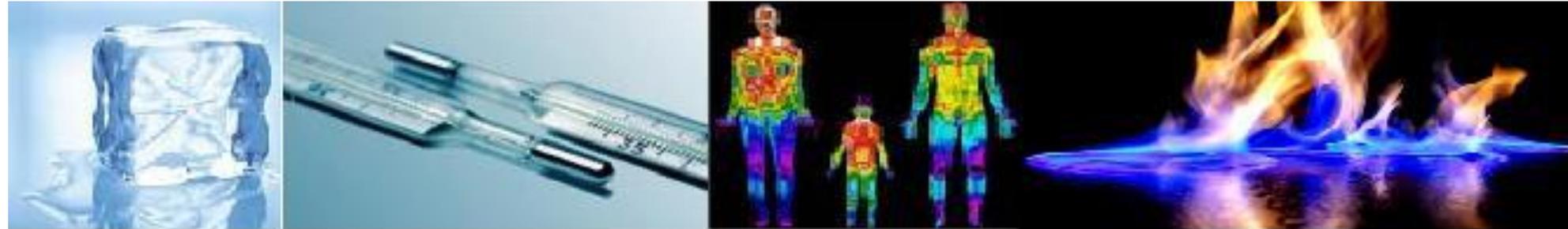


Física 2 – Ciências Moleculares



Caetano R. Miranda **AULA 31 – 03/06/2024**

crmiranda@usp.br



PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Experimento de Joule

Um container isolado termicamente contem água.

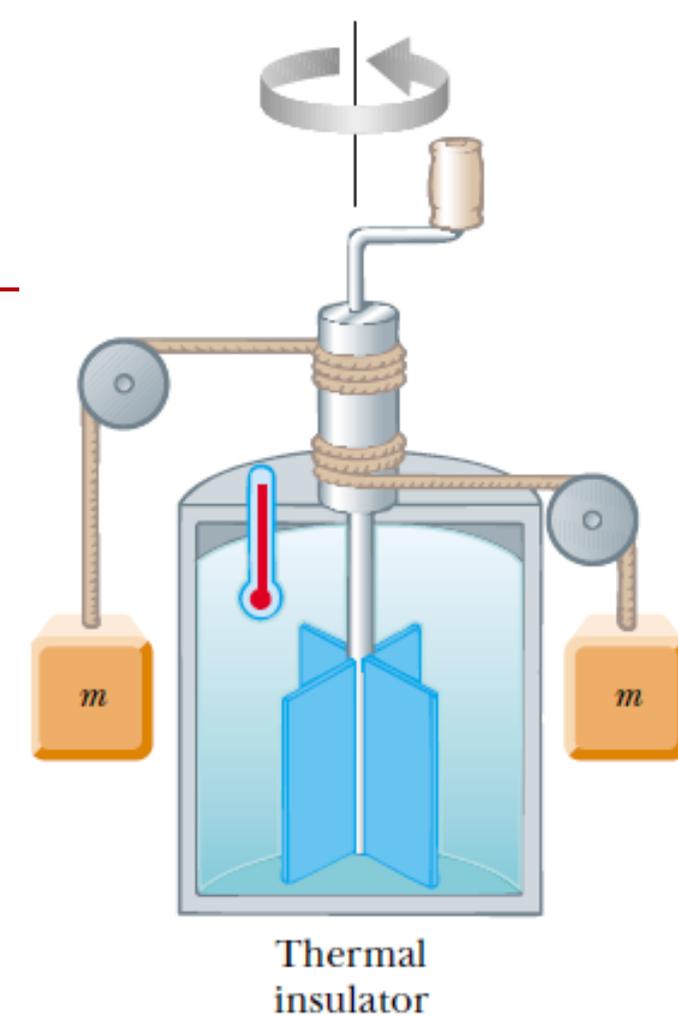
Trabalho é realizado sobre a água através das pás cuja velocidade constante é controlada através da queda de dois blocos pesados.

Atrito entre as pás e a água -> aumento da temperatura da água.

- A perda da energia potencial associada aos blocos ($2mgh$) é igual ao trabalho das pás sobre a água, que aumenta a energia interna da água
- Joule demonstrou que o decréscimo da energia mecânica era proporcional ao produto massa \times o aumento de temperatura da água.
- A constante de proporcionalidade é dada por

*Equivalente
mecânico do calor*

$$1 \text{ cal} = 3.968 \times 10^{-3} \text{ Btu} = 4.1868 \text{ J.}$$



Trabalho em Processos Termodinâmicos

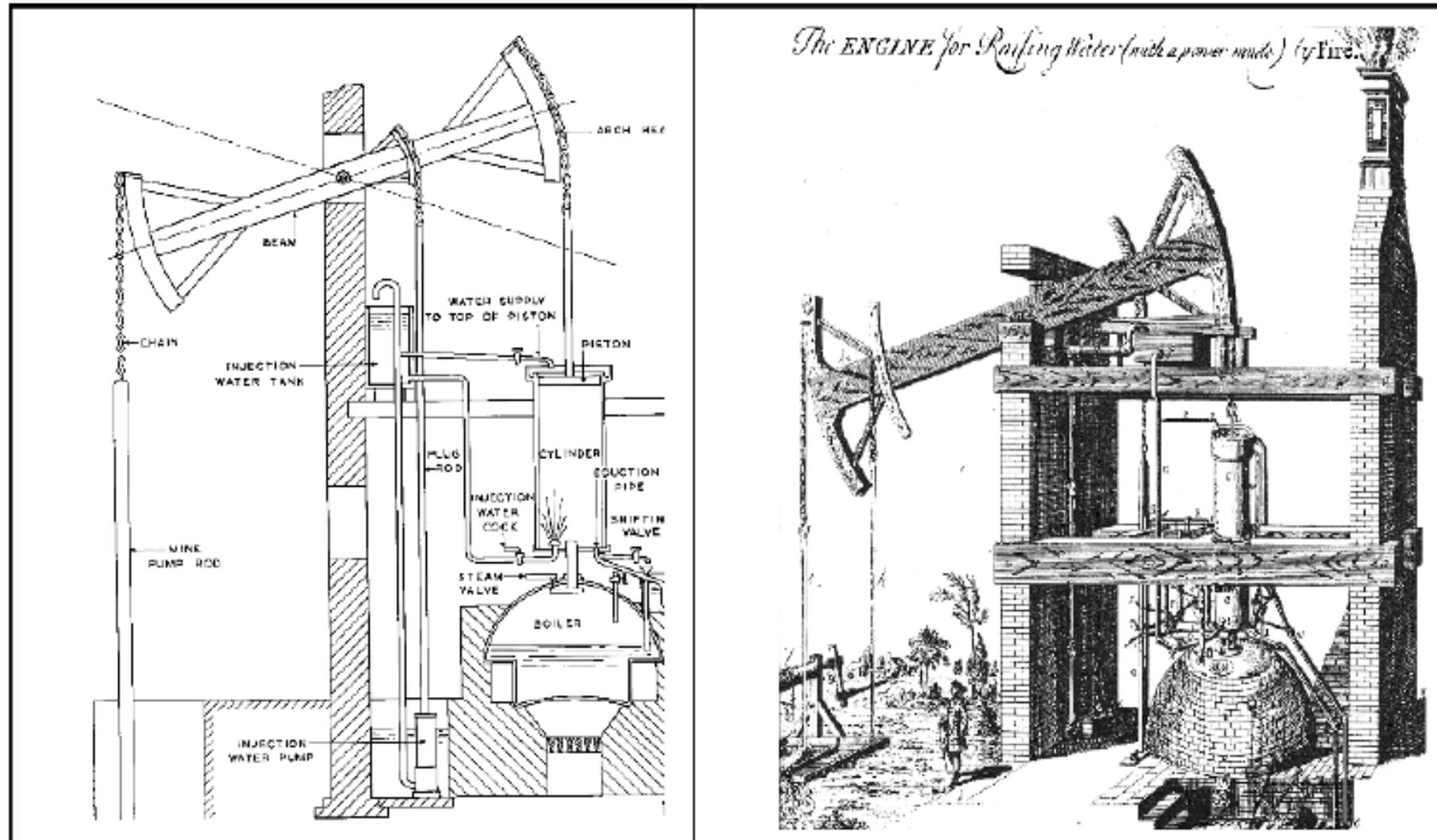
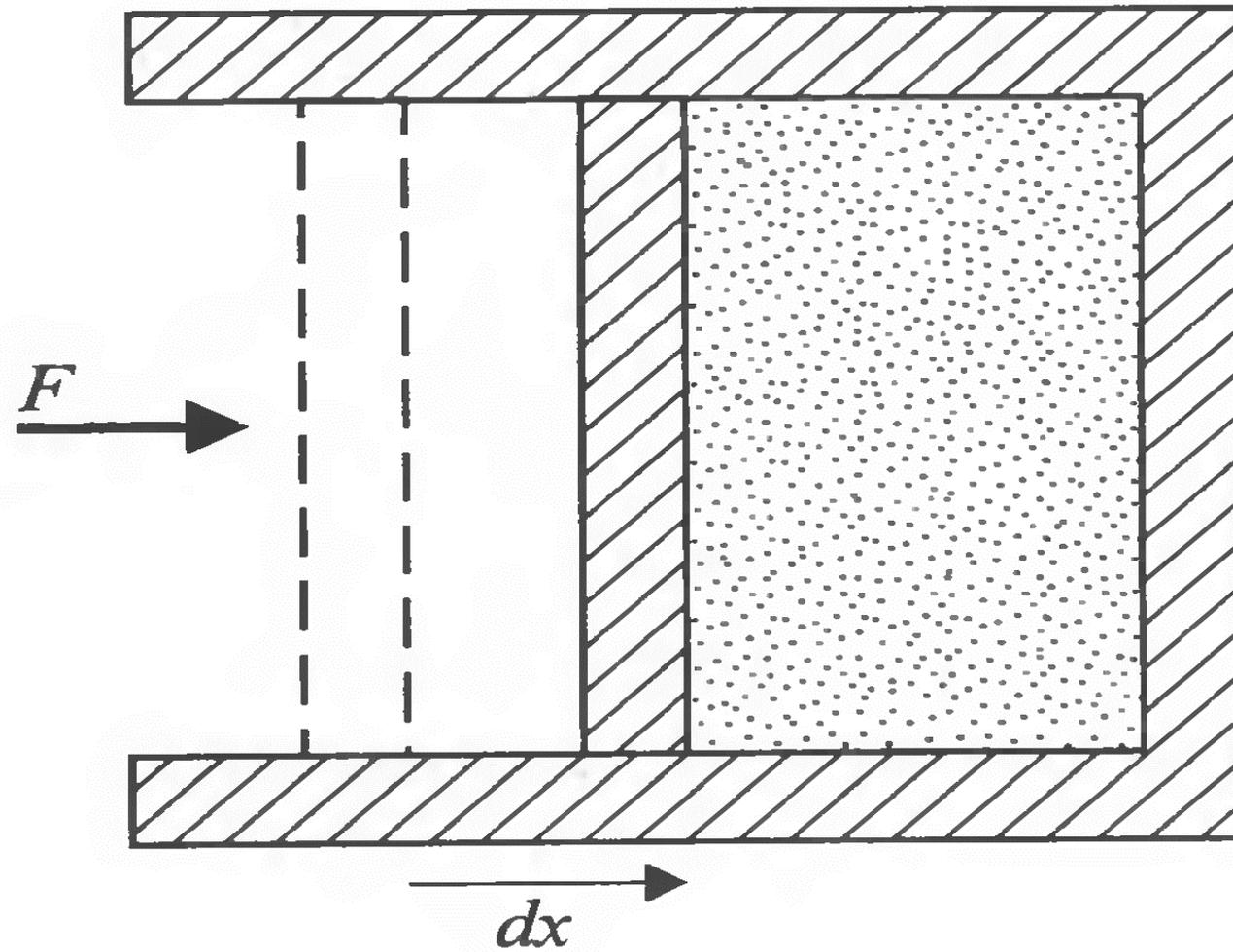


