

QF431 - Físico-Química  
Notas de Aula  
(versão 0.50)

Prof. Dr. Ricardo Aparicio

Instituto de Química / UNICAMP

<http://www.iqm.unicamp.br/departamentos/?p=127&c=129&id=73>

1s/2010 - Notas de aula - Versão 0.50

<http://www.labec.iqm.unicamp.br/cursos/QF431/index.html>



Documento preparado 100% em Linux usando  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ .

# Conteúdo

<b>Prefácio</b>	<b>vii</b>
<b>1 Lei Zero da Termodinâmica, Gases ideais e reais</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.1.1 Algumas definições importantes . . . . .	1
1.1.2 Propriedades microscópicas e macroscópicas . . . . .	2
1.1.3 Equilíbrio e equações de estado . . . . .	2
1.1.4 Propriedades intensivas e extensivas . . . . .	3
1.1.5 Temperatura . . . . .	5
1.1.6 Equilíbrio térmico e Lei Zero da Termodinâmica . . . . .	5
1.1.7 Termômetros e escalas de temperatura . . . . .	6
1.1.8 Pressão . . . . .	7
1.2 Gás ideal (ou gás perfeito) . . . . .	8
1.2.1 Definição de gás ideal . . . . .	8
1.2.2 A equação de estado de um gás ideal . . . . .	8
1.2.3 Lei de Dalton das pressões parciais . . . . .	12
1.3 Gases reais . . . . .	14
1.3.1 Desvios da Lei dos gases ideais . . . . .	14
1.3.2 Z, o fator de compressibilidade . . . . .	16
1.3.3 Interações moleculares: forças atrativas e repulsivas . . . . .	17
1.3.4 A Equação de <i>van der Waals</i> . . . . .	19
1.3.5 As isotermas de um gás de <i>van der Waals</i> . . . . .	26
1.3.6 A equação de estado virial . . . . .	30
1.4 <b>Lista de exercícios</b> . . . . .	<b>33</b>
<b>2 Primeira Lei da Termodinâmica</b>	<b>35</b>
2.1 Introdução . . . . .	35
2.2 Trabalho e calor . . . . .	35

2.3	Trabalho de um gás . . . . .	36
2.3.1	Exemplo 1 . . . . .	37
2.4	Funções de estado . . . . .	38
2.4.1	Processos reversíveis . . . . .	39
2.4.2	Exemplo 2 . . . . .	42
2.5	A Primeira Lei da Termodinâmica . . . . .	42
2.5.1	Ilustração 1 . . . . .	43
2.5.2	Ilustração 2 . . . . .	43
2.5.3	Processos adiabáticos . . . . .	43
2.6	Casos especiais de aplicação da Primeira Lei . . . . .	44
2.6.1	Expansão isotérmica reversível . . . . .	46
2.6.2	Capacidade calorífica . . . . .	46
2.6.3	Expansão adiabática reversível . . . . .	48
2.6.4	Mais sobre expansão adiabática reversível . . . . .	49
2.7	Entalpia . . . . .	52
2.7.1	Relação entre $C_p$ e $C_v$ . . . . .	54
2.7.2	Exemplo ilustrativo: comparação de $\Delta H$ com $\Delta U$ . . . . .	55
2.8	Mudanças de entalpia em reações químicas e Termoquímica . . . . .	56
2.8.1	Entalpia padrão . . . . .	57
2.8.2	Lei de Hess . . . . .	60
2.8.3	Exemplo . . . . .	60
2.8.4	Entalpia padrão de formação . . . . .	61
2.8.5	Exemplo . . . . .	62
2.8.6	Cálculo da entalpia de reação a partir de entalpias de formação . . . . .	63
2.9	Dependência da entalpia de reação com a temperatura . . . . .	65
2.9.1	Exemplos . . . . .	66
2.10	Lei de Kirchhoff . . . . .	67
2.10.1	Dedução da Lei de Kirchhoff . . . . .	68
2.10.2	Exemplo . . . . .	68
2.11	Variações da energia interna e entalpia . . . . .	69
2.11.1	Variações da energia interna . . . . .	69
2.11.2	Efeito Joule . . . . .	71
2.11.3	Variações da energia interna a pressão constante . . . . .	73
2.11.4	Variações da entalpia . . . . .	73
2.11.5	Efeito Joule-Thomson . . . . .	74

2.12	<b>Lista de exercícios</b>	77
2.13	<b>Lista de exercícios</b>	78
<b>3</b>	<b>Segunda Lei da Termodinâmica</b>	<b>79</b>
3.1	Introdução	79
3.2	O que determina a direção de um processo espontâneo?	79
3.3	Entropia	81
3.4	Entropia, equilíbrio e irreversibilidade	83
3.5	A Desigualdade de Clausius e a Segunda Lei da Termodinâmica	86
3.5.1	A entropia de um sistema isolado aumenta num processo irreversível	87
3.5.2	Sistema e vizinhança	89
3.6	A entropia é uma função de estado	90
3.7	Cálculos de entropia	93
3.7.1	Processos reversíveis × processos irreversíveis	95
3.8	Como a entropia varia com a temperatura	96
3.9	A Terceira Lei da Termodinâmica	98
3.9.1	Exemplo 1	99
3.9.2	Exemplo 2	100
3.10	Transição de fase	101
3.10.1	Exemplo	101
3.11	A aproximação de Debye	103
3.11.1	Exemplo	103
3.12	Entropia padrão	104
3.13	Entropia padrão de reação	105
3.13.1	Exemplo	105
3.14	Equilíbrio em sistemas não isolados	106
3.14.1	Um olhar mais atento sobre o conceito de equilíbrio	107
3.14.2	Hipóteses: sistema fechado em equilíbrio mecânico e térmico	108
3.14.3	Primeira e Segunda Leis combinadas	108
3.14.4	Trabalho que não seja do tipo $PV$	109
3.14.5	O trabalho máximo que um sistema pode fornecer	109
3.15	Volume e temperatura constantes: a energia de Helmholtz	111
3.15.1	Interpretação física da energia de Helmholtz: máximo trabalho a temperatura constante	112

3.16 Pressão e temperatura constantes: a energia de Gibbs . . . . .	113
3.16.1 Interpretação física da energia de Gibbs: máximo trabalho extra a temperatura e pressão constantes . . . . .	114
3.17 Sumário . . . . .	116
3.18 Energia de Gibbs padrão de reação e energia de Gibbs padrão de formação . . . . .	116
3.19 Exemplos . . . . .	118
3.19.1 . . . . .	118
3.19.2 . . . . .	119
3.19.3 . . . . .	119
3.19.4 . . . . .	120
3.19.5 . . . . .	121
3.20 Relações de Maxwell . . . . .	122
3.20.1 $dU = TdS - PdV$ . . . . .	122
3.20.2 Comportamento da função de Helmholtz . . . . .	122
3.21 Equação de estado termodinâmica . . . . .	124
3.22 $C_P - C_V$ para líquidos e sólidos . . . . .	124
3.23 Comportamento da energia de Gibbs com a pressão e temperatura	125
3.24 Variáveis independentes naturais . . . . .	128
3.25 A equação de Gibbs-Helmholtz . . . . .	129
3.26 <b>Lista de exercícios</b> . . . . .	131
3.27 <b>Lista de exercícios</b> . . . . .	133
<b>4 Equilíbrio de fases e soluções</b>	<b>135</b>
4.1 Diagrama de fases de substâncias puras . . . . .	135
4.2 Diagramas importantes . . . . .	138
4.2.1 Dióxido de carbono . . . . .	138
4.2.2 Água . . . . .	139
4.3 Potencial Químico e condição de equilíbrio de fases . . . . .	139
4.4 Potencial químico: dependência com a temperatura e pressão . .	142
4.5 Localização das curvas de equilíbrio . . . . .	144
4.5.1 A equação de Clapeyron . . . . .	144
4.5.2 Curva de equilíbrio sólido-líquido . . . . .	144
4.5.3 Curva de equilíbrio líquido-vapor e sólido-vapor: equação de Clausius-Clapeyron . . . . .	146

4.6	Soluções simples . . . . .	148
4.6.1	Grandezas parciais molares . . . . .	148
4.6.2	Generalização para $k$ componentes . . . . .	149
4.6.3	Teorema de Euler para funções homogêneas . . . . .	150
4.6.4	Homogeneidade $\times$ funções termodinâmicas extensivas . . . . .	151
4.6.5	Conseqüências do teorema para funções homogêneas . . . . .	152
4.6.6	Equação fundamental da Termodinâmica Química . . . . .	153
4.6.7	Equação de Gibbs-Duhem . . . . .	154
4.6.8	Equação de Gibbs-Duhem para sistema binário . . . . .	156
4.6.9	Significado da Equação de Gibbs-Duhem . . . . .	157
4.6.10	Equação de Gibbs-Duhem para outras grandezas . . . . .	157
4.7	Mistura de gases ideais . . . . .	159
4.7.1	Gás ideal puro: variação da energia de Gibbs com a pressão e <i>pressão padrão</i> . . . . .	159
4.7.2	Gás ideal numa mistura: variação do potencial químico com a pressão . . . . .	160
4.7.3	Mistura ideal . . . . .	161
4.7.4	Termodinâmica da mistura de dois gases ideais . . . . .	162
4.8	Soluções: condição de equilíbrio e potencial químico de líquidos . . . . .	164
4.8.1	Condição de equilíbrio . . . . .	164
4.8.2	Potencial químico de líquidos . . . . .	165
4.9	Solução ideal: Lei de Raoult . . . . .	167
4.10	Termodinâmica de uma solução ideal . . . . .	168
4.11	A Lei de Henry . . . . .	170
4.11.1	Solução diluída ideal, soluto e solvente . . . . .	172
4.12	Soluções não ideais . . . . .	173
4.12.1	Atividade do solvente . . . . .	174
4.12.2	Coeficiente de atividade . . . . .	175
4.12.3	Atividade do soluto . . . . .	175
4.12.4	Sistemas de referência (ou estado padrão) para atividades . . . . .	177
4.12.5	Molalidade e Molaridade . . . . .	177
4.13	Propriedades coligativas . . . . .	180
4.13.1	Abaixamento da pressão de vapor . . . . .	180
4.13.2	Abaixamento Crioscópico (abaixamento do ponto de fusão do solvente) . . . . .	180
4.13.3	Elevação Ebulioscópica (elevação do ponto de ebulição) . . . . .	183

---

4.14 Lei da solubilidade ideal . . . . .	184
4.15 Complementos . . . . .	185
4.15.1 Lei de Raoult, entropia e propriedades coligativas . . . . .	186
4.15.2 Efeito que uma pressão aplicada tem sobre a pressão de vapor . . . . .	188
4.15.3 Aplicações importantes da Equação de Gibbs-Duhem . . . . .	191
4.16 <b>Lista de exercícios</b> . . . . .	196
<b>A Apêndice: séries de potências</b>	<b>198</b>
A.1 Exemplo de aplicação . . . . .	198
A.2 Exercício 1 . . . . .	200
A.3 Exercício 2 . . . . .	201

# Prefácio

Estas notas de aula, organizadas em documentos no formato pdf, fazem parte das disciplinas de Físico-Química ministradas para alunos dos cursos de Química e Engenharia/Unicamp.

As notas destinam-se exclusivamente a servir como guia de estudo. Figuras e tabelas de livros adotados como referências para o curso foram reproduzidas nas notas com finalidade didática.

Nesta versão, a maior parte do texto segue o roteiro e apresenta idéias de outros autores. A maior parte da exposição é baseada na referência McQuarrie, D. A. and Simon, J. D., *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, 1997, University Science Books, e complementada com Levine, I. N., *Physical Chemistry*, 6th ed. 2009, Berry, R. S., Rice, S. A. and Ross, J., *Physical Chemistry*, 1980, John Wiley & Sons, USA e Reif, R., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 1965, McGraw-Hill. Em alguns pontos, há mudança de enfoque, com a utilização de Atkins, P. and Paula, J., *Physical Chemistry*, 7th edition, 2001, W. H. Freeman & Company/Oxford University Press e Castellan, G., *Fundamentos de Físico-Química*, 3a. Ed., 1986, LTC - Livros Técnicos e Científicos Ltda.

O tratamento do assunto de forma adequada exige conceitos de Cálculo II como, por exemplo, derivada parcial, Teorema Fundamental do Cálculo para integrais de linha, diferencial exata e inexata. Estes e outros conceitos serão introduzidos quando necessário, enfocando seu aspecto prático como ferramenta no desenvolvimento da teoria Termodinâmica.

Estas notas contém imperfeições a serem corrigidas em versões futuras. Agradeço antecipadamente sugestões – muito bem-vindas – para aprimoramento do texto.

# Capítulo 1

## Lei Zero da Termodinâmica, Gases ideais e reais

### 1.1 – Introdução

Nesta primeira parte, veremos definições gerais em Termodinâmica, introduzindo conceitos, alguns dos quais bastante familiares, de uma forma mais precisa; em seguida, enunciamos a *Lei Zero da Termodinâmica*. Neste curso, será de fundamental importância a noção de gases ideais, assunto que será apresentado em seqüência. Também é necessário estudar desvios da idealidade, onde passaremos a considerar forças intermoleculares para explicar o comportamento de gases reais.

#### 1.1.1 – Algumas definições importantes

Algumas definições preliminares são importantes:

**sistema e vizinhança** : *sistema* é a parte do universo que desejamos estudar e que pode conter matéria (partículas com massa), radiação eletromagnética (fótons) ou ambos. O sistema é separado do universo por fronteiras cuja forma é arbitrária (por nós definidas de acordo com nosso interesse) e que podem ser fixas ou móveis. O resto do universo é chamado *vizinhança*;

**sistemas aberto, fechado e isolado** : um sistema é dito *aberto* quando pode trocar matéria com a vizinhança. Um sistema é *fechado* quando isto não acontece. Embora um sistema fechado não troque matéria com a vizinhança, ele ainda pode trocar energia (por exemplo, através da realização

de trabalho durante uma expansão). Por isso, definiu-se também o sistema *isolado*, que não troca matéria nem energia com a vizinhança, ou seja, ele não interage de nenhuma forma com a vizinhança.

### 1.1.2 – Propriedades microscópicas e macroscópicas

Para descrever as propriedades dos sistemas a serem estudados neste curso, utilizaremos um conjunto de variáveis macroscópicas, freqüentemente temperatura, pressão e volume, ou seja, a descrição será feita em nível macroscópico.

A Termodinâmica Estatística, por outro lado, descreve as propriedades do sistema em nível microscópico e mostra que, na verdade, os parâmetros macroscópicos são estatísticos em sua natureza e exibem flutuações que podem ser calculadas e observadas em condições adequadas<sup>1</sup>.

Desta forma, as variáveis macroscópicas devem ser medidas em regiões contendo um “grande número” de partículas, por um período de tempo “longo o bastante”, para permitir um número suficiente de interações moleculares, e envolver energias “muito grandes” em relação aos níveis quânticos individuais.

Neste curso, estaremos principalmente interessados nas propriedades macroscópicas dos sistemas, enunciando as Leis da Termodinâmica como obtidas empiricamente (com base em observações experimentais). Apenas observamos que elas podem também ser derivadas a partir de postulados elementares da Termodinâmica Estatística.

### 1.1.3 – Equilíbrio e equações de estado

A Termodinâmica Clássica estuda sistemas em equilíbrio (tanto do ponto de vista microscópico quanto macroscópico<sup>2</sup>). Quando um sistema está em *equilíbrio*, suas propriedades termodinâmicas não mudam com o tempo; dizemos que o sistema está num *estado termodinâmico* definido. O número de variáveis macroscópicas independentes que devem ser especificadas para caracterizar um estado é determinado experimentalmente.

Podemos medir o valor destas variáveis, obtendo um conjunto de valores que unicamente determinam o estado. Em outras palavras, para cada conjunto de valores assumidos pelas variáveis macroscópicas, um *único* estado termodinâmico

---

<sup>1</sup> uma excelente introdução à Física Estatística pode ser encontrada em Reif, R., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 1965, McGraw-Hill.

<sup>2</sup> Aqui, o termo “clássico” é utilizado para distinguir o estudo de sistemas que não estão em equilíbrio.

é definido. Isto significa que existe uma *equação de estado* bem determinada que relaciona as variáveis pelas quais o sistema pode ser descrito.

Por exemplo, no caso de um fluido (que pode ser um gás ou um líquido, por definição de fluido), observa-se experimentalmente que as variáveis necessárias para descrever o sistema são pressão ( $p$ ), volume ( $V$ ), a quantidade de matéria ( $n \equiv$  número de mols) e a temperatura ( $T$ ), de modo que a equação de estado que as relaciona é alguma função  $f$  que pode ser escrita na forma

$$f(p, V, T, n) = 0$$

Se um sistema está em equilíbrio, ele está num estado que é única e inteiramente definido - através da equação de estado - pelas variáveis macroscópicas de estado. Isto significa que a história pregressa do sistema não é importante no sentido de que o estado não depende do modo como o sistema chegou a ele.

Esta seção pode parecer um pouco abstrata mas em algum momento seria necessário definir mais precisamente do que estamos falando. As idéias ficarão mais claras através do uso.

#### 1.1.4 – Propriedades intensivas e extensivas

Seja  $Y$  uma das variáveis que descrevem o estado macroscópico de um sistema homogêneo em equilíbrio. Para facilitar, podemos pensar nesta variável como sendo o volume ou temperatura do sistema, que poderia ser, por exemplo, um recipiente com uma quantidade fixa de um gás qualquer, cuja pressão, volume e temperatura não mudam com o passar do tempo, sendo constantes. Esta situação pode ser esquematizada simplesmente através da Figura 1.1.



$Y$

Figura 1.1: Vide texto.

Suponha que coloquemos uma partição que divide o sistema em duas partes. Como se trata do mesmo gás, deduzimos diretamente que os dois novos

subsistemas também deverão ter um valor para esta variável  $Y$ . Para distinguir o valor que a variável assume nos dois subsistemas, usamos os subíndices 1 e 2, de modo que a variável  $Y$  do subsistema 1 assume o valor  $Y_1$ , respectivamente para  $Y_2$ . Esta situação está esquematizada na Figura 1.2.

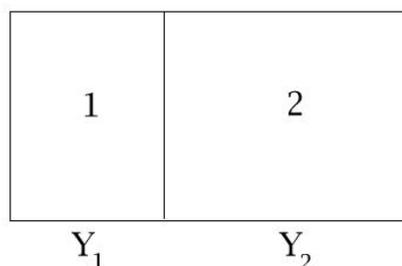


Figura 1.2: Vide texto.

Duas situações podem ocorrer:

- a)  $Y_1 + Y_2 = Y \rightarrow$  dizemos que  $Y$  é uma propriedade *extensiva*
- b)  $Y_1 = Y_2 = Y \rightarrow$  dizemos que  $Y$  é uma propriedade *intensiva*

Em palavras, isto quer dizer que um parâmetro extensivo depende do tamanho do sistema enquanto que uma propriedade (ou variável) intensiva permanece a mesma, não dependendo do tamanho do sistema. Isto fica claro com alguns exemplos. Enquanto a massa, volume e energia do sistema dependem de seu tamanho, sua temperatura e pressão não dependem. Assim, volume, massa, energia, são parâmetros extensivos, enquanto temperatura e pressão são intensivos.

Note-se que a razão de duas propriedades extensivas é uma propriedade intensiva, que não mais depende do tamanho do sistema. Uma destas, que usaremos bastante, é o volume molar (geralmente, quantidades molares são intensivas, justo porque são normalizadas pelo número de mols, passando, assim, a serem independentes do tamanho do sistema). Este e outros exemplos são:

- volume molar:  $V_m = \frac{V}{n}$
- densidade:  $\rho = \frac{m}{V}$
- massa molar:  $M = \frac{m}{n}$

### 1.1.5 – Temperatura

Nos é familiar a noção qualitativa de que a temperatura de um corpo está associada ao “quão quente” está este corpo. Cientificamente, entretanto, precisamos de uma definição quantitativa e precisa de temperatura, o que não é uma tarefa simples, tanto que a Lei “Zero” da Termodinâmica, embora deva ser apresentada antes por uma questão didática, só foi formulada após a Primeira, Segunda e Terceira Leis.

Esta dificuldade surge porque uma definição precisa de temperatura está relacionada também a noções como calor e entropia, que serão abordados adiante. Para nossos propósitos, diremos que a temperatura  $T$  é uma propriedade que nos indica o sentido do fluxo de energia (calor) entre dois sistemas  $A$  e  $B$ . A energia flui do corpo de mais alta temperatura para o corpo de menor temperatura. Chamamos este processo de *interação térmica* (em contraposição à interação mecânica, que também pode ocorrer através da realização de trabalho, como veremos em breve).

#### Fronteiras diatérmica e adiabática

Um fronteira *diatérmica* é aquela que conduz calor, permitindo que dois sistemas  $A$  e  $B$  interajam termicamente quando colocados em contato. Isto quer dizer que os estados termodinâmicos que  $A$  e  $B$  têm inicialmente, modificam-se após os sistemas entrarem em contato.

Uma parede *adiabática*, ao contrário, não permite a interação térmica, de modo que os sistemas  $A$  e  $B$  estão *termicamente isolados* e não podem mudar seus estados iniciais através de interação térmica.

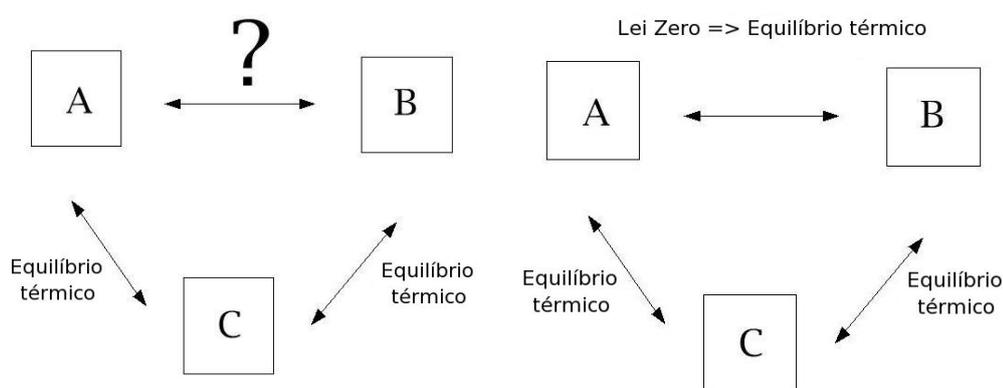
### 1.1.6 – Equilíbrio térmico e Lei Zero da Termodinâmica

Quando dois sistemas  $A$  e  $B$  são colocados em contato através de uma parede diatérmica, seus estados termodinâmicos iniciais tendem a evoluir até que a temperatura seja a mesma para ambos, o que acontece quando o estado termodinâmico de ambos não muda mais com o tempo. Dizemos, então, que  $A$  e  $B$  estão em *equilíbrio térmico* entre si e possuem a mesma temperatura. Se não houver mudança nos estados iniciais, é porque ambos já estavam a uma mesma temperatura.

A *Lei Zero da Termodinâmica* afirma que:

se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro, então eles também estão em equilíbrio térmico um com o outro.

Como ilustra a Figura 1.3a, não há razão, *a priori*, que permita concluir se *A* e *B* estão em equilíbrio térmico apenas sabendo de sua relação de equilíbrio térmico com um terceiro sistema *C*. Entretanto, o conteúdo da Lei Zero, obtido da experiência, nos permite saber o que acontece, conforme ilustra a Figura 1.3b.



(a) Sabe-se que *A* e *B* estão em equilíbrio térmico com *C*. (b) Da Lei Zero, *A* e *B* também estão em equilíbrio térmico entre si.

Figura 1.3: A Lei Zero da Termodinâmica.

### 1.1.7 – Termômetros e escalas de temperatura

A Lei Zero da Termodinâmica torna possível o uso de sistemas de teste - os *termômetros*, aparelhos que permitem saber se dois sistemas estarão em equilíbrio térmico quando colocados em contato. Um termômetro é um sistema que deve ter duas características essenciais:

1. uma das variáveis termodinâmicas que caracterizam o sistema deve variar apreciavelmente quando o termômetro é colocado em contato com os sistemas a serem testados. É o chamado *parâmetro termométrico*, que pode ser simplesmente a pressão do sistema, um comprimento, sua resistência elétrica, etc.;
2. como o objetivo é medir a temperatura de um sistema, o próprio termômetro (que também é um sistema) deve ser muito menor que o sistema a ser tes-

tado, de forma a evitar perturbações, conservando o estado termodinâmico do sistema a ser testado.

Após o termômetro atingir o equilíbrio térmico com um dado sistema  $A$ , o parâmetro termométrico (que caracteriza o estado termodinâmico do termômetro) assume um valor bem determinado. *Por definição*, esta é a temperatura de  $A$  com respeito ao parâmetro termométrico do termômetro.

Se agora colocamos o termômetro em contato com um outro sistema  $B$ , teremos a temperatura de  $B$  também com respeito ao mesmo parâmetro termométrico. Se os valores obtidos quando colocamos o termômetro em contato com  $A$  e  $B$  forem o mesmo, então saberemos que, pela Lei Zero, os sistemas  $A$  e  $B$  permanecerão em equilíbrio térmico se colocados em contato.

Definida desta maneira, a temperatura é um conceito bastante arbitrário, já que seu valor depende essencialmente de propriedades particulares do termômetro utilizado. Porém, a pressão de um gás pode ser usada como parâmetro termométrico para construir a chamada *escala de temperatura do gás perfeito*, que *não depende da natureza do gás utilizado*. Esta escala coincide com a *escala termodinâmica* (ou *escala Kelvin*), que prevê um limite inferior para a temperatura de um sistema, o *zero absoluto*. Conquanto tenhamos estas noções em mente, não é nosso objetivo aqui nos aprofundar neste assunto, uma vez que estas informações são suficientes para nossos propósitos. Apenas vale complementar lembrando a relação entre a temperatura em graus kelvin ( $T$ ) e a temperatura em graus celsius ( $\theta$ ):

$$T = \theta + 273,15, \quad \text{unidades: } [T] = K, [\theta] = ^\circ \text{C}$$

### 1.1.8 – Pressão

Um fluido, em contraste com um sólido, é uma substância que pode fluir e assumir a forma do recipiente que a contém. Os fluidos compreendem basicamente os gases e os líquidos.

O fluido exerce uma força média nas paredes do recipiente que o contém, e que é resultado de inúmeras colisões entre as moléculas que o compõem e as paredes do recipiente. A pressão média sobre as paredes, parâmetro macroscópico que chamaremos simplesmente *pressão*, é definida como a força média por unidade de área da parede do recipiente:

$$p = \frac{\overline{F}}{A}, \quad \text{unidades: } [p] = \frac{N}{m^2} \equiv Pa \text{ (Pascal)}$$

A pressão de  $1 \times 10^5 Pa$ , que equivale a  $1 bar$ , é um padrão para medição de muitas propriedades e recebe um símbolo especial:  $P^\circ$ . Veremos sua utilidade no decorrer do curso.

## 1.2 – Gás ideal (ou gás perfeito)

### 1.2.1 – Definição de gás ideal

Por definição, um *gás ideal* (também chamado *gás perfeito*) é aquele onde a energia de interação entre as moléculas é desprezível. Uma boa aproximação para esta situação é atingida fazendo com que a separação média entre as moléculas seja tão grande que se possa negligenciar a interação entre elas. Na prática, obtém-se este efeito a pressões muito baixas, onde o número de moléculas por unidade de volume é suficientemente pequeno.

### 1.2.2 – A equação de estado de um gás ideal

Vimos acima que a equação de estado de um gás pode ser escrita como

$$f(p, V, T, n) = 0$$

No caso de um gás perfeito, a função  $f$  que relacionada as variáveis termodinâmicas  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$  apresenta uma forma muito simples, de modo que a *equação de estado do gás ideal* é:

$$pV = nRT, \quad \text{onde } R = 8,31 \frac{J}{K \cdot mol} \quad (1.1)$$

$R$ , chamada *constante dos gases perfeitos*, é determinada experimentalmente. A equação 1.1 é muitas vezes chamada *Lei dos gases ideais*.

Para uma quantidade fixa de gás (indicada por  $n = n_0$ ), vemos rapidamente que uma das três variáveis pode ser colocada em função das outras duas. Ou seja, a equação 1.1 limita os possíveis valores que a pressão, por exemplo, pode assumir dados dois valores de  $V$  e  $T$ . É interessante observar que forma tem a superfície que representa esta função, que está ilustrada na Figura 1.4.

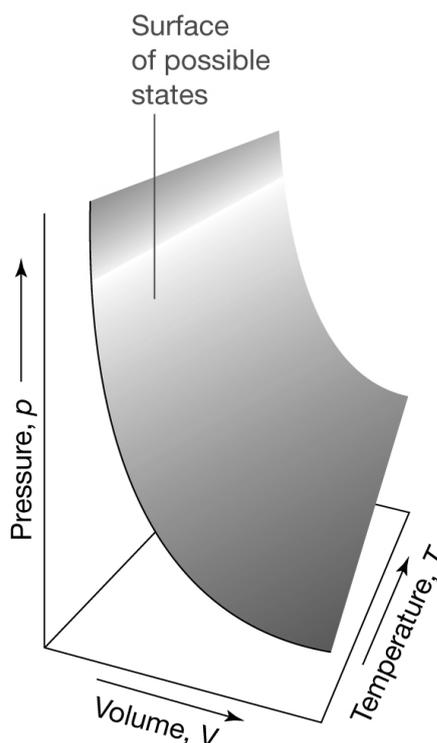


Figura 1.4: Vide texto.

A seguir, apresenta-se alguns casos particulares de aplicação desta equação. Historicamente, entretanto, o estudo destes casos particulares foram fundamentais para a dedução empírica da equação 1.1.

### Lei de Boyle

O volume de uma quantidade fixa de gás, numa temperatura fixa, é inversamente proporcional à pressão.

Esta afirmativa, a *Lei de Boyle*, pode ser entendida tanto intuitivamente quanto se utilizarmos a equação 1.1 com  $n$  e  $T$  constantes ( $n = n_0$ ,  $T = T_0$ ). Neste caso, o membro direito da equação torna-se uma constante e podemos escrever que:

$$pV = n_0RT_0 = \text{cte.}, \quad \text{ou} \quad p = \frac{\text{cte.}}{V} \quad (1.2)$$

o que significa que, diminuindo o volume, aumentamos a pressão<sup>3</sup>, conforme observado por Boyle no século XVII (ano de 1.662).

<sup>3</sup> microscopicamente, isto pode ser entendido lembrando que, se diminuirmos o volume do recipiente que contém o gás, aumentamos o número de colisões entre as moléculas do gás e as paredes do recipiente, que diminuem de área.

### Lei de Charles

Esta Lei, também conhecida como Lei de Gay-Lussac, afirma que, para uma quantidade fixa de gás, mantida a uma pressão constante, o volume ocupado é diretamente proporcional à temperatura. Podemos ver isto também a partir da equação 1.1, com  $n$  e  $p$  constantes:

$$p_0V = n_0RT \Rightarrow V = cte. \times T \quad \text{ou} \quad V \propto T \quad (n, p \text{ constantes}) \quad (1.3)$$

De forma equivalente, podemos obter uma versão alternativa fazendo  $n$  e  $V$  constantes:

$$pV_0 = n_0RT \Rightarrow p = cte.' \times T \quad \text{ou} \quad p \propto T \quad (n, V \text{ constantes}) \quad (1.4)$$

As Leis de Boyle e Charles estão ilustradas na Figura 1.5.

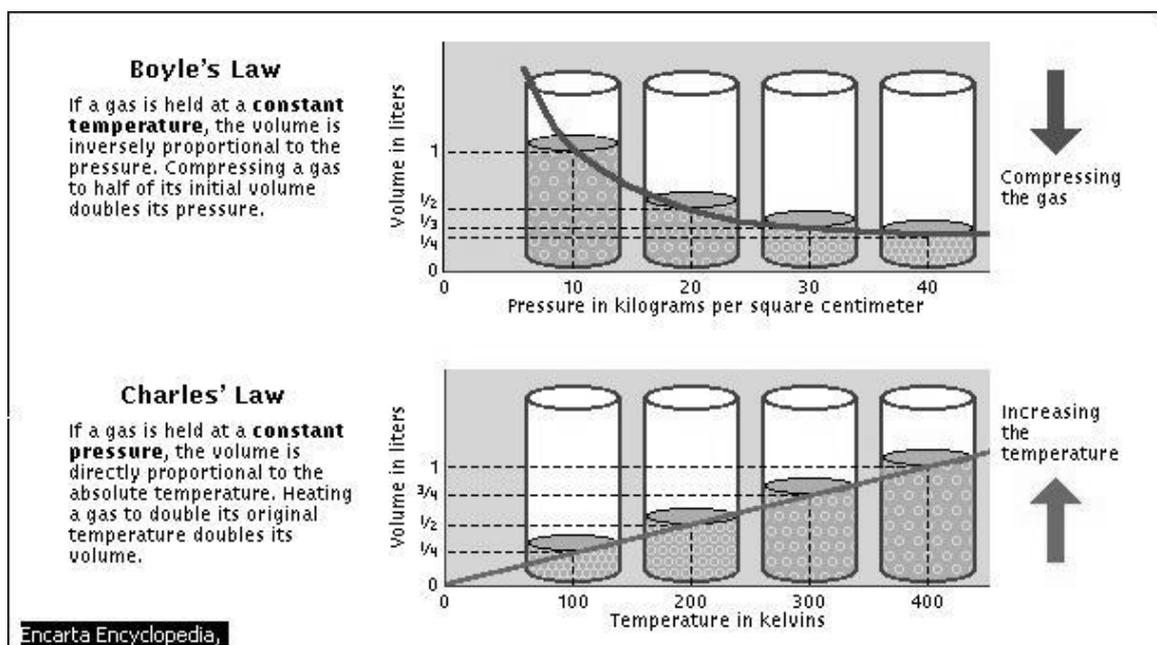


Figura 1.5: Leis de Boyle e Charles. Adptada de Encarta Encyclopedia.

### Princípio de Avogadro

Este princípio diz que *volumes iguais de gases a uma mesma temperatura e pressão contém o mesmo número de partículas*. Fazendo a temperatura e pressão constantes na Lei dos Gases Perfeitos, equação 1.1, vemos que:

$$p_0V = nRT_0 \Rightarrow V = cte. \times n \quad \text{ou} \quad V \propto n \quad (p, T \text{ constantes}) \quad (1.5)$$

### Isotermas, isóbaras e isométricas de um gás ideal

Como foi dito acima, no caso de um gás ideal, se atribuirmos valores arbitrários a quaisquer *duas* das três variáveis  $p$ ,  $V$  e  $T$ , a terceira variável ficará automaticamente determinada uma vez que seu valor está “amarrado” ao das outras duas pela equação de estado do gás ideal, equação 1.1. Olhando a Figura 1.4, que descreve a superfície gerada por este processo, podemos imaginar como ficam as curvas em cima desta superfície, que correspondem aos casos em que fazemos a temperatura ou a pressão constantes, sempre mantendo fixa a quantidade de gás.

O caso em que a temperatura é constante, dá origem a hipérbolés no plano  $p \times V$ , conforme ilustra a Figura 1.6. Note que estas hipérbolés são uma representação matemática da própria Lei de Boyle. As curvas de temperatura constante são chamadas *isotermas*.

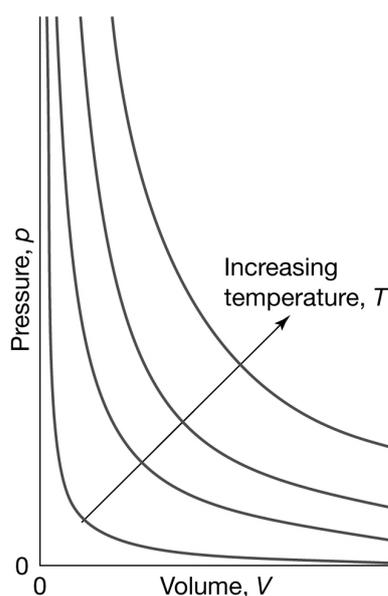


Figura 1.6: Vide texto.

No caso em que mantemos a pressão constante, temos uma *isóbara* e, quando o volume é que é constante, as curvas chamam-se *isométricas*. Podemos pensar que, ao definir isotermas e isóbaras, nada mais estamos fazendo que “fatiar” a superfície em sentidos diferentes, idéia que está ilustrada na Figura 1.7.

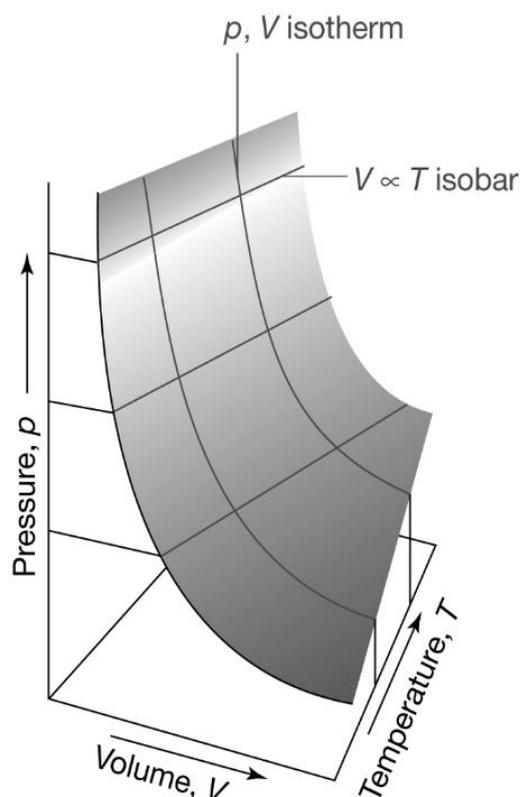


Figura 1.7: Vide texto.

### 1.2.3 – Lei de Dalton das pressões parciais

Pela própria definição, num *gás ideal* a interação entre as moléculas é desprezível. Suponha que façamos uma mistura de dois gases ideais. Se a pressão for suficientemente baixa (poucas moléculas por unidade de volume), esperamos que a interação entre as moléculas dos dois gases continuem a ser desprezível. Isto quer dizer que a força total exercida pela mistura dos dois gases nas paredes do recipiente que os contém será a soma das forças produzidas pelo impacto dos dois grupos de moléculas em separado. Em outras palavras, cada gás exerce uma pressão sobre as paredes da mesma forma que exerceria se o outro gás não estivesse presente; novamente, isto só é assim porque não há interação molecular nem entre as moléculas de um dos gases nem entre moléculas de tipos diferentes.

Este é, essencialmente, o conteúdo da *Lei de Dalton*, que pode ser enunciada assim:

a pressão exercida por uma mistura de gases perfeitos é a soma das pressões que cada um deles exerceria individualmente se ocupasse o mesmo volume sozinho

Podemos formalizar esta idéia aplicando a Lei dos Gases ideais a cada gás presente na mistura. Tenha em mente que o *volume e a temperatura são sempre os mesmos* no que segue. Chamando de *A* e *B* os dois gases, se cada gás estivesse sozinho num mesmo volume *V* e numa mesma temperatura *T*, as pressões exercidas individualmente seriam:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad \text{e} \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.6)$$

Pela Lei de Dalton, se colocarmos os dois gases neste mesmo recipiente de volume *V*, a pressão total *p* será a soma das pressões dadas na expressão 1.6:

$$p = p_A + p_B = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V} = \frac{n RT}{V}$$

No caso em que mais de dois gases estão presentes, podemos usar o mesmo raciocínio para concluir que

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots = (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{n RT}{V} \quad (1.7)$$

### Frações molares e pressões parciais

Frações molares e pressões parciais serão ferramentas muito úteis mais adiante. Suponha uma mistura dos gases *A*, *B*, *C*, .... Para nos referirmos genericamente a um dos gases na mistura, utilizaremos a letra *J* (*J* = *A*, *B*, *C*, ...); o número total de *mols* na mistura será  $n = n_A + n_B + n_C + \dots$ . Definimos a *fração molar* de um gás *J* qualquer presente na mistura como sendo sua proporção na mistura:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad (1.8)$$

Evidentemente, a soma de todas as frações molares deve ser igual a 1, o que vemos matematicamente calculando:

$$x_A + x_B + x_C + \dots = \frac{n_A}{n} + \frac{n_B}{n} + \frac{n_C}{n} + \dots = \frac{n_A + n_B + n_C + \dots}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

Para todo gás na mistura, podemos definir também uma quantidade muito útil, a *pressão parcial do gás na mistura*:

$$p_J = x_J p \quad (1.9)$$

onde  $p$  é a pressão total exercida pelos gases nas paredes do recipiente que contém a mistura. Com isto, a pressão total exercida pela mistura está relacionada com as pressões parciais da seguinte forma:

$$p_A + p_B + p_C + \dots = x_A p + x_B p + x_C p + \dots = (x_A + x_B + x_C + \dots) p = 1 \times p = p \quad (1.10)$$

É importante observar que as relações 1.8 até 1.10 valem tanto para gases ideais como para gases reais (que serão estudados na seqüência). Entretanto, no caso de gases ideais, a Lei de Dalton nos diz que a pressão parcial exercida pelo gás ideal  $J$  numa mistura de gases ideais pode ser calculada diretamente a partir da expressão (veja equação 1.6)

$$p_J = \frac{n_J R T}{V} \quad (1.11)$$

Podemos aplicar a definição de pressão parcial, expressão 1.9, a uma mistura de gases ideais. Se os gases forem ideais, podemos calcular a pressão total  $p$  através da equação 1.7, chegando ao seguinte resultado:

$$p_J = x_J p = x_J \left( \frac{n R T}{V} \right) = \left( \frac{n_J}{n} \right) \left( \frac{n R T}{V} \right) = \frac{n_J R T}{V}$$

onde a segunda igualdade vale devido à Lei de Dalton.

Em suma, *no caso de um gás ideal*, a pressão parcial do gás ideal, definida pela equação 1.9 equivale à equação 1.11, pela Lei de Dalton.

## 1.3 – Gases reais

### 1.3.1 – Desvios da Lei dos gases ideais

A Lei dos Gases Ideais, embora muito útil, não explica alguns fatos que acontecem com gases reais, aqueles onde a interação entre as moléculas não é desprezível. Vejamos a seguir que problemas são estes para, mais adiante, ver como levá-los em conta.

A primeira deficiência óbvia da Lei dos Gases Ideais, equação 1.1,

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad V = \frac{nRT}{p}$$

é que ela prevê (para pressões finitas) que o volume ocupado por um gás seja zero quando a temperatura aproxima-se do zero absoluto de temperatura. Isto está em desacordo com a experiência, já que sabemos que, conforme vamos abaixando a temperatura, os gases reais não apenas não ocupam um volume nulo mas se liquefazem e depois tornam-se sólidos (lembre-se, por exemplo, do gelo seco,  $CO_2$ , ou do nitrogênio líquido).

Outro ponto muito importante a ser considerado surge quando compararmos as isotermas de um gás ideal (seção 1.2.2, pág. 11) às isotermas de um gás real, ambas representadas na Figura 1.8. No momento, notemos da Figura 1.8 que,

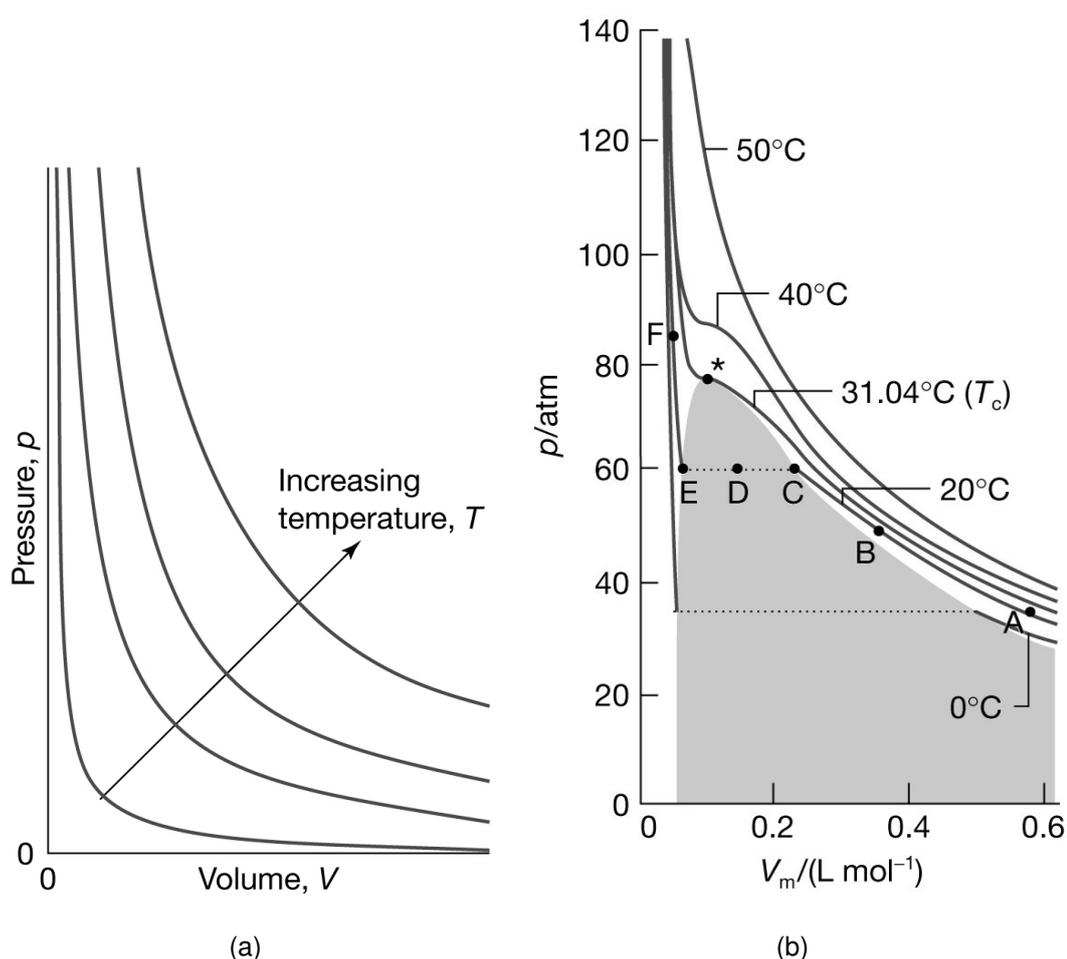


Figura 1.8: Vide texto.

no caso do gás ideal, apenas hipérbolas são previstas (seção 1.2.2, pág. 11). Já no caso de um gás real, este comportamento apenas se observa a temperaturas mais altas.

Estes fatos nos impelem a estudar mais de perto os motivos por traz destes desvios.

### 1.3.2 – Z, o fator de compressibilidade

Primeiramente, é necessário definir um parâmetro que nos dê uma medida do desvio da idealidade. Fazemos isto definindo  $Z$ , o *fator de compressibilidade* de um determinado gás:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} \quad (1.12)$$

onde  $V_m = V/n$  é o volume molar do gás em questão e  $V_m^{ideal} = V^{ideal}/n$ ;  $V$  é o volume que o gás ocupa na verdade e  $V^{ideal} = nRT/p$  é o volume previsto pela Lei dos Gases Ideais. Com isto, podemos escrever que

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{V_m}{\frac{V^{ideal}}{n}} = \frac{V_m}{\frac{nRT}{np}} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.13)$$

É fácil notar que, com esta definição, o fator de compressibilidade de um gás ideal é sempre igual a 1, sob quaisquer condições. Além disso, perceba que os desvios da idealidade são levados em conta medindo o volume real que o gás ocupa e comparando-o àquele que um gás ideal ocuparia nas mesmas condições. Se  $Z$  for muito perto de 1, é porque a equação de estado do gás ideal pode ser usada para explicar o comportamento do gás nas condições em que o gás está. Se  $Z$  começar a divergir da unidade, significa que a Lei dos Gases Ideais já não explica tão bem o comportamento do gás nestas novas condições.

Note que a expressão 1.13 nos diz que o fator de compressibilidade depende das condições em que está o gás, ou seja,  $Z = Z(T, p)$  é uma função tanto da pressão quanto da temperatura em que está o gás. Podemos averiguar esta dependência graficando  $Z$  contra a pressão a uma dada temperatura. Um exemplo é dado na Figura 1.9.

Note que a pressões muito baixas, todos os gases tem um fator de compressibilidade perto de 1,  $Z \simeq 1$ , comportando-se praticamente como um gás ideal. A pressões altas, todos eles tem  $Z > 1$ , o que indica que ocupam um volume molar maior do que ocuparia um gás ideal. A pressões intermediárias, alguns gases têm  $Z > 1$  e outros têm  $Z < 1$ . Além disso, quanto mais perto do ponto de liquefação estiver o gás, maior o desvio da idealidade.

Conforme comentamos acima,  $Z$  depende também da temperatura em que está o gás. Um exemplo é dado na Figura 1.10, que mostra como o fator de compressibilidade do gás metano varia com a pressão para algumas temperaturas

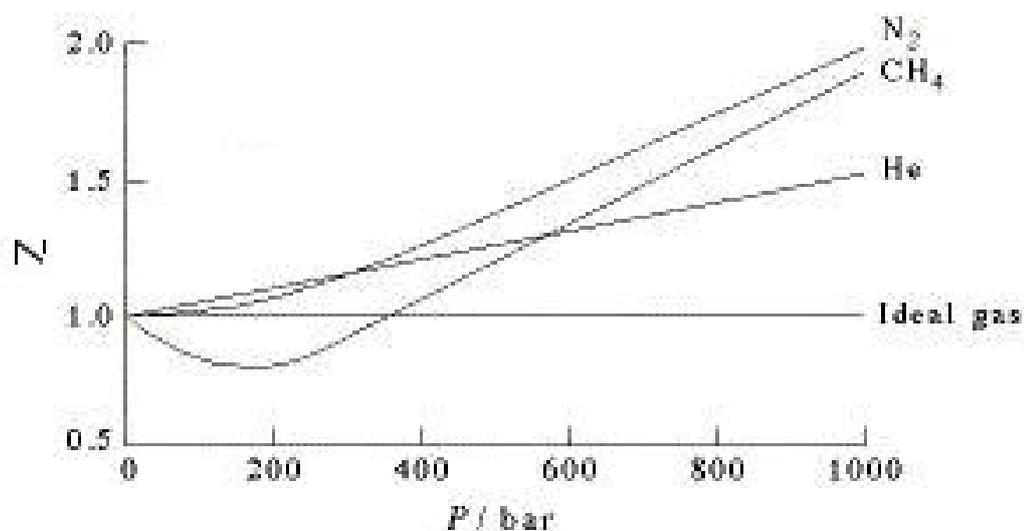


Figura 1.9: Vide texto.

fixas.

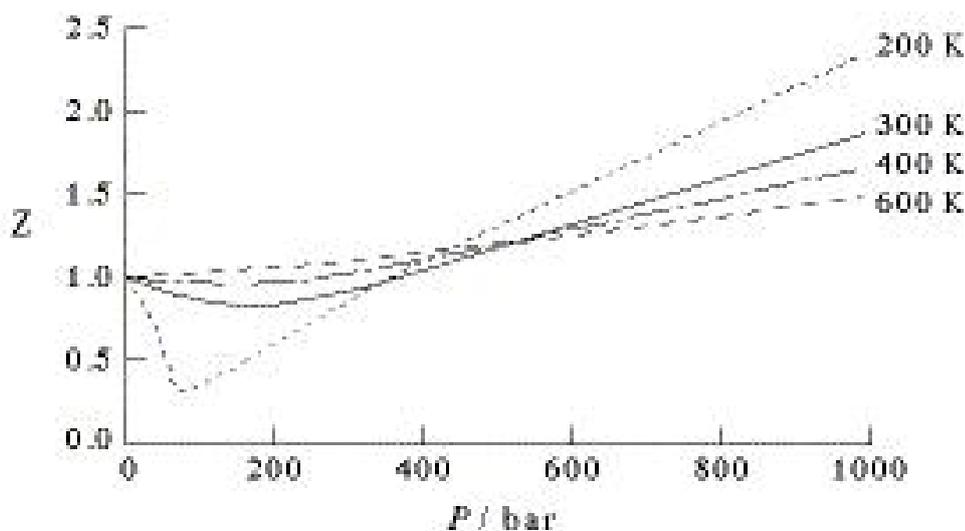


Figura 1.10: Vide texto.

### 1.3.3 – Interações moleculares: forças atrativas e repulsivas

Num gás ideal, as moléculas se movem independentemente umas das outras, sem sofrer nenhuma interação intermolecular, hipótese que falha a pressões mais altas, como vimos acima (Figuras 1.9 e 1.10). Em outras palavras, as moléculas de um gás real interagem entre si, o que nos força a estender o modelo de gás ideal de modo a levar em conta as forças atrativas e repulsivas existentes.

