

GASES I: A Experimentação

Atividade G1

Questões para reflexão:

1. Usando a equação $PV_m=RT$, calcule o valor de PV para um mol de um gás a 25,00 °C e 0,1000 bar. Considere $R= 0,08205746 \text{ L.atm/K.mol} = 0,08314472 \text{ L.bar/K.mol}$.
2. Qual seria o valor de PV quando a pressão fosse alterada para 100,0 bar?
3. Esquematize o gráfico de PV em função de P para um mol de um gás que segue a equação de estado $PV_m=RT$, a 25,00 °C.



4. Portanto, o valor de PV para esse mesmo gás a 25,00 °C e 1,000 bar de pressão será igual a

O fator de compressibilidade, Z, é dado pela equação: $Z = \frac{PV_m}{RT}$

Informação:

Questões para reflexão:

5. Qual é o valor de Z para um gás que segue a equação $PV_m = RT$? Qual é a unidade de Z ?
6. Esboce o gráfico de Z em função P para um mol de um gás que obedece a equação $PV_m = RT$ a $25,00\text{ }^\circ\text{C}$.



Dado: a Figura 1, abaixo, mostra a variação do fator de compressibilidade de vários gases a 298 K .

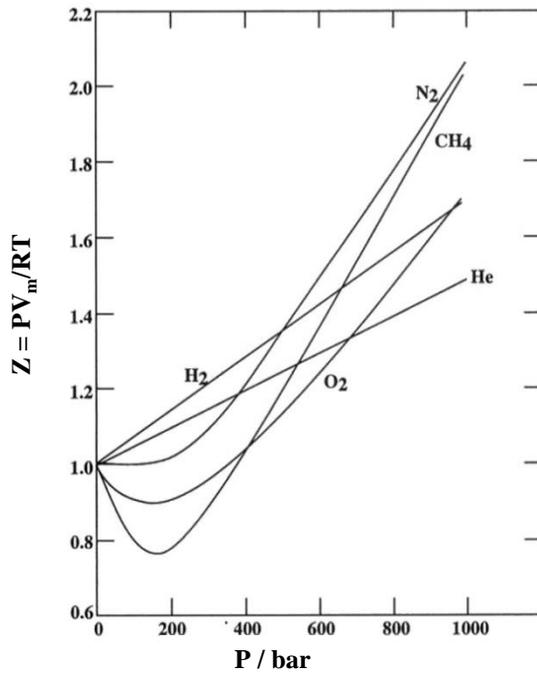


Figura 1

Questões para reflexão:

7. Baseado nos dados apresentados na Figura 1, quanto vale

a) $\lim_{P \rightarrow 0} Z$?

b) $\lim_{P \rightarrow 0} PV_m$?

8. Gás ideal é aquele que obedece a equação $PV = nRT$. Em que condições de pressão um gás real se comporta idealmente?

9. Se $Z > 1$, então V_m é maior, menor ou igual a $V_{m,ideal}$? Explique o seu raciocínio.

10. Se $Z < 1$, o gás é “mais compressível” ou “menos compressível” do que um gás ideal? Explique o seu raciocínio usando sentenças gramaticalmente corretas.

Exercícios recomendados - lista

Q7.

GASES II: Criando um Modelo

Atividade G2

Modelo: Teoria Cinética dos Gases

- ✓ Uma amostra macroscópica de um gás contém um número muito grande de partículas, que podem ser tratadas como partículas pontuais (ele não têm volume).
- ✓ As partículas se movem em movimento randômico, linear e contínuo. Nem todas as partículas têm a mesma velocidade (existe uma distribuição de velocidades).
- ✓ Não há forças atrativas ou repulsivas entre partículas.
- ✓ As partículas colidem entre si e com as paredes do recipiente. Essas colisões são perfeitamente elásticas (não há perda de energia translacional como resultado da colisão).
- ✓ A pressão é causada por colisão das partículas com as paredes do recipiente.

Questões para reflexão:

1. De acordo com o modelo, por que a pressão do gás aumenta quando o volume do recipiente é diminuído?

2. Um gás que tem todas as propriedades explicadas pela teoria cinética é chamada de gás ideal. Preveja qual gás, He ou CCl_4 , tem seu comportamento mais próximo daquele do gás ideal. Explique.

3. Explique, com argumentações físicas, porque uma colisão com a parede do recipiente causa uma pressão.

Informação:

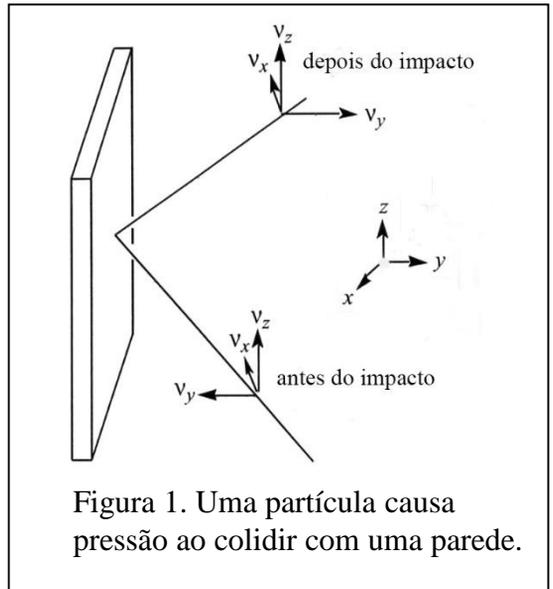
Como descrito no modelo, as colisões das partículas com as paredes do recipiente causam uma pressão. Mais especificamente, quando uma molécula colide com a parede há uma mudança na quantidade de movimento da partícula. Como mostrado na Figura 1, quando uma

partícula colide com a parede, a variação na quantidade de movimento é dada por

$$\begin{aligned}\Delta(mv) &= (mv)_{\text{depois}} - (mv)_{\text{antes}} = \\ &= mv_y - (-mv_y) = 2mv_y\end{aligned}$$

onde v_y = componente da velocidade na direção y.
Como a força é a variação da quantidade de movimento com o tempo, temos:

$$\begin{aligned}F &= ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}(mv) \\ &\Downarrow \\ F &= \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = \frac{2mv_y}{\Delta t}\end{aligned}$$



Pressão é força/área. Assim, a pressão causada pela partícula depende de vários fatores: a massa da partícula, as dimensões da partícula e o volume do recipiente.

Num conjunto de partículas nem todas as partículas se movem com a mesma velocidade. A velocidade média, $\langle v \rangle$, é dada por:

$$\langle v \rangle = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i$$

A energia cinética de uma partícula é dada por: $\epsilon_i = \frac{1}{2}mv_i^2$ (1)

Como a energia cinética de uma partícula depende do quadrado da velocidade, podemos definir a média do quadrado da velocidade:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

Pode ser mostrado (Capítulo 21, Atkins, 8 ed.: justificativa 21.1) que a pressão causada por N partículas de massa m, cada qual com velocidade v_i , num cubo de volume V, é

$$P = \frac{1}{3}N \frac{m \langle v^2 \rangle}{V} \quad \text{ou} \quad PV = \frac{1}{3}Nm \langle v^2 \rangle$$

Como a quantidade de mols, n, é igual a N/L, onde L é a constante de Avogadro,

$$PV = \frac{1}{3}nL \langle v^2 \rangle m \quad (2)$$

Questões para reflexão:

4. Mostre que a energia cinética de N partículas é $E_c = \frac{1}{2} Nm \langle v^2 \rangle$

A energia cinética de um mol de partículas é $E_c = \frac{1}{2} Lm \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$ (3)

5. Usando as equações anteriores, obtenha a equação de estado para um gás ideal

$$PV = nRT \quad (4)$$

6. Usando o que foi trabalhando até agora, discuta os conceitos de lei científica, lei limite e modelo.

7. De acordo com a equação (4), para um mol de um gás, a quantidade PV depende da natureza do gás, a uma dada temperatura? Explique.

8. Levando em consideração a sua resposta ao item 7, para um mol de um gás, a quantidade $\frac{1}{2}mL\langle v^2 \rangle$ depende da natureza do gás, a uma dada temperatura? Explique.
9. Admitindo comportamento ideal, a energia cinética de um mol de H_2 é a mesma de um mol de CH_4 , ambas na mesma temperatura. Explique porque essa afirmativa está de acordo com as repostas aos itens 7 e 8. Contudo, a massa de uma molécula de hidrogênio é bem menor que a massa de metano. Como se pode racionalizar esses fatos?

Exercícios recomendados - lista

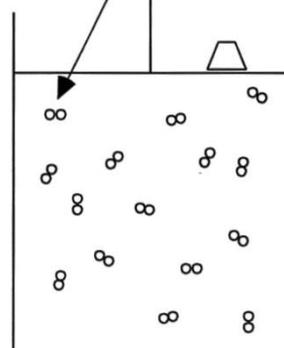
Q10.

GASES III: Gases Reais

Atividade G3

A teoria cinética dos gases descreve bem o comportamento dos gases já que reproduz uma lei empírica. Mas, algumas das suas hipóteses simplistas poderiam ser modificadas. Uma limitação do modelo é considerar que as partículas de um gás não têm volume.

um gás real (átomo ou molécula) tem volume



Questões para reflexão:

10. Para um gás ideal, $P = nRT/V$. Admitindo que n , R , T e V são mantidas constantes, a pressão do gás real esquematizada na figura acima será maior, menor ou igual que o valor de P calculado pela equação dos gases ideais. Explique.
11. Como você modificaria a equação dos gases ideais para corrigi-la pelo fato de partículas terem volume?
12. Em função das suas considerações no item 11, podemos escrever
$$P = \frac{nRT}{V - nb}$$

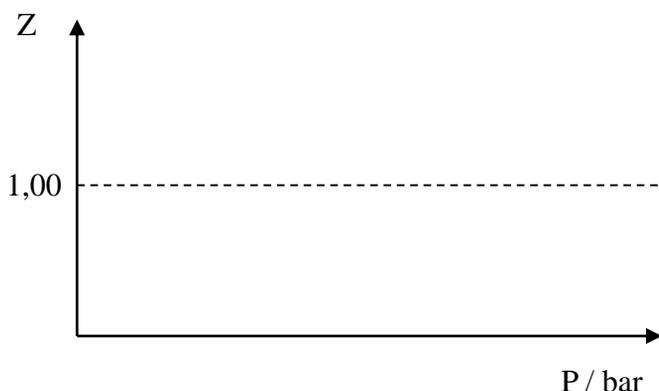
onde b é o *volume excluído* por mol de gás. Assim sendo, a pressão real é maior que a ideal: $P_{\text{real}} > P_{\text{ideal}}$ porque $V_{\text{efetivo}} < V_{\text{ideal}} = V_{\text{recipiente}}$. Para o metano, CH_4 , $b = 0,0428 \text{ L mol}^{-1}$. Usando a equação acima, complete a tabela abaixo:

V / L	P / bar	$PV / \text{L bar}$	Z
247,9	0,1000	24,79	1,000
123,99	0,2000	24,80	1,000
24,79	1,002		1,002
4,958		25,00	1,008
2,479	10,18	25,24	
0,2479			1,209

13. Na tabela da questão 12, os valores de PV são maiores ou menores do que os previstos pela lei dos gases ideais. Explique.