Fig. 3.1. The Newcomen engine

Trabalho



Trabalho

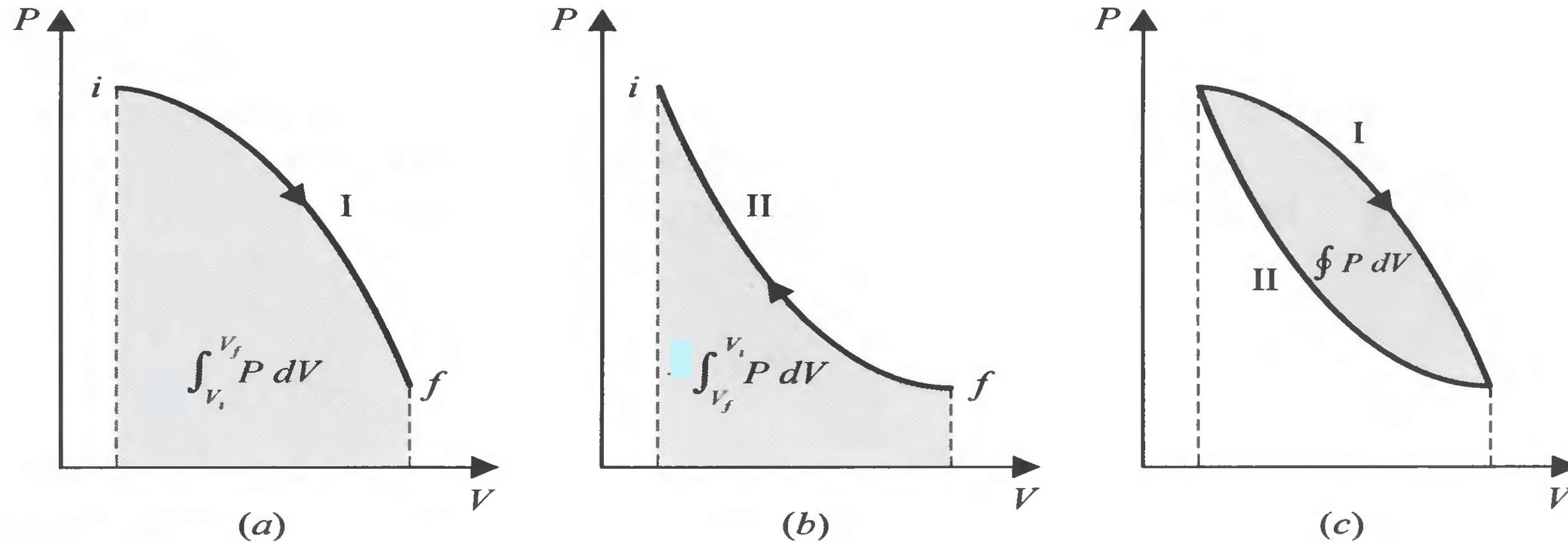
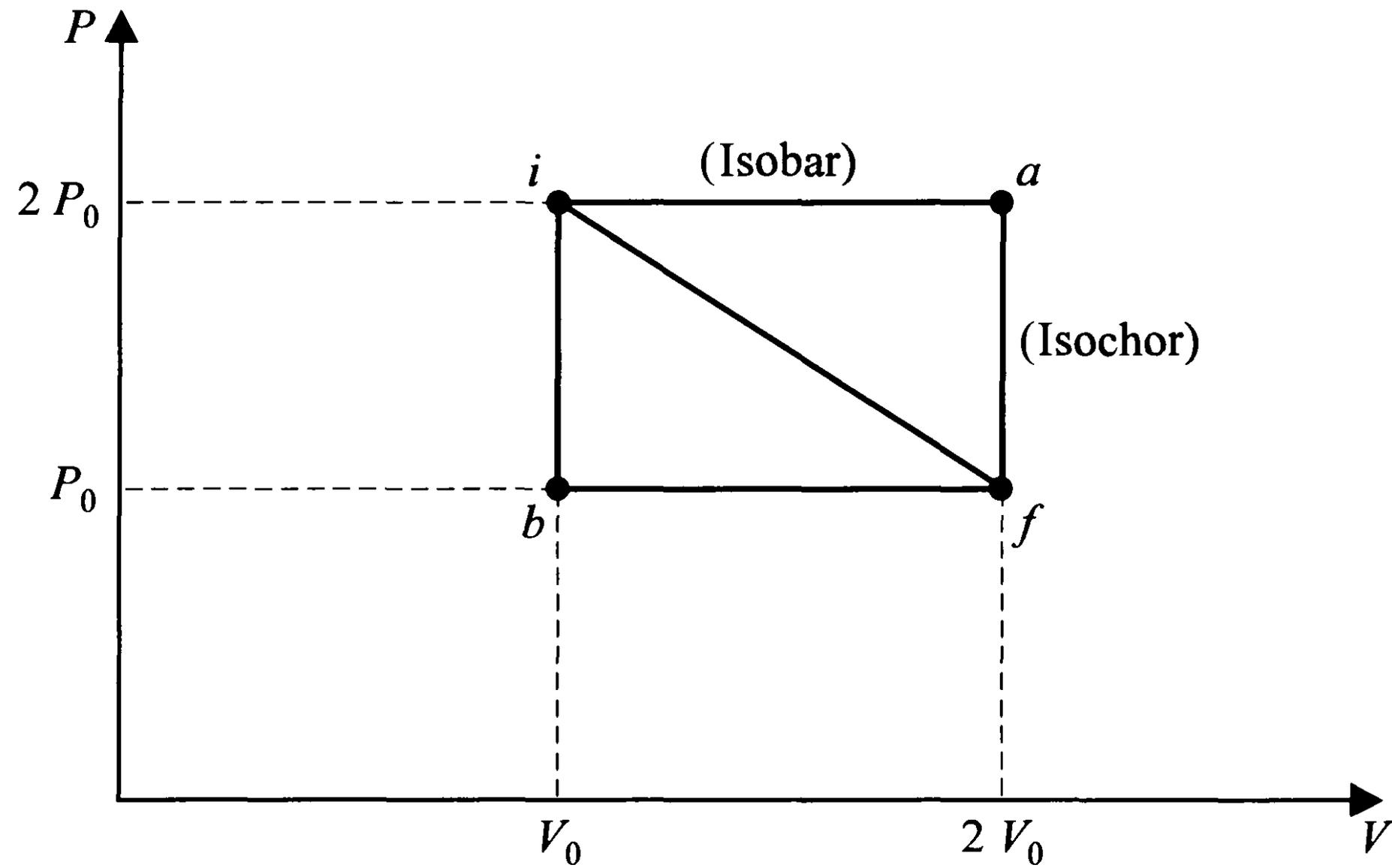


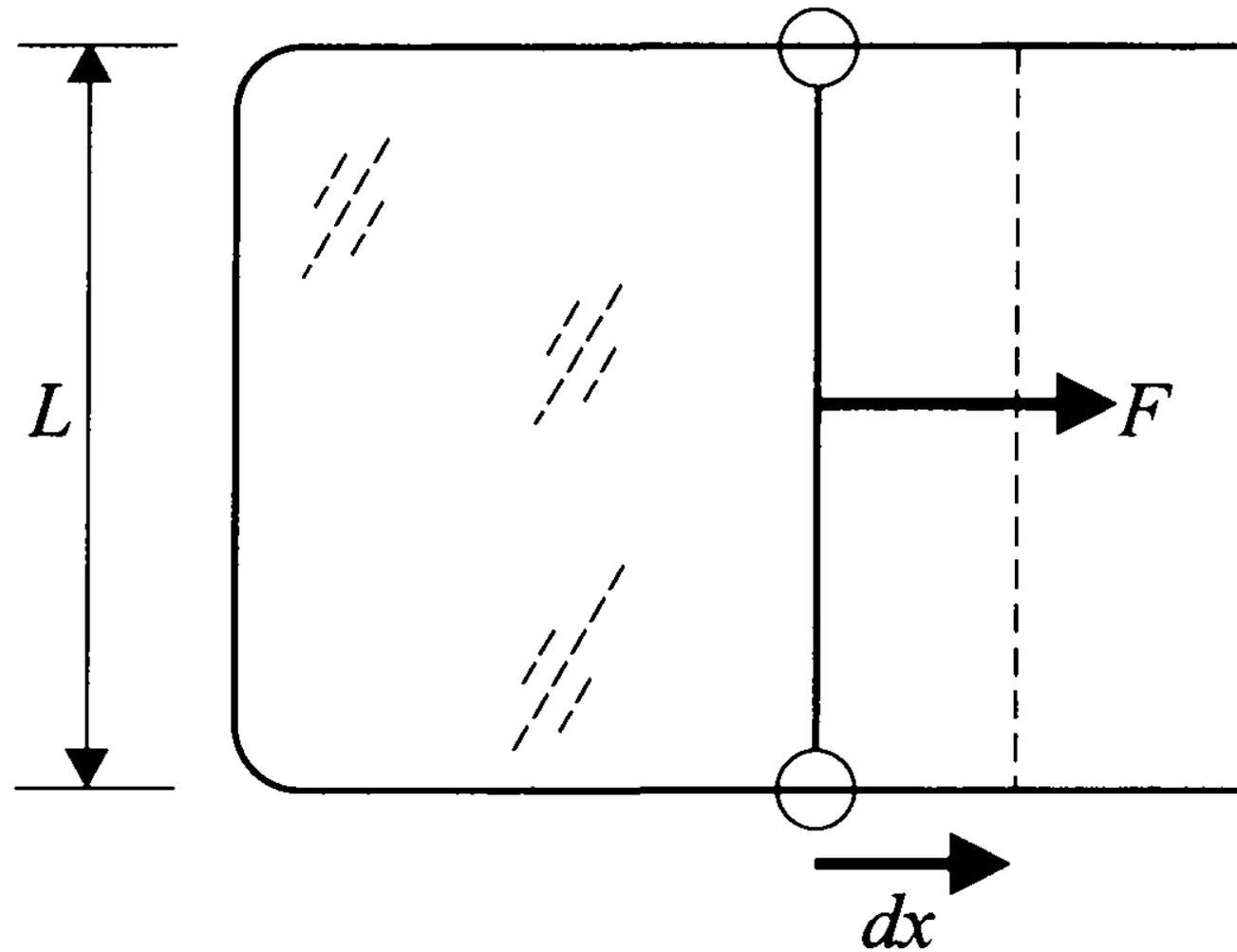
FIGURE 3-2

PV diagram of a gas with shaded area to show work done by the system or work done on the system. (a) Curve I, expansion; (b) curve II, compression; (c) curves I and II together constitute a cycle.