A Figura 1.11 representa, de uma forma simplificada, a energia potencial de interação entre duas moléculas em função da distância entre elas. A grandes distâncias, não há interação entre as moléculas. A curtas distâncias, a interação é fortemente repulsiva. A distâncias intermediárias, predominam interações atrativas. Em outras palavras, interações repulsivas decorrem de forças de curto alcance enquanto interações atrativas são de maior alcance (vários diâmetros moleculares).

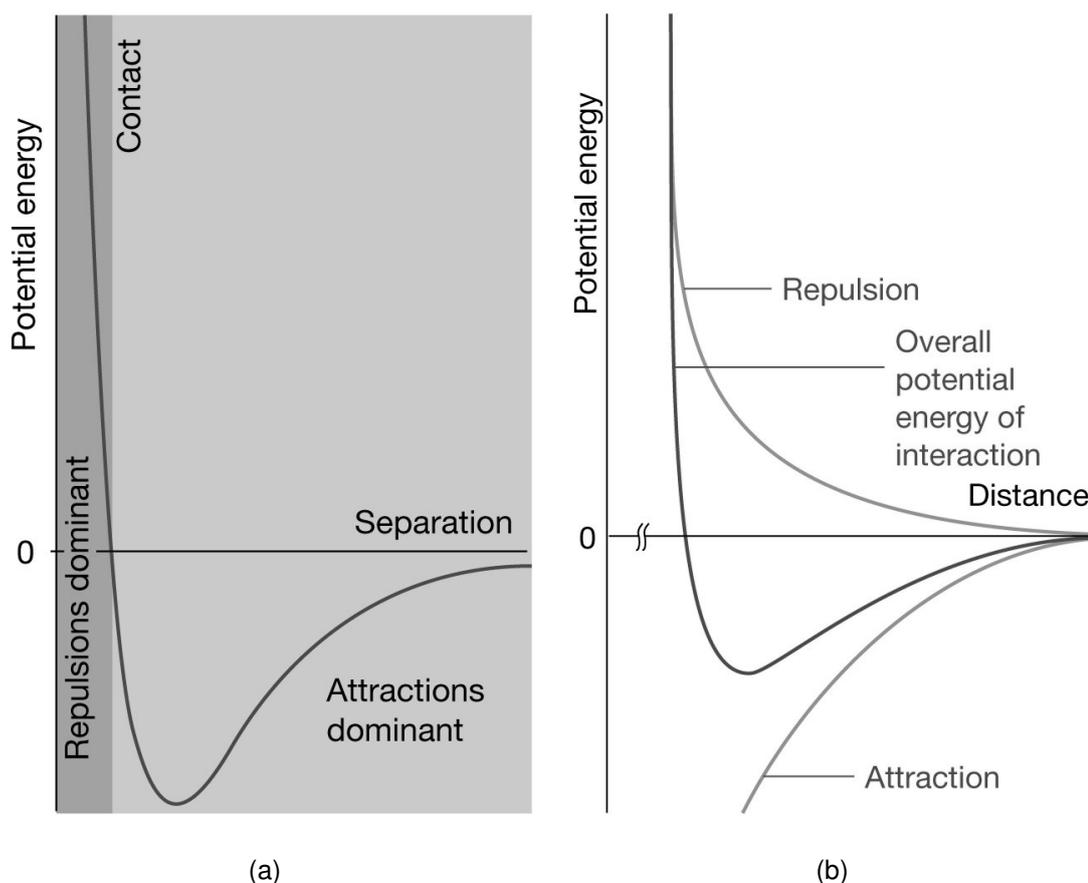


Figura 1.11: Vide texto.

Com isto, a baixas pressões, onde a distância entre as moléculas é grande, podemos desprezar as interações intermoleculares. Nesta situação, o gás comporta-se essencialmente como gás ideal. A altas pressões, predominam forças repulsivas e o gás tende a ser menos compressível que o gás ideal. A pressões intermediárias, forças de atração e repulsão competem ao mesmo tempo, não sendo possível, sem dados experimentais, prever qual seria o comportamento do gás.

A pressões intermediárias, se a temperatura for tal que o gás tende a se liquefazer com maior facilidade, então  $V_m < V_m^{ideal}$ , ou seja,  $Z = V_m/V_m^{ideal} <$

1. Se o gás não mostra esta tendência, é porque as forças repulsivas ainda superam as forças atrativas, de modo que  $V_m > V_m^{ideal}$  e  $Z = V_m/V_m^{ideal} > 1$ .

Outros aspectos interessantes podem ser vistos a partir da Figura 1.10. Nas regiões de média pressão, as moléculas se movem mais devagar quando a temperatura é menor, sofrendo maior influência das forças de atração, fazendo com que haja uma tendência a que elas estejam mais próximas, portanto, diminuindo o volume molar ocupado ( $V_m$ ) em relação ao volume molar de um gás ideal ( $V_m^{ideal}$ ) e fazendo com que  $Z$  seja menor que 1. O efeito das forças atrativas também aparece na Figura 1.9, manifestando-se na região do gás  $CH_4$  onde  $Z < 1$ .

Quando a temperatura aumenta, as moléculas se movem mais rapidamente e a energia potencial atrativa acaba sendo bem menor que a energia cinética relativa ao movimento molecular, de modo que o efeito das forças atrativas passa a ser menos importante<sup>4</sup>. Ao mesmo tempo, aumenta a probabilidade de que ocorram colisões às quais estão associadas forças repulsivas, que tornam-se, então, mais importantes. Em outras palavras, quanto a temperatura aumenta, há uma tendência de que o gás ocupe um volume molar maior e, portanto, que tenha valores  $Z > 1$ .

### 1.3.4 – A Equação de *van der Waals*

Para que gases reais possam ser descritos, forças atrativas e repulsivas devem ser levadas em conta, como vimos acima.

Lembremos que a equação dos gases ideais explica o comportamento de gases reais no limite de baixas pressões. Isto nos faz supor que, provavelmente, seja possível “estender” seu domínio de aplicação através de algumas alterações. Deste modo, teríamos uma equação aplicável a um maior número de casos, que se reduziria a  $pV = nRT$  no limite em que o comportamento ideal fosse exibido pelo gás.

Dentro os vários modelos para gases reais, a *Equação de van der Waals*, além de ser uma das mais conhecidas, é suficiente para que vejamos como as forças intermoleculares podem ser levadas em conta de uma forma relativamente simples. Outro ponto interessante é ver como os novos parâmetros macroscópi-

---

<sup>4</sup> um paralelo pode ser feito com o movimento dos astros em torno da Terra. Por exemplo, um cometa pode ser ou não capturado pela gravidade terrestre, o que dependerá do balanço entre sua energia cinética e a energia potencial gravitacional do planeta.

cos que serão introduzidos ( $a$  e  $b$ ) refletem o mundo microscópico<sup>5</sup>.

A Equação de van der Waals, introduzida em 1.873 por Johannes Diderik van der Waals, pode ser escrita em mais de uma forma útil, todas equivalentes:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (1.14)$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.15)$$

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.16)$$

onde  $V_m = V/n$  é o volume molar do gás em questão e onde  $a$  e  $b$  são constantes *positivas*. Devemos ter em mente que as constantes  $a$  e  $b$  são parâmetros determinados empiricamente e que dependem da natureza do gás em questão. Seus valores podem ser encontrados em tabelas (ou calculados a partir de outras grandezas equivalente e também tabeladas).

A seguir, estudaremos melhor esta equação.

### Interpretação da constante $b$ da Equação de van der Waals

A primeira deficiência notada na equação de estado de um gás perfeito foi a falta de um limite para volume ocupado quando a temperatura tendia ao zero absoluto. Isto se devia à falta de imposição de um tamanho mínimo para as moléculas. Nos gases ideais, todas as interações eram desprezadas e não havia como impor um volume molecular mínimo, ou seja, as moléculas de um gás ideal são representadas por pontos sem dimensão.

No caso de um gás real, existe uma limitação física para o volume que as moléculas podem ocupar. Quando impomos um tamanho mínimo, indiretamente, estamos dizendo que as moléculas são impenetráveis, o que implica a existência de alguma força de repulsão. Para levar isto em conta, foi introduzido o fator  $b$  na Equação. Se olharmos a forma 1.14, veremos imediatamente que o volume disponível para as moléculas diminuiu, sendo agora menor que antes:  $V - nb$ . Assim, o parâmetro  $b$  reflete forças microscópicas de repulsão. Mais que isso,  $b$  deve estar relacionado ao volume molar do líquido ou sólido em que o gás se transforma quando abaixamos a temperatura.

<sup>5</sup> Das muitas formas de apresentar o assunto, escolhemos a que segue. Uma exposição dedutiva interessante pode ser encontrada em Castellan, G., *Fundamentos de Físico-Química*, 2a. Ed., 1986, LTC - Livros Técnicos e Científicos Ltda., dado na bibliografia do curso.

Note também que, se alterássemos a equação dos gases ideais apenas usando o termo que contém  $b$ , já teríamos resolvido o problema do limite quanto  $T \rightarrow 0$ . Isto pode ser visto ignorando o termo que contém  $a$  e observando que, neste caso, a equação 1.14 ficaria

$$p = \frac{nRT}{V - nb} \quad \text{ou} \quad V = nb + \frac{nRT}{p}$$

que tende a  $b$  quando  $T \rightarrow 0$ .

Outro ponto interessante é que a introdução do parâmetro  $b$  já é suficiente para explicar os valores de  $Z$  maiores que 1. Procedendo da mesma forma, usamos apenas o termo que contém  $b$  na Equação de van der Waals. Primeiro observamos que

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

pode ser reescrito em termos de  $V_m$  como

$$V_m = b + \frac{RT}{p}$$

Se multiplicarmos esta última expressão por  $p/(RT)$ , obtemos

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{bp}{RT} + 1$$

Se compararmos esta última à expressão 1.13 (definição de  $Z$ ),

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{pV_m}{RT}$$

ficamos com

$$Z = 1 + \frac{bp}{RT}$$

ou seja, no caso desta primeira aproximação,  $Z > 1$  para qualquer valor de  $p$ , o que nos leva a outra pergunta: como explicar os casos em que  $Z < 1$  ?

### Interpretação da constante $a$ da Equação de van der Waals

Uma vez que o efeito do tamanho não consegue explicar o desvio da idealidade em regiões de mais baixa pressão, algum outro efeito deve ser o responsável. Experimentalmente, observa-se que gases com  $Z < 1$  em regiões de

pressão relativamente baixa são aqueles que têm maior facilidade de se liquefazer. Por exemplo, o metano (vide Figura 1.9). Isto significa que, se há uma tendência maior à liquefação, é porque forças atrativas estão agindo.

Estas forças agem no sentido de “puxar” as moléculas entre si. Macroscopicamente, isto implica em diminuir a força média com que as moléculas atingem as paredes do recipiente que contém o gás, resultando numa diminuição direta da pressão. Não é difícil deduzir que a força de atração é proporcional ao quadrado da concentração molar da amostra ( $n/V$ ) ou força  $\propto 1/V_m^2$ . Uma vez que as forças atrativas diminuem a pressão, um termo deve ser *subtraído* diretamente da pressão, na equação dos gases perfeitos. Justamente é o segundo termo da Equação de van der Waals (na forma da equação 1.15):  $a/V_m^2$ .

A energia gasta para remover uma molécula de um líquido e colocá-la na fase vapor está relacionada à *entalpia (ou calor) de vaporização* deste líquido, assunto que veremos adiante. Quanto maior o calor de vaporização, mais difícil remover uma molécula da fase líquida porque mais energia é necessária. Assim, a constante  $a$  deve ser aproximadamente proporcional à entalpia de vaporização do líquido, ou seja, quanto maior a tendência que o gás tem de se liquefazer, maiores as forças atrativas, maior a constante  $a$  e maior o desvio da idealidade.

As forças fracas de atração são chamadas *forças de van der Waals*<sup>6</sup>.

Em seguida, veremos que as propriedades de um gás real determinam o comportamento de  $Z$  a pressões intermediárias.

### A Equação de van der Waals e o fator de compressibilidade

É interessante observar como a Equação de van der Waals relaciona-se com o comportamento do fator de compressibilidade dos gases reais. Faremos isto calculando  $Z$  para um gás que obedece a esta Equação. Substituindo a Equação de van der Waals (forma 1.15) na expressão 1.13 para o o fator de compressibilidade, temos

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}$$

A partir disto, pode-se mostrar que, para pressões relativamente baixas,  $Z$  pode ser expandido na seguinte série de potências (Apêndice A, pág. 198):

<sup>6</sup> O termo “fraco” é usado em comparação às forças envolvidas em ligações químicas, que são muito maiores.

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right) p + \frac{a}{(RT)^3} \left( 2b - \frac{a}{RT} \right) p^2 + \dots$$

Podemos calcular também a derivada desta última expressão. Derivando a série termo a termo, ficamos com:

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right) = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{2a}{(RT)^3} \left( 2b - \frac{a}{RT} \right) p + \dots \quad (1.17)$$

Agora, para simplificar a análise, suponha uma pressão muito baixa, perto de zero, de modo que o segundo termo do segundo membro da derivada seja desprezível frente ao primeiro termo. Com isto, podemos aproximar a expressão para

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right) = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right)$$

Esta última expressão nada mais é do que a derivada da função  $Z$  perto da origem e mostra que a derivada pode assumir tanto valores positivos quanto negativos, dependendo do sinal de  $[b - a/(RT)]$ . Se  $b > a/(RT)$ , a derivada é positiva e os valores de  $Z$  são maiores que 1 próximo à origem. Se  $b < a/(RT)$ , a derivada é negativa e os valores de  $Z$  são menores que 1 próximo à origem.

Voltando à Figura 1.9 e analisando a região de médias pressões, vemos agora que as forças atrativas (representadas pelo parâmetro  $a$  na Equação de van der Waals) são responsáveis pelo comportamento  $Z < 1$  do metano, enquanto as forças repulsivas, associadas ao parâmetro  $b$ , dominam o comportamento do nitrogênio, que tem  $Z > 1$  na mesma região.

A Figura 1.9 mostra como o fator de compressibilidade do metano e outros gases varia com a pressão, a uma dada temperatura. Lembre-se que a temperatura é fundamental nesta análise. Em temperaturas diferentes, outros comportamentos seriam observados. A Figura 1.10 mostra como o fator de compressibilidade do metano varia com a pressão em várias temperaturas fixas.

Na temperatura relativa à Figura 1.9, o metano se liquefaz mais facilmente que o nitrogênio. Ou seja, nesta temperatura, devemos ter  $b < a/(RT)$ , já que  $a/(RT)$  reflete as forças atrativas, maiores que as forças repulsivas refletidas no parâmetro  $a$ . Exatamente por isso, no caso do metano (para esta dada temperatura) temos

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right) = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right) < 0$$

daí o motivo pelo qual  $Z$  atinge o limite de pressão zero por valores negativos.

Raciocínio análogo se faz para o nitrogênio, por exemplo. Neste caso, esperamos  $b > a/(RT) \Rightarrow \partial Z/\partial p > 0$ , o que explica  $Z$  atingindo o limite de pressão zero por valores positivos.

A Figura 1.12 mostra outros exemplos e inclui uma vista aumentada da região próxima à origem, mostrando como  $Z$  se comporta nesta região.

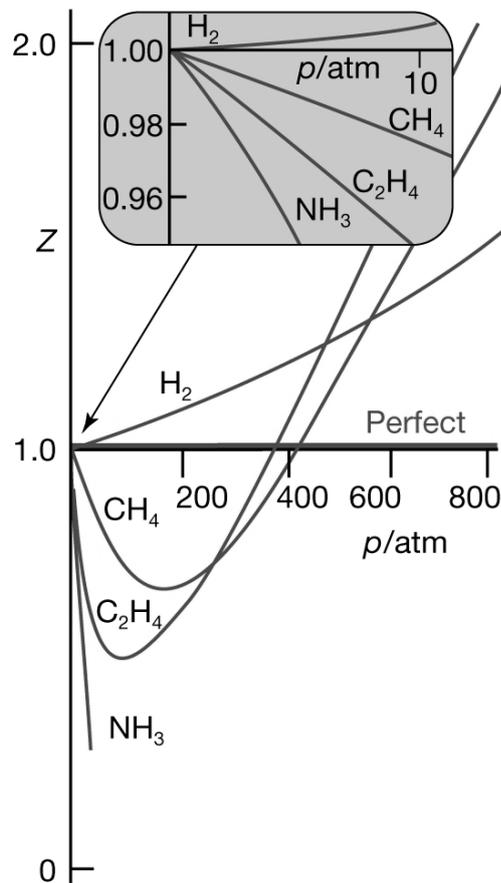


Figura 1.12: Vide texto.

### A temperatura de Boyle

Consideramos acima as situações em que  $\partial Z/\partial p$  é positiva ou negativa, ocorrendo quando  $b > a/(RT)$  e  $b < a/(RT)$ , respectivamente.

Agora, quando  $b = a/(RT)$ , os efeitos das forças atrativas e repulsivas se compensam e o primeiro termo da derivada  $\partial Z/\partial p$  se anula, de modo que devemos verificar o segundo termo da expansão 1.17:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right) = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{2a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT}\right) p + \dots$$

Com o primeiro termo nulo, a derivada terá um valor apreciável apenas a pressões mais altas. Em outras palavras, neste caso o gás real comporta-se como ideal numa faixa mais ampla de pressão. Uma vez que  $a$ ,  $b$  e  $R$  são constantes, é possível obter este efeito mudando a temperatura do gás. A temperatura que faz  $b = a/(RT)$  é chamada de *temperatura de Boyle*,  $T_B$ , que no caso da equação de van der Waals, assume a forma

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (1.18)$$

Na temperatura de Boyle, então, o gás real comporta-se como ideal numa faixa mais ampla de pressão (é necessário uma pressão um pouquinho maior para causar variações em  $Z$ ). Note que, para um gás ideal,  $\partial Z/\partial p = 0$  (já que, neste caso,  $Z = 1$ , sempre constante), ou seja, se um gás real está na temperatura de Boyle, temos esta mesma situação ( $\partial Z/\partial p = 0$ ) e as propriedades do gás real são parecidas com a de um gás ideal numa maior faixa de pressão. Estes resultados estão ilustrados na Figura 1.13.

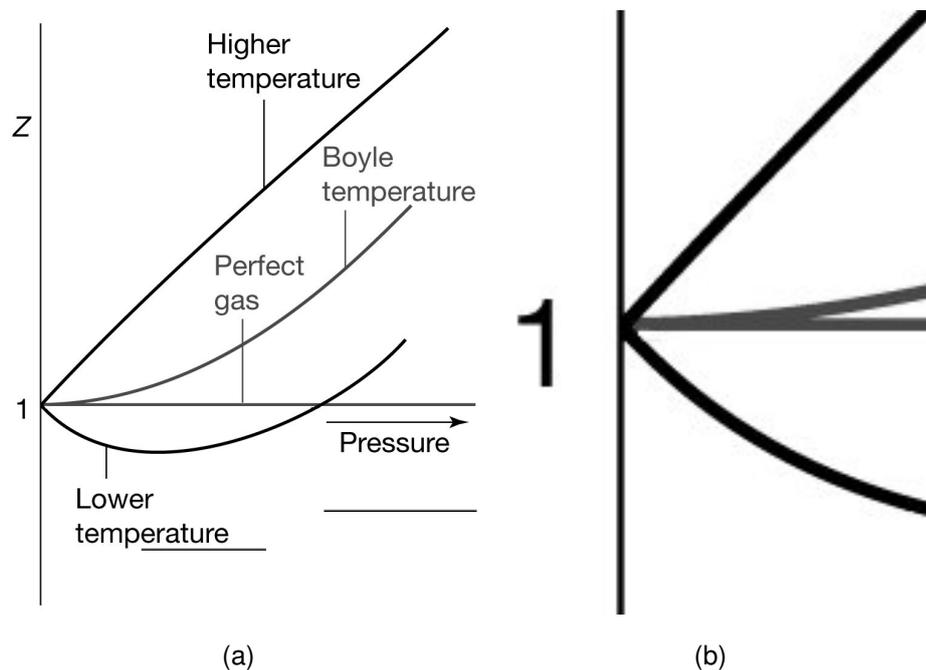


Figura 1.13: (a) o comportamento de  $Z$  na temperatura de Boyle; (b) ampliação da Figura (a) em torno da origem, evidenciando a maior faixa de pressão em que o gás se comporta como ideal quando está na temperatura de Boyle.

### 1.3.5 – As isotermas de um gás de van der Waals

Podemos ainda averiguar a confiabilidade da Equação de van der Waals verificando a forma das isotermas que este modelo prevê. Vimos que as isotermas obtidas com o modelo do gás ideal (Lei de Boyle, seção 1.2.2, pág. 9) não se aplicam a gases reais, uma vez que não são capazes de prever mudança para o estado líquido.

Antes de ver como são as isotermas do modelo de van der Waals, precisamos estudar em maior detalhe as isotermas de um gás real (vistas brevemente na seção 1.3.1, Figura 1.8, pág. 15).

#### As isotermas de um gás real

A Figura 1.14 mostra isotermas do dióxido de carbono, um gás real, obtidas experimentalmente, destacando-se os pontos A, B, C, D, E, F.

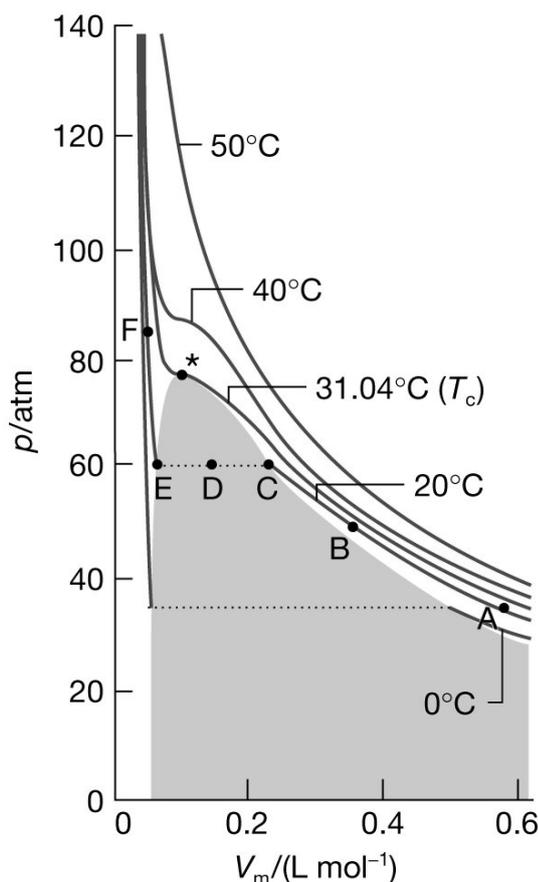


Figura 1.14: Vide texto.

Começando com o gás no ponto A (isoterma a 20°C) podemos comprimi-lo

com um pistão passando pelo ponto B e chegando ao ponto C. Neste estágio, o gás começa a se condensar e, a partir daí, a pressão não aumenta mais. Também no ponto C, passa a existir uma superfície que divide a fase líquida da fase gasosa. Esta situação mantém-se até o ponto E, quando todo o gás está na forma líquida. A partir daí, qualquer tentativa de diminuir o volume exige altíssimas pressões, daí a posição do ponto F na Figura. Na região CDE, a pressão não muda e líquido e vapor convivem em equilíbrio. Esta pressão é chamada *pressão de vapor* do líquido naquela dada temperatura.

O ponto marcado com \* refere-se a uma isoterma muito especial chamada *isoterma crítica*, que ocorre na *temperatura crítica*  $T_c$ . Se a compressão for feita através de uma isoterma de temperatura menor que a  $T_c$ , veremos os mesmos efeitos que acabamos de estudar.

Numa compressão feita a partir da  $T_c$ , não há mais formação da fase líquida e teremos apenas a fase gasosa. É como se os pontos C e E da Figura se unissem num único ponto, chamado *ponto crítico* do gás. Em outras palavras, se quisermos liquefazer um gás, precisamos saber qual é sua  $T_c$ ! Acima da  $T_c$ , a fase única que preenche todo o recipiente pode ser muito densa, por isso prefere-se chamá-la de *fluido supercrítico* ao invés de gás.

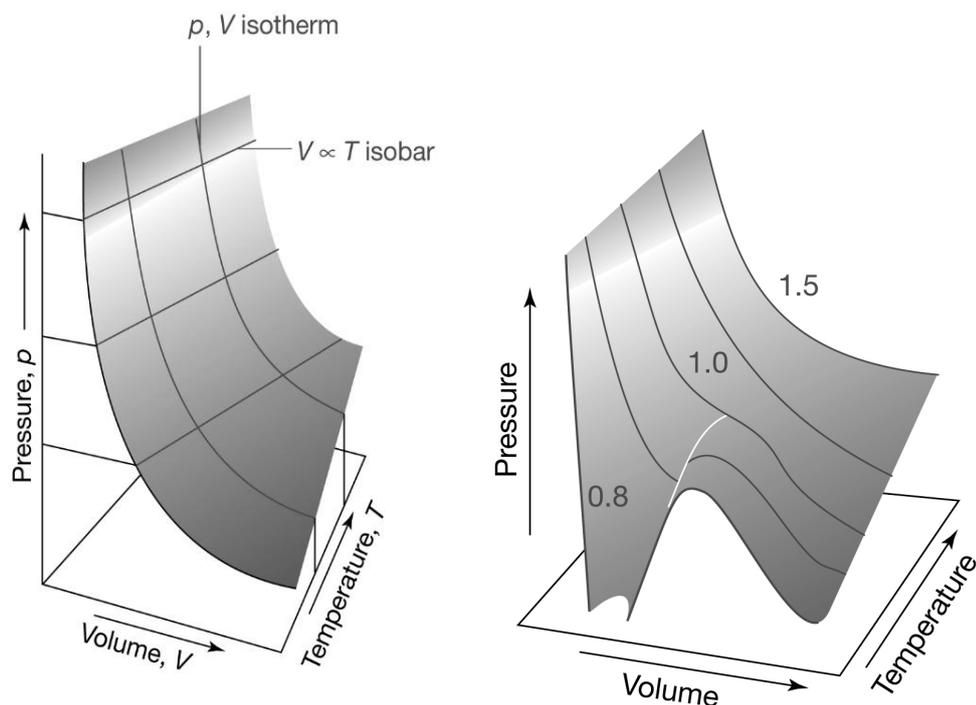
O ponto crítico define uma pressão crítica ( $p_c$ ) e um volume molar crítico ( $V_c$ ) que, em conjunto com a temperatura crítica  $T_c$  são chamados *constantes críticas* do gás (valores que se encontram tabelados).

### As isotermas previstas pelo modelo de van der Waals

A Figura 1.15 reúne a superfície de estados e isotermas previstas pelo modelo do gás ideal, pela Equação de van der Waals, e as isotermas de um gás real para comparação. Vemos que as isotermas de van der Waals lembram as isotermas de um gás real, melhorando consideravelmente o modelo de gás ideal.

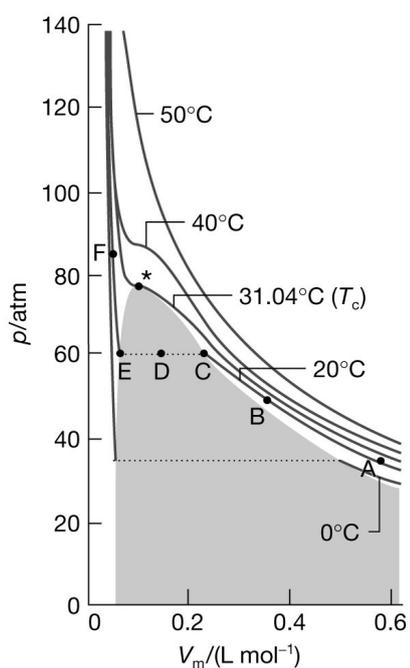
A baixas pressões, esperamos que o comportamento de um gás real assemelhe-se ao do gás ideal. Em outras palavras, neste limite, o modelo de van der Waals deve se aproximar do modelo de gás ideal. Isto é realmente o que acontece. Note, na Figura 1.15 d, a presença de hipérbolas nesta região (baixas pressões ou, de forma equivalente, grandes volumes molares).

Analiticamente, podemos ver este fato a partir da forma 1.15 da equação de van der Waals. Quando  $V_m$  é muito grande, o segundo termo torna-se desprezível frente ao primeiro termo

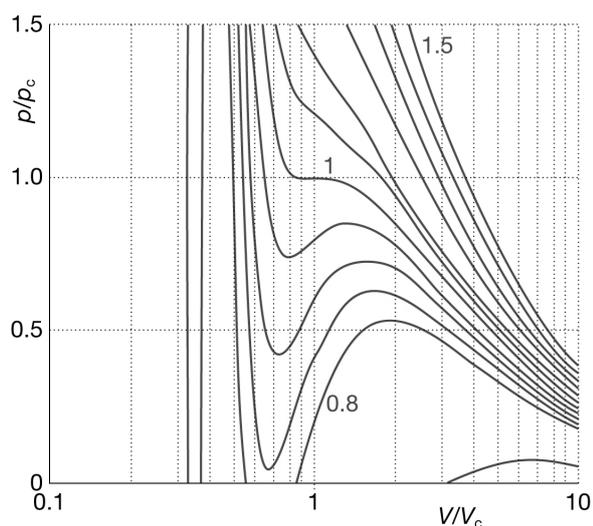


(a) superfície de estados prevista pela equação de estado do gás ideal.

(b) superfície de estados prevista pela equação de van der Waals.



(c) isothermas do  $CO_2$ .



(d) isothermas calculadas pela equação de van der Waals para vários valores  $T/T_c$ .

Figura 1.15: O eixo horizontal no gráfico (d) está em escala log, com volume, pressão e temperatura normalizados pelas constantes críticas do gás. Note as oscilações nas isothermas abaixo de  $T = T_c$ .

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

Ou seja, o modelo novamente prevê hipérbolos nesta região, qualquer que seja a temperatura. O que acontece neste caso é que a distância média entre as moléculas é grande o suficiente para tornar desprezível a influência das forças intermoleculares, como havíamos comentado anteriormente.

O mesmo acontece a altas temperaturas. A pressões intermediárias e temperaturas suficientemente altas, o primeiro termo também se sobressai, o que explica as hipérbolos observadas nesta segunda região do diagrama. Neste caso, a energia cinética das moléculas supera em muito o potencial atrativo intermolecular ao mesmo tempo em que estamos longe da região de liquefação do gás.

A equação de van der Waals é uma equação empírica que introduz duas constantes  $a$  e  $b$ , que são obtidas ajustando-se as isotermas teóricas às medidas experimentalmente. Outro aspecto interessante é que estas constantes estão diretamente relacionadas às constantes críticas do gás real sob estudo. Para ver isto, notamos que o ponto crítico previsto por esta equação ocorre no ponto de inflexão da isoterma  $T = T_c$ , não sendo difícil mostrar que

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

### Deficiências do modelo de van der Waals

Apesar de muito melhor que o modelo do gás ideal, podemos notar uma deficiência aparente nas isotermas de van der Waals: as oscilações abaixo da isoterma crítica não fazem sentido físico uma vez que elas prevêem que aumentos de pressão podem levar a aumentos de volume. No caso de aplicarmos o modelo de van der Waals a algum gás real, estas oscilações deveriam ser substituídas por retas obtidas por um balanço das áreas acima e abaixo da oscilação.

Ainda assim, a equação de van der Waals tem a grande vantagem de ser uma expressão analítica bastante simples, que permite obter algumas conclusões gerais sobre gases reais.

Devemos ter em mente que um trabalho mais preciso com gases exige o uso de constantes medidas a várias temperaturas e uma análise computacional do sistema sob estudo. Quando a equação de van der Waals se mostra inadequada, podemos recorrer a outras equações de estado obtidas empiricamente, por exemplo, equações de Berthelot e Dieterici, dentre outras.

### 1.3.6 – A equação de estado virial

Enquanto a equação de van der Waals e outras formas analíticas são equações empíricas (obtidas pela experiência), existe uma abordagem, a *equação de estado virial*, onde a equação do gás ideal é considerada uma aproximação de primeira ordem numa expansão do fator de compressibilidade  $Z$  em série de potências<sup>7</sup>.

Sabemos que  $Z$  é uma medida do desvio da idealidade e, de sua definição, temos

$$PV_m = RTZ$$

Quando  $Z = 1$  estamos na situação ideal e recuperamos a equação de estado do gás ideal:

$$PV_m = RT$$

A idéia é pensar que esta última equação é uma primeira aproximação para a pressão de um gás real e que outros termos podem ser adicionados conforme nos distanciamos da idealidade. Neste caso, um modo conveniente é escrever o produto  $PV_m$  numa série de potências, o que fazemos de duas formas equivalentes:

$$pV_m = RT \underbrace{\left[ 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots \right]}_{\text{expansão de } Z \text{ numa série de potências (forma de Berlin)}} \quad (1.19)$$

ou

$$pV_m = RT \underbrace{\left[ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]}_{\text{expansão de } Z \text{ numa série de potências (forma de Leiden)}} \quad (1.20)$$

Os coeficientes  $B, C \dots$  ou  $B', C', \dots$  são chamados segundo, terceiro,  $\dots$ , *coeficiente virial*, e são diferentes para cada gás que estejamos estudando. O primeiro termo é constante e igual a 1. A última forma é conveniente em teoria cinética dos gases pois permite calcular os coeficientes a partir dos potenciais

<sup>7</sup> o termo “virial”, que é um substantivo e não um adjetivo, vem do plural da palavra “força” em Latim, lembrando vigor, robustez. Desta forma, a expressão “equação virial” pode ser entendida como “equação das forças”. É interessante lembrar que em Mecânica Clássica, existe o “Teorema Virial”, que diz respeito à energia cinética média de um sistema de partículas,  $\bar{T} = -1/2 \sum \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i$ , onde o termo  $-1/2 \sum \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i$  é chamado “Virial de Clausius”.

intermoleculares. Como é difícil determinar quais são estes potenciais, os coeficientes são determinados experimentalmente. Mais um ponto interessante, é que os coeficientes  $B$ ,  $C \dots$  estão relacionados a interações entre pares de moléculas, tripletos e assim por diante. Além disso, note que os coeficientes dependem da temperatura do gás e que os termos de menor ordem (os primeiros da série) são responsáveis pelas maiores contribuições (vide Apêndice A, pág. 198).

Embora a equação de estado de um gás real coincida, a baixas pressões, com a do gás ideal, suas propriedades podem não coincidir. Como vimos no caso de um gás de van der Waals,  $\partial Z/\partial p$  depende das propriedades do gás, do balanço entre forças atrativas e repulsivas.

Também no caso da equação virial, isto fica claro, já que o valor da derivada depende do segundo termo da série (o primeiro termo é igual a 1):

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial Z}{\partial p} = B'$$

$$\lim_{V_m \rightarrow \infty \text{ (ou } p \rightarrow 0)} \frac{\partial Z}{\partial (1/V_m)} = B$$

No caso do gás ideal, uma vez que  $Z = 1$  é constante,  $\partial Z/\partial p = 0$  sempre. Uma vez que os coeficientes da expansão virial são funções da temperatura, podemos perguntar se existe uma temperatura onde o segundo coeficiente da expansão seja zero. Esta nada mais será que a temperatura de Boyle vista antes (seção 1.3.4, pág. 24) e, havíamos comentado, na temperatura de Boyle, o gás real tem  $\partial Z/\partial p = 0$ , ou seja, possui as mesmas propriedades que o gás ideal numa faixa mais extensa de pressão.

Para finalizar, se pensarmos um pouco, devemos suspeitar que exista uma relação entre os coeficientes da equação virial e os coeficientes das equações empíricas, por ex.,  $a$  e  $b$  no caso da equação de van der Waals. De fato, isto acontece e não é difícil deduzir as relações entre eles (basta expandir a equação empírica de interesse numa série de potências e igualar à expressão 1.20).

A Tabela 1.1 lista várias equações empíricas utilizadas no tratamento de gases reais, algumas de suas características e forma do segundo coeficiente virial. Maiores informações sobre o tratamento de gases reais podem ser encontradas nas referências do curso e em livros mais especializados.

Nome	Forma geral	Características	Segundo coeficiente virial
van der Waals (1877)	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$a, b$ independentes de $T, V$	$B = b - \frac{a}{RT}$
Dieterici (1899)	$p = \frac{nRT}{V-nb} \exp\left(\frac{-na}{VRT}\right)$	$a, b$ independentes de $T, V$	$B = b - \frac{a}{RT}$
Berthelot (1907)	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$a, b$ independentes de $T, V$	$B = b - \frac{a}{RT^2}$
Keyes (1914)	$p = \frac{nRT}{V-n\delta} - \frac{n^2A}{(V+nl)^2}$	$\delta = \beta e^{-n\alpha/V};$ $\alpha, \beta, l, A$ independentes de $T, V$	$B = \beta - \frac{a}{RT}$
Beattie-Bridgeman (1927)	$p = \frac{nRT(1-\epsilon)}{V^2}(V + nB) - \frac{n^2A}{V^2}$	$A = A_0 \left(1 - \frac{na}{V}\right);$ $B = B_0 \left(1 - \frac{nb}{V}\right);$ $\epsilon = \frac{nc}{VT^3};$ $a, b, c, A_0, B_0$ independentes de $T, V$	$B = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}$
Redlich-Kwong (1949)	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{\sqrt{TV}(V+nb)}$	$a, b$ independentes de $T, V$	$B = b - \frac{a}{R\sqrt{T}}$

Tabela 1.1: Vide texto. Tabela adaptada de Berry, R. S., Rice, S. A. and Ross, J., *Physical Chemistry*, 1980, John Wiley & Sons, USA.

## 1.4 – Lista de exercícios

### QF431 - Lista 1

(2 páginas)

#### Atenção:

A numeração dos exercícios e problemas referem-se ao livro Atkins, P. and Paula, J., *Physical Chemistry*, **7th edition**, 2001, W. H. Freeman & Company/Oxford University Press.

A numeração e teor dos exercícios pode ter mudado na versão traduzida, portanto tenha como base a 7<sup>a</sup> edição original em Inglês.

### Parte I - exercícios

1.1(b); 1.2(a); 1.5(a); 1.6(a); 1.7(b);  
1.11(a); 1.12(a); 1.13(b); 1.14(a); 1.16(a);  
1.18(a); 1.20(a); 1.22(b);  
1.24(a); 1.26(b).

### Exercícios avulsos

1. Uma bolha de diâmetro 1 *cm* no fundo de um lago onde a temperatura é de 5°C e a pressão é de 3 *atm*, sobe à superfície, passando a uma temperatura de 25°C e 1 *atm* de pressão. Qual será o novo diâmetro da bolha? Suponha que há apenas ar dentro da bolha e que este possa ser tratado como gás ideal.
2. A percentagem ponderal (em massa) do ar seco, ao nível do mar, é, aproximadamente, 75,5% de  $N_2$ , 23,2% de  $O_2$  e 1,3% de *Ar*. Qual é a pressão parcial de cada componente quando a pressão total é igual a 1,00 *atm*?

## Parte II - problemas

1.8; 1.9; 1.25.

### Problemas avulsos

1. O fator de compressibilidade para o  $CO_2$  a  $0^\circ$  e  $100 \text{ atm}$  de pressão é 0,2007. Calcule o volume ocupado por  $0,1 \text{ mol}$  do gás nestas condições tanto pela lei dos gases ideais quanto fazendo uso do fator de compressibilidade. Pode-se dizer que, nas condições do problema, o  $CO_2$  comporta-se como um gás ideal?
2. Um gás hipotético tem uma equação de estado dada por:

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

onde  $a$  e  $b$  são constantes ( $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$ ).

Pergunta-se:

- (a) como você pode averiguar se há um ponto crítico para este gás?
- (b) verifique se o gás tem um ponto crítico. Em caso afirmativo, calcule as constantes críticas ( $T_c$ ,  $V_c$ ,  $p_c$ ) em termos de  $a$  e  $b$ .

# Capítulo 2

## Primeira Lei da Termodinâmica

### 2.1 – Introdução

A Primeira Lei da Termodinâmica trata da conservação de energia em processos que envolvem transferência de calor e realização de trabalho. Veremos que esta Lei reflete nossa experiência em muitas situações do cotidiano, sendo intuitivamente bastante plausível.

Numa primeira parte, utilizaremos gás ideal como um modelo simples para introduzir conceitos e introduzir a teoria. Numa segunda parte, veremos como estendê-la e aplicá-la ao estudo de reações químicas (Termoquímica).

### 2.2 – Trabalho e calor

Energia pode ser transferida entre um sistema e sua vizinhança tanto devido a uma diferença de temperatura que possa existir quando devido a forças<sup>1</sup> não balanceadas que estejam atuando.

No primeiro caso, não há equilíbrio térmico e a energia transferida de tal forma chama-se “calor”,  $q$ . No segundo caso, não há equilíbrio mecânico e a transferência de energia ocorre através da realização de *trabalho*,  $w$ .

Se  $q$  é transferido *para dentro do sistema*, há um aumento da energia do sistema e, por isso,  $q$  será considerado *positivo* (caso contrário, será negativo).

Se a realização de trabalho *aumentar* a energia do sistema, então energia foi transferida para o sistema e  $w$  será considerado *positivo*. Também diremos

---

<sup>1</sup> Em Mecânica, *força* é o agente físico capaz de alterar o estado de um corpo em repouso ou movimento. Podemos também entender *força* como o agente físico pelo qual sistemas trocam energia em forma de trabalho.

que  $w$  foi feito *sobre* o sistema. Caso contrário,  $w$  será considerado negativo e trabalho foi feito *pelo* sistema.

## 2.3 – Trabalho de um gás

Gostaríamos de derivar uma expressão para o trabalho realizado durante a expansão ou compressão de um gás ideal.

Isto pode ser feito de forma simplificada observando a Figura 2.1: em (a) ocorre uma expansão e em (b) ocorre uma compressão. Vamos supor que tudo ocorra a uma mesma temperatura. É importante notar que temperatura constante não implica que não haja troca de calor com a vizinhança! Queremos apenas dizer que a temperatura do sistema é mantida constante durante todo o processo, por exemplo, através de um banho térmico. No caso de um gás ideal, lembramos que os estados possíveis a uma dada temperatura encontram-se sobre hipérbolas  $PV = cte$ . (Figura 1.6, pág. 11).

Voltando à Figura 2.1, temos que o pistão exerce uma força  $Mg$  sobre o sistema (neste caso, o sistema sob estudo é o gás dentro do cilindro), onde  $M \equiv$  massa do pistão. Dividindo esta força pela área ( $A$ ) do pistão, obtemos a pressão externa  $P_{ext} = Mg/A$  à qual o gás está submetido.

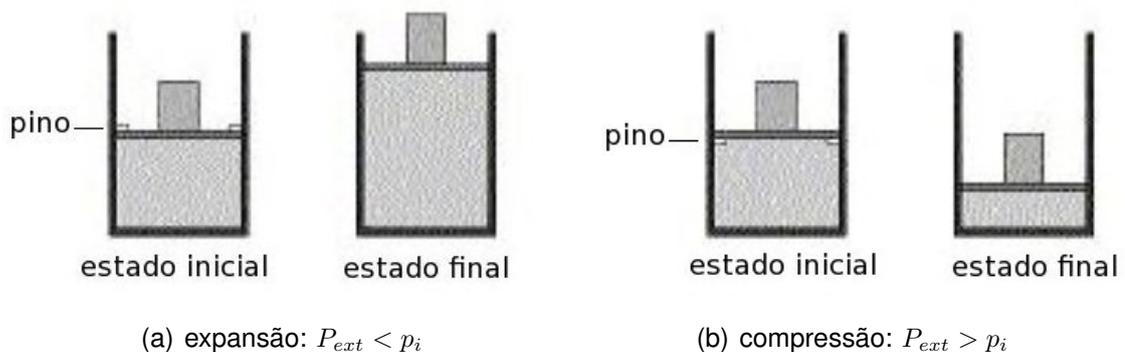


Figura 2.1: Expansão/compressão isotérmica de um gás ideal.

Em (a), quando o gás vai do estado inicial para o estado final, ele levanta o peso do pistão. Lembramos que, para que ocorra a expansão, a pressão do gás no estado inicial deve ser maior que  $P_{ext}$ . Na situação mostrada, um pino é usado para travar o pistão inicialmente. Depois é removido e, quando o estado final é atingido, há equilíbrio e a pressão do gás  $P_f$  será igual a  $P_{ext}$ . Ao final do processo, o gás terá realizado um trabalho dado, em módulo, por  $Mgh$ , onde  $h$  é o deslocamento vertical do pistão. Uma vez que o deslocamento tem sentido

contrário da força (peso), este trabalho é negativo:  $-Mgh$ .

Note os seguintes pontos. Primeiro, o gás despendeu uma energia  $Mgh$  que foi transferida para o pistão em forma de energia potencial (que ganha  $+Mgh$  em energia potencial). Segundo, o sinal negativo do trabalho realizado pelo sistema está em acordo com a convenção adotada acima, significando que este trabalho foi realizado às custas de uma diminuição de sua energia (que diminui por  $-Mgh$ ). Terceiro, a soma da energia despendida pelo gás com a energia potencial que o pistão ganhou resulta em  $Mgh - Mgh = 0$  (como se esperaria, neste caso, impondo conservação de energia).

Podemos escrever, então, que

$$w = -Mgh = -\frac{Mg}{A}Ah = -P_{ext}\Delta V \quad (2.1)$$

onde  $\Delta V$  é a variação de volume no sistema. Se  $P_{ext}$  não for constante, pode-se derivar uma expressão semelhante, dada por

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}dV \quad (2.2)$$

que reduz-se à primeira quando  $P_{ext}$  é constante:

$$w = -P_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{ext}(V_f - V_i) = -P_{ext}\Delta V$$

O caso (b) é análogo, com a diferença de que, agora, o pistão perde energia potencial ao comprimir o gás (houve realização de trabalho pela força gravitacional). Claro que isso só é possível se  $P_{ext}$  for maior que a pressão do gás. Esta energia foi transferida ao sistema através da realização de trabalho positivo sobre ele. Note que o volume do gás diminuiu e, pela equação 2.1, temos  $\Delta V < 0 \Rightarrow w > 0$ .

### 2.3.1 – Exemplo 1

Considere um gás ideal que ocupe  $1.0 \text{ dm}^3$  a pressão de  $2.00 \text{ bar}$  (vide Figura 2.2). Se o gás é comprimido isotermicamente a uma pressão externa  $P_{ext}$  constante até que o volume final seja  $0.5 \text{ dm}^3$ , qual é o menor valor que  $P_{ext}$  pode assumir? Com este valor de  $P_{ext}$ , calcule o trabalho realizado (*Resolução na lousa*).

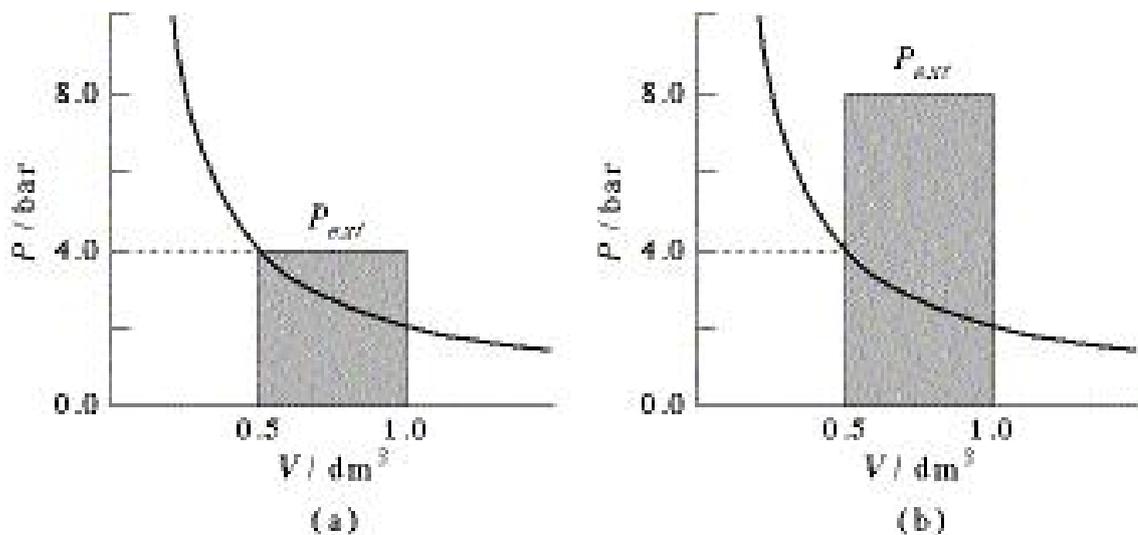


Figura 2.2: Vide texto.

## 2.4 – Funções de estado

Conforme vimos anteriormente (seção 1.1.3, pág. 2), dizemos que um sistema está num estado definido quando todas as variáveis necessárias para descrevê-lo estão definidas (conhecemos os valores que elas assumem no dado estado). Uma *função de estado* é uma propriedade do sistema que depende apenas de qual estado ele se encontra<sup>2</sup>. Por exemplo, volume e energia interna,  $U$  (seção 2.5, pág. 42). A propriedade matemática mais importante de uma função de estado é que ela é uma diferencial exata, ou seja, ela pode ser integrada da maneira usual<sup>3</sup>:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (2.3)$$

Esta propriedade significa que - não interessa que caminhos o sistema tenha percorrido entre o estado inicial 1 e 2 -  $\Delta U$  será o mesmo<sup>4</sup>. Por exemplo, mostre-se que a energia interna de um gás ideal (seção 2.6, pág. 44) é uma função

<sup>2</sup> Não confundir *função de estado* com *equação de estado*, definida na seção 1.1.3, pág. 2.

<sup>3</sup> Caso estivermos tratando de uma função de uma única variável, isto significa que existe uma primitiva, que é uma outra função que, quando derivada, origina  $U$ . Para funções de várias variáveis, há condições bem determinadas nas quais existe uma função primitiva (*Teorema Fundamental do Cálculo para integrais de linha*), quando então dizemos que a função  $U$  é uma diferencial exata.

<sup>4</sup> Um caso bem familiar é o da energia potencial gravitacional em Mecânica, onde não interessa que caminho um avião tenha percorrido para chegar até uma determinada altura, sua energia potencial será sempre a mesma naquela dada altura.

apenas de sua temperatura, quer dizer, sabendo a temperatura, sabemos qual a energia interna do gás, sem interessar *como* o sistema tenha atingido a dada temperatura.

Ao contrário da energia interna, o valor do trabalho de compressão ou expansão de um gás varia, por exemplo, com a pressão externa utilizada. Quer dizer, o trabalho para levar o sistema de um estado inicial para um estado final depende de *como* isto é feito. Em outras palavras, trabalho é uma quantidade associada ao *processo* utilizado e não ao sistema. Isto quer dizer que  $w$  não pode ser uma função de estado do sistema. Certamente, você nunca viu algo do tipo

$$\Delta w = w_2 - w_1 \quad \rightarrow \text{ERRADO!}$$

Uma expressão deste tipo significaria que existe uma função trabalho que dependesse apenas dos estados 1 e 2 do sistema e não do caminho e, como vimos, isto não acontece!

Desta forma, se queremos calcular o trabalho  $w$ , que é intrinsecamente uma quantidade associada ao processo, que depende do caminho, devemos escrever

$$\int_1^2 \delta w = w \quad (2.4)$$

Matematicamente, usaremos  $\delta w$  para significar uma quantidade diferencial *inexata*, que “não tem primitiva”, ou seja, não adianta procurar uma função cuja diferença calculada entre dois pontos seja o valor procurado.

Considerações análogas podem ser feitas sobre transferência de calor, de modo que escrevemos

$$\int_1^2 \delta q = q$$

Em resumo, tanto o trabalho quanto o calor dependem de qual processo utilizamos. Podemos levar um sistema de um estado a outro com diferentes quantidades de calor e trabalho (vários exemplos disso serão dados na seção 2.6, pág. 44).

### 2.4.1 – Processos reversíveis

Apesar de as funções de estado conterem informação importante sobre o sistema, que não dependem do caminho, temos o maior interesse em saber que rotas podem ser seguidas para levar o sistema de um estado a outro. Isto é da maior importância justo porque são estas diferentes rotas que dizem quanto

devemos gastar de energia na forma de calor e trabalho para alterar o estado do sistema!

Uma definição mais precisa de *caminho* é a seqüência de estados intermediários pelos quais o sistema passa para ir de um estado inicial para um estado final<sup>5</sup>. Há duas categorias de processos: *reversível* e *irreversível*.

Vamos introduzir estas noções voltando ao exemplo do trabalho de compressão de um gás ideal, dado por

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Para que haja compressão,  $P_{ext}$  deve exceder a pressão do gás a cada instante. Vimos como fazer isso adotando um valor fixo. Entretanto, isto não leva ao trabalho mínimo possível, que ocorreria se, a cada momento,  $P_{ext}$  fosse apenas um pouquinho maior (apenas um infinitésimo) que a pressão do gás ( $P_{ext}$  não é mais constante). Neste caso, o gás estará essencialmente em equilíbrio durante todo o tempo, desde o estado inicial até o final e, em cada ponto do caminho, o sistema poderá ser caracterizado pelo valor que as variáveis de estado assumirem, fazendo sentido usar a equação de estado (seção 1.1.3, pág. 2).

