal, isso acontece? Será que é possível prever, qualitativamente, esse comportamento? Para responder a essas perguntas, é necessário que alguns conceitos, como átomo, molécula e substância, estejam muito bem estabelecidos em você. Para iniciar essa discussão, vamos adotar o modelo atomístico de Dalton para a matéria, no qual os átomos foram concebidos como esferas rígidas e indivisíveis (Figura 4.1). Além disso, átomos de elementos diferentes possuem massas diferentes, que na Figura 4.1 foram esquematizados com cores diferentes.

Figura 4.1 | Representação esquemática da relação entre átomos, moléculas e substância



Fonte: elaborada pelo autor.

Vamos analisar a substância mais comum: a água (representada pela fórmula química H_2O). Como você pode ver na Figura 4.1, ela é formada por dois tipos diferentes de átomos: o de hidrogênio e o de oxigênio. A união desses átomos forma a molécula da água. O conjunto de moléculas, por sua vez, forma a substância. Assim, "átomos" e "moléculas" são modelos representativos de uma substância. Esta última, por sua vez, é a única parte da matéria que você vê. Uma extrapolação muito empregada na Química é admitir que as principais características de uma substância são decorrentes

da estrutura molecular. Por este motivo, faz-se seu estudo. No caso da água, ela é conhecida por ser uma substância composta (ou, simplesmente, um composto). Esta denominação decorre da possibilidade de decompor esta substância em outras mais simples – a saber, o gás hidrogênio (H_2) e o gás oxigênio (O_2). Estes últimos, por sua vez, são denominados elementos (ou substâncias simples ou substâncias elementares).

Assimile

O termo "elemento" constitui uma grande fonte de confusão na área da Química. Por exemplo: a substância oxigênio, as moléculas que o formam apresentam o mesmo nome. Não obstante, o átomo (O) que forma a molécula (O_2) também apresenta o mesmo nome. Finalmente, e infelizmente, a palavra "elemento" também pode ser empregada como sinônimo de "átomo". Por exemplo: o átomo de oxigênio ou o elemento oxigênio, assim, é necessário atenção ao contexto para o correto discernimento.

Quando uma substância é formada pelo mesmo tipo de molécula, ela é denominada pura. Do ponto de vista macroscópico, essa pureza pode ser verificada a partir das propriedades físicas da matéria (temperaturas de ebulição, de fusão e massa específica, por exemplo). Assim, a água, em seu estado líquido, será considerada pura se, à nível do mar, a amostra apresentar uma temperatura de ebulição e de fusão de 100 °C e 0 °C, respectivamente. Caso contrário, ela será "impura", isto é, uma mistura. Dependendo do tipo de impureza presente na água, a mistura receberá um tipo de classificação. Se essa impureza for "invisível", isto é, se você não for capaz de visualizar diferentes fases, a mistura será homogênea. Caso contrário, ela será considerada heterogênea. Por exemplo: a mistura entre a água e o cloreto de sódio (sal de cozinha) é homogênea: já a mistura entre a água e o óleo de cozinha, heterogênea, mas cuidado com as definições.

Os termos "homogêneos e heterogêneos" não estão relacionados com a pureza (ou não) de uma substância. Assim, por exemplo, um sistema constituído por água (fase líquida) e gelo (fase sólida) é um sistema heterogêneo, apesar de ser formado por uma substância pura. O motivo das misturas apresentarem-se desta forma decorre da natureza das interações intermoleculares (interações entre as moléculas). Estas interações ocorrem devido ao grau de polaridade

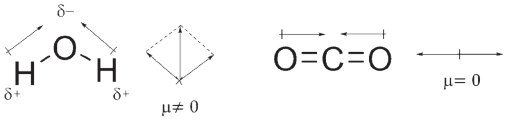
das moléculas. Moléculas polares são aquelas que apresentam um polo, isto é, uma região com excesso de elétrons (polo negativo) e outra com carência de elétrons (polo positivo).

Assimile

Na Química, de uma forma geral, a presença de cargas deve-se, somente, aos elétrons. Você jamais deverá associar uma carga positiva como "um ganho de" (carga positiva), mas sim, com a perda de elétrons.

Há uma maneira muito fácil de estimar a polaridade (ou a apolaridade) de uma molécula. Certos átomos (principalmente o nitrogênio (N), oxigênio (O), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) e iodo (I)) ao realizarem uma ligação química com o carbono (C) e hidrogênio (H) tornarão a ligação polarizada. Isso acontece, pois aqueles átomos apresentam uma propriedade (eletronegatividade) que os tornam mais ávidos pelos elétrons da ligação (Figura 4.2). Consequentemente, esse fator é capaz de gerar um polo na molécula, tornando-a polar.

Figura 4.2 | Representação da polaridade das moléculas
As setas representam o vetor formado a partir da diferença de eletronegatividade entre os elementos. À direita de cada molécula está representada a respectiva soma vetorial. O símbolo "δ" indica a carga parcial do elemento. O símbolo "∝" representa o momento dipolo total

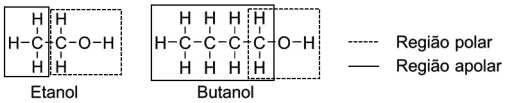


Fonte: elaborada pelo autor.

Ao contrário, ligações entre átomos iguais (por exemplo, no O_2) e entre carbono (C) e hidrogênio (H) não são capazes de gerar um polo. Neste caso, a molécula é apolar. É claro que esta regra é bastante simplificada, pois há outros fatores que influenciam na polaridade, como a geometria molecular. Por exemplo: tanto a água (H_2O) quanto o gás carbônico (CO_2) possuem ligações polares (Figura 4.2). Contudo, devido à geometria linear do CO_2, a resultante dos momentos de dipolos ($\propto$) é nula. Já no caso da água, sua resultante não será nula ($\mu \neq 0$), conferindo polaridade à molécula. No caso de moléculas maiores, sua polaridade será um balanço entre grupos polares e apolares. Por exemplo: na Figura 4.3, encontram-se representadas as estruturas do etanol e do butanol. Apesar de ambos possuírem um grupo polar (-OH), a contribuição apolar no butanol,

representada pelas ligações C-C e C-H é preponderante, tornando esta molécula mais apolar que o etanol. Experimentalmente, o butanol não é solúvel em água, enquanto o etanol, sim.

Figura 4.3 | Representação esquemática da relação entre uma região polar e outra apolar no grau de polaridade da molécula



Fonte: elaborada pelo autor.

Uma frase muito útil para a previsão da solubilidade/miscibilidade é que "semelhante dissolve semelhante", ou seja, se o soluto e o solvente forem polares, eles serão solúveis/miscíveis e formarão um sistema homogêneo. O mesmo será observado no caso de um soluto e um solvente apolar. Ao contrário, caso o soluto seja polar e o solvente apolar, eles não serão solúveis/miscíveis, havendo a formação de uma mistura heterogênea.

Intuitivamente, você sabe que cargas elétricas opostas exibem forças atrativas. Por este motivo, a presença de polos em uma molécula torna a interação intermolecular forte. Este tipo de interação é denominado dipolo-dipolo. Dentre as interações dipolo-dipolo, há um tipo especial, denominada ligação de hidrogênio. Esta, por sua vez, ocorre quando o átomo de hidrogênio se encontra ligado com um átomo muito eletronegativo (N, O, F, Cl, Br e I). Comparativamente, as interações por ligação de hidrogênio são mais fortes que as interações dipolo-dipolo. As moléculas apolares, por sua vez, interagem entre si por indução de polos. Neste caso, esta interação é denominada forças de dispersão (ou, forças de London). Estes polos, diferentes das moléculas polares, são fracos e momentâneos. Uma boa analogia dessa indução ocorre com a experiência clássica de esfregar a tampa da caneta na cabeça e atrair pequenos pedaços de papel. Apesar dos corpos serem eletricamente neutros, a aproximação da tampa, após atrito, ao papel, é responsável pela indução de polos opostos nos dois objetos. Contudo, estes polos são momentâneos, posto que, em função do tempo, você observará a queda do papel.

O conjunto destas interações (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de London) é denominado de forças de van der Waals (lembre-se que van der Waals tentou descrevê-las na equação do gás ideal, a partir da introdução do termo an^2/V^2). Além do critério de solubilidade/miscibilidade, outra consequência muito importante do

grau de polaridade de uma molécula diz respeito à sua influência nas temperaturas de ebulição e fusão de uma substância.

Pesquise mais

A concepção das interações intermoleculares constitui um dos pilares da Química. Por este motivo, complemente seus estudos com os seguintes vídeos:

(i) Forças de van der Waals: <https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/states-of-matter-and-intermolecular-forces/introduction-to-intermolecular-forces/v/van-der-waals-forces>;

(ii) Critério de solubilidade: <https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/states-of-matter-and-intermolecular-forces/introduction-to-intermolecular-forces/v/solubility>;

(iii) Interação intermolecular e temperatura de ebulição: <https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/states-of-matter-and-intermolecular-forces/introduction-to-intermolecular-forces/v/boiling-points-of-organic-compounds>. Acesso em: 29 set. 2017.

Todo líquido encontra-se sob a influência de uma pressão. Por simplicidade, vamos considerar que essa pressão seja a atmosférica. Ela representa um empecilho à saída das moléculas do estado líquido para o estado gás. Contudo, as moléculas na região limítrofe entre a fase gás e líquida, conseguem vencer a pressão atmosférica. Eventualmente, a molécula que escapou da fase líquida perde energia e retorna para a fase líquida, condensando-se.

Estes eventos ocorrerão até que a velocidade de vaporização seja igual à velocidade de condensação. Neste instante, o líquido terá alcançado seu estado de equilíbrio dinâmico, representado por $\text{líquido} \rightleftharpoons \text{vapor}$. Neste estado, a quantidade de vapor formado, em equilíbrio, apresentará uma pressão, denominada pressão de vapor (de equilíbrio do líquido). Este equilíbrio confere ao líquido uma propriedade denominada volatilidade. Assim, quanto mais volátil for o líquido, mais o equilíbrio estará deslocado para o sentido direto da equação $\text{líquido} \rightleftharpoons \text{vapor}$. O grau de polaridade de uma molécula exercerá grande influência na pressão de vapor. Moléculas mais "unidas" (maior interação intermolecular) tendem a escapar menos para a fase gás. Consequentemente, sua pressão de vapor será menor. Neste caso, o líquido é pouco volátil. Ao contrário, moléculas apolares (menos "unidas") escaparão mais facilmente para a fase gás, apresentando

pressão de vapor maior. Neste caso, o líquido é dito volátil.

Dois fatores que influenciam este equilíbrio são a temperatura e a pressão. O aumento da temperatura resulta na transferência de energia (na forma de calor) para as moléculas do líquido. Estas moléculas, com maior conteúdo energético, apresentam maior energia cinética, isto é, apresentam maior velocidade. Esta maior velocidade diminuirá as interações intermoleculares, facilitando que "saiam" do seio do líquido. Quando esta temperatura for tal que a pressão de vapor do líquido iguale à pressão atmosférica (considerando 1 atm), tem-se a temperatura normal de ebulição do líquido. De uma forma genérica, a ebulição é a temperatura (de equilíbrio) em que a pressão de vapor do líquido iguala-se à pressão externa. Por este motivo, há a necessidade de se informar a pressão, quando se informa a temperatura de ebulição de um líquido.

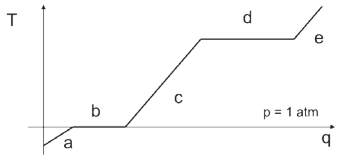
Reflita

Por que precisamos empregar a panela de pressão para cozinhar o feijão, e empregamos uma panela "normal" para cozinhar o arroz?