Trabalho & caminho

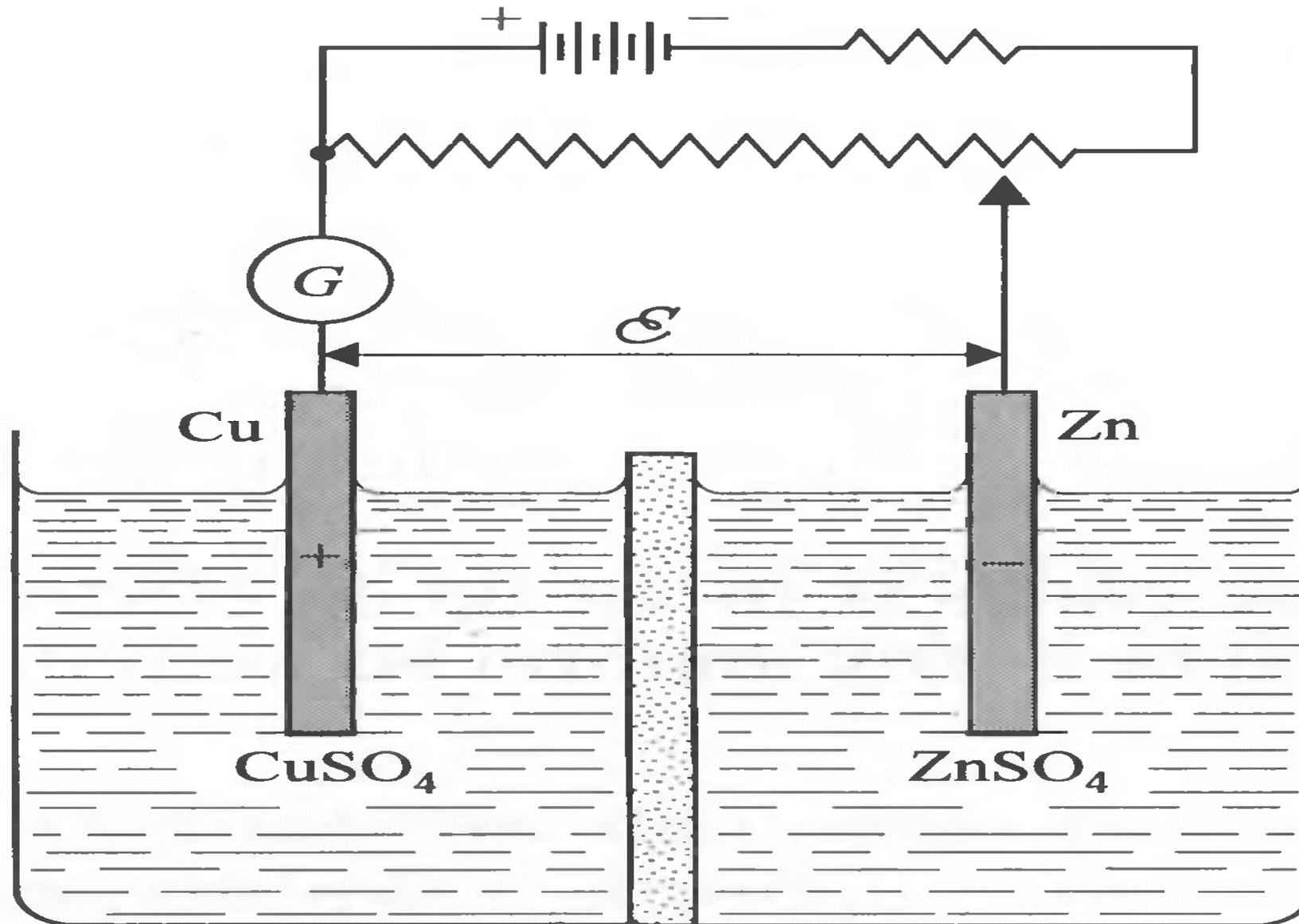


Bolinha de sabão



$$F_h = \gamma_{VS} - \gamma_{LS} - \gamma_{VL} \cos\theta'$$

Célula eletroquímica

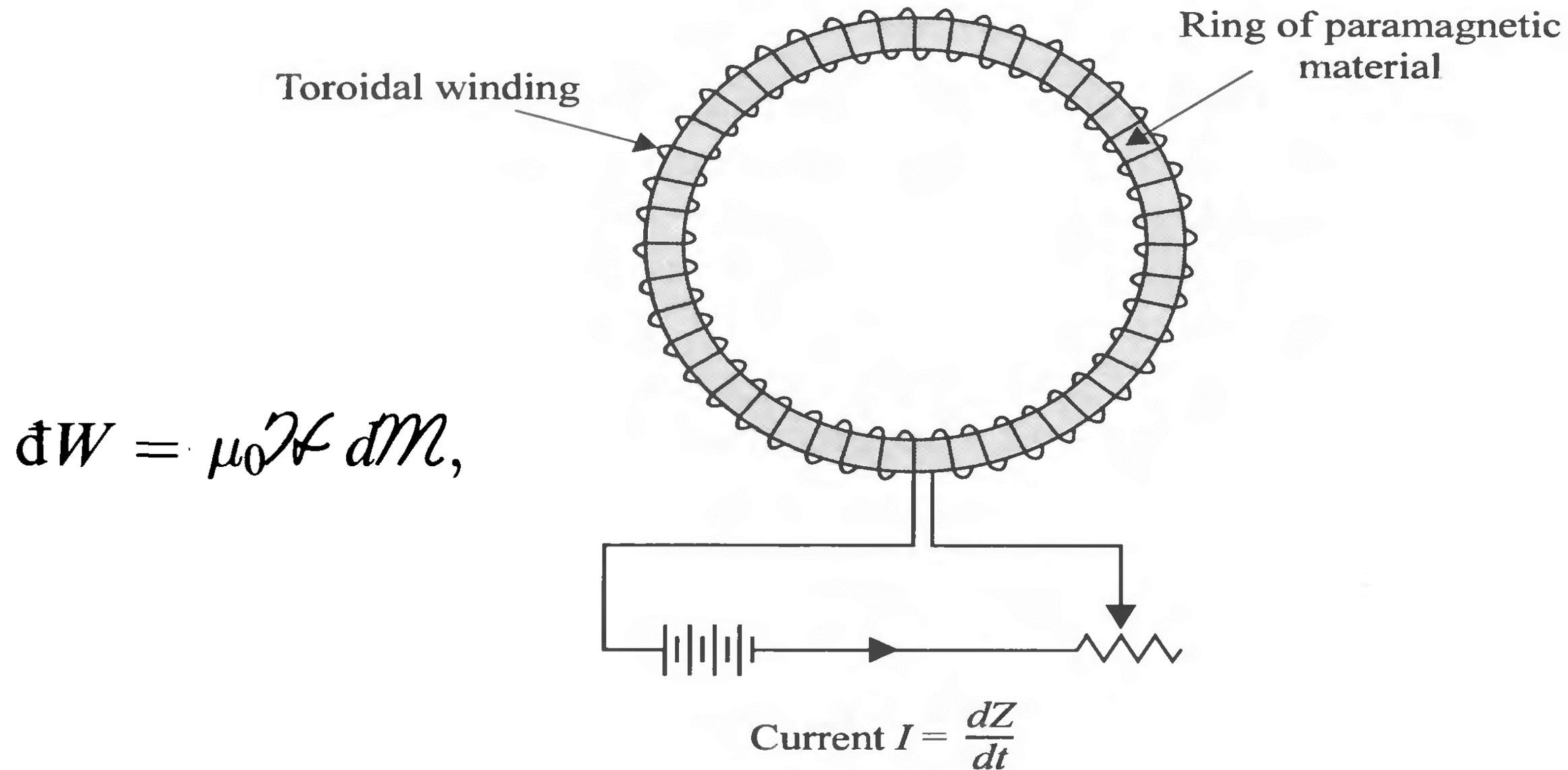


$$W_{elec} = q \cdot E$$

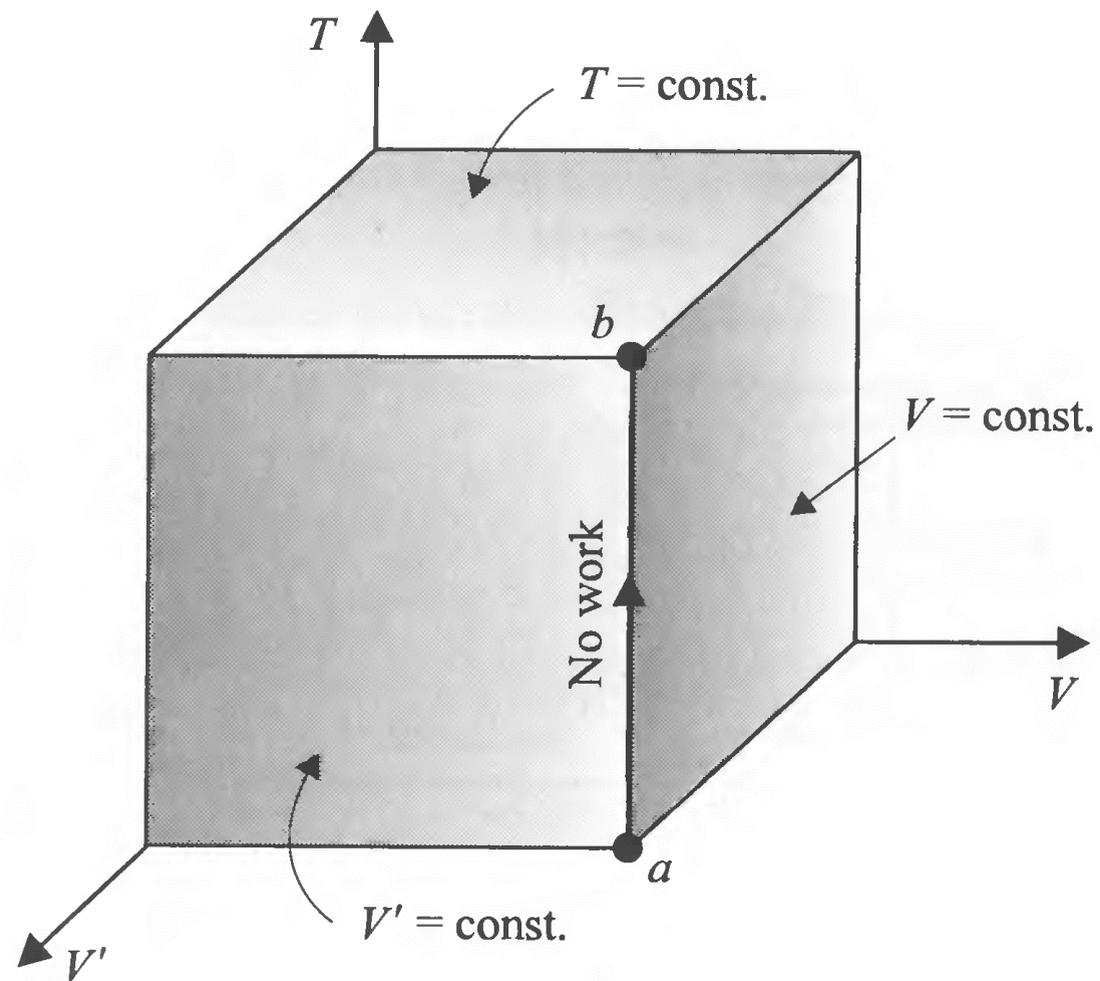
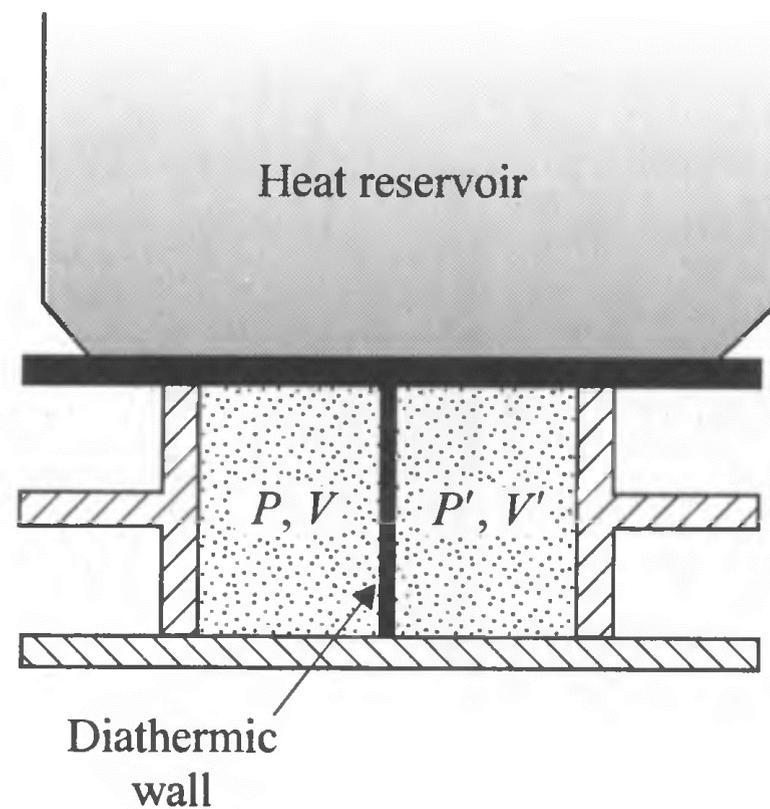
OR