Além disso, como o estado do sistema é bem caracterizado em *todos* os pontos do caminho, o processo inverso, em princípio, também pode ser realizado. Disto, dizemos que um tal processo é *reversível*, o que é uma idealização<sup>6</sup>. Na prática, podemos alcançar uma situação deste tipo realizando o processo “bem devagar”, de um modo *quase-estático*. Por exemplo, poderíamos colocar em cima do pistão da Figura 2.1 uma caixa com pequenas bolinhas de chumbo. A cada bolinha colocada ou removida da caixa, o pistão faria um movimento bem pequeno, quase imperceptível.

É importante saber que, para realizar uma *compressão* isotérmica, o *menor* trabalho que podemos fazer é se utilizarmos um processo *reversível*. Isto acontece porque, da própria definição de reversibilidade, deveremos ter, durante todo o processo, uma pressão externa infinitesimalmente próxima à do gás, conforme ilustra a Figura 2.3.

Já no caso de uma expansão isotérmica reversível, durante todo o caminho

---

<sup>5</sup> O *processo* operacional pelo qual ocorre a mudança de estado estabelece, além do caminho e dos estados inicial e final, as características da fronteira e efeitos na vizinhança. Por simplicidade, usaremos os dois termos de forma intercambiável.

<sup>6</sup> Pode-se mostrar que um processo reversível cíclico restaura as condições iniciais não apenas do sistema mas também da vizinhança.

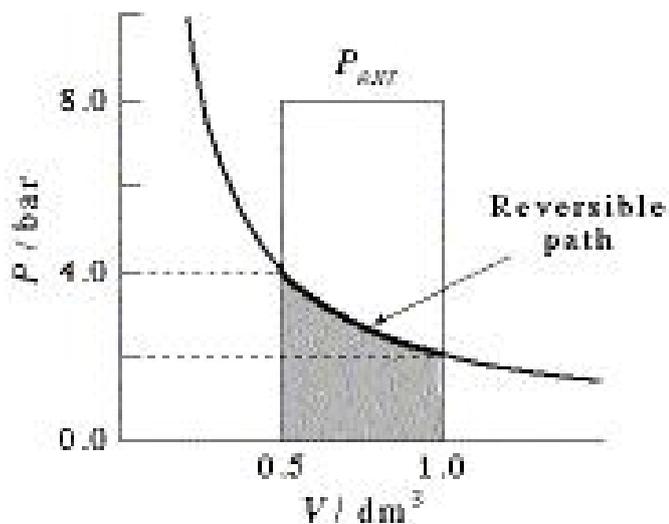


Figura 2.3: Vide texto.

a pressão externa é infinitesimalmente menor que a pressão do gás (se fosse minimamente maior, não ocorreria expansão). Uma *expansão* isotérmica reversível é a que requer o *maior* trabalho para ser realizada, o que está ilustrado na Figura 2.4.

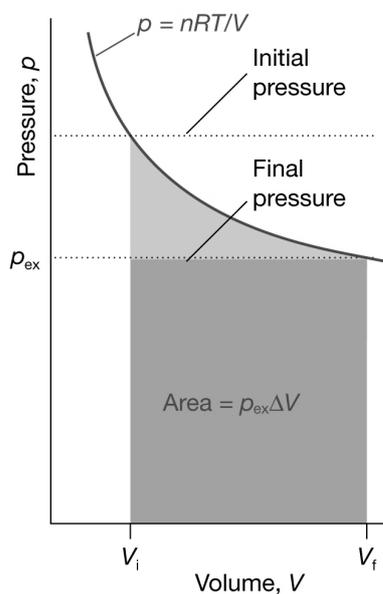


Figura 2.4: Vide texto.

Se, durante todo o caminho,  $P_{ext}$  difere infinitesimalmente da pressão do gás no equilíbrio, podemos escrever que  $P_{ext} = P_{gas}$ . Veja que sabemos como calcular  $P_{gas}$  (que temos chamado simplesmente de  $p$  nas aulas passadas):

$$\begin{aligned}
 w_{rev} &= - \int_1^2 P_{gas} dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \\
 &= -nRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Conforme mencionado acima,  $q$  e  $w$  são quantidades que dependem do processo, que pode ser escolhido a nosso favor. Por exemplo, gastaremos menos energia para comprimir um gás se escolhermos fazê-lo por um processo reversível.

Outro ponto importante é que o conceito de reversibilidade não está relacionado a processos isotérmicos. Escolhemos um processo isotérmico para introduzir o assunto apenas por questão de conveniência. Por exemplo, poderíamos realizar o aquecimento de um gás (processo não-isotérmico) de forma reversível, bastaria fazê-lo de forma quase-estática.

### 2.4.2 – Exemplo 2

Mostre que se o mesmo sistema do *exemplo 1* (seção 2.3.1, pág. 37) for levado ao estado final de forma reversível, o trabalho será menor que o anteriormente calculado.

## 2.5 – A Primeira Lei da Termodinâmica

A energia interna  $U$  de um sistema é uma propriedade física que aumenta tanto se calor é absorvido pelo sistema quanto se trabalho é realizado sobre o sistema. Se, ao contrário, o sistema perde calor ou gasta energia realizando trabalho, então  $U$  diminui. Veja que, se  $U$  aumentou, quem cedeu energia foi a vizinhança e que esta ganha energia no caso em que  $U$  diminui. Esta energia trocada com a vizinhança é representada por  $\delta q$  e  $\delta w$  (ou  $q$  e  $w$ ), que se relacionam com a energia interna do sistema segundo a Primeira Lei da Termodinâmica:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (\text{forma diferencial}) \tag{2.6}$$

Se integramos os dois membros da equação, teremos

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta q + \int_1^2 \delta w$$

Lembrando que  $U$  é uma diferencial exata ( $\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$ ), com  $\int_1^2 \delta q = q$  e  $\int_1^2 \delta w = w$  podemos escrever

$$\Delta U = q + w \quad (\text{forma integral}) \quad (2.7)$$

Fisicamente, a Primeira Lei é uma lei de conservação de energia. Matematicamente, a soma de  $\delta q$  e  $\delta w$ , duas diferenciais inexatas, leva a uma diferencial exata,  $dU$ .

Um comentário é importante. O trabalho feito pela vizinhança *sobre* um sistema é sempre o negativo do trabalho feito *pelo* sistema sobre ela. Ou seja, se consideramos o trabalho feito *pelo* sistema, então devemos escrever a Primeira Lei como  $dU = \delta q - \delta w$  ou  $\Delta U = q - w$ , como se faz em vários livros-textos. Historicamente, esta outra forma da Primeira Lei foi importante no estudo de máquinas a vapor, quando era fundamental calcular *quanto* se gastava em energia para alterar o estado termodinâmico do sistema.

### 2.5.1 – Ilustração 1

Um motor elétrico, a cada segundo, produz 15 kJ de energia na forma de trabalho mecânico mas desperdiça 2 kJ de calor para o ambiente (energia que ele não consegue converter em trabalho). A variação de energia do motor, pela Primeira Lei, é

$$\Delta U = q + w = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

### 2.5.2 – Ilustração 2

Suponha que numa compressão isotérmica de um gás ideal, um trabalho de 100 kJ seja feito sobre o sistema e que, ao mesmo tempo, o 20 kJ escapem para o ambiente em forma de calor. A variação da energia interna do gás é

$$\Delta U = q + w = -20 \text{ kJ} + 100 \text{ kJ} = 80 \text{ kJ}$$

### 2.5.3 – Processos adiabáticos

Um *processo adiabático* é aquele no qual não há transferência de energia na forma de calor. Para um tal processo,  $q = 0$  e, da Primeira Lei, podemos escrever diretamente que

$$dU = \delta w$$

ou seja, a variação da energia interna do sistema, neste caso, deve-se exclusivamente à transferência de energia na forma de trabalho.

## 2.6 – Casos especiais de aplicação da Primeira Lei

Nesta seção, veremos claramente que  $q$  e  $w$  dependem do processo, ao contrário, por exemplo, da energia interna do sistema,  $U$ , que depende apenas dos estados inicial e final do sistema. Para isso, novamente utilizaremos o modelo do gás ideal, por ser muito simples e permitir obter expressões analíticas para quantidades importantes como a própria energia interna e capacidade calorífica, que será definida em breve (seção 2.6.2, pág. page2.6.2).

A Figura 2.5 ilustra vários caminhos (processos) possíveis ligando diferentes estados de um gás ideal. Utilizaremos o subíndice *rev* para indicar quantidades trabalho e calor num processo reversível.

Desde já, grave o seguinte: processo reversível, processo isotérmico e processo adiabático são conceitos que não têm mantêm nenhuma relação de implicação entre si! Em palavras: um processo reversível não necessariamente é isotérmico ou adiabático; um processo adiabático não necessariamente é isotérmico ou reversível; um processo isotérmico não necessariamente é adiabático ou reversível. Os processos da Figura 2.5 claramente ilustram este ponto.

Ainda com respeito à Figura 2.5, no estado inicial, as variáveis termodinâmicas que descrevem o sistema (gás ideal) assumem os valores  $p = P_1$ ,  $v = V_1$  e  $T = T_1$ . Note também que o estado  $(P_2, V_2, T_1)$  pode ser atingido através de vários caminhos diferentes, por exemplo, o caminho A e o caminho (B+C). Queremos calcular as quantidades de trabalho e calor para levar o sistema do estado inicial  $P_1, V_1, T_1$  ao estado final  $(P_2, V_2, T_1)$  através dos caminhos A e (B+C). Para isto vamos introduzir alguns dados adicionais sobre gases ideais.

Através de Teoria Cinética dos Gases, mostra-se que a energia interna de um gás ideal *monoatômico* (escreveremos  $U_m$  para energia molar) é dada por

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T \quad (2.8)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann, relacionada com a constante dos gases ideais por  $R = N_A k$ , onde  $N_A$  é o número de Avogadro.

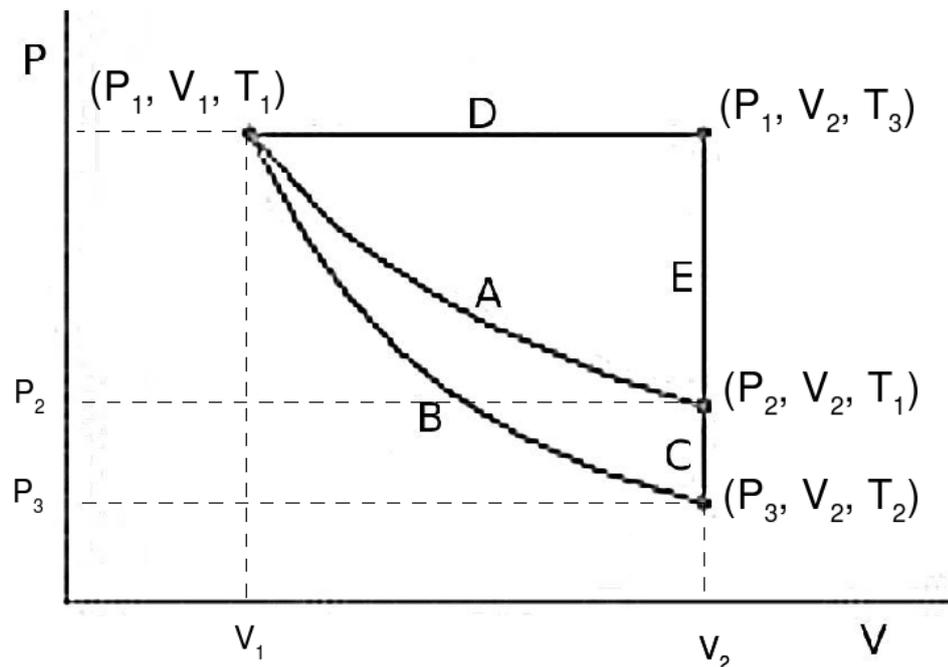


Figura 2.5: Vide texto.

- caminho A: expansão isotérmica reversível;
- caminho B: expansão adiabática reversível;
- caminho C: aquecimento reversível a volume constante;
- caminho D: expansão reversível a pressão constante;
- caminho E: resfriamento reversível a volume constante.

Conforme a expressão acima,  $U$  de gás ideal só depende da temperatura, sendo independente de quaisquer outras variáveis. Por exemplo,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.9)$$

de modo que uma variação de volume (ou pressão) não afeta a energia interna do gás ideal. Num gás real, devemos suspeitar que isto não ocorre, já que existem forças de interação molecular que dependem da distância média entre as moléculas e, por isso, do volume molar do gás (ou pressão).

### 2.6.1 – Expansão isotérmica reversível

Voltando à Figura 2.5, no caminho isotérmico A, a temperatura do gás ideal não variou e, pela equação 2.8, também não houve variação de sua energia interna:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U = \frac{3}{2}RT_1 - \frac{3}{2}RT_1 = 0$$

Substituindo este resultado na Primeira Lei, temos

$$\left. \begin{array}{l} dU = 0 \\ dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} \end{array} \right\} \implies \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = 0$$

ou

$$\delta q_{rev} = -\delta w_{rev}$$

Com isto, é possível calcular  $q$  a partir de  $w$ . Como o processo é reversível, utilizando a equação 2.5, temos:

$$\left. \begin{array}{l} w_{rev} = \int_1^2 \delta w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ q_{rev} = \int_1^2 \delta q_{rev} = -w_{rev} \text{ (vide equação anterior)} \end{array} \right\} \implies q_{rev} = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ou seja, vemos que no caso do processo A,  $q_{rev} > 0$ .

É importante notar que este resultado corresponde ao esperado. Para que o sistema pudesse se expandir contra a pressão externa, parte de sua energia deveria ser despendida no trabalho de expansão. Deveríamos esperar que sua temperatura diminuísse não fosse o calor transferido para dentro do sistema, de modo a manter sua temperatura constante.

### 2.6.2 – Capacidade calorífica

A *capacidade calorífica* é a propriedade de um sistema que nos diz quanto sua temperatura varia quando lhe fornecemos uma determinada quantidade de calor. Mais rigorosamente, é a energia que devemos fornecer a um sistema para que sua temperatura aumente 1 K.

Suponha que uma quantidade infinitesimal de calor  $\delta q$  seja adicionada ao sistema enquanto um determinado parâmetro  $y$  (por exemplo, o volume ou a

pressão) permanece fixo. Ocorrerá uma mudança infinitesimal  $dT$  que depende das características do próprio sistema e também de em qual estado este sistema esteja quando realizamos a medida.

A capacidade calorífica se altera conforme as condições em que é definida. Por exemplo, seu valor é diferente se a definimos com volume ou pressão constante (seção 2.7.1, pág. 54) e pode, por exemplo, variar com a temperatura (seção 2.9, pág. 65). A capacidade calorífica também está relacionada ao estado físico da substância e à estrutura das moléculas que a compõem (graus de liberdade das moléculas). Por exemplo, a capacidade calorífica de um gás ideal diatômico é diferente da capacidade calorífica de um gás ideal monoatômico.

Medidas de capacidade calorífica são feitas através de um *calorímetro*, aparelho onde calor é liberado para a amostra sob condições controladas (usualmente pressão constante ou volume constante). Capacidade calorífica, definida desta forma, é uma propriedade extensiva. Para obter uma propriedade intensiva, que não dependa da massa do sistema, utilizamos a *capacidade calorífica molar*.

Matematicamente, a capacidade calorífica é definida pelo limite, quando  $\delta q \rightarrow 0$ , da expressão abaixo:

$$C_y = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_y \quad (2.10)$$

Em geral, as capacidades que mais utilizaremos são a capacidade calorífica a volume constante ( $C_v$ ) e a capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ).

No caso da capacidade calorífica a volume constante, não há variação de volume e o sistema não realiza trabalho do tipo  $pV$ . Deste modo, a Primeira Lei implica que toda variação de energia interna vêm da transferência de calor:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q + 0 = \delta q \text{ (volume constante)}$$

Com isto, a definição 2.10 fica

$$C_v = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.11)$$

Para um gás ideal,  $U = U(T)$ , e a derivada parcial passa a ser a derivada total da energia interna:

$$\left. \begin{array}{l} C_v(T) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \\ \text{ou} \\ dU = C_v dT \end{array} \right\} \longrightarrow \text{gás ideal} \quad (2.12)$$

ou seja, podemos escrever a seguinte integral para a energia interna:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad (\text{gás ideal}) \quad (2.13)$$

Esta fórmula nos diz como a energia interna de um gás ideal varia sob uma mudança de temperatura. É interessante notar que, no caso de um *gás ideal*, a expressão 2.12 indica que  $U$  e, portanto,  $C_v$ , *não* dependem nem do volume nem da pressão. Isto nos permite – para um gás ideal – utilizar  $C_v$  em cálculos mesmo quando  $dV \neq 0$ .

### 2.6.3 – Expansão adiabática reversível

Voltando à Figura 2.5, vemos que o caminho B+C liga os mesmos dois pontos que A, porém, através de uma expansão adiabática reversível (caminho B) seguida de um aquecimento reversível a volume constante (caminho C). Veremos que os valores calculados para o calor e trabalho serão diferentes que os obtidos pelo caminho A, o que só é possível porque  $q$  e  $w$  dependem do processo, como dissemos anteriormente.

Para o caminho completo (B+C), esperamos que  $\Delta U = 0$ , da mesma forma que no caminho A, justo porque  $U$  apenas depende da temperatura, que novamente é a mesma nos pontos inicial e final.

Entretanto, observando a Figura, verificamos que houve alteração de temperatura entre o estado inicial  $(P_1, V_1, T_1)$  e o estado atingido pelo caminho B,  $(P_3, V_2, T_2)$ . Também no caso do caminho C, houve alteração de temperatura, com o sistema indo de  $(P_3, V_2, T_2)$  para  $(P_2, V_2, T_1)$ . Neste ponto, não há como prosseguir se não soubermos como calor e temperatura se relacionam para este sistema. Como veremos, é necessário ter em mãos o valor da capacidade calorífica a volume constante para um gás ideal monoatômico.

Em B, como dito, temos um processo adiabático e reversível ( $q_{rev,B} = 0$ ). Da Primeira Lei e utilizando a equação 2.13, temos

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_B = q_{rev,B} + w_{rev,B} = 0 + w_{rev,B} \\ \Delta U_B = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \end{aligned} \right\} \Rightarrow w_{rev,B} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$$

Para o processo C, o volume é constante e, portanto,  $w_{rev,C} = 0$ . Não havendo qualquer outro tipo de trabalho sendo considerado, temos, de forma análoga ao caso B,

$$\Delta U_C = q_{rev,C} + w_{rev,C} = q_{rev,C} + 0 = \int_{T_2}^{T_1} C_v(T) dT$$

Somando as parcelas para o caminho total B+C, obtemos

$$q_{rev,B+C} = q_{rev,B} + q_{rev,C} = 0 + \int_{T_2}^{T_1} C_v(T) dT = \int_{T_2}^{T_1} C_v(T) dT$$

$$w_{rev,B+C} = w_{rev,B} + w_{rev,C} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT + 0 = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$$

Isto confirma o esperado (observe os limites de integração):

$$\Delta U_{B+C} = \Delta U_B + \Delta U_C = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT + \int_{T_2}^{T_1} C_v(T) dT = 0$$

Além disso, veja que as quantidades de calor e trabalho em B+C são diferentes daquelas calculadas para o caminho A, que também liga os mesmos pontos. Ou seja, calor e trabalho são funções do caminho e não do sistema, como foi dito antes. Ao mesmo tempo, vemos que a variação da energia interna  $U$  foi a mesma nos dois casos! Se não fosse assim, teríamos cometido algum erro de cálculo, já que  $U$  é uma função de estado, depende apenas dos pontos inicial e final e não do caminho pelo qual levamos o sistema de um ponto a outro.

### 2.6.4 – Mais sobre expansão adiabática reversível

Para um processo adiabático,  $q = 0$  por definição, e podemos escrever

$$dU = \delta q + \delta w = dw$$

ou seja, além de a mudança na energia interna depender apenas da realização de trabalho pelo sistema ou sobre o sistema, o trabalho passa a ser uma diferencial exata (já que, neste caso, ele é o mesmo que a própria função de estado  $U$ ), daí a mudança  $\delta w \rightarrow dw$

Se a expansão foi adiabática, necessariamente o sistema utilizou parte de sua energia para realizar o trabalho de expansão e, necessariamente, houve uma diminuição de sua temperatura. Veremos a seguir que é possível obter expressões que relacionam pressão, volume e temperatura de um gás ideal que sofre um processo adiabático.

Se um *gás ideal* sofre um processo adiabático *reversível*, onde  $\delta q = 0$ , aplicando a Primeira Lei, com  $\delta w = dw = -pdV$ , temos

$$C_v(T) dT = dU = 0 + \delta w = dw = -\frac{nRT}{V} dV$$

onde deixamos de utilizar o subíndice *rev* para simplificar a notação.

Nesta dedução, é importante ter em mente que a temperatura está variando ao mesmo tempo que o volume, nem  $T$  nem  $V$  são constantes!

Integrando, chegamos a

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.14)$$

Admitindo que  $C_v$  é independente da temperatura ao menos na faixa onde calculamos a integral, o membro esquerdo da equação pode ser escrito como:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2.15)$$

Igualando 2.14 e 2.15,

$$\frac{C_v}{nR} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$$

Definindo  $m = C_v/(nR)$  e usando propriedades de logaritmos, obtemos

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^m = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

ou

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right)^m = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.16)$$

Para um gás ideal monoatômico,

$$C_v(T) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{3}{2} nRT \right) = \frac{3}{2} nR$$

de onde podemos escrever que  $m = C_v/(nR) = 3/2$ . Substituindo este resultado na expressão anterior, temos

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.17)$$

Esperamos que o gás se resfrie numa expansão adiabática reversível, já que parte de sua energia é gasta durante a expansão mas não é repostada pois não há entrada de calor no sistema. A expressão acima confirma este fato se lembrarmos que, numa expansão,  $V_1 < V_2$  ou  $V_1/V_2 < 1$ :

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2} < 1 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} < 1 \text{ ou } T_2 < T_1$$

Uma relação equivalente a 2.16 pode ser obtida usando  $pV = nRT$  para eliminar  $T_1$  e  $T_2$ :

$$\left(\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}\right)^m = \frac{V_1}{V_2}$$

Elevando a última expressão a  $1/m$  e rearranjando os termos, obtemos

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1+\frac{1}{m}} \quad (2.18)$$

A razão entre as capacidades caloríficas recebe um nome especial:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.19)$$

Na seção 2.7.1, pág. 54, veremos que, para qualquer substância,  $C_p > C_v$  e, portanto,  $\gamma > 1$ . Veremos também que, para um gás ideal, vale a relação

$$C_p - C_v = nR \quad (2.20)$$

Substituindo esta última relação na expressão anterior, obtemos

$$\gamma = \frac{C_v + nR}{C_v} = 1 + \frac{nR}{C_v}$$

Lembrando a definição  $m = C_v/(nR)$ , esta última expressão pode ser escrita como:

$$\gamma = 1 + \frac{1}{m} \quad (2.21)$$

Desta forma, a equação 2.18 escreve-se como

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \Rightarrow p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma \quad \text{ou} \quad pV^\gamma = cte. \quad (2.22)$$

Esta expressão é equivalente à 2.16, ambas válidas para uma variação de pressão de um gás perfeito provocada por uma expansão adiabática reversível.

É interessante notar que a forma  $pV^\gamma = cte$  lembra a Lei de Boyle,  $pV = n_0RT_0 = cte$  (seção 1.2.2, pág. 9), válida para um processo isotérmico. Veja que, no caso de um processo adiabático, não temos mais as hipérbolas  $pV = cte$  mas sim uma curva dada por  $pV^\gamma = cte$ , onde a pressão diminui mais rapidamente com a temperatura do que num processo isotérmico.

Da equação 2.21, confirmamos que  $\gamma > 1$ , de modo que

$$pV^\gamma = cte \Rightarrow p \propto \frac{1}{V^\gamma}$$

que cai mais rapidamente do que  $1/V$  já que  $\gamma > 1$ .

## 2.7 – Entalpia

Para um processo *reversível* onde haja apenas trabalho do tipo  $pV$ , podemos escrever a Primeira Lei da Termodinâmica como:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV$$

Para processos *a volume constante*,  $dV = 0$ . Utilizando o subscrito  $V$  para enfatizar que o processo ocorre a volume constante, a Primeira Lei fica

$$(dU)_V = \delta q_V + 0 = \delta q_V \implies \Delta U = q_V \quad (2.23)$$

em palavras: se medirmos o calor transferido pelo sistema, a volume constante, podemos medir a variação da energia interna do sistema.

Outra relação pode ser obtida lembrando a definição 2.11 para  $C_v$ :

$$C_v = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \implies (dU)_V = C_v dT \quad (2.24)$$

Esta última expressão vale para qualquer sistema desde que estejamos tratando de um processo a volume constante<sup>7</sup>.

Processos que ocorrem a pressão constante (por exemplo, a pressão atmosférica) são particularmente importantes em Química e gostaríamos de averiguar se existe uma relação analogamente simples para processos deste tipo. A forma

<sup>7</sup> No caso de um gás ideal, entretanto, como  $U = U(T)$ , ela tem validade geral, mesmo que o volume tenha variado (conforme comentário ao final da seção 2.6.2, pág. 46).

de fazer isto é procurar uma função análoga a  $U$  de modo que possamos escrever uma relação parecida com 2.23.

Se  $p = cte.$  (processo indicado pelo subscrito  $p$ ), temos, da Primeira Lei,

$$\Delta U = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} p dV = q - p \int_{V_1}^{V_2} dV \implies q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (2.25)$$

ou seja, se num processo a volume constante  $q_V = \Delta U$ , para um processo a *pressão constante*  $q_p = \Delta U + p\Delta V$ . Além disso, vemos que a função que estamos buscando, num processo a pressão constante, deve dar origem a uma variação igual ao membro direito,  $\Delta U + p\Delta V$ . Esta nova função é chamada *entalpia*. Entalpia é simbolizada por  $H$  e é *definida* (qualquer que seja o sistema) como:

$$H = U + pV \quad (2.26)$$

Se a pressão é constante, temos

$$(dH)_p = (dU + pdV)_p \implies \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2.27)$$

Se compararmos a 2.25, vemos que

$$q_p = \Delta H \quad \text{ou} \quad \delta q_p = (dH)_p$$

Alguns comentários são pertinentes. Nesta seção, todas as relações valem para qualquer sistema, não apenas gás ideal. Na definição de entalpia, expressão 2.26 ( $H = U + pV$ ), o termo  $pV$  não tem nenhuma relação com a equação de estado do gás ideal; a expressão apenas define a entalpia de um sistema como a soma de sua energia interna ao produto de sua pressão por seu volume.

Aplicando a definição de capacidade calorífica (eq. 2.10) para um processo a pressão constante, obtemos a capacidade calorífica a pressão constante:

$$C_p = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_p \quad (2.28)$$

A partir disto, podemos derivar para a entalpia uma expressão de  $C_p$  análoga a 2.24:

$$\left. \begin{array}{l} C_p = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_p \\ \delta q_p = (dH)_p \end{array} \right\} \implies C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.29)$$

e

$$(dH)_p = C_p dT$$

### 2.7.1 – Relação entre $C_p$ e $C_v$

Suponha que demos a um sistema uma quantidade de calor  $\delta q$ . Num experimento a volume constante, nenhum trabalho do tipo  $pV$  é feito, o calor é totalmente transformado em energia interna. Se o calor for transferido a pressão constante, entretanto, parte deste calor é usada para realizar trabalho, de modo que a energia interna do sistema aumenta menos que no primeiro caso:  $(\Delta U)_p < (\Delta U)_v$ .

Como a energia interna aumenta proporcionalmente com a temperatura (quanto maior a temperatura, maior a energia cinética com que os átomos ou moléculas se movimentam), podemos escrever que  $(\Delta T)_p < (\Delta T)_v$ , ou seja, para uma mesma quantidade  $\delta q$  de calor,  $C_p > C_v$ . Em resumo:

$$(\Delta U)_p < (\Delta U)_v \Rightarrow (\Delta T)_p < (\Delta T)_v \Rightarrow \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p > \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_v \Rightarrow C_p > C_v$$

Veja que, fisicamente, isto é intuitivo. No caso de um processo a pressão constante, onde o volume pode variar, o mesmo  $\delta q$  que seria fornecido num processo a volume constante, agora deve suprir a energia necessária não apenas para um aumento na temperatura mas também para realizar trabalho. Desta forma, uma quantidade relativamente maior de calor é necessária para elevar a temperatura de 1 K, o que deve fazer com que  $C_p$  seja maior que  $C_v$ .

No caso de um gás ideal, podemos obter facilmente a relação entre  $C_p$  e  $C_v$ :

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ &= \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left[\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ &= \left[\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right]_p \end{aligned}$$

onde o primeiro e o terceiro termos se cancelam porque, no caso do gás ideal,  $U$  é uma função apenas da temperatura ( $U(T) = \frac{3}{2}kT$ ), ou seja, não depende nem de  $p$  nem de  $V$ , de modo que  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ .

Para o gás ideal,  $pV = nRT$ , o que nos leva a

$$\begin{aligned}
 C_p - C_V &= \left[ \frac{\partial (pV)}{\partial T} \right]_p \\
 &= \left[ \frac{\partial (nRT)}{\partial T} \right]_p \\
 &= nR
 \end{aligned}$$

Note que  $nR$  é positivo e  $C_p > C_V$ , como esperado.

### 2.7.2 – Exemplo ilustrativo: comparação de $\Delta H$ com $\Delta U$

São necessários 6,01 kJ para derreter 1 mol de gelo a 0°C e pressão de 1 atm. Ou seja, podemos escrever que  $q_p = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Então, neste processo, a entalpia *molar* será

$$\Delta H_m = q_p = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como  $\Delta H = H_{m,\text{água}} - H_{m,\text{gelo}} = \Delta U + p\Delta V$ , temos que

$$\Delta U_m = \Delta H_m - p\Delta V_m$$

$\Delta V_m$  é a variação de volume (por mol) da água na forma sólida para a água na forma líquida. Podemos calcular seu valor sabendo que  $V_{m,\text{gelo}} = 0,0196 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $V_{m,\text{água}} = 0,0180 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ :

$$\Delta V_m = V_{m,\text{água}} - V_{m,\text{gelo}} = (0,0180 - 0,0196) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Substituindo na expressão para  $\Delta U_m$  e acertando unidades temos:

$$\Delta U_m = (6,01 - 1,60 \cdot 10^{-4}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ou seja, neste exemplo, a diferença entre  $\Delta H_m$  e  $\Delta U_m$  é desprezível. Em geral, pode-se ignorar a diferença entre entalpia e energia interna de fases condensadas (que não envolvem gases), exceto em pressões muito elevadas, quando o produto  $pV$  não é desprezível.

No caso da vaporização da água, para o qual  $V_{m,\text{vapor}} = 30,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a situação é diferente já que há uma variação de volume muito maior durante a mudança de fase:

$$\Delta V_m = V_{m,\text{vapor}} - V_{m,\text{água}} = (30,6 - 0,0180)L \cdot \text{mol}^{-1} \approx 30,6L \cdot \text{mol}^{-1}$$

O calor necessário para vaporizar 1 mol de água é  $q_p = 40,7\text{kJ}$ , ou seja,  $\Delta H_m = q_p = 40,7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  no processo de vaporização. Substituindo os valores e convertendo unidades, encontramos:

$$\Delta U_m = (40,7 - 3,1) \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37,6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Veja que, agora, a diferença de  $\sim 8\%$  entre o valor de  $\Delta H_m$  e  $\Delta U_m$  não pode ser desprezada.

É importante notar que, como seria esperado, houve aumento da energia interna e da entalpia do sistema tanto na fusão quanto na vaporização da água.

## 2.8 – Mudanças de entalpia em reações químicas e Termoquímica

Neste ponto, sabemos como a energia interna e entalpia de um sistema se alteram num processo que envolve trocas de energia em forma de calor e trabalho. Sabemos que a entalpia é importante porque está diretamente relacionada a processos que ocorrem a pressão constante, fundamentais em Química. Veremos como aplicar os conceitos introduzidos até aqui no estudo das trocas de energia em forma de calor que ocorrem nas reações químicas, área denominada *Termoquímica*.

Inicialmente, alguns pontos devem ser destacados. Primeiro, a partir da definição 2.26 ( $H = U + pV$ ), vemos que a entalpia de um sistema é uma função de estado, podendo ser calculada independentemente do modo como reagentes se transformaram em produtos, ou seja, estamos interessados apenas no estado inicial e final do sistema. Segundo, se entendermos energia como a capacidade de realizar trabalho, intuitivamente não é difícil admitir que a entalpia total de um sistema é a soma das entalpias dos componentes individuais. Terceiro, um conjunto de condições é adotado para definir o valor da entalpia. Deste modo,

- numa reação química, a entalpia inicial (reagentes,  $H_{\text{reag}}$ ) é calculada com reagentes *puros e separados*, num determinado estado bem definido;
- a entalpia final (produtos,  $H_{\text{prod}}$ ) é calculada a partir das entalpias dos produtos *puros e separados*, num determinado estado bem definido.

Procedendo desta forma, podemos calcular a mudança de entalpia numa reação química ( $\Delta_r H$ ) subtraindo a entalpia dos reagentes (estado inicial) da entalpia dos produtos (estado final):

$$\Delta_r H = H_{prod} - H_{reag} \quad (2.30)$$

Reações que liberam calor são chamadas *exotérmicas* e reações que absorvem calor são chamadas *endotérmicas*. Numa reação exotérmica, o sistema perde calor, ou seja  $H_{prod} < H_{reag} \Rightarrow \Delta_r H < 0$ . Se a reação for endotérmica, o sistema terá absorvido calor da vizinhança e por isto a entalpia dos produtos deverá ser maior que a entalpia dos reagentes, de modo que  $H_{prod} > H_{reag} \Rightarrow \Delta_r H > 0$ . A Figura 2.6 resume estes dois casos.

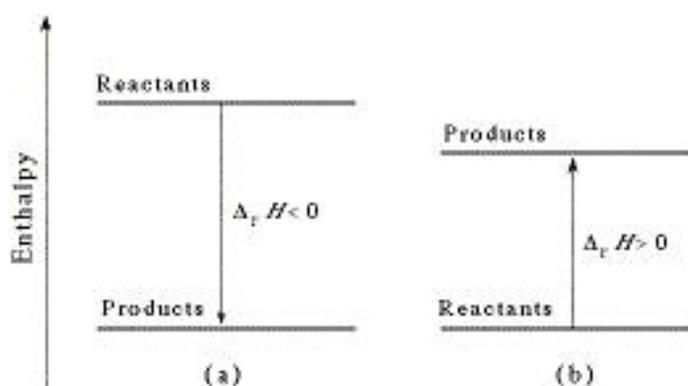


Figura 2.6: Vide texto.

### 2.8.1 – Entalpia padrão

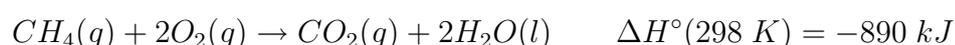
Como veremos abaixo (seção 2.8.2, pág. 60), a entalpia de uma reação pode ser obtida a partir da entalpia de outras reações. Este fato pode ser usado a nosso favor, de modo que podemos medir e tabelar a entalpia de um número limitado de reações químicas, a partir das quais podemos calcular a entalpia de reações mais complexas.

As entalpias devem ser medidas com o sistema num estado bem determinado. Definimos, assim, a *entalpia padrão de reação*  $\Delta_r H^\circ$  como a mudança de entalpia num processo onde reagentes e produtos estão em seus estados padrão:

O *estado padrão* de uma substância numa determinada temperatura é a forma pura desta substância a 1 *bar* de pressão.

Como exemplo, o estado padrão do etanol a 298 K é o etanol líquido e puro a 298 K a uma pressão de 1 bar. O estado padrão do ferro a 500 K é o ferro puro e sólido a 500 K a uma pressão de 1 bar. Note que o estado padrão – indicado pelo símbolo  $^\circ$  – depende da temperatura em que é definido.

É importante chamar a atenção para a notação utilizada. Por exemplo, considere a reação de combustão do metano escrita através da *equação termoquímica* (uma equação química com a mudança de entropia padrão correspondente)



Esta equação implica no seguinte:

- $\Delta H^\circ$  é a mudança na entalpia quando reagentes em seus estados padrão transformam-se nos produtos em seus estados padrão:

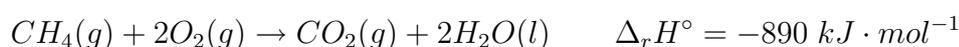
reagentes puros, não misturados, em seus estados padrão

↓

produtos puros, não misturados, em seus estados padrão

- mudanças de entalpia devido à mistura dos componentes não estão incluídas na entalpia reportada<sup>8</sup>
- 890 kJ são liberados quando 1 mol de  $CH_4$  puro, na forma gasosa a 1 bar de pressão, reage com 2 mol de oxigênio gasoso, puro, a 1 bar de pressão, produzindo 1 mol de dióxido de carbono gasoso, puro, e 2 mol de água líquida, pura, ambos a 1 bar de pressão. O valor da entalpia padrão reportado refere-se à temperatura de 298 K.
- com isto, se multiplicamos os coeficientes estequiométricos por algum fator, a entalpia deve ser multiplicada por este mesmo fator

Outro modo como podemos escrever a reação é utilizando  $\Delta_r H^\circ$ , uma grandeza *intensiva*



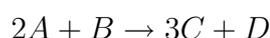
<sup>8</sup> Se não houver reações iônicas entre os componentes em solução, a entalpia decorrente da mistura e separação geralmente é insignificante perto da entalpia da reação em si.

Neste caso, “por mol” em  $\Delta_r H^\circ$  significa “por mol de reação”, ou seja, por 1 mol de  $CH_4(g)$ , por 2 mols de  $O_2(g)$ , etc.

De acordo com a definição 2.30, podemos escrever, de forma geral, que

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= H_{prod}^\circ - H_{reag}^\circ \\ &= \sum_{prod} \nu H_m^\circ - \sum_{reag} \nu H_m^\circ\end{aligned}\quad (2.31)$$

onde  $H_m^\circ$  são as entalpias molares padrão das espécies envolvidas e  $\nu$  os respectivos coeficientes estequiométricos. Por exemplo, na reação genérica



a entalpia padrão de reação é relacionada com as entalpias molares das espécies  $A, B, C, D$  por

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= H_{prod}^\circ - H_{reag}^\circ \\ &= \sum_{prod} \nu H_m^\circ - \sum_{reag} \nu H_m^\circ \\ &= [3 \times H_m^\circ(C) + 1 \times H_m^\circ(D)] - [2 \times H_m^\circ(A) + 1 \times H_m^\circ(B)]\end{aligned}$$

Uma equação química pode indicar, por exemplo, uma mudança química como a combustão, ou uma mudança física, como a vaporização. Para especificar estes processos, utilizamos em  $\Delta_r H$  subscritos específicos ao invés de  $r$ . Alguns destes estão dados na Tabela 3.1.

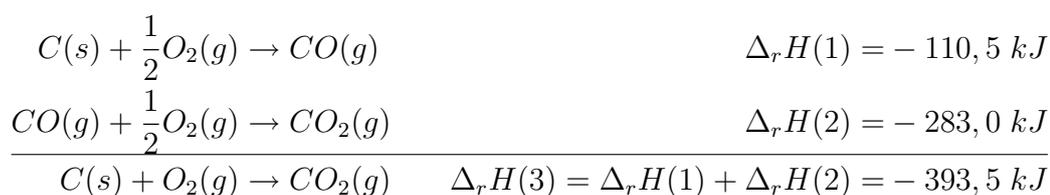
Reação	Processo	Símbolo
reação genérica	reagentes $\rightarrow$ produtos	$\Delta_r H$
formação	elementos $\rightarrow$ composto	$\Delta_f H$
combustão	composto (s,l,g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_c H$
fusão	s $\rightarrow$ l	$\Delta_{fus} H$
vaporização	l $\rightarrow$ g	$\Delta_{vap} H$
sublimação	s $\rightarrow$ g	$\Delta_{sub} H$
transição	fase $\alpha \rightarrow$ fase $\beta$	$\Delta_{trs} H$

Tabela 2.1: Vide texto.

### 2.8.2 – Lei de Hess

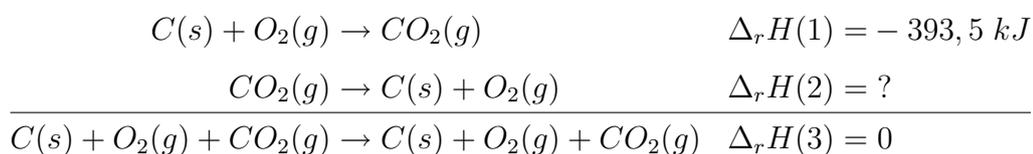
O fato de a entalpia ser uma função de estado significa que, se um processo é dividido em etapas intermediárias, a entalpia final pode ser calculada como a soma das entalpias intermediárias. A partir da propriedade aditiva da entalpia, obtemos a *Lei de Hess*: a entalpia da reação total é a soma das entalpias de reação dos passos nos quais a reação pode ser dividida.

A Lei de Hess pode ser melhor entendida através de um exemplo:



Note que a última reação foi dividida nos passos intermediários representados pelas reações (1) e (2).

Outra consequência da Lei de Hess é que se invertermos o sentido de uma reação, devemos inverter o sinal de  $\Delta_r H$ , o que é fácil de ver através deste exemplo:



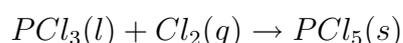
Aplicando a Lei de Hess, temos

$$0 = \Delta_r H(3) = \Delta_r H(1) + \Delta_r H(2) \Rightarrow \underbrace{\Delta_r H(2) = -\Delta_r H(1)}_{+393,5 \text{ kJ}}$$

A Figura 2.7 ilustra a Lei de Hess.

### 2.8.3 – Exemplo

Vamos calcular  $\Delta_r H$  para a reação



através da Lei de Hess e das reações intermediárias

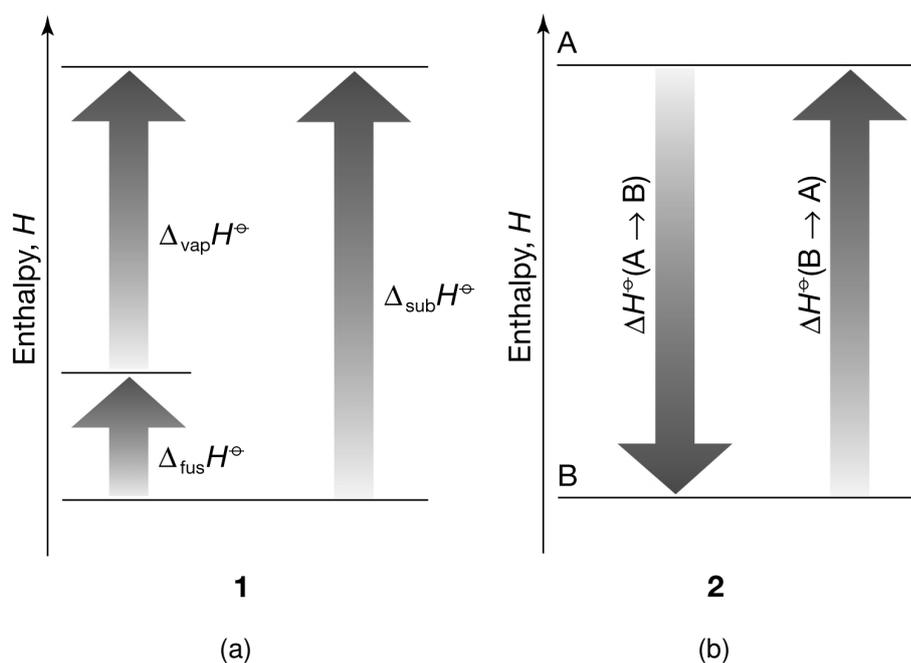
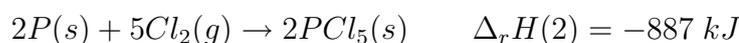
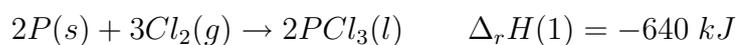
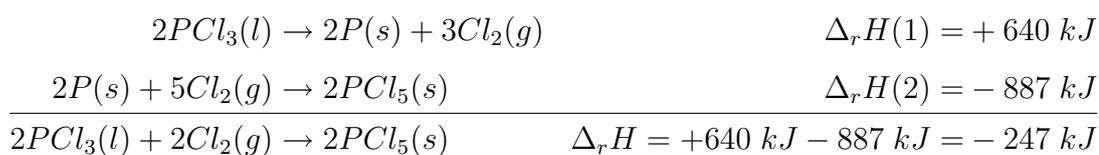


Figura 2.7: Vide texto.



A reação de interesse pode ser obtida invertendo a equação (1) e somando o resultado à equação (2):



Vemos, porém, que ainda não obtemos o valor desejado, pois a mudança de entalpia refere-se ao dobro de mols (ou o dobro de massa...) que aquele da equação interesse. Desta forma, temos

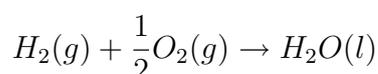


### 2.8.4 – Entalpia padrão de formação

A entalpia padrão de formação ( $\Delta_f H^\circ$ ) é muito importante porque nos dá a entalpia padrão de reação para a formação de *um mol* de uma substância a

partir dos elementos químicos que a constituem, em seus estados de referência. O *estado de referência* de um elemento químico é a forma mais estável a 1 *bar* de pressão, numa dada temperatura. Por exemplo, a 298 K, o estado de referência do nitrogênio é um gás composto por moléculas  $N_2$ , o estado de referência do mercúrio é o mercúrio líquido e o do carbono é o grafite.

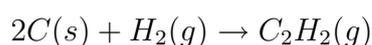
Note que  $\Delta_f H^\circ$  depende do estado físico da substância. Note também que as entalpias padrão de formação referem-se à formação de 1 mol da substância, de modo que devemos considerar a reação balanceada adequadamente, por exemplo,



Convenciona-se que  $\Delta_f H^\circ = 0$  para um elemento puro em sua forma estável à pressão de 1 *bar* na temperatura de interesse (ou seja, pode-se encontrar valores diferentes conforme a temperatura, embora procure-se adotar 298,15 K como padrão). Veremos adiante como a entalpia depende da temperatura e como abordar este problema (seção 2.10, pág. 67).

### 2.8.5 – Exemplo

A reação para produção de acetileno a partir de carbono e hidrogênio



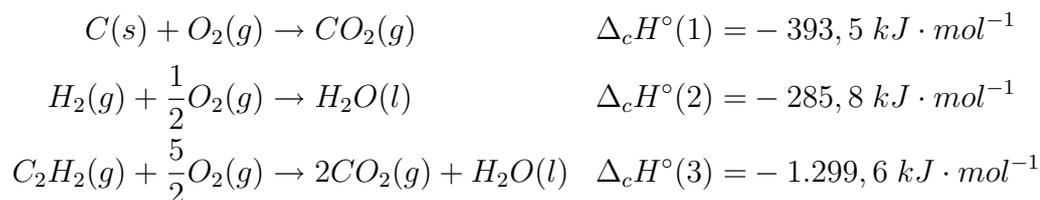
leva também a outros hidrocarbonetos, como  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , etc.

Com isto, não conseguimos medir a entalpia padrão de reação diretamente. Entretanto,  $\Delta_r H^\circ$  pode ser calculada indiretamente. Uma vez que as três espécies sofrem reação de combustão, vamos utilizar calores de combustão  $\Delta_c H^\circ$  tabelados para calcular a entalpia para esta reação através da Lei de Hess.

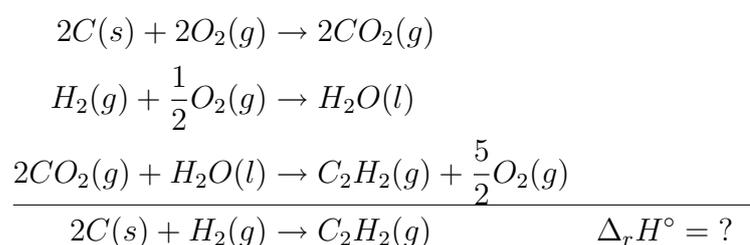
Note, ainda, que esta é a reação de formação de acetileno gasoso a partir de seus elementos constituintes. Utilizaremos valores tabelados a 298 K, onde o estado de referência do carbono é o grafite e o do hidrogênio é o gás  $H_2$ . Assim, obteremos também  $\Delta_f H^\circ[C_2H_2(g)] = \Delta_r H^\circ$  a 298 K.

Podemos utilizar as três reações abaixo para calcular  $\Delta_r H^\circ$  da reação de

interesse:



A reação total pode ser obtida da seguinte forma: somamos à equação (2) a equação (3) invertida e a equação (1) multiplicada por 2:



Utilizando a Lei de Hess e substituindo os valores, temos

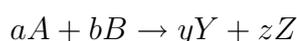
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_c H^\circ(1) + \Delta_c H^\circ(2) - \Delta_c H^\circ(3) \\ &= (2)(-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1.299,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= +226,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Conforme comentado acima, esta reação também representa a formação de 1 mol de  $C_2H_2(g)$  a partir de seus elementos constituintes, de modo que podemos escrever

$$\Delta_f H^\circ[C_2H_2(g)] = +226,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (298 \text{ K})$$

### 2.8.6 – Cálculo da entalpia de reação a partir de entalpias de formação

Considere uma equação química genérica:



com  $a, b, y, z$  sendo o número de mols das espécies  $A, B, Y, Z$ .

Podemos obter  $\Delta_r H^\circ$  para esta reação se a dividirmos em dois passos.

Para isto, vamos observar que podemos escrever a reação de formação de 1 mol das espécies  $A$  e  $B$  a partir de seus elementos constituintes em seus estados de referência, numa determinada temperatura, digamos  $298 \text{ K}$ , de modo

a obter as entalpias padrão de formação  $\Delta_f H^\circ[A]$  e  $\Delta_f H^\circ[B]$ , respectivamente. Da mesma forma, podemos escrever as reações inversas, ou seja, de decomposição de  $a$  mol da espécie  $A$  e  $b$  mol  $B$  em seus elementos constituintes, obtendo o negativo das entalpias de formação.

A entalpia total relativa a este primeiro passo, pode então ser escrita como

$$\Delta_r H^\circ(1) = -(a\Delta_f H^\circ[A] + b\Delta_f H^\circ[B])$$

De forma semelhante, o segundo passo consiste em calcular a entalpia total para formação de  $y$  mol da espécie  $Y$  e  $z$  mol da espécie  $Z$  a partir dos mesmos elementos que constituem  $A$  e  $B$ :

$$\Delta_r H^\circ(2) = (y\Delta_f H^\circ[Y] + z\Delta_f H^\circ[Z])$$

Utilizando a Lei de Hess, podemos somar estas duas etapas para obter:

$$\Delta_r H^\circ = (y\Delta_f H^\circ[Y] + z\Delta_f H^\circ[Z]) - (a\Delta_f H^\circ[A] + b\Delta_f H^\circ[B]) \quad (2.32)$$

A idéia por traz deste método está representada na Figura 2.8

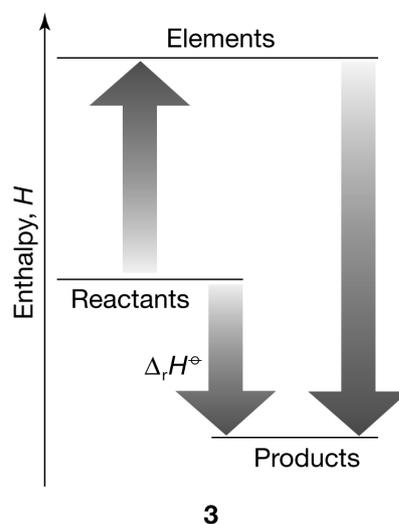


Figura 2.8: Vide texto.

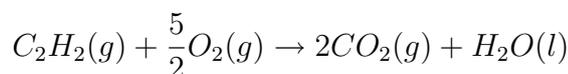
De forma geral, podemos escrever que

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{prod} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{reag} \nu \Delta_f H^\circ \quad (2.33)$$

onde as entalpias de formação das espécies envolvidas,  $\Delta_f H^\circ$ , são multiplicadas pelos respectivos coeficientes estequiométricos  $\nu$ .

**Exemplo**

$\Delta_r H^\circ$  para a reação



pode ser determinado através das entalpias de formação das espécies envolvidas

$$\Delta_r H^\circ = (2)\Delta_f H^\circ[CO_2(g)] + (1)\Delta_f H^\circ[H_2O(l)] - (1)\Delta_f H^\circ[C_2H_2(g)] - \left(\frac{5}{2}\right)\Delta_f H^\circ[O_2(g)]$$

Substituindo valores encontrados em tabelas (para 298K), temos

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= (2)(-393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1)(-285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad - (1)(+226,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \left(\frac{5}{2}\right)(0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -1.299,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Note que, por convenção,  $\Delta_f H^\circ = 0$  para um elemento puro em sua forma estável a pressão de 1 bar na temperatura de interesse.