14. Na tabela da questão 12, os valores de Z são maiores ou menores do que os previstos pela lei dos gases ideais. Explique.

15. Esquematize o gráfico de Z em função de P para os dados da questão 12.



16. Uma das hipóteses da teoria cinética dos gases admite que não há forças atrativas ou repulsivas entre as partículas de gás. Essa hipótese é válida ou não, para gases reais. Justifique.

17. Que efeito causarão as forças atrativas na pressão do gás?

18. Para um gás ideal, $PV = nRT$, e para um gás cujas partículas têm volume, $P(V-nb) = RT$. Como você modificaria essa equação para levar em conta as forças atrativas entre partículas?

Informação:

J.D. van der Waals, ao formular seu modelo para gases reais chegou à seguinte equação:

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

onde $(V - nb)$ é o *volume efetivo* do recipiente e a é uma medida da intensidade das forças atrativas entre partículas.

Questões para reflexão:

19. Os valores de a para o $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ valem 2,29 e 5,52 $\text{bar L}^2 \text{mol}^{-2}$, respectivamente. Explique porque o valor de a para o $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ é maior que o correspondente para o $\text{CH}_4(\text{g})$.

Dado: A Tabela 1 abaixo apresenta os valores de PV calculados usando a equação de van der Waals para 1 mol de metano a 25 °C.

V / L	P / bar	PV / L bar	Z
247,9	0,09998	24,78	1,000
123,99	0,1999	27,78	1,000
24,79	0,9980	24,74	0,998
4,958	4,950	24,54	0,990
2,479	9,803	24,30	0,980
0,2479	89,60	20,72	0,836

20. Compare os dados da Tabela 1 com aqueles do item 12 e discuta sobre qual o fator mais importante (nessas temperatura e pressões) na causa do desvio da idealidade: o volume das partículas ou as forças atrativas entre moléculas. Justifique.

Exercícios recomendados - lista

Q14 e 15.

TRABALHO

Atividade T1

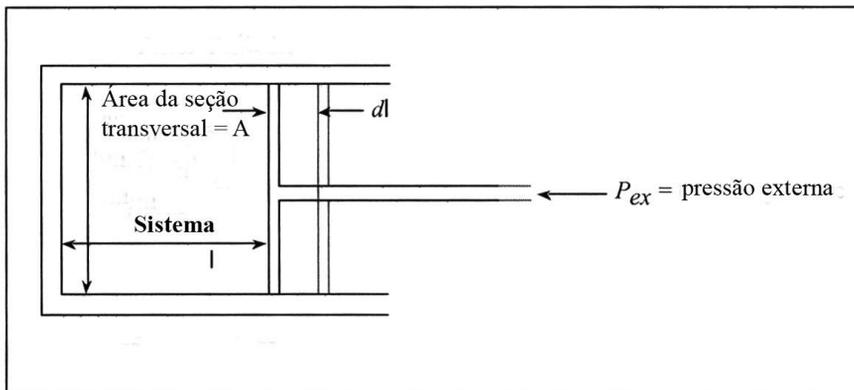
Informação

Você sabe que trabalho é definido pela equação (1):

$$\text{trabalho} = \text{força} \times \text{distância} \quad (1)$$

Contudo, para muitas aplicações químicas é mais conveniente tratar trabalho como pressão operando sobre um volume.

Esquema 1: Um sistema de pistão e cilindro contendo um gás. Expansão e Compressão.



$$\frac{\text{força}}{\text{área}} = \text{pressão externa}$$
$$\frac{f}{A} = P_{\text{ex}} \quad (2)$$

Quando o sistema é comprimido de um valor infinitesimal, dl , por uma força constante, f , uma quantidade infinitesimal de trabalho, dw , é realizado sobre o sistema.

Por convenção, trabalho realizado *sobre o sistema* é considerado positivo; quando o sistema realiza trabalho *sobre as vizinhanças*, trabalho é negativo.

Questões para pensar criticamente

1. Se o gás no sistema se expande, o trabalho é positivo ou negativo? Explique.
2. Se o sistema gasoso é comprimido, o trabalho é positivo ou negativo. Explique.
3. Forneça uma equação que relacione o trabalho infinitesimal, dw , com a força, f , que desloca o pistão de um sistema cilindro/pistão contendo um gás de uma distância infinitesimal dl .
4. Use a equação (2) para modificar a expressão do item 3 para expressar o trabalho infinitesimal, dw , em termos da pressão externa, P_{ex} , e da variação infinitesimal de volume, dV .

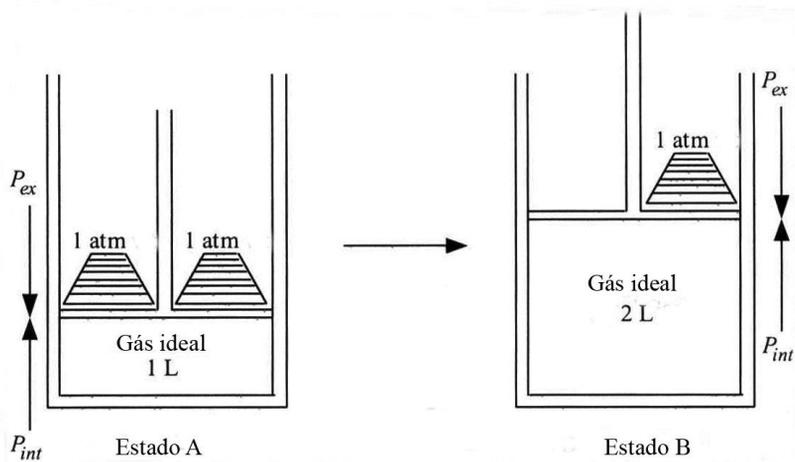
Modelo 2. Trabalho associado a um pistão em movimento. Expansão e Compressão.

Quando o pistão do modelo 1 se move de uma posição inicial l_i para uma posição final l_f , há uma variação de volume do sistema. O volume inicial é V_i , e o final, V_f .

A quantidade total de trabalho pode ser obtido integrando ambos os lados da equação obtida no item 4. O trabalho envolvido é definido a seguir:

$$\text{trabalho} = w = \int_{l_i}^{l_f} dw \quad (3)$$

Modelo 3: Trabalho Associado com o Movimento de um Pistão em Condições de Reversibilidade – Um Processo Reversível.



Para os estado A e B, as pressões interna e externa são iguais. Portanto, os sistemas estão em equilíbrio. Ambos os estados contém a mesma quantidade de mols de gás. Uma possível maneira do sistema ir do estado A para o B é retirar um dos pesos. Há outras maneiras.

Questões para pensar criticamente.

- Baseado nas descrições dos estado A e B no Modelo 3, pergunta-se se os dois sistemas estão na mesma temperatura. Se não, qual dos dois sistemas está à temperatura mais elevada? Explique seu raciocínio.
- Um **processo reversível** é caracterizado como sendo como sendo uma sucessão de estados de equilíbrio. Como você descreve matematicamente a relação entre as pressões interna e a externa numa expansão e numa compressão reversível.
- Imagine a remoção de um dos pesos da pistão no estado A:
 - O sistema ainda estará em equilíbrio quando o peso é removido? Justifique. O que ocorrerá quando o peso for removido?

- b) O processo descrito em (a) ocorre contra uma pressão externa constante? Justifique.
- c) Para alcançar o estado B, qual foi a variação da pressão do gás dentro do cilindro como resultado do processo?
- d) Durante o processo, o sistema alguma vez alcançou um estado de equilíbrio? Explique.
11. Sugira um caminho hipotético para ir do estado A para o estado B através de um processo reversível.
12. Use a equação do gás ideal e sua resposta ao item 4 para obter uma expressão que relaciona dw com dV para um processo reversível envolvendo um gás ideal. Nessa expressão não deve conter a variável P .
13. Integre ambos os lados da equação obtida no item 12 para obter uma expressão que relaciona o trabalho, w , ao volumes inicial e final para um processo isotérmico, T constante, reversível.
14. Por que o item 13 ficaria muito mais complicado se o processo não fosse isotérmico?

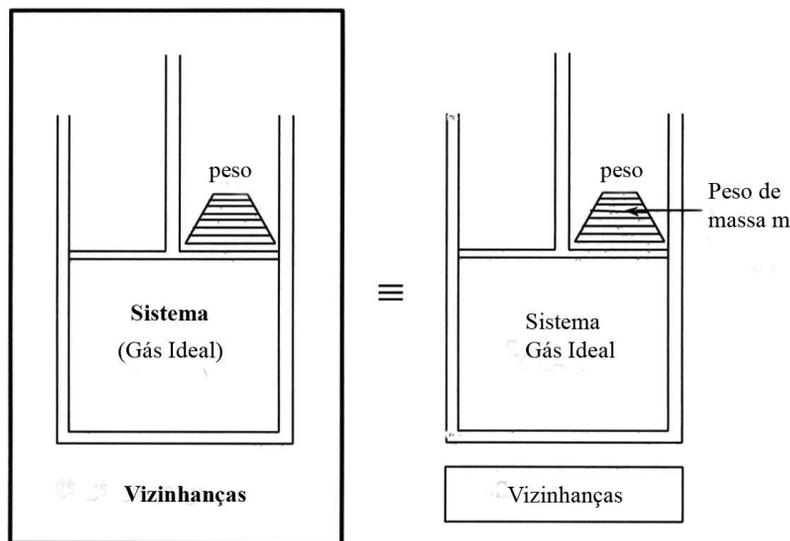
Exercícios recomendados - lista

Q5.