Enquanto o grau de polaridade de uma molécula dificulta a passagem do estado líquido para o estado gás, esse efeito é o inverso na passagem do estado líquido para o estado sólido. Você viu, na Unidade 1, que a principal diferença entre os estados sólido e líquido dizia respeito ao grau de ordenação e coesão molecular. Basicamente, as moléculas, no estado sólido, encontram-se mais ordenadas e coesas que no estado líquido. Assim, o processo de solidificação de uma substância se caracterizará pela retirada do conteúdo energético capaz de promover a coesão e ordenação necessária do estado sólido.

As interações intermoleculares existentes entre as moléculas polares tornam-nas mais coesas e ordenadas na fase líquida, quando comparadas com as moléculas apolares. Por este motivo, substâncias polares tendem a apresentar uma temperatura de solidificação maior que as substâncias apolares, quando comparados à mesma pressão. Nas substâncias apolares, a quantidade de energia que o ambiente deve retirar é maior, tornando as temperaturas de solidificação menor. A relação entre a temperatura e calor, nas transições de fases, pode ser verificada a partir do diagrama da Figura 4.4. Contudo, é possível estender a análise que faremos a seguir para todas as substâncias, desde que sejam puras.

Figura 4.4 | Representação da relação entre temperatura (T) e calor (q) na transição da água à pressão de 1 atm



Fonte: elaborada pelo autor.

Todas as curvas de aquecimento (de uma substância pura) apresentarão cinco regiões características: (i) duas regiões (intervalos "b" e "d") com temperaturas constantes e (ii) três regiões (intervalos "a", "c" e "e") em que há variação da temperatura.

O intervalo "a" é caracterizado pelo estado sólido da água. Para que o sólido atinja a temperatura de 0 °C é necessário receber energia. Este instante marcará o início do intervalo "b", caracterizado pela fusão do gelo, isto é, a transformação espontânea do estado sólido para o estado líquido. Uma importante característica deste intervalo é que, apesar do sistema continuar recebendo energia, sua temperatura não varia. Assim, as transições de fases de substâncias puras são bem características, ocorrendo de forma isotérmica. Diferente do intervalo "a", em que só há uma fase (a sólida), o intervalo "b" será marcado pela coexistência entre as fases sólida e líquida, em equilíbrio dinâmico.

Os intervalos "c" e "e" são semelhantes ao "a", em que há, somente, uma fase. A particularidade é que, no intervalo "c", a água encontra-se em seu estado líquido. Já no intervalo "e", a água está em seu estado gás. As características do intervalo "d", por sua vez, também serão muito semelhantes ao intervalo "b". A particularidade deste intervalo é a coexistência dos estados líquido e gás.

Como o diagrama da Figura 4.1 é uma relação $T \times q$, nas regiões "a", "c" e "e" do diagrama, o coeficiente angular é ΔT / Δq, isto é, o inverso da capacidade térmica $(1/C)$. Na Seção 2.1, você viu que a capacidade térmica é dada por $C = q / \Delta T$. Assim, realizando o mesmo procedimento feito na Seção 2.1, encontraremos a relação $q = m \cdot c \cdot \Delta T$. Nas regiões isotérmicas, entretanto, a quantidade de calor absorvida para promover a transformação é denominada calor latente, representado pela letra "L". Como a quantidade de energia depende da quantidade de massa, o calor latente molar é definido como $L = q / m$, com "q" sendo o calor e "m" a massa envolvida na transformação. É importante ressaltar que o valor, em módulo, da

transição de fase é o mesmo. Por exemplo, o calor latente de fusão do gelo é + 333 J / g. Logo, o calor latente de solidificação da água será – 333 J / g. A seguir, encontra-se um exemplo numérico de como esses conceitos podem ser trabalhados.

Exemplificando

Suponha que, em um dia frio, a energia da sua casa acabou. Assim, para tomar banho, você esquentou 20 L de água em um balde. Como você não tinha nenhum termômetro em casa, você elaborou o seguinte plano: esquentar a água até a fervura e, em seguida, esfriá-la com gelo (inicialmente, à 0 °C) até alcançar 40 °C. Para que esse plano dê certo, qual deverá ser a massa de gelo, adicionada ao balde, para alcançar seu objetivo? Considere $d_{H_2O} = 1\,g/ml$, $c_{H_2O} = 4180\ J/Kg°C$.

Vamos considerar que temos dois corpos: (i) a água quente e (ii) o gelo. Pelas leis da termodinâmica, você sabe que o calor sairá do corpo mais quente (perde calor, logo q < 0) para o mais frio (ganha calor, logo q > 0). Além disso, quando estes corpos entrarem em contato, eles atingirão o equilíbrio térmico, cuja temperatura é a desejada (T = 40 °C). Finalmente, para que o gelo alcance o equilíbrio térmico é necessário, inicialmente, fundir (à temperatura constante) depois do qual a água, em seu estado líquido, irá esquentar. Com isso, temos que: $-q_{H_2O} = q_{s\to l} + q_{l\to 40}$, com "$q_{H_2O}$" referindo-se ao calor cedido pela água quente; "$q_{s\to l}$", ao calor recebido pelo gelo durante a fusão e "$q_{l\to 40}$" ao calor que fará com que a água gelada esquente até 40 °C. Resolvendo:

$$-q_{H_2O} = q_{s\to l} + q_{l\to 40} \therefore m_{H_2O}\cdot c_{H_2O}\cdot \Delta T_{H_2O} = m_g.L_{s\to L} + m_g\cdot c_{l\to 40}\cdot \Delta T_{l\to 40}$$

$$m_g = -\frac{m_{H_2O}\cdot c_{H_2O}\cdot \Delta T_{H_2O}}{(c_{l\to 40}\cdot \Delta T_{l\to 40}) + L_{s\to L}} = -\frac{20(Kg)\cdot 4180(J/Kg\cdot °C)\cdot(40-100)(°C)}{\left(4180(J/Kg\cdot °C)\cdot(40-0)(°C)\right) + 333\cdot 10^3(J/Kg)}$$

$$m_g = 100{,}3Kg$$

Ou seja, você necessitará de 10,03 Kg de gelo, isso corresponde a aproximadamente 10 litros de água fria para resfriar 20 litros de água aquecida.

Sem medo de errar

Você foi contratado por uma empresa que trabalha com café. Eles estão encontrando problemas no processo de descafeinar o café. Em sua primeira reunião com o gestor, ele explicou que o processo de empregar a água como solvente de extração não tem apresentado bons rendimentos. Não obstante, a obtenção

do produto seco tem sido problemática também. Devido à alta temperatura de ebulição da água, o processo de secagem, além de demorado, requer uma temperatura relativamente alta, influenciando na propriedade organoléptica do produto. Por este motivo, ele solicitou que você realizasse um estudo em que indicasse uma técnica de extração melhor e, sobretudo, um solvente mais adequado. A única limitação imposta foi que o estudo do solvente deveria se restringir aos disponíveis na indústria, que são: etanol, clorofórmio e hexano. Outro dado relevante, diz respeito à solubilidade entre esses solventes, representada na Quadro 4.2:

Quadro 4.2 | Dados relativos de solubilidade

Solvente	Etanol	Clorofórmio	Hexano
Etanol	-	Solúvel	Insolúvel
Clorofórmio	Solúvel	-	Solúvel
Hexano	Insolúvel	Solúvel	-

Fonte: elaborado pelo autor.

A resolução deste problema consiste, inicialmente, em descobrir a natureza físico-química da molécula do café. Para tanto, é necessário que você fique atento à informação passada pelo seu gestor. Ele informou que o processo de extração da cafeína, empregando a água como solvente, não fornecia bons rendimentos. Isso indica que a cafeína não apresenta uma solubilidade adequada em água. Como a água é uma molécula polar, pode-se deduzir que a cafeína é uma molécula pouco polar. Assim, um solvente conveniente para esta extração deverá apresentar características físico-químicas semelhantes à cafeína.

Analisando a estrutura do etanol, é possível verificar a presença da ligação O-H, que é muito polarizada. Não obstante, esta molécula será capaz de realizar ligações de hidrogênio intermolecularmente, resultando em uma temperatura de ebulição relativamente alta. Por este motivo, espera-se que o etanol apresente um comportamento muito semelhante ao da água. Estendendo o procedimento para a análise do hexano, você deverá verificar que ele só apresenta ligações C-C e C-H. Consequentemente, esta molécula é completamente apolar, não constituindo um bom solvente de escolha para a resolução deste caso. Finalmente, o clorofórmio. Ele apresenta uma ligação C-Cl que é responsável pela polarização desta molécula. Esta polarização, por sua vez, é intermediária. Isto pode ser evidenciado a

partir do Quadro 4.1, em que o clorofórmio é o único solvente capaz de solubilizar tanto o etanol quanto o hexano.

Assim, dentre os três solventes, o clorofórmio deve apresentar uma polaridade da mesma ordem de grandeza da cafeína, tornando-o a melhor escolha, frente à água, ao etanol e ao hexano. Não obstante, como sua polaridade é moderada, é esperado que sua temperatura de ebulição seja inferior, tanto em relação à água, quanto em relação ao etanol. Com isso, a adoção do clorofórmio também resultará numa eficiência maior do processo de secagem do café, ao final do processo de extração.

Avançando na prática

Adulteração de combustível

Descrição da situação-problema

A agência nacional de petróleo (ANP) é um órgão público federal que fiscaliza o setor de combustível, além de outras atribuições. Desde 2015 (dado obtido em <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/adicao-de-27-de-etanol-na-gasolina-e-estabelecida-pelo-governo>. Acesso em: 19 jul. 2017), a ANP regulamentou que a gasolina comum poderia conter até 27% (v/v) de etanol anidro em sua composição. Imagine que uma cidade vem registrando altos índices de reclamações dos usuários, decorrente da qualidade da gasolina vendida nos postos de combustíveis. Intrigados com o ocorrido, um órgão público realizou uma consultoria com a sua agência. Eles estão solicitando um procedimento que, de forma inequívoca, mostre se o problema é proveniente de possíveis adulterações ou se é decorrente do alto teor de etanol. Para fins práticos, considere que a gasolina seja uma mistura que contenha só iso-octano (C_8H_8) e etanol (CH_3CH_2OH). O símbolo "(v/v)" refere-se ao percentual volume/volume entre soluto e solvente.

Resolução da situação-problema

A resolução deste problema consiste na análise preliminar das características físico-químicas das moléculas. O principal componente da gasolina é o C_8H_8. As ligações características desta molécula são as ligações entre os átomos de carbono (C-C) e a ligação entre carbono e hidrogênio (C-H). Ambas são apolares.

Primeiramente, porque a ligação C-C ocorre entre elementos iguais. Já com relação à ligação C-H, sua baixa polaridade decorre da pequena diferença de eletronegatividade dos respectivos elementos. Com isso, é possível afirmar que a molécula é apolar.

Já o etanol, além das ligações C-C e C-H, apresenta as ligações C-O e O-H. Estas últimas, são ligações polarizadas. Como a molécula é relativamente pequena, a influência da região apolar é menor se comparada à região polar. Por este motivo, a molécula é relativamente polar. A região apolar do etanol é importante, pois garante certa solubilidade na gasolina. Contudo, como o etanol é relativamente polar, ele também é solúvel em solventes polares, como a água. Assim, uma estratégia adequada para verificar o teor de etanol no combustível, consistiria na adição de um volume conhecido de água na amostra do combustível. Na sequência, será possível verificar que, após a agitação, a migração do etanol ocorrerá para a fase aquosa, por ser polar. A variação do volume da fase aquosa indicaria a quantidade de etanol que está presente na amostra do combustível.