## 2.9 – Dependência da entalpia de reação com a temperatura

Da definição de capacidade calorífica a pressão constante, expressão 2.28, havíamos obtido

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Ou seja, mantendo a pressão constante, podemos escrever

$$dH = C_p dT$$

Integrando esta última expressão, vem que

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (2.34)$$

Caso haja uma transição de fase entre  $T_1$  e  $T_2$ , precisamos calcular o calor extra necessário para esta mudança. Por exemplo, no caso de uma transição sólido-líquido,

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_{fus}} C_p^s(T) dT + \Delta_{fus}H + \int_{T_{fus}}^{T_2} C_p^l(T) dT$$

onde

$$\Delta_{fus}H = H^l(T_{fus}) - H^s(T_{fus})$$

Uma expressão empírica útil para a variação da capacidade calorífica é

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2.35)$$

De forma semelhante, pode-se também utilizar potências de  $T$ :

$$C_{p,m} = a' + b'T + c'T^2 \quad (2.36)$$

## 2.9.1 – Exemplos

### Exemplo 1

Para a prata, a capacidade calorífica a pressão constante, por mol, não é constante com a temperatura, variando de acordo com

$$C_{p,m} = 23,43 + 0,00628T \quad J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

No caso em que 3 mols de prata são aquecidos de 25 °C até 961 °C, que é o ponto de fusão da prata, a pressão constante de 1 atm, a variação de entalpia relativa a este processo pode ser calculada usando a equação 2.34:

$$\begin{aligned} H(T_2) - H(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (23,43 + 0,00628T) dT \\ &= 23,43(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(0,00628)(T_2^2 - T_1^2) \quad J \cdot mol^{-1} \\ &= 26,4 \quad kJ \cdot mol^{-1} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Para 3 mols,  $H(T_2) - H(T_1) = 79,9 \text{ kJ}$ .

### Exemplo 2

Qual a variação de entalpia molar do  $N_2$  aquecido de 25 °C até 100 °C? Use a fórmula 2.35 com  $a = 28,58$ ,  $b = 3,77 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  e  $c = -0,5010^5 K^2$ .

$$\begin{aligned} \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH &= H(T_2) - H(T_1) \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left( a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT \\ &= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned}$$

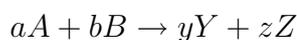
Substituindo os valores e usando a temperatura em K, temos

$$\begin{aligned} H(T_2) - H(T_1) &= H(373K) - H(298K) = 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Rightarrow H(373K) &= H(298K) + 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 2.10 – Lei de Kirchhoff

Na seção 2.8.4, pág. 61, havíamos postergado o problema de calcular entalpias em temperaturas diferentes das tabeladas. Veremos isto agora.

Dada uma reação genérica



com  $a, b, y, z$  sendo o número de mols das espécies  $A, B, Y, Z$ , a Lei de Kirchhoff nos diz como calcular a entalpia de reação a temperaturas diferentes daquelas tabeladas e é dada pela fórmula abaixo:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(T_2) &= \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \\ &= \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_p(\text{produtos}) - C_p(\text{reagentes})] dT \end{aligned} \quad (2.38)$$

Com relação à equação química acima,  $\Delta C_p(T)$  é dado por

$$\Delta C_p(T) = yC_{p,Y}(T) + zC_{p,Z}(T) - aC_{p,A}(T) - bC_{p,B}(T)$$

Desta forma, se conhecemos  $\Delta_r H$  a uma temperatura qualquer  $T_1$ , por exemplo,  $25^\circ\text{C}$ , podemos calcular seu valor a qualquer outra temperatura! É importante dizer que assumiu-se que não há mudança de fase entre  $T_1$  e  $T_2$ .

### 2.10.1 – Dedução da Lei de Kirchhoff

Lembrando a expressão 2.30,

$$\Delta_r H = H_{prod} - H_{reag}$$

o calor de reação  $\Delta_r H$ , para duas temperaturas diferentes  $T_2$  e  $T_1$ , pode ser escrito como

$$\Delta_r H(T_2) = yH_Y(T_2) + zH_Z(T_2) - aH_A(T_2) - bH_B(T_2)$$

$$\Delta_r H(T_1) = yH_Y(T_1) + zH_Z(T_1) - aH_A(T_1) - bH_B(T_1)$$

Se subtrairmos a segunda equação da primeira, obtemos a relação

$$\begin{aligned} \Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) &= y[H_Y(T_2) - H_Y(T_1)] + z[H_Z(T_2) - H_Z(T_1)] \\ &\quad - a[H_A(T_2) - H_A(T_1)] - b[H_B(T_2) - H_B(T_1)] \end{aligned}$$

Para cada espécie  $A, B, X, Y$ , podemos usar a fórmula 2.34

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (2.39)$$

obtendo a Lei de Kirchhoff:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} [yC_{p,Y}(T) + zC_{p,Z}(T) - aC_{p,A}(T) - bC_{p,B}(T)] \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \end{aligned}$$

obtendo a expressão desejada.

### 2.10.2 – Exemplo

A entalpia padrão de formação do  $NH_3$  é  $\Delta_f H^\circ = -46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ . Sabe-se também que, para  $298 \text{ K} < T < 1500/\text{K}$ , valem as expressões

$$C_p^\circ(H_2) = 29,07 - (0,837 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T + (2,012 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(N_2) = 26,98 + (5,912 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T - (0,338 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(NH_3) = 25,89 + (32,58 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T - (3,046 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

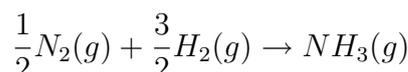
Com base nestas informações, calcule o calor molar padrão de formação para o  $NH_3$  a  $1000 \text{ K}$ .

*Resolução*

Utilizando a fórmula 2.38, temos

$$\Delta_r H^\circ (1000 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta C_p^\circ(T) dT$$

Para calcular  $\Delta C_p^\circ$ , é necessário escrevermos a reação química em questão. Para formação de um mol de  $NH_3$  a partir  $H_2$  e  $N_2$ , temos



que identificamos com a definição geral (sem uma quarta espécie  $Z$ )

$$\Delta C_p(T) = yC_{p,Y}(T) - aC_{p,A}(T) - bC_{p,B}(T)$$

Acertando os coeficientes estequiométricos na fórmula de  $\Delta C_p^\circ$  e utilizando os dados do problema, vem que

$$\begin{aligned} \Delta C_p^\circ(T) &= (1)C_{p,NH_3}^\circ(T) - (1/2)C_{p,N_2}^\circ(T) - (3/2)C_{p,H_2}^\circ(T) \\ &= -31,21 + (30,88 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T - (5,895 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Fazendo a integração obtemos

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ (1000 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) - 9,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 9,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -55,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 2.11 – Variações da energia interna e entalpia

### 2.11.1 – Variações da energia interna

Utilizando relações matemáticas cujo significado é dado na Figura 2.9 abaixo, considerando  $U = U(V, T)$ , podemos escrever,

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

O coeficiente de  $dT$  nada mais é do que  $C_v$  (lembrando a definição de  $C_v$ , equação 2.11). Já a derivada  $(\partial U / \partial V)_T$ , chamada *pressão interna* (justo porque tem dimensões de pressão), indica como a energia interna de uma substância varia em função do volume para uma dada temperatura.

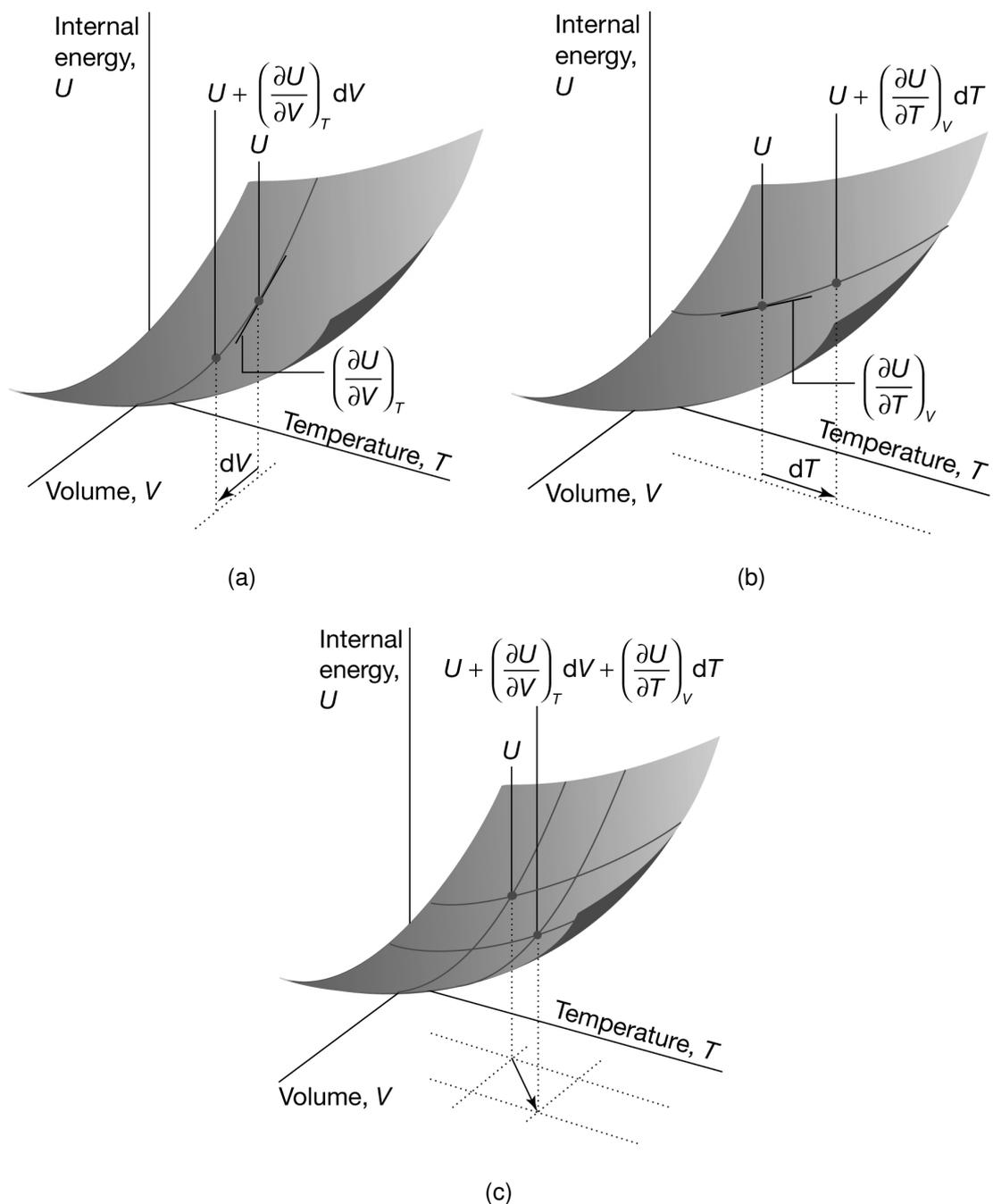


Figura 2.9: Vide texto.

Definindo a pressão interna como

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

temos

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

No gás ideal, sabemos que  $U = U(T)$ , de modo que

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

Ou seja, para um gás ideal  $\pi_T = 0$ , já que a energia interna não depende do volume.

### 2.11.2 – Efeito Joule

James Joule imaginou uma experiência na tentativa de medir a derivada  $\pi_T$  para um gás. A Figura 2.10 ilustra este experimento e mostra dois recipientes conectados por uma torneira, um à esquerda e outro à direita. O conjunto está

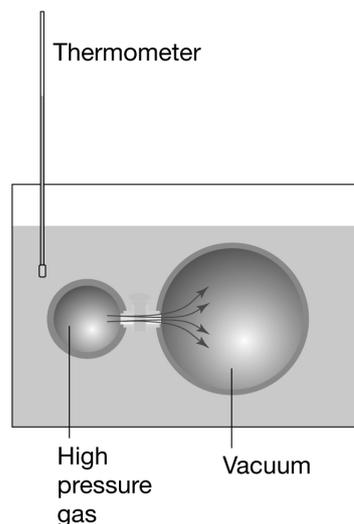


Figura 2.10: Vide texto.

imerso num grande banho de água sob agitação para assegurar que o equilíbrio térmico seja atingido mais rapidamente.

No início, existe gás apenas no bulbo esquerdo, o bulbo direito está em vácuo e o o aparato está em equilíbrio térmico com o banho. A torneira é aberta e

o gás sofre uma expansão livre. Em seguida, aguarda-se algum tempo para assegurar que o sistema novamente atinja o equilíbrio térmico com o banho, quando, então, mede-se novamente a temperatura da água. Neste experimento, caso houvesse alguma variação na temperatura da água, necessariamente ela deveria ter origem na expansão do gás.

Podemos ver que implicações isto tem, a partir da Primeira Lei da Termodinâmica. Como o gás expande-se contra o vácuo (pressão externa nula), não há realização de trabalho e  $w = 0$  (porém, há variação de volume), de modo que

$$dU = \delta q$$

Isto indica que, em não havendo realização de trabalho, a única forma de mudar a temperatura da água seria através de uma transferência de calor para a água, advinda da expansão do gás às custas de uma mudança em sua energia interna. Medindo a diferença de temperatura, teríamos, assim, uma medida de como a energia interna do gás depende de seu volume.

Entretanto, Joule não observou nenhuma alteração na temperatura da água. De acordo com o raciocínio acima, isto implica que não houve, então, transferência de calor, levando a  $\delta q = 0$

Em conseqüência, este experimento parece indicar que a energia interna do gás não depende do volume, já que

$$\left. \begin{array}{l} dU = \delta q + \delta w = 0 \\ dT = 0 \\ dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Para um gás ideal, sabemos que  $U$  não depende de  $V$  (apenas de  $T$ ) e  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  como mencionado acima. Entretanto, para um gás real, isto não é verdade a menos que estejamos a pressões muito baixas, quando o gás real comporta-se como gás ideal.

O problema é que o aparato utilizado por Joule não tinha precisão suficiente, principalmente porque a pequena alteração de temperatura durante a expansão era mascarada pelo banho, que absorvia todo o calor devido à alta capacidade calorífica. Mesmo assim, Joule concluiu que  $\pi_T = 0$  mas sabemos que esta é uma situação limite que não tem validade geral para gases reais.

### 2.11.3 – Variações da energia interna a pressão constante

No caso em que a pressão é constante, a energia interna varia com a temperatura de acordo com

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

o que pode ser visto se fizermos  $U = U[V(p, T), T]$ :

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

A derivada  $(\partial V/\partial T)_p$  diz como o volume varia com a temperatura. Se for grande, significa que variações de temperatura levam a grandes variações de volume. Defini-se, por isso, o *coeficiente de expansão térmica*  $\alpha$  como

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

Com isto, podemos escrever que

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

### 2.11.4 – Variações da entalpia

De forma semelhante à energia interna, podemos ver como a entalpia se comporta sob mudança de variáveis importantes. Por exemplo, considerando  $H = H(p, T)$ , temos

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

cujo significado matemático está ilustrado na Figura 2.11

Lembrando a definição de  $C_p$ , equação 2.29, temos

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

No experimento de Joule, o objetivo era verificar como a energia interna de um gás depende do volume. Uma abordagem análoga e de suma importância em problemas de engenharia relacionados à liquefação de gases, é verificar como a entalpia de um gás varia com a pressão.

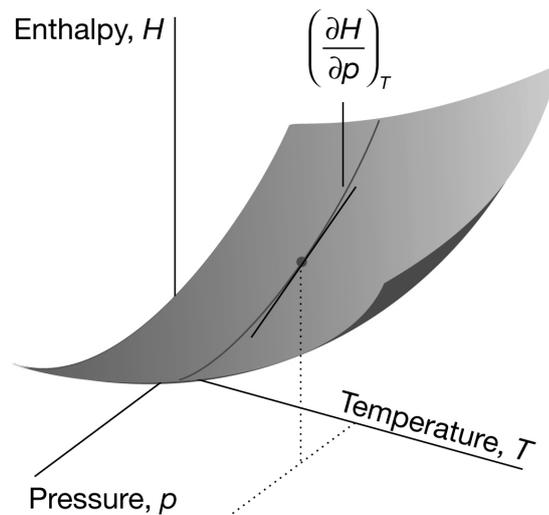


Figura 2.11: Vide texto.

Introduzindo o *coeficiente de Joule-Thomson*,  $\mu$ ,

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

mostra-se sem muita dificuldade que

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \mu \quad (2.40)$$

### 2.11.5 – Efeito Joule-Thomson

Nesta seção, faremos uma descrição resumida de um famoso experimento realizado por Joule e Thomson (*Lord Kelvin*) na primeira metade do século XIX. A idéia agora era obter uma medida de como a temperatura varia em função da pressão do gás (sistema isolado: paredes adiabáticas e massa constante).

Veremos que, neste novo experimento, a entalpia permanece constante, de modo que podemos medir  $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ . A partir disto e da relação 2.40, temos informação sobre como a entalpia de um gás varia com a pressão. Utilizando relações matemáticas adicionais (que não veremos aqui), isto também nos permite saber como a energia interna do gás varia com o volume a temperatura constante.

Ao contrário do experimento de expansão livre (seção 2.11.2, pág. 71), um método muito mais sensível e elaborado foi idealizado (Figura 2.12). Um fluxo

estacionário de gás passa através de um obstáculo<sup>9</sup>, havendo uma queda de pressão de um lado para o outro (um número menor de moléculas consegue atravessar o obstáculo).

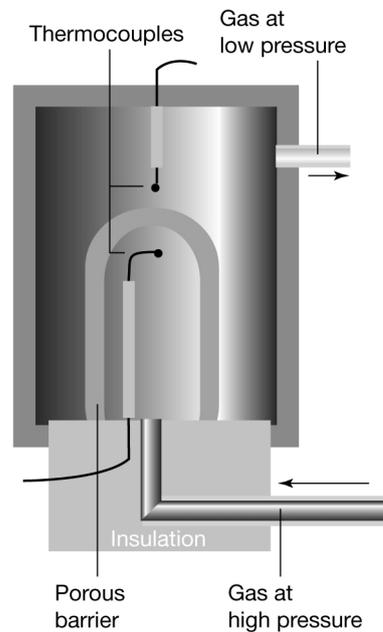


Figura 2.12: Vide texto.

O fenômeno termodinâmico está ilustrado na Figura 2.13. A idéia é analisar o que acontece com um volume fixo de gás ao passar pela obstrução. O gás atrás empurra o gás que está à frente como se fosse um pistão.

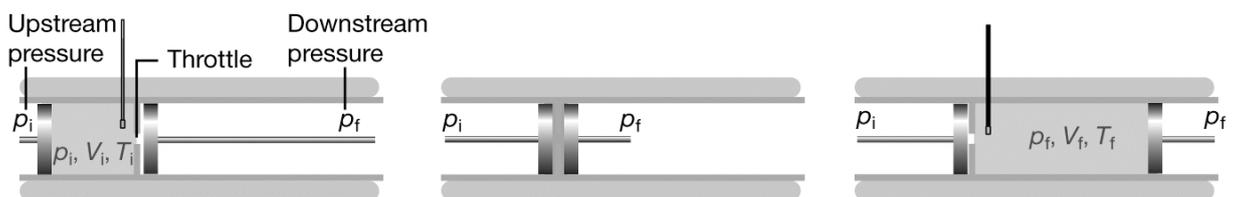


Figura 2.13: Vide texto.

A partir da Figura 2.13, temos que, o trabalho realizado durante a passagem do gás é a soma das parcelas de compressão por  $p_i = cte.$  e de expansão contra  $p_f = cte.$ :

<sup>9</sup> um disco poroso ou diafragma com um pequeno furo, por exemplo. No experimento original foi utilizado um lenço de seda!

$$\Delta V_1 = 0 - V_i = -V_i \Rightarrow w_1 = -p_i \Delta V_1 = p_i V_i \quad (\text{compressão})$$

$$\Delta V_2 = V_f - 0 = V_f \Rightarrow w_2 = -p_f \Delta V_2 = -p_f V_f \quad (\text{expansão})$$

O trabalho total do gás será, então,

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

Uma vez que as fronteiras são adiabáticas,  $\delta q = 0$  e a Primeira Lei fica  $dU = \delta w$  (seção 2.5.3, pág. 43), o que também pode ser escrito como:

$$\Delta U = U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

Se rearranjamos os termos, vemos claramente que

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \quad \text{ou} \quad H_f = H_i \quad (\text{entalpia constante})$$

Se medirmos a diferença de temperatura sofrida pelo gás durante o processo, para vários valores de  $p_i$  e  $p_f$ , estaremos medindo a derivada  $(\partial T / \partial p)_H$ , que é o *coeficiente de Joule-Thomson* introduzido acima:

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

O coeficiente de Joule-Thomson é zero para um gás ideal. Gases reais têm coeficientes diferentes de zero, o que reflete diretamente interações intermoleculares. O coeficiente pode ser positivo ou negativo, dependendo da natureza do gás, da pressão, temperatura e do balanço entre as forças atrativas e repulsivas.

Para a maioria dos gases, o coeficiente de Joule-Thomson é positivo na temperatura ambiente, ou seja, se a pressão abaixa, há uma diminuição da temperatura do gás. Podemos observar isto quando, ao deixarmos um gás sair de um tubo sob alta pressão (um desodorante, por exemplo), notamos que o tubo se resfria!

A partir do efeito Joule-Thomson, é possível fabricar um refrigerador ou liquefazer gases. Maiores informações sobre o assunto podem ser encontradas nas referências do curso ou livros mais especializados.

## 2.12 – Lista de exercícios

### QF431 - Lista 2

(1 página)

Observação: a numeração dos exercícios e problemas refere-se ao capítulo II do Atkins 7a. Ed., dado na bibliografia do curso. Se nada for dito, admita que todos os gases comportem-se como gás ideal e que os dados termoquímicos referem-se à temperatura de 298,15 K.

#### Parte I - exercícios

2.2(a); 2.2(b); 2.3(a); 2.5(b); 2.7(b);  
2.9(a); 2.10(b); 2.13(a);  
2.16(a); 2.17(a); 2.19(b); 2.21(a); 2.22(a);  
2.28(b); 2.29(b); 2.32(b);  
2.35(a); 2.37(b); 2.39(a); 2.43(b).

#### Exercícios avulsos

1. Para um processo a pressão constante,  $\Delta H = q_p$ . Pode-se concluir que, neste caso,  $q_p$  é uma função de estado? Por quê?
2. Por que  $C_p$  é maior que  $C_v$  para um gás ideal? Dê uma explicação em nível molecular.
3. Por que entalpia é uma quantidade útil?
4. Qual a relação entre a Lei de Hess e o fato de que a entalpia é uma função de estado?

#### Parte II - problemas

2.5; 2.25; 2.27;

## 2.13 – Lista de exercícios

### QF431 - Lista 3

Obs.: a numeração refere-se ao capítulo II do Atkins 7a. Ed.

#### Parte I - exercícios

3.1(a); 3.1(b); 3.2(a); 3.10(a); 3.11(a); 3.11(b); 3.12(b); 3.13(a); 3.15(a); 3.16(a).

#### Exercícios avulsos

1. Para a amônia,  $\pi_T = 840 Pa$ , a  $300 K$  e  $1,0 bar$ . Calcule, aproximadamente, a variação da energia interna molar da amônia quando é aquecida por  $2,0 K$  e comprimida de  $100 cm^3$ .
2. Mostre que o coeficiente de expansão de um gás ideal é  $\alpha = 1/T$
3. Calcule o coeficiente de expansão  $\alpha$  para um gás que segue a equação de estado

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

4. Usando a regra  $\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p (\partial V / \partial p)_T = -1$ , mostre que

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( 1 - \frac{\alpha \mu}{\kappa_T} \right) C_p$$

5. Mostre que, para um gás perfeito,  $\kappa_T = 1/p$
6. A compressibilidade isotérmica da água, a  $20^\circ C$  e  $1 atm$ , é igual a  $4,96 \cdot 10^{-5} atm^{-1}$ . Qual é a variação de volume que ocorre quando uma amostra de água, com  $50 cm^3$  é sujeita a um acréscimo de pressão de  $1000 atm$ ? Considere a temperatura constante no processo.
7. Uma amostra de cobre, com volume de  $50 cm^3$ , é sujeita a um acréscimo de pressão de  $100 atm$  e a uma elevação de temperatura de  $5,0 K$ . Estime a variação total de volume.

#### Parte II - problemas

3.8; 3.16; 3.21; 3.22; 3.29.

# Capítulo 3

## Segunda Lei da Termodinâmica

### 3.1 – Introdução

A Primeira Lei da Termodinâmica é uma lei de conservação de energia e todos os processos em que estejamos interessados devem respeitá-la. Porém, não há nada na Primeira Lei que nos diga em que direção um sistema tende a evoluir. Nesta parte do curso, veremos que essa informação está contida na Segunda Lei da Termodinâmica, onde uma nova função de estado será introduzida – a *entropia*. Veremos também como a Segunda Lei pode ser aplicada a casos de interesse prático em Química através de uma forma mais adequada, a *Energia Livre de Gibbs*.

### 3.2 – O que determina a direção de um processo espontâneo?

No caso da mecânica, sistemas tendem a evoluir de modo a minimizar sua energia, por exemplo um pêndulo. Por isso, durante muito tempo, acreditou-se que o critério para decidir se uma reação química ocorreria espontaneamente ou não, também fosse que a energia total final (produtos) fosse menor que energia total inicial (reagentes), ou seja, reações exotérmicas seriam espontâneas.

Entretanto, isto não é tão simples assim. Por exemplo, as Figuras 3.1 e 3.2 representam processos que acontecem em apenas uma direção, nunca tendo sido observado o processo contrário. Em ambos os casos,  $\Delta U = 0$  e  $\Delta H = 0$ , ou seja, não foi a busca de um mínimo de energia que motivou a espontaneidade do processo.

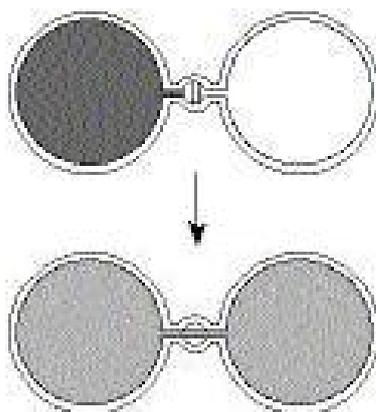


Figura 3.1: Vide texto.

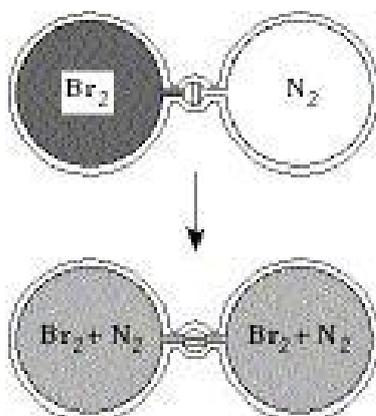


Figura 3.2: Vide texto.

Além disto, há demonstrações mais contundentes de que algo mais, além da minimização de energia, é necessário para dizer a direção de um processo. Por exemplo, no caso de reações endotérmicas que ocorram espontaneamente, a direção natural será aquela onde há aumento da energia final do sistema. Um exemplo corriqueiro ocorre quando um cubo de gelo derrete a temperatura ambiente; este é um processo espontâneo com  $\Delta_{fus}H^\circ = +6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ou seja, há um aumento da energia do sistema quando ele vai do estado inicial ao estado final<sup>1</sup>.

Outro exemplo surpreendente é a reação *espontânea* entre hidróxido de bário

<sup>1</sup> este exemplo mostra que um processo pode ser espontâneo mesmo se houver aumento da energia final do sistema, ou seja, não é apenas a diminuição da energia do sistema a responsável por provocar um processo espontâneo. O processo inverso (formação de gelo) também ocorre espontaneamente se abaixarmos a temperatura; neste caso haverá uma diminuição da desordem acompanhada de uma diminuição da energia do sistema.

e nitrato de amônio



Se realizada num recipiente de teste, ela pode absorver energia da vizinhança capaz de abaixar a temperatura do recipiente até  $-20^\circ\text{C}$ ! Esta é uma reação fortemente endotérmica e, mesmo assim, espontânea. Note que os produtos (presentes também no estado líquido) estão mais desordenados que os reagentes, presentes no estado sólido.

**Pergunta:**

Alguns destes processos contrariam a Primeira Lei da Termodinâmica? A resposta é não! Mais ainda, qualquer um dos processos mencionados acima poderia ocorrer em ambas as direções sem contrariar a Primeira Lei! Concluímos que a Primeira Lei é uma lei de conservação de energia mas não é suficiente para nos dizer porque um processo ocorre *espontaneamente* numa direção mas não ocorre *espontaneamente* na outra.

### 3.3 – Entropia

Para tentar entender o que determina a direção na qual um processo ocorre com espontaneidade, vamos verificar o que é semelhante nos processos mencionados acima.

**expansão do gás na Figura 3.1:** observe que, após o sistema entrar em equilíbrio, a mesma quantidade de gás ocupa o dobro de volume, o que significa que é duas vezes mais difícil saber onde está uma determinada molécula, ou seja, o sistema está mais desordenado do que antes;

**mistura de gases da Figura 3.2:** neste caso, os gases não apenas passam a ocupar o dobro de volume como também se misturam. Aqui também ocorre um aumento na desordem do sistema;

**um cubo de gelo que derrete:** o gelo é representado por átomos num arranjo ordenado. Quando o gelo derrete e a água torna-se líquida, claramente esta ordem se perdeu, as moléculas agora estão mais aleatoriamente distribuídas no volume. Novamente, houve um aumento da desordem do sistema.

Estes e outros exemplos mostram que, ao mesmo tempo em que procuram minimizar sua energia, os sistemas tendem a aumentar sua desordem. No caso de um sistema mecânico simples, com poucos graus de liberdade, a energia é o fator chave e um processo espontâneo é aquele que minimiza a energia. No caso de um sistema termodinâmico complexo ou quando não é a energia o responsável por determinar a direção na qual o processo é espontâneo (por exemplo, no caso dos gases acima,  $\Delta U = 0$ ), o fator chave passa a ser maximizar a desordem. O próximo passo é tentar achar uma base quantitativa para expressar estas idéias que, até o momento, foram discutidas apenas do ponto de vista qualitativo.

Dado um sistema, queremos saber em que direção ele deve evoluir com o tempo. Precisamos de uma *função de estado* cujo valor independa da história do sistema. Deste modo, se soubermos o estado inicial e final de um sistema, poderemos calculá-la e dizer se o processo é ou não espontâneo.

A transferência de energia para um sistema em forma de calor é capaz de aumentar sua desordem. Porém, o calor em si não seria um candidato pois, como sabemos, seu valor depende do processo utilizado, não sendo uma propriedade do sistema. Porém, continuando a considerar a influência da transferência de calor para o aumento da desordem de um sistema, procuraremos uma função mais adequada que simplesmente  $q$ . Por simplicidade, considere a transferência de calor num processo reversível sofrido por um gás ideal. Da Primeira Lei, temos

$$\begin{aligned}\delta q_{rev} &= dU - \delta w_{rev} = C_V(T) dT + p dV \\ &= C_V(T) dT + \frac{nRT}{V} dV\end{aligned}\tag{3.1}$$

O passo chave é aqui. Sabemos que  $\delta q_{rev}$  *não* é uma diferencial exata (lembre-se que, mesmo  $\delta q_{rev}$  depende do caminho...). Sabemos, também, que a transferência deste  $\delta q_{rev}$  para o sistema pode provocar mudança em seu estado de desordem. Por último, procuramos uma função que esteja relacionada à desordem e seja uma função de estado. Com isto em mente, o caminho a seguir é tentar encontrar, a partir de  $\delta q_{rev}$  (equação 3.1), alguma função que seja uma diferencial exata, que possa ser escrita como a derivada de alguma função de  $T$  e  $V$ .

Como  $C_V(T)$  depende apenas da temperatura, podemos identificar o primeiro termo do lado direito da equação 3.1 com a diferencial de uma função exata:

$$C_V(T) dT = d \left[ \int C_V(T) dT + cte. \right]$$

Entretanto,  $T$  pode variar com o volume durante o processo, de forma que o segundo termo na equação 3.1 é tal que

$$\frac{nRT}{V}dV \neq d \left[ \int \frac{nRT}{V}dV + cte. \right]$$

O modo mais óbvio de resolver o problema é eliminar  $T$  deste termo, dividindo-o por  $T$ . Isto torna este termo uma diferencial exata (já que  $nR/VdV$  é uma diferencial exata) e nos permite escrever

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{C_v(T) dT}{T} + \frac{nR}{V}dV$$

Agora, com os dois termos do lado direito sendo diferenciais exatas, temos

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = d \left[ \int \frac{C_v(T) dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V} + cte. \right]$$

Em outras palavras, o membro esquerdo ( $\delta q_{rev}/T$ ) é a diferencial de uma função de estado. Esta nova função de estado é chamada *entropia* e designada por  $S$ . Podemos calcular a variação de entropia num processo utilizando a relação

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (3.2)$$

É importante notar que esta última expressão significa que sempre devemos utilizar um processo reversível ( $\delta q_{rev}$ ) para calcular  $dS$ .

Como a entropia é uma função de estado, se o sistema volta para o mesmo lugar de onde saiu (um processo cíclico),  $\Delta S = 0$ . Matematicamente, a integral fechada de  $dS$  é nula (o que é um modo equivalente de dizer que ela é uma diferencial exata):

$$\oint dS = 0 \quad \text{ou} \quad \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

### 3.4 – Entropia, equilíbrio e irreversibilidade

Vamos, agora, ver qual papel a entropia desempenha na determinação da direção na qual um processo ocorre espontaneamente. Consideremos um caso particular que é fácil. Sabemos que calor flui espontaneamente de um sistema de mais alta para um sistema de mais baixa temperatura. Suponha o caso abaixo (Figura 3.3), onde os subsistemas  $A$  e  $B$  podem trocar calor mas o sistema total  $A + B$  é isolado, não podendo trocar matéria ou energia com a vizinhança.

Por definição, um sistema isolado (seção 1.1.1, pág. 1) não interage de forma nenhuma com a vizinhança, seja por transferência de energia na forma de calor, seja através da realização de qualquer tipo de trabalho (tanto do tipo  $PV$  quanto o realizado por outras forças, como trabalho elétrico, por ex.). Em resumo, se o sistema está isolado, não há meios de você alterar seu estado termodinâmico<sup>2</sup>.

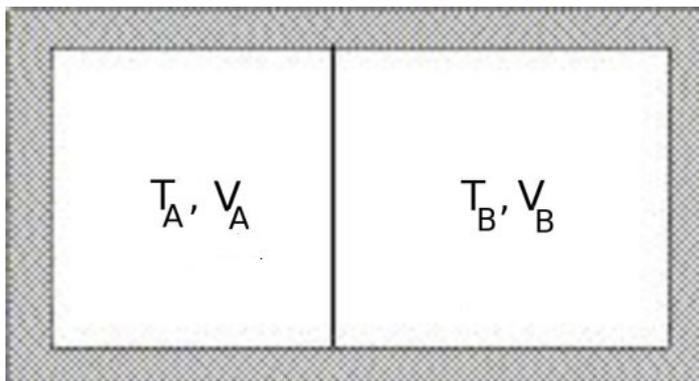


Figura 3.3: Vide texto.

O sistema é caracterizado pelas equações:

$$U_A + U_B = \text{cte.} \Rightarrow dU_A + dU_B = 0 \Rightarrow dU_A = -dU_B$$

$$\begin{cases} V_A = \text{cte.} \\ V_B = \text{cte.} \end{cases}$$

$$S = S_A + S_B$$

Destas condições, utilizando a definição  $dS = \delta q_{rev}/T$ , averiguamos que, para cada sistema em separado,

$$dU_A = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_A dS_A \quad (\delta w_{rev} = 0 \quad \text{pois} \quad dV_A = 0)$$

$$dU_B = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_B dS_B \quad (\delta w_{rev} = 0 \quad \text{pois} \quad dV_B = 0)$$

$$\begin{aligned} dS &= dS_A + dS_B \\ &= \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} \\ &= dU_B \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \end{aligned}$$

<sup>2</sup> Esta afirmação, feita aqui para simplificar nossa exposição, é passível de discussão. Uma passagem sobre o assunto pode ser encontrada, por ex., em Moore, W. J., Físico-Química Vol. 1, 4ªed., 1976, Editora Edgard Blucher, USP/São Paulo, seção 3.11.

Esta última expressão relaciona a entropia e energia totais com a diferença de temperatura dos subsistemas  $A$  e  $B$ , que determina a direção na qual o processo ocorre espontaneamente. Sua análise nos diz o seguinte:

$$\begin{aligned} T_B > T_A &\Rightarrow dU_B < 0 \Rightarrow dS > 0 && \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} < 0 \right) \\ T_B < T_A &\Rightarrow dU_B > 0 \Rightarrow dS > 0 && \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} > 0 \right) \\ T_B = T_A &\Rightarrow \text{equilíbrio} \Rightarrow dS = 0 \end{aligned}$$

Em palavras, o fluxo *espontâneo* de energia na forma de calor é governado pela condição de que  $dS > 0$  (a não ser que os dois sistemas já estejam em equilíbrio térmico).

De forma mais geral, este caso particular nos mostrou que, num sistema isolado onde a energia permanece constante, um processo espontâneo é aquele em que a entropia aumenta.

Seja, agora, um processo *espontâneo* qualquer, onde pode haver transferência de calor e realização de trabalho (por ex., suponha que as paredes da Figura 3.3 sejam móveis). Para investigar apenas a contribuição da entropia na direção do processo, supomos novamente o sistema isolado, com  $\Delta U = 0$ . Com base no caso particular estudado acima e nas observações experimentais anteriores, podemos admitir que, de forma geral, um processo espontâneo sofrido por um sistema isolado deve levar a um aumento da entropia.:  $dS > 0$ .

Isto pode parecer estranho. Como um sistema isolado pode criar entropia? Bem, ao contrário de energia, entropia não precisa ser conservada: ela aumenta sempre que um processo espontâneo ocorre. Ela continua a aumentar até que o sistema isolado entre em equilíbrio. Em outras palavras, quando o sistema isolado atinge o equilíbrio, a entropia não aumenta mais, sendo constante:

$$dS = 0 \quad \text{equilíbrio}$$

A Figura 3.4, que refere-se a um sistema isolado, é um esquema daquilo que deduzimos até aqui:

$$\begin{aligned} dS > 0 &\longrightarrow \text{sistema isolado que sofre um processo espontâneo} \\ dS = 0 &\longrightarrow \text{sistema isolado em equilíbrio (processo reversível)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

É interessante lembrar que, no caso de um processo *reversível*, onde o sistema permanece essencialmente em equilíbrio durante todo o processo, também temos  $dS = 0$  a cada passo de modo que, em todo o processo,  $dS = 0$ .

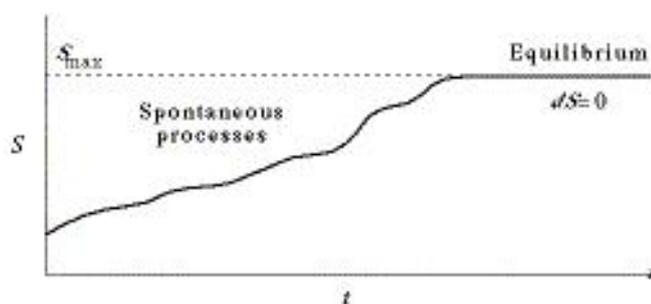


Figura 3.4: Comportamento da entropia num sistema **isolado**. Vide texto para mais informações.

Antes de prosseguir, cabe uma observação. Os processos que ocorrem naturalmente são irreversíveis, ou seja, na natureza, em geral, não ocorrem processos reversíveis. Por isso, de agora em diante, passaremos a utilizar o termo “irreversível” como equivalente a “espontâneo”.

### 3.5 – A Desigualdade de Clausius e a Segunda Lei da Termodinâmica

Até o momento, vimos como a entropia nos dá um critério para averiguar se um sistema isolado encontra-se em equilíbrio. Procuramos introduzir o assunto de forma intuitiva, através de um caso particular. Queremos, agora, entender o que acontece com a entropia de um sistema que interage com a vizinhança, podendo trocar energia tanto na forma de calor como através da realização de trabalho. Ao contrário do que possa parecer, este é um assunto cuja apresentação de forma rigorosa envolve detalhes sutis, argumentos por vezes bastante elaborados ou de difícil compreensão. Uma exposição rigorosa e cuidadosamente detalhada deste tema pode ser encontrada, por ex., em *Berry, Rice & Ross*, referência dada no *Prefácio* (pág. vii) destas notas. Para nossos propósitos, vamos aqui enunciar um resultado que, em si mesmo, constitui a *Segunda Lei da Termodinâmica: a Desigualdade de Clausius*.

Suponha que um sistema interaja com a vizinhança, sofrendo um processo onde haja uma troca infinitesimal de calor  $\delta q$ . Sempre podemos calcular a quantidade  $\delta q/T$ . Clausius mostrou que a variação da entropia do sistema está relacionada a esta quantidade através da seguinte desigualdade:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S \geq \int \frac{\delta q}{T} \quad (3.4)$$

onde a igualdade vale apenas se o processo for reversível. Ou seja, no caso de um processo reversível, a variação de entropia do sistema será dada por

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (\text{processo reversível})$$

onde  $T$  é a temperatura do sistema. Note que este resultado concorda com o método que introduzimos antes para calcular a variação de entropia de um sistema, através da definição 3.2.

Também pela Desigualdade de Clausius, se o processo for irreversível, a variação de entropia do sistema deverá ser tal que

$$dS > \frac{\delta q}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S > \int \frac{\delta q}{T} \quad (\text{processo irreversível})$$

Se o sistema for isolado,  $\delta q = 0$  e a desigualdade 3.4 fica

$$dS \geq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S \geq 0 \tag{3.5}$$

ou seja, recuperamos o resultado 3.3 (pág. 85):

$dS > 0 \longrightarrow$  sistema isolado que sofre um processo espontâneo

$dS = 0 \longrightarrow$  sistema isolado em equilíbrio (processo reversível)

### **3.5.1 – A entropia de um sistema isolado aumenta num processo irreversível**

A própria Desigualdade de Clausius é um enunciado da Segunda Lei da Termodinâmica. Um outro enunciado bastante conhecido será derivado a partir da Desigualdade, como segue.

Gostaríamos de mostrar que a entropia de um sistema isolado sempre aumenta num processo irreversível. Este resultado foi derivado acima para um caso particular (expressões 3.3, pág. 85). Aqui, veremos como obter o mesmo resultado de forma mais rigorosa, aplicando a Desigualdade de Clausius ao processo ilustrado na Figura 3.5. Note que o processo é cíclico ( $\Delta S = 0$ ) e, no total, é irreversível porque contém uma parte irreversível. Além disso, entre 1 e 2 o sistema é isolado, de modo que  $\delta q_{irrevers} = 0$ . Para voltar de 2 para 1, ao contrário, deixa-se que ele interaja com a vizinhança através de processo reversível.

A idéia é calcular  $\int \frac{\delta q}{T}$  e compará-la com a mudança de entropia para o processo total, usando a desigualdade de Clausius. Primeiramente, observamos que esta integral tem duas parcelas

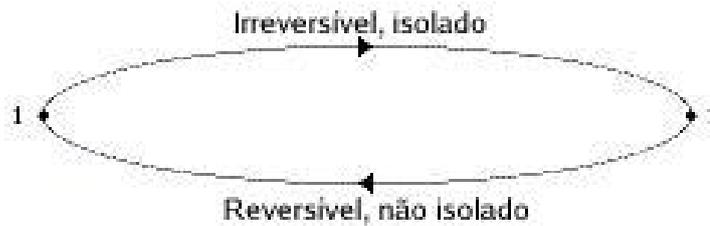


Figura 3.5: Vide texto.

$$\delta q = \delta q_{irrevers} + \delta q_{rev} \Rightarrow \int \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta q_{irrevers}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Depois, vemos que, para voltar de 2 para 1, o sistema interage com a vizinhança através de um processo reversível e, por definição, a entropia nesta parte do caminho será<sup>3</sup>

$$\int_2^1 dS = S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Substituindo esta última na integral anterior e lembrando que, para ir de 1 a 2,  $\delta q_{irrevers} = 0$  porque o sistema é isolado, ficamos com

$$\int \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta q_{irrevers}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 + (S_1 - S_2)$$

Agora,  $(S_2 - S_1)$ , por definição, é a variação de entropia da ida de 1 para 2:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1$$

de modo que podemos escrever, com base nestas últimas observações, que

$$\int \frac{\delta q}{T} = -\Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

Agora estamos prontos para aplicar a Desigualdade de Clausius para o processo cíclico total. Como, no total, o processo é irreversível (já que contém uma parte irreversível), a Desigualdade diz que

$$\Delta S_{\text{caminho completo}} > \int \frac{\delta q}{T}$$

O fato de o processo que estamos tratando ser cíclico, nos leva a  $\Delta S_{\text{caminho completo}} = 0$ . Substituindo os valores calculados na Desigualdade acima, obtemos:

<sup>3</sup> Uma vez que no caminho entre os estados 2 e 1 o sistema não está isolado, não podemos dizer que  $dS = 0$  neste processo, embora ele seja reversível.

$$0 = \Delta S_{\text{caminho completo}} > \int \frac{\delta q}{T} = -\Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

ou, trocando os membros,

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} > 0$$

Concluimos, assim, que a entropia de um sistema isolado aumenta quando este vai de um estado 1 para um estado 2 por um processo irreversível. Podemos, então, formular a Segunda Lei da Termodinâmica como:

**“a entropia de um sistema isolado aumenta durante uma mudança espontânea”.**

Como o universo pode ser considerado um sistema isolado e todos os processos que ocorrem naturalmente são irreversíveis, pode-se dizer que **a entropia do universo sempre aumenta**.

### 3.5.2 – Sistema e vizinhança

De modo simplificado, podemos considerar o universo como constituído pela soma de duas parcelas, aquilo que definimos ser nosso sistema e a vizinhança de nosso sistema (tudo que não estiver contido no sistema). Quando o sistema sofre um processo, pode haver alteração tanto em sua entropia quanto na entropia da vizinhança, de modo que a variação total de entropia será

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}}$$

Se considerarmos o universo como um sistema isolado, os resultados até aqui nos permitem dizer que, quando um processo acontece, duas situações podem ocorrer:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0 \longrightarrow \text{processo reversível (equilíbrio)}$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0 \longrightarrow \text{processo espontâneo}$$

Para calcular a entropia da vizinhança, faremos um simplificação. Em geral, vamos estudar sistemas muito pequenos em comparação com o resto do universo, que tomaremos como sendo a vizinhança. Neste caso, as alterações sofridas por nosso sistema são incapazes de provocar mudanças consideráveis

na vizinhança. Consideraremos que a vizinhança seja um *reservatório de calor*, mantendo-se em equilíbrio interno qualquer que seja o processo sofrido por nosso sistema.

Isto implica em dizer que, em relação à vizinhança, qualquer quantidade de trabalho que seja feita não altera seu volume e qualquer quantidade de calor que seja transferida não altera sua temperatura. Deste modo, qualquer transferência de calor pode ser considerada um infinitésimo diante da vizinhança e, sendo um infinitésimo, estaríamos muito próximos do estado de equilíbrio inicial, podendo reverter o processo. Em resumo, qualquer quantidade de calor transferida para a vizinhança pode ser considerada como tendo sido transferida de forma reversível.

Com estas simplificações, podemos calcular a variação de entropia da vizinhança de um forma simples. Aplicando a equação 3.2 à vizinhança, considerando o calor como sendo transferido reversivelmente e tomando a temperatura da vizinhança como constante, teremos:

$$\Delta S_{viz} = \int \frac{\delta q_{rev,viz}}{T_{viz}} = \frac{1}{T_{viz}} \int \delta q_{rev,viz} = \frac{q_{viz}}{T_{viz}}$$

onde  $q_{viz} = -q_{sistema}$ . Veremos um exemplo de aplicação deste método na seção 3.7.1, pág. 95, que será utilizado também nos exercícios dados ao final deste Capítulo.

### 3.6 – A entropia é uma função de estado

Na seção 2.6, pág. 44, utilizamos diferentes processos de um gás ideal para mostrar que trabalho e calor não eram funções de estado. Aqui, de forma semelhante, vamos utilizar a Figura 3.6 e calcular a entropia em dois processos diferentes (os caminhos A e B+C) que ligam o mesmo estado inicial e final. Uma vez que a entropia é uma função de estado, esperamos que os resultados sejam idênticos.

$$\left. \begin{array}{l} U = U(T) \xrightarrow{T=\text{cte.}} dU = 0 \\ dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} \end{array} \right\} \implies \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = 0 \implies \delta q_{rev,A} = -\delta w_{rev,A} \quad (3.6)$$

ou

$$\delta q_{rev,A} = \frac{nRT}{V} dV$$

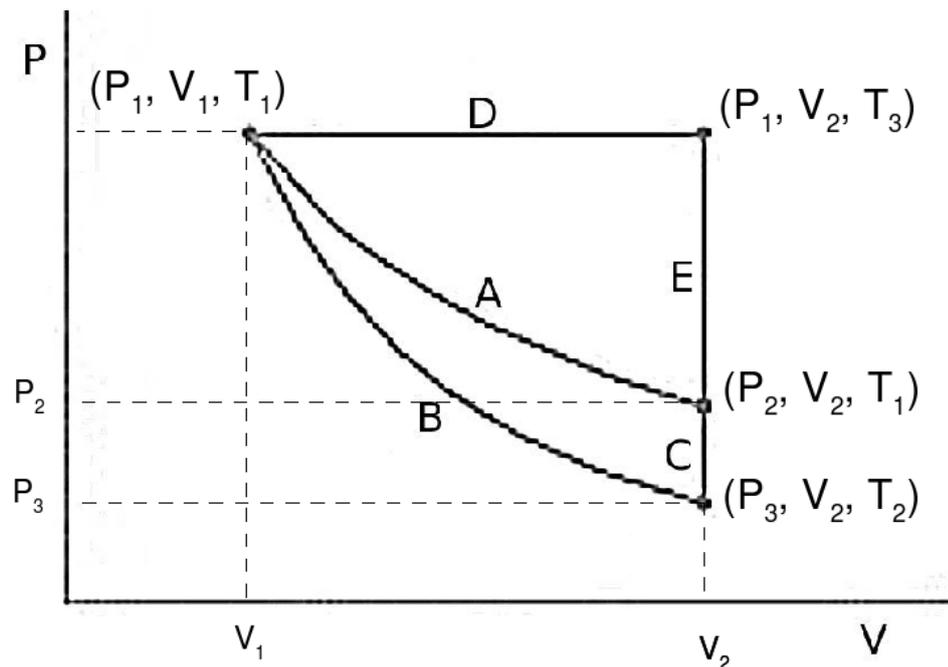


Figura 3.6: reprodução da Figura 2.5.

- caminho A: expansão isotérmica reversível;
- caminho B: expansão adiabática reversível;
- caminho C: aquecimento reversível a volume constante;
- caminho D: expansão reversível a pressão constante;
- caminho E: resfriamento reversível a volume constante.

Para o caminho A, uma expansão isotérmica *reversível* de um gás ideal, temos, da Primeira Lei,

O caminho B é uma expansão adiabática reversível e o caminho C é um aquecimento do gás a volume constante, também reversível. Assim, temos:

$$\delta q_{rev,B} = 0$$

$$\delta q_{rev,C} = C_V(T) dT$$

Vamos calcular a variação de entropia para os caminhos A e B+C a partir da equação 3.2 (pág. 83)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Da expressão 3.6 acima,

$$\delta q_{rev,A} = \frac{nRT}{V} dV$$

temos, para o caminho A

$$\Delta S_A = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev,A}}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{T} \frac{nRT}{V} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.7)$$

Note  $\Delta S_A > 0$  (já que  $V_2 > V_1$ ), o que seria esperado em virtude de um aumento da desordem causado pela expansão.

Para o caminho B,  $\delta q_{rev,B} = 0$  e

$$\Delta S_B = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev,B}}{T} = 0$$

Para o caminho C,  $\delta q_{rev,C} = C_V(T) dT$ , o que nos dá

$$\Delta S_C = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev,C}}{T} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_v(T)}{T} dT = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT$$

Para calcular esta última integral, lembramos da relação obtida para a expansão adiabática de um gás ideal<sup>4</sup> (seção 2.6.4, equação 2.14, pág. 50):

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ou seja,

$$\Delta S_C = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Assim, a variação total de entropia pelo processo (B+C) é

$$\Delta S_{B+C} = \Delta S_B + \Delta S_C = 0 + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Vemos que, como esperado, este valor é o mesmo que o calculado para  $\Delta S_A$ ,

$$\Delta S_A = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

em acordo com o fato de a entropia ser uma função de estado.