$$W_{elec} = n \cdot F \cdot E$$

Trabalho – campo magnético



Trabalho – composição

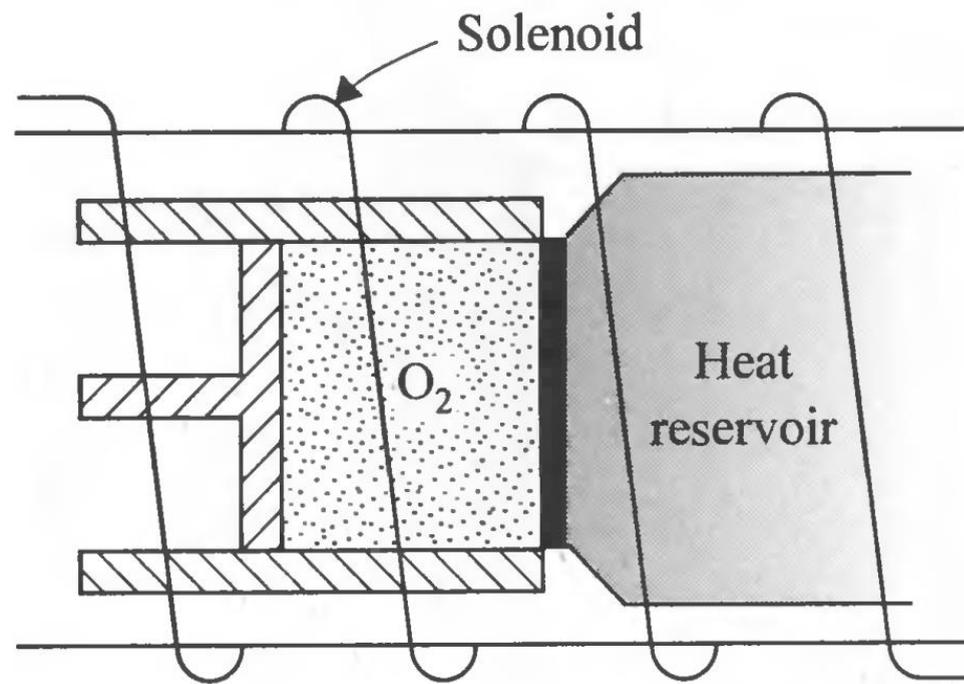


(b)

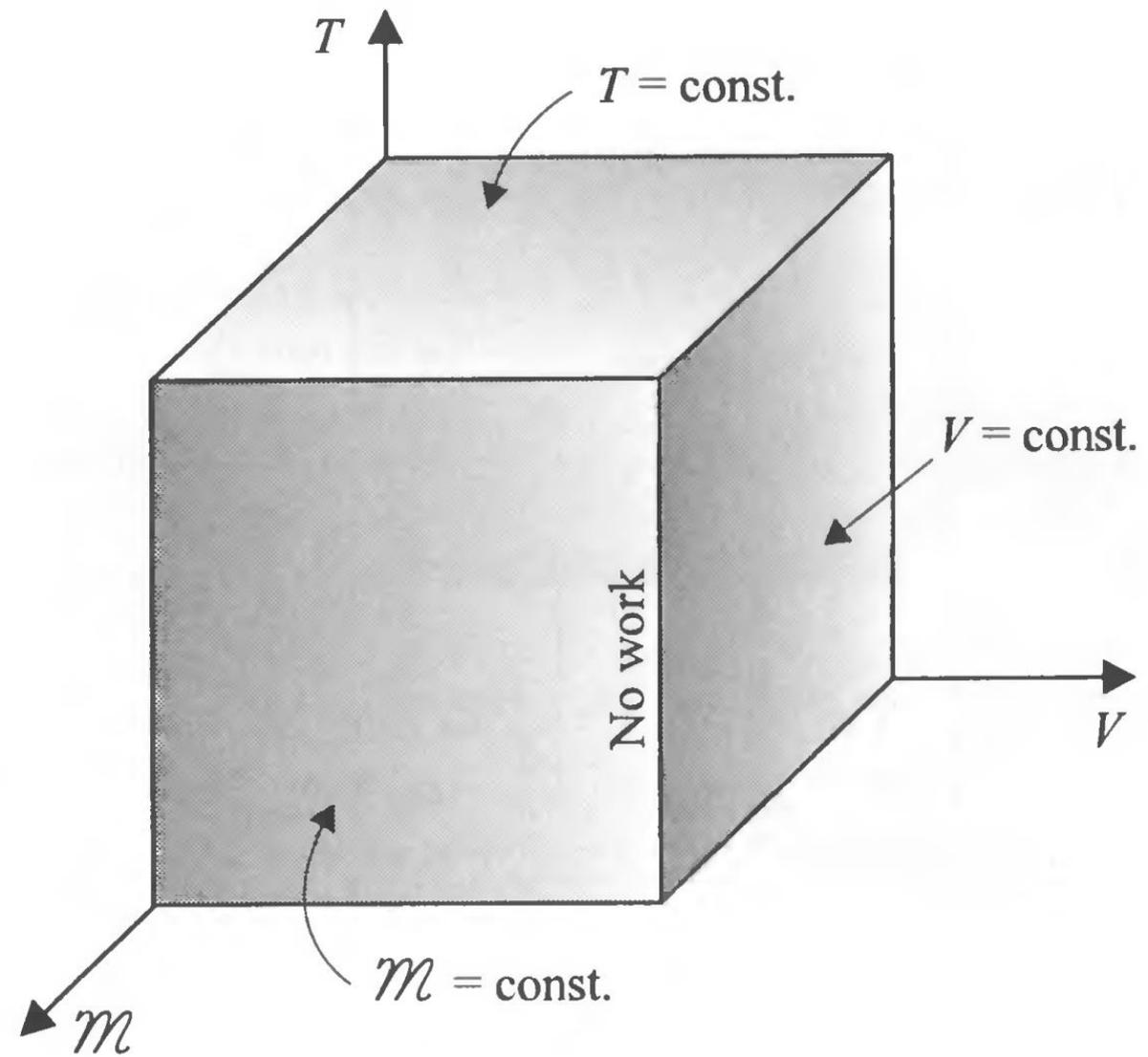
$$\delta W = P dV + P' dV'$$

Trabalho – composição

$$\delta W = -P dV + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M},$$



(a)

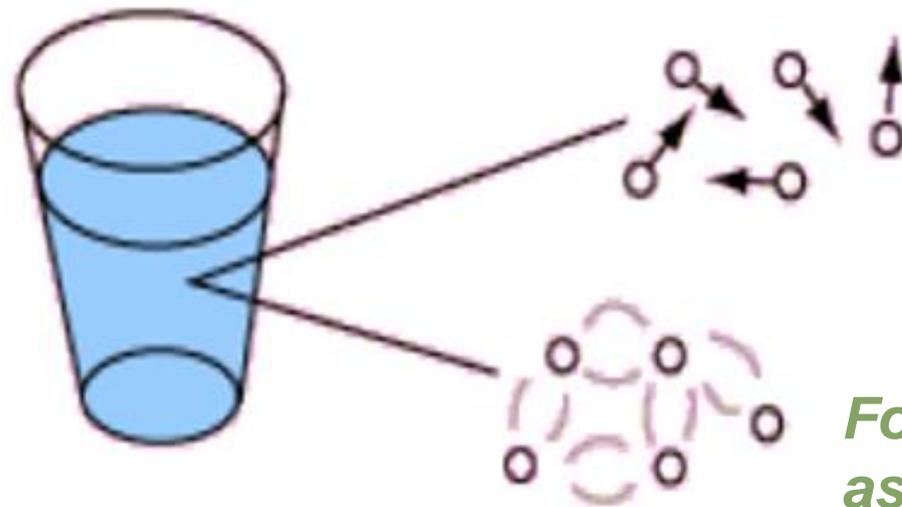


(b)

Energia interna

A matéria é composta de átomos e moléculas que possuem energia **cinética** e **potencial**.

A energia interna é a soma dessas duas energias de todas as partículas do sistema termodinâmico.



Energia cinética microscópica é parte da energia interna

Forças atrativa moleculares são associadas com energia potencial

Primeira lei da termodinâmica

Dado um processo termodinâmico onde levamos o sistema de um estado inicial até um final.

A variação da **energia interna** nesse processo independe do caminho

A energia interna é dada através pela variação do **calor** e a energia transferida pelo **trabalho**.