Por exemplo, em uma amostra de 100 mL de combustível, a legislação permite que haja até 27 ml de etanol. Após a adição e homogeneização de 50 mL de água nesta mistura, há dois resultados possíveis: ou o volume da fase aquosa será menor ou igual a 77 mL ou maior que 77 mL. No primeiro caso, a amostra estará dentro das especificações, já no segundo, a amostra estará fora das especificações. Assim, em seu parecer, você deve sugerir o método de testar o teor de etanol no combustível empregando, somente, água e um cilindro graduado (proveta), antecipando os possíveis resultados e conclusões, além de ressaltar a simplicidade e robustez do método.

Faça valer a pena

1. Ao contrário do oxigênio e nitrogênio - os dois componentes mais abundantes da atmosfera - o vapor d'água pode mudar de um estado para outro (sólido, líquido, gasoso) nas temperaturas e pressões usuais na superfície da Terra. Os processos de mudança de estado exigem que calor seja absorvido ou liberado.
Fonte: <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap5/cap5-2.html>. Acesso em: 19 jul. 2017.
O processo de fusão, condensação e ebulição são considerados,

respectivamente, processos:
a) Exotérmico, exotérmico e exotérmico.
b) Exotérmico, endotérmico e exotérmico.
c) Endotérmico, endotérmico e exotérmico.
d) Endotérmico, exotérmico e endotérmico.
e) Endotérmico, endotérmico e endotérmico.

2. Sistema é uma porção limitada do universo, considerada como um todo para efeito de estudo. Sistema homogêneo ou material homogêneo ou matéria homogênea é aquele que apresenta as mesmas propriedades em qualquer parte de sua extensão em que seja examinado. Sistema heterogêneo ou material heterogêneo ou matéria heterogênea é aquele que não apresenta as mesmas propriedades em qualquer parte de sua extensão em que seja examinado.
Fonte: <http://www.mundovestibular.com.br/articles/9141/1/Sistemas-Substancias-e-Mistura/Paacutegina1.html>. Acesso em: 19 jul. 2017.

Analise as seguintes proposições:
I. Todo sistema heterogêneo possui, pelo menos, duas fases

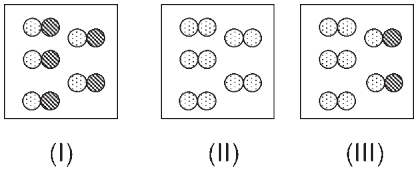
PORQUE

II. para que um sistema seja heterogêneo, as substâncias devem apresentar diferentes polaridades.

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta:
a) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
c) As asserções I e II são proposições falsas.
d) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
e) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.

3. Diferenciamos uma mistura de uma substância pura normalmente por suas constantes físicas, tais como: temperatura de ebulição, temperatura de fusão, massa específica e solubilidade. As substâncias puras mantêm suas constantes físicas inalteradas durante as mudanças de estados, diferentemente das misturas.
Fonte: adaptado de <http://www.sobiologia.com.br/conteudos/Oitava_quimica/materia11.php>. Acesso em: 19 jul. 2017.
Na figura abaixo encontram-se representados três sistemas, cujas substâncias foram representadas segundo o modelo atômico de Dalton.

Figura 4.5 | Diferentes sistemas contendo substâncias representadas segundo o modelo de Dalton



Fonte: elaborada pelo autor.

A partir desse esquema, julgue as seguintes assertivas:
I. O sistema I é uma mistura.
II. O sistema II é uma substância pura simples.
III. O sistema III é uma mistura.
IV. Todos os sistemas são formados por cinco moléculas.

A alternativa que contém somente os itens corretos é:
a) I.
b) I e II.
c) I, II e III.
d) II, III e IV.
e) I, II, III e IV.

Seção 4.2

Diagramas de fases

Diálogo aberto

As mentes mais revolucionárias que já passaram neste planeta tinham algo em comum: o poder da observação. Fatos e acontecimentos que, para nós, são tão comuns, como o dia ser claro e a noite ser escura, representavam, para eles, um grande enigma a ser desvendado. Todos nós sabemos que o gelo representa o estado sólido da água. Assim como todo sólido, apresenta um volume fixo, dureza e resistência mecânica. Contudo, você já reparou como o gelo é escorregadio? Você já observou este tipo de comportamento em algum outro sólido? Há outro fato muito interessante. Pegue dois cubos de gelo (de preferência, bem parecidos). Deixe um em repouso na bancada. No outro, faça pressão, como se quisesse esmagá-lo, com auxílio de um material isolante (pode ser um chinelo de borracha). Qual dos dois derreteu primeiro? Este questionamento guiará o conteúdo que você verá nesta seção.

E, já que estamos falando de água, vamos dar continuidade com o problema da seção anterior. Você foi contratado para atuar em uma empresa do ramo de café. O consumo deste produto, apesar de seguro, não é indicado em algumas situações, por exemplo, à noite. Em face deste inconveniente, a empresa vem procurando estabelecer uma metodologia de extração da cafeína do café. Contudo, eles estão encontrando problemas. O primeiro consistiu em encontrar uma solução ao procedimento de extração. O gestor informou que o processo empregava a água como solvente. Além do baixo poder extrator, a alta temperatura de ebulição da água forçava que o processo de secagem adotasse altas temperaturas, prejudicando as propriedades organolépticas do produto. Sua solução consistiu na análise físico-química dos solventes disponíveis na empresa. Considerando a baixa solubilidade da cafeína em água, o melhor solvente extrator deveria ser aquele que não fosse tão polar quanto a água, nem muito apolar. Dentre as opções disponíveis, o único solvente que apresentou esses atributos foi o clorofórmio.

Realmente, em um primeiro momento, este solvente se mostrou

muito adequado: além de apresentar um poder de extração superior à água, sua temperatura de ebulição era bem menor, contornando o problema da secagem do produto. Contudo, esta solução não agradou ao grupo de investidores da indústria, por questões ambientais e de saúde (o clorofórmio é hepatotóxico).

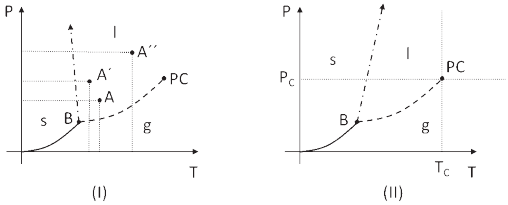
Em virtude deste revés, seu gestor solicitou que você propusesse um novo procedimento de extração, capaz de atender às demandas dos investidores e que fosse tão (ou mais) eficiente quanto a extração sólido-líquido realizada com clorofórmio. Sobretudo, que prescindisse da etapa de secagem. Para a resolução deste problema, você precisará saber o que é um diagrama de fase e o conceito de um estado crítico.

Não pode faltar

Na última sessão, você viu que a natureza das interações intermoleculares exerce uma grande influência no comportamento das substâncias. Por exemplo: substâncias polares tendem a apresentar uma temperatura de fusão maior que as substâncias apolares.

A justificativa para este comportamento diz respeito às características microscópicas do estado da matéria. No estado sólido, as moléculas encontram-se mais próximas entre si em relação ao estado líquido. Assim, para solidificar a matéria, uma abordagem consiste em retirar a energia do sistema, diminuindo a energia cinética das moléculas, possibilitando sua aproximação. Como no estado líquido as substâncias polares apresentam um grau de agregação maior que as substâncias apolares, é necessário retirar muito mais energia destas últimas. Por isso, as substâncias apolares apresentarão uma temperatura de fusão menor que as substâncias polares. Além da temperatura, outra forma de induzir a aproximação entre as moléculas é variando-se a pressão. O aumento da pressão promove a aproximação molecular, induzindo a transição de fase. Por este motivo, uma forma muito conveniente de se investigar as transições de fases é a construção de um gráfico P x T, denominado diagrama de fases (Figura 4.6).

Figura 4.6 | Representação esquemática de um diagrama de fases



Fonte: elaborada autor.

Os diagramas de fases representados na Figura 4.6 são característicos de um sistema contendo um componente. Antes de analisarmos as particularidades dos diagramas de fases, vamos analisar suas generalidades. Todo diagrama de fase conterá três regiões bem definidas, que corresponderão aos três principais estados da matéria: o sólido, o líquido e o gasoso. Em um diagrama P x T e, independente da substância, estes estados sempre estarão dispostos, como representados na Figura 4.6, isto é, com o estado sólido compreendido entre as linhas "_____" e "____ . ____", o líquido compreendido entre as linhas "____ . ____" e "_ _ _" e o gás, abaixo das linhas "_____" e "_ _ _". Uma forma segura para não se confundir é observar que a região delimitada pelo estado sólido sempre se posicionará nas condições de menor temperatura e maior pressão (condições que aumentam a coesão molecular). Ao contrário, o estado gás sempre estará posicionado na região de maior temperatura e menor pressão (condições que diminuem a coesão molecular).

As linhas que delimitam cada fase representam as coordenadas P e T em que há a coexistência entre duas fases em equilíbrio. Então, de acordo com a representação esquemática da Figura 4.6, a linha preta representa a transição de fase que ocorre entre o estado sólido e gás (sublimação); a linha azul, fusão e solidificação; e a linha vermelha, ebulição e condensação. Nas regiões delimitadas, exceto nas respectivas linhas, qualquer ponto P x T representa a condição em que a fase se encontra em equilíbrio (condição mais estável). Por exemplo: no ponto "A", a fase mais estável é a líquida, ou seja, as coordenadas T e P indicam a condição de equilíbrio da fase líquida, somente. A determinação da condição de equilíbrio de uma fase é obtida a partir da seguinte relação: F = C – P + 2, em que "F" refere-se ao grau de liberdade do sistema (quantidade de variáveis intensivas – pressão e temperatura – que podem variar independentemente, sem alterar o número de fases da condição de equilíbrio); "C", ao número

de componentes; "P", à quantidade de fases e o número inteiro (que neste caso é o "2") à quantidade de variáveis intensivas do sistema. Essa relação é conhecida como regra de fases de Gibbs. Vamos entender qual o significado desta relação no exemplo a seguir.

Exemplificando

Calcule o grau de liberdade de um sistema T x P constituído por um componente e uma fase.

O grau de liberdade pode ser obtido a partir da aplicação da regra de fases. Neste caso, temos: F = C – P + 2. Como só há uma componente e uma fase, então C=1 e P=1, respectivamente. Com isso, o grau de liberdade será: F = 1 – 1 + 2 = 2. Apesar da parte matemática ser relativamente simples, a interpretação deste resultado é o mais importante. Este número "2" indica que, quando o sistema for homogêneo, T e P podem variar independentemente (ou juntos) que a condição de equilíbrio não será quebrada. Este é o caso dos pontos A, A´ e A´´ da Figura 4.6.

Como você só lidará com substâncias puras, a relação da regra de fases pode ser simplificada para: F = 3 – P, pois o sistema sempre conterá um componente químico. Aplicando a regra de fases na região de transição (em que há duas fases, logo P = 2), encontramos F=1. Este resultado indica que, se houver uma variação da pressão, a temperatura obrigatoriamente deverá ser alterada, caso se deseje manter a condição de equilíbrio com duas fases. Finalmente, quando P = 3, F = 0. Este resultado indica que há um ponto (isto é, não há grau de liberdade) no diagrama de fases, em que as fases sólido, líquido e gás coexistem em equilíbrio. Este é o significado do ponto "B", indicado na Figura 4.6. Por este motivo, esse ponto é denominado ponto triplo.