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Atividade T2

Modelo 1. Um gás ideal contido num cilindro com pistão.



Área da secção transversal do cilindro = A

Força do peso = mg

Energia potencial do peso = mgh

g = aceleração da gravidade

h = altura do peso

Ao tratar de questões termodinâmicas é conveniente dividir o universo em três componentes:

- ✓ o **sistema**: o sistema químico (p.ex., um gás num cilindro) de interesse que passa por uma transformação.
- ✓ as **vizinhanças mecânicas**: a parte do universo que pode sofrer uma transformação mecânica, como um levantamento ou um abaixamento de um peso, como resultado de sua interação com o sistema.
- ✓ as **vizinhanças térmicas**: todo o resto do universo que pode sofrer uma mudança térmica quando o sistema sofre uma transformação.

Informação:

A primeira lei da termodinâmica postula que a energia se conserva: em qualquer processo, a energia total antes e depois de ocorrido o processo é a mesma. A primeira lei também postula que a energia é aditiva, isto é: a energia total é a soma das energias das partes. A primeira lei da termodinâmica é uma lei que vem da experiência; ela não pode ser obtida a partir de princípios gerais. Contudo, não há experiência alguma que contradiga esta lei. Portanto, aceitamos essa lei natural como sendo de validade universal.

Questões para pensar criticamente

1. Se representarmos a energia das vizinhanças como U_{viz} , forneça uma expressão que relaciona a energia total do universo, U_{tot} , às energias do sistema, à fonte de pressão externa e as vizinhanças.
2. Escreva a expressão da variação da energia total, ΔU_{tot} .
3. Considere uma situação na qual as vizinhanças no Modelo 1 aquecem o sistema reversivelmente causando a sua expansão. Assim, a posição do pistão sobe de um valor Δh .
 - a) Há trabalho realizado nesse processo? Se não, por que não? Se afirmativo, o trabalho é positivo ou negativo? Justifique.
 - b) Se mais calor é fornecido pelas vizinhanças, você espera que a quantidade de trabalho aumente, diminua ou permaneça inalterada? Por que?
4. Lembre-se que a energia potencial de uma massa sujeita ao campo gravitacional é dado por $E_{\text{pot}} = mgh$, onde h é a medida da altura.
 - a) Admitindo que as únicas variações de energia para as vizinhanças mecânicas estão associadas com variações na energia potencial devido a variações na posição do peso, obtenha uma equação para ΔU_{mec} em termos de m, g e h .

b) Use sua resposta ao item (a), juntamente com a relação entre pressão, força e área para desenvolver uma expressão pra ΔU_{mec} em termos de pressão externa e a variação de volume do sistema.

5. Considere o processo descrito no item 4:

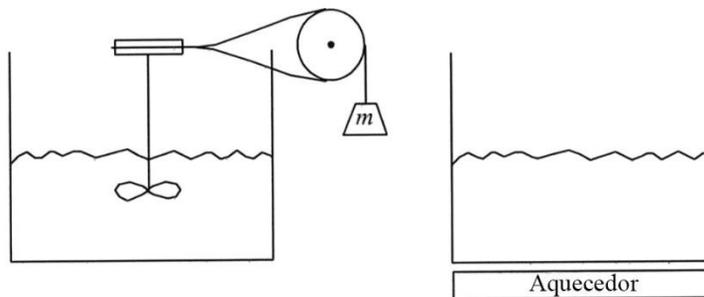
- a) A pressão externa é constante para esse processo?
- b) A pressão do sistema, a pressão interna, é constante? Explique.
- c) Experimentos em laboratório geralmente não são feitas com um cilindro com pistão, mas em recipientes abertos. Qual é a fonte de pressão externa nesses experimentos?

Modelo 2: Calor e Trabalho.

Há duas maneiras usuais de se mudar a energia de um sistema:

- o sistema pode ganhar ou perder calor;
- o sistema pode realizar trabalho ou ter trabalho realizado sobre si.

Tanto calor como trabalho se *manifestam através de mudanças nas vizinhanças* e aparecem somente durante uma mudança no estado do sistema. **Calor**, q , é energia desorganizada em trânsito, e como resultado da transferência de calor, as vizinhanças ficarão mais quente ou mais frio. Quando as vizinhanças se resfriam, q é convencionalmente considerado como sendo positivo. Trabalho, como calor, é um fluxo de energia, mas organizada, que se manifesta nas **fronteiras** de sistemas, e pode ser imaginado como sendo equivalente a uma elevação ou abaixamento de um peso nas vizinhanças – se o peso é arrastado, todos os átomos se movem no mesmo sentido e o fluxo de energia é organizado.



Questões para pensar criticamente

6. O Modelo 2 mostra dois béquers contendo água líquida. Descreva os processos que poderiam alterar a energia, ΔU_{sis} , da água que resultasse na mesma temperatura final.
7. Baseado no Modelo 2, escreva uma expressão que relaciona dU_{sis} a dq e dw , para uma transformação infinitesimal do sistema. Atenção à convenção de sinais! Explique com palavras o sentido físico dessa expressão.

Informação

Há um número de diferentes maneiras de um sistema químico sofrer uma transformação.

Pode-se citar:

- o Processos isotérmicos.
- o Processos reversíveis.
- o Processos isocóricos.
- o Processos isobáricos.
- o Processos nos quais não há troca de calor com as vizinhanças, o processos adiabáticos.

É muito útil para um químico saber calcular trabalho, calor e variações de energia de sistemas para esses tipos de transformações.

Questões para pensar criticamente

8. Qual é o valor de dT para um processo isotérmico?
9. Considere um processo adiabático reversível:
- a) Qual é o valor de dq para esse processo?
 - b) Sendo o processo reversível, como se relaciona dw com a pressão e o volume?

c) Use a sua resposta ao item 7 e as partes (a) e (b) para obter uma equação que relaciona dU_{sis} à pressão e o volume, para um processo adiabático reversível.

10. Para um processo a volume constante:

a) Qual o valor de dw ?

b) Use sua resposta ao item 7 e ao item (a) para obter uma equação que relaciona dU_{sis} com dq e dw .

11. Para um processo a pressão constante, obtenha uma expressão mostrando como dq está relacionado com dU_{sis} , P_{ex} e dV .

Informação

Energia é um tipo de função termodinâmica conhecida como diferencial exata ou **função de estado**. Isso quer dizer que o caminho usado para ir de um estado inicial até um estado final é irrelevante para a variação de energia produzida no processo. Em outras palavras, a variação numa função de estado independe do caminho e depende somente dos estados inicial e final. Por outro lado, q e w não são diferenciais exatas. Assim, o calor ou o trabalho associado a um processo dependem do caminho usado para produzir determinada variação de estado.

Não se imagina que um sistema tenha uma certa quantidade de calor ou de trabalho no começo do processo e outra, no final. Essas variáveis surgem durante o processo. Assim, o símbolo Δ que significa “variação” nunca é usada com q ou w . Por definição

$$\int dw = w \quad \text{e} \quad \int dq = q$$

Questões para pensar criticamente

12. Qual é a variação de energia para um sistema que sofre uma transformação cíclica, que começa e termina no mesmo estado?

13. Descreva dois processos com diferentes valores de w que têm os mesmos estados inicial e final.

14. Descreva um processo para o qual $\Delta U_{\text{tot}} = 0$.

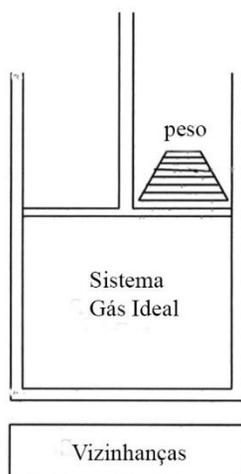
Exercícios recomendados - lista

Q18.

ENTALPIA

Atividade T3

Modelo 1. Um gás ideal confinado num cilindro com pistão



Entalpia, H , é definida como sendo:

$$H = U + PV \quad (1)$$

Define-se assim a propriedade termodinâmica porque ela é uma grandeza conveniente para emprego em muitas situações, como será visto.

Questões para pensar criticamente

1. Lembre-se que a energia, U , é uma função de estado (ou que dU é uma diferencial exata).

a) O produto PV é uma função de estado? Justifique.

b) É H uma função de estado? Justifique.

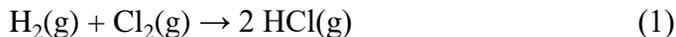
2. Use a definição de entalpia, eq. (1), para obter uma expressão geral para dH .
3. Use a expressão acima para obter uma expressão para dH para um processo a pressão constante.
4. Lembre-se que na atividade T1 vimos que $dw = -P_{\text{ex}}dV$. Agora, lembre de como dU se relaciona com dq e dw . Use a sua resposta ao item 3 para obter uma expressão que mostre a relação entre dH e dq para um processo a pressão constante.
5. De sua resposta aos itens 3 e 4 você pode obter equações envolvendo ΔH para processos a pressão constante. Como H é uma função de estado,

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \Delta H$$

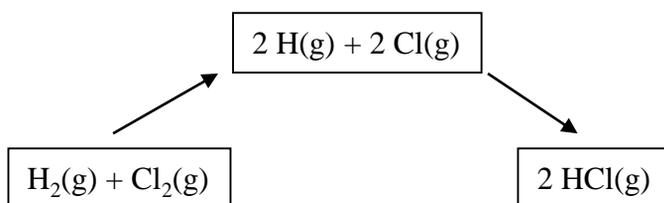
- a) Integre ambos os lados da sua resposta ao item 3 para obter uma equação para ΔH em termos de ΔU , $P_{\text{ex}} = P$, e ΔV para um processo a pressão constante.
- b) Integre ambos os lados da sua resposta ao item 4 para obter uma relação entre ΔH e q , para um processo a pressão constante. Explique com palavras o sentido físico dessa expressão.