<sup>4</sup> Para evitar má interpretação, note que uma integral definida (com limites de integração estabelecidos) tem um único valor numérico. Se já o calculamos uma vez em outra ocasião, seu valor não muda se não mudarmos os limites de integração. Aqui, apenas percebemos que a integral de interesse é o negativo de uma integral já calculada antes. Não importa se este valor foi obtido para um processo diferente daquele em que estamos interessados.

### 3.7 – Cálculos de entropia

Suponha que um sistema seja levado de um estado inicial  $i$ , ao qual corresponde um valor de entropia  $S_i$  até um estado final  $f$ , ao qual corresponde um certo valor  $S_f$ . Assim como outras funções de estado, a entropia depende apenas dos estados inicial e final do sistema, ou seja, *não depende do processo*. Por este motivo,  $\Delta S = S_f - S_i$  será o mesmo, não importando o processo (reversível ou irreversível) pelo qual o sistema foi levado de um estado ao outro.

A equação 3.2 (pág. 83) nos fornece uma ferramenta a partir da qual podemos calcular a variação de entropia de um sistema que é levado do estado inicial  $i$  ao estado final  $f$  através de um processo reversível:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Caso o processo que tenha acontecido na realidade seja irreversível, devemos imaginar um processo reversível ligando o mesmo ponto inicial e mesmo ponto final que o processo “real”, de modo a podermos utilizar esta última expressão. Ao desenharmos os pontos inicial e final num diagrama  $pV$ , podemos imaginar infinitos caminhos ligando os dois pontos, qualquer destes caminhos pode ser feito de forma reversível (basta que conduzamos o processo de forma quase-estática).

Vamos dar um exemplo repetindo a Figura 3.1 (pág. 80), reproduzida abaixo, que ilustra a expansão adiabática de um gás ideal contra o vácuo, que vai de um volume  $V_1$  para um volume  $V_2$ . No caso deste exemplo, o sistema está isolado através de paredes adiabáticas, ou seja, não há transferência de calor. Isto resulta no seguinte:

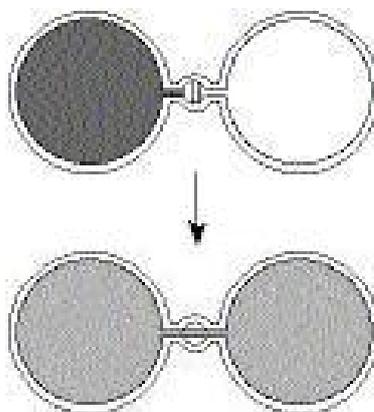


Figura 3.7: reprodução da Figura 3.1 (pág. 80).

$$\left. \begin{array}{l} \delta q = 0 \text{ (processo adiabático)} \\ \delta w = 0 \text{ (v\u00e1cuo } \Rightarrow P_{ext} = 0) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = 0 \\ U_2 = U_1 \\ T_2 = T_1 \longrightarrow U = U(T) \text{ para g\u00e1s ideal} \end{cases} \quad (3.8)$$

ou seja, a temperatura inicial e final do g\u00e1s \u00e9 a mesma.

Notamos tamb\u00e9m que este processo \u00e9 irrevers\u00edvel, j\u00e1 que as condi\u00e7\u00f5es para o equil\u00edbrio n\u00e3o s\u00e3o satisfeitas durante o processo. Para calcular a varia\u00e7\u00e3o de entropia do sistema, devemos imaginar um processo revers\u00edvel que leve o g\u00e1s do mesmo estado inicial ao mesmo estado final que o processo de expans\u00e3o livre que ocorre na realidade.

Vejamos como identificar os estados inicial e final do processo de expans\u00e3o livre. Nele, o g\u00e1s ideal expande-se de um volume  $V_1$  (e uma certa  $P_1$ ) at\u00e9 um volume  $V_2$  (correspondente a uma certa  $P_2$ ) e, conforme deduzimos acima, sabemos que  $T_2 = T_1$ . Em outras palavras, o g\u00e1s se *expande* indo de um estado inicial caracterizado pelas vari\u00e1veis  $(P_1, V_1, T_1)$  para um estado final  $(P_2, V_2, T_1)$ .

Podemos aproveitar a Figura 3.6 para ilustrar estes dois estados e verificar que h\u00e1 v\u00e1rias possibilidades de ligar estes dois pontos atrav\u00e9s de caminhos que correspondem a processos revers\u00edveis, por exemplo, combinando uma expans\u00e3o revers\u00edvel a press\u00e3o constante (caminho D na Figura 3.6) seguida de um resfriamento revers\u00edvel a volume constante (caminho E na Figura 3.6), ou outros caminhos como o caminho A e o caminho B+C. Conforme calculamos na se\u00e7\u00e3o 3.6, na p\u00e1g. 92, qualquer que seja nossa escolha, teremos que a varia\u00e7\u00e3o de entropia entre os pontos em quest\u00e3o ser\u00e1

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Uma vez que a entropia \u00e9 uma fun\u00e7\u00e3o de estado, o valor assim obtido \u00e9 o mesmo que para o processo da expans\u00e3o livre irrevers\u00edvel. Note, mais uma vez, que o argumento do logaritmo \u00e9 maior que 1 pois  $V_2 > V_1$  (expans\u00e3o), ou seja, a varia\u00e7\u00e3o de entropia do sistema \u00e9 maior que zero (tanto no processo irrevers\u00edvel quanto no processo revers\u00edvel). Isto \u00e9 esperado porque a desordem do sistema aumenta em ambos os processos (expans\u00e3o).

### 3.7.1 – Processos reversíveis × processos irreversíveis

Se podemos calcular a entropia de um sistema usando processos reversíveis mesmo que o processo real tenha sido feito de forma irreversível, qual é, então, a diferença entre os dois processos? Para responder esta pergunta, utilizaremos as hipóteses descritas na seção 3.5.2, pág. 89.

Primeiro, a variação de entropia do sistema deve ser a mesma nos dois processos pois é uma função de estado. Então, para o sistema,  $\Delta S_{\text{sistema}}$  será o mesmo. A diferença, então, só pode estar na variação de entropia total (sistema + vizinhança), o que nos leva a averiguar a variação de entropia da vizinhança. Vamos ver a diferença entre  $\Delta S_{\text{vizinhança}}$  calculada para o processo reversível e para o processo irreversível, ambos isotérmicos.

Na expansão isotérmica reversível de um gás ideal,  $\Delta U = 0$ , e

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ou seja, como já havíamos comentado anteriormente (seção 2.6.1, pág. 46), o sistema deve absorver calor e, para isso, necessariamente não pode estar isolado. Como o sistema absorve calor da vizinhança (a vizinhança *perde*  $q_{rev}$ , que, portanto, tem sinal negativo em relação a ela), esperamos que a desordem da vizinhança diminua. Em acordo com esta idéia, o cálculo abaixo nos mostra que ( $T = cte.$ )

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

A desigualdade de Clausius aplicada à soma (sistema + vizinhança), que sofreu, neste caso, um processo inteiramente *reversível*, nos diz que a entropia *total* deve ser zero, em concordância com a conta abaixo:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

Na expansão livre irreversível, o sistema não realiza trabalho porque  $P_{ext} = 0$ , ou seja,  $w_{irrevers} = 0$ . Vimos, também, que  $dU = 0$  (expressão 3.8). Aplicando a Primeira Lei, temos  $q_{irrevers} = -w_{irrevers} = 0$ , o que diz que o sistema não perdeu energia em forma de calor para a vizinhança e, por isso, esperamos que a entropia da vizinhança não tenha sido alterada.

Para calcular  $\Delta S_{\text{vizinhança}}$  no processo irreversível, observamos que  $w_{irrevers} = 0 \implies \Delta U = q_{irrevers}$ , ou seja, neste caso particular,  $q_{irrevers}$  passa a

ser uma função de estado (o valor seria o mesmo tanto num processo irreversível quanto num processo reversível<sup>5</sup>). Por este motivo, podemos escrever

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev,vizinhança}}}{T} = 0$$

Obtemos, então,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Note que este resultado está de acordo com o esperado (seção 3.5.2, pág. 89). Se pensarmos que o universo = sistema + vizinhança constitui um sistema isolado,  $\Delta S_{\text{Total}} > 0$  indica que o processo, como um todo, é irreversível.

### 3.8 – Como a entropia varia com a temperatura

Para um processo reversível, a Primeira Lei da Termodinâmica fica

$$dU = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}$$

Usando as definições

$$\delta q_{\text{rev}} = TdS$$

$$\delta w_{\text{rev}} = -PdV$$

obtemos uma combinação da Primeira com a Segunda Lei:

$$dU = TdS - PdV \quad (3.9)$$

Mais adiante, veremos que várias relações importantes entre grandezas termodinâmicas podem ser obtidas usando as Leis e o fato de as funções de estado serem diferenciais exatas, como no caso a seguir.

Considerando  $U = U(T, V)$ , conforme ilustrado na Figura 2.9, pág. 70, a derivada total de  $U(T, V)$  é

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

Igualando a equação 3.9 a esta última e equacionando os termos, temos

<sup>5</sup> esta afirmação é análoga àquela que fizemos na seção 3.5.2, pág. 89.

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

Por definição,  $(\partial U/\partial T) = C_V$ , o que nos leva a

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

Agora, considerando  $S = S(T, V)$ , sua derivada total é

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.10)$$

Comparando estas duas últimas expressões, concluímos que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (3.11)$$

e

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

A equação 3.11 nos diz como a entropia varia com a temperatura a volume constante. Integrando em  $T$ , com volume constante, temos

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T) dT}{T} \quad (V \text{ cte.}) \quad (3.12)$$

que nos permite calcular  $\Delta S$  se soubermos a dependência de  $C_V(T)$  com a temperatura. Além disso, note que, como  $C_V$  é uma quantidade positiva (assim como  $T$ ), a entropia aumenta com a temperatura (como seria esperado, já que um aumento de temperatura provoca um aumento na desordem).

Uma relação semelhante à 3.11, para pressão constante, pode ser derivada lembrando que  $H = U + PV$  e

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$$

Se substituirmos  $dU$  da equação 3.9 nesta última e equacionarmos os termos, obtemos

$$dH = TdS + VdP$$

Considerando  $H = H(T, P)$  e procedendo de maneira análoga ao primeiro caso, veremos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (3.13)$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right]$$

Continuando a analogia, a partir de 3.13, podemos escrever

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (P \text{ cte.}) \quad (3.14)$$

A equação 3.14 é muito importante porque a maioria dos processos em que estaremos interessados ocorre a pressão constante e, através dela, podemos calcular  $\Delta S$  se soubermos a dependência de  $C_P(T)$  com a temperatura.

Colocando  $T_1 = 0 \text{ K}$  na equação 3.14, saberemos quanto é a entropia de uma substância em outra temperatura se soubermos  $S(0 \text{ K})$  e  $C_P(T)$ :

$$S(T) = S(0 \text{ K}) + \int_{0 \text{ K}}^T \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (P \text{ cte.}) \quad (3.15)$$

### 3.9 – A Terceira Lei da Termodinâmica

Na Primeira Lei da Termodinâmica, introduzimos a função de estado energia interna  $U$ . Na Segunda, introduzimos uma nova função de estado, a entropia  $S$ . Na Terceira Lei (assim como a Lei Zero) não será introduzida nenhuma nova grandeza. Como veremos, ela diz respeito ao comportamento da entropia quando a temperatura absoluta ( $K$ ) tende a zero, dando-nos o valor de  $S(0 \text{ K})$  e estabelecendo uma escala numérica para a entropia.

Há vários enunciados da Terceira Lei. Algumas vezes, ela é chamada “Postulado de Nernst” ou “Teorema de Nernst”. O químico alemão estudou uma grande quantidade de reações químicas e observou que a variação de entropia destas reações tendia a zero quando abaixava mais e mais a temperatura da reação:

$$\Delta_r S \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0$$

Este resultado está de acordo com o que esperamos intuitivamente: uma diminuição da temperatura leva a uma diminuição da desordem. A novidade é que existe um limite inferior para o valor que a entropia pode assumir.

Em alguns casos excepcionais, quando a temperatura tende a zero, a entropia tende a um valor limite acima de zero. Este fato paradoxal pode ser muito

melhor entendido através de um tratamento mais rigoroso baseado em Física-estatística e que não faremos aqui<sup>6</sup>. Ao invés disso, aceitaremos a Terceira Lei como enunciada a seguir:

**“Toda substância tem uma entropia positiva e finita e, a zero kelvin, a entropia pode ser zero. No caso de um cristal perfeito a entropia é zero a zero kelvin.”**

Considerando  $S(0\text{ K}) = 0$  para  $T = 0$ , a equação 3.15 será escrita, de agora em diante, como<sup>7</sup>

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T')dT'}{T'} \quad (P \text{ cte.}) \quad (3.16)$$

### 3.9.1 – Exemplo 1

Calcule a mudança de entropia quando um mol de  $O_2(g)$  é aquecido, a pressão constante, de 300 K para 1200 K.

Dados: a capacidade calorífica molar do  $O_2(g)$  na faixa de temperatura entre 300 K e 1200 K é dada por

$$C_{p,m} = [25,72 + (12,98 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T - (38,62 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2})T^2] \quad J \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

#### Resolução

Encontramos um processo reversível que nos permita calcular a entropia através de

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Lembrando a definição de  $C_p$  (relações 2.29, pág. 53) e que o processo é reversível, podemos escrever  $\delta q_{rev} = C_{p,m}(T)dT$ , obtendo

<sup>6</sup> de forma simples, o que acontece é que, mesmo com a temperatura se aproximando de zero, ainda pode haver alguma desordem no sistema.

<sup>7</sup> Muitas vezes, para evitar confusão entre o limite de integração superior  $T$  e a variável de integração, que é uma variável figurativa (*dummy variable*), podemos escrever

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T')dT'}{T'} \quad (P \text{ cte.})$$

Posto isto, permitimo-nos não adotar este uso para evitar sobrecarga na notação embora devamos ter claramente o significado implicado.

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

expressão análoga à deduzida anteriormente (equação 3.14).

Substituindo a fórmula de  $C_{p,m}$  dada no enunciado, temos que a variação de entropia por mol será

$$\begin{aligned} \Delta S_m (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) &= \int_{300}^{1200} \frac{25,72}{T} dT \\ &+ \int_{300}^{1200} \frac{(12,98 \cdot 10^{-3} K^{-1})T}{T} dT \\ &- \int_{300}^{1200} \frac{(38,62 \cdot 10^{-7} K^{-2})T^2}{T} dT \\ &= 44,73 \end{aligned}$$

Para 1 mol,  $\Delta S = 44,73 J \cdot K^{-1}$ . Note que a entropia aumentou, refletindo a desordem térmica provocada pelo aquecimento.

Se a capacidade calorífica pudesse ser considerada constante na faixa de temperatura do problema, teríamos

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

havendo uma expressão análoga (utilizando-se  $C_V$ ) se o processo fosse a volume constante.

### 3.9.2 – Exemplo 2

No exemplo 1, vimos que, a pressão constante, não havendo realização de trabalho do tipo  $pV$  (expansão/compressão), foi possível escrever (retirando o subscrito  $m$  de molar)

$$\begin{aligned} \delta q_{rev} &= C_p(T) dT \\ \Delta S &= S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \end{aligned}$$

Se o aquecimento for a volume constante,  $\delta q_{rev} = C_V(T) dT$ , e temos uma expressão similar para a variação de entropia,

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT$$

como também já obtido antes por outros métodos (equação 3.12).

## 3.10 – Transição de fase

Na equação 3.16 que acabamos de derivar, não levamos em conta que diferentes fases de uma mesma substância podem ter entropias diferentes. Este é o caso da água em forma de gelo e em forma líquida, a primeira tendo menor entropia já que é mais ordenada que a segunda.

Assim, se entre os limites de integração de 0 a  $T$  houver uma transição de fase numa temperatura  $T_{trs}$ , calculamos a entropia extra advinda desta mudança usando

$$\Delta_{trs}S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T_{trs}} = \frac{1}{T_{trs}} \int_1^2 \delta q_{rev} = \frac{q_{rev}}{T_{trs}}$$

Note que uma transição de fase ocorre numa temperatura  $T_{trs}$  que é fixa. Lembrando que  $\Delta H = q_P$ , utilizando os valores de entalpia de transição tabelados, podemos escrever

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \quad (3.17)$$

Suponha que haja transições de fase na faixa de temperatura em que integramos a equação 3.16. Neste caso, devemos levar em conta a mudança de entropia durante a transição<sup>8</sup>:

$$S(T) = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_P^s(T)dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_P^l(T)dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_P^g(T)dT}{T}$$

Nesta última expressão, os índices  $s$ ,  $l$ ,  $g$  dizem respeito às capacidades caloríficas das fases sólida, líquida e gasosa, nesta ordem, com  $\Delta_{fus}H$  e  $\Delta_{vap}H$  sendo as entalpias de fusão e vaporização, respectivamente. A interpretação gráfica desta última equação está ilustrada na Figura 3.8, onde a entropia corresponde à área da curva abaixo do gráfico de  $C_P(T)$ .

### 3.10.1 – Exemplo

Calcule a variação de entropia molar da água quando ela se liquefaz e quando ela se vaporiza à pressão de  $1\text{atm}$ . Dados:  $\Delta_{fus,m}H = 6,01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $273,15\text{ K}$ ,  $\Delta_{vap,m}H = 40,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $373,15\text{ K}$

<sup>8</sup> não consideramos abaixo haver uma transição sólido-sólido, como por exemplo, mudança de estrutura cristalina.

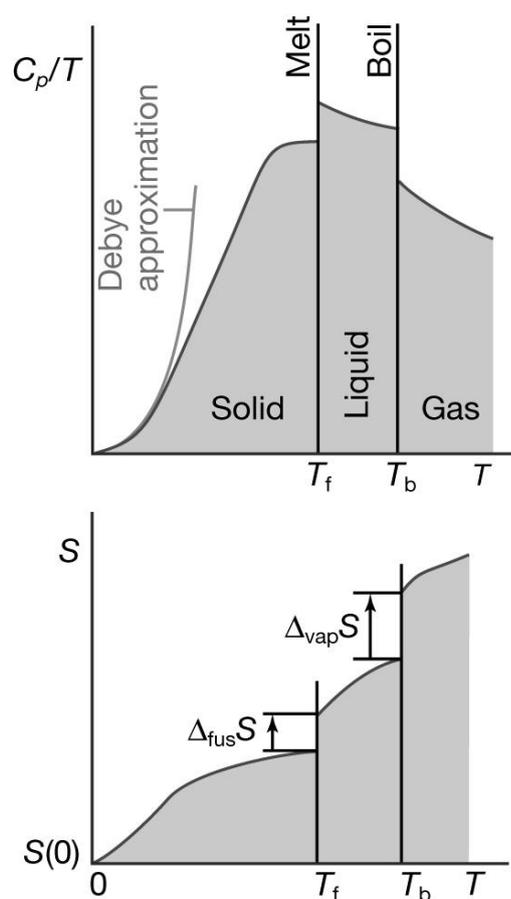


Figura 3.8: Vide texto.

*Resolução*

Temos do problema que  $T_{fus} = 273,15 \text{ K}$  e  $T_{vap} = 373,15 \text{ K}$ , além das respectivas entalpias. Para calcular as entropias pedidas, usamos a expressão 3.17, obtendo

$$\Delta_{fus,m} S = \frac{6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 22,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

e

$$\Delta_{vap,m} S = \frac{40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{373,15 \text{ K}} = 109,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Neste problema, é interessante ver que  $\Delta_{vap,m} S$  é bem maior que  $\Delta_{fus,m} S$ . Por quê?

## 3.11 – A aproximação de Debye

Através de uma teoria mais elaborada, pode-se mostrar que, para a maioria dos sólidos cristalinos não metálicos,

$$C_P^s(T) \rightarrow T^3 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0$$

O comportamento  $T^3$  para  $C_P^s(T)$  é obtido através da aproximação de Debye<sup>9</sup> e às vezes chamada “Lei  $T^3$  de Debye” ou “extrapolação de Debye”, que está representada na Figura 3.8.

Esta informação é muito útil porque é difícil medir com precisão capacidades caloríficas a temperaturas muito baixas, perto de  $T = 0$ . Como a aproximação vale entre  $0\text{ K}$  e  $15\text{ K}$ , aproximadamente, mede-se  $C_P$  em temperatura tão baixa quanto possível e estima-se  $C_P$  a temperaturas ainda mais baixas como se ele se dependesse exatamente proporcional a  $T^3$ .

### 3.11.1 – Exemplo

A capacidade calorífica de um certo sólido cristalino não metálico a  $10\text{ K}$  é  $0,43\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Qual é sua entropia molar nesta temperatura?

*Resolução*

Nesta temperatura, podemos usar a aproximação de Debye que, matematicamente, equivale a dizer que

$$C_{P,m}(T) = aT^3$$

onde  $a$  é uma constante.

Considerando  $S(0\text{ K}) = 0$  e usando a equação 3.16,

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T)dT}{T}$$

temos:

$$\begin{aligned} S(T) &= \int_0^T \frac{(aT^3)dT}{T} \\ &= a \int_0^T T^2 dT = \frac{1}{3}aT^3 \end{aligned}$$

<sup>9</sup> onde o sólido é tratado como um meio elástico contínuo. Além disso, a restrição a cristais não metálicos deve-se ao fato de que, no caso dos metais, os elétrons são responsáveis por uma contribuição importante à capacidade calorífica

O valor da constante  $a$  pode ser obtido se tivermos alguma medida da capacidade calorífica a uma temperatura muito baixa. Neste caso, experimentalmente, sabe-se que  $C_{P,m}(10\text{ K}) = 0,43\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Com isto, temos:

$$S(T) = \frac{1}{3}(aT^3) = \frac{1}{3}C_{P,m}(T) \Rightarrow S_m(10\text{ K}) = 0,14\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 3.12 – Entropia padrão

As entropias calculadas assumindo que  $S(0\text{ K}) = 0$  são chamadas “entropias de Terceira Lei”. Quando a substância está em seu estado padrão (definido na seção 2.8.1, pág. 57), numa dada temperatura  $T$ , a entropia padrão (que passaremos a chamar simplesmente de entropia) é simbolizada por  $S^\circ$ . Damos como exemplo, a Tabela 3.1, que mostra a entropia molar do nitrogênio obtida através de medidas calorimétricas e cálculos onde foram utilizadas as equações expostas até aqui.

Processo	$S^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Debye de 0 a 10 K	1,92
Integração de 10,00 K a 35,61 K	25,25
Transição sólido-sólido a 35,61 K	6,43
Integração de 35,61 K a 63,14 K	23,38
Fusão a 63,14 K	11,42
Integração de 63,14 K a 77,32 K	11,41
Vaporização a 77,32 K	72,13
Integração de 77,32 K a 298,15 K	39,20
correção para não-idealidade do gás	0,92
<b>Total</b>	<b>192,06</b>

Tabela 3.1: A entropia padrão do nitrogênio gasoso calculada até 298,15 K.

Graficamente, o processo da Tabela 3.1 está ilustrado na Figura 3.9. A entropia sofre saltos, sendo descontínua nas temperaturas onde há transição de fase.

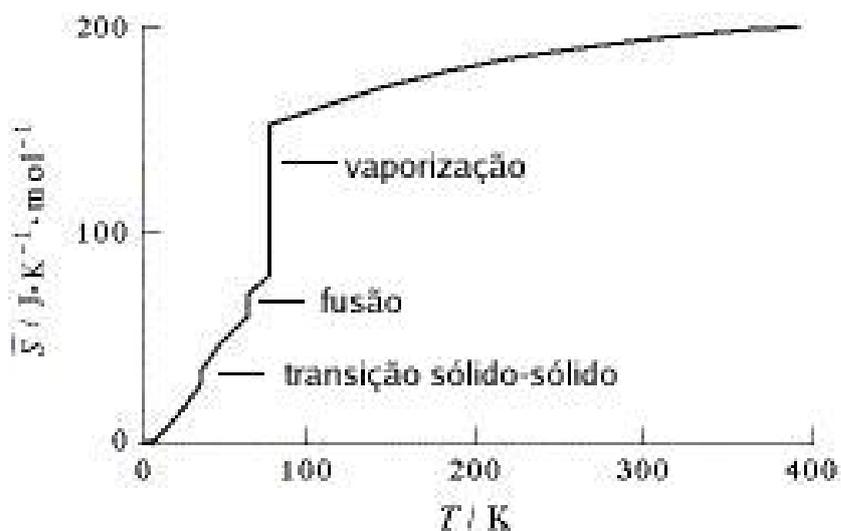
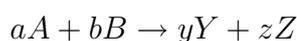


Figura 3.9: Vide texto.

### 3.13 – Entropia padrão de reação

Lembrando que a entropia é uma função de estado, podemos calcular entropias de reação de forma similar ao que fizemos no caso do cálculo da entalpia de reação a partir de entalpias de formação (seção 2.8.6, pág. 63). Novamente, consideremos uma reação genérica

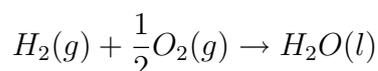


Para esta reação, a variação de entropia pode ser calculada se subtrairmos a entropia total dos reagentes daquela resultante após a reação:

$$\Delta_r S^\circ = yS^\circ[Y] + zS^\circ[Z] - aS^\circ[A] - bS^\circ[B] \quad (3.18)$$

#### 3.13.1 – Exemplo

Vamos calcular a entropia padrão de reação para a combustão de um mol de  $H_2(g)$ , quando reagentes e produtos estão em seus estados padrão:



Utilizando a fórmula 3.18 e valores tabelados para as entropias padrões de reagentes e produtos, temos

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= (1)S^\circ[H_2O(l)] - (1)S^\circ[H_2(g)] - \left(\frac{1}{2}\right)S^\circ[O_2(g)] \\ &= (1)(70,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad - (1)(130,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - \left(\frac{1}{2}\right)(205,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -163,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

A entropia negativa significa que os produtos estão menos desordenadas que os reagentes. Isto pode ser entendido observando que os reagentes são gases e o produto é um líquido, e lembrando que, no caso de um gás, as moléculas estão mais desordenadas quando comparadas às de um líquido.

### 3.14 – Equilíbrio em sistemas não isolados

Como vimos até aqui, a distinção entre um processo espontâneo e um processo reversível (ou se um sistema está ou não em equilíbrio) se faz verificando a variação da entropia não apenas do sistema mas também da vizinhança. Veremos a seguir que é possível fazer isto olhando apenas propriedades do sistema. Mais do que isto, nosso foco agora será obter critérios que nos permitam dizer se um sistema está ou não em equilíbrio.

Basicamente, o que faremos é um rearranjo de idéias, combinando a Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, e introduzindo duas novas funções de estado, a *energia de Helmholtz* e a *energia de Gibbs*<sup>10</sup>. Em algumas passagens, adotaremos o raciocínio desenvolvido por Levine (Levine, I. N., *Physical Chemistry*, 5th. Ed., 2002, McGraw-Hill).

Estas funções fornecem critérios de equilíbrio para casos que, embora sejam particulares, envolvem a grande maioria dos problemas do dia-a-dia: sistemas não isolados que sofrem processos isotérmicos ou a pressão constante ou a volume constante.

---

<sup>10</sup> Pode-se encontrar outras designações para estas funções. A energia de Helmholtz pode ser encontrada com o nome de energia livre de Helmholtz, função de Helmholtz, função conteúdo máximo de trabalho e outros. A energia de Gibbs é muito comumente chamada de energia livre de Gibbs, também designada função de Gibbs.

### 3.14.1 – Um olhar mais atento sobre o conceito de equilíbrio

O conceito de equilíbrio foi introduzido na seção 1.1.3, pág. 2<sup>11</sup>, onde observamos que a Termodinâmica Clássica, objeto de nosso estudo, tem como foco o estudo de sistemas em equilíbrio. Estados de equilíbrio podem ser bem caracterizados, o que não acontece fora do equilíbrio. Por exemplo, durante um processo irreversível o sistema passa por estados de não-equilíbrio onde há dificuldade para dizer, por exemplo, quanto vale a pressão do sistema no sentido que vimos utilizando.

Vamos rever mais atentamente o conceito de equilíbrio. No caso de um *sistema isolado*, diremos que o sistema está em equilíbrio termodinâmico quando suas propriedades macroscópicas não mudam com o tempo.

Um sistema não isolado pode interagir com a vizinhança, sendo importante dividir o conceito de equilíbrio em três partes:

**equilíbrio mecânico:** quando não há forças desbalanceadas agindo sobre o sistema ou dentro do sistema. Neste caso, a pressão interna (do sistema) é uniforme (não há turbulência) e igual à pressão externa;

**equilíbrio térmico:** quando, ao se permitir que o sistema troque calor com a vizinhança, não haja mudança em suas propriedades (nem nas da vizinhança). Uma condição para isto é que a temperatura seja uniforme dentro do sistema (não há diferença de temperatura entre diferentes partes do sistema) e igual à da vizinhança;

**equilíbrio material:** quando não há reações químicas ocorrendo dentro do sistema nem transferência de matéria entre diferentes porções do sistema, ou entre o sistema e a vizinhança. As concentrações das espécies químicas em diferentes porções do sistema não mudam com o tempo.

Dizemos que um sistema não isolado está em *equilíbrio termodinâmico* quando os três tipos de equilíbrio ocorrem ao mesmo tempo.

Uma fase é uma porção do sistema homogênea em sua composição química e estado físico, de modo que, para haver equilíbrio material, dois requisitos devem ser atendidos:

**equilíbrio de reação (“equilíbrio químico”):** não há conversão de uma espécie química em outra, o número de mols de cada substância presente no

---

<sup>11</sup> sugerimos uma releitura da referida seção.

sistema não muda com o tempo. Diferentes espécies químicas podem ou não estar presentes numa mesma fase;

**equilíbrio de fases:** não há transferência de matéria entre diferentes fases do sistema (sem que haja conversão de uma espécie química em outra). A mesma espécie química pode estar presente em diferentes fases.

### 3.14.2 – Hipóteses:

#### sistema fechado em equilíbrio mecânico e térmico

Naquilo que segue, admitiremos que o sistema não é isolado mas é fechado (não há troca de massa com a vizinhança), e que está em equilíbrio mecânico e em equilíbrio térmico com a vizinhança:

$$P_{ext} = P \equiv \text{pressão do sistema}$$

$$T_{ext} = T \equiv \text{temperatura do sistema}$$

A partir disso, veremos quais são as condições para este sistema esteja também em equilíbrio material.

### 3.14.3 – Primeira e Segunda Leis combinadas

Suponha que um sistema nas condições acima sofra um processo infinitesimal. Este processo deve respeitar, ao mesmo tempo, a Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica. Assim, da Primeira Lei (seção 2.5, pág. 42), temos

$$dU = \delta q + \delta w$$

Da Segunda Lei, na forma da Desigualdade de Clausius (seção 3.5, pág. 86), temos

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \implies \delta q \leq TdS$$

Substituindo  $\delta q \leq TdS$  na Primeira Lei, podemos escrever

$$dU = \delta q + \delta w \leq TdS + \delta w$$

que pode ser reescrita como

$$dU - TdS \leq \delta w \tag{3.19}$$

onde a igualdade vale se o processo for reversível (condição em que o sistema está em equilíbrio) e o sinal de menor vale se houve uma mudança irreversível.

### 3.14.4 – Trabalho que não seja do tipo $PV$

Até este momento, temos estudado processos onde ocorre apenas trabalho do tipo  $PV$ , envolvendo mudanças de pressão e volume dos sistemas. Essencialmente, este tipo de trabalho resulta do balanceamento de forças mecânicas durante o processo.

Devemos ter em mente que um sistema pode fornecer energia a partir de outros tipos de trabalho, por exemplo, o trabalho elétrico numa pilha. É importante entender que o trabalho considerado quando escrevemos a Primeira Lei da Termodinâmica é a soma de todos os trabalhos que possam ter sido realizados pelo sistema. Vamos, assim, dividir o trabalho do sistema em duas partes:

$$\delta w = -P_{ext}dV + \delta w_{extra}$$

onde a primeira parcela refere-se exclusivamente ao trabalho a que estamos acostumados, do tipo  $PV$ , e a segunda parcela é o trabalho extra que inclui todos os outros tipos de trabalho (por exemplo, o que resulta de uma reação de eletrólise).

Se admitirmos equilíbrio mecânico ( $P_{ext} = P$ ), podemos escrever

$$\delta w = -PdV + \delta w_{extra} \quad (\text{equilíbrio mecânico}) \quad (3.20)$$

### 3.14.5 – O trabalho máximo que um sistema pode fornecer

A equação 3.19 nos permite saber qual é o máximo trabalho total (no sentido da relação 3.20) que um sistema pode nos fornecer.

Como estamos interessados em estudar a extração de energia do sistema na forma de trabalho, vamos admitir que o trabalho do sistema seja negativo ( $\delta w < 0$ ; segundo nossa convenção, o trabalho realizado *pe*lo sistema tem sinal negativo). Quanto mais negativo for o trabalho, mais energia o sistema está nos fornecendo.

Durante o processo infinitesimal em que este trabalho foi realizado, existiu uma mudança  $dU$  e uma mudança  $TdS$ , de modo que podemos calcular a quantidade  $dU - TdS$  e colocá-la num gráfico esquemático, como o ilustrado na Figura 3.10.

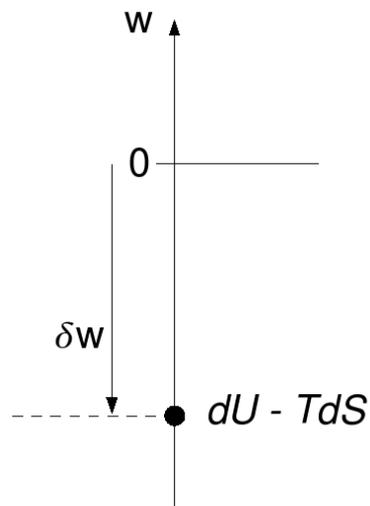


Figura 3.10: num processo infinitesimal, o máximo trabalho realido pelo sistema está limitado à quantidade  $dU - TdS$ .

Reescrevendo a equação 3.19 como

$$\delta w \geq dU - TdS$$

vemos que o máximo trabalho negativo deverá ser igual a  $dU - TdS$  e, como a igualdade ocorre num processo reversível, podemos escrever

$$\delta w_{max} = \delta w_{rev} = dU - TdS \quad (3.21)$$

ou seja, o máximo trabalho total que podemos retirar do sistema é igual a  $dU - TdS$  e ocorre quando realizamos o processo de forma reversível. Se, em alguma parte, o processo não for reversível, apenas poderemos extrair do sistema um trabalho menor do que este limite máximo.

Um ponto interessante e importante é que a quantidade de trabalho realizado pelo sistema pode ser maior que a variação de sua energia interna. Isto pode ocorrer porque podemos ter  $TdS > 0$  num processo onde a entropia do sistema aumenta devido a calor absorvido da vizinhança e disponibilizado para realização de trabalho pelo sistema. Vide maiores detalhes a este respeito numa passagem de Atkins (Cap. 4), referência dada no Prefácio destas notas.

### 3.15 – Volume e temperatura constantes: a energia de Helmholtz

Suponha que nosso sistema fechado, em equilíbrio mecânico e térmico, sofra um processo infinitesimal onde seu volume e temperatura foram mantidos constantes. Vamos também admitir que o sistema possa apenas realizar trabalho do tipo  $PV$  ( $\delta w_{extra} = 0$ ). Neste caso, pela equação 3.20, vemos que  $dV = 0 \implies \delta w = 0$ , de modo que a desigualdade 3.19 nos leva a

$$dU - TdS \leq 0 \quad (V \text{ constante, } \delta w_{extra} = 0) \quad (3.22)$$

Introduzimos agora uma nova função de estado, a *energia de Helmholtz*<sup>12</sup>:

$$A = U - TS \quad (3.23)$$

A diferencial total desta função é

$$dA = d(U - TS) = dU - d(TS) = dU - (SdT + TdS)$$

Se a temperatura for constante ( $dT = 0$ ), temos

$$dA = dU - TdS \quad (T \text{ constante}) \quad (3.24)$$

Comparando esta última à expressão 3.22 e lembrando as condições de validade de ambas, obtemos:

$$dA \leq 0 \quad (T, V \text{ constantes, } \delta w_{extra} = 0) \quad (3.25)$$

Esta é a condição para equilíbrio material num sistema mantido a temperatura e volume constantes e capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$  (consideramos o sistema fechado, em equilíbrio térmico e mecânico<sup>13</sup>).

Se, num processo infinitesimal onde o sistema pode interagir com a vizinhança, o sistema já estiver em equilíbrio material, então, neste processo deveremos ter  $dA = 0$ . Se o sistema não estiver em equilíbrio material, é porque mudanças irreversíveis estão ocorrendo, de modo a respeitar  $dA < 0$ . Ou

<sup>12</sup> Em alguns textos, a energia de Helmholtz é designada pela letra  $F$

<sup>13</sup> isto não quer dizer que a pressão não possa variar. É possível que a pressão varie devagar, de modo que o equilíbrio seja mantido. O mesmo vale para a temperatura. Entretanto, no caso presente, impomos a condição de que a temperatura fique constante com o tempo.

seja, com o passar do tempo,  $A$  não pode aumentar, apenas diminuir até que o equilíbrio seja atingido, quando não mais varia ( $dA = 0$ ). Estas idéias estão esquematizadas na Figura 3.11.

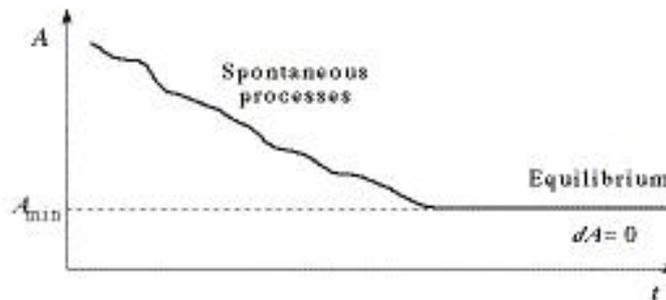


Figura 3.11: Critério de equilíbrio material para um sistema não isolado, fechado, mantido a temperatura e volume constante, em equilíbrio térmico e mecânico, e capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$ .

Se integrarmos a diferencial  $dA$  no caso em que a temperatura é constante (equação 3.24),

$$\Delta A = \int dA = \int (dU - TdS) = \Delta U - T\Delta S \quad (T \text{ constante})$$

usando a condição 3.25, obtemos

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0 \quad (T, V \text{ constantes, } \delta w_{extra} = 0) \quad (3.26)$$

### 3.15.1 – Interpretação física da energia de Helmholtz: máximo trabalho a temperatura constante

Para temperatura constante, a expressão de  $dA$  é (equação 3.24)

$$dA = dU - TdS \quad (T \text{ constante})$$

Lembrando a expressão para o máximo trabalho possível de um sistema, equação 3.21, vemos que

$$\delta w_{max} = dA \quad (T \text{ constante, processo reversível}) \quad (3.27)$$

Isto significa que a mudança na energia de Helmholtz a temperatura constante é igual ao trabalho máximo que o sistema pode realizar. Por isso, ela também é chamada energia *livre* de Helmholtz.

### 3.16 – Pressão e temperatura constantes: a energia de Gibbs

De modo análogo ao que fizemos acima, suponha que nosso sistema fechado, em equilíbrio mecânico e térmico, sofra um processo infinitesimal onde sua pressão e temperatura sejam mantidas constantes. Novamente, vamos também admitir que o sistema possa apenas realizar trabalho do tipo  $PV$  ( $\delta w_{extra} = 0$ ), de modo que a equação 3.20 nos leva a

$$\delta w = -PdV \quad (\delta w_{extra} = 0)$$

Substituindo este resultado na desigualdade 3.19, obtemos

$$dU - TdS \leq -PdV \quad (\delta w_{extra} = 0)$$

ou, após rearranjar os termos,

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad (\delta w_{extra} = 0) \quad (3.28)$$

Vamos definir uma nova função de estado, a *energia de Gibbs*,

$$G = H - TS \quad (3.29)$$

onde  $H = U + PV$  é a entalpia do sistema, cuja diferencial total é

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) \\ &= d(U + PV - TS) \\ &= dU + d(PV) - d(TS) \\ &= dU + (PdV + VdP) - (SdT + TdS) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Se a temperatura e pressão forem mantidas constantes durante o processo, teremos  $dT = 0$  e  $dP = 0$ , o que nos leva a

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (T, P \text{ constantes})$$

Substituindo esta última expressão em (3.28), e levando em conta as hipóteses feitas, obtemos

$$dG \leq 0 \quad (T, P \text{ constantes}, \delta w_{extra} = 0) \quad (3.31)$$

Esta é a condição para equilíbrio material num sistema mantido a temperatura e pressão constantes e capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$ .

Consideremos um sistema fechado em equilíbrio mecânico e térmico, capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$ , e que sofra um processo infinitesimal onde a temperatura e pressão não se alteram. Nesta situação, se o sistema já estiver em equilíbrio material, então  $dG = 0$ . Se não, processos irreversíveis nos quais  $dG < 0$  ocorrerão espontaneamente até que o sistema entre em equilíbrio material, ou seja, a função de Gibbs será mínima quando o sistema estiver em equilíbrio material, conforme procura ilustrar a Figura 3.12.

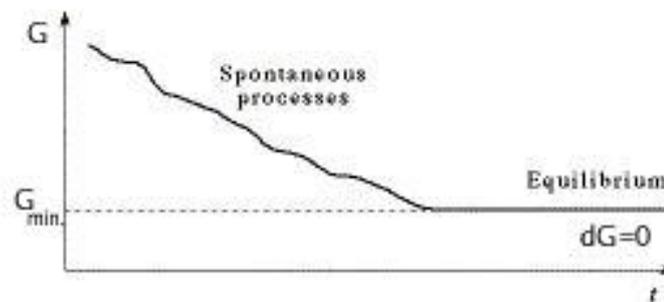


Figura 3.12: Critério de equilíbrio material para um sistema não isolado, fechado, mantido a temperatura e pressão constantes, em equilíbrio térmico e mecânico, e capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$ .

### 3.16.1 – Interpretação física da energia de Gibbs: máximo trabalho extra a temperatura e pressão constantes

Vimos acima (seção 3.15.1, pág. 112), que a mudança na energia de Helmholtz a temperatura constante é igual ao trabalho máximo total que o sistema pode realizar (dado pela expressão 3.20). Veremos que a energia de Gibbs tem uma interpretação semelhante, porém, descontando-se a parcela que o sistema gasta na realização de trabalho do tipo  $PV$ .

Um modo simples de verificar esta afirmação é notar que a energia de Gibbs pode ser escrita como

$$G = H - TS = (U + PV) - TS = (U - TS) + PV = A + PV$$

onde utilizamos as definições 3.23 e 3.29.

Diferenciando esta última expressão, temos

$$dG = dA + d(PV) = dA + PdV + VdP$$

que, para pressão constante, fica

$$dG = dA + PdV \quad (P \text{ constante})$$

Se o processo for reversível e isotérmico, vale a relação 3.27, que pode, então ser substituída na última expressão:

$$dG = \delta w_{max} + PdV \quad (T, P \text{ constantes, processo reversível}) \quad (3.32)$$

Na seção 3.14.4 (pág. 109), dividimos o trabalho total do sistema em duas parcelas (expressão 3.20):

$$\delta w = -PdV + \delta w_{extra} \quad (\text{equilíbrio mecânico})$$

Este trabalho será o máximo possível quando realizado de forma reversível (seção 3.14.5, pág. 109), de modo que podemos escrever

$$\delta w_{max} = -PdV + \delta w_{extra,max} \quad (\text{equilíbrio mecânico, processo reversível})$$

Substituindo está última expressão na expressão 3.32, obtemos<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} dG &= \delta w_{max} + PdV \\ &= (-PdV + \delta w_{extra,max}) + PdV \\ &= \delta w_{extra,max} \quad (T, P \text{ constantes, processo reversível}) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Esta última expressão significa que a variação da energia de Gibbs é igual ao máximo trabalho de não expansão que um sistema pode realizar durante um processo a temperatura e pressão constantes. Embora esta possa ser uma situação inatingível (pois o trabalho adicional máximo apenas seria conseguido de forma reversível), temos na relação 3.33 um limite máximo para estimar quanto trabalho de não expansão um sistema pode nos fornecer a temperatura e pressão constantes.

<sup>14</sup> como já estamos considerando sistemas em equilíbrio mecânico, não é necessário explicitar esta condição.

## 3.17 – Sumário

A Figura 3.13 ilustra os três critérios que estudamos e que nos permitem dizer, em diferentes situações, se um sistema encontra-se ou não em equilíbrio material, representados pelas relações 3.5 (pág. 87), 3.25 (pág. 111) e 3.31 (pág. 113):

$$dS \geq 0 \quad \longrightarrow \text{sistema isolado}$$

$$dA \leq 0 \quad \longrightarrow T, V \text{ constantes, apenas } w \text{ do tipo } PV$$

$$dG \leq 0 \quad \longrightarrow T, P \text{ constantes, apenas } w \text{ do tipo } PV$$

onde a igualdade vale na situação de equilíbrio.

É importante dizer que ambas as energias de Helmholtz e Gibbs são funções de estado e têm unidade de energia ( $J$  no S.I.). Entretanto, elas não são energias no sentido de serem conservadas, ou seja,  $A_{sist} + A_{viz}$  e  $G_{sist} + G_{viz}$  não precisam ser conservados num processo; o significado físico destas grandezas foi abordado nas seções 3.15.1 (pág. 112) e 3.16.1 (pág. 114), respectivamente.

Além disso, deve-se ter em mente os critérios apresentados indicam se existe ou não equilíbrio e se um determinado processo pode ou não ocorrer. Eles não dizem nada a respeito da velocidade com que estes processos ocorrerão.

## 3.18 – Energia de Gibbs padrão de reação e energia de Gibbs padrão de formação

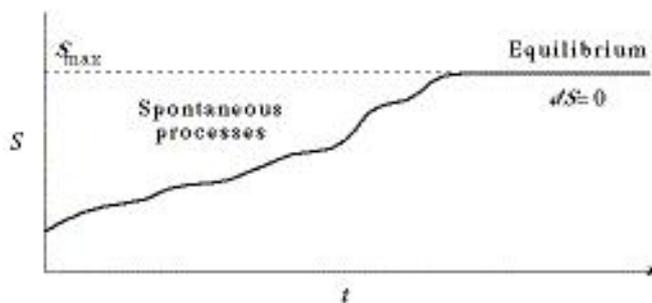
De forma análoga ao modo como definimos entalpia padrão de reação (seção 2.8.1, pág. 57), definimos a energia de Gibbs padrão de reação. A partir da definição 3.29 da energia de Gibbs, obtemos

$$dG = dH - TdS \implies \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T, P \text{ constantes})$$

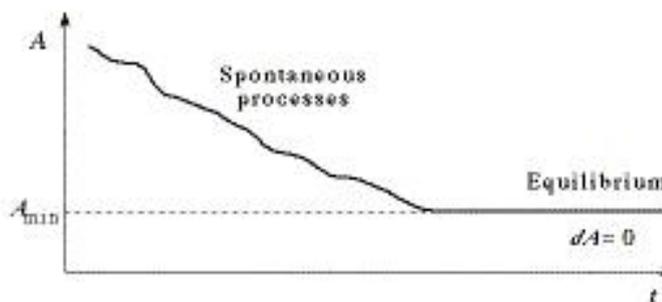
de modo que podemos definir a energia de Gibbs padrão de reação combinando a entalpia padrão de reação (seção 2.8.1, pág. 57), e a entropia padrão de reação (seção 3.13, pág. 105):

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

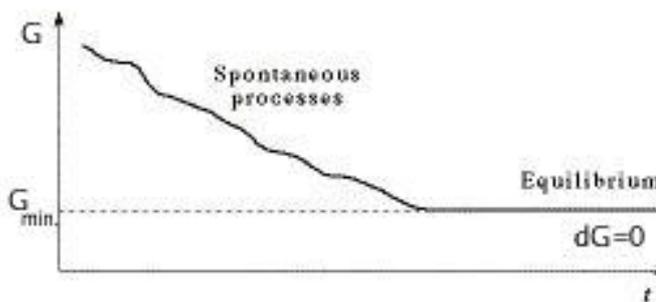
onde  $\Delta_r G^\circ$  é a diferença entre as energias dos produtos e reagentes, na temperatura especificada para a reação.



(a) Sistema isolado: se o sistema não estiver em equilíbrio termodinâmico, processos irreversíveis ocorrem espontaneamente até que o equilíbrio seja atingido, quando, então, a entropia ( $S$ ) do sistema será máxima.



(b) Sistema não isolado: critério de equilíbrio material para um sistema não isolado, fechado, mantido a temperatura e volume constante, em equilíbrio térmico e mecânico, e capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$  ( $A$  – energia de Helmholtz).



(c) Sistema não isolado: critério de equilíbrio material para um sistema não isolado, fechado, mantido a temperatura e pressão constantes, em equilíbrio térmico e mecânico, e capaz de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$  ( $G$  – energia de Gibbs).

Figura 3.13: Critérios de equilíbrio. Assumimos que os sistemas não isolados são fechados, estão em equilíbrio mecânico e térmico, e são capazes de realizar apenas trabalho do tipo  $PV$ .

Também de modo similar à entalpia padrão de formação (seção 2.8.4, pág. 61), definimos a energia de Gibbs padrão de formação,  $\Delta_f G^\circ$ , como sendo a energia de Gibbs padrão de reação para a formação de *um mol* de uma substância a partir dos elementos químicos que a constituem, em seus estados de referência.

Ainda de maneira semelhante à entalpia padrão de reação, podemos calcular a energia de Gibbs de reação a partir das energias de Gibbs padrão de formação das espécies envolvidas, que encontram-se tabeladas:



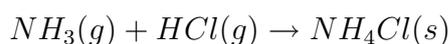
$$\text{Cálculo de } \Delta_r G^\circ : \quad \Delta_r G^\circ = y\Delta_f G^\circ[Y] + z\Delta_f G^\circ[Z] - a\Delta_f G^\circ[A] - b\Delta_f G^\circ[B]$$

Vale comentar que energias de Gibbs podem ser obtidas a partir de dados calorimétricos (entalpia e entropia a partir de capacidades caloríficas), a partir de constantes de equilíbrio em reações químicas e medidas eletroquímicas, e a partir de dados de espectroscopia no caso de gases.

## 3.19 – Exemplos

### 3.19.1 –

Seja a reação abaixo, ocorrendo a 298,15 K e 1 bar de pressão:



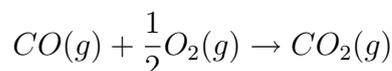
Para temperatura e pressão constantes, usando valores tabelados para  $\Delta_r H$  e  $\Delta_r S$ , a variação da energia de Gibbs é

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -176,2 \text{ kJ} - 298,15 \text{ K} \times (-0,285 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = -91,21 \text{ kJ}$$

O valor negativo de  $\Delta_r G$  indica que esta reação deve acontecer espontaneamente nas condições dadas. Veja que o valor de  $\Delta_r H = -176,2 \text{ kJ}$  indica uma reação exotérmica e contribui como uma parcela negativa para  $\Delta_r G$ . Por outro lado, veja que os reagentes eram gases e o produto é um sólido, de modo que espera-se que a entropia diminua (como comprova o valor  $\Delta_r S = -0,285 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ), competindo com o termo de energia. No total,  $\Delta_r G$  é negativa e a reação é espontânea nas condições dadas no problema.

**3.19.2 –**

Calcule a energia de Gibbs padrão de reação a 298 K para a reação

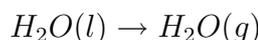


*Solução*

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= (1) \times \Delta_f G^\circ[CO_2(g)] - (1) \times \Delta_f G^\circ[CO(g)] - \frac{1}{2} \Delta_f G^\circ[O_2(g)] \\ &= -394,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (1) \times (-137,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \frac{1}{2} \times (0) \\ &= -257,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**3.19.3 –**

Considere a vaporização de um líquido a temperatura igual a seu ponto normal de ebulição, por exemplo, vaporização da água a 373.15 K e pressão de 1 atm:



A energia de Gibbs molar de vaporização será:

$$\begin{aligned}\Delta_{vap} G_m &= G_m[H_2O(g)] - G_m[H_2O(l)] \\ &= \Delta_{vap} H_m - T \Delta_{vap} S_m \\ &= 40,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times (108,9 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

Para  $T = 373.15 \text{ K}$ ,

$$\Delta_{vap} G_m = 40,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 373.15 \text{ K} \times (108,9 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0$$

Isto significa que, no ponto de ebulição normal (pressão de 1 atm), líquido e vapor de água estão em equilíbrio. Lembre-se que o critério de espontaneidade a temperatura e pressão constantes é  $dG \leq 0$ , sendo  $dG = 0$  quando o sistema atinge o equilíbrio, caso em que  $G_m(l) = G_m(g)$ .