Outra importante característica dos diagramas de fases diz respeito ao formato das linhas de transição. Observe as linhas preta e vermelha. Ambas representam a influência da temperatura na pressão de vapor da substância. A única diferença é que a linha preta representa o equilíbrio $\text{sólido} \rightleftharpoons \text{gás}$ e a vermelha, $\text{líquido} \rightleftharpoons \text{gás}$. Ambas apresentam um comportamento exponencial, isto é, a elevação da temperatura não aumenta na mesma proporção que a pressão do vapor no equilíbrio.

A princípio, isso parece contraditório, pois, como você viu na Seção 1.1, a pressão e temperatura são linearmente proporcionais. Contudo,

neste caso, há um fator a mais: a transição de fases. Assim, imagine que o sistema se encontra em equilíbrio com duas fases. Isso significa dizer que há moléculas na fase gás, digamos N1 moléculas. Com o aumento da temperatura do sistema, as N1 moléculas aumentarão linearmente sua pressão, considerando a aproximação da lei dos gases ideais. Contudo, o aumento da temperatura também será responsável por deslocar o equilíbrio, promovendo o aumento das moléculas da fase gás (N2 moléculas). Com isso, a pressão de vapor total será a média das respectivas contribuições das N1 moléculas com as N2 moléculas. Por este motivo, essas curvas apresentam um comportamento exponencial. Finalmente, elas não são idênticas, no que diz respeito à concavidade, pois as respectivas entalpias e entropias de sublimação são maiores que as entalpias e entropias de evaporação. Na próxima seção, você será apresentado ao aspecto quantitativo destas curvas.

Reflita

Qualitativamente, você saberia dizer porque a entalpia e a entropia de sublimação são maiores que a de evaporação? Dica: lembre-se que a sublimação é a passagem do sólido para o gás.

A reta que divide os estados líquido e sólido apresenta um formato muito diferente das transições envolvendo a fase gás. Sua inclinação, quase formando um ângulo reto (90°), denota que a fase condensada sofre pouca influência da pressão.

Assimile

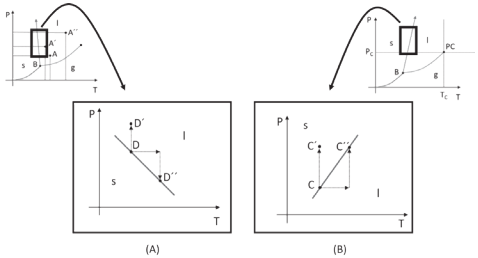
O termo "fase condensada" é um termo genérico, que engloba os estados sólido e líquido. Esse termo diz respeito às fases em que as interações intermoleculares são muito fortes.

Em geral, a grande maioria das substâncias, quando submetidas ao aumento da pressão, tendem a aumentar sua massa específica. Por este motivo, a reta que separa os estados sólido e líquido possui uma inclinação para a direita. Para facilitar o entendimento deste fenômeno, na Figura 4.7 foi feita uma ampliação desta região dos respectivos diagramas de fase da Figura 4.6.

Reflita

Por que o aumento da pressão resulta no aumento da massa específica da substância?

Figura 4.7 | Ampliação da reta sólido-líquido dos respectivos diagramas de fases da Figura 4.6



Fonte: elaborada pelo autor.

Considere o ponto C, na ampliação "(B)" da Figura 4.7, e uma situação em que F=2. Assim, se o sistema for submetido a um aumento de pressão, o sistema migrará para uma nova condição de equilíbrio (ponto C´), caracterizada pelo estado sólido.

Agora, vamos considerar uma situação em que F=1. Se o sistema for submetido a um aumento da temperatura, sua massa específica diminui, caracterizando a fase líquida. Contudo, essa condição é instável. Logo, o retorno à estabilidade (fase sólida e líquida em equilíbrio, ponto C´´) ocorrerá com o aumento concomitante da pressão. Esse comportamento, além de intuitivo, está de acordo com a análise microscópica das diferentes fases. Ao realizarmos a mesma análise na ampliação "(A)" (Figura 4.7), você verificará que, no primeiro caso (F=2), o aumento da pressão resultará no aumento da massa específica também. Porém, haverá a migração do sistema para a fase líquida (ponto D´). Já no segundo caso (F=1), o retorno à condição de equilíbrio, após o aumento da temperatura, ocorrerá com a diminuição da pressão (ponto D´´).

Algumas poucas substâncias, como a água, apresentam este comportamento anômalo. Em parte, isso é consequência das ligações de hidrogênio. No momento em que a água solidifica, seu volume aumenta devido às restrições de aproximação impostas por estas ligações de hidrogênio. A última parte do diagrama de fase que ainda não foi abordada diz respeito ao ponto PC. Este é o ponto crítico, condição a partir da qual não é possível fazer distinção entre as fases

líquida e gás. Apesar desta nomenclatura, a condição alcançada, após o ponto crítico, é estável e é denominada estado supercrítico. O fluido nestas condições é denominado fluido supercrítico. Por representar uma situação peculiar, as coordenadas deste ponto recebem o nome de temperatura e pressão críticas.

Assim como as temperaturas de ebulição e fusão, muitas substâncias apresentam as constantes críticas tabeladas. Uma das principais características do fluido supercrítico é que ele apresenta propriedades físicas (viscosidade, massa específica/densidade e difusividade) intermediárias entre os respectivos estados líquido e gás. Com isso o fluido supercrítico é capaz de exibir o poder de solvatação dos líquidos e a difusividade e viscosidade do gás.

Assimile

A difusão é uma propriedade relacionada ao movimento (espontâneo) das moléculas de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. A velocidade com que esta difusão ocorre é a difusividade. Assim, quanto maior a difusividade de um fluido, maior será seu poder de extração. A viscosidade é uma propriedade que os fluidos apresentam de oposição ao movimento. Logo, quanto menos viscoso for um fluido, mais facilitado será seu movimento. Em geral, o grau de viscosidade apresenta relação com as interações intermoleculares/proximidade entre as moléculas. Por este motivo, a tendência é que a fase gás apresente uma viscosidade menor que a fase líquida.

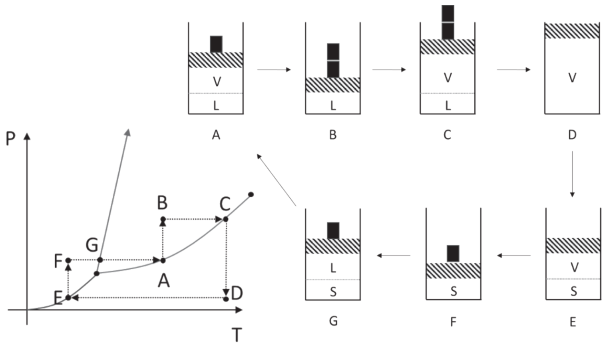
Pesquise mais

No vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=WpGFg8IorRQ>. (Acesso em: 9 ago. 2017) você verá a "aparência" do CO_2 supercrítico. O CO_2 é adicionado, em seu estado líquido, em uma câmara. Nos minutos iniciais é possível, facilmente, constatar as fases líquida e gás. Contudo, após ultrapassar o ponto crítico, não é possível observar a distinção entre fases, evidenciando a formação de uma fase homogênea. Neste instante, o CO_2 encontra-se em seu estado supercrítico.

No vídeo disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=KGyC47CtaFc>. (Acesso em: 9 ago. 2017) você verá o ponto triplo do cicloexano. É possível observar uma sequência de eventos. Inicialmente, há uma evaporação (o líquido borbulha). Essa evaporação, por ser endotérmica, esfria o líquido, tornando-o sólido. A partir da absorção de calor do ambiente, o sólido funde, reiniciando o processo.

Para isso, considere as seis transformações representas no diagrama de fases da Figura 4.8. Cada ponto deste diagrama de fases corresponderá a um sistema formado por um cilindro apresentando um pistão móvel e contendo uma substância somente. A pressão externa será representada por blocos de peso que poderão ser adicionados ou retirados do pistão. Iniciando pelo ponto "A", você verificará que ele está localizado em cima da linha que separa os estados líquido e gás. Por este motivo, o sistema é heterogêneo e composto por uma fase líquida em equilíbrio com a correspondente fase gás. Esse sistema sofre uma transformação isotérmica AB, caracterizada pelo aumento de pressão.

Figura 4.8 | Representação de possíveis transformações em um diagrama de fases



Fonte: elaborada pelo autor.

Essa pressão será responsável pela aproximação das moléculas, deslocando o equilíbrio para o consumo da fase vapor até seu esgotamento. Com isso, no ponto "B", o sistema será monofásico constituído, somente, pela fase líquida. Observe que, neste caso, não pode haver espaços "vazios" no sistema. Caso isso ocorresse, possibilitaria o estabelecimento do equilíbrio $\text{líquido} \rightleftharpoons \text{vapor}$. Em seguida, esse sistema é aquecido isobaricamente até o ponto C. O aumento da temperatura promove o aumento da energia das moléculas, possibilitando a formação da fase vapor. Esta será responsável por deslocar o pistão até que o equilíbrio seja alcançado no ponto C. A seguir, os pesos são retirados, possibilitando a expansão isotérmica do sistema. Isso será responsável por deslocar o equilíbrio no sentido da formação do vapor até alcançar o ponto D, onde haverá a extinção da fase líquida. Nesse momento, o sistema será monofásico, caracterizado pelo estado gás.

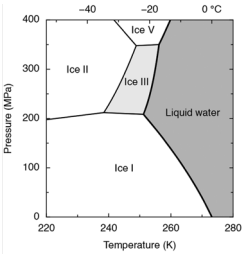
Iniciando o processo de volta, retira-se energia do sistema (resfriamento) isobaricamente. Assim, como parte do gás é sublimado, observa-se a retração do volume do recipiente. Esse processo ocorrerá até que seja alcançado o ponto D. Como esta linha é a separação entre as fases sólida e gás, o sistema será heterogêneo, formado pelos respectivos estados em equilíbrio. Com a permanência do resfriamento, o consumo de todo o vapor é acompanhado pela contração do volume até que o ponto E seja alcançado. Neste ponto, não há mais vapor e o volume do cilindro corresponde ao sólido formado.

Para que seja possível a transformação EF, o sistema é submetido a uma elevação da pressão (representado pela adição do bloco em cima do pistão). No ponto F, o sistema é aquecido isobaricamente até atingir o ponto G. Como este ponto encontra-se na linha entre os estados sólido e líquido, o sistema será heterogêneo, constituído pelas respectivas fases. Durante o processo de aquecimento GA, toda a fase sólida sofrerá fusão, transformando-se em líquido até que o ponto A seja alcançado, retornando ao estado inicial de equilíbrio dinâmico entre a fase líquida e vapor.

Assimile

Certas substâncias, no estado sólido, podem apresentar polimorfismo (ou alotropia). De uma forma simplificada, o polimorfismo refere-se à diferença no arranjo espacial das moléculas. Consequentemente, cada arranjo terá propriedades diferentes. Como exemplo, o diamante e o carvão são exemplos de alotropia do estado sólido do carbono. Como ilustração, na Figura 4.9 está representado um recorte do diagrama de fases do estado sólido da água, evidenciando o polimorfismo.

Figura 4.9 | Representação esquemática de uma ampliação da fase sólida da água, evidenciando o polimorfismo. "Ice I", "Ice II", "Ice III" e "Ice IV" referem-se aos diferentes polimorfismos do gelo. "Liquid Water" (Água líquida).



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Ice_III_phase_diagram.svg&oldid=212895298>. Acesso em: 22 jul. 2017.