Modelo 2: Entalpia como Função de Estado.

Considere a seguinte reação:



Como a entalpia é uma função de estado, podemos visualizar essa reação como ocorrendo através de duas etapas simples. Primeiramente quebram-se as ligações dos reagentes para formar átomos de hidrogênio e cloro na fase gases. A seguir, os átomos se recombinam para formar o produto da reação.



Informação

A notação $\Delta_r H$ é empregada para indicar a variação de entalpia de uma reação, isto é, a entalpia dos produtos menos a dos reagentes.

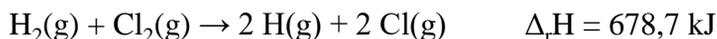
Para quebrar as ligações covalentes de um mol de moléculas de Cl_2 são necessários 243,4 kJ de entalpia:



São necessários 435,3 kJ de entalpia para quebrar um mol de moléculas de H_2 para formar átomos de hidrogênio:



Portanto, no processo de quebra de ligações gasta-se



Agora, ao combinar os átomos o sistema liberta calor:



A variação total de entalpia que ocorre durante a reação pode ser calculada pela combinação dos $\Delta_r H$ das duas etapas hipotéticas da reação:

$$\begin{array}{r} \text{quebra de ligação:} \quad 678,7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{formação de ligação:} \quad -863,2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \hline -184,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}$$

De acordo com os cálculos, a reação global é exotérmica ($\Delta_r H$ é negativa). 184,5 kJ de entalpia é liberado quando um mol de hidrogênio reage com um mol de cloro para formar dois mols de gás clorídrico:

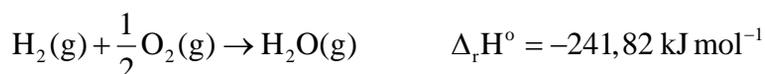


Questões para pensar criticamente

6. Em termos do valor do $\Delta_r H$ para a reação (1), realmente não importa se a reação de fato ocorre segundo o mecanismo proposto no Modelo 2. Justifique.

Informação

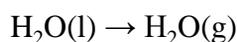
Um conceito fundamental da termodinâmica de reações é a idéia de que a entalpia de um sistema é uma função de estado. Como resultado, o valor de $\Delta_r H$ de uma reação não depende do caminho usado para converter os reagentes nos produtos da reação. Ele depende somente das condições iniciais e finais – os reagentes e produtos da reação. Em função disso, a variação de entalpia de uma reação pode ser calculada pela adição das entalpia associadas com uma série de etapas hipotéticas, ou não, nas quais a reação pode ser quebrada. Essa é uma das maneiras de formalizar a chamada **Lei de Hess**.



O calor liberado, em condições padrão, quando água é formada a partir de seus elementos, tanto como líquido como gás já foi medido. O estado padrão de um líquido ou um sólido é a substância pura na pressão de 1 bar. O estado padrão para gases é o gás ideal a 1 bar. O índice **o** indica que todas as espécies estão no seu estado padrão. É prática usual tabular dados a 25 °C.

Questões para pensar criticamente

7. Para as reações acima, qual o significado do sinal de $\Delta_r H^\circ$?
8. Qual é o valor da variação de entalpia para a reação oposta da primeira reação?
9. Use esses dados e a Lei de Hess para calcular $\Delta_r H^\circ$ da seguinte reação:

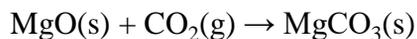


Informação

A variação de entalpia para uma reação que produz um mol de um composto a partir de seus elementos, estando os elementos no seu estado de agregação mais estável a 1 bar (100000 Pa), e usualmente a 298 K, é chamado de **calor de formação**, $\Delta_r H_f^\circ$ daquele composto. O estado padrão foi 1 atm (101325 Pa) por muitos anos. Por isso é que a maioria dos dados são tabulados para a 1 atm. Contudo a diferença é pequena e pode-se fazer 1 atm = 1 bar na maioria de cálculos termodinâmicos envolvendo sistemas químicos.

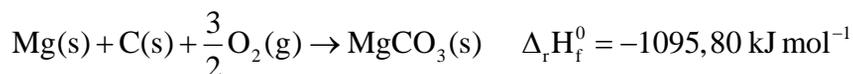
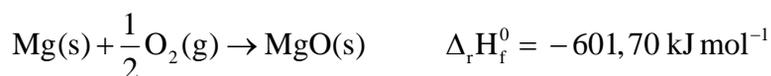
Questões para pensar criticamente.

10. Considere a seguinte reação:



(a) Essa é uma reação de formação? Justifique.

(b) Calcule $\Delta_r H^\circ$ a partir dos seguintes dados:



11. Escreva uma expressão geral mostrando a relação entre $\Delta_r H^\circ$ de uma dada reação e as entalpias de formação dos componentes da reação.

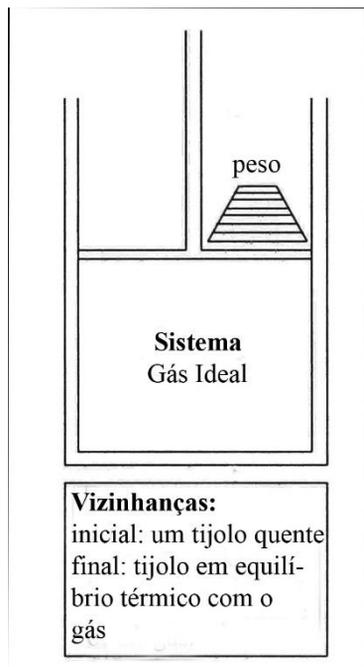
Exercícios recomendados - lista

Q20.

ENTALPIA

Atividade T3A

Modelo 1: Um sistema é expandido ou contraído por uma fonte ou sumidouro externo de calor.



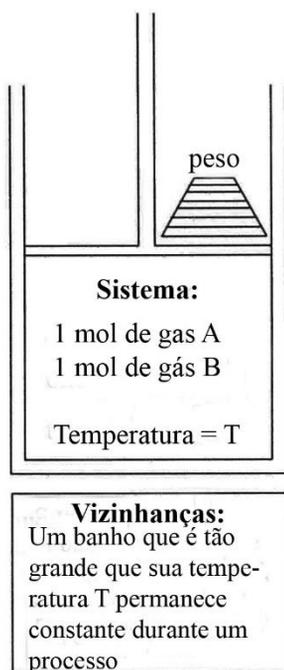
O tijolo perde calor para o sistema cilindro/gás. Nesse caso a perda de energia pela vizinhanças é percebida pelo aumento de temperatura do gás e um levantamento do pistão/peso. Nem toda energia perdida pelas vizinhanças causou o aumento da temperatura das moléculas de gás. Parte da energia resultou no trabalho de levantar o pistão.

Atenção:- Quando um símbolo não tiver um subscrito *sis* ou *viz* subte-se que estamos tratando do sistema.

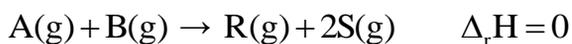
Questões para pensar criticamente

1. O processo descrito no Modelo 1 é um processo a pressão ou volume constante? Justifique.
2. É um processo isotérmico? Justifique.
3. O calor para esse processo é zero, negativo ou positivo? Justifique.
4. O ΔH para esse processo é zero, negativo ou positivo? Justifique.

Modelo 2. O sistema é expandido (ou contraído) por uma reação química internas a temperatura constante.



A reação química entre A e B se completa:



Questões para pensar criticamente

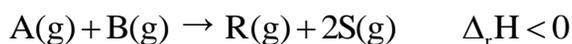
5. O processo descrito no Modelo 2 ocorre a pressão ou a volume constante? Justifique.
6. O processo é isotérmico?
7. Qual é a quantidade total de mols antes e depois da reação?
8. Qual é o valor de $\Delta_r n_{\text{gases}}$ para esse processo?
9. Qual é a expressão para $\Delta_r(PV)$ para esse processo, admitindo que todos os gases são ideais?

Questões para pensar criticamente

10. O que ocorre com a posição do pistão?

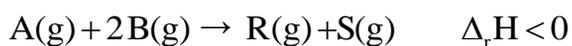
11. O valor de w para o processo é zero, negativo ou positivo?

12. Admita que a reação seja



Se a reação se completa, o pistão se move mais, menos ou o mesmo tanto como no caso do Modelo 2? Explique.

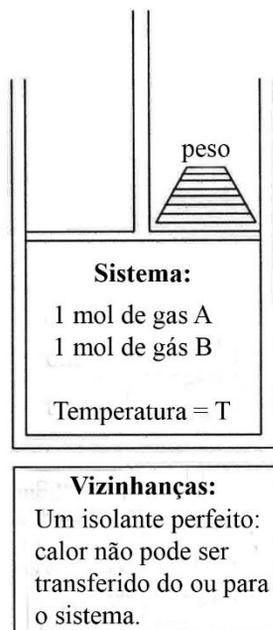
13. Suponha agora que a reação seja



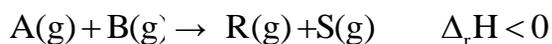
Admitindo que a reação se completa, descreva como o pistão irá se mover. Justifique.

14. Para uma reação envolvendo gases ideais a temperatura constante, o que determina a quantidade de trabalho que pode ser feita? Explique detalhadamente.

Modelo 3. O sistema se expande (ou contrai) por uma reação interna, em condições adiabáticas.



A reação química entre A e B ocorre na forma



A temperatura no cilindro aumenta, não a partir de uma fonte externa de energia, mas devido à energia produzida pela reação química. O peso sobe e trabalho é realizado. Parte do calor gerado produziu trabalho e o resto serviu para aquecer o cilindro e os gases.

Questões para pensar criticamente.

15. Descreva se o sistema é isobárico ou isotérmico. O sistema é adiabático?
16. Quando a reação química ocorrer, o que acontece com a temperatura do sistema?
17. O que ocorre com a posição do pistão?
18. O valor de w para o processo é zero, positivo ou negativo?