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = Q - W$$

$$dU = dQ - dW$$

Tipos de processos termodinâmicos

Descrevemos quatro tipos de processos

Processo adiabático

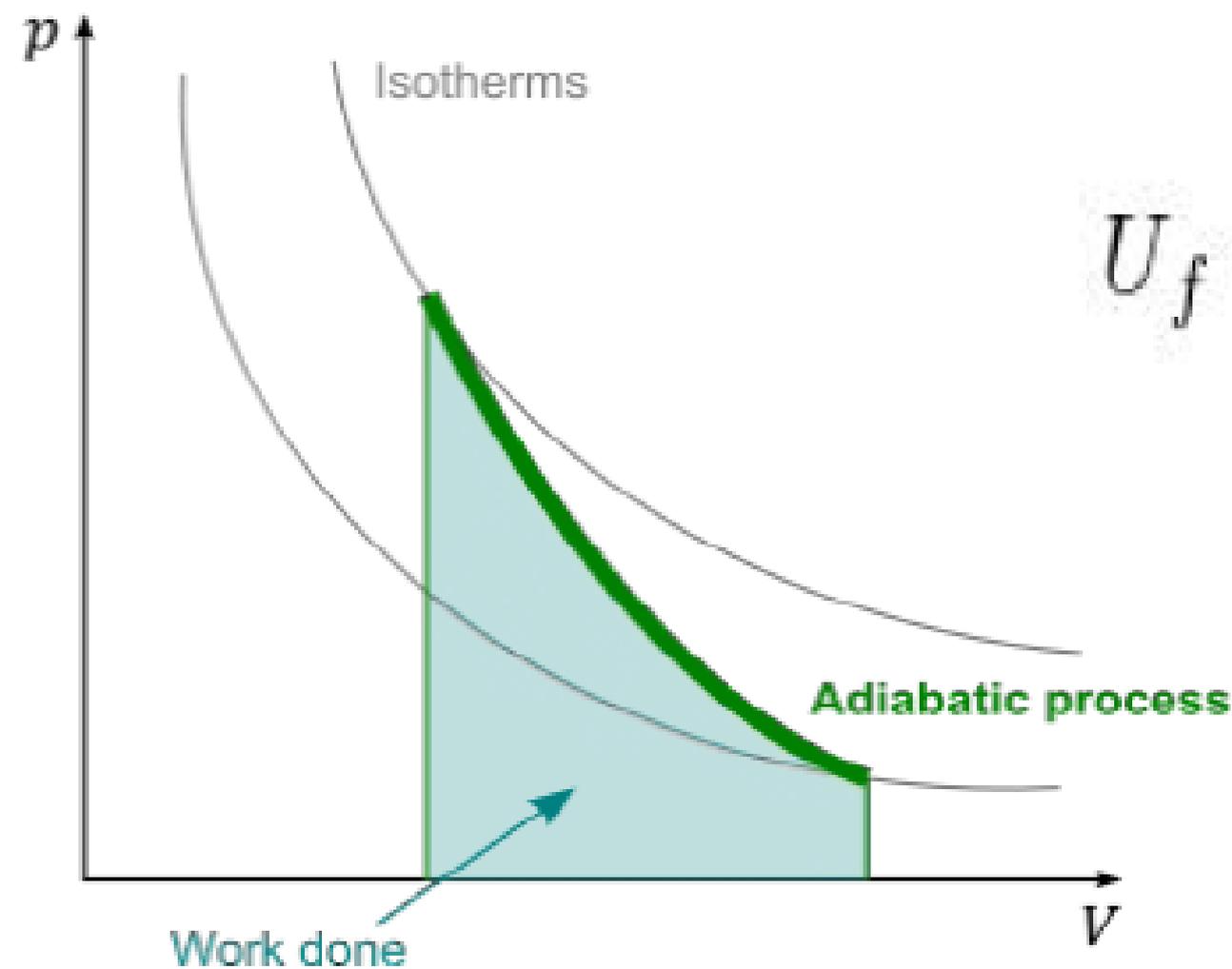
Processo isocórico

Processo isobárico

Processo isotérmico

Processo adiabático

Não envolve troca de calor



Restrição:

$$Q = 0$$

$$U_f - U_i = \Delta U = -W$$

Caso especial:

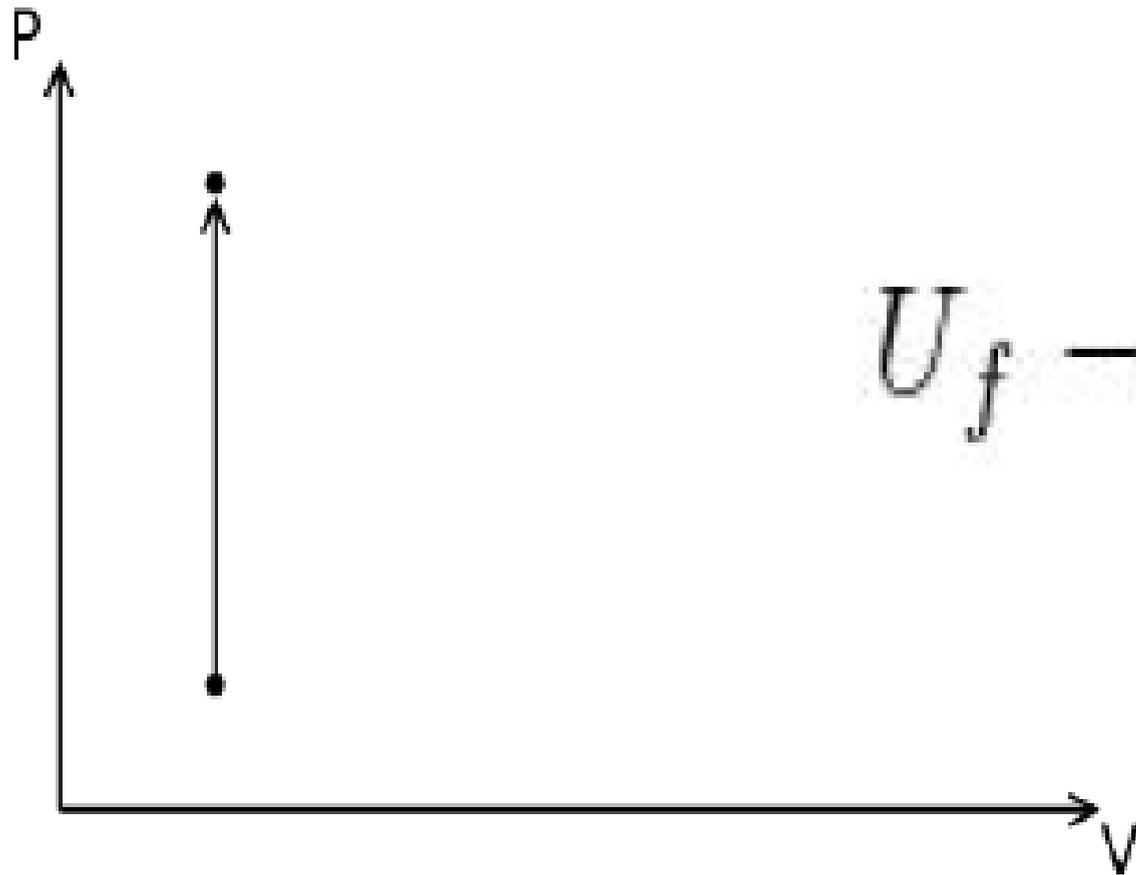
Expansão livre,

Quando $\Delta U=0$, $Q=W=0$

Processo isocórico

Não há variação de volume

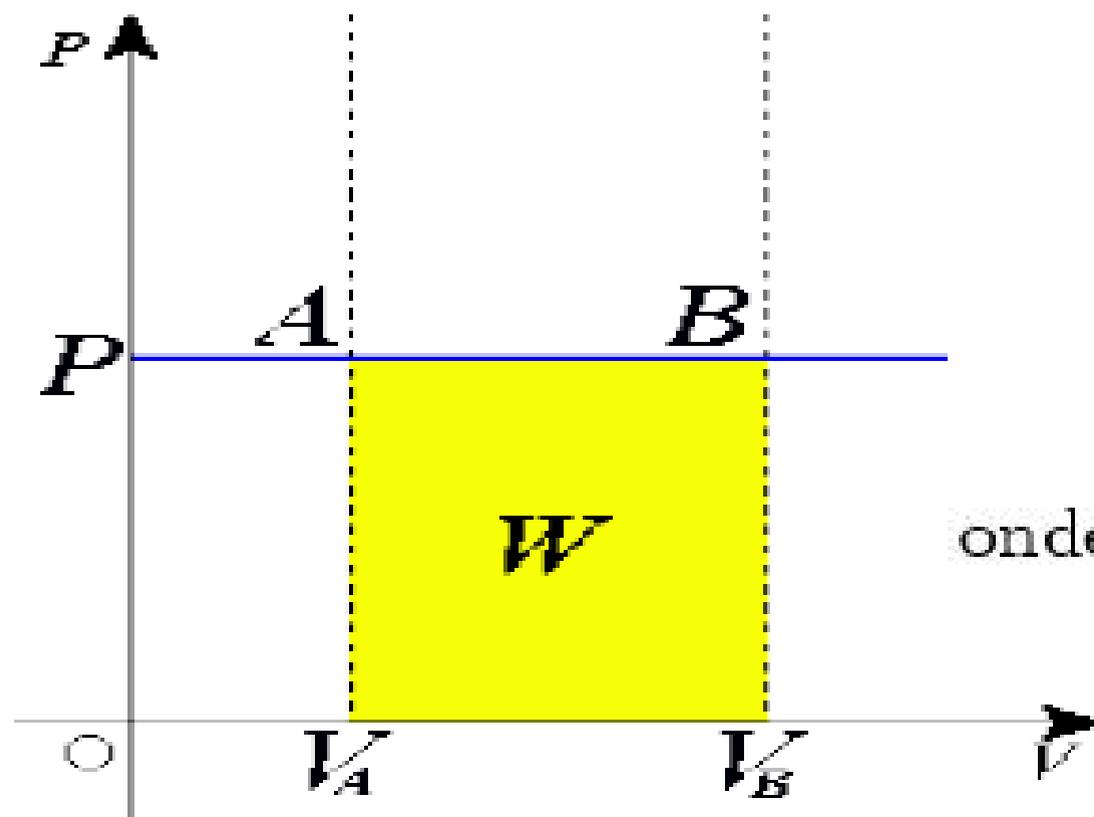
Restrição:
 $W = 0$



$$U_f - U_i = \Delta U = Q$$

Processo isobárico

Não há variação de pressão



$$W = P(V_2 - V_1)$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V$$

$$Q = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

onde $H = U + PV$ é a entalpia.

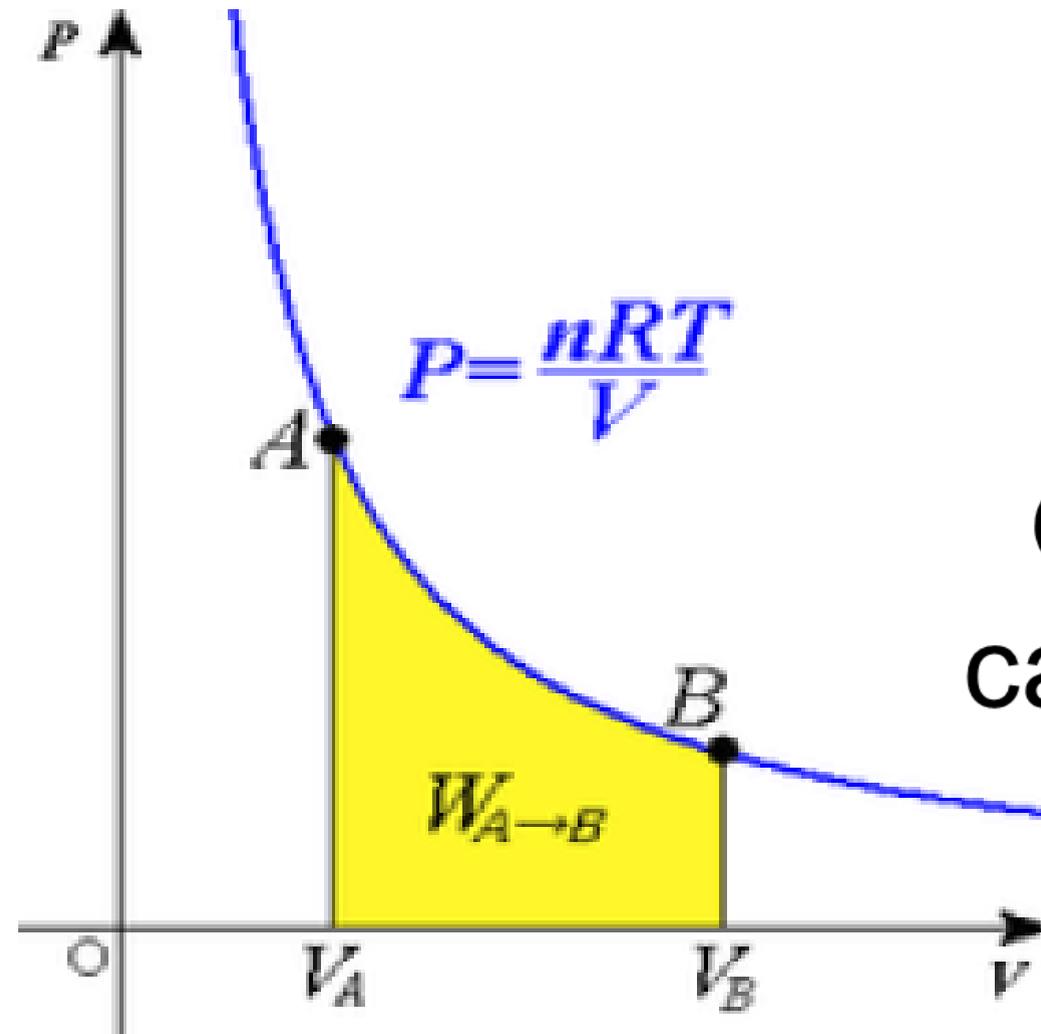
Processo isotérmico

Não há variação de temperatura

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

O trabalho pode ser calculado pela integral



Termodinâmica dos gases

Objetivos

Um dos tópicos principais da termodinâmica é a física dos gases

Nesta aula iniciaremos um estudo sobre o comportamento físico do gás

Sabemos que a matéria é formada por constituintes elementares chamados átomos e moléculas

Objetos são formados por uma quantidade muito grande ($\approx 10^{23}$) destes constituintes

As fases da matéria que se diferenciam pela forma que suas moléculas se organizam

Sólida

Líquida

Gasosa

as moléculas interagem fortemente umas com as outras

interação é fraca e as moléculas têm grande mobilidade pelo volume ocupado pelo gás, a não ser pelas colisões que ocorrem entre elas.