Sem medo de errar

Você está atuando em uma empresa de café que pretende implementar um procedimento de extração da cafeína. Na seção anterior, você sugeriu a adoção do clorofórmio como solvente de extração. A adoção deste solvente mostrou-se muito mais eficiente em comparação com o procedimento anterior, que empregava a água. Contudo, esta solução não agradou ao grupo de investidores da indústria, por questões ambientais e sanitárias (o clorofórmio é hepatotóxico).

Em virtude deste revés, seu gestor solicitou que você propusesse um novo procedimento de extração, capaz de atender às demandas dos investidores e que fosse tão (ou mais) eficiente do que a extração sólido-líquido realizada com o clorofórmio. Você viu, na seção anterior, que um solvente promissor deve apresentar uma polaridade semelhante à molécula que se deseja extrair. Contudo, a eficiência da extração, ou seja, a quantidade de moléculas capazes de serem retiradas da outra fase, não se restringe, somente, à esta característica. Imagine que você escolhesse, por absurdo, uma substância sólida para extrair a cafeína. A polaridade poderia até ser a mais adequada, contudo, a eficiência da extração seria mínima por um único motivo: a baixa superfície de contanto entre o solvente e o soluto. Assim, é desejável que o solvente apresente uma alta superfície de contato, possibilitando a máxima interação com o soluto. Não obstante, outra característica relevante para o processo de extração diz respeito à difusividade e à viscosidade. Estes dois fatores serão influenciados pelo grau de aproximação das moléculas do solvente. Assim, um solvente que apresente moléculas mais afastadas entre si apresentará menor resistência ao deslocamento das moléculas do soluto para o solvente.

A princípio, o estado gás constituiria o melhor solvente de extração. Contudo, sua baixa massa específica (densidade) impede que o gás extraia o material do soluto. Para que você entenda esta relação, imagine que uma tarrafa (rede de pesca) simbolize a massa específica. Caso você deseje pegar camarões, é necessário que sua tarrafa apresente uma trama menor que o tamanho médio dos camarões. Caso contrário, você não pegará nada. Em nosso caso, a trama corresponde à quantidade de matéria em um dado volume. Assim, quanto maior for a quantidade de matéria, menor será a trama e, consequentemente, maior será a extração da molécula do

soluto. Uma forma de obter um fluido que apresente as propriedades de um líquido (alta densidade) resguardando as propriedades de um gás (baixa viscosidade e alta difusividade) é submetê-lo a uma condição de temperatura e pressão de forma que atinja a condição de equilíbrio do estado supercrítico. Como exemplo, você pode citar o CO_2 supercrítico. Este solvente, além de promover a extração da cafeína de uma forma mais eficiente do que o clorofórmio, é ambientalmente mais aceito. Além disso, ele é atóxico, atendendo às demandas do grupo investidor. Finalmente, o processo de extração também apresentará um ganho técnico, pois o processo de secagem será mais eficiente. Neste caso, será necessário, somente, um ajuste nas condições de temperatura e pressão para que o CO_2 vá para o estado gás, evitando que traços permaneçam no produto.

Assim, em seu relatório, você sugerirá que a extração seja realizada com um fluido supercrítico, pois este apresenta as propriedades físicas ideais que um solvente de extração deve apresentar. Não obstante, a adoção desta técnica também oferecerá vantagens na etapa de secagem do produto final, pois bastará o devido ajuste, nas condições de temperatura e pressão, para que o fluido se torne gás. Finalmente, você deverá indicar o emprego do CO_2 como fluido supercrítico, pois esta substância é relativamente segura, tanto do ponto de vista sanitário quanto ambiental.

Avançando na prática

Problemas com material quebradiço

Descrição da situação-problema

Uma empresa brasileira foi contratada para fazer ganchos metálicos que seriam empregados em uma expedição para a Antártica. O material fabricado foi submetido aos testes usuais de resistência mecânica, sendo aprovado em todos eles. Quando estes materiais chegaram no sítio exploratório, os exploradores constataram que todos os ganchos estavam danificados, ao ponto de se desfazerem com a mão! Com isso, todo o material retornou à fábrica no Brasil. Contudo, apesar dos materiais apresentarem deformações, os testes de resistência mecânica indicaram, novamente, que os materiais eram adequados.

Com o intuito de prevenir um possível conflito com a equipe da expedição, a fábrica entrou em contato com você, relatando

todo o episódio e solicitando seu parecer a respeito deste comportamento. Considere que este material é formado, somente, por uma substância pura.

Resolução da situação-problema

A resolução deste problema consiste, inicialmente, em aplicar a regra de fases para verificar a estabilidade da fase do material. Dentre as propriedades intensivas mais relevantes neste problema, tem-se a temperatura e a pressão. Esta última, por sua vez, pode-se aproximar como sendo constante. Como só há um componente (substância pura), a equação da regra de fases será: $F = C - P + 1 \therefore P = 2 - F$. O número máximo de graus de liberdade que o sistema pode assumir é $F = 1$. Portanto, para $F = 0$, $P = 2$ e para $F = 1$, $P = 1$. Este último resultado ($F = 1$ e $P = 1$) indica que, em uma transformação isobárica, independente da temperatura, a fase mais estável do material será homogênea. Isso corresponde ao observado pelo relato (o material está no estado sólido tanto no Brasil quando na Antártica). Contudo, é nítido que a estrutura do estado sólido não é a mesma.

Isso sugere que, no estado sólido, há regiões de transição sólido-sólido. De fato, esta região correspondendo à condição $F = 0$, $P = 2$. Com isso, é possível sugerir que este metal apresenta polimorfismo. Assim, em regiões com altas temperaturas (Brasil) o sólido apresenta uma estrutura cuja resistência mecânica é alta, ao contrário de situações de baixas temperaturas (Antártida), em que o sólido apresenta uma estrutura cuja resistência mecânica é baixa. Assim, em seu parecer, você deverá ressaltar que as contradições indicadas pelo material decorrem, possivelmente, à presença de polimorfismo em função da temperatura, tornando o metal inadequado para a atividade final. Além disso, você deverá recomendar que a adoção de outro material deverá ser acompanhada da apresentação do respectivo diagrama de fases, o que atestará a adequabilidade do mesmo.

Faça valer a pena

1. Na regra de fases de Gibbs, os graus de liberdade são definidos como o número de variáveis (temperatura, pressão e composição) que podem

sofrer variações, independentemente, sem alterar o número de fases em equilíbrio. (CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, [s.d.]).

Considere um sistema formado por um líquido puro A em contato com o ar. Esse sistema pode ser submetido a variações de temperatura e pressão. O número de graus de liberdade (F) pode ser calculado a partir da seguinte equação: F = C – P + 2. Com isso, é possível afirmar que:

a) Se o ar for composto, somente, pela mistura de O_2 e N_2, teremos um sistema formado por três componentes. Assim, considerando um processo isobárico, tem-se que F = 3 – 2 + 2 = 3.

b) Se o ar for composto somente por N_2, teremos um sistema formado por dois componentes. Assim, considerando um processo isobárico, tem-se que F = 2 – 2 + 2 = 2.

c) Se o ar for retirado do sistema, só restará um componente. Assim, considerando um processo isobárico, tem-se que F = 1 – 2 + 1 = 0.

d) Se o ar for composto, somente, por O_2, teremos um sistema formado por dois componentes. Assim, considerando um processo isobárico, tem-se que F = 2 – 2 + 1 = 1.

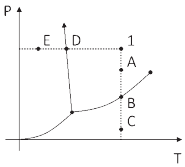
e) Se o líquido A for retirado do sistema, só restará um componente. Assim, considerando um processo isobárico, tem-se que F = 1 – 2 + 1 = 0.

2.

> **Os automóveis de vapor funcionavam de forma similar a qualquer outra máquina a vapor. A água fervia ao calor de bicos de querosene e o vapor era forçado a entrar em cilindros onde empurrava pistões, que faziam girar um eixo que movia as rodas. Isso era tudo o que queríamos de qualquer fonte de potência: um eixo giratório. (BBC BRASIL, 2016, [s.p.])**

Considere um cilindro contendo um pistão móvel. Dentro deste cilindro há água líquida e pura ocupando todo o volume do recipiente. Inicialmente, o sistema apresenta uma pressão P1 maior que a pressão no ponto triplo, PT. Ao injetarmos ar dentro deste cilindro à temperatura constante, o ponto que corresponderá ao novo estado de equilíbrio desta mistura, de acordo com o diagrama abaixo, será:

Figura 4.10 | Diagrama de fases contendo as possíveis transformações

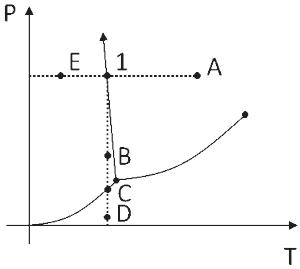


Fonte: elaborada pelo autor.

a) A.
b) B.
c) C.
d) D.
e) E.

3. "A fase na qual um corpo puro se encontra depende da temperatura e da pressão. Isto é, um gás pode ser liquefeito aumentando-se a pressão à temperatura constante e um sólido pode fundir-se ao ser aquecido à pressão constante." (WIKIBOOK, 2010, [s.p.])
Considere um cilindro contendo um pistão móvel. Dentro deste cilindro, há água líquida pura e gelo, de forma que ocupam todo o volume do recipiente. Inicialmente, o sistema apresenta uma pressão P1 maior que a pressão no ponto triplo, PT. Ao injetarmos ar dentro deste cilindro à temperatura constante, o ponto que corresponderá ao novo estado de equilíbrio desta mistura, de acordo com o diagrama abaixo, será:

Figura 4.11 | Diagrama de fases contendo as possíveis transformações



Fonte: elaborada pelo autor.

a) A.
b) B.
c) C.
d) D.
e) E.

Seção 4.3

Transformações físicas

Diálogo aberto

Você, provavelmente, deve conhecer pessoas que conseguem prever se o dia apresentará chuva ou não. Na verdade, a chave para o sucesso é que elas conseguiram, empiricamente, correlacionar a variação de pressão, ou de temperatura que antecede a precipitação. Do ponto de vista físico-químico, a chuva representa a transição da água, em seu estado gás, para o estado líquido.

Esta transição, conhecida como condensação, ocorre de forma exotérmica e com a diminuição da pressão atmosférica. Tais características são ainda mais evidentes em regiões continentais, devido à baixa umidade. Assim, se você começar a sentir um calor repentino e/ou se você tiver a sensação que seu ouvido "entupiu", prepare-se que a chuva estará a caminho. Isso tudo você verá nesta seção, na qual as transições de fases serão estudadas do ponto de vista da termodinâmica.

E, já que estamos falando de transição entre fases, vamos retornar ao problema da empresa que precisa desenvolver uma metodologia para a extração da cafeína. À frente deste projeto, você, inicialmente, melhorou a eficiência da extração, ao propor o emprego do clorofórmio como solvente extrator. Contudo, essa opção não agradou o grupo de investidores da empresa. Com isso, seu gestor solicitou a proposição de um novo procedimento de extração. A solução encontrada por você foi o emprego do CO_2 supercrítico. Sua argumentação baseou-se no fato deste fluido apresentar as melhores características tanto de um líquido (alta densidade) quanto do gás (baixa viscosidade e alta difusividade). Sua proposta agradou a todos, permitindo que a empresa implementasse esta nova metodologia de extração.

Em meio ao debate das condições iniciais para atingir o estado supercrítico do CO_2, a equipe técnica se viu diante de um grande dilema. Apesar deles disporem dos dados relevantes para alcançar o estado supercrítico do CO_2 (Tabela 4.2), um grupo defendia um procedimento que consistiria em submeter o CO_2 à seguinte

programação: (1) 25 °C, 1 atm → 25 °C, 75 atm → 35 °C, 75 atm. O outro grupo, ao contrário, defendia esta programação: (2) 25 °C, 1 atm → 35 °C, 1 atm → 35 °C, 75 atm. Assim, para dirimir essa dúvida, o gestor daquela área entrou em contato com você, solicitando que você indicasse qual programação seria mais eficiente do ponto de vista operacional: (1) ou (2)? Para que você seja capaz de resolver este problema, será necessário construir o diagrama de fases do CO_2, assunto que você aprenderá nesta aula.