Exercícios recomendados - lista

Q29.

CAPACIDADE CALORÍFICA

Atividade T4

Modelo 1: Temperatura, Calor e Energia

A temperatura é a medida do movimento em nível molecular das partículas que constituem o sistema. Calor pode ser empregado para alterar a temperatura por ser um fluxo de energia desorganizada. Quanto maior a temperatura maior o movimento das partículas. Energia térmica (calor) pode ser absorvido para aumentar a energia cinética das partículas, sejam sólidas, líquidas ou gasosas. A energia absorvida também pode enfraquecer as interações entre partículas causando o seu afastamento uma da outra. Nesse caso, a energia absorvida aumenta a energia potencial. Devido ao fato da estrutura e interações intermoleculares de compostos variarem muito, diferentes quantidades de calor são necessárias para aumentar a temperatura de uma dada quantidade de uma determinada espécie.

Questões para pensar criticamente

1. Se a energia absorvida causa um aumento na energia translacional das partículas, a temperatura do sistema aumenta?
2. Considere um mol de Ne e outro de N₂ na mesma temperatura T. Quantidade iguais de calor são transferidos a cada amostra nas mesmas condições. Preveja se a temperatura final das duas amostras será igual ou diferente. Se as temperaturas forem diferentes, qual sistema terá temperatura maior? Explique.

Tabela 1. Aumento de temperatura observado quando 20 J de energia são transferidos para 1 mol de substância.

Substância	Aumento de temperatura / °C
Ne(g)	1
N ₂ (g)	0,7
CH ₄ (g)	0,6
H ₂ O(g)	0,3

A quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de diferentes sistemas de uma mesma quantidade é chamada de **capacidade calorífica, C**. A capacidade calorífica molar, com unidades de $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, é o calor necessário para aumentar a temperatura de um mol de substância de um grau e é normalmente indicado por C_m ou \bar{C} .

Questões para pensar criticamente.

3. Baseado na Tabela 1, qual é a capacidade calorífica molar do Ne(g) ?
4. Baseado nos dados apresentados, classifique em as substância ordem decrescente de capacidade calorífica molar. Explique.
5. Preveja se a capacidade molar do $\text{H}_2\text{O(g)}$ a 25°C e 1 bar é maior, menor ou aproximadamente igual que a capacidade calorífica molar do $\text{H}_2\text{O(l)}$. Explique seu raciocínio.

Modelo 2. Capacidade Calorífica.

Matematicamente, capacidade calorífica, C, é definido por

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (1)$$

Como calor e trabalho não são diferenciais exatas, suas magnitudes dependem do caminho percorrido pelo sistema durante a transformação. Portanto, pela sua definição, a capacidade calorífica também depende das condições experimentais usadas para medi-la.

A capacidade calorífica determinada em condições de volume constante é

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2)$$

Lembrando que em processos a volume constante não há realização de trabalho e, portanto, $dU = dq$.

Similarmente, a capacidade calorífica determinada em condições de pressão constante é

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

Tabela 1. Exemplos de capacidade caloríficas molares e volume constante e a pressão constante a 25 °C

Substância	$C_{V,m} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{P,m} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Gases:		
Hélio, He	12,47	20,79
Neônio, Ne	12,47	20,79
Nitrogênio, N ₂	20,81	29,12
Metano, CH ₄	27,00	35,31
Hexafluoreto de enxôfre, SF ₆	88,97	97,28
Líquidos:		
Água, H ₂ O	74,66	75,29
Benzeno, C ₆ H ₆	92,9	135,6
Sólidos:		
Diamante, C	6,11	6,11
Quartzo, SiO ₂	44,12	44,43
Cloreto de Sódio, NaCl	47,7	50,50

Questões para pensar criticamente

6. Energia, U, pode ser escrita como sendo uma função de T e V: $U = U(T,V)$.

a) Escreva a diferencial total para $U = U(T,V)$.

b) Na expressão acima introduza a capacidade calorífica molar $C_{V,m}$.

c) Obtenha uma expressão para U em termos de $C_{V,m}$ para um processo a volume constante.

7. Considere um processo para o qual $P_{\text{ex}} = P_{\text{int}}$ em todo instante.

a) Escreva uma expressão para dw nessas condições.

b) Substitua sua expressão para dw da parte (a) na expressão da 1ª Lei.

c) Use a expressão obtida em (b) para obter uma relação entre dU e dq_V em condições de volume constante.

d) Use a expressão obtida em (b) para obter uma relação entre dU e dq_P em condições de pressão constante.

e) Obtenha uma expressão relacionando dq_P com dH .

f) Usando a expressão obtida na parte (e) e a equação (3), obtenha uma expressão que relaciona dH com a capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, para um processo a pressão constante.

8. Entalpia, H , pode ser considerada uma função de T e P : $H = H(T,P)$.

a) Escreva a diferencial total para $H = H(T,P)$.

b) Use a expressão da parte (a) e faça as substituições apropriadas para obter uma expressão para dH em termos de C_p para um processo a pressão constante. Como essa expressão se compara com aquela que você obteve no item 7f acima?

9. Descreva um processo que possa ser empregado para determinar $C_{v,m}$.

10. Descreva um processo que possa ser empregado para determinar $C_{p,m}$.

Modelo 3. Gases Ideais.

Informação

Joule fez a seguinte experiência: Colocou dois recipientes interconectados dentro de um banho termostático. Num dos recipientes ele colocou ar e no outro ele fez vácuo. Alcançado o equilíbrio térmico ele abriu a torneira permitindo que o gás se expandisse contra o vácuo. Ele observou que não houve variação de temperatura.

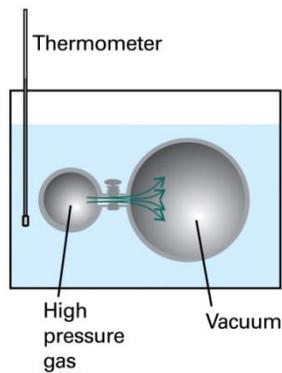


Figure 3-26
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Perguntas para pensar criticamente

11. Determine o trabalho realizado pelo gás ao se expandir.
12. Determine a variação de energia e o calor envolvido no processo.
13. Em função dos itens anteriores, formule matematicamente a conclusão tirada por Joule obtendo uma relação entre as variáveis V , T e U .
14. A expressão que você obteve no item 13 é a formulação termodinâmica de um gás ideal. Para um gás ideal, obtenha a expressão para $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$

15. Use a diferencial total para $U(T,V)$ do item 6 para obter uma expressão para dU válida para um gás ideal em qualquer processo.

Modelo 4: Capacidades Caloríficas como Função da Temperatura

Capacidades caloríficas variam com a temperatura. Essa variação foi medida experimentalmente e, para uma variedade de substâncias verificou-se que C varia com T segundo uma expressão do tipo polinomial:

$$C_{p,m} = a + bT + c \frac{1}{T^2} \quad (4)$$

onde a , b e c são constantes, como mostrado na Tabela 3.

Table 3 Temperature variation of molar heat capacities†

	<i>a</i>	<i>b</i> /(10 ⁻³ K ⁻¹)	<i>c</i> /(10 ⁵ K ²)
Monatomic gases			
	20.78	0	0
Other gases			
Br ₂	37.32	0.50	-1.26
Cl ₂	37.03	0.67	-2.85
CO ₂	44.22	8.79	-8.62
F ₂	34.56	2.51	-3.51
H ₂	27.28	3.26	0.50
I ₂	37.40	0.59	-0.71
N ₂	28.58	3.77	-0.50
NH ₃	29.75	25.1	-1.55
O ₂	29.96	4.18	-1.67
Liquids (from melting to boiling)			
C ₁₀ H ₈ , naphthalene	79.5	0.4075	0
I ₂	80.33	0	0
H ₂ O	75.29	0	0
Solids			
Al	20.67	12.38	0
C (graphite)	16.86	4.77	-8.54
C ₁₀ H ₈ , naphthalene	-115.9	3.920 × 10 ³	0
Cu	22.64	6.28	0
I ₂	40.12	49.79	0
NcCl	45.94	16.32	0
Pb	22.13	11.72	0.96

† For $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$.

Source: LR.

Questões para pensar criticamente

16. Mostre que

a) para um processo a pressão constante:
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

b) para um processo a volume constante:
$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

17. Em que circunstâncias tem-se $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$ e $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$?

18. Use a equação (4) para C_p para obter uma expressão de ΔH em função de T para um processo a pressão constante.

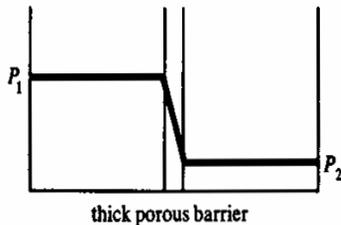
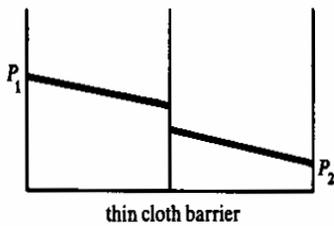
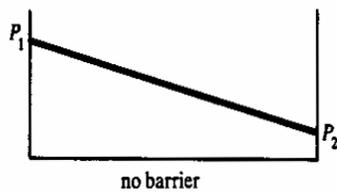
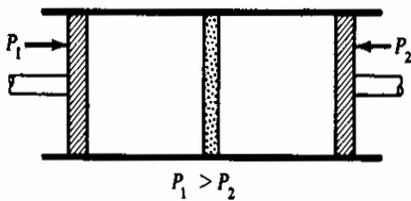
19. Discuta a seguinte afirmativa: “Quanto mais complexa a espécie, maior é o C_p° e maior é o aumento de C_p° com o aumento de temperatura.

20. Use seu conhecimento sobre a dependência de C_p° com a temperatura para explicar porque $\Delta_f H^\circ$ varia com a temperatura.

Modelo 3. O Experimento de Joule-Thomson.