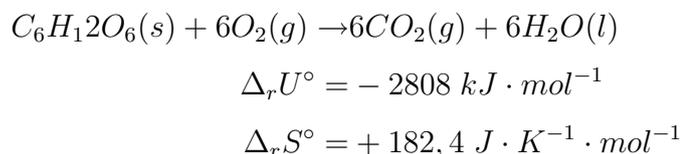
Se considerarmos uma temperatura um pouquinho acima de 373.15 K,  $\Delta_{vap} G_m$  será ligeiramente menor que zero, indicando que a vaporização será um processo espontâneo (como esperamos, já que estamos acima do ponto de ebulição).

Se, por outro lado, a temperatura for um pouquinho menor que  $373.15\text{ K}$ ,  $\Delta_{vap}G_m$  será positivo indicando que não haverá vaporização de forma espontânea (o que também esperamos intuitivamente). Neste caso, ocorre o processo no sentido contrário, ou seja, há transferência de matéria da fase vapor para a fase líquida.

Um caso análogo ocorre com o processo de fusão do gelo, onde sólido e líquido estão em equilíbrio.

### 3.19.4 –

Considere a queima de glicose a  $298\text{ K}$ :



Responda:

(A) a partir desta reação, quanto poderia ser extraído na forma de calor se a pressão fosse constante?

(B) a partir desta reação, quanto poderia ser extraído na forma de trabalho ( $T$  constante)?

*Solução*

(A)

Lembramos que a entalpia é calor transferido a pressão constante. Uma vez que a energia é que é dada no problema, precisamos saber quanto vale a entalpia. Por definição,  $H = U + PV$  e, se a pressão for constante (como vimos há várias aulas atrás)

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = q_p$$

Como vimos em outros exemplos, a variação de volume entre produtos e reagentes é significativa quando há gases envolvidos. No caso presente, o mesmo número de mols total de gases dos reagentes e produtos é o mesmo e podemos desprezar a variação de volume, de modo que

$$q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V \simeq \Delta U \quad \Rightarrow \quad \Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ = -2808\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou seja, a quantidade de energia que pode ser extraída na forma de calor durante a queima da glicose nesta temperatura é  $2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(B) O máximo trabalho que poderia ser extraído a temperatura constante é igual à variação da energia de Helmholtz do sistema (seção 3.15.1, pág. 112), que pode ser calculada usando-se a equação 3.26, pág. 112:

$$\Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ - T \Delta_r S^\circ = -2862 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou seja, o trabalho máximo que se pode extrair é maior que a própria variação da energia interna do sistema (vide comentário na seção 3.14.5, pág. 109). Uma vez que a entropia do sistema aumenta (em parte devido à quebra de moléculas grandes em moléculas menores), ele é capaz de retirar calor da vizinhança (diminuindo a entropia da mesma) e torná-lo disponível para realização de trabalho.

### 3.19.5 –

Este exemplo mostra o cálculo do máximo trabalho de não expansão numa reação: quanto é o máximo trabalho de não expansão para a reação acima se realizada a  $310 \text{ K}$  e a pressão constante?

#### Solução

Utilizaremos  $\Delta_r S^\circ = +182,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (como no problema anterior) para calcular  $\Delta_r G^\circ$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -2.808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (310 \text{ K}) \times (182,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -2.865 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

ou seja,  $2.865 \text{ kJ}$  de trabalho que não seja de expansão pode ser extraído da queima de  $1 \text{ mol}$  de glicose.

Esta é a quantidade de energia que o corpo humano tem para sustentar atividade dos músculos e nervos se queimar  $1 \text{ mol}$  de glicose. Note que, em nossos cálculos, ignoramos a variação de entalpia devida a temperatura. A entalpia utilizada está tabelada a  $298 \text{ K}$  e o problema refere-se a  $310 \text{ K}$ .

## 3.20 – Relações de Maxwell

Até agora vimos exemplos de funções termodinâmicas que não podemos medir diretamente. Por exemplo, calculamos entalpias através de dados de calorimetria. O fato de as principais funções termodinâmicas serem diferenciais exatas (ou funções de estado) significa que elas possuem propriedades matemáticas muito úteis, que podem ser usadas a nosso favor (por exemplo, é mais fácil manter constante a temperatura do que a entropia de um sistema). No que segue, veremos várias relações que podem ser usadas em situações diversas, iniciando pelas *Relações de Maxwell*.

### 3.20.1 – $dU = TdS - PdV$

Se aplicarmos a Primeira Lei a um processo reversível, da definição de entropia, temos:

$$\left. \begin{array}{l} dU = \delta q + \delta w \\ \delta q_{rev} = TdS \\ \delta w_{rev} = -PdV \end{array} \right\} \Rightarrow dU = TdS - PdV \quad (\text{processo reversível})$$

Isto já foi feito várias vezes atrás (mas usávamos desigualdades) e está colocado aqui porque será usado constantemente. Sabemos, por outro lado, que  $U$  é uma função de estado cujo valor só depende dos pontos inicial e final do processo. Desta forma, podemos usar a expressão acima qualquer que seja o processo:

$$U(\text{função de estado}) \Rightarrow dU = TdS - PdV \quad (\text{processo reversível ou irreversível})$$

### 3.20.2 – Comportamento da função de Helmholtz

Da definição termodinâmica da função de Helmholtz, sua diferencial total pode ser escrita como

$$\begin{aligned} dA &= d(U - TS) \\ &= dU - TdS - SdT \\ &= (TdS - PdV) - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT \end{aligned}$$

Se considerarmos  $A = A(V, T)$ , a diferencial total será (esta é uma operação puramente matemática):

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

Se compararmos o que obtivemos da Termodinâmica com o que obtivemos matematicamente, concluiremos que, necessariamente,

$$\left. \begin{array}{l} dA = -PdV - SdT \\ dA = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT \end{array} \right\} \Rightarrow \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad e \quad \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (3.34)$$

Agora, sabemos do Cálculo, que as derivadas mistas devem ser iguais:

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \right) = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right)$$

Isto nos sugere calculá-las:

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} (-P) = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} (-S) = - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Impondo a igualdade das derivadas mistas, ficamos com

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (3.35)$$

que é chamada uma *Relação de Maxwell*. Esta, em particular, é útil porque nos permite determinar como a entropia de uma substância muda com o volume  $((\partial S/\partial V)_T)$  se conhecermos sua equação de estado (em outras palavras, a dependência  $(\partial P/\partial T)_V$ )<sup>15</sup>:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (T \text{ constante})$$

Outras relações de Maxwell são obtidas de forma semelhante a esta e veremos mais uma no decorrer do assunto.

<sup>15</sup>  $(\partial S/\partial V)_T$  significa que a derivada é medida com temperatura constante. Embora  $(\partial P/\partial T)_V$  seja integrada em  $dV$ , a igualdade 3.35 implica que a integração também seja feita mantendo  $T$  constante. Isto se repetirá em outras situações.

### 3.21 – Equação de estado termodinâmica

Suponha que queiramos saber como a energia interna de uma substância varia com o volume a temperatura constante. Não é possível medir isto diretamente mas é possível saber o valor procurado através de outras quantidades que são prontamente mensuráveis no laboratório. Considerando a temperatura constante, derivamos a energia de Helmholtz com respeito a  $V$ :

$$A = U - TS \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Usando as equações 3.34 e 3.35, isto nos leva a

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (3.36)$$

Esta equação é chamada de uma *equação de estado termodinâmica* porque relaciona uma função termodinâmica ( $U$ , no caso) com funções de  $P, V, T$ . Se você se lembra,  $(\partial U/\partial V)_T$  é a *pressão interna* definida atrás e indica como a energia interna de uma substância varia em função do volume para uma dada temperatura:

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

No caso de um gás ideal,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V} - P = P - P = 0$$

### 3.22 – $C_P - C_V$ para líquidos e sólidos

Na seção 2.7.1, pág. 54, estudamos a relação entre as capacidades caloríficas a volume e pressão constantes e concluímos que  $C_p > C_V$ . Avançamos aqui, utilizando métodos matemáticos como feito acima, para mostrar que as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante estão relacionadas por:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

### 3.23 Comportamento da energia de Gibbs com a pressão e temperatura 125

Lembrando a definição da compressibilidade isotérmica  $\kappa$  e do coeficiente de expansão térmica  $\alpha$ , e substituindo-os, ficamos com

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa}$$

Veja que, agora, podemos saber a diferença entre as capacidades caloríficas através de quantidades cujos valores são encontrados em tabelas ou facilmente mensuráveis para qualquer substância. Como  $T, V, \alpha, \kappa$  são sempre todos positivos, sempre teremos  $C_P > C_V$ .

## 3.23 – Comportamento da energia de Gibbs com a pressão e temperatura

Se substituirmos

$$dU = TdS - PdV$$

na diferencial de G calculada de sua definição termodinâmica, ficaremos com

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) \\ &= dH - d(TS) \\ &= d(U + PV) - d(TS) \\ &= dU + d(PV) - d(TS) \\ &= (TdS - PdV) + (PdV + VdP) - (TdS + SdT) \\ &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

Colocando  $G = G(T, P)$ , sua diferencial total será

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Comparando as duas últimas expressões, vemos que

### 3.23 Comportamento da energia de Gibbs com a pressão e temperatura 126

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + VdP \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad e \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3.37)$$

Como a entropia é sempre um número positivo,  $(\partial G/\partial T)_P = -S$  nos diz que a energia de Gibbs *diminui* com a temperatura (pressão constante). Como o volume também é um número positivo,  $(\partial G/\partial P)_T = V$  nos diz que se aumentarmos a pressão, a energia de Gibbs também deve *aumentar* (temperatura constante). Este comportamento está ilustrado na Figura 3.14.

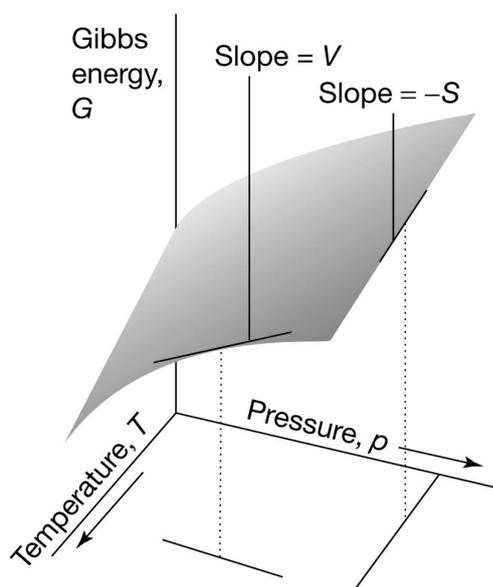


Figura 3.14: Vide texto.

Também é possível ver o seguinte. Quanto maior a entropia, mais rápido a energia de Gibbs decresce:  $(\partial G/\partial T)_P = -S$ . Como a entropia molar de um gás é maior que a de líquidos e sólidos, a energia de Gibbs dos gases é mais sensível a mudanças de temperatura. Por outro lado, como o volume molar dos gases é muito maior que o de líquidos e sólidos, a energia de Gibbs é mais sensível à pressão no caso de gases:  $(\partial G/\partial P)_T = V$  Estes comportamentos estão ilustrados na Figura 3.15.

### 3.23 Comportamento da energia de Gibbs com a pressão e temperatura 127

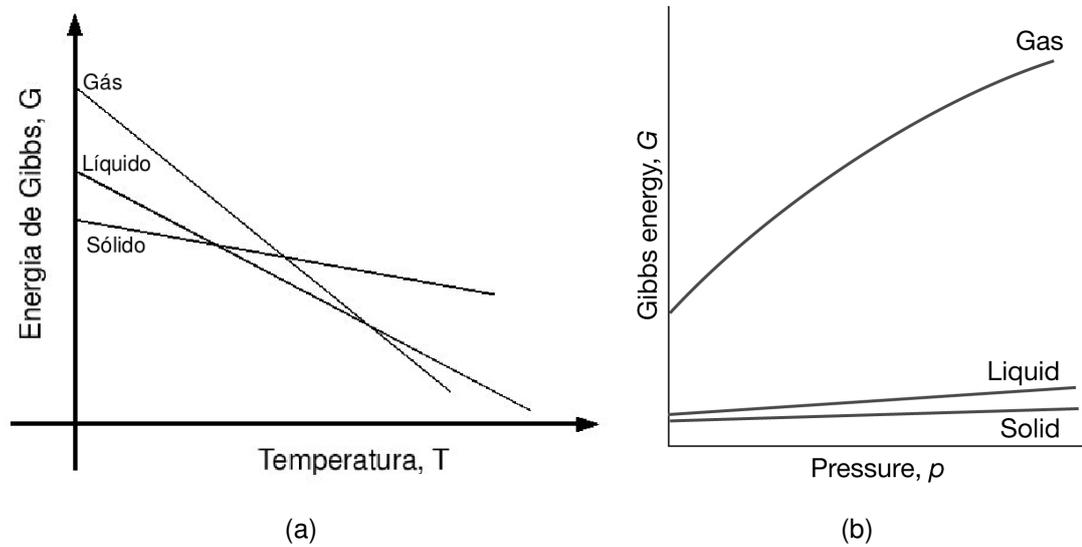


Figura 3.15: Vide texto.

Procedendo como anteriormente, podemos calcular as derivadas mistas de  $G$ :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial P_T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial P_T} (-S) = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial T_P} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T_P} (V) = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Impondo a igualdade das derivadas parciais, obtemos uma nova relação de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) \Rightarrow - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.38)$$

Esta relação, nos permite calcular a dependência da entropia com a pressão de um gás a partir de dados tabelados a baixas pressões, onde o gás se comporta como ideal:

$$\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (T \text{ constante})$$

No caso de um gás ideal, obtemos

$$\Delta S = -nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (T \text{ constante})$$

Lembrando da equação dos gases ideais, vemos que

$$\Delta S = -nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

quantidade que já nos é familiar.

### 3.24 – Variáveis independentes naturais

As funções ( $U, G, S$ , etc.) e variáveis ( $T, V, P$ , etc.) termodinâmicas são inter-relacionadas como temos visto. Isto nos permite expressá-las de diversas formas. Porém, há certas escolhas que transformam expressões complicadas em expressões muito simples. Começemos considerando  $U = U(S, V)$ :

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad e \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Vemos que as derivadas parciais que são os coeficientes de  $dS$  e  $dV$  têm formas muito simples ( $T$  e  $-P$ ). Por isso diz-se que as *variáveis naturais* de  $U$  são  $S$  e  $V$  (porque as derivadas parciais com respeito a  $S$  e com respeito a  $V$  são funções termodinâmicas muito simples). Apenas para comparar, considerando  $U = U(V, T)$  e usando a equação 3.36, temos:

$$\begin{aligned} U = U(V, T) : \quad dU &= \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV + C_V dT \\ U = U(S, V) : \quad dU &= TdS - PdV \end{aligned}$$

Outro exemplo pode ser obtido prontamente. Considerando  $S=S(U, V)$  e observando que

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

temos

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad e \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$$

sugerindo que  $U$  e  $V$  são as variáveis naturais da entropia.

Sem mais aprofundamento, na Tabela 3.2 são dadas as principais relações utilizadas.

Função	Diferencial	Relação de Maxwell
U	$dU = TdS - PdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
A	$dA = -SdT - PdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
G	$dG = -SdT + VdP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Tabela 3.2: Vide texto.

### 3.25 – A equação de Gibbs-Helmholtz: dependência da energia de Gibbs com a temperatura

Vimos expressão 3.37 acima como a energia de Gibbs varia com a temperatura em função da entropia do sistema:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Embora esta relação tenha um significado importante fisicamente, seria melhor se pudéssemos saber como a energia de Gibbs varia em função de outra variável mais fácil de se medir. Uma resposta é dada pela *equação de Gibbs-Helmholtz*, que derivaremos agora.

Vamos reescrever a definição de  $G$  da forma seguinte:

$$G = H - TS \Rightarrow \frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

Agora, mantendo a pressão constante, vamos derivar a última expressão com respeito à temperatura (basta apenas aplicarmos a regra simples de derivação):

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{\partial}{\partial T_P} \left(\frac{G}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T_P} \left(\frac{H}{T} - S\right) = -\frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (3.39)$$

Com base no que vimos em nosso estudo do comportamento da entropia com a temperatura (seção 3.8, equação 3.13, pág. 98), temos a seguinte igualdade

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P(T)}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

ou seja, os dois últimos termos do lado direito da equação 3.39 se cancelam e ficamos com:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (3.40)$$

Veja que temos, agora, uma relação entre  $(G/T)$  e a entalpia do sistema, ela é chamada *equação de Gibbs-Helmholtz*. Em outras palavras, se soubermos a entalpia do sistema, saberemos como a razão  $(G/T)$  varia com a temperatura. Talvez este tipo de equação não seja tão familiar mas nos dá informação sobre a variação de  $G$  com a temperatura em função de uma quantidade que podemos obter através de calorimetria.

Podemos estender a equação para aplicá-la a mudanças de estado físico ou reações químicas, onde

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Para não haver confusão, veja o seguinte. Se o sistema vai de um estado 1 para um estado 2, a diferença  $\Delta G = G_2 - G_1$  é também uma função. Em consequência, esta diferença também deve variar se variarmos a temperatura. Desta forma, podemos estender a equação 3.40 para a variação da diferença:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Esta equação é importante no estudo do equilíbrio químico, por exemplo.

## 3.26 – Lista de exercícios

### QF431 - Lista 4

Obs.: a numeração refere-se aos exercícios e problemas propostos no capítulo IV do Atkins 7a. Ed., dado na bibliografia do curso.

#### Parte I - exercícios

4.8(a); 4.10(b); 4.13(b); 4.16(a); 4.18(a);  
4.19(a); 4.20(a); 4.22(a); 4.23(a); 4.24(a);  
4.25(a).

#### Exercícios avulsos

1. Para quais dos casos abaixo temos  $\Delta S = \Delta H/T$  ?
  - (a) um processo para o qual  $\Delta n_{gas} = 0$ ;
  - (b) um processo para o qual  $\Delta C_P = 0$ ;
  - (c) um processo a temperatura constante;
  - (d) um processo adiabático;
  - (e) uma transição de fase reversível, a pressão constante.
2. Qual é a expressão matemática para a variação de entropia nos casos abaixo?
  - (a) expansão livre de um mol de um gás ideal indo de  $V_1$  para  $V_2$ ;
  - (b) transição de fase isotérmica e reversível;
  - (c) expansão adiabática reversível de um mol de gás ideal entre  $V_1$  e  $V_2$ ;
  - (d) expansão isotérmica reversível de um mol de gás ideal entre  $V_1$  e  $V_2$ ;
3. Para um certo gás, a capacidade calorífica molar a volume constante é  $C_{V,m} = a + bT + cT^2$ , onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são constantes. Quando o gás sofre uma mudança de estado entre  $(T_i, V_i)$  e  $(T_f, V_f)$ , qual é a variação de entropia sabendo que o gás atende à equação de estado dada por  $P(V_m - \alpha) = RT$ , onde  $\alpha = cte.$  ?

## Parte II - problemas

4.4; 4.8; 4.16; 4.23.

### Problemas avulsos

- Mostre que pode-se escrever  $dH = TdS + Vdp$ ;
  - Calcule a derivada total de  $H$  considerando-a como função de  $T$  e  $P$ ;
  - Equacione estes resultados para  $dH$  e mostre que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P(T)}{T} \quad e \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right]$$

- Mostre que, se um mol de gás ideal para o qual  $C_{V,m}$  é independente da temperatura, vai de  $(T_1, V_1)$  para  $(T_2, V_2)$ , a variação de entropia é dada por

$$\Delta S_m = C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 3.27 – Lista de exercícios

### QF431 - Lista 5

Obs.: a numeração refere-se aos exercícios e problemas propostos no capítulo V do Atkins 7a. Ed., dado na bibliografia do curso. Se nada for dito no enunciado, assumo que todos os gases são perfeitos e  $T=298,15$  K.

#### Parte I - exercícios

5.4(a); 5.4(b); 5.5(a); 5.6(a); 5.7(a);  
5.8(a); 5.14(a); 5.14(b).

#### Parte II - problemas

5.20; 5.21; 5.22; 5.33.

Observações:

1. Problema 5.20.

Enunciado correto:  $S = S(T, V)$

2. Problema 5.33.

$p$  é o “excesso” de pressão:  $p = p' - p^*$ . Assim, integre entre  $p^*$  e  $p'$ . A resposta do livro,  $G' = G + p^*V_0(1 - e^{-p/p^*})$  mistura as três variáveis  $p$ ,  $p^*$ ,  $p'$ : “ $G'$ ” refere-se a  $G(p')$ , “ $G$ ” refere-se a  $G(p^*)$  e a exponencial é dada em função de  $p = p' - p^*$ .

#### Problemas avulsos

1. Nas notas de aula comentou-se que, se considerarmos  $U = U(V, T)$ , a expressão de  $dU$  tem uma forma mais complicada do que se considerarmos  $U = U(S, V)$ :

$$U = U(V, T) : \quad dU = \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + C_V dT$$

$$U = U(S, V) : \quad dU = T dS - P dV$$

Deduza a primeira equação (com  $U = U(V, T)$ ) através dos passos abaixo.

(a) Partindo de  $A = U - TS$ , derive  $A$  com respeito a  $V$  ( $T$  constante).

(b) Na aula mostrou-se que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad e \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

e também que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Use estas equações para substituir  $(\partial A/\partial V)_T$  e  $(\partial S/\partial V)_T$  no resultado do item (a), o que deve levar a

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

(c) Considerando  $U = U(V, T)$ , calcule matematicamente sua derivada total  $dU$ . Substituindo o resultado do item (b) e a definição de  $C_V$ , você deve obter o resultado final desejado.

2. A equação de Gibbs-Helmholtz pode ser derivada de um modo diferente do que foi feito na aula. Para isto, siga os passos abaixo.

(a) Use a relação obtida em aula

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

para substituir  $S$  em  $G = H - TS$ . Rearranje os termos, obtendo

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

(b) Calcule, matematicamente, a derivada

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P$$

A resposta deve ser exatamente o lado esquerdo da equação anterior, mostrando que

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

que é a equação de Gibbs-Helmholtz.

# Capítulo 4

## Equilíbrio de fases e soluções

### Observação:

A cada versão destas notas de aula, erros vêm sendo corrigidos, imprecisões aclaradas e novas abordagens ou raciocínios introduzidos. Esta última parte, entretanto, está sendo entregue sem as alterações planejadas para esta versão, que deverão ser incorporadas futuramente.

### 4.1 – Diagrama de fases de substâncias puras

Serão estudadas nesta parte transformações físicas de sistemas onde não há alteração da composição química. Exemplos são vaporização, fusão, mudanças de fase sólido-sólido (como entre grafite e diamante ou entre as várias formas sólidas da água), etc.

Como vimos anteriormente, a temperatura e pressão constantes, reações químicas são espontâneas na direção em que haja decréscimo na energia de Gibbs. Veremos que a energia de Gibbs e uma nova quantidade, o potencial químico, desempenham papel fundamental no estudo de transições de fase.

Algumas definições preliminares:

- **fase:** a fase de uma substância é um estado da matéria uniforme em sua composição química e estado físico
- **fase condensada e fluido:** às vezes usa-se o termo fase condensada para designar líquidos e sólidos (que têm densidade alta quando comparada à dos gases); usa-se fluido para designar um líquido ou um gás (em contraposição a um sólido onde as moléculas têm menos liberdade de movimento)

- **transição de fase:** é a conversão espontânea de uma fase em outra, que ocorre a uma temperatura característica para uma dada pressão. A temperatura de transição ( $T_{trs}$ ) é a temperatura na qual as duas fases estão em equilíbrio ( $dG = 0$ ).
- **diagrama de fase:** O diagrama de fase de uma substância mostra as regiões de temperatura e pressão onde cada fase é termodinamicamente estável (Figura 4.1). Estas regiões são separadas por linhas chamadas *curvas de equilíbrio*.

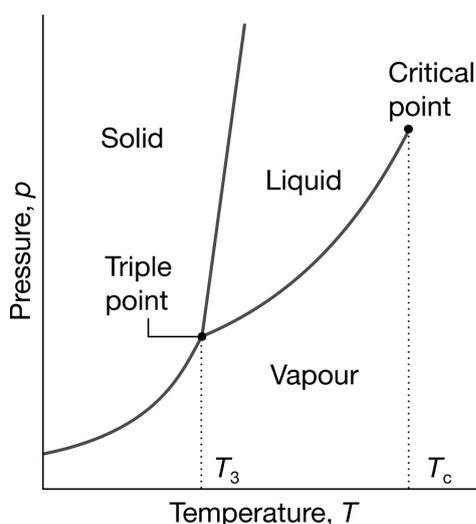
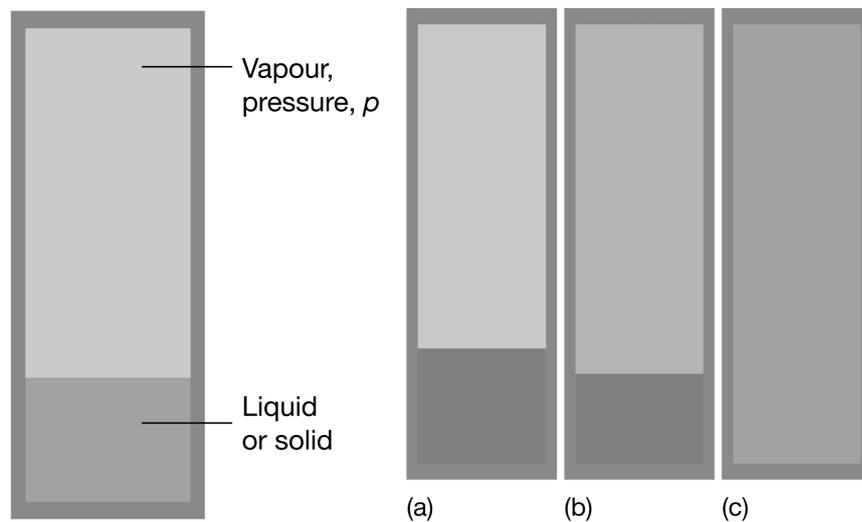


Figura 4.1: Vide texto.

- **pressão de vapor e pressão de vapor de sublimação:** Considere uma substância pura líquida num recipiente fechado, inicialmente em vácuo (Figura 4.2). Uma porção do líquido vai evaporar e exercer uma pressão. Quando o sistema entra em equilíbrio numa dada temperatura, a pressão que o gás exerce é chamada de pressão de vapor do líquido, que é uma propriedade da substância em questão. Caso análogo é quando um sólido está em equilíbrio com seu vapor. Neste caso, a pressão do gás é chamada pressão de vapor de sublimação. Desta forma, a curva de equilíbrio líquido-vapor no diagrama de fase nos diz como a pressão de vapor do líquido varia com a temperatura (análogo é o caso da pressão de vapor de sublimação)
- **pontos de ebulição:** Na pressão de vapor numa dada temperatura, o líquido está em equilíbrio com o vapor. Se a pressão externa for igual à pressão de vapor nesta temperatura, todo o líquido pode expandir-se livre-



(a) Ilustração da pressão de vapor.

(b) Ilustração do ponto crítico.

Figura 4.2: Vide texto.

mente. Isto é chamado ebulição. A temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão externa é chamada temperatura de ebulição:

- **ponto de ebulição normal:** definido quando a pressão externa é  $1 \text{ atm}$
- **ponto de ebulição padrão:** definido quando a pressão externa é  $1 \text{ bar}$
- **ponto crítico:** No caso em que um líquido é aquecido em recipiente fechado, não ocorre ebulição. Na realidade, a pressão e densidade do vapor vão aumentando e a densidade do líquido diminui como resultado de sua expansão com a temperatura até que a densidade do líquido e do vapor sejam iguais e não haja mais fronteira entre eles. A temperatura na qual a superfície (menisco) que divide líquido e vapor desaparece, é chamada temperatura crítica ( $T_c$ , que vimos antes no estudo de gases ideais). A pressão correspondente é chamada pressão crítica ( $p_c$ ). A partir de  $T_c$  esta única fase é a que está presente e é chamada fluido supercrítico
- **pontos de fusão:** A temperatura na qual líquido e sólido estão em equilíbrio (numa dada pressão) é chamada temperatura de fusão (ou temperatura de congelamento):
  - **ponto de fusão normal:** temperatura de fusão definida quando a pressão externa é  $1 \text{ atm}$

- **ponto de fusão padrão:** temperatura de fusão definida quando a pressão externa é 1 *bar*
- **ponto triplo:** é um ponto do diagrama de fases onde as curvas de equilíbrio entre três fases diferentes se encontram. O ponto ocorre numa temperatura e pressão definidas e invariantes.

## 4.2 – Diagramas importantes

### 4.2.1 – Dióxido de carbono

Um diagrama de fases típico é o do  $CO_2$ , ilustrado na Figura 4.3. Neste caso particular, podemos notar:

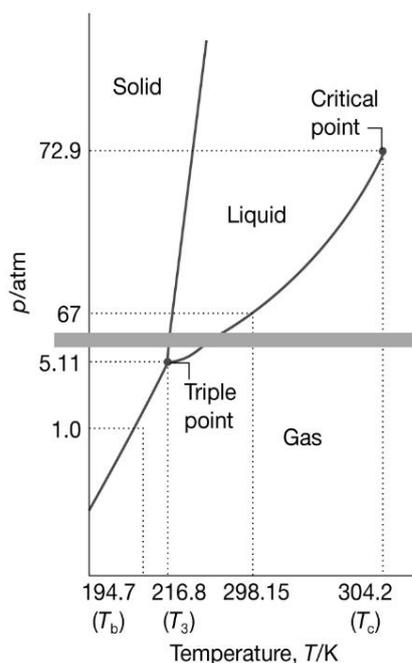


Figura 4.3: Vide texto.

- o diagrama sumariza como a pressão de vapor e a temperatura de ebulição varia com a pressão (ebulição ocorre quando a pressão de vapor é igual à pressão externa, no caso, a pressão atmosférica)
- a temperatura de fusão é dada pela curva que separa as regiões de fase sólida das regiões de fase líquida. Note que a inclinação é quase vertical,

de modo que grandes alterações da pressão trazem mudanças pequenas na temperatura de fusão

- inclinação positiva da curva de equilíbrio sólido-líquido, indicando que a temperatura de fusão sobe quando a temperatura aumenta
- a temperatura ambiente, não há fase líquida e o sólido sublima (“gelo seco”) (nos tanques de  $CO_2$ , a temperatura ambiente, deve haver uma pressão mínima de 67 atm se líquido e vapor estiverem em equilíbrio; quando o gás sai desta pressão alta para 1 atm, ele se resfria pelo efeito Joule-Thomson e, a 1 atm e baixa temperatura, condensa-se numa fina camada)

### 4.2.2 – Água

O gelo comum possui uma estrutura “aberta”, onde as moléculas de  $H_2O$  arranjam-se formando pontes de hidrogênio. Esta estrutura parcialmente se desfaz quando o gelo derrete. Este é o motivo pelo qual o gelo comum ocupa um volume maior que a água líquida. Isto provoca mudanças atípicas no diagrama de fase da água. Além das características gerais do diagrama anterior, há outras particulares:

- existem várias fases sólidas (vários tipos de gelo), que levam a mais 5 pontos triplos além daquele onde líquido, vapor e gelo comum são encontrados em equilíbrio
- a inclinação da curva na curva de equilíbrio sólido-líquido é negativa<sup>1</sup>.

## 4.3 – Potencial Químico e condição de equilíbrio de fases

Se considerarmos uma substância pura, onde duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão presentes, da própria definição  $G = H - TS$ , sabemos que a energia de Gibbs de uma fase é diferente da energia de Gibbs da outra fase. Além disso, a energia de Gibbs total pode ser escrita como a soma

---

<sup>1</sup> Antimônio e bismuto são duas outras substâncias que se expandem durante o congelamento. Este comportamento similar ao da água é uma *excessão*: a maioria das substâncias se contraem neste processo.

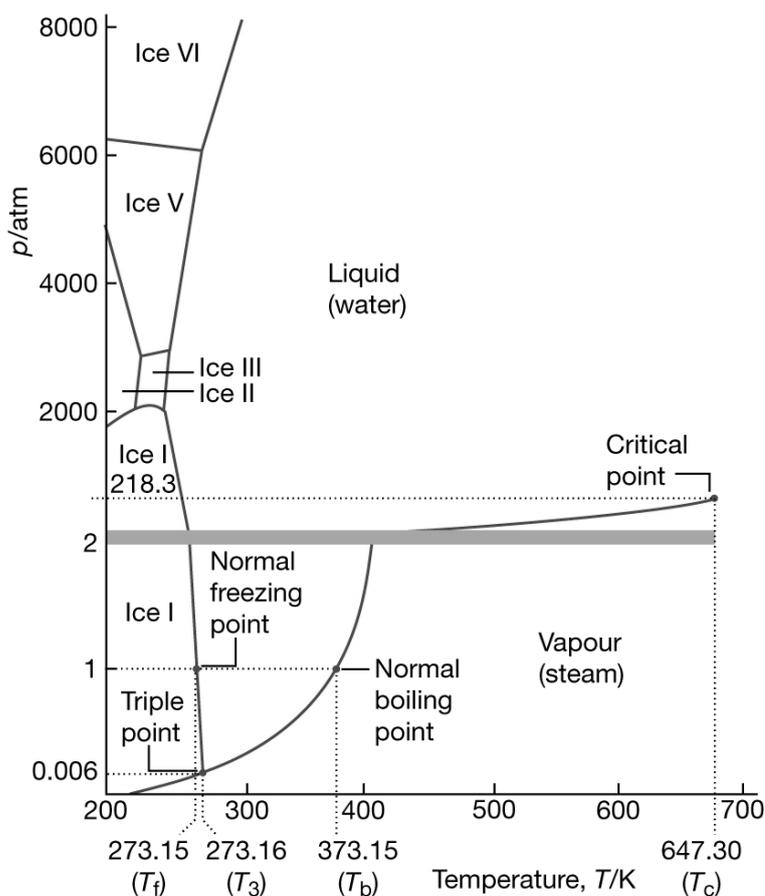


Figura 4.4: Vide texto.

$$G(T, P, n^\alpha, n^\beta) = G^\alpha(T, P, n^\alpha) + G^\beta(T, P, n^\beta)$$

onde  $n^\alpha$  e  $n^\beta$  são o número de mols da substância em cada fase.

Se considerarmos, por exemplo, uma fase vapor e uma fase líquida, onde  $dn$  mols são transferidos da fase líquida para a fase vapor (com  $T$ ,  $P$  mantidas constantes), a mudança infinitesimal na energia de Gibbs neste processo será dada por

$$dG = \left( \frac{\partial G^g}{\partial n^g} \right)_{P,T} dn^g + \left( \frac{\partial G^l}{\partial n^l} \right)_{P,T} dn^l$$

Note, também, que o número de mols é conservado:

$$n^l + n^g = \text{cte.} \implies dn^l + dn^g = 0 \implies dn^l = -dn^g,$$

o que nos permite escrever

$$\left. \begin{aligned} dG &= \left( \frac{\partial G^g}{\partial n^g} \right)_{P,T} dn^g + \left( \frac{\partial G^l}{\partial n^l} \right)_{P,T} dn^l \\ dn^l &= -dn^g \end{aligned} \right\} \Rightarrow dG = \left[ \left( \frac{\partial G^g}{\partial n^g} \right)_{P,T} - \left( \frac{\partial G^l}{\partial n^l} \right)_{P,T} \right] dn^g \quad (4.1)$$

As novas derivadas parciais desempenham um papel central e recebem um nome especial: **potencial químico**<sup>2</sup>:

$$\mu^g = \left( \frac{\partial G^g}{\partial n^g} \right)_{P,T} \quad \text{e} \quad \mu^l = \left( \frac{\partial G^l}{\partial n^l} \right)_{P,T} \quad (4.2)$$

Pode-se mostrar que (vide seção 4.6.7, pág. 155) que para um **sistema de um único componente**, o potencial químico é simplesmente a energia de Gibbs molar:

$$\mu(T, P) = G_m(T, P)$$

Utilizando a definição de potencial químico, a equação 4.1 fica

$$dG = (\mu^g - \mu^l)dn^g \quad (P, T \text{ constantes}) \quad (4.3)$$

Lembrando que estamos considerando um processo infinitesimal, onde  $dn \neq 0$ , se as duas fases estão em equilíbrio, a equação 4.3 implica que ambas as fases devem ter o mesmo potencial químico:

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) \quad (\text{condição de equilíbrio entre fases}) \quad (4.4)$$

Esta idéia está ilustrada na Figura 4.5.

Sabemos também que mudanças espontâneas acontecem na direção em que  $dG < 0$ . A partir da equação 4.3, vemos que:

$$dG = (\mu^g - \mu^l)dn^g < 0 \iff \begin{cases} \mu^g > \mu^l \text{ e } dn^g < 0 \longrightarrow \text{liquefação} \\ \mu^l > \mu^g \text{ e } dn^g > 0 \longrightarrow \text{vaporização} \end{cases}$$

ou seja, as mudanças espontâneas ocorrem do maior para o menor potencial e a fase mais estável será aquela com o menor potencial químico.

<sup>2</sup> O nome “potencial químico” traz em si a lembrança de energia potencial, a capacidade de provocar mudanças na direção do menor potencial.

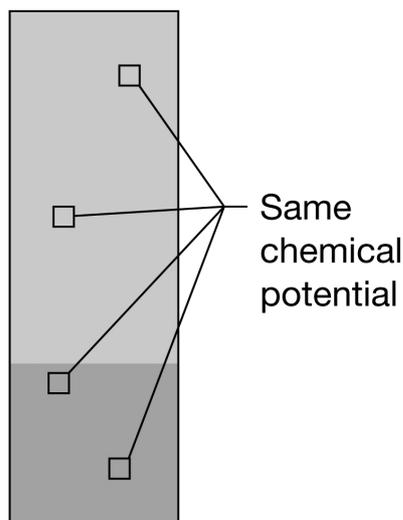


Figura 4.5: Vide texto.

## 4.4 – Potencial químico: dependência com a temperatura e pressão

A partir da discussão iniciada na seção 3.23, pág. 125, e do fato de que  $\mu(T, P) = G_m(T, P)$  para um sistema de um único componente, vemos que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m$$

A Figura 4.6 (que é similar à Figura 3.15) mostra como o potencial químico varia com a temperatura a pressão constante e as regiões onde as fases sólida, líquida e gasosa são estáveis. Note que as mudanças de fase indicadas pelas temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e ebulição ( $T_b$ ), ocorrem quando os potenciais químicos das fases em questão são iguais, ou seja, numa transição de fase, as fases encontram-se em equilíbrio, como mencionado antes.

Temos também que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

ou seja, como mostra a Figura 4.7, mudanças de pressão mudam a temperatura na qual ocorre a transição de fase.

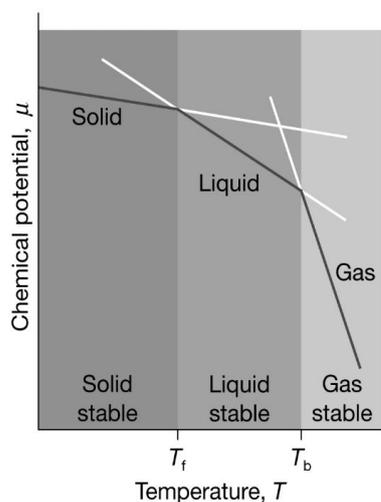


Figura 4.6: Vide texto.

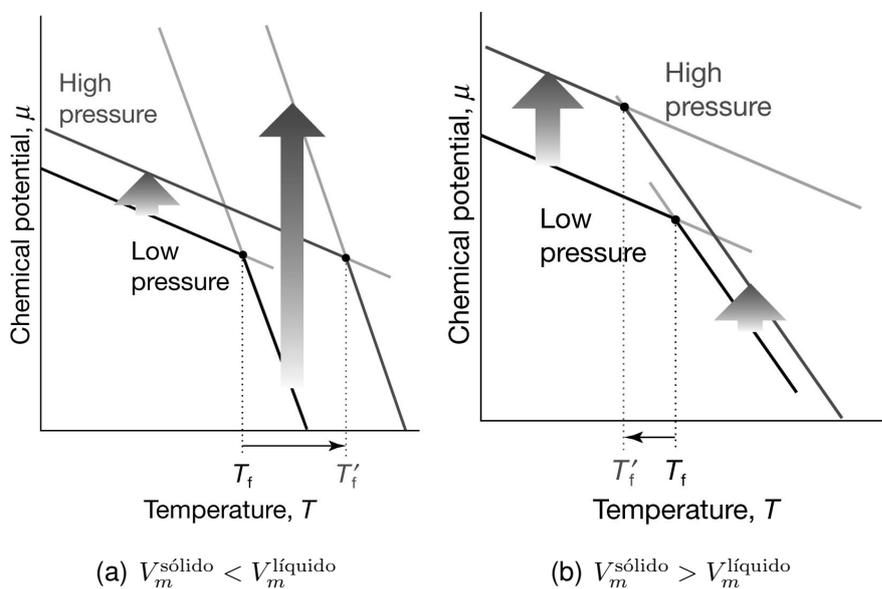


Figura 4.7: Ilustração do efeito da pressão na temperatura de fusão de uma substância. A situação (a) acontece para a maioria das substâncias, onde um aumento da pressão provoca um aumento da temperatura de fusão. A situação (b) ilustra o caso da água, antimônio e bismuto, por exemplo, onde o efeito contrário acontece: um aumento da pressão faz com que a temperatura de fusão diminua.

## 4.5 – Localização das curvas de equilíbrio

### 4.5.1 – A equação de Clapeyron

Podemos derivar equações aproximadas para as curvas de equilíbrio num diagrama de fases a partir da condição de equilíbrio,

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) \quad (\text{condição de equilíbrio entre fases})$$

Calculando a diferencial de ambos os membros da igualdade, obtemos

$$\left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial T}\right)_P dT \quad (4.5)$$

Também podemos escrever

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad e \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

em termos de potenciais químicos:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m \quad e \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P = -S_m$$

Substituindo estas últimas derivadas na equação 4.5, temos

$$V_m^\alpha dP - S_m^\alpha dT = V_m^\beta dP - S_m^\beta dT$$

Equacionando os termos e resolvendo para  $dP/dT$ , obtemos a equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} \quad (4.6)$$

A equação de Clapeyron é uma equação diferencial. Podemos resolver esta equação e obter a função  $P(T)$  que representa a curva de equilíbrio entre duas fases num diagrama de fases. Veremos como fazer isto para equilíbrios sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor.

### 4.5.2 – Curva de equilíbrio sólido-líquido

Podemos obter esta curva aplicando a equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{fus} H_m}{T \Delta_{fus} V_m} \quad (4.7)$$

Além de várias aplicações, pode-se mostrar que, em primeira aproximação esta última equação leva a uma reta. Vamos integrá-la:

$$\int_{P^*}^P dP = \frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

onde  $T^*$  é a temperatura de fusão numa dada pressão  $P^*$ .

Neste ponto, assumimos que a faixa de temperatura e pressão em que estamos interessados seja pequena ( $T^* \approx T$ ), de modo que podemos assumir  $\Delta_{fus}H_m$  constante no intervalo de integração. Outro ponto a considerar é que, numa transição sólido-líquido, vamos considerar que a mudança em  $\Delta_{fus}V_m$  seja desprezível quando mudamos a temperatura e pressão. Com isso, podemos tratar  $\Delta_{fus}H_m$  e  $\Delta_{fus}V_m$  como constantes durante a integração:

$$\int_{P^*}^P dP = P - P^* \simeq \frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m} \ln \frac{T}{T^*}$$

Será útil agora, termos em mãos a seguinte expansão em série de Taylor (Apêndice A, pág. 198):

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots \approx x \quad \text{se } |x| \ll 1$$

Uma vez que a aproximação para  $\Delta_{fus}H_m$  e  $\Delta_{fus}V_m$  constantes é aceitável se  $T^* \approx T$  (ou seja, se mudarmos a temperatura apenas um pouquinho), podemos reescrever o logaritmo  $\ln(T/T^*)$  numa forma que nos permita considerar apenas o termo de primeira ordem na série acima:

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left( 1 + \frac{T - T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T - T^*}{T^*} \quad \text{se } \left| \frac{T - T^*}{T^*} \right| \ll 1$$

A condição  $|(T - T^*)/T^*| \ll 1 \Rightarrow |T - T^*| \ll |T^*|$  significa que a aproximação é válida numa região muito próxima a  $T^*$ . Por exemplo, se  $T^* = 273,15 \text{ K}$ , podemos considerar a aproximação de primeira ordem como sendo boa para um pequeno intervalo em torno deste valor, por exemplo, para  $272 \text{ K} < T < 274 \text{ K}$ .

Com isto, em primeira ordem, para sólidos e líquidos para os quais sabemos que  $\Delta_{fus}H_m$  e  $\Delta_{fus}V_m$  não devem variar muito na faixa de temperatura e pressão consideradas, a curva de equilíbrio é dada pela reta de equação

$$P = P^* + \frac{\Delta_{fus}H_m}{T^* \Delta_{fus}V_m} (T - T^*)$$

conforme ilustra a Figura 4.8 ( $\Delta_{fus}V_m > 0$ ).

Note que, se  $\Delta_{fus}V_m < 0$ , como acontece no caso da água, a inclinação da reta é negativa, conforme havíamos observado no diagrama de fase respectivo.

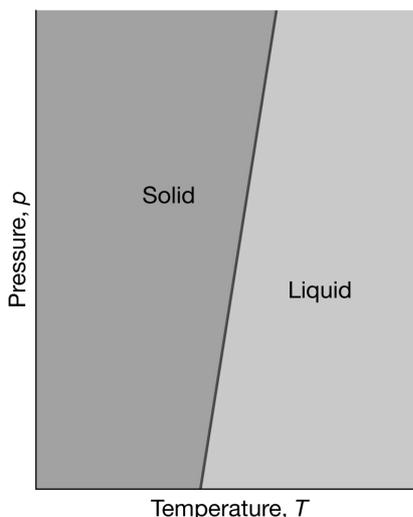


Figura 4.8: Vide texto.

### 4.5.3 – Curva de equilíbrio líquido-vapor e sólido-vapor: equação de Clausius-Clapeyron

A equação de Clapeyron (equação 4.6) pode também ser aplicada para determinar a equação da curva de equilíbrio líquido-vapor num diagrama de fases. Em outras palavras, veremos como obter uma equação que nos dá o comportamento da pressão de vapor de uma substância com a temperatura. A principal diferença é que, no caso, não podemos dizer que  $\Delta_{vap}V_m$  é aproximadamente constante com a temperatura e pressão. Isto porque, se estivermos suficientemente longe do ponto crítico,  $V_m^{vapor} \gg V_m^{líquido}$  e  $\Delta_{vap}V_m \approx V_m^{vapor}$ . A variação de volume é muito maior que no caso anterior, o que faz com que  $dP/dT$  seja menor e  $dT/dP$  seja maior que no caso anterior, ou seja, a temperatura de ebulição é mais sensível à pressão.

Se atribuirmos, então, toda a variação de volume a  $V_m^{vapor}$  e o aproximarmos por um gás ideal (longe do ponto crítico, podemos assumir pressões baixas, de modo que  $V_m^{vapor} \simeq RT/P$ ), teremos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S_m}{\Delta_{trs}V_m} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T(RT/P)} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2/P} = \frac{P\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

ou

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

Observando que

$$\frac{d}{dT} (\ln P) = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$$

obtemos a Equação de Clausius-Clapeyron, que vale para determinar tanto a curva de equilíbrio líquido-vapor quanto sólido-vapor e que também nos diz como a pressão de vapor varia com a temperatura:

$$\frac{d}{dT} (\ln P) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \quad (4.8)$$

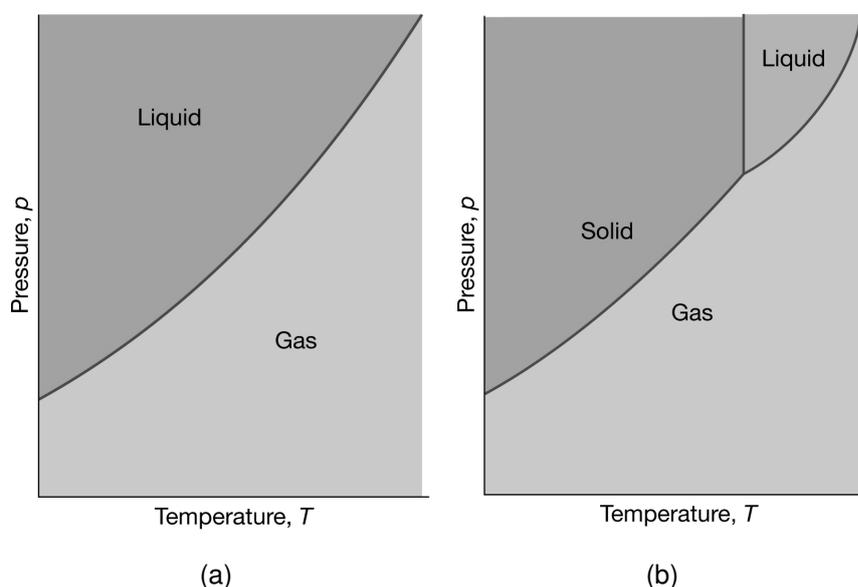


Figura 4.9: Vide texto.

Há vários casos onde se pode aplicar esta última equação. Por exemplo, se  $\Delta_{vap}H_m$  não depende da temperatura na faixa de interesse, podemos integrá-la prontamente, para obter:

$$P = P^* \exp \left[ \frac{-\Delta_{vap}H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

o que nos leva à dependência exponencial ilustrada na Figura 4.9a.

### Curva de equilíbrio sólido-vapor

No caso em que estivermos lidando com transições sólido-vapor, valem as mesmas equações, porém usando  $\Delta_{sub}H_m$ . Note que  $\Delta_{sub}H_m > \Delta_{vap}H_m$ , o que dá inclinações diferentes para as curvas de equilíbrio líquido-vapor e sólido-vapor, conforme mostra a Figura 4.9b.

## 4.6 – Soluções simples

Vimos como utilizar o potencial químico para estudar diagramas de fases de um sistema de um único componente. Nesta parte, veremos o que acontece quando temos uma mistura de várias substâncias. Por simplicidade, trataremos, sempre que possível, de misturas de apenas duas substâncias. Além disso, trataremos de soluções simples, ou seja, onde não haja reações químicas ocorrendo entre os componentes.

A principal diferença é que, agora, devemos sempre nos preocupar sobre como a energia de Gibbs muda com a composição do sistema. Matematicamente, há uma pequena novidade. Uma vez que as propriedades dependem da composição, deveremos calcular derivadas parciais com respeito a variações de massa ( $dn_j$ ) que possam ocorrer.

Para simplificar, iniciamos com soluções homogêneas, onde cada substância está presente numa única fase. Para tratar o problema geral de misturas de vários componentes que estejam presentes em várias fases, precisamos da *regra das fases*, de Gibbs, assunto a ser tratado oportunamente. Aqui, estaremos restritos a casos particulares, que possam servir como introdução ao assunto. O desenvolvimento segue naturalmente até o ponto em que definimos *solução ideal*, vendo as Leis de Raoult e Henry. Uma parte interessante será entender as *propriedades coligativas* destas misturas. Por fim, o tratamento de soluções reais sairá naturalmente das equações deduzidas para soluções ideais ao definirmos uma nova quantidade, a *atividade* dos componentes.

### 4.6.1 – Grandezas parciais molares

Como temos visto, propriedades termodinâmicas de grande interesse são grandezas extensivas, ou seja, que dependem do tamanho do sistema<sup>3</sup>. Assim, estas funções dependem não apenas de  $T$  e  $P$  mas do tamanho do sistema, em outras palavras, das quantidades  $n_1$  e  $n_2$  das duas substâncias presentes numa mistura de dois componentes<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> Quando usamos grandezas molares, eliminamos a dependência do tamanho do sistema, obtendo propriedades intensivas.

<sup>4</sup> Observe atentamente que, se as substâncias 1 e 2 estiverem presentes em mais de uma fase, isto modifica a dependência do volume da mistura. Por exemplo, se 1 e 2 estiverem presentes tanto na forma líquida quanto na forma de vapor, deveremos levar em conta as quantidades  $(n_1^{sol}, n_1^{vap})$  e  $(n_2^{sol}, n_2^{vap})$ . Quando isto acontecer, ficará evidenciado. No momento, iniciaremos

Para ficar claro, exemplificamos com o volume do sistema mas tenha em mente que as **definições e propriedades são idênticas** para as outras grandezas de interesse, como  $H$ ,  $S$  e  $G$ , por exemplo.