Tabela 4.1 | Propriedades do CO_2 (PM = 44 g / mol)

$\Delta_{fus}H^\circ\ (kJ/mol)$	8,33	Temp. fusão (K)	217
$\Delta_{sub}H^\circ\ (kJ/mol)$	25,23	Temp. sublimação (K)	194,6
$\rho_{\text{sólido}}\ (kg/m^3)$	1565	Temp. ponto triplo (K)	216,8
$\rho_{\text{líquido}}\ (kg/m^3)$	1022	Temp. crítica (K)	304,2
Pressão ponto triplo	5,11	Pressão crítica (atm)	72,9

Fonte: adaptada de Atkins e Paula (2008, p. 995-1001); <http://cryobras.com.br/o-que-e-ogelo-seco/>. Acesso em: 18 ago. 2017.

Não pode faltar

Ao longo de sua jornada nesta disciplina, você foi apresentado às leis da termodinâmica. Como já foi dito, essas leis fornecem as bases matemáticas para explicar os fenômenos que nos cercam. Assim, a partir de agora, vamos analisar as transições de fases sob a óptica termodinâmica. Seguindo a linha desenvolvida ao longo do livro, vamos iniciar a análise das transformações físicas a partir da entalpia.

Em nosso dia a dia, toda transformação física da matéria (fusão, solidificação, ebulição, condensação etc.) ocorre sob pressão atmosférica, que é, para fins práticos, constante no local. Para quem não se lembra, a variação entálpica (ΔH) representa o calor à pressão constante (q_p). Assim, é possível analisar o ΔH dessas transformações. A variação entálpica de uma transformação física será a entalpia do estado final menos a entalpia do estado inicial. Assim, por exemplo, a variação entálpica da fusão ($\Delta_{fus}H$) corresponderá à entalpia do estado líquido menos a entalpia do estado sólido. Da mesma forma, a variação entálpica da vaporização ($\Delta_{vap}H$) será a entalpia do estado gás menos a entalpia do estado líquido. Empregando as transformações envolvendo a água, por exemplo, estes casos são convenientemente apresentados da seguinte forma:

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H^\circ = \Delta_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta_f^\circ(H_2O(s))$$
$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^\circ = \Delta_f^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f^\circ(H_2O(l))$$

O cálculo das respectivas entalpias de transição ocorre de forma usual. As respectivas entalpias de formação podem ser encontradas tanto em livros (por exemplo, no livro do Atkins e Paula, 2008) quanto na internet (por exemplo, no NIST - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Assim, considerando que $\Delta_f H^\circ(H_2O(l)) = -285{,}8\ kJ/mol$ e a $\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241{,}8\ kJ/mol$, a entalpia de vaporização será: $\Delta_{vap}H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) \therefore \Delta_{vap}H^\circ = -241{,}8 - (-285{,}8)$ $= +44\ kJ/mol$.

Entretanto, há situações em que o valor correspondente à entalpia de formação não está disponível. Este é o caso, por exemplo, da entalpia de formação da água em seu estado sólido $\Delta_f H(H_2O)(s)$). Neste caso, outra abordagem é necessária. Na Seção 4.1, você foi introduzido ao conceito de calor latente (L). Esta constante corresponde à quantidade de energia (calor, q) necessária para ocasionar a mudança de fase de uma determinada massa da substância. Como esse calor surge à pressão constante, então $L = q_p / m = \Delta H / m \therefore \Delta H = L \cdot m$. Como $L_{fus} = 333\ J/g$ (Seção 4.1), a entalpia molar de fusão da água, será:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta_{fus}H = L_{fus} \cdot m \\ PM(H_2O) = 18g/mol \end{array}\right\rangle \Delta_{fus}H = 333\ \frac{J}{\cancel{g}} \cdot \frac{18\ \cancel{g}}{mol} \cong +6{,}0\ kJ/mol.$$

Reflita

Apesar das tabelas, em geral, não apresentarem o valor de $\Delta_f H(H_2O)(s)$), isso não significa que ele não exista. Por qual método podemos obter este valor?

Para a obtenção dos valores da entalpia de condensação e solidificação, é necessário lembrar que estas transições se caracterizam pela reversão da vaporização e fusão, respectivamente. Assim, se no sentido direto a entalpia é positiva, no sentido reverso ela será negativa, ou seja:

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H = +6\ kJ/mol \qquad\qquad H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H = +44\ kJ/mol$$
$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s) \qquad \Delta_{solid}H = -6\ kJ/mol \qquad\qquad H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l) \qquad \Delta_{cond}H = -44\ kJ/mol$$

Finalmente, a obtenção da transição do sólido para o gás (sublimação) pode ser obtida a partir da lei de Hess. Tem-se, então:

$$H_2O(s) \rightleftharpoons \cancel{H_2O(l)} \qquad \Delta_{fus}H = +6\ kJ/mol$$
$$\cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H = +44\ kJ/mol$$
$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta_{sub}H^\circ = +50\ kJ/mol$$

A transição do gás para o sólido também é denominada ressublimação. Assim, $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(s) \quad \Delta_{ressub}H = -50\ kJ/mol$. É importante frisar que as entalpias de transição correspondem àquela região constante da curva de aquecimento do gráfico $T \times q$, em que a temperatura é constante. Contudo, nas regiões em que há variação da temperatura, a variação entálpica será: $\Delta H = n\overline{C_p} \cdot \Delta T$ (Figura 4.11)

Assimile

De uma forma prática, vaporização, evaporação e ebulição representam o mesmo fenômeno: transição do estado líquido para o gás. Contudo, a vaporização é um termo geral. A evaporação, por sua vez, ocorre quando a pressão de vapor do líquido é menor que a pressão atmosférica. Já a ebulição é caracterizada pela transição que ocorre quando a pressão de vapor do líquido é igual à pressão atmosférica.

As variações entálpicas, além de indicar a quantidade de energia necessária na transição, refletem a natureza das forças intermoleculares. Comparando as respectivas variações da entalpia de fusão e vaporização, é possível verificar que $H(g) > H(l) > H(s)$. Esta tendência, generalizada para a maioria das substâncias, reflete a intensidade das forças intermoleculares. Aplicando um raciocínio análogo à análise qualitativa da entalpia de ligação, a variação entálpica da transição também indicará o estado mais estável, com menor conteúdo energético. Assim, quando esta variação for positiva, o estado final apresentará interações intermoleculares mais fracas. Ao contrário, quando esta variação for negativa, o estado final apresentará interações intermoleculares mais fortes.

Intuitivamente, você sabe que todo sistema tende a uma situação mais estável (de menor energia). Então, como é possível que tenhamos os estados líquido e gás, se o sólido é o estado mais estável? Esta pergunta não pode ser respondida à luz da análise energética (entálpica), mas sim, a partir do cálculo da variação entrópica. Só para relembrar, se $\Delta S_T \geq 0$, o processo será espontâneo. Ao contrário, se $\Delta S_T < 0$, o processo será não espontâneo (será necessário gasto energético para ocorrer). Pela segunda lei da termodinâmica, a variação entrópica é definida como sendo: $\Delta S = q_{rev} / T$. Assim,

considerando um processo isobárico $q_{rev} = \Delta H$. Com isso, a variação entrópica na transição de fase será: $\Delta_{trans}S = \Delta_{trans}H / T_{trans}$. Vamos aplicar estas relações no estudo da fusão do gelo.

Exemplificando

A variação entálpica da fusão do gelo é dada por: $H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l) \quad \Delta_{fus}H° = +6\ kJ / mol$. Discuta a espontaneidade deste processo a (i) T = -10 °C, (ii) T = 0 °C e (iii) T = 10 °C.

A transição de fase é caracterizada por um processo isotérmico, isobárico e reversível. Assim, pela segunda lei da termodinâmica, temos:

$$\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H° / T_{fus} = 6000\ (J / mol) / 273\ K = +21{,}98\ J / mol \cdot K.$$

Este último valor refere-se à variação entrópica do sistema. Para julgar a espontaneidade do processo, é necessário calcular a variação entrópica das vizinhanças. Admitindo que o calor entre no sistema de forma reversível, a variação entrópica das vizinhanças será: $\Delta_{viz}S = q_{viz} / T_{viz} = -\Delta_{fus}H° / T_{viz}$. Assim, no caso (i), tem-se que:

$$\Delta_{viz}S = -6000(J / mol) / 263K = -22{,}81\ J / mol \cdot K$$
$$\Delta S_{total} = \Delta_{sist}S + \Delta_{viz}S \therefore \Delta S_{total} = +21{,}98(J / mol \cdot K) - 22{,}81(J / mol \cdot K) = +0{,}83\ J / mol \cdot K$$

No caso (ii), tem-se que:

$$\Delta_{viz}S = -6000(J / mol) / 273K = -21{,}98\ J / mol \cdot K$$
$$\Delta S_{total} = \Delta_{sist}S + \Delta_{viz}S \therefore \Delta S_{total} = +21{,}98(J / mol \cdot K) - 21{,}98(J / mol \cdot K) = 0\ J / mol \cdot K$$

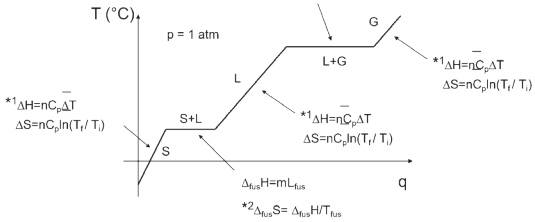
Finalmente, no caso (iii), tem-se que:

$$\Delta_{viz}S = -6000(J / mol) / 283K = -21{,}20\ J / mol \cdot K$$
$$\Delta S_{total} = \Delta_{sist}S + \Delta_{viz}S \therefore \Delta S_{total} = +21{,}98(J / mol \cdot K) - 21{,}20(J / mol \cdot K) = +0{,}78\ J / mol \cdot K$$

Esse exercício, apesar da simplicidade dos cálculos, é extremamente importante. Inicialmente demonstra que o fato do processo ser endotérmico não diz nada a respeito de sua espontaneidade. Além disso, prova matematicamente o que sabemos intuitivamente. A entropia total, à temperatura de -10 °C, é negativa. Nestas condições é possível afirmar que o gelo não derreterá espontaneamente. Para que isso ocorra, é necessário realizar trabalho, por exemplo, aplicar pressão sobre ele. Quando a temperatura for de 0 °C, o derretimento do gelo será espontâneo e reversível. Isso significa dizer que o sistema pode voltar ao seu estado inicial (gelo) como uma pequena variação da temperatura. Finalmente, quando a temperatura for de 10 °C, o derretimento será espontâneo e irreversível. Neste caso, mesmo que haja uma pequena variação de temperatura capaz de congelar a água, o sistema não retornará ao seu estado inicial, do ponto de vista termodinâmico.

Você dever ter percebido que, independente da temperatura da vizinhança, a variação entrópica da transição de fase é constante. Há de ser assim, pois a temperatura na transição de fase é constante. Contudo, como fica nas regiões em que a temperatura varia? Neste caso, a variação entrópica será: $\Delta S = S_2 - S_1 = n\overline{C_p}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$, em que "n" é o número de mols. Há um certo paralelismo entre o cálculo da entropia e da entalpia, no que diz respeito ao cálculo desenvolvido no processo de transformação física da matéria. Para que essa relação fique explícita, na figura abaixo encontram-se esquematizada a variação de entalpia e entropia em uma curva de aquecimento.