Informação

Como Joule, no seu experimento falhou em detectar uma variação de temperatura na expansão de um gás, ele realizou um outro experimento em colaboração com Thomson:



eles fizeram passar um fluxo constante de gás através um tubo isolado. Numa dada posição ao logo do tubo colocaram um anteparo. A figura ao lado mostra esquematicamente o aparato e a variação de pressão ao longo do tubo em função do tipo de anteparo. As condições experimentais eram tais que o anteparo pode ser considerado como sendo uma barreira porosa espessa. Assim sendo, as pressões em ambas as câmaras são constantes e os êmbolos podem ser operados para que se mantenham em qualquer relação desejada.

Questões para pensar criticamente

1. Se, num experimento de Joule-Thomson o volume inicial no compartimento da esquerda, conforme o esquema acima, for igual a V_1 e o volume final no compartimento da direita for igual a V_2 , calcule o trabalho total envolvido na experiência.

2. Lembrando da definição de entalpia, como se pode classificar termodinamicamente o processo?
3. Identifique as variáveis que se alteram durante o processo e as que permanecem constantes. Qual ou quais seriam as variáveis independentes, no caso?

Informação

O coeficiente de Joule-Thomson é definido como

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

e o seu valor já foi determinado para muitas substâncias e pode ser positivo ou negativo, dependendo da temperatura. A temperatura na qual o μ_{JT} muda de sinal é chamada de temperatura de inversão, T_I . A Tabela 1 dá os valores de T_I e μ_{JT} para alguns gases.

Tabela 1. Temperaturas de inversão e coeficientes de Joule-Thomson a 1 atm e 298 K.

Substância	T_I / K	$\mu_{JT} / K \text{ bar}^{-1}$
CO ₂	1500	+1,10
He	40	-0,060
N ₂	621	+0,25
H ₂	202	-0,03

Questões para pensar criticamente

4. Considere o N₂ e o H₂ e discuta o que ocorre quando esses gases sofrem uma expansão através de um orifício.

5. O efeito Joule-Thomson é o princípio usado na liquefação de gases, chamado de método de Linde. Descreva o princípio do método.

6. Você consegue imaginar algum outro uso para o efeito Joule-Thomson? Se positivo, descreva.

Exercícios recomendados - lista

Q27.

Varição da Entalpia de Reação com a Temperatura

Atividade T5

Modelo: Um Reação a Diferentes Temperaturas

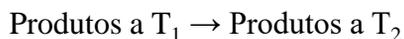
Os valores de $\Delta_r H$ geralmente são tabeladas a uma dada temperatura, 18 °C ou 25 °C. Contudo, em muitas circunstâncias é necessário conhecer o valor de $\Delta_r H$ num temperatura diferente do tabelado.



Para ambas as reações, a pressão é constante, P.

Questões para pensar criticamente

1. Há uma mudança na entalpia dos produtos quando a sua temperatura é mudada de T_1 para T_2 ? Isto é, para o processo a pressão constante



o valor de ΔH é zero ou diferente de zero? Se for zero, explique. Se for diferente de zero, obtenha uma expressão que permita calcular o ΔH desse processo.

2. Lembre-se que

$$\Delta_r H = \sum_{\text{produtos}} H - \sum_{\text{reagentes}} H$$

Procure alguma explicação do porque $\Delta_r H$ seria diferente para uma dada reação em diferentes temperaturas.

3. Lembre-se que $\Delta_r H$ é uma função de estado. Construa um ciclo usando o Modelo acima que inclua os processos (1) e (2) e também a mudança de temperatura dos reagentes e dos produtos. A partir do ciclo obtenha uma equação envolvendo $\Delta_r H(T_1)$, $\Delta_r H(T_2)$ e as capacidades caloríficas dos reagentes e produtos.

4. Generalize a expressão obtida no item (3) para mostrar que $d \Delta_r H = \Delta_r C_p dT$. Defina claramente todos os termos.

5. Integre a expressão obtida no item (4) para obter uma expressão para $\Delta_r H$.

Exercícios recomendados - lista

Q30.

Entropia

Atividade T6

Quando um tijolo quente é imerso em água fria, a temperatura do tijolo não precisa cair para ser consistente com a primeira lei da termodinâmica. Explique.

Modelo 1: A Segunda Lei da Termodinâmica

A primeira lei da Termodinâmica é uma lei da conservação da energia. Ela não dá a direção de um processo natural. Erroneamente costuma-se afirmar que num processo natural a energia tende a um mínimo.

Questões para pensar criticamente

1. Se você coloca um pouco de éter etílico na sua mão. Ela evapora naturalmente. Qual é a sensação que você sente?
2. Nesse processo, o sistema (éter) ganhou ou liberou energia?
3. E as vizinhanças (a sua mão), ganhou ou perdeu energia?
4. Como se pode notar, um processo com $\Delta H > 0$ (ou $\Delta U > 0$) não é indicação de que um processo ocorra naturalmente. Então, como intuir a direção de um processo espontâneo? Um processo nitidamente espontâneo é a expansão de um gás. Em termos de “qualidade” do conteúdo energético do sistema, antes e após a transformação, como você pode descrever o processo?

Informação

Se você imaginar vários processos que são reconhecidamente espontâneos, você notará que os mesmos ocorrem de modo que o sistema procede para um estado mais caótico (mais desorganizado) e, conseqüentemente, ocorreu uma degradação da qualidade energética do sistema (a energia ficou mais dispersa).

Refleta: Se um sistema liberou calor para a vizinhança mais fria por ter sofrido trabalho e se mantido em uma temperatura alta, esse calor poderia ser utilizado por algum outro processo a e aquecer ainda mais o sistema? A primeira lei impediria que isso ocorresse?

Questões para pensar criticamente

5. Das propriedades termodinâmicas já vistos: q , w , ΔU e ΔH , a mais conveniente para indicar e quantificar a direção espontânea de um processo seria o calor, já que quando um sistema recebe calor ele tem mais graus de liberdade e, portanto, mais desorganizado. Por que calor não é a grandeza termodinâmica mais adequada para quantificar a direção de um processo?
6. Escreva a expressão da 1ª Lei da Termodinâmica para uma transformação reversível.

$$dq_{\text{rev}} =$$

7. Já vimos que para um gás ideal $dU = C_v dT$. Modifique a expressão obtida no item (6) para obter a expressão que dá o calor envolvido num processo reversível envolvendo um gás ideal.

Informação

Dada uma função $z(x,y)$, a sua diferencial

$$dz(x, y) = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

é **exata** se a relação $\left(\frac{\partial M(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N(x, y)}{\partial x}\right)_y$ é verificada.

Verifique se as diferenciais são exatas ou não: (a) $dz = (xy^2)dx + (x^2y)dy$ e (b) $dz = xy(dx + dy)$.

8. Verifique se a expressão obtida no item (7) é uma diferencial exata ou não.
9. Divida membro a membro a expressão obtida no item (7) e mostre que a diferencial dq_{rev}/T é exata.

Informação

Apesar do calor não ser uma função de estado (depende do caminho) e, portanto, dq_{rev} não ser uma diferencial exata, dq_{rev}/T , é uma função de estado. Define-se uma nova função de estado, **entropia**, pela seguinte expressão

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

A variação de entropia de uma transformação qualquer, de um estado inicial i para um estado final f , será dada por

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (1)$$

Questões para pensar criticamente

10. Imagine um sistema num estado inicial i que sofre uma expansão irreversível qualquer até um estado final f envolvendo um trabalho $dw < 0$ (numa expansão o trabalho é negativo). Se essa transformação tivesse ocorrido reversivelmente, o trabalho envolvido teria sido dw_{rev} . Lembrando a característica de um processo reversível, complete:

$$dw - dw_{\text{rev}} \text{ _____}$$

11. Escreva a 1ª lei da termodinâmica para os dois caminhos.
12. Pode-se escrever que $dq + dw = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}$? Justifique.
13. Usando a desigualdade obtida no item (10), obtenha a expressão para $dq_{\text{rev}} - dq$.
14. Divida membro a membro por T a expressão obtida no item (13) e substitua a definição de entropia, equação (1).

Informação

A desigualdade de Clausius:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (2)$$

é a equação fundamental para a formulação da 2ª lei da termodinâmica. O sinal de igualdade corresponde ao processo reversível. Como um processo reversível é uma sucessão de estados de equilíbrio, a igualdade se mantém quando o sistema estiver no equilíbrio. Para um processo não infinitesimal:

$$\Delta S = \int_i^f dS \geq \int_i^f \frac{dq}{T} \quad (3)$$

Questões para pensar criticamente.

15. Qual é o calor envolvido num processo que ocorre em um sistema isolado?

16. Qual é a variação de entropia num processo envolvendo um sistema isolado?

Informação

Matematicamente a 2ª lei da termodinâmica pode ser assim formulado:

$$\Delta S_{\text{sistema isolado}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}} \geq 0 \quad (4)$$

e, conseqüentemente pode afirmar que “Num sistema isolado a entropia tende a aumentar”.

Como o universo pode ser considerado um sistema isolado, :

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0 \quad (5)$$

ou seja, quando a desigualdade se aplica, o processo é irreversível e ocorrerá naturalmente. Se a igualdade se aplica, o processo é reversível ou está no equilíbrio. Pode afirmar com Clausius:

“A energia do universo é constante e a entropia está tendendo a um máximo.”

Portanto, um critério que permite avaliar se um processo é espontâneo ou não é examinar o sinal da variação de entropia total (sistema + vizinhanças).

No que se segue, ΔS sempre se referirá ao sistema, a não ser que se especifique o contrário.

Questões para pensar criticamente.

17. Sem usar o conceito de entropia, use uma sentença gramaticalmente correta para explicar o que significa afirmar que um dado processo é “espontâneo”.

18. Se $(S_{\text{tot}})_{\text{final}} < (S_{\text{tot}})_{\text{inicial}}$:

a) qual é o sinal de ΔS_{tot} ?

b) o processo é espontâneo ou não?

c) o processo oposto é espontâneo ou não?