Dada uma mistura binária, o volume  $V$  do sistema necessariamente depende, além da temperatura e da pressão, da quantidade de cada substância presente, ou seja,  $V = V(T, P, n_1, n_2)$ . Se mudarmos a temperatura, a pressão ou a quantidade de um dos componentes, o volume deve mudar. Por isso, a derivada total de  $V$  agora deve levar em conta não apenas as variações  $dT$  e  $dP$  mantendo a composição constante (com o que já estamos acostumados), mas também as variações  $dn_1$  e  $dn_2$  mantendo  $T$ ,  $P$  constantes:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$$

As duas últimas derivadas parciais, com respeito a  $dn_1$  e  $dn_2$ , são novidade e há mais de uma notação para designá-las. Tendo em mente que elas são quantidades intensivas (por definição, são quantidades *por mol*) e que estaremos estudando diferentes componentes em uma mistura, vamos adotar a notação<sup>5</sup>

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} \quad e \quad V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1}$$

onde  $V_1$  é o *volume parcial molar* do componente 1 na mistura (analogamente, define-se  $V_2$  para o componente 2).

O significado do volume parcial molar está ilustrado na Figura 4.10. Note que, além de ser definido como uma derivada, o volume parcial molar depende da composição do sistema.

Vale um pequeno exemplo. Se você misturar 50 mL de etanol com 50 mL de água, você não obterá um volume final de 100 mL. Apenas a partir do conhecimento dos volumes parciais molares do etanol e da água, para uma dada composição, você será capaz de calcular quanto será o volume da mistura. O volume parcial molar depende das **interações moleculares** entre as diferentes substâncias da mistura.

#### 4.6.2 – Generalização para $k$ componentes

Tudo o que for feito para uma mistura de dois componentes pode ser feito para uma mistura de vários componentes. Basta lembrar que o volume será uma

estudando misturas homogêneas, conforme dito na introdução.

<sup>5</sup> A notação recomendada pela IUPAC seria, por exemplo,  $\bar{V}_1$

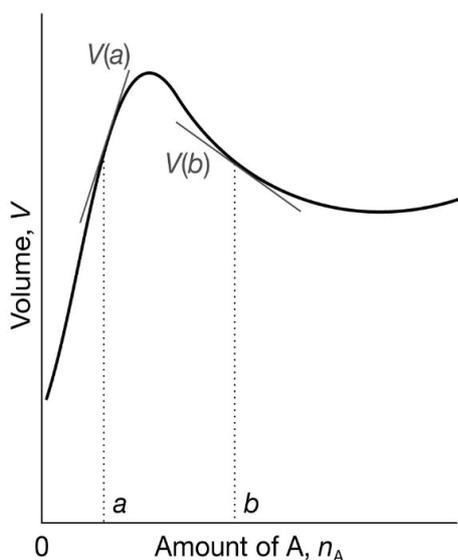


Figura 4.10: Vide texto.

função das quantidades de todos os componentes na mistura, da temperatura e pressão:  $V = V(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$  (para uma mistura de  $k$  substâncias). Neste caso, a derivada total de  $V$  pode ter uma expressão longa e o que nos interessa é que o volume parcial molar de uma dada componente  $j$ , é definido da mesma forma que antes:

$$V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (4.9)$$

onde a notação  $n_{i \neq j}$  significa que a derivada é calculada mantendo constantes todos os componentes  $i$  diferentes do componente  $j$ , além da pressão e temperatura ou, de forma equivalente, mantendo a quantidade de todos os outros componentes constantes. Veja que, se houver apenas dois componentes, esta definição mais abrangente reduz-se à anterior.

Esta notação traz maior generalidade para as definições e, embora estejamos preocupados neste momento mais com sistemas de apenas dois componentes, vamos utilizá-la de forma intercambiável quando conveniente.

### 4.6.3 – Teorema de Euler para funções homogêneas

Em um instante, veremos que este teorema simples é fundamental para nosso estudo.

Uma função é chamada homogênea quando:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_m) = \lambda f(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (4.10)$$

Para funções que exibem esta propriedade, o teorema nos diz que:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_m) = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_m \frac{\partial f}{\partial x_m} \quad (4.11)$$

Em palavras, isto quer dizer que, se conhecemos as derivadas parciais de  $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$  (o gradiente da função), podemos calcular seu valor em qualquer conjunto de coordenadas  $(x_1, x_2, \dots, x_m)$  da forma indicada pelo teorema (produto escalar do gradiente de  $f$  pelo vetor de coordenadas  $(x_1, x_2, \dots, x_m)$ ).

#### 4.6.4 – Homogeneidade $\times$ funções termodinâmicas extensivas

Tome como exemplo o volume total de uma solução onde estão presentes  $n_1$  mols do componente 1 (por exemplo, água) e  $n_2$  mols do componente 2 (por exemplo, etanol). Suponha que, no início, você tenha preparado 1,0 L desta solução. Se você preparar mais meio litro *nas mesmas proporções* e adicionar ao 1,0 L que você já tinha, o volume total aumentará para 1,5 L. Matematicamente, o que você fez foi:

1. preparou 1,0 L na proporção  $\frac{n_1}{n_2}$
2. após ter preparado o outro meio litro e ter adicionado ao 1,0 L que já estava pronto, você obteve 1,5 L no total. Uma vez que você usou a mesma proporção nas duas misturas, o número de mols no total de 1,5 L será:

$$\frac{1,0 \times n_1}{1,0 \times n_2} + \frac{0,5 \times n_1}{0,5 \times n_2} = \frac{1,5 \times n_1}{1,5 \times n_2}$$

3. veja que o volume passou de 1,0 L para 1,5 L, ou seja,  $V(1,5n_1, 1,5n_2) = 1,5V(n_1, n_2)$
4. Isto nos permite dizer que, qualquer que fosse o fator de multiplicação ( $\lambda$ ), teríamos

$$V(\lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda V(n_1, n_2) \quad (4.12)$$

ou seja, o volume é uma função homogênea.

**Importante:** se você não tivesse usado proporções iguais no preparo do outro meio litro, teríamos que saber os volumes parciais molares do álcool e

da água para calcular o volume total resultante. Note que apenas obtivemos o resultado 1,5 L porque a solução adicionada era a mesma.

Veja que, assim como o volume,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$  e  $G$  também dependem do tamanho do sistema, são variáveis *extensivas* que mudam com a massa da mesma forma que o volume. Ou seja,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$  e  $G$  também atendem ao Teorema de Euler para funções homogêneas.

#### 4.6.5 – Conseqüências do teorema para funções homogêneas

Note que,  $T$  e  $P$  são variáveis *intensivas* (se subdividimos um sistema em equilíbrio, os subsistemas resultantes estarão na mesma temperatura e pressão que o sistema total antes da divisão). Isto significa que, se mudarmos apenas o número de mols dos componentes, mantendo  $T$  e  $P$  constantes, o Teorema pode ser aplicado desprezando-se estas variáveis.

Por exemplo, aplicando o Teorema de Euler para o volume, obtemos,

$$V(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_m) = \lambda V(n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (4.13)$$

$$V(n_1, n_2, \dots, n_m) = n_1 \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{i \neq 1}} + n_2 \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{i \neq 2}} + \dots + n_m \left( \frac{\partial V}{\partial n_m} \right)_{T, P, n_{i \neq m}} \quad (4.14)$$

Lembrando que o volume parcial molar da componente  $j$  é definido por

$$V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

podemos escrever a última equação como:

$$V(n_1, n_2, \dots, n_m) = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_m V_m = \sum_{i=1}^m n_i V_i \quad (4.15)$$

Determinamos, assim, como o volume pode ser escrito em função da composição da mistura e dos volumes parciais molares.

No caso de dois componentes, esta expressão resume-se a

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (4.16)$$

Voltando ao pequeno exemplo de uma mistura de água e etanol (seção 4.6.1, pág. 148), podemos calcular o volume final de uma mistura entre eles a partir desta última expressão, se tivermos em mãos  $n_{\text{água}}$  e  $V_{\text{água}}$ , e  $n_{\text{etanol}}$  e  $V_{\text{etanol}}$ .

### 4.6.6 – Equação fundamental da Termodinâmica Química

Considere uma solução contendo  $n_1$  mols do componente 1 e  $n_2$  mols do componente 2. De forma análoga ao volume, a energia de Gibbs do sistema será  $G = G(T, P, n_1, n_2)$  e sua derivada total será

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (4.17)$$

Em aulas anteriores, no estudo de sistemas homogêneos (só uma fase presente) de um componente, havíamos visto que

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + VdP \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad e \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Podemos estender estas equações para o caso presente da mesma forma que temos feito, considerando  $S$ ,  $V$  como dependentes também da composição do sistema. Assim, temos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} &= -S(T, P, n_1, n_2) \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} &= V(T, P, n_1, n_2) \end{aligned}$$

Havíamos visto, também, que, para um sistema de um só componente, o potencial químico era a energia de Gibbs molar do sistema. Estendemos esta idéia para um sistema de vários componentes definindo o potencial químico dos componentes 1 e 2 na mistura como sendo:

$$\mu_1 = \mu_1(T, P, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} \quad e \quad \mu_2 = \mu_2(T, P, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} \quad (4.18)$$

Substituindo estas últimas expressões na derivada total de  $G$  (equação 4.17) para um sistema binário, ficamos com:

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \\ &= -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \end{aligned}$$

Esta é a *equação fundamental da Termodinâmica Química* para um sistema de dois componentes.

### Equação fundamental para uma mistura de $k$ componentes

No caso em que temos várias componentes, definimos o potencial químico para cada componente de forma análoga ao que fizemos com o volume (equação 4.9). Temos, então, que o componente  $j$  da mistura terá um potencial químico definido por

$$\mu_j = \mu_j(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (4.19)$$

O mesmo raciocínio de antes nos permite escrever a *equação fundamental da Termodinâmica Química* como

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots + \mu_k dn_k \\ &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (4.20)$$

Desta última equação são deduzidas importantes relações no estudo de equilíbrio químico.

### 4.6.7 – Equação de Gibbs-Duhem

#### $G$ é uma função homogênea da composição

Como havíamos mencionado acima,  $G$  comporta-se exatamente como o volume quando mudamos a composição de uma mistura e podemos escrever equações análogas a 4.13 e 4.14, para  $T$ ,  $P$  constantes:

$$G(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_m) = \lambda G(n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (4.21)$$

$$G(n_1, n_2, \dots, n_m) = n_1 \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{i \neq 1}} + n_2 \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{i \neq 2}} + \dots + n_m \left( \frac{\partial G}{\partial n_m} \right)_{T, P, n_{i \neq m}} \quad (4.22)$$

Lembrando a definição de potencial químico de um componente numa mistura (equação 4.19),

$$\mu_j = \mu_j(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

podemos escrever a equação 4.22 como

$$G(n_1, n_2, \dots, n_m) = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots + n_m\mu_m = \sum_{i=1}^m n_i\mu_i \quad (4.23)$$

que é análoga à expressão 4.15 para o volume da mistura.

### Observação

Esta última equação é uma forma de comprovar o que foi dito antes sobre potencial químico para um sistema de um único componente. Neste caso, haveria apenas  $n = n_1$  mols de um único componente e  $G = n\mu$ , ou seja,  $\mu = G/n = G_m$ , a energia molar do sistema. Interessante observar que isto se deve ao fato de que  $G$  é uma propriedade extensiva e mais, uma função homogênea.

### Derivando a Equação de Gibbs-Duhem

No caso em que uma mudança de composição seja feita a pressão e temperatura constantes, a equação fundamental da Termodinâmica Química (equação 4.20) nos diz que

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Além disso, da propriedade de homogeneidade da energia de Gibbs, obtivemos a equação 4.23:

$$G(n_1, n_2, \dots, n_m) = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots + n_m\mu_m = \sum_{i=1}^m n_i\mu_i$$

Como vimos, o potencial químico depende da composição do sistema, ou seja, se mudarmos a composição devemos esperar uma mudança nos potenciais dos componentes. Desta forma, a diferencial total de  $G = \sum_{i=1}^k n_i\mu_i$  (equação 4.23), deve levar isto em conta:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$$

Assim, obtivemos duas expressões para a diferencial total de  $G$ . A primeira, cuja origem é a equação fundamental da Termodinâmica Química (equação 4.20

para  $T$ ,  $P$  constantes) e esta última, que se verifica a partir do fato de que  $G$  é uma função extensiva e tem a propriedade matemática de ser homogênea (equações 4.21 a 4.23). As duas expressões para a mesma diferencial  $dG$  necessariamente devem ser iguais:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$$

Disto, obtemos a *equação de Gibbs-Duhem*:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (4.24)$$

Se não tivéssemos considerado  $T$ ,  $P$  constantes, teríamos obtido, pelo mesmo caminho<sup>6</sup>,

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0$$

#### 4.6.8 – Equação de Gibbs-Duhem para sistema binário

Para fixar, vamos fazer novamente esta dedução no caso de um sistema de duas componentes. Começamos da mesma forma:

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 \Rightarrow dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

Para  $T$ ,  $P$  constantes, tínhamos, da termodinâmica, que

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Substituindo esta última na penúltima equação, temos a equação de Gibbs-Duhem para um sistema de dois componentes:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (4.25)$$

<sup>6</sup> o leitor atento deverá notar que deduzimos as equações 4.21 a 4.23 sob a condição  $T$ ,  $P$  constantes. Entretanto, como ambas são variáveis intensivas, a propriedade de homogeneidade pode ser reescrita como  $G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_m) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m)$ . Mostra-se facilmente que, mesmo  $T$ ,  $P$  não sendo constantes, permanece válida a relação 4.23. Há, inclusive, uma forma mais elegante de obtê-la usando-se a definição de energia de Gibbs a partir da energia interna do sistema (que também é uma função homogênea), escrita como  $E = E(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$  (vide Reif, R., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 1965, McGraw-Hill).

### 4.6.9 – Significado da Equação de Gibbs-Duhem

A equação de Gibbs-Duhem coloca uma restrição (vínculo matemático) sobre as mudanças que podem ocorrer nas variáveis do sistema. Em particular, isto significa que o potencial químico de um componente não pode variar de qualquer jeito. Ele está “amarrado” ao potencial químico dos outros componentes através da equação 4.24.

Vejamus o exemplo de um sistema binário. Neste caso, há dois componentes, 1 e 2, cujas frações molares respeitam as seguintes relações:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow x_1 + x_2 = \frac{n_1 + n_2}{n_1 + n_2} = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$$

de modo que podemos escrever a Equação de Gibbs-Duhem como (basta dividir a equação 4.25 por  $n_1 + n_2$ ):

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

ou, substituindo  $x_2 = 1 - x_1$ ,

$$x_1 d\mu_1 + (1 - x_1) d\mu_2 = 0$$

Isto mostra claramente que, com a temperatura e pressão constantes, se mudarmos a composição (alterarmos  $n_1$  ou  $n_2$ ), a mudança no potencial químico do componente 2 não é independente da mudança no potencial químico do componente 1, devendo respeitar a equação acima.

Também vemos que

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \Rightarrow d\mu_2 = \left( \frac{-n_1}{n_2} \right) d\mu_1$$

o que significa que se o potencial químico de um componente aumenta, o do outro componente deve necessariamente diminuir. Além disso, a razão  $\frac{-n_1}{n_2}$  dá a magnitude com a qual as mudanças nos potenciais químicos estarão relacionadas.

### 4.6.10 – Equação de Gibbs-Duhem para outras grandezas

Para todas as grandezas parciais molares ( $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $G$ , etc. ) pode-se derivar uma equação do tipo Gibbs-Duhem. Basta seguir o raciocínio exposto acima.

No caso do volume de uma solução binária numa dada pressão e temperatura, por exemplo, diferenciando a expressão 4.16 ( $V(T, P, n_1, n_2) = n_1V_1 + n_2V_2$ ), temos

$$dV = n_1dV_1 + n_2dV_2 + V_1dn_1 + V_2dn_2$$

Para  $T, P$  constantes, podemos também escrever que

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} dn_2 = V_1dn_1 + V_2dn_2$$

Igualando as duas últimas expressões, temos

$$V_1dn_1 + V_2dn_2 = dV = n_1dV_1 + n_2dV_2 + V_1dn_1 + V_2dn_2$$

que resulta na expressão desejada

$$n_1dV_1 + n_2dV_2 = 0$$

cuja interpretação é análoga à de antes.

A Figura 4.11 exemplifica esta última expressão. Se variarmos o volume parcial molar de um componente, a variação do volume parcial molar do outro componente estará determinada automaticamente.

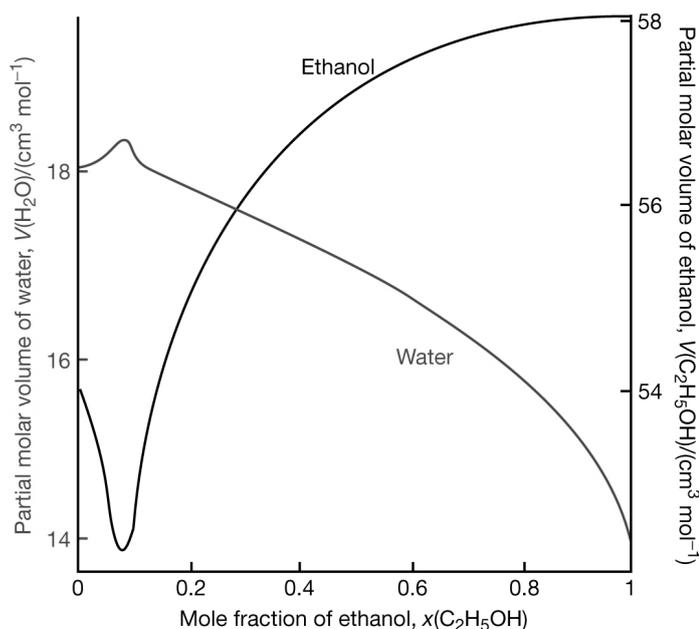


Figura 4.11: Vide texto.

Além disso, também vale

$$dV_2 = \left( \frac{-n_1}{n_2} \right) dV_1$$

Note, na Figura 4.11 que, enquanto o volume parcial molar de um componente aumenta, o do outro componente diminui, conforme requerido pelo sinal negativo na expressão acima. Além disso, observe que a razão de crescimento do volume parcial molar muda conforme mudamos a razão molar da mistura, e que, quando o volume de um componente se altera mais rapidamente, o do outro componente se altera mais vagarosamente. Verifique isto na Figura e interprete de acordo com a expressão acima.

## 4.7 – Mistura de gases ideais

Nosso objetivo é tratar misturas quaisquer. Esta passagem é fundamental, entretanto, por duas razões. Primeiro porque utiliza o familiar conceito de gás ideal para introduzir um tratamento matemático novo e que será estendido a outros casos posteriormente. Segundo, porque o conceito de *mistura ideal*, que aparece de forma natural, será usado adiante para introduzir o conceito de *solução ideal*<sup>7</sup>.

### 4.7.1 – Gás ideal puro: variação da energia de Gibbs com a pressão e *pressão padrão*

Como vimos anteriormente, a variação da energia de Gibbs com a pressão, a temperatura constante, é dada por

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Se soubermos como  $V$  se comporta com a pressão, para uma temperatura fixa, poderemos integrar esta equação para obter

$$dG = VdP$$

$$\Rightarrow \Delta G = \int_{G_1}^{G_2} dG = G(T, P_2) - G(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad (T \text{ constante})$$

<sup>7</sup> podendo também ser usado para definir *mistura ideal de sólidos*.

Se fizermos  $P_1 = P^\circ$ , com  $P^\circ$  sendo a *pressão padrão* de 1 bar, e  $P_2 = P$  (uma pressão qualquer), podemos escrever que

$$G(T, P) = G(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V dP \quad (\text{T constante})$$

Para um gás ideal puro, temos

$$\begin{aligned} \int_{P^\circ}^P \frac{nRT}{P} dP &= nRT \int_{P^\circ}^P \frac{1}{P} dP = nRT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \\ \Rightarrow G(T, P) &= G(T, P^\circ) + nRT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (\text{T constante}) \end{aligned}$$

ou, de forma simplificada,

$$G = G^\circ + nRT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (\text{T constante})$$

onde  $G^\circ$  é a energia de Gibbs quando a pressão é igual à pressão padrão  $P^\circ$  (que, por definição, é 1 bar). Uma vez que  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , se a pressão  $P$  for expressa na unidade *bar*, pode-se escrever apenas  $P$  ao invés de  $P/(1 \text{ bar})$ . Você deve ficar atento quando encontrar este tipo de notação.

Uma equação idêntica pode ser escrita para a energia de Gibbs molar:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (\text{T constante}) \quad (4.26)$$

#### 4.7.2 – Gás ideal numa mistura:

##### variação do potencial químico com a pressão

Uma vez que, para uma substância pura, o potencial químico nada mais é que a energia de Gibbs molar ( $\mu = G_m$ ), podemos reescrever diretamente a equação 4.26 como

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (\text{T, P constantes}) \quad (4.27)$$

onde  $\mu^\circ$  é chamado **potencial químico padrão**, cujo valor é definido quando  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Queremos estudar o que acontece com o potencial químico dos componentes de uma mistura de gases ideais. A Lei de Dalton (seção 1.2.3, pág. 12) afirma que a pressão exercida por uma mistura de gases perfeitos é a soma das pressões que cada um deles exerceria individualmente se ocupasse o mesmo volume

sozinho. A pressão parcial de cada gás é  $P_j = x_j P$ , onde  $x_j$  é a fração molar do gás na mistura e  $P$  a pressão total da mistura.

Com isto, cada gás ideal na mistura de gases ideais, deve respeitar, individualmente, a equação 4.27 com a pressão sendo a respectiva pressão parcial do gás na mistura. De forma geral, para o gás de número  $j$  numa mistura de  $k$  gases ideais, escrevemos:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right) \quad (4.28)$$

Observe que trocamos a pressão total do sistema por  $P_j$ , a pressão parcial do gás na mistura. Esta equação pode ser escrita de outra forma se usarmos a Lei de Dalton (pela qual a pressão parcial do gás ideal é  $P_j = x_j P$ ) para substituir  $P_j$ :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{x_j P}{P^\circ} \right) \quad (4.29)$$

### 4.7.3 – Mistura ideal

Queremos estudar mudanças de composição que ocorrem enquanto a pressão e temperatura são constantes. Em outras palavras, estamos interessados em ver como as propriedades do sistema se alteram diante de mudanças apenas na composição: queremos separar o efeito de mudanças na pressão do efeito de mudanças na composição.

No estudo de misturas, também é conveniente utilizarmos uma nova referência para o potencial químico dos componentes. Esta nova referência será o potencial químico da substância quando pura. A equação 4.29 é válida para  $x_j \in [0, 1]$ , o que nos permite mudar de  $\mu_j^\circ$  para esta nova referência.

No caso de dois componentes,  $x_2 = 1 - x_1$  e, quando  $x_1 = 1$ , significa que  $x_2 = 0$ , ou seja, temos o gás 1 puro. Nesta condição, quando  $x_1 = 1$ , definimos o potencial químico do gás puro por:

$$\mu_1^* = \mu_1(x_1 = 1) = \mu_1^\circ + RT \ln \left( \frac{x_1 P}{P^\circ} \right) = \mu_1^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (4.30)$$

Se houver vários gases ideais misturados, para cada um deles, podemos definir  $\mu_j^*$  de forma análoga:

$$\mu_j^* = \mu_j(x_j = 1) = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad (4.31)$$

Assim sendo, temos duas definições:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{x_j P}{P^\circ} \right)$$

$$\mu_j^* = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right)$$

Veja que isto nos permite eliminar  $\mu_j^\circ$  subtraindo a segunda equação da primeira:

$$\mu_j - \mu_j^* = RT \left[ \ln \left( \frac{x_j P}{P^\circ} \right) - \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \right] = RT \ln \left( \frac{x_j P P^\circ}{P^\circ P} \right) = RT \ln x_j$$

Desta forma chegamos à importante relação:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j \quad (\text{mistura ideal}) \quad (4.32)$$

Observe que foi feito o seguinte. Antes, sabíamos quanto era  $\mu$  numa determinada pressão com base em seu valor na pressão padrão. Agora, apenas trocamos a referência: sabemos como calcular o potencial químico de um componente numa mistura a partir do valor que ele teria se o componente estivesse puro<sup>8</sup>.

Além disso, a expressão 4.32 é também utilizada para definir uma *mistura ideal*: misturas cujos potenciais químicos podem ser escritos desta forma são ditas ideais. Voltaremos a este ponto adiante.

#### 4.7.4 – Termodinâmica da mistura de dois gases ideais

Quando misturamos dois gases ideais (vide Figura abaixo), podemos calcular  $\Delta_{mix}G$  e  $\Delta_{mix}S$  (além de outras quantidades como  $\Delta_{mix}V$  ou  $\Delta_{mix}H$ , por exemplo).

Utilizando as expressões 4.23 e 4.32, podemos calcular a energia de Gibbs de uma mistura<sup>9</sup>:

$$G(T, P, n_1, n_2) = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

$$= n_1 (\mu_1^* + RT \ln x_1) + n_2 (\mu_2^* + RT \ln x_2)$$

<sup>8</sup> Veja que continuamos a depender de  $\mu^\circ$  implicitamente através da equação 4.31, que define o próprio  $\mu^*$ . Entretanto, a vantagem é que, agora, temos uma forma mais adequada para o estudo de soluções, como veremos.

<sup>9</sup> lembre-se que  $G = G(T, P, n_1, n_2)$ , dependendo destas variáveis implicitamente através de  $\mu_j^*$ .

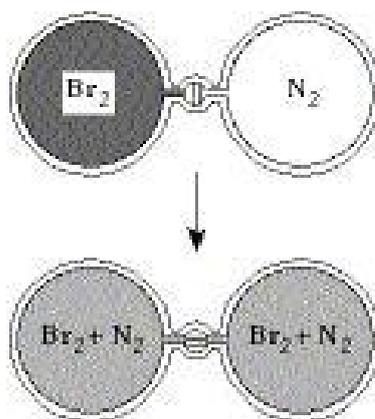


Figura 4.12: reprodução da Figura 3.2, pág. 80

No estado inicial (cuja energia de Gibbs é  $G_i$ ), temos os gases puros e separados, de modo que, tanto  $x_1$  quanto  $x_2$  são iguais a 1. Após a mistura (estado final, correspondente a  $G_f$ ), teremos  $n = n_1 + n_2$ ,  $x_1 = n_1/(n_1 + n_2) = n_1/n$  e  $x_2 = n_2/(n_1 + n_2) = n_2/n$ . Aplicando a última equação aos estados inicial e final, temos:

$$\begin{aligned}
 G_f &= n_1(\mu_1^* + RT \ln x_1) + n_2(\mu_2^* + RT \ln x_2) \\
 G_i &= n_1(\mu_1^* + RT \ln 1) + n_2(\mu_2^* + RT \ln 1) \\
 \hline
 \Delta_{mix}G &= G_f - G_i = n_1RT \ln x_1 + n_2RT \ln x_2 \\
 &= nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)
 \end{aligned}$$

Note que, como  $x_1$  e  $x_2$  são frações molares (ambas menores que 1 numa mistura),  $\Delta_{mix}G < 0$  para quaisquer quantidades  $n_1$  e  $n_2$  que forem misturadas, ou seja, a mistura acontece espontaneamente a pressão e temperatura constantes (se dois gases a mesma temperatura e pressão são colocados juntos, um vai se difundir espontaneamente no outro até que a mistura fique homogênea). Veja, também,  $\Delta_{mix}G$  depende também da temperatura.

Podemos, também, calcular facilmente a variação de entropia neste processo, lembrando que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Podemos aplicar diretamente esta relação a  $\Delta_{mix}G$  (o que é equivalente a aplicar a relação a todos os passos) para obter:

$$\Delta_{mix}S = S_f - S_i = \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Veja que, ao contrário  $\Delta_{mix}G$ ,  $\Delta_{mix}S$  é positivo para quaisquer quantidades misturadas. Isto é esperado porque, após a mistura, o sistema fica mais desordenado.

Por último, note que a variação na energia de Gibbs e na entropia evidentemente deveria depender das quantidades que são misturadas. Ambas as expressões confirmam isto. Um gráfico da dependência destas variações com  $n_1$  e  $n_2$  é mostrado na Figura 4.13 (lembre que basta analisar  $x_1$ , já que  $x_2 = 1 - x_1$ ).

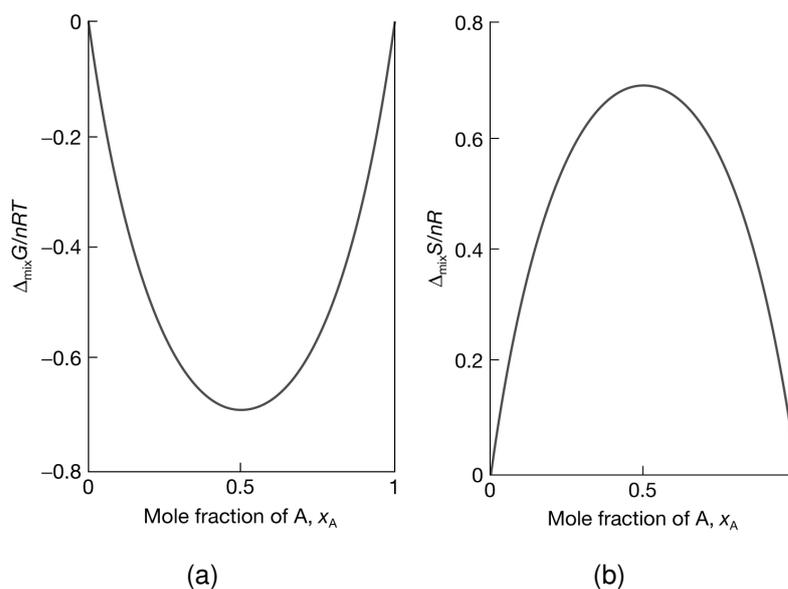


Figura 4.13: Vide texto.

## 4.8 – Soluções: condição de equilíbrio e potencial químico de líquidos

É possível aproveitar o tratamento para gases ideais visto acima para soluções envolvendo líquidos e sólidos.

### 4.8.1 – Condição de equilíbrio

De forma semelhante à condição de equilíbrio entre as fases de um único componente (seção 4.3, pág. 139), para que uma mistura de vários componentes esteja *em equilíbrio*, além de a temperatura e pressão serem constantes, mostra-se que, para cada componente, duas fases quaisquer devem ter o mesmo potencial químico (esta é a condição de equilíbrio de fases para misturas).

Considere um componente  $j$  de uma solução que esteja presente tanto na fase vapor (abreviada por *vap*) desta solução quanto na fase líquida (abreviada por *sln*). Se a solução estiver em equilíbrio, necessariamente os potenciais químicos deste componente nestas duas fases deverão ser iguais:

$$\mu_j(vap) = \mu_j(sln) \quad (4.33)$$

Isto significa que o potencial de cada componente na fase líquida da solução pode ser medido através do potencial químico do componente na fase vapor da solução, quando a solução estiver em equilíbrio.

### 4.8.2 – Potencial químico de líquidos

Vimos acima que o potencial químico de um gás ideal numa mistura de gases ideais é (equação 4.28):

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right)$$

onde, da definição 4.27,  $\mu_j^\circ$  é o potencial químico do vapor do componente  $j$ , calculado na pressão padrão  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Vamos aproximar a fase vapor da solução como sendo um gás ideal. Esta não é uma má aproximação<sup>10</sup> já que a magnitude da pressão de vapor de soluções normalmente é baixa (por ex., a pressão de vapor da água a  $293 \text{ K} \simeq 0,02 \text{ atm}$ ).

Considerando a fase vapor como um gás ideal, podemos igualar a última expressão à equação 4.33 para obter

$$\mu_j(sln) = \mu_j(vap) = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right) \quad (4.34)$$

onde  $P_j$  é a pressão de vapor parcial do componente na fase vapor da solução.

O que fizemos, assim, foi obter o potencial químico de um componente na fase líquida da solução através do potencial químico que este componente tem na fase vapor da solução em equilíbrio.

Para que as equações fiquem numa forma mais adequada ao estudo de soluções, vamos eliminar  $\mu_j^\circ$  (que é referente à fase gasosa, não à fase líquida de  $j$ ) procedendo de forma parecida com o que fizemos no caso de uma mistura de

<sup>10</sup> Uma descrição mais próxima da realidade, entretanto, seria obtida utilizando-se o conceito de *fugacidade* ao invés de pressão (pode-se dizer, de forma simplificada, que a fugacidade seja uma espécie de “pressão efetiva”). Veremos em breve, porém, que desvios da idealidade serão levados em conta quando introduzirmos o conceito de *atividade*.

gases ideais, introduzindo  $\mu_j^*(l)$ : potencial químico do componente  $j$  quando ele está *puro e líquido*<sup>11</sup>. Para defini-lo, usamos novamente a equação 4.33:

$$\mu_j^*(l) = \mu_j^*(vap)$$

Lembramos, ainda, que a equação 4.28 nos dá o potencial químico do gás ideal de número  $j$  numa mistura de gases ideais:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right)$$

Como estamos interessados em  $\mu_j^*(vap)$ , devemos usar nesta última equação a pressão  $P_j^*$ , que significa a pressão de vapor do componente líquido  $j$  se ele estivesse puro:

$$\mu_j^*(vap) = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j^*}{P^\circ} \right)$$

Desta forma, ficamos com

$$\mu_j^*(l) = \mu_j^*(vap) = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j^*}{P^\circ} \right) \quad (4.35)$$

Note que obtivemos duas equações ( 4.34 e 4.35):

$$\begin{aligned} \mu_j(sln) &= \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right) \\ \mu_j^*(l) &= \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j^*}{P^\circ} \right) \end{aligned}$$

Se subtrairmos a segunda da primeira, ficamos com

$$\mu_j(sln) - \mu_j^*(l) = RT \left[ \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right) - \ln \left( \frac{P_j^*}{P^\circ} \right) \right] = RT \ln \left( \frac{P_j P^\circ}{P_j^* P^\circ} \right) = RT \ln \left( \frac{P_j}{P_j^*} \right)$$

e, em conseqüência,

$$\mu_j(sln) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{P_j}{P_j^*} \right) \quad (4.36)$$

Veja que eliminamos  $\mu_j^\circ$  e passamos nossa referência para  $\mu_j^*(l)$ .

Sumarizando a notação:

<sup>11</sup> Veja que esta condição vem simplesmente do fato de estarmos tratando do caso de uma solução. Para distinguir quando este componente está puro na forma líquida de quando está em solução, trocamos *sln* por *l* na equação que segue.

- $\mu_j(sln)$ : potencial químico do componente  $j$  na fase líquida da solução;
- $\mu_j^*(l)$ : potencial químico do componente  $j$  em sua forma líquida, se ele estivesse puro;
- $P_j$ : pressão parcial que o componente  $j$  da solução tem na fase vapor da solução;
- $P_j^*$ : pressão de vapor que o componente  $j$  da solução teria se ele estivesse puro.

## 4.9 – Solução ideal: Lei de Raoult

Sabemos que uma mistura de gases ideais obedece a Lei de Dalton. Veremos agora um critério que define uma “solução ideal”, uma classe especial de soluções, cujas propriedades permitem um tratamento matemático mais simples. No caso de gases ideais, assumimos que não há interação nenhuma entre as moléculas dos gases. No caso de soluções, ao contrário, há interações entre as moléculas da fase líquida. Portanto, uma solução ideal *não* pode ser definida como aquela onde não haja interação entre as moléculas.

Considere uma solução de apenas dois componentes 1 e 2. Uma vez que há interação molecular, buscamos um critério que simplifique o tipo de interação que ocorre. Podemos, então, pensar que uma solução ideal é aquela em que as moléculas dos dois componentes estão aleatoriamente distribuídas na fase líquida da solução. Isto deve ocorrer se o tamanho das moléculas de ambos os componentes for parecido e se as interações moleculares de cada componente puro forem similares às interações quando os componentes estão misturados. Esquemáticamente, podemos dizer que, na média, as interações do tipo 1 – 1 e do tipo 2 – 2 são iguais às interações 1 – 2 que ocorrem quando misturamos o componente 1 e 2. Intuitivamente, espera-se que isto ocorra em soluções de componentes quimicamente similares. Por exemplo, benzeno+tolueno, hexano+heptano, etc.

Estudando soluções de líquidos quimicamente similares, Raoult verificou que a pressão de vapor parcial que cada componente exerce na solução é diretamente proporcional à pressão de vapor que ele tem quando está puro, e que a constante de proporcionalidade é simplesmente sua fração molar. Em símbolos,

$$P_j = x_j P_j^* \quad (\text{Lei de Raoult, solução ideal}) \quad (4.37)$$

onde, novamente,  $P_j$  é a pressão de vapor do componente líquido na solução,  $P_j^*$  é a pressão de vapor que este componente líquido tem quando está puro e  $x_j$  é sua fração molar na solução<sup>12</sup>. Quando os componentes de uma solução apresentam este comportamento *em toda a faixa de composição*, dizemos que ela é uma *solução ideal*.

A equação 4.36

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{P_j}{P_j^*} \right)$$

é válida para qualquer solução<sup>13</sup>. No caso especial de soluções ideais, que respeitam a Lei de Raoult, esta equação fica

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln x_j \quad (4.38)$$

Veja que esta expressão é muito similar à definição 4.32 para misturas ideais. De fato, ela às vezes é utilizada como definição de solução ideal.

Para solução ideais, podemos *definir* a pressão de vapor total da solução simplesmente como a soma das pressões de vapor parciais. Para uma solução ideal binária, temos, por exemplo:

$$\begin{aligned} P_{total} &= P_1 + P_2 \\ &= x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \\ &= x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* \\ &= P_2^* + x_1 (P_1^* - P_2^*) \end{aligned} \quad (4.39)$$

de forma que, num diagrama  $P_{total} \times x_1$ , a pressão total é representada por uma reta, conforme mostra a Figura 4.14(a). Também são retas as pressões parciais  $P_j = x_j P_j^*$ . Os valores  $P_1^*$  e  $P_2^*$  podem ser lidos diretamente do gráfico (fazendo  $x_1 = 1$  e  $x_2 = 1$ , respectivamente). A Figura 4.14(b) ilustra uma solução que essencialmente comporta-se como ideal.

## 4.10 – Termodinâmica de uma solução ideal

Podemos facilmente calcular a variação da energia de Gibbs  $\Delta_{mix}G$  quando misturamos dois componentes líquidos, de forma similar ao que fizemos no caso da mistura de dois gases ideais (seção 4.7.4, pág. 162).

<sup>12</sup> Não confunda isto com a Lei de Dalton para gases ideais!

<sup>13</sup> Note que, para derivar a equação 4.36, assumimos que a fase vapor da solução é ideal mas não fizemos nenhuma restrição para a fase líquida.

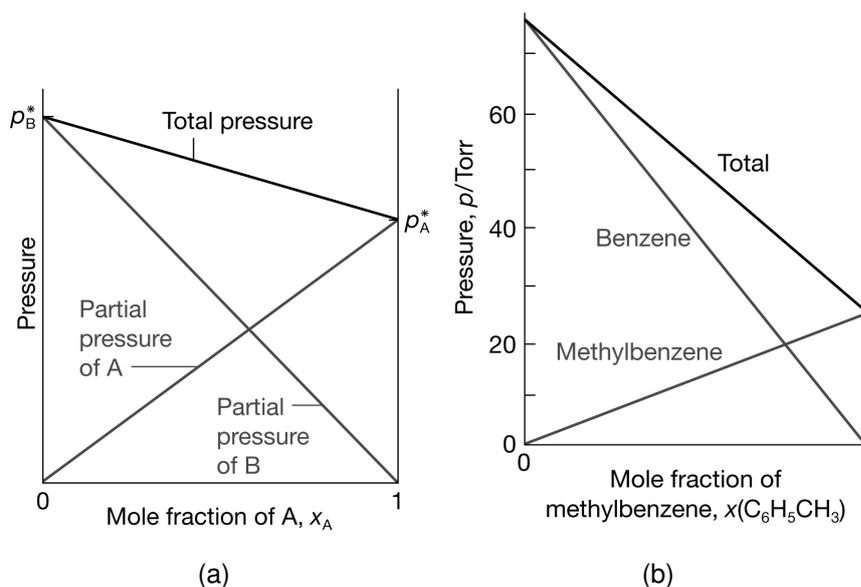


Figura 4.14: Vide texto.

Para isto, usamos a equação 4.38

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln x_j$$

para calcular  $G_i$  e  $G_f$ , a energia de Gibbs dos componentes separados e após serem misturados, respectivamente. Note que, antes da mistura, os dois componentes estão puros e os potenciais químicos dos componentes 1 e 2 são dados simplesmente por  $\mu_1^*(l)$  e  $\mu_2^*(l)$ , com a energia de Gibbs inicial sendo

$$G_i = n_1\mu_1^*(l) + n_2\mu_2^*(l)$$

Após feita a solução, a energia de Gibbs final pode ser calculada aplicando a equação 4.38 a 1 e 2:

$$\mu_1(\text{sln}) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1$$

$$\mu_2(\text{sln}) = \mu_2^*(l) + RT \ln x_2$$

$$G_f = n_1\mu_1(\text{sln}) + n_2\mu_2(\text{sln})$$

$$= n_1[\mu_1^*(l) + RT \ln x_1] + n_2[\mu_2^*(l) + RT \ln x_2]$$

Subtraindo  $G_i$  de  $G_f$ , ficamos com

$$\begin{aligned}
 G_f &= n_1[\mu_1^*(l) + RT \ln x_1] + n_2[\mu_2^*(l) + RT \ln x_2] \\
 G_i &= n_1\mu_1^*(l) + n_2\mu_2^*(l)
 \end{aligned}
 \tag{4.40}$$


---


$$\Delta_{mix}G = G_f - G_i = n_1RT \ln x_1 + n_2RT \ln x_2 = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Como  $x_1$  e  $x_2$  são frações molares menores que 1,  $\Delta_{mix}G < 0$  para quaisquer quantidades  $n_1$  e  $n_2$  que forem misturadas, ou seja, uma solução ideal forma-se espontaneamente a partir dos componentes separados. Além disso, note que  $\Delta_{mix}G$  depende da temperatura mas não depende da pressão total do sistema.

Este resultado é o mesmo que para uma mistura de gases ideais. Entretanto, tenha em mente que, numa solução ideal, *há interação* molecular, o que não acontece no caso de gases ideais. A semelhança surge do fato de que, em ambos os casos, as moléculas na solução estão misturadas aleatoriamente. A variação de entropia no processo é dada por

$$\Delta_{mix}S = S_f - S_i = - \left( \frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \tag{4.41}$$

$\Delta_{mix}S$  é positivo para quaisquer quantidades misturadas já que, após a mistura, o sistema fica mais desordenado.

Além disso, como  $\Delta_{mix}G$  não depende da pressão, vemos também que

$$\Delta_{mix}V = V_f - V_i = \left( \frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = 0$$

o que nos leva à importante conclusão de que o volume de uma solução *ideal* nada mais é do que a soma dos volumes dos componentes em separado, antes da mistura.

A variação de entalpia também pode ser calculada a partir das expressões 4.40 e 4.41:

$$\Delta_{mix}H = H_f - H_i = \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S = 0$$

o que indica que não há troca de calor com a vizinhança durante a formação de uma solução *ideal*.

## 4.11 – A Lei de Henry

A maioria das soluções não é ideal. Veja, por exemplo, a Figura 4.15

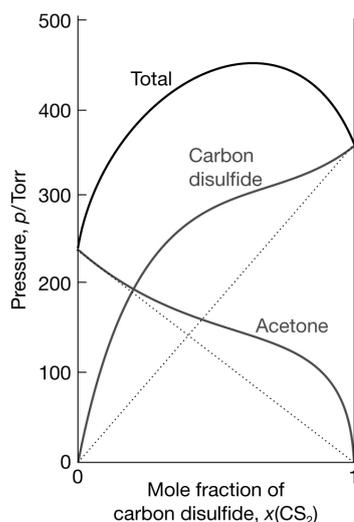


Figura 4.15: Vide texto.

Veremos à frente como levar isto em conta através do conceito de *atividade*. Antes disto, vamos analisar o gráfico-exemplo da Figura 4.16, que contém um diagrama de pressão de vapor para um determinada solução binária não ideal<sup>14</sup>.

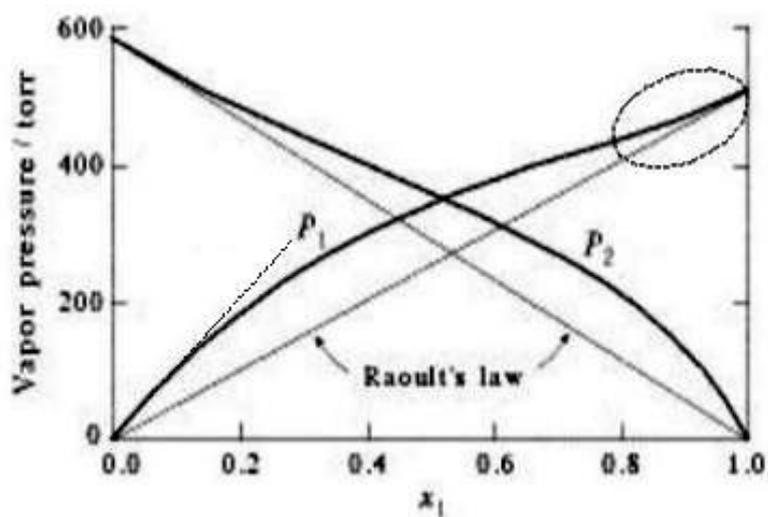


Figura 4.16: Vide texto.

Primeiro, as pressões  $P_1$  e  $P_2$  não seguem as retas preditas pela Lei de Raoult, o que mostra que esta solução não é ideal, como dito.

Segundo, mesmo não sendo uma solução ideal, a Lei de Raoult acaba sendo

<sup>14</sup> Poderíamos igualmente usar o diagrama da Figura 4.15 mas a Figura 4.16 é mais adequada didacticamente.

respeitada quando  $x_1$  tende a 1, conforme assinalado pela elipse no gráfico da Figura 4.16, que destaca o comportamento linear desta região do gráfico:

$$P_1 \rightarrow x_1 P_1^* \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

Terceiro, conforme acusa a reta pontilhada desenhada à esquerda da Figura 4.16,

$$P_1 \rightarrow x_1 k_{H,1} \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 0 \quad (\text{Lei de Henry}) \quad (4.42)$$

ou seja, a pressão de vapor do componente 1 apresenta um comportamento linear quando  $x_1$  tende a zero. O comportamento linear representado na última expressão, é chamado de *Lei de Henry*.

$k_{H,1}$  é uma constante com dimensões de pressão determinada empiricamente ajustando-se uma reta aos valores experimentais medidos para  $P_1$ . Observe que, no caso de uma solução ideal, a constante  $k_{H,1}$  é o mesmo que a pressão de vapor do componente quando puro ( $P_1^*$ ). Além disso, lembre que o mesmo acontece com o outro componente (para ver isto, basta você olhar o gráfico e fazer o mesmo raciocínio).

A Lei de Raoult reflete as interações intermoleculares do tipo 1 – 1 (já que, mesmo em soluções não-ideais, ela é válida quando o componente 1 está praticamente puro). A Lei de Henry reflete as interações intermoleculares do tipo 2 – 2, já que ela é válida quando o componente 1 está praticamente ausente.

Sumarizando, para um componente genérico  $j$ , *qualquer que seja a solução*, temos

$$\begin{aligned} P_j &\rightarrow x_j P_j^* && \text{quando} && x_j \rightarrow 1 \\ P_j &\rightarrow x_j k_{H,j} && \text{quando} && x_j \rightarrow 0 \quad (\text{Lei de Henry}) \end{aligned} \quad (4.43)$$

A Figura 4.17 ilustra uma solução real e os comportamentos assintóticos dados pelas leis de Raoult e Henry.

#### 4.11.1 – Solução diluída ideal, soluto e solvente

No caso de soluções onde um dos componentes está presente em quantidades pequenas, este componente é chamado, geralmente, de *soluto*. Isto pode acontecer, por exemplo, quando os componentes da mistura não são miscíveis em qualquer proporção. O componente presente em maior quantidade normalmente é chamado de *solvente*.

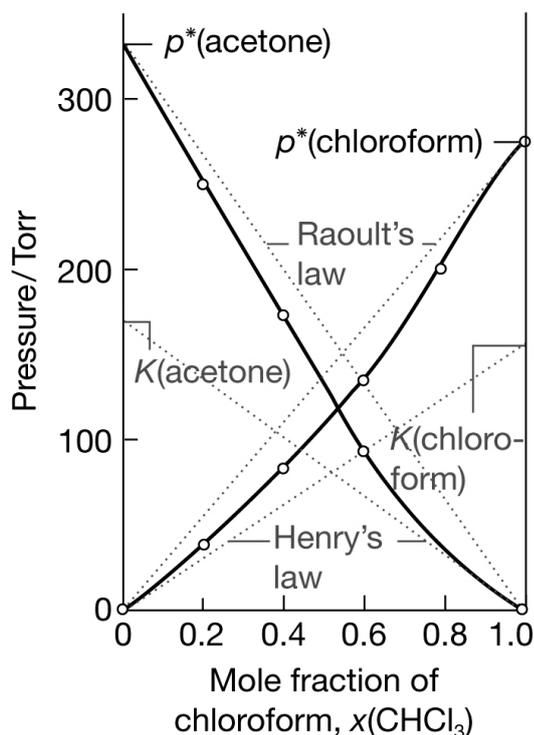


Figura 4.17: Vide texto.

Vimos acima que, no caso de uma mistura binária, se um dos componentes estiver praticamente puro, ele deve obedecer a Lei de Raoult. Mas, quando isto acontece, o outro componente está presente numa quantidade muito pequena e deve obedecer a Lei de Henry. Quando o solvente segue a Lei de Raoult e o soluto segue a Lei de Henry, a solução é dita *solução diluída ideal*.

Como as Leis de Raoult e Henry são leis-limites atendidas por soluções reais, pode-se dizer que soluções reais suficientemente diluídas comportam-se como uma solução diluída ideal.

## 4.12 – Soluções não ideais

A seguir, veremos como aproveitar as equações deduzidas até aqui para tratar os casos reais que encontramos no laboratório. É conveniente e prático que a forma matematicamente simples das equações seja mantida. Para isto, introduz-se uma nova quantidade, a *atividade*.

A atividade, como já ficará evidente, está estreitamente ligada ao potencial químico. Se lembrarmos que o potencial químico que vimos usando é definido com base num potencial padrão, imediatamente percebemos que a atividade

também necessita de um sistema de referência para estar bem definida, de modo que a exposição é feita em duas partes.

### 4.12.1 – Atividade do solvente

O potencial químico de um componente  $j$  numa solução líquida é dado pela equação 4.36

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{P_j}{P_j^*} \right)$$

Esta equação é válida também para soluções que não são ideais, nas quais estamos interessados no momento. Para estas soluções, saber o valor da razão  $P_j/P_j^*$  não é tão simples quanto no caso ideal em que a Lei de Raoult,  $P_j/P_j^* = x_j$ , é respeitada. Para manter a forma simples da equação e, ao mesmo tempo, resolver este problema, introduzimos uma nova quantidade chamada *atividade*, que é definida através da seguinte equação:

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln a_j \quad (\text{definição da atividade do solvente}) \quad (4.44)$$

É importante ter em mente que, pela própria definição, uma variação na atividade de uma substância altera seu potencial químico e, portanto, a atividade é uma grandeza central no estudo do equilíbrio, equivalente, de certa forma, ao potencial químico.

Como vimos acima (equações 4.43), para qualquer solução,  $P_j \rightarrow x_j P_j^*$  quando  $x_j \rightarrow 1$ . Isto nos permite dizer que a equação 4.36, para qualquer solução (mesmo que não seja ideal), no limite em que  $x_j \rightarrow 1$ , pode ser escrita como

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln x_j \quad \text{quando} \quad x_j \rightarrow 1$$

A equação que define a atividade do solvente (equação 4.44) é válida para qualquer concentração do componente  $j$ , em particular, quando  $x_j \rightarrow 1$ . Por isso, para o caso do solvente, podemos dizer que

$$a_j = \frac{P_j}{P_j^*} \quad (4.45)$$

o que significa que

$$a_j \rightarrow x_j \quad \text{quando} \quad x_j \rightarrow 1 \quad (4.46)$$

Em palavras, para altas concentrações do componente  $j$ , a atividade passa a ser a própria fração molar  $x_j$  do componente na solução. Em particular, a atividade de um líquido puro é igual a 1.

No caso de uma solução ideal, onde  $P_j/P_j^* = x_j$  para todas as concentrações, a equação 4.45 indica que a atividade do componente  $j$  é simplesmente  $a_j = x_j$  em toda a faixa de composição.

### 4.12.2 – Coeficiente de atividade

A equação 4.46 sugere um modo prático de medir o desvio da idealidade através da razão  $a_j/x_j$ . Definimos, assim, o *coeficiente de atividade*:

$$\gamma_j = \frac{a_j}{x_j} \quad (4.47)$$

O coeficiente de atividade expressa o desvio do comportamento de solução ideal, o “quanto” a solução comporta-se como ideal.