Fen. Mecânicos vs Fen. Térmicos

Na mecânica Newtoniana tratamos uma partícula:

1. Descrevemos seu estado de movimento: posição \mathbf{r} e velocidade \mathbf{v} (ou seu momento linear $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$)
2. São as leis de Newton que permitem descrever as equações de movimento da partícula, e calcular com estas grandezas evoluem com o tempo.

Mas, como podemos aplicar a mesma metodologia para um gás que é composto por um número muito grande de partículas?

Fen. Mecânicos vs Fen. Térmicos

É inviável escrever e resolver as equações de movimento para todas as partículas que formam um gás.

Portanto, temos que criar uma descrição do gás por inteiro, ou seja uma descrição macroscópica.

Para isso, temos que estabelecer as grandezas macroscópicas que caracterizam o estado de um gás e depois formular as leis que elas obedecem

Fen. Mecânicos vs Fen. Térmicos

Podemos nos perguntar, como as grandezas macroscópicas podem ser interpretadas em termos das propriedades microscópicas (**dinâmica individual de suas moléculas**)

Teoria cinética dos Gases estabelece a conexão entre descrições microscópica e macroscópica, incorporando conceitos estatísticos à descrição Newtoniana.

Vamos começar a estudar a **descrição macroscópica**, e depois discutiremos como é possível construir a visão microscópica.

Variáveis e funções de estado

O *estado do material* é caracterizado macroscopicamente pelas variáveis de estado:

- volume do material
 - pressão do material
 - temperatura do material
 - massa total do material ou o número de moles
-

Equação de estado

- Um estado de equilíbrio termodinâmico fica inteiramente caracterizado por qualquer par das três variáveis (P,V,T).
- Ou seja, a terceira é uma função das outras duas.

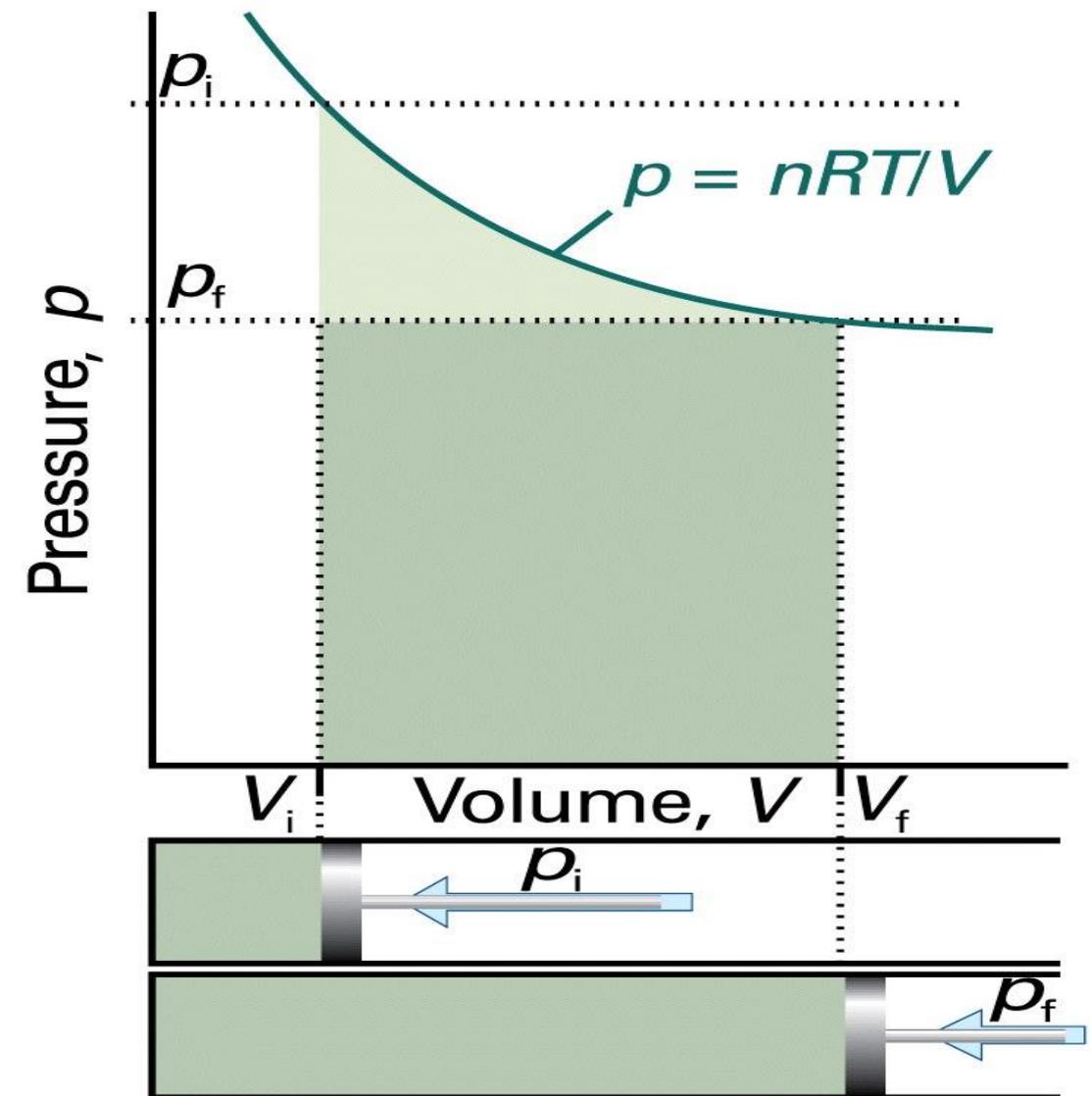


Figure 2-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

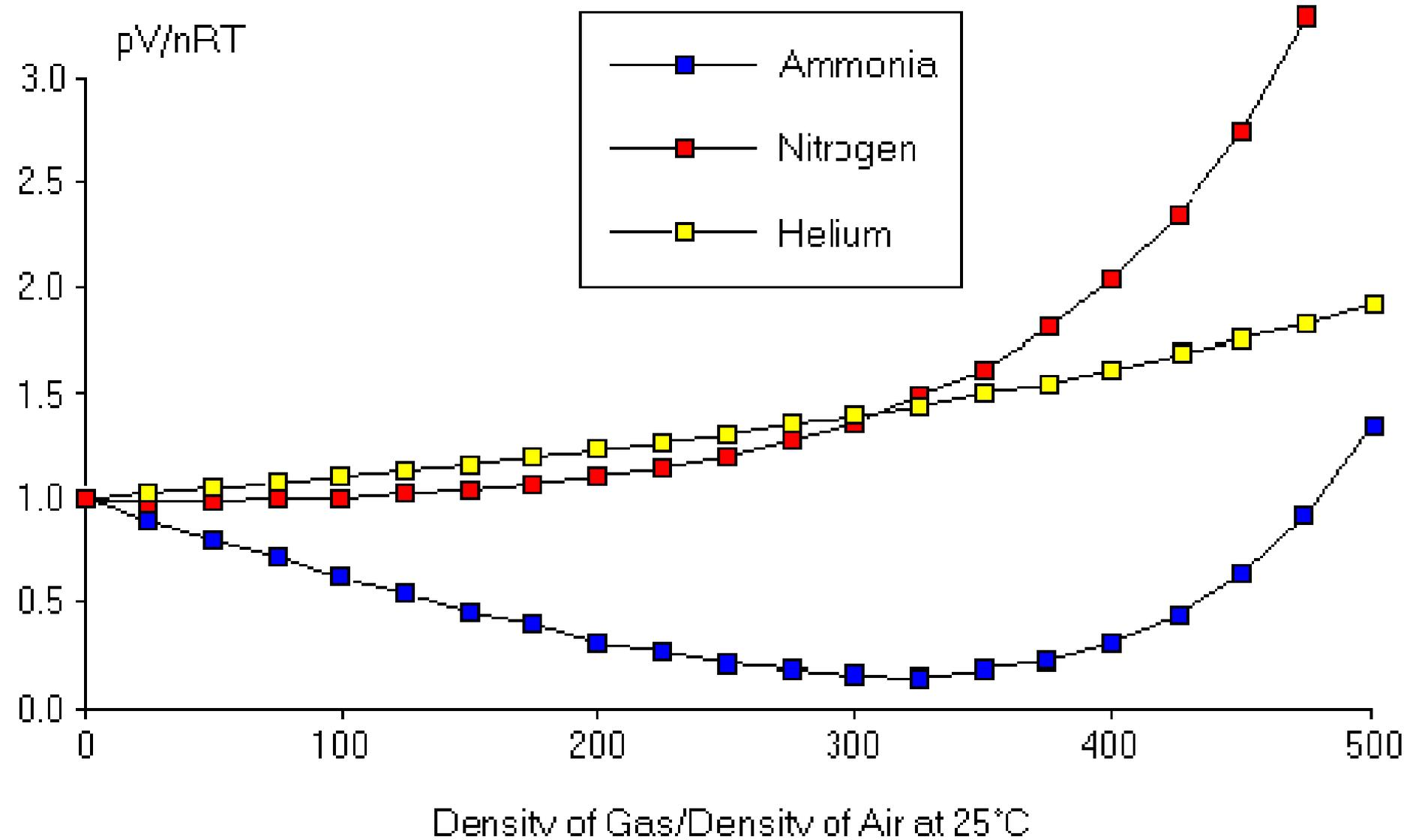
Modelos

Número grande de moléculas, separadas espacialmente, sistema rarefeito:

- Limite de Pressão baixa;
 - Temperatura distante do ponto de liquefação;
 - Todas as moléculas são idênticas;
-