Figura 4.12 | Esquematização de ΔH e ΔS em uma curva de aquecimento da água a 1 atm. "T_i" e "T_f" são as correspondem às temperaturas iniciais e finais de cada processo



Fonte: elaborada pelo autor.

As informações apresentadas na Figura 4.12 possuem caráter ilustrativo e não devem ser interpretadas como definitivas, pois há várias formas de se obter o valor da variação entálpica e entrópica. Por exemplo, em "*1" a variação entálpica pode ser calculada como $q_p = \Delta H = mc\Delta T$. Em "*2", a variação entrópica pode ser calculada como $\Delta S = S_2(T) - S_1(T)$. (OBS.: "$S(T)$" significa o valor da entropia à temperatura "T"). Assim, você deverá empregar a relação que for mais conveniente para a resolução de um determinado problema. À semelhança da mudança dos sinais das respectivas variações entálpicas na transição de fase, o mesmo será observado para a variação entrópica (apesar da razão diferir).

Reflita

Você saberia dizer por que as respectivas entropias de uma transição de fase apresentam sinais opostos?

Considerando as respectivas temperaturas normais das transições de fase da água a 1 atm, tem-se que:

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l) \quad \Delta_{fus}S = +21{,}98\ J/K \cdot mol \qquad H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad \Delta_{vap}H^\circ = +117{,}96\ J/K \cdot mol$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s) \quad \Delta_{solid}S = -21{,}98\ J/K \cdot mol \qquad H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l) \quad \Delta_{cond}H^\circ = -117{,}96\ J/K \cdot mol$$

Comparando as respectivas variações entrópicas de fusão e vaporização, é possível verificar que $S(g) >> S(l) > S(s)$. Esta tendência, generalizada para a grande maioria das substâncias, reflete a intensidade das forças intermoleculares, de uma certa forma. Como o estado gasoso apresenta o menor grau de interações intermolecular, a tendência é que a matéria e, portanto, a energia, torne-se mais dispersa em comparação ao estado sólido, por exemplo.

Depois de aplicar as leis da termodinâmica no estudo das transições de fase, finalmente será possível estudá-la do ponto de vista da energia de Gibbs. Considere um mar de água pura a 0 °C, com um pequeno cubo de gelo. Considerando que esse sistema esteja a 1 atm, é possível afirmar que ele está em equilíbrio. Admitam que G_s e G_l correspondam, respectivamente, à energia de Gibbs do estado sólido e líquido. Neste caso, é possível afirmar que $G_s = G_l$? Apesar de tentador, esta igualdade está errada. Simplesmente, porque a $G_l >> G_s$ devido à quantidade de matéria. Para contornar esse inconveniente, trabalha-se com a energia molar de Gibbs, uma constante intensiva, definida como: $G = G / n = \overline{G}$. A relação entre a energia molar de Gibbs e a temperatura é uma velha conhecida sua ($\overline{G} = \overline{H} - T\overline{S}$). Contudo, esta relação pode ser tratada considerando variações muito pequenas (infinitesimais). Matematicamente, esta variação é representada pela letra "d" (diferencial). Neste caso, tem-se $d\overline{G} = d\overline{H} - d(T\overline{S}) = d\overline{H} - \overline{S}dT - Td\overline{S}$. O desenvolvimento desta relação leva à: $d\overline{G} = \overline{V}dP - \overline{S}dT$ em que "$\overline{V}$" é o volume molar. Considere o equilíbrio de fase representado por 1 ⇌ 2, cujos números representam uma fase genérica. Desta forma, tem-se que $\overline{G}_1 = \overline{G}_2 \Leftrightarrow d\overline{G}_1 = d\overline{G}_2$. Substituindo as respectivas energias molares de Gibbs:

$$\left.\begin{aligned} d\overline{G}_1 &= \overline{V}_1 dP - \overline{S}_1 dT \\ d\overline{G}_2 &= \overline{V}_2 dP - \overline{S}_2 dT \end{aligned}\right\rangle \overline{V}_1 dP - \overline{S}_1 dT = \overline{V}_2 dP - \overline{S}_2 dT.$$

A partir desta nova igualdade, é possível obter uma relação entre pressão e temperatura e, com isso, relações matemáticas que habilitem analisar as transições de fases e, principalmente, o diagrama de fases. Assim, tem-se:

$$\overline{V}_1 dP - \overline{S}_1 dT = \overline{V}_2 dP - \overline{S}_2 dT \therefore \quad \overline{V}_2 dP - \overline{V}_1 dP = \overline{S}_2 dT - \overline{S}_1 dT \therefore \left(\overline{V}_2 - \overline{V}_1\right) dP = \left(\overline{S}_2 - \overline{S}_1\right) dT \therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\left(\overline{S}_2 - \overline{S}_1\right)}{\left(\overline{V}_2 - \overline{V}_1\right)} = \frac{\Delta \overline{S}}{\Delta \overline{V}}$$

Do ponto de vista prático, contudo, medir a entropia não é trivial. Considerando que $\Delta \overline{S} = \Delta \overline{H} / T$, a relação pode ser atualizada para: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \overline{H}}{T \Delta \overline{V}}$. Esta última relação é conhecida como equação de Clapeyron, em homenagem ao engenheiro que a formulou.

Esta equação habilita medir a taxa de variação da pressão em função da temperatura de qualquer transição de fase, a partir de propriedades facilmente mensuráveis, como a entalpia molar, o volume molar e a temperatura. Vamos aplicá-la no estudo do diagrama de fases. Iniciando com a transição sólido-líquido (fusão), é possível prever a inclinação da reta que separa estes estados. Para tanto, é necessário verificar o sinal da taxa de variação. Assim, se $dP / dT > 0$, a função será crescente. Ao contrário, se $dP / dT < 0$, então a função será decrescente. Na fusão o fator $\Delta H / T$ sempre será positivo. Assim, quem influenciará no sinal da taxa será a variação do volume molar. $\overline{V}$ relaciona-se com a densidade (d) da seguinte forma: $\overline{V} = PM / d$, em que "PM" é o peso molar da substância. Em geral, como a densidade decresce do estado sólido para o estado gás, então o volume molar diminui do gás para o sólido. Por este motivo, $\overline{V}_L > \overline{V}_s \Leftrightarrow \Delta \overline{V} = \overline{V}_L - \overline{V}_s > 0$. Nestes casos, a função será crescente.

Para sabermos se esta função é uma reta ou curva é necessário integrar dP / dT. Com isso, obtém-se que $P_2 - P_1 = \Delta P = \frac{\Delta_{fus} \overline{H}}{\Delta_{fus} \overline{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$. Como esta equação é do 1° grau, há uma reta que separa os estados sólido do líquido, partindo do ponto triplo. Não obstante, no caso em que $dP / dT > 0$, essa reta é crescente. Em alguns casos, como a água, a densidade do estado líquido é maior que do estado sólido. Por este motivo, $\overline{V}_L < \overline{V}_s \Leftrightarrow \Delta \overline{V} = \overline{V}_L - \overline{V}_s < 0$. Logo, $dP / dT < 0$, indicando que a reta é decrescente. No caso de equilíbrios envolvendo vapor, o volume molar da fase gás é muito maior em comparação com a fase condensada. Com isso, $\Delta \overline{V} \sim \overline{V}_{gás} > 0$. Semelhante à fusão, a transição para fase gás sempre apresentará $\Delta \overline{H} / T > 0$. Assim, é possível concluir que as respectivas funções serão crescentes. Para sabermos se esta função é uma reta ou curva, é necessário integrar dP / dT. Com isso, obtém-se que $\ln(P_2 / P_1) = \Delta_{trans} \overline{H} / R \times (T_2 - T_1) / T_1 \cdot T_2$. Simplificadamente, esta equação é do tipo $P_2 = P_1 \cdot e^a$, em que $a = \Delta_{trans} \overline{H} / R \times (T_2 - T_1) / T_1 \cdot T_2$. Como a função é crescente e exponencial, então a transição envolvendo gás será delimitada com uma curva com concavidade para cima.

Apesar destas informações não apresentarem nenhuma novidade para você, a partir de agora você estará apto a construir seu próprio diagrama de fases. Finalmente, é possível desmembrar a equação $\ln(P_2 / P_1) = \Delta_{trans}\overline{H} / R \times (T_2 - T_1) / T_1 \cdot T_2$, visando a obtenção de uma relação direta entre P e T. Desta forma, tem-se:

$$\left.\begin{array}{l} \ln(P_2 / P_1) = \ln P_2 - \ln P_1 \\ (T_2 - T_1) / T_1 \cdot T_2 = \dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2} \end{array}\right\rangle \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta_{trans}\overline{H}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \therefore \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta_{trans}\overline{H}}{RT_1} - \frac{\Delta_{trans}\overline{H}}{RT_2}$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta_{trans}\overline{H}}{RT_2} + C \text{ ; } \ln P_1 = -\frac{\Delta_{trans}\overline{H}}{RT_1} + C\text{, em que "C" é uma constante.}$$

Da Seção 3.3, você deve lembrar de uma equação muito parecida em que $\ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$. Em um equilíbrio do tipo $\text{sólido} \rightleftharpoons \text{gás}$, $K = K_p = P_{gás}$. Portanto, $\ln K = \ln P = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$, ou seja, $C = \frac{\Delta S°}{R}$.

Pesquise mais

Neste link: <https://phet.colorado.edu/en/simulation/states-of-matter> você encontrará um aplicativo em que você poderá visualizar o efeito da temperatura e pressão na transição de fase. Apesar de estar em inglês, o software é bastante intuitivo, não comprometendo seu uso, caso você não tenha familiaridade com a língua.

Sem medo de errar

Vamos retornar ao problema da empresa que precisa desenvolver uma metodologia para a extração da cafeína. À frente deste projeto, você propôs o emprego do CO_2 supercrítico como um novo método de extração. Em meio ao debate das condições iniciais para atingir o estado supercrítico do CO_2, a equipe técnica se viu diante de um grande dilema.

Apesar deles disporem dos dados relevantes para alcançar o estado supercrítico do CO_2 (Tabela 4.1), um grupo defendia um procedimento que consistiria em submeter o CO_2 à seguinte programação: (1) 25 °C, 1 atm → 25 °C, 75 atm → 35 °C, 75 atm. O outro grupo, ao contrário, defendia esta programação: (2) 25 °C, 1 atm → 35 °C, 1 atm → 35 °C, 75 atm. Assim, para dirimir essa dúvida, o gestor daquela área entrou em contato com você, solicitando que

você indicasse qual programação seria mais eficiente, do ponto de vista operacional: (1) ou (2)?

Tabela 4.2 | Propriedades do CO_2 (PM = 44 g / mol)

$\Delta_{fus}H^\circ\ (kJ/mol)$	8,33	Temp. Fusão (K)	217
$\Delta_{sub}H^\circ\ (kJ/mol)$	25,23	Temp. Sublimação (K)	194,6
$\rho_{\text{sólido}}\ (kg/m^3)$	1565	Temp. ponto triplo (K)	216,8
$\rho_{\text{líquido}}\ (kg/m^3)$	1022	Temp. crítica (K)	304,2
Pressão ponto triplo	5,11	Pressão crítica (atm)	72,9

Fonte: adaptada de Atkins e Paula (2008, p. 995-1001); <http://cryobras.com.br/o-que-e-ogelo-seco/>. Acesso em: 18 ago. 2017.