No caso do solvente, a definição de atividade nos leva à conclusão de que, quando  $x_j \rightarrow 1$ ,

$$(x_j \rightarrow 1) \Rightarrow \begin{cases} a_j \rightarrow x_j \\ \gamma_j = \frac{a_j}{x_j} \rightarrow 1 \end{cases}$$

### 4.12.3 – Atividade do soluto

A atividade do soluto é definida de forma diferente da atividade do solvente. Como o soluto está presente em menores quantidades, é mais conveniente utilizar a Lei de Henry para definir sua atividade.

Procedemos de forma análoga ao caso anterior, iniciando pela equação 4.36:

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{P_j}{P_j^*} \right)$$

Como o soluto está presente numa quantidade muito pequena, vale a Lei de Henry (equação 4.43):

$$P_j \rightarrow x_j k_{H,j} \quad \text{quando} \quad x_j \rightarrow 0 \quad (\text{Lei de Henry})$$

Neste limite, quando  $x_j \rightarrow 0$ , a equação 4.36 fica

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{x_j k_{H,j}}{P_j^*} \right) \quad (\text{quando } x_j \rightarrow 0)$$

que pode ser reescrita como

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{k_{H,j}}{P_j^*} \right) + RT \ln x_j \quad (\text{quando } x_j \rightarrow 0) \quad (4.48)$$

o que nos sugere uma definição natural para a atividade do soluto, como segue.

Definimos a atividade de um soluto através da seguinte equação:

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{k_{H,j}}{P_j^*} \right) + RT \ln a_j \quad (\text{definição da atividade do soluto}) \quad (4.49)$$

Como a equação 4.48 vale quando  $x_j \rightarrow 0$ , se a compararmos com esta definição para a atividade do soluto (que vale para qualquer  $x_j$ ), vemos que

$$a_j \rightarrow x_j \quad \text{quando } x_j \rightarrow 0 \quad (4.50)$$

Se definirmos um novo estado padrão  $\mu_j^\dagger$  como sendo

$$\mu_j^\dagger = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{k_{H,j}}{P_j^*} \right) \quad (4.51)$$

e compararmos esta definição com a equação 4.36 (considerando o componente  $j$  como sendo o soluto)

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{P_j}{P_j^*} \right)$$

veremos que o estado  $\mu_j^\dagger$  seria aquele em que o soluto puro tem uma pressão de vapor de magnitude  $k_{H,j}$ . Isto significa um estado onde o soluto está puro mas se comportando como se ainda obedecesse a Lei de Henry. Como esta situação pode não existir na prática, este estado padrão é chamado *estado padrão hipotético*.

No caso do soluto, se fizermos

$$a_j = \frac{P_j}{k_{H,j}} \quad (4.52)$$

teremos, usando a equação 4.49

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{k_{H,j}}{P_j^*} \right) + RT \ln \left( \frac{P_j}{k_{H,j}} \right) \quad (4.53)$$

que resume-se à equação 4.36. Dessa forma, desvios da idealidade são levados em conta no caso do soluto.

O coeficiente de atividade continua a ser calculado através da definição 4.47:

$$\gamma_j = \frac{a_j}{x_j} \quad (4.54)$$

com a diferença de que, agora,  $a_j \rightarrow x_j$  e  $\gamma_j \rightarrow 1$  quando  $x_j \rightarrow 0$  (e não  $x_j \rightarrow 1$  como no caso do solvente):

$$(x_j \rightarrow 0) \Rightarrow \begin{cases} a_j \rightarrow x_j \\ \gamma_j = \frac{a_j}{x_j} \rightarrow 1 \end{cases}$$

#### 4.12.4 – Sistemas de referência (ou estado padrão) para atividades

Note que as definições de atividade para soluto e solvente são diferentes, ou seja, o valor medido para a atividade depende intrinsecamente de qual definição é usada.

No caso de um solvente, usamos a atividade medida com base na Lei de Raoult, definida pela equação 4.44:

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln a_j \quad (\text{definição da atividade do solvente})$$

onde o estado de referência é  $\mu_j^*(l)$

No caso de um soluto, usamos a atividade medida com base na Lei de Henry, definida pela equação 4.49:

$$\mu_j(\text{sln}) = \left[ \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{k_{H,j}}{P_j^*} \right) \right] + RT \ln a_j \quad (\text{definição da atividade do soluto})$$

onde o termo entre colchetes é o estado de referência hipotético definido pela equação 4.51

$$\mu_j^\dagger = \mu_j^*(l) + RT \ln \left( \frac{k_{H,j}}{P_j^*} \right)$$

#### 4.12.5 – Molalidade e Molaridade

No que segue, trataremos soluções binárias, onde o componente 1 será o solvente e o componente 2 será o soluto, presente em pequenas quantidades.

Temos usado frações molares para especificar a composição das soluções. No laboratório, entretanto, muitas vezes trabalhamos com soluções diluídas onde o soluto é um sólido, por exemplo. Na prática, frações molares não são convenientes para fazer contas. Geralmente, é mais fácil trabalhar em outras escalas. Por exemplo, estamos acostumados a usar a *molaridade* ou *concentração molar*:

$$c = \frac{n_2}{1000 \text{ mL de solução}} \quad (4.55)$$

Este é um modo de especificar a composição equivalente ao uso de frações molares. Isto significa que todas as definições e equações para as atividades de um soluto podem ser reescritas usando molaridade ao invés de frações molares. Poderíamos fazer isto mas estamos mais interessados em outro tipo de escala. A concentração molar tem as desvantagens de que o volume de uma solução depende da temperatura e de que é definida com base no volume da *solução*.

A escala mais usada para especificar a composição de soluções é a *molalidade*, definida por:

$$m_2 = \frac{n_2}{1000 \text{ g de solvente}} \quad (4.56)$$

que não depende da temperatura e é definida como o número de mols do soluto presente em 1000 g de *solvente*.

A fração molar do soluto pode ser escrita em termos da molalidade. Começamos lembrando que o número de mols de solvente que 1000 g do próprio solvente é  $n_1 = 1000 \text{ g}/M_1$ , onde  $M_1$  é a massa molar do solvente (em  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Assim, podemos dizer que a molalidade do próprio solvente é  $n_1 \cdot \text{kg}^{-1}$  de solvente. Colocando estes valores na definição da fração molar do soluto, temos

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2 \cdot \text{kg}^{-1}}{\left(\frac{1000 \text{ g}}{M_1}\right) \cdot \text{kg}^{-1} + n_2 \cdot \text{kg}^{-1}} \quad (4.57)$$

$$= \frac{m_2}{\frac{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{M_1} + m_2}$$

Note que, com isto, se a quantidade de soluto é muito pequena, ou seja, se a solução for bem diluída, podemos aproximar  $x_2$  por

$$x_2 \approx \frac{m_2}{(1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}/M_1)} \quad (4.58)$$

o que significa que  $x_2$  torna-se proporcional a  $m_2$  e a Lei de Henry para o soluto pode ser escrita como  $P_2 = m_2 k_{H,m}$  (o índice “2” refere-se ao soluto e  $m$  diz que  $k_{H,m}$  é uma nova constante, desta vez determinada com base na escala de molalidade). De forma similar à equação 4.52

$$a_{2m} = \frac{P_2}{k_{H,m}} \quad (4.59)$$

com

$$(m \rightarrow 0) \Rightarrow \begin{cases} a_{2m} \rightarrow m \\ \gamma_{2m} = \frac{a_{2m}}{m} \rightarrow 1 \end{cases}$$

A Tabela 4.1 sumariza estes conceitos.

<b>Solvente</b> - estado padrão baseado na Lei de Raoult	
$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*}$	$a_1 \rightarrow x_1$ quando $x_1 \rightarrow 1$
$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}$	$P_1 \rightarrow x_1 P_1^*$ quando $x_1 \rightarrow 1$ (Lei de Raoult)
<b>Soluto</b> - estado padrão baseado na Lei de Henry	
<i>Escala de fração molar</i>	
$a_{2x} = \frac{P_2}{k_{H,x}}$	$a_{2x} \rightarrow x_2$ quando $x_2 \rightarrow 0$
$\gamma_{2x} = \frac{a_{2x}}{x_2}$	$P_2 \rightarrow x_2 k_{H,x}$ quando $x_2 \rightarrow 0$ (Lei de Henry)
<i>Escala de molalidade</i>	
$a_{2m} = \frac{P_2}{k_{H,m}}$	$a_{2m} \rightarrow m_2$ quando $m_2 \rightarrow 0$
$\gamma_{2m} = \frac{a_{2m}}{m_2}$	$P_2 \rightarrow m_2 k_{H,m}$ quando $m_2 \rightarrow 0$ (Lei de Henry)

Tabela 4.1: Vide texto.

## 4.13 – Propriedades coligativas

As propriedades coligativas são propriedades que as soluções apresentam e que são *independentes* da natureza do soluto. O termo bem do Latim *co-*, junto, *ligare*, ligar, para significar algo que depende do conjunto, da coleção. Assim, estas propriedades dependem apenas da relação numérica entre o número de moléculas do soluto e o número total de moléculas presentes na solução.

### 4.13.1 – Abaixamento da pressão de vapor

Vimos que o potencial químico de um componente  $j$  numa solução ideal é dado pela equação 4.38

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j^*(l) + RT \ln x_j$$

Note que o significado disto é que o potencial químico em solução é menor que o potencial químico do líquido puro. Isto se deve ao abaixamento da pressão de vapor (que, no caso ideal, é dado pela Lei de Raoult  $P_1 = x_1 P_1^*$ ).

No que vamos apresentar, admitimos que o soluto é não-volátil, ou seja, que ele não está presente na fase vapor (um soluto sólido aproxima bem esta condição). Também admitimos que a fase sólida da solução contém apenas solvente (ou seja, quando a solução se solidifica, o soluto se separa do solvente).

Com estas hipóteses, o único potencial alterado pelo soluto é o do solvente em sua fase líquida. Isto está ilustrado na Figura 4.18, que mostra os efeitos do abaixamento no ponto de congelamento (ou fusão) e a elevação do ponto de ebulição da solução provocados pela presença do soluto.

### 4.13.2 – Abaixamento Crioscópico (abaixamento do ponto de fusão do solvente)

Vamos considerar, agora, o equilíbrio entre o solvente sólido e puro, e a fase líquida da solução contendo o soluto (o que pode acontecer quando abaixamos a temperatura até que a solução comece a se solidificar). Em outras palavras, estamos considerando o caso onde o soluto é insolúvel no solvente sólido. Esta situação está ilustrada na Figura 4.18 (onde  $A \equiv$  solvente e  $B \equiv$  soluto).

Neste caso, a condição de equilíbrio requer

$$\mu_1^s(T_{fus}) = \mu_1^{\text{sln}}(T_{fus})$$

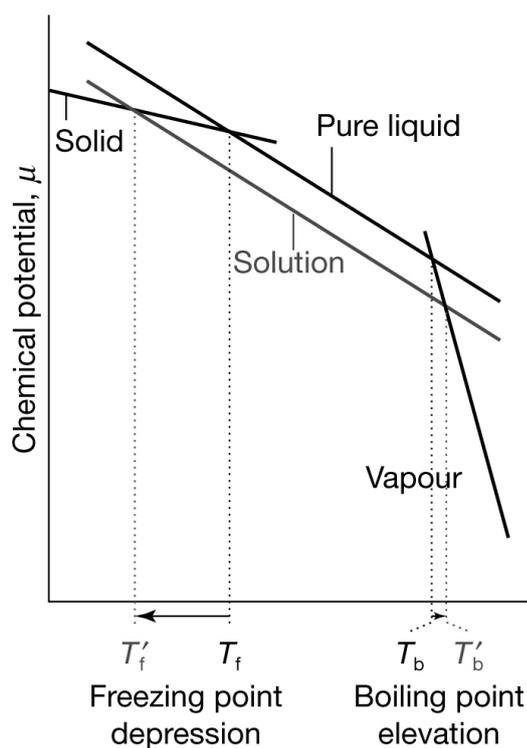


Figura 4.18: Vide texto.

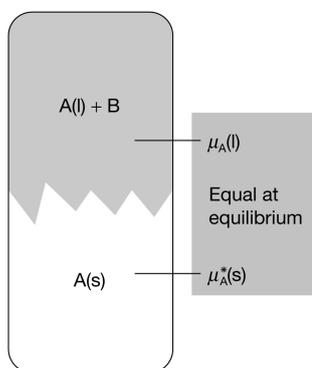


Figura 4.19: Vide texto.

Da equação 4.44,

$$\mu_1(sln) = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1 \quad (\text{atividade do solvente})$$

temos

$$\mu_1^s = \mu_1^{sln} = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1$$

Como estamos estudando o equilíbrio entre a solução líquida e o solvente puro sólido, vamos escrever  $\mu_1^*(l) = \mu_1^{liq}$  para facilitar a comparação com  $\mu_1^s$ :

$$\mu_1^s = \mu_1^{liq} + RT \ln a_1$$

Resolvendo para  $\ln a_1$ , obtemos

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1^s - \mu_1^{liq}}{RT}$$

Derivando esta última com respeito à temperatura, temos

$$\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{P, x_1} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^{sol} - \mu_1^{liq}}{RT} \right) = \frac{1}{R} \frac{\partial [(\mu_1^{sol} - \mu_1^{liq})/T]}{\partial T}$$

Se lembrarmos da equação de Gibbs-Helmholtz (seção 3.25, pág. 129),

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

veremos que

$$\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{P, x_1} = \frac{\Delta_{fus,m}H}{RT^2}$$

Inicialmente, para o solvente puro e líquido,  $a_1 = 1$ . Depois, o valor de  $a_1$  muda, conforme ocorre mudança de  $T_{fus}^*$  até uma temperatura qualquer  $T$ . Integrando nestes limites, ficamos com

$$\ln a_1 = \int_{T_{fus}^*}^T \frac{\Delta_{fus,m}H}{RT^2} dT \quad (4.60)$$

Para uma solução bem diluída, podemos fazer a aproximação

$$\ln a_1 = \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

Além disso, se considerarmos  $\Delta_{fus,m}H$  constante entre  $T_{fus}^*$  e  $T$ , a última integral fica

$$\begin{aligned} -x_2 &= \frac{\Delta_{fus,m}H}{R} \int_{T_{fus}^*}^T \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_{fus,m}H}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}^*} - \frac{1}{T} \right) \\ &= \frac{\Delta_{fus,m}H}{R} \left( \frac{T - T_{fus}^*}{T_{fus}^* T} \right) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Como  $T_{fus} \approx T_{fus}^*$ , podemos escrever

$$-x_2 = \frac{\Delta_{fus,m}H}{R} \left[ \frac{T_{fus} - T_{fus}^*}{(T_{fus}^*)^2} \right] \Rightarrow T_{fus}^* - T_{fus} = x_2 \frac{R(T_{fus}^*)^2}{\Delta_{fus,m}H} \quad (4.62)$$

Se a solução for bem diluída, podemos aproximar  $x_2$  por (equação 4.58)

$$x_2 \approx \frac{m_2}{(1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}/M_1)} = \frac{M_1 m_2}{(1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1})}$$

Definindo a *constante crioscópica* como

$$k_f = \frac{M_1}{(1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1})} \frac{R(T_{fus}^*)^2}{\Delta_{fus,m}H}$$

a equação 4.62 fica simplesmente

$$\Delta T_{fus} = T_{fus}^* - T_{fus} = k_f m_2 \quad (4.63)$$

Da equação 4.62, podemos ver que, como  $x_2$  e  $\Delta_{fus,m}H$  são positivos,  $T_{fus} < T_{fus}^*$ , ou seja, a adição de um soluto abaixa o ponto de fusão de uma solução. Não confunda esta afirmação com o valor positivo de  $\Delta T_{fus}$  na equação 4.63. Veja que podemos colocá-la na forma

$$T_{fus} = T_{fus}^* - k_f m_2 \quad (4.64)$$

de onde fica claro que  $T_{fus} < T_{fus}^*$ , já que  $k_f$  e  $m_2$  são positivos.

### 4.13.3 – Elevação Ebulioscópica (elevação do ponto de ebulição)

A adição de um soluto não-volátil a uma solução eleva o ponto de ebulição da solução. Esta conclusão é obtida de maneira análoga ao que acabamos de fazer. Neste caso, queremos estudar o equilíbrio entre o vapor do solvente puro (já que consideramos o soluto não-volátil) e a solução onde está o solvente. Esta situação é ilustrada na Figura 4.20 (onde  $A \equiv$  solvente e  $B \equiv$  soluto).

A partir de considerações similares às da seção anterior, obtém-se:

$$\Delta T_{vap} = T_{vap} - T_{vap}^* = k_b m_2 \Rightarrow T_{vap} = T_{vap}^* + k_b m_2 \quad (4.65)$$

onde  $k_b$  é a *constante de elevação do ponto de ebulição* e tem a forma

$$k_b = \frac{M_1}{(1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1})} \frac{R(T_{vap}^*)^2}{\Delta_{vap,m}H}$$

Note que a equação 4.65 implica que o ponto de ebulição da solução é maior que o ponto de ebulição do solvente puro.

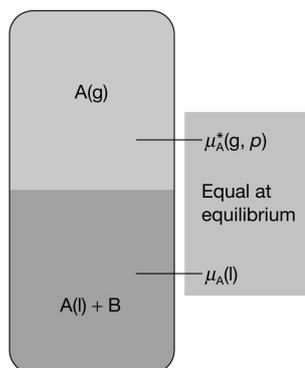


Figura 4.20: Vide texto.

Outra forma da equação 4.65 pode ser obtida redefinindo a constante como

$$k'_b = \frac{R(T_{vap}^*)^2}{\Delta_{vap,m}H}$$

caso em que a equação 4.65 assume a forma

$$\Delta T_{vap} = T_{vap} - T_{vap}^* = k'_b x_2 \Rightarrow T_{vap} = T_{vap}^* + k'_b x_2 \quad (4.66)$$

## 4.14 – Lei da solubilidade ideal

É possível ter uma estimativa da solubilidade de um soluto através das mesmas técnicas utilizadas até aqui. Note que já não estamos mais falando sobre propriedades coligativas.

Se formos adicionando um soluto sólido a um solvente, ele se dissolve até que a solução esteja saturada. Numa solução saturada, há um estado de equilíbrio entre o soluto dissolvido na solução e o soluto sólido puro, que não se dissolveu, como ilustra a Figura 4.21 (onde  $A \equiv$  solvente e  $B \equiv$  soluto).

A condição de equilíbrio é que os potenciais químicos do soluto sólido puro ( $\mu_2^s$ ) e do soluto na solução ( $\mu_2^{sln}$ ) sejam iguais:

$$\mu_2^s = \mu_2^{sln} = \mu_2^*(l) + RT \ln a_1$$

Veja que, nesta equação,  $\mu_2^*(l)$  é o potencial químico do soluto *líquido* puro. Isto nos dá uma pista de que chegaremos a uma equação semelhante às anteriores, e onde deve aparecer  $\Delta_{fus,m}H$ .

De fato, a dedução é semelhante e a conclusão a que se chega é que

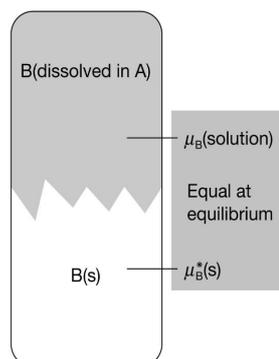


Figura 4.21: Vide texto.

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{fus,m}H}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.67)$$

onde  $\Delta_{fus,m}H$  é a entalpia de fusão do soluto *puro*,  $T_{fus}^*$  seu ponto de fusão e  $x_2$  (a fração molar do soluto numa solução saturada, ou, a solubilidade do soluto).

Esta relação é chamada algumas vezes de *Lei da solubilidade ideal*. Como o próprio nome diz, sua dedução depende de várias aproximações, incluindo comportamento ideal da solução. Com isto, ela é apenas aproximada. Por exemplo, ela prediz que a solubilidade de uma substância é a mesma em qualquer solvente (note que a fórmula não traz nenhuma dependência do solvente), o que não se verifica experimentalmente. Além disso, ela é mais precisa quanto mais  $T$  esteja perto de  $T_{fus}^*$ .

O comportamento da equação 4.67 é ilustrado na Figura 4.22, que mostra a variação da solubilidade (dada pela fração molar do soluto numa solução saturada) com a temperatura da solução. Nesta Figura,  $T^*$  é a temperatura de fusão do soluto e os valores dados nas curvas referem-se à razão  $\Delta_{fus,m}H/(RT^*)$ . Solutos com grandes entalpias de fusão e altos pontos de ebulição são menos solúveis a temperaturas normais.

## 4.15 – Complementos

Vejamos, agora, informações complementares a respeito da teoria apresentada até aqui.

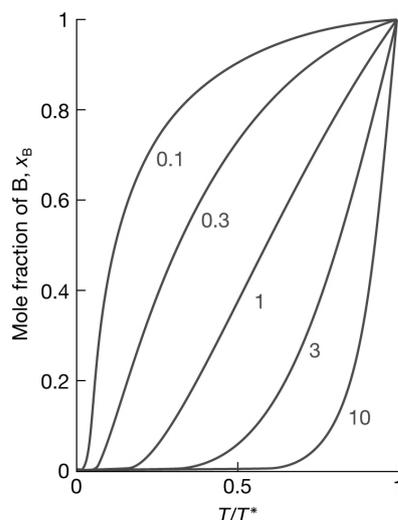


Figura 4.22: Vide texto.

### 4.15.1 – Lei de Raoult, entropia e propriedades coligativas

A origem das propriedades coligativas é devida, fundamentalmente, ao abaixamento da pressão de vapor de um solvente quando se adiciona um soluto não-volátil. Vimos que o potencial químico da fase líquida de um solvente diminui quando um soluto não-volátil é adicionado (Figura 4.18, seção 4.13.1, pág. 180).

Como estamos interessados em estudar o efeito de um soluto presente em pequenas quantidades, podemos aplicar a Lei de Raoult ao solvente. Ao dizer isto, estamos tacitamente dizendo que, quando o soluto for misturado, o solvente não terá mais a pressão de vapor  $P_j^*$  que ele tinha quando estava puro. Agora, sua pressão será dada por

$$P_1 = x_1 P_1^*$$

Isto quer dizer que sua pressão vai diminuir, já que  $x_j < 1$ . Outro modo de ver isso, é escrevendo a mesma expressão como

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^* \Rightarrow P_1 = P_1^* - x_2 P_1^*$$

que mostra que a adição do soluto (cuja fração molar é  $x_2$ ) faz com que a pressão de vapor do solvente diminua pela parcela  $x_2 P_1^*$ . Lembre-se que estamos fazendo duas hipóteses: (1) o solvente não é volátil, o que significa que ele não está na fase vapor da solução; (2) o solvente não está presente na fase sólida da solução. Com isto, as curvas de equilíbrio sólido-vapor e líquido-vapor da solução mudam em relação ao solvente puro. Estas idéias estão esquematizadas

nas Figuras 4.23a e 4.23b.

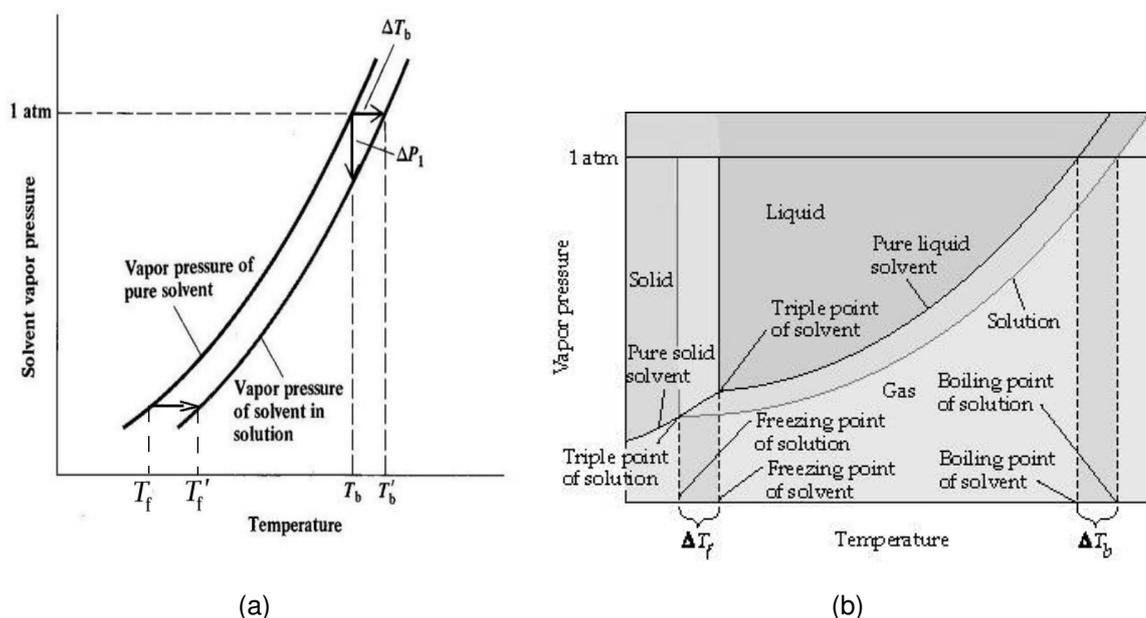


Figura 4.23: Vide texto.

Como mostra a Figura 4.23a, a pressão de vapor diminui, sendo necessária uma temperatura maior para atingir uma mesma pressão que o solvente tinha quando estava puro. Outro ponto importante que pode ser visto na Figura 4.23a é que o efeito provocado no ponto de congelamento é maior que o provocado no ponto de ebulição.

Isto acontece porque

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad e \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P = -S_m$$

ou seja, a diferença na inclinação das curvas de potencial contra temperatura para uma transição sólido-líquido é menor que a diferença para uma transição líquido-gás, o que está ilustrado na Figura 4.18, seção 4.13.1, pág. 180. Estes fatos refletem-se, também, nas equações derivadas na seção 4.13, pág. 180, para a elevação do ponto de ebulição e abaixamento do ponto de fusão, cuja magnitude é diferente.

A Figura 4.23b mostra, aproximadamente, como se altera o diagrama de fase de uma solução em relação ao diagrama do solvente puro.

Note mais uma vez que o efeito de abaixamento da pressão de vapor mediante a adição de um soluto *não depende* da natureza química do soluto, apenas da quantidade presente. É interessante observar que o abaixamento da pressão de vapor ocorre mesmo se a solução for ideal. Neste caso, sabemos que

$\Delta_{mix}H = 0$  e que  $\Delta_{mix}S > 0$  (seção 4.10, pág. 168). Sendo assim, a origem física do fenômeno necessariamente está relacionada a um aumento de entropia.

A pressão de vapor reflete a tendência de que as moléculas passem da fase líquida para a fase vapor, na qual estão mais desordenadas. Bem, a adição de um soluto por si só já aumenta a desordem do sistema, fazendo com que a diferença de entropia entre a fase líquida e gasosa diminua. Isto faz diminuir a tendência que o solvente tem de escapar da fase líquida (de modo a ficar mais desordenado na fase vapor). Como esta tendência é representada pela pressão de vapor, é natural que a pressão de vapor do solvente em solução diminua em relação a quando ele está puro. A Figura 4.24 ilustra este efeito.

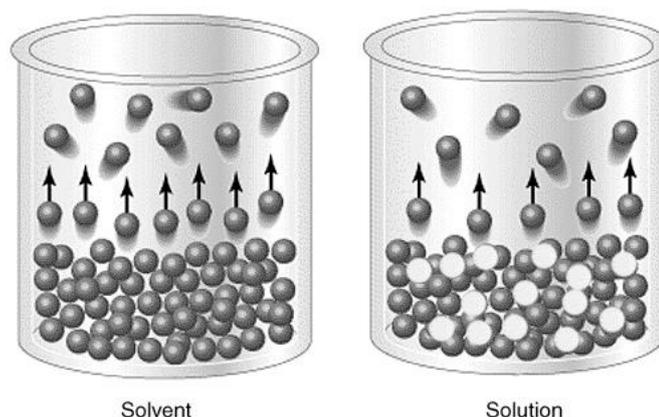


Figura 4.24: Vide texto.

#### 4.15.2 – Efeito que uma pressão aplicada tem sobre a pressão de vapor

Considere uma situação em que um líquido puro esteja em equilíbrio com seu vapor numa dada temperatura. Suponha que seja possível alterar apenas a pressão sobre o líquido, exercendo uma pressão adicional sobre a superfície do líquido. Por exemplo, isto pode ser feito através de um pistão ou introduzindo um gás inerte e *insolúvel* acima do líquido (Figura 4.25). Esta pressão adicional sobre o líquido aumenta a tendência que as moléculas têm de escapar da fase líquida e passar para a fase vapor.

No que segue,  $p^*$  é a pressão de vapor do líquido na ausência de qualquer pressão extra aplicada e  $\Delta P$  é a pressão adicional que será aplicada. Vamos

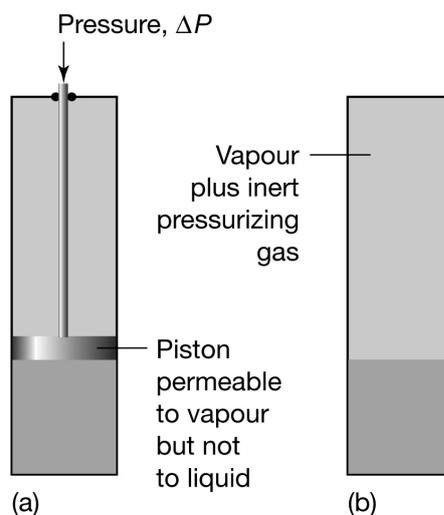


Figura 4.25: Vide texto.

também utilizar os índices  $l$  e  $g$  para nos referirmos às pressões da fase líquida e da fase vapor. Assim, o líquido será mantido a uma pressão total  $P^l$  diferente da pressão  $P^g$  do vapor:

$$P^l = p^* + \Delta P$$

Queremos saber quanto vale  $P^g$  mediante a aplicação da pressão extra  $\Delta P$ . Note que  $P^g$  vai mudar de acordo com o quanto de pressão adicional é exercida sobre o líquido. Isto equivale a dizer que  $P^g$  é uma função de  $P^l$ :

$$P^g = f(P^l)$$

Se o sistema está em equilíbrio após a aplicação da pressão adicional, os potenciais químicos do vapor e do líquido devem continuar iguais:

$$\mu_g(T, P^g) = \mu_l(T, P^l)$$

Para saber como  $P^g$  depende de  $P^l$ , derivamos os dois membros da primeira equação com respeito a  $P^l$ , mantendo a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P^g}\right)_T \left(\frac{\partial P^g}{\partial P^l}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial P^l}\right)_T$$

Sabemos que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad e \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m$$

de modo que podemos reescrever a penúltima equação como

$$V_m^g \left( \frac{\partial P^g}{\partial P^l} \right)_T = V_m^l \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial P^g}{\partial P^l} \right)_T = \frac{V_m^l}{V_m^g}$$

Com a temperatura constante, podemos dizer que

$$dP^g = \frac{V_m^l}{V_m^g} dP^l$$

Esta equação diz que um aumento da pressão total sobre o líquido  $dP^l$  provoca um aumento  $dP^g$  na pressão da fase vapor, ou seja, a pressão de vapor aumenta se aplicarmos uma pressão extra. Observe que este aumento é muito pequeno uma vez que  $V_m^l$  é muito menor que  $V_m^g$ . Se tratarmos o vapor como gás ideal, temos  $V_m^g = RT/P^g$  e

$$V_m^g dP^g = V_m^l dP^l \Rightarrow \frac{RT}{P^g} dP^g = V_m^l dP^l \Rightarrow \int_{P_{inicial}^g}^{P_{final}^g} \frac{RT}{P^g} dP^g = \int_{P_{inicial}^l}^{P_{final}^l} V_m^l dP^l$$

No início, quando não há pressão extra aplicada, o líquido está em equilíbrio com seu vapor na pressão de vapor  $p^*$ , ou seja, tanto a pressão da fase vapor quanto a pressão à qual o líquido está sujeito são a mesma:  $P_{inicial}^g = p^*$  e  $P_{inicial}^l = p^*$ . No final, após aplicarmos a pressão adicional  $\Delta P$  e o equilíbrio ser atingido, a pressão na fase vapor será  $P_{final}^g$  (que queremos saber quanto vale) e a pressão sobre o líquido será  $P_{final}^l = p^* + \Delta P$ . Com isto, a integral fica

$$RT \int_{p^*}^{P_{final}^g} \frac{dP^g}{P^g} = \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} V_m^l dP^l$$

Considerando que  $V_m^l$  não varia na faixa de pressão considerada, ficamos com:

$$RT \ln \left( \frac{P_{final}^g}{p^*} \right) = V_m^l \Delta P$$

Não havendo mais confusão, podemos simplesmente dizer que a pressão de vapor é relacionada com a pressão adicional aplicada ( $\Delta P$ ) por

$$RT \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) = V_m^l \Delta P \quad \text{ou} \quad p = p^* e^{V_m^l \Delta P / RT}$$

Se a razão  $V_m^l \Delta P / RT$  for bem pequena ( $V_m^l \Delta P / RT \ll 1$ ), podemos expandir a exponencial em primeira ordem. Lembrando que

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots \approx 1 + x, \quad \text{se } x \ll 1$$

temos

$$p \approx p^* \left( 1 + \frac{V_m^l \Delta P}{RT} \right)$$

A mudança percentual pode ser calculada, então, como

$$\frac{p - p^*}{p^*} \approx \frac{V_m^l \Delta P}{RT}$$

Por exemplo, para a água a 25°C sob uma pressão adicional de 10 atm, o aumento na pressão de vapor é de  $\approx 0,7\%$ .

### 4.15.3 – Aplicações importantes da Equação de Gibbs-Duhem

Além das aplicações já vistas, a equação de Gibbs-Duhem (seção 4.6.7, pág. 154) tem conseqüências importantes no estudo dos potenciais químicos, solução ideal e solução diluída ideal. A seguir, alguns destes aspectos são apresentados.

#### Numa solução binária, se um dos potenciais é conhecido, o outro fica determinado

Numa solução binária entre os componentes 1 e 2, se soubermos como o potencial químico de um dos componentes se comporta, poderemos calcular o potencial químico do outro componente. Por exemplo, a equação de Gibbs-Duhem implica que

$$\begin{aligned} \text{se } \mu_2 &= \mu_2^* + RT \ln x_2 \quad (0 \leq x_2 \leq 1), \\ \text{então } \mu_1 &= \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad (0 \leq x_1 \leq 1) \end{aligned}$$

Para ver isto, partimos da equação de Gibbs-Duhem para um sistema binário, equação 4.25:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

que, dividindo por  $n_1 + n_2$  fica

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2 \quad (4.68)$$

Tomando a diferencial da relação  $\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2$ , com respeito a  $x_2$ , obtemos<sup>15</sup>  $d\mu_2 = RT d(\ln x_2)$ . Substituindo nesta última equação, vem

<sup>15</sup> uma vez que, com a temperatura, pressão e composição constantes,  $\mu_2^*$  é uma constante.

$$d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1}d\mu_2 = -RT\frac{x_2}{x_1}d(\ln x_2) = -RT\frac{x_2}{x_1}\left(\frac{1}{x_2}dx_2\right) = -RT\frac{dx_2}{x_1}$$

O fato de que  $x_1 + x_2 = 1$  implica a relação  $dx_1 + dx_2 = 0$  ou  $dx_1 = -dx_2$ . Isto nos leva a

$$d\mu_1 = -RT\frac{dx_2}{x_1} = RT\frac{dx_1}{x_1}$$

Como  $0 \leq x_2 \leq 1$  e  $x_1 + x_2 = 1$ , também devemos ter  $0 \leq x_1 \leq 1$ . Integrando os dois lados entre  $x_1 = 1$  (que equivale a  $\mu_1 = \mu_1^*$ , quando o componente está puro) até um  $x_1$  e  $\mu_1$  arbitrários, temos

$$\int_{\mu_1^*}^{\mu_1} d\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^* = RT \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = RT(\ln x_1 - \ln 1) = RT \ln x_1$$

que nos dá o potencial químico do outro componente, como queríamos demonstrar:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad (0 \leq x_1 \leq 1)$$

### Numa solução binária, se um componente se comporta de acordo com a Lei de Raoult, o outro também

O potencial químico do componente 1 numa solução binária é escrito como (equação 4.36)

$$\mu_1(sln) = \mu_1^*(l) + RT \ln \left( \frac{P_1}{P_1^*} \right)$$

Se o componente 1 obedece a Lei de Raoult  $P_1 = x_1 P_1^*$  (equação 4.37) em toda a faixa de composição, podemos escrever (equação 4.38)

$$\mu_1(sln) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (0 \leq x_1 \leq 1) \quad (4.69)$$

A demonstração feita na seção anterior nos permite dizer que, se a equação 4.69 é respeitada pelo componente 1, o mesmo deve acontecer para o componente 2 em toda a faixa de composição:

$$\mu_2(sln) = \mu_2^*(l) + RT \ln x_2 \quad (0 \leq x_2 \leq 1)$$

ou seja, se um componente da solução respeita a Lei de Raoult *em toda a faixa de composição*, então o outro componente também respeita. Se os dois componentes repetem a Lei de Raoult *em toda a faixa de composição*, por definição, a solução é ideal. Estas observações explicam de forma mais abrangente a Figura 4.14(a), que ilustra o comportamento dos dois componentes de uma solução ideal.

### Numa solução diluída ideal, a Lei de Henry é consequência da Lei de Raoult

Na seção 4.11.1, pág. 172, afirmamos que se um dos componentes estiver praticamente puro numa mistura binária, ele deve obedecer a Lei de Raoult e o outro componente, que estará presente numa quantidade muito pequena, deve obedecer a Lei de Henry. Isto acontece numa solução muito diluída (*solução diluída ideal*), comportamento que, na prática, pode ser conseguido se diluirmos muito uma solução real.

É possível utilizar a equação de Gibbs-Duhem para demonstrar isto. Novamente, a chave é o vínculo entre os potenciais químicos dos componentes 1 (solvente) e 2 (soluto). Os potenciais químicos dos componentes 1 e 2 na solução binária podem ser escritos através<sup>16</sup> da equação 4.34:

$$\mu_j(\text{sln}) = \mu_j(\text{vap}) = \mu_j^\circ + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\circ} \right)$$

Diferenciando cada potencial com respeito à sua fração molar respectiva, temos

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{sln}) = \mu_1^\circ + RT \ln \left( \frac{P_1}{P^\circ} \right) &\implies d\mu_1 = RT \left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 \\ \mu_2(\text{sln}) = \mu_2^\circ + RT \ln \left( \frac{P_2}{P^\circ} \right) &\implies d\mu_2 = RT \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} dx_2 \end{aligned}$$

onde usamos o fato de que  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  para simplificar a notação e escrever<sup>17</sup>  $P_1/P^\circ = P_1/(1 \text{ bar}) = P_1$ .

Com estas expressões para  $d\mu_1$  e  $d\mu_2$ , a equação de Gibbs-Duhem (equação 4.68) fica

<sup>16</sup> Poderíamos usar a equação 4.36 como fizemos acima mas é mais conveniente aqui usar a equação 4.34 para clareza de notação. Lembre, da seção 4.8.2, pág. 165, que as duas diferem basicamente devido ao referencial usado para calcular o potencial químico:  $\mu_j^\circ$  ou  $\mu_1^*(l)$

<sup>17</sup> ao usarmos este tipo de simplificação, é necessário lembrar de expressar as pressões  $P_1$  e  $P_2$  na unidade *bar*.

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = x_1 \left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 + x_2 \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} dx_2 = 0$$

Como antes,  $dx_1 = -dx_2$  porque  $dx_1 + dx_2 = 0$  (que vem porque  $x_1 + x_2 = 1$ ). Substituindo, temos

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

Suponha, agora, que o componente 1 obedeça a Lei de Raoult quando  $x_1 \rightarrow 1$ :

$$P_1 \rightarrow x_1 P_1^* \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

Então, para lado esquerdo da penúltima equação podemos escrever que

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} \rightarrow x_1 \left[ \frac{\partial \ln(x_1 P_1^*)}{\partial x_1} \right]_{T,P} = x_1 \left[ \frac{1}{x_1 P_1^*} P_1^* \right] = 1 \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

Ora, isto quer dizer que o lado direito da equação tende a 1 quando  $x_1 \rightarrow 1$ :

$$x_2 \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

ou seja, para  $T, P$  constantes,

$$d(\ln P_2) = \frac{dx_2}{x_2} \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

cuja integral nos leva a

$$\ln P_2 = \ln x_2 + cte. \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

Se uma função é constante, o  $\ln$  desta função também é constante e podemos escrever esta última relação como

$$\ln P_2 = \ln x_2 + \ln c = \ln(x_2 c) \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

Tirando a exponencial dos dois lados, isto fica

$$P_2 = x_2 c \quad \text{quando} \quad x_1 \rightarrow 1$$

Ou seja, neste limite, a pressão parcial do componente 2 é diretamente proporcional, através de sua própria fração molar, a uma constante com unidades

de pressão, exatamente o conteúdo da Lei de Henry. Se lembrarmos que  $x_1 \rightarrow 1$  é o mesmo que  $x_2 \rightarrow 0$  e identificarmos a constante  $c$  com  $k_{H,2}$ , a constante da Lei de Henry, obtemos a Lei em sua forma apresentada antes:

$$P_2 \rightarrow x_2 k_{H,2} \quad \text{quando} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad (\text{Lei de Henry})$$

Com isto, mostramos que se o solvente (componente 1) comporta-se de acordo com a Lei de Raoult quando  $x_1 \rightarrow 1$ , então, necessariamente, o soluto (componente 2) deve obedecer a Lei de Henry nesta região (que equivale a  $x_1 \rightarrow 0$ ). Isto explica claramente o comportamento observado na Figura 4.16 da seção 4.11, pág. 170 (e também nas Figuras 4.15 e 4.17) onde, quando um dos componentes atende à Lei de Raoult, o outro atende à Lei de Henry, numa mesma região.

## 4.16 – Lista de exercícios

### QF431 - Lista 6

Observações:

- a numeração refere-se aos exercícios e problemas propostos nos capítulos VI e VII do Atkins 7a. Ed., dado na bibliografia do curso;
- faça a lista integralmente;
- *entenda* o que você está fazendo, não basta obter o resultado correto.

## Capítulo VI (Atkins)

### Parte I - exercícios

6.2(b); 6.4(a); 6.6(a); 6.8(a); 6.9(a); 6.10(a); 6.11(a).

### Parte II - problemas

6.1; 6.3; 6.4; 6.5; 6.6 .

### Problemas avulsos

1. A entalpia e entropia da transição de fase  $C(\text{grafite}) \rightleftharpoons C(\text{dimante})$  a  $25^\circ\text{C}$  são  $1,89 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-3,25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Em qual direção a reação é espontânea? Qual direção é favorecida por um aumento na temperatura? Dica: utilize a equação de Gibbs-Helmholtz para responder a este último item.
2. Numa mistura gasosa, a umidade relativa é a razão entre a pressão parcial do vapor de água na mistura e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura. Se no laboratório do exercício 6.10(a), a umidade relativa do ar fosse 70%, qual seria a pressão parcial do vapor de água e a quantidade de água presente?

## Capítulo VII (Atkins)

### Parte I - exercícios

7.1(b); 7.2(b); 7.3(a); 7.4(b); 7.6(a); 7.7(a); 7.10(a); 7.13(a);  
7.13(b); 7.14(a); 7.15(a); 7.17(a); 7.18(b); 7.20(a); 7.20(b); 7.22(a).

### Parte II - problemas

7.1; 7.7; 7.8; 7.19 .

### Problemas avulsos

1. Um *barman* mistura 70 mL de água com 30 mL de etanol (ambos a 25°C), dizendo ao freguês que está fazendo 100 mL de um determinado *drink*. Se o *barman* tivesse cursado QF431 e passado com nota dez, você poderia dizer que ele é corrupto? Estime os dados necessários da Figura 7.1, cap. VII, Atkins 7a. Ed.
2. Use a equação de Gibbs-Duhem para mostrar que, numa mistura binária,

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

3. Suponha que a pressão de vapor dos componentes de uma solução binária sejam dadas por

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2} \quad \text{e} \quad P_2 = x_2 P_2^* e^{\beta x_1^2}$$

Utilize a relação dada no item anterior para mostrar que  $\alpha$  tem que ser igual a  $\beta$ .

# Apêndice A

## Apêndice: séries de potências

Algumas vezes é necessário expandir funções em séries. Como exemplo, veja o caso da equação de estado virial, seção 1.3.6.

Fazemos aqui apenas uma exposição pictórica sobre séries de potências, não rigorosa e muito menos formal. Procura-se apenas ilustrar a utilidade das séries através de exemplos simples com funções seno e cosseno. Exatamente da mesma forma que o seno e cosseno, podemos expandir outras funções, conforme tenhamos necessidade. Para maiores informações, consulte tópicos sobre séries de potências e série de Taylor nos livros de Cálculo.

### A.1 – Exemplo de aplicação

Você já parou para se perguntar como sua calculadora calcula o seno ou o cosseno de um ângulo qualquer? Sabemos como utilizar fórmulas trigonométricas relativamente simples para alguns casos. Porém, e quando se trata de calcular o seno de um ângulo qualquer, por exemplo,  $83,21^\circ$ ? Como fazer? A resposta virá em um minuto.

Toda função “bem comportada” pode ser expandida em torno de um ponto, digamos  $x = 0$ . Por exemplo, a função  $\text{sen}(x)$  pode ser escrita como a seguinte série de potências:

$$\text{sen}(x) = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \quad (\text{A.1})$$

Similarmente, para o cosseno temos:

$$\text{cos}(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \quad (\text{A.2})$$

É exatamente uma expressão deste tipo que sua calculadora usa. Assim como você, ela também não sabe calcular o seno ou cosseno de um ângulo qualquer a não ser usando estas séries, simplesmente porque não existe como fazer isso usando fórmulas trigonométricas! O jeito é utilizar expansões como as séries de potências A.1 e A.2.

Você pode duvidar disto e fazer uma brincadeira com um valor conhecido, digamos,  $x = 0,79$ , que é um valor aproximado de  $\pi/4$  (ou  $45^\circ$ )., Você sabe de ante-mão que  $\cos(\pi/4) = \frac{\sqrt{2}}{2} \approx 0,71$ . Vejamos qual é o resultado calculado a partir da expansão A.2 quando vamos acrescentando novos termos a cada vez. Apresentamos os resultados numa única seqüência, substituindo  $x = 0,79$ :

$$\begin{aligned} \cos(0,79) &= 1 \\ \cos(0,79) &= 1 - \frac{0,79^2}{2!} = 1 - 0,31 = 0,69 \\ \cos(0,79) &= 1 - \frac{0,79^2}{2!} + \frac{0,79^4}{4!} = 1 - 0,31 + 0,02 = 0,71 \\ \cos(0,79) &= 1 - \frac{0,79^2}{2!} + \frac{0,79^4}{4!} - \frac{0,79^6}{6!} = 1 - 0,31 + 0,02 - 0,00 = 0,71 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Este resultado merece alguns comentários importantes:

1. obtivemos o valor esperado pela trigonometria básica a partir de uma expansão advinda do Cálculo, a expansão da função cosseno numa série de potências;
2. dentro da precisão de duas casas, o último termo da expansão já deu “zero”. Este termo, na verdade, leva a 0,00034, já desprezível perto dos outros;
3. conforme fomos aumentando o número de termos usados, o valor final calculado foi melhorando, ficando cada vez mais próximo da “realidade”: com um termo, este valor era 1; com dois termos passou para bem mais perto (0,69) e com três termos já obtivemos o valor que esperávamos da trigonometria, com duas casas de precisão;
4. para  $x$  não muito grande, bastam poucos termos na série. Conforme o valor de  $x$  vai se distanciando do zero, perdemos precisão e mais termos precisam ser levados em conta (faça o teste!).

Se você perceber, as expressões A.1 e A.2, nada mais são do que novas funções polinomiais que aproximam o seno e o cosseno. No caso do cosseno, por exemplo, de acordo com o número de termos incluídos na série, obtemos

$$\begin{aligned} \cos(x) &= 1 \\ \cos(x) &= 1 - \frac{x^2}{2!} \\ \cos(x) &= 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} \\ \cos(x) &= 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} \end{aligned} \tag{A.4}$$

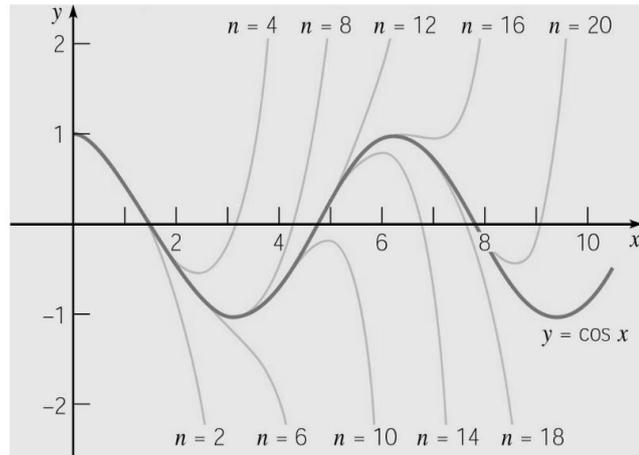
que são polinômios de grau zero, de segundo grau, de quarto e de sexto graus, respectivamente.

Estes resultados podem ser prontamente visualizados na Figura A.1<sup>1</sup>. Quando truncamos a série num polinômio de primeiro grau, dizemos ter usado uma *expansão de primeira ordem*. Para um polinômio de segundo grau, uma *expansão de segunda ordem*, e assim por diante. Veja que, na Figura fica claro que, quanto maior a ordem da expansão (quanto maior o número de termos que usamos), melhor conseguimos reproduzir o comportamento da função numa faixa mais larga de valores de  $x$ , para valores de  $x$  cada vez maiores.

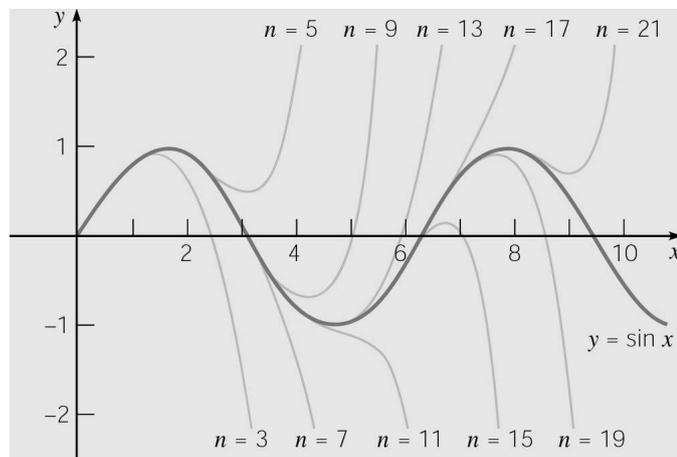
## A.2 – Exercício 1

Você pode (e deve...) fazer a seguinte brincadeira, como fizemos acima. Seja calcular o seno de 1.2 radiano (que equivale a  $\sim 68,76^\circ$ ) usando a série A.1 acima. Utilize a expressão A.1 substituindo o valor  $x = 1.2$  (lembrando que  $x$  está em radianos). Inicialmente, use apenas o primeiro termo da expansão:  $\text{sen}(1.2) = 1.2$  (um valor obviamente impossível!). Em seguida, calcule a segunda parcela,  $-x^3/3!$  some ao resultado anterior e anote o novo resultado. Proceda assim, sucessivamente. Você verá que, a cada termo somado, o valor obtido será mais preciso. Confira, dentro de duas ou três casas de precisão, com o valor dado por sua calculadora. Se você quiser ir além, tente um valor maior de  $x$  (3 ou mais). Você verá que, quanto mais nos afastamos de  $x = 0$ , mais termos são necessários para manter a mesma precisão.

<sup>1</sup> atenção: o número  $n$  da figura reflete a grau do polinômio, e não o número de termos na série. Se você está se perguntando porque  $n = 0, 2, 4, 6, 8, \dots$  para o cosseno e  $n = 1, 3, 5, 7, \dots$  para o seno, lembre-se que o cosseno é uma função par e o seno é uma função ímpar, ou seja,  $\cos(x) = \cos(-x)$  e, por isso, todas as potências de  $x$  na série devem ser funções pares! Analogamente para o seno.



(a) Expansão do cosseno



(b) Expansão do seno

Figura A.1: Exemplos de expansões em séries de potências. Adaptado de Boyce.

## A.3 – Exercício 2

Procure em livros de Cálculo (ou apêndices de livros de Física, Engenharias e Química) séries de potências para outras funções de uso corriqueiro. Por exemplo,  $\exp(x)$ ,  $\ln(x)$ ,  $\frac{1}{1+x}$ , etc..