Modelos

$Z = 1$
Gás ideal

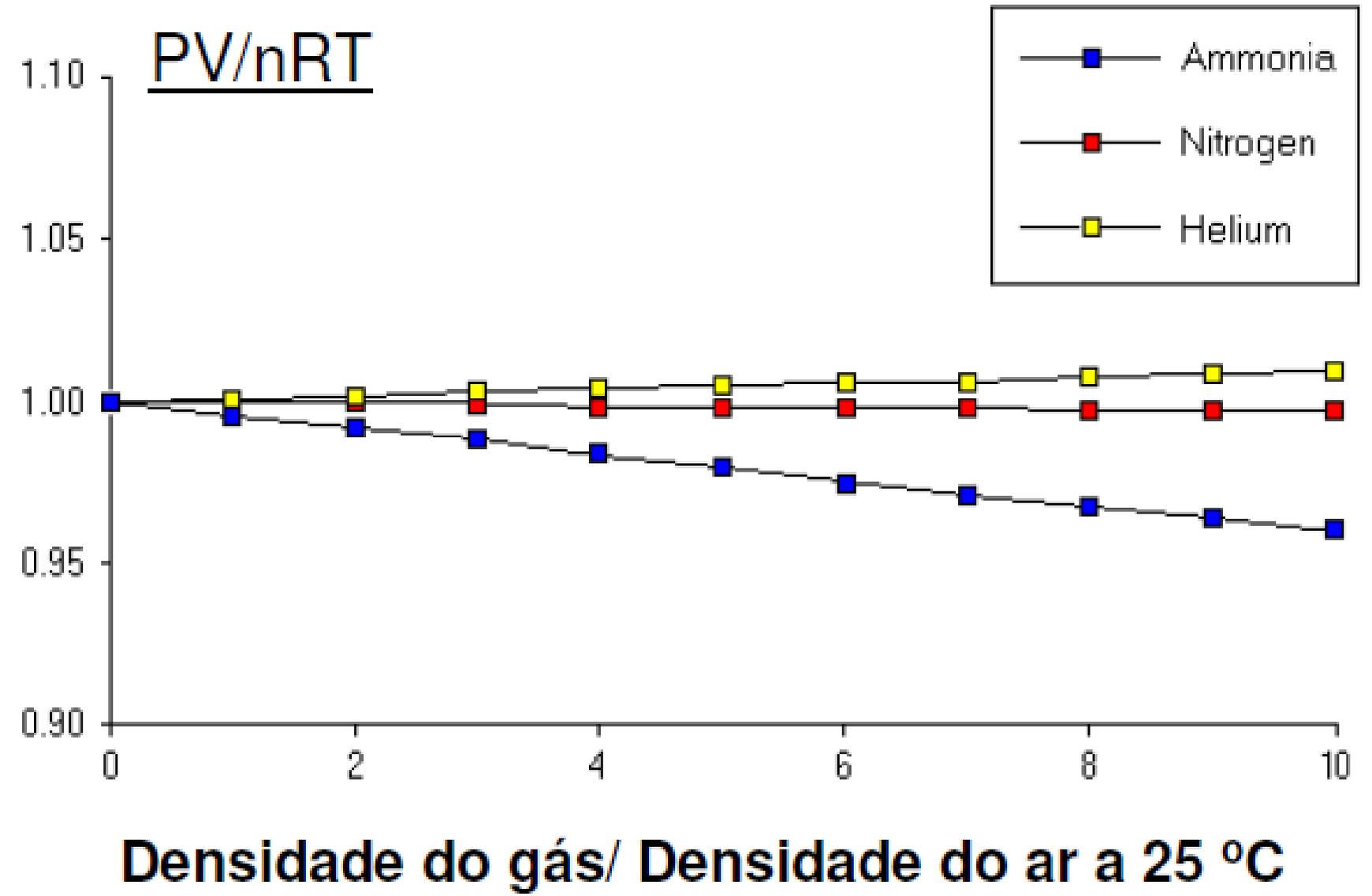


Para pressões < 10 atm,
Erro menor que 5 %

Modelos

$Z = 1$
Gás ideal

Para pressões < 10 atm,
Erro menor que 5 %



Visão molecular

Interações entre as moléculas gasosas

pressões baixas → gás ideal

pressões médias → + compressível

pressões altas → - compressível

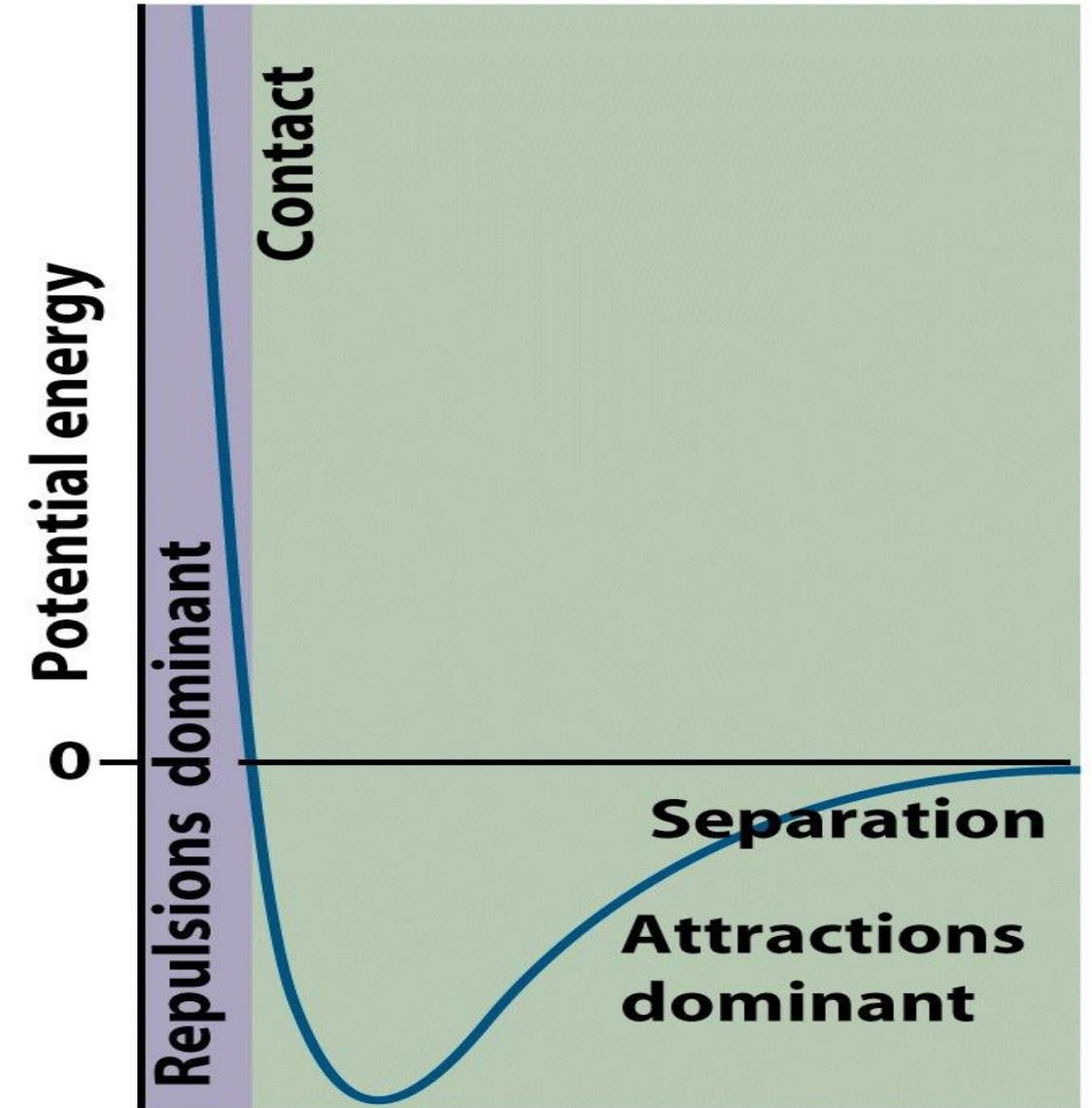
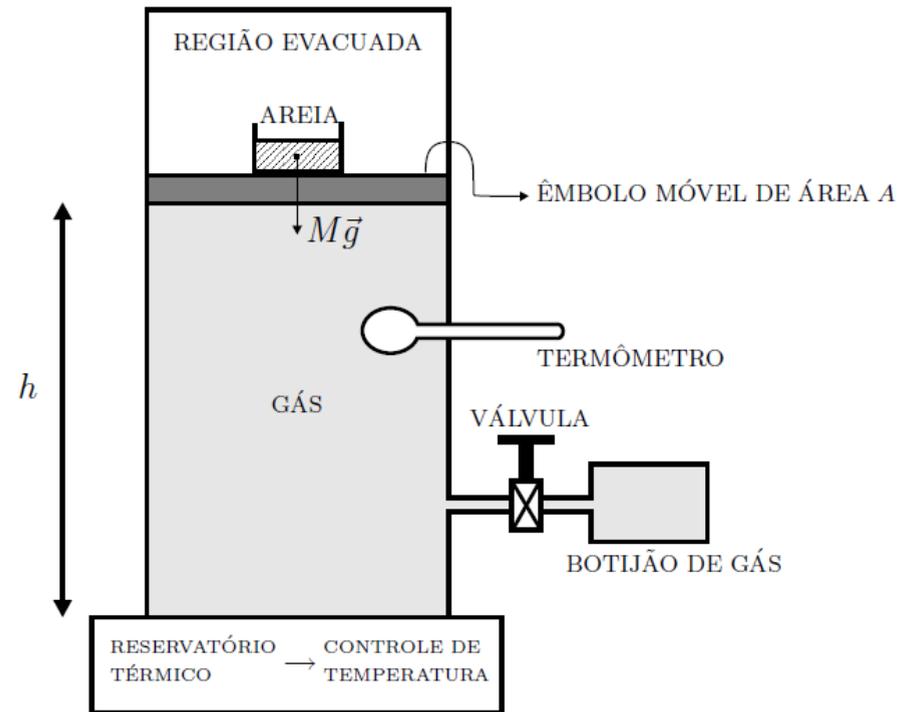


Figure 1-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Simulação – Phet - Gases

[Gases Intro \(colorado.edu\)](#)

A Lei dos Gases ideais



Um gás é confinado no interior do recipiente cuja tampa é um êmbolo móvel de área A .

As grandezas que vamos usar para descrever o gás são: **volume V** , **pressão p** exercida sobre as paredes do recipiente, **o número N de moléculas** do gás, e sua **temperatura T**

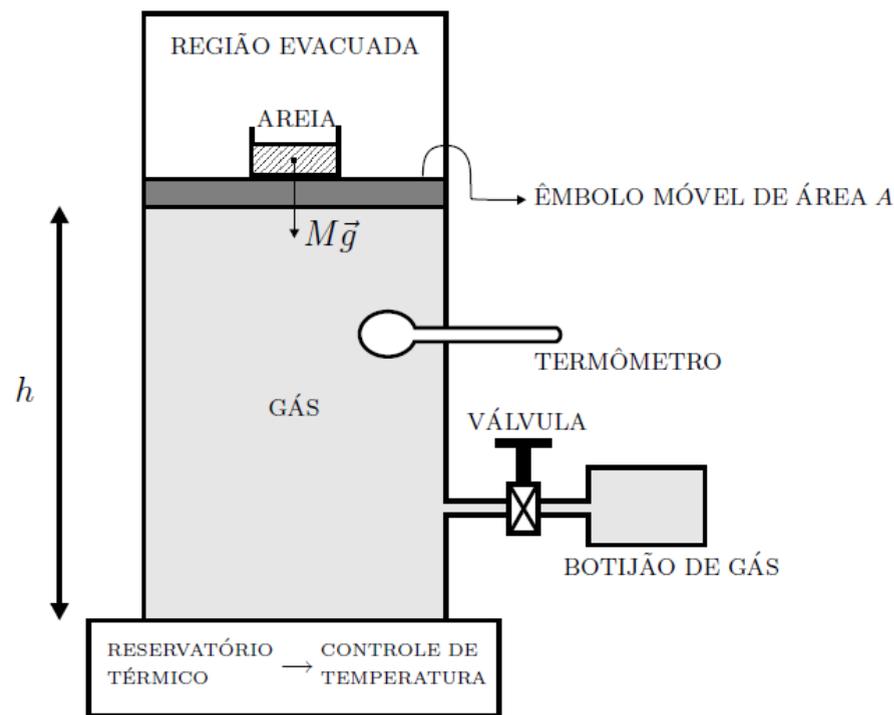
Podemos variar essas grandezas com o dispositivo mostrado na figura.