19. Imagine um tijolo quente sendo jogado na água fria num recipiente adiabático. Admita que não há variação de volume do tijolo e nem da água.

a) Defina o sistema e as vizinhanças.

b) O que acontecerá, em termos de variações de temperatura, após o tijolo ter sido jogado na água?

c) Sua explicação para o item (b) é baseada na 1ª lei da termodinâmica? Justifique.

d) Quanto vale o ΔU_{tot} para o processo descrito em (b)? Explique seu raciocínio.

e) A sua resposta ao item (d) é baseada na 1ª lei da termodinâmica? Se positivo, explique como, se negativo, explique porque não.

f) Você pode determinar o sinal e/ou a magnitude de ΔS_{tot} para o processo descrito em (b)? Se positivo, forneça o pedido. Se não, explique porque.

20. Use uma sentença gramaticalmente correta para descrever a relação entre o conceito de *equilíbrio* e *processo reversível*.

21. Use uma sentença gramaticalmente correta para descrever a relação entre o conceito de *espontâneo* e *processo irreversível*.

Modelo 2. Variações de Entropia sob Várias Condições.

Para um processo reversível:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6)$$

Para qualquer processo a volume e temperatura constantes:

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{\Delta U_{\text{viz}}}{T} \quad T, V = \text{constante} \quad (7)$$

Para qualquer processo a pressão e temperatura constantes:

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{\Delta H_{\text{viz}}}{T} \quad T, P = \text{constante} \quad (8)$$

Questões para pensar criticamente.

22. Considere um processo qualquer que ocorre a pressão e temperatura constantes e que transfere uma quantidade dq_{viz} para as vizinhanças. Estamos interessados em determinar o valor de ΔS_{viz} .

a) Como dq_{viz} é relacionado com dH_{viz} , nessas condições?

b) dH_{viz} é uma diferencial exata? Qual a consequência disso no dq_{viz} ?

c) Mostre que a equação (8) pode ser obtida da equação (6).

23. Um processo ocorre a temperatura e pressão constantes.

a) Use a definição de ΔS_{tot} e a equação (8) para se chegar a uma equação que relaciona ΔS_{tot} , ΔS_{sis} e ΔH_{viz} .

b) Como ΔH_{viz} está relacionado com ΔH_{sis} nessas condições? Explique.

c) Mostre que $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T}$ Quais são as restrições para o uso dessa equação?

Isto é, alguma das variáveis deve ser mantida constante? Essa equação está restrita ao uso em processos reversíveis e/ou irreversíveis? Explique.

24. Para cada um dos casos abaixo, indique se ΔS_{tot} é maior, menor ou igual a zero, ou indeterminado. Explique seu raciocínio.

a) processo reversível (a T e P constantes).

b) processo irreversível (a T e P constantes).

25. Pode-se expressar dS em termos de energia, temperatura, volume e pressão externa.

a) Partindo da 1ª lei da termodinâmica expressa em termos de dq e dw, use o Modelo 2 para deduzir as seguintes expressões:

$$dU = TdS - P_{\text{ex}}dV \qquad dS = \frac{dU}{T} + P_{\text{ex}} \frac{dV}{T}$$

b) Baseado nas expressões em (a) acima, se a temperatura de um gás ideal é aumentada reversivelmente em condições de pressão externa constante, a variação de entropia é positiva, negativa, zero ou indeterminado? Explique seu raciocínio.

Exercícios recomendados - lista

Q32 e Q33.

Variações de Entropia em Função da Temperatura

Atividade T7

Modelo 1: Variações de Entropia.

S é uma função de estado

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{processos reversíveis} \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0 \quad \text{processos reversíveis} \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0 \quad \text{processos espontâneos} \quad (3)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (4)$$

Questões para pensar criticamente

1. Mostre como a equação (4) pode ser deduzida a partir da 1ª Lei para um processo reversível.
2. Quais das variáveis na equação (4) é uma diferencial exata (ou uma função de estado)?
3. Explique porque, embora equação (4) tenha sido deduzida para um processo reversível, ela é aplicada a qualquer processo.

4. Seja $dU_m = C_{V,m}dT$. Rearranja a equação (4) para obter uma expressão para dS para um mol de um gás ideal em termos de T , V e C_V .

5. Escreva a diferencial total para $S = S(T,V)$.

6. Baseando-se na sua resposta aos itens (4) e (5), ache as derivadas

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

para um gás ideal.

7. Obtenha uma expressão que relacione dS a $C_{P,m}$, T e P para um gás ideal. Dica: use a definição de H e a 1ª Lei.

8. A partir da diferencial total de $S = S(T,P)$ e os resultados do item (7):

a) Determine $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

b) A expressão obtida em (a) é aplicável somente para gases ideais ou é geral? Explique seu raciocínio.

9. Use uma sentença gramaticalmente correta para explicar:

a) o sentido do símbolo $\Delta_r S$.

b) o sentido da derivada $\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_P$.

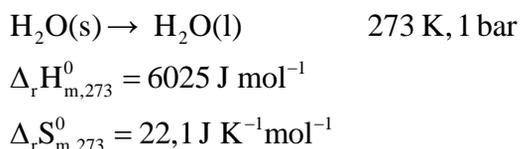
c) como a derivada na parte (b) se relaciona com as capacidades caloríficas dos reagentes e dos produtos.

10. Para um processo a pressão constante com $\Delta_r C_p$ independente da temperatura, mostre que

$$\Delta_r S^0(T_f) - \Delta_r S^0(T_i) = \Delta_r C_p^0 \ln \frac{T_f}{T_i}$$

11. Considere um processo a pressão constante com $\Delta_r C_p > 0$ e independente da temperatura. Se a temperatura é aumentada, o valor de $\Delta_r S$ aumenta, diminui, permanece constante ou é impossível de se determinar? Explique seu raciocínio.

Modelo 2: A fusão do gelo.



Questões para pensar criticamente.

12. Explique porque ambos $\Delta_r H^0$ e $\Delta_r S^0$ são positivos para a transição de fase acima.

13. Confirme que $\Delta_r S^0 = \Delta_r H^0/T$ para a fusão do gelo a 273 K e 1 bar.

14. Complete a tabela abaixo admitindo que $\Delta_r C_{P,m}^0 = 0$. (Essa hipótese não é rigorosamente correta mas simplifica os cálculos).

	+ 10 °C	0 °C	- 10 °C
$\Delta_r H^\circ(T)$			
ΔS_{viz}			
$\Delta_r S_{\text{sis}}$			
ΔS_{tot}			

15. Para cada temperatura na tabela acima, explique no que o valor de ΔS_{tot} implica na fusão do gelo.

16. Considere os itens (14) e (15) para responder os seguintes itens:

a) Qual é a relação entre dS e dq/T para processos que não podem ocorrer?

b) Qual é a relação entre dS e dq/T para processos espontâneos?

c) Qual é a relação entre dS e dq/T para processos no equilíbrio?

Exercícios recomendados - lista

Q38 e 35

A Terceira Lei da Termodinâmica

Atividade T8

Modelo 1: O Zero Absoluto (0 K).

A menor temperatura possível é o zero absoluto (0 K). Qualquer sistema nessa temperatura apresenta a menor energia que o sistema pode ter. Se as espécies presentes são capazes de vibrar, haverá algum movimento vibracional residual. Se a temperatura é elevada acima de 0 K, haverá um aumento do movimento das partículas que compõem o sistema.

Questões para pensar criticamente.

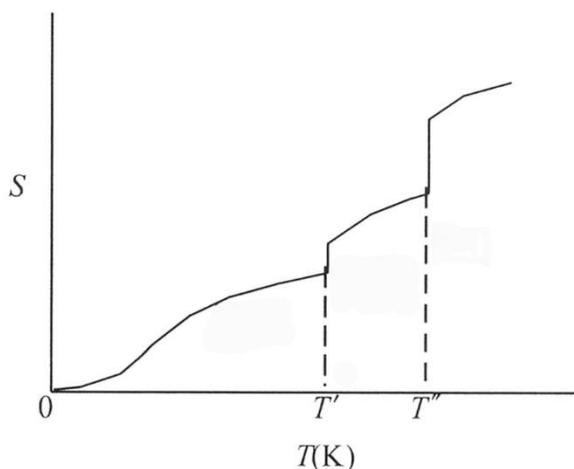
1. Explique porque todos materiais deve ser sólidos no zero absoluto.
2. Se elevássemos a temperatura do sistema, você esperaria que a entropia do sistema aumente ou diminua? Explique.

Modelo 2: A Terceira Lei da Termodinâmica.

A entropia de um cristal perfeito é zero quando a temperatura do cristal for igual ao absoluto.

A 3ª Lei da Termodinâmica define um valor zero na escala de entropias.

Figura 1: Entropia em função da Temperatura para uma Substância Pura Típica



Questões para pensar criticamente.

3. Explique porque a entropia de qualquer sistema deve ter um valor não negativo baseado na 3ª Lei da Termodinâmica.
4. Observe na Figura 1 que a entropia muda gradualmente a partir de 0 K e repentinamente sofre uma mudança abrupta. Explique esse resultado.
5. Há duas linhas verticais na Figura 1 – na temperaturas T' e T'' . A quais fenômenos físicos correspondem cada uma dessas linhas verticais?
6. Identifique no gráfico da Figura 1 as regiões correspondentes às fases sólida, líquida e gasosa.

Modelo : A Entropia Absoluta.

À medida que a temperatura é elevada acima do zero absoluto, energia é armazenada nos modos translacional, vibracional e rotacional das moléculas que compõem o sistema e através das interações intermoleculares. Entropias térmicas são uma medida desse compartilhamento de energia acima do seu valor no zero absoluto. Aquecimento de substâncias sempre leva a um aumento da sua entropia porque se tornam disponível mais maneiras de se armazenar a energia recebida.

A entropia do diamante é menor que a da grafite. Os níveis de energia são mais espaçados que os da grafite e, por isso, a grafite tem um maior número de maneiras de armazenar energia e, conseqüentemente, maior entropia.

A variação de entropia associada com a variação de temperatura de T_1 a T_2 , sem mudança de fase, pode ser calculada através da expressão:

$$S_{m,T_2}^0 - S_{m,T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m} \frac{dT}{T}$$

Como $S_{m,0}^0 = 0$ pela 3ª Lei, uma entropia absoluta para o sólido pode ser definido por:

$$S_{m,T}^0 - S_{m,0}^0 = \int_0^T C_{P,m} \frac{dT}{T} = S_{m,T}^0$$

Esse valor é o excesso de entropia sobre o que o sólido possuía a 0 K e subiu pela adição de energia térmica.