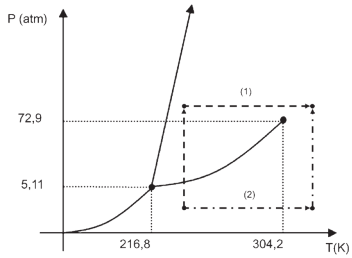
A primeira parte para resolver este problema consistirá na construção do diagrama de fases do CO_2. Inicialmente, você já tem dois pontos: as coordenadas do ponto crítico e as do ponto triplo. Faltam, portanto, determinar as delimitações entre as fases sólida, líquida e gás. Para tanto, é necessário aplicar a equação de Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}}{T\Delta V}$. Começando pela transição sólido-líquida, você deve verificar se $dP/dT > 0$ ou $dP/dT < 0$. Com os dados, é possível verificar que $\Delta_{fus}H^\circ / T_{fus} > 0$. Para determinar o $\Delta_{fus}V$, você deve fazer:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta_{fus}\overline{V} = \overline{V}_L - \overline{V}_G \\ \overline{V}_L = PM/\rho_{\text{líq}} = 0{,}0431\ L/mol \\ \overline{V}_G = PM/\rho_{\text{gás}} = 0{,}0281\ L/mol \end{array}\right\rangle \Delta_{fus}\overline{V} = 0{,}0431\ L/mol - 0{,}0281\ L/mol = 0{,}015\ L/mol$$

Assim, é possível deduzir que $dP/dT > 0$. Como a equação que descreve a transição sólido-líquida é do 1° grau ($P_2 - P_1 = \Delta P = \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{\Delta_{fus}\overline{V}} \ln\frac{T_2}{T_1}$), você concluirá que há uma reta que separa o estado sólido do líquido, partido do ponto triplo.

No caso das transições envolvendo gás, a equação apresenta um perfil hiperbólico ($P_2 = P_1 \cdot e^a$). Como $\Delta\overline{V} \sim \overline{V}_{gás} > 0$, então $\Delta_{sub}H^\circ / T_{sub} > 0$. Logo, a função será crescente. Na transição líquido-gás, é necessário encontrar o valor de $\Delta_{vap}H^\circ$. Este será: $\Delta_{vap}H^\circ = \Delta_{sub}H^\circ - \Delta_{fus}H^\circ = 17{,}0\ kJ/mol$. Portanto, $\Delta_{vap}H^\circ / T_{vap} > 0$. Logo, esta função também será crescente. Com isso, é possível esboçar o diagrama de fase da Figura 4.13:

Figura 4.13 | Esboço do diagrama de fases do CO_2. Em "— — —" está esquematizado a programação (1) e em "— . —", a programação (2).



Fonte: elaborada pelo autor.

A partir deste esboço, as respectivas programações foram representadas. A diferença fundamental entre as duas programações é que a programação (1) permitirá que o CO_2 mude de fase (de gás para líquido), enquanto que a programação (2) atingirá o estado supercrítico sem que haja transição de fase. Assim, em seu parecer, você deverá apresentar o diagrama de fases com as programações, mostrando que, a princípio, elas não apresentarão limitações técnicas. Contudo, deverá salientar que é esperado que na programação (1) haja liquefação do CO_2 antes de atingir o estado supercrítico, enquanto que na programação (2), o estado supercrítico será alcançado sem transição de fase. Finalmente, agora a empresa contará com um processo que é capaz de produzir um café descafeinado de alto padrão, sem riscos à saúde e ao meio ambiente.

Avançando na prática

Segurança de um tanque de armazenamento

Descrição da situação-problema

Uma equipe brasileira encontra-se na Groelândia, estudando um tipo de gelo especial conhecido como clatratos. Estes clatratos são compostos de inclusão que, devido às condições de temperatura e pressão, são capazes de armazenar gases, como o gás carbônico.

O objetivo desta pesquisa é verificar se o teor de gás carbônico nos clatratos vem apresentando variação em função do tempo. Com isso, os pesquisadores estão recolhendo amostras de gelo e estocando em um tanque à -40 °C. Nestas condições, a pressão

medida do tanque era de 1000 kPa, mantendo o CO_2 liquefeito. Infelizmente, a equipe recebeu a notícia de que precisaria regressar ao país, devido ao contingenciamento de verbas. Isso criou uma grande preocupação no grupo, pois havia o risco de perder toda a amostra de clatrato armazenada no tanque. Com o intuito de evitar maiores riscos, eles entraram em contato com você, perguntando se o tanque, projetado para uma pressão máxima de 10000 kPa, suportaria as condições de temperatura do Brasil. Considere que o país apresenta uma temperatura média de 25 °C e analise os dados da Tabela 4.2.

Tabela 4.3 | Propriedades do CO_2

$\Delta_{fus}H^\circ\ (kJ/mol)$	8,33	R (J / mol K)	8,31 J / mol K
$\Delta_{evap}H^\circ\ (kJ/mol)$	17,0	PM (g / mol)	44

Fonte: adaptada de Atkins e Paula (2008, p. 995-1001); <http://cryobras.com.br/o-que-e-ogelo-seco/>. Acesso em: 18 ago. 2017.

Resolução da situação-problema

O problema informa que, nas condições iniciais, o CO_2 encontra-se em seu estado líquido. Na condição de equilíbrio, tem-se que $CO_2(l) \rightleftharpoons CO(g)$. Qualitativamente, é possível antecipar que o aumento da temperatura deslocará o equilíbrio para a direita, aumentando a pressão de vapor no tanque. Para quantificar este aumento, você poderá empregar a equação de Clapeyron correspondente à delimitação líquido-gás. Com isso, $\ln(P_2/P_1) = \Delta_{evap}\overline{H}/R \times (T_2 - T_1)/T_1 \cdot T_2$. Como $P_1 = 1000\ kPa$; $T_1 = 233\ K$; $P_2 = ?$; $T_2 = 298\ K$; $\Delta_{evap}H^\circ = 25{,}23\ kJ/mol$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{P_2}{1000\ (kPa)}\right) = \frac{17{,}0 \times 10^3\ (J/mol)}{8{,}31\,(J/mol \cdot K)} \times \frac{298(K) - 233(K)}{298(K) \cdot 233(K)}$$

$$\ln P_2 - \underbrace{\ln 1000}_{6{,}91}(kPa) = 2{,}046 \times 10^3\ \cancel{(K)} \times 9{,}36 \times 10^{-4}\ \cancel{(K)^{-1}} \therefore \ln P_2 = 1{,}92 + 6{,}91(kPa)$$

$$P_2 = e^{8{,}83} = 6836{,}29\ kPa$$

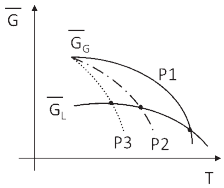
Assim, em seu parecer deverá constar que a pressão máxima alcançada pelo CO_2, à temperatura de 25 °C, será de 6836,29 *kPa*. Como o tanque suporta até 10000 kPa, esta elevação da pressão de vapor não oferecerá riscos à equipe.

Faça valer a pena

1. Todo líquido encontra-se sob a influência de uma pressão, que representa um empecilho à saída das moléculas do estado líquido para o estado gás.

Na Figura 4.14, as linhas cheias representam as respectivas energias molar de Gibbs em função da temperatura, da água líquida e do seu vapor a 1 atm.

Figura 4.14 | Relação entre energia molar de Gibbs e temperatura



Fonte: elaborada pelo autor.

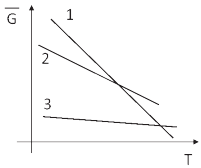
As curvas pontilhadas representam a influência da pressão sobre a energia molar de Gibbs do vapor de água. Com isso, é possível afirmar que:

a) P1 = P2 = P3.
b) P1 > P2 > P3.
c) P3 > P2 > P1.
d) P2 > P1 > P3.
e) P2 > P3 > P1.

2. A variação entálpica pode ser calculada como: $\Delta_r H° = \sum \Delta_{lig} H°(reagentes) + \sum \Delta_{lig} H°(produtos)$, em que " $\Delta_{lig} H°$ " é a entalpia de ligação. Do ponto de vista energético, a $\Delta_{lig} H°$ dos reagentes sempre será positiva, pois o processo é endotérmico (é necessário fornecer energia para promover a cisão homolítica da ligação). Ao contrário, $\Delta_{lig} H°$ dos produtos sempre será negativa, pois o processo é exotérmico (quando uma ligação é formada, há liberação de energia na forma de calor).

A energia molar de Gibbs pode ser definida da seguinte forma: $\overline{G} = \overline{H} - T\overline{S}$. Sejam $\overline{G}_S, \overline{G}_L$ e $\overline{G}_G$ as respectivas energias molar de Gibbs dos estados sólido, líquido e gás. Admitindo que $\overline{H}$ e $\overline{S}$ não variam em função da temperatura, a relação $\overline{G} \times T$ pode ser representada, conforme a figura abaixo:

Figura 4.15 | Relação $\overline{G} \times T$ dos estados sólido, líquido e gás



Fonte: elaborada pelo autor.

A opção que apresenta a correlação correta entre $\overline{G}_S, \overline{G}_L$ e $\overline{G}_G$ com os números "1", "2" e "3" indicados na figura é:

a) $\overline{G}_S = 1$; $\overline{G}_L = 2$; $\overline{G}_G = 3$.

b) $\overline{G}_S = 3$; $\overline{G}_L = 2$; $\overline{G}_G = 1$.

c) $\overline{G}_S = 3$; $\overline{G}_L = 1$; $\overline{G}_G = 2$.

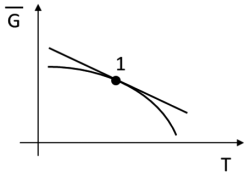
d) $\overline{G}_S = 1$; $\overline{G}_L = 3$; $\overline{G}_G = 2$.

e) $\overline{G}_S = 2$; $\overline{G}_L = 3$; $\overline{G}_G = 1$.

3. "Equação diferencial é uma equação que apresenta derivadas ou diferenciais de uma função desconhecida (a incógnita da equação)". (SÓ MATEMÁTICA, [s.d.], [s.p.])

A representação diferencial da energia molar de Gibbs é: $d\overline{G} = \overline{V}dP - \overline{S}dT$. Considerando um processo com pressão constante, o parâmetro termodinâmico representado pela reta tangente ao ponto "1" no gráfico $\overline{G} \times T$ a seguir, é:

Figura 4.16 | Relação $\overline{G} \times T$ à pressão constante



Fonte: elaborada pelo autor.

a) $\overline{V}$.

b) dP.

c) dT.

d) $+\overline{S}$.

e) $-\overline{S}$.

Referências

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CIÊNCIAS dos materiais. **Diagramas de equilíbrio**. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=14&top=27>. Acesso em: 5 set. 2017.

G1. **Por que terminamos usando gasolina se já tínhamos carros elétricos e a vapor?** Disponível em: <http://g1.globo.com/mundo/noticia/2016/02/por-queterminamos-usando-gasolina-se-ja-tinhamos-carros-eletricos-e-vapor.html>. Acesso em: 9 ago. 2017.

KOTZ, John C. et al. **Química geral e reações químicas**. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2010.

SÓ MATEMÁTICA. **Equações diferenciais**. <http://www.somatematica.com.br/superior equacoesdif/eq.php>. Acesso em: 5 set. 2017.

WIKIBOOKS. Curso de termodinâmica/Equilíbrio de fases de um corpo puro. Disponível em: <https://pt.wikibooks.org/wiki/Curso_de_termodin%C3%A2mica/Equil%C3%ADbrio_de_fases_de_um_corpo_puro>. Acesso em: 9 ago. 2017.

Anotações

Anotações

Anotações

Anotações

Anotações