1. Evacuamos a região acima do êmbolo (eliminar a pressão atmosférica)
2. Sobre o êmbolo móvel colocamos uma caixa de areia (podemos variar o peso). Assim a pressão do gás será dada por:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{Mg}{A}$$

3. Como o êmbolo é móvel, o volume varia com a altura h , da seguinte forma

$$V = Ah$$



4. A base do recipiente está em contato com um reservatório térmico à temperatura T , portanto a temperatura pode ser ajustada se variarmos T

5. O número de moléculas do gás N pode ser variado injetando-se gás a partir de um botijão.

As leis que regem o comportamento macroscópico do gás serão formuladas em termos de **p, V, T e N** → **chamadas variáveis de estado**

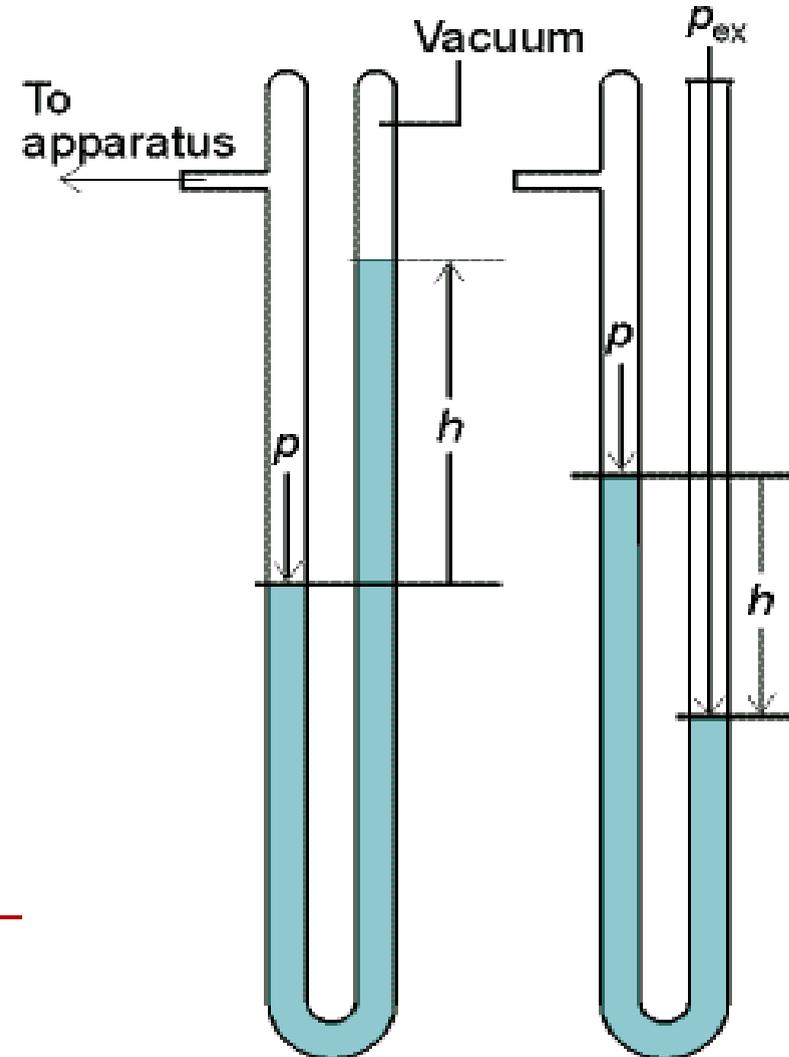
Antes de formular a lei geral com todas as grandezas envolvidas

Vamos obter as leis parciais que fornecem a dependência entre essas grandezas, duas a duas, para então combinarmos estes resultados numa lei geral

Pressão (Lei Boyle-Mariotte -1662)

Equilíbrio mecânico, condição de igualdade de pressão em ambos os lados de uma parede móvel.

Temperatura constante



manômetro:

$$P = P_{ex} + \rho gh$$

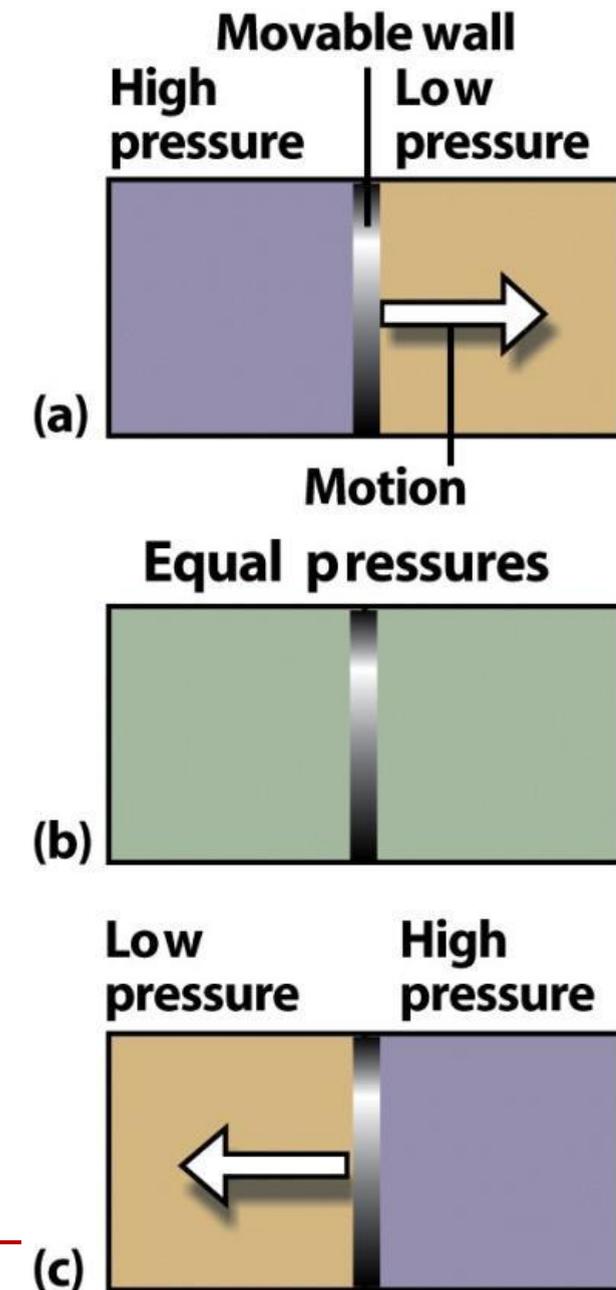
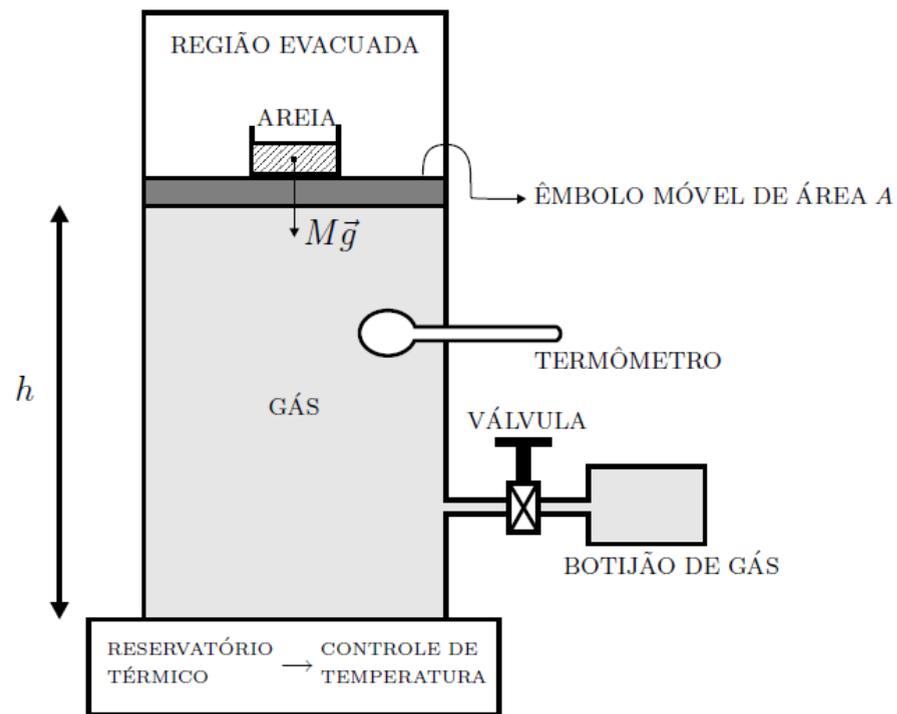


Figure 1-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Relação entre V e p : A Lei de Boyle

1. Agora vamos considerar o número de moléculas N fixo
2. Como antes, o reservatório térmico vai nos garantir que a temperatura T permaneça constante
3. Vamos estudar qual é a dependência do volume V com a pressão p (retirando peso da caixa de areia)

Obtém-se empiricamente que o volume ocupado pelo gás é inversamente proporcional à pressão exercida, ou seja

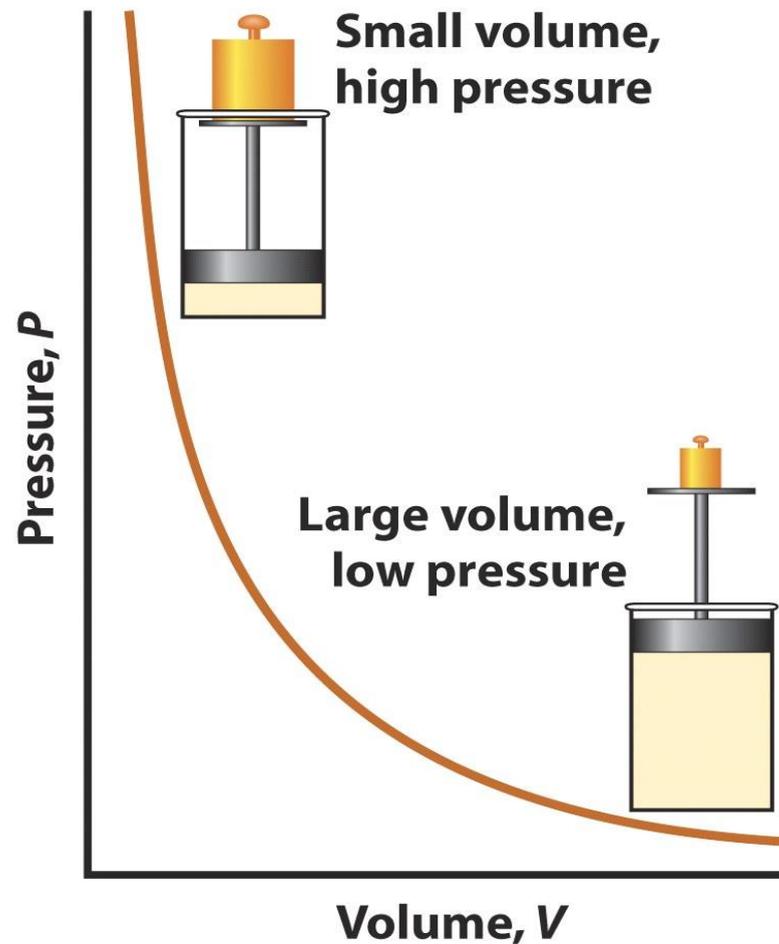
$$p = \frac{C_2}{V},$$

onde C_2 é uma constante.

A relação entre V e p , com N e T mantidos constantes é a chamada Lei de Boyle

Lei de Boyle

O gráfico abaixo mostra a dependência da pressão, P , com o volume, V . (A curva da figura é uma **isoterma = Temperatura constante**)



A lei de Boyle resume o efeito da pressão sobre o volume de uma quantidade fixa de gás em temperatura constante.

Quando a pressão da amostra de gás aumenta, o volume diminui.