A variação de entropia para a transição de fase de sólido para líquido é a entropia de fusão, $\Delta_r S_{\text{fus}}^0$ e a variação de entropia para a transição de fase de líquido para gás é a entropia de vaporização, $\Delta_r S_{\text{vap}}^0$.

Questões para pensar criticamente.

7. Qual deve ser o valor de entropia do $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a 0 K e 1 bar?

8. Obtenha uma expressão para o cálculo da entropia do $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a 125 K e 1 bar, relativamente ao valor da entropia a 0 K.

9. Considere um mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a 273,15 K e 1 bar.

a) Obtenha uma expressão para o cálculo da entropia do $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ nessas condições.

b) A entropia do $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ nessas mesmas condições é maior, menor ou igual à do $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Justifique.

c) Obtenha uma expressão para o cálculo da entropia do $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ nessas condições em termos de $C_{\text{P,m}}$ e o $\Delta_{\text{r}}H_{\text{fus}}^{\circ}$ da água.

Modelo 4: A Entropia Padrão de Reação.

A **entropia padrão de reação**, $\Delta_{\text{r}}S^{\circ}$, é a variação de entropia que acompanha uma reação química medida em condições de **estado-padrão**. Para sólidos e líquidos o estado padrão é a substância pura a 1 bar. Para gases, o estado padrão é o gás ideal a 1 bar.

Tabela 1: Entropias Absolutas de Algumas Espécies

	$S_{\text{m},298}^{\circ} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{KClO}_4(\text{s})$	151,0
$\text{KCl}(\text{s})$	82,67
$\text{O}_2(\text{g})$	205,03

Questões para pensar criticamente

10. Qual é o significado do símbolo $S_{m,298}^{\circ}$?

11. Por que todos os valores da Tabela 1 são positivos?

12. Considere a reação $\text{KClO}_4(\text{s}) = \text{KCl}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$.

a) Sem se referir à Tabela 1, preveja o sinal de $\Delta_r S^{\circ}$. Explique seu raciocínio.

b) Descreva, com palavras, como se pode calcular $\Delta_r S^{\circ}$.

c) Usando os dados da Tabela 1, calcule $\Delta_r S^{\circ}$.

Exercícios recomendados - lista

Q36

Energia de Gibbs e Energia de Helmholtz

Atividade T9

Modelo 1: Algumas Relações e Definições Termodinâmicas.

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (1)$$

$$A \equiv U - TS \quad (2)$$

$$G \equiv A + PV \quad (3)$$

Questões para pensar criticamente.

1. Em que condições tem-se $dS = \frac{dq}{T}$?

2. Em que condições tem-se $dS > \frac{dq}{T}$?

3. Use a 1ª Lei e equação (1) para obter uma expressão que mostra como trabalho, dw , é relacionado a dS , T e dU .

4. Considere a energia de Helmholtz, definida pela equação (2):
- Obtenha dA .
 - Obtenha dA para um processo a temperatura constante.
 - Como o trabalho total se relaciona com ΔA para um processo isotérmico? Interprete a equação!
5. Considere um processo espontâneo que ocorre isotermicamente e a volume constante. Qual é a condição em termos de ΔA para um processo espontâneo a temperatura e volume constantes?
6. Por que os especialistas em termodinâmica definiram a função A ?
7. Considere a energia de Gibbs, G .
- Baseando-se na sua definição (equação 3), explique como sabemos que G é uma função de estado.

b) Mostre que $G = U - TS + PV$ e obtenha uma expressão para dG .

c) Mostre que $G = H - TS$ e obtenha uma expressão para dG .

d) Obtenha a expressão para ΔG para um processo a temperatura constante em função de H e S .

Informação

É frequente estudar reações químicas em condições de pressão e temperatura constantes. O trabalho total envolvido pode se imaginado como sendo dado pela soma do trabalho de expansão ou compressão (trabalho pv) e outro trabalho (não- pv):

$$W = W_{pv} + W_{\text{não-pv}}$$

Questões para pensar criticamente

8. Para um processo a temperatura e pressão constantes, mostre que

$$\Delta A + P\Delta V \leq w_{\text{não-pv}}$$

9. Mostre como $w_{\text{não-pv}}$ está relacionado a ΔG a T e P constantes. Dê um sentido para a expressão.

10. Como fica o ΔG para um processo espontâneo a T e P constantes?

11. Por que os termodinâmicos definiram uma grandeza $G = H - TS$?

Informação

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0 \quad (5)$$

$$\Delta S_{\text{sis}} = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} \quad (6)$$

Questões para pensar criticamente

12. Use a equação (5) para obter uma expressão para ΔS_{tot} em termos de ΔS_{sis} e ΔH_{sis} para um processo a T e P constantes.

13. Expresse ΔH_{sis} em termos de ΔU_{sis} , pressão e volume, a T e P constantes.

14. A partir de suas respostas aos itens (12) e (13):

a) Reescreva a 2ª Lei ($\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$) em termos de ΔS_{sis} , ΔU_{sis} , P , V e T , a P e T constantes.

b) Use a equação obtida em 7a (e expressões análogas para outras variáveis) para reescrever sua resposta ao item (14a) de modos que todos os termos relacionados ao estado final estejam num lado da equação, e aqueles relacionados ao estado inicial, no outro lado.

c) Use a definição de G para reescrever a sua resposta ao item (14b) em termos de G somente.

15. Em função de sua resposta ao item (14c):

a) Se $G_{\text{final}} > G_{\text{inicial}}$ (a T e P constantes), o que se pode inferir sobre o processo?

b) Se $G_{\text{final}} < G_{\text{inicial}}$ (a T e P constantes), o que se pode inferir sobre o processo?

c) Se $G_{\text{final}} = G_{\text{inicial}}$ (a T e P constantes), o que se pode inferir sobre o processo?

16. Mostre que quando T e P são constantes, $\Delta G = -T\Delta S_{\text{tot}}$.

Exercícios recomendados - lista

Q39.

Energia de Gibbs e como uma Função da Temperatura e Pressão

Atividade T10

Modelo 1: A Energia de Gibbs.

$$G \equiv U + PV - TS \quad (1)$$

Questões para pensar criticamente.

1. Descreva o significado da equação 1 usando uma sentença gramaticalmente correta.
2. Baseando-se na equação (1) e na 1ª Lei, deduza a equação (2) abaixo para um processo no qual o único trabalho envolvido é o trabalho do tipo PV (isto é não há trabalho elétrico ou magnético ou qualquer outro.)

$$dG = VdP - SdT \quad (2)$$

Deixe claro as hipóteses e condições que são necessárias para a dedução.

3. Embora a equação $dG = VdP - SdT$ tenha sido deduzida no item (2) em condições particulares, ela é geral, mesmo quando essas condições não se aplicam. Explique o porquê disso.

4. A energia de Gibbs pode ser expressa em função de T e P.

a) Qual é a diferencial total de $G = G(T,P)$?

b) Use a equação (2) para encontrar as derivadas $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ e $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

c) Expresse $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ em termos de G, H e T.

Modelo 2: Potencial Químico.

Para uma fase pura, o potencial químico é dado por:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad (3)$$

onde G_m é a energia de Gibbs molar e n é a quantidade de mols.

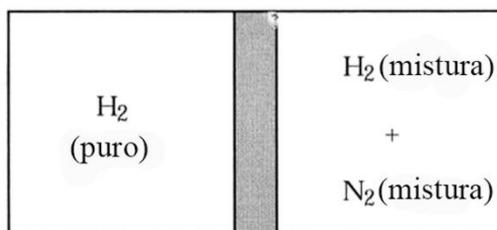
Questões para pensar criticamente.

5. Para um processo a temperatura constante, qual é a relação entre dG , volume e pressão?
6. Uma relação particularmente útil é aquela entre G e volume e pressão para vários sistemas a temperatura constante.
- a) Para fases condensadas, V pode ser considerado constante para variações pequenas de pressão. Para essa situação, integre a expressão obtida no item (5) de G° , para $P = P^\circ = 1$ bar, até G , para uma pressão P , para obter uma relação que mostra como a energia de Gibbs para uma fase condensada varia com o volume e pressão, a temperatura constante.
- b) Combine a lei dos gases ideais com a expressão obtida no item (5) e integre a equação resultante de G° , para $P = P^\circ = 1$ bar, até G , para uma pressão P , para obter uma expressão análoga à obtida no item (6a) para n mols de um gás ideal.
- c) Use seu resultado obtido no item (6b) e a definição de potencial químico para escrever uma expressão para μ para um gás ideal numa dada temperatura em termos de μ° , P° , P e T . μ° é o potencial químico padrão.

7. Baseando-se na sua resposta ao item (6c), mostre como o potencial químico de um gás ideal varia (aumenta, diminui?) se a pressão é aumentada acima de P° , a uma dada temperatura.

Modelo 3: Uma mistura de Gases Ideais.

Um recipiente é dividido por uma membrana de Pd, permeável somente ao $H_2(g)$. Num compartimento há $H_2(g)$ puro e no outro, uma mistura de $H_2(g)$ e $N_2(g)$. Os gases se comportam idealmente.



Questões para pensar criticamente.

8. Quando o sistema no Modelo 3 estiver em equilíbrio:

a) Qual deve ser a relação entre $\mu_{H_2(\text{puro})}$ e $\mu_{H_2(\text{mistura})}$?

b) Qual deve ser a relação entre $P_{H_2(\text{puro})}$ e $P_{H_2(\text{mistura})}$?

9. Obtenha uma expressão para $\mu_{\text{H}_2(\text{puro})}$ em termos de $\mu_{\text{H}_2}^{\circ}$, temperatura e pressão.

10. Obtenha uma expressão para $\mu_{\text{H}_2(\text{mistura})}$ e então, generalize essa expressão para qualquer gás numa mistura ideal.

Exercícios recomendados - lista

Q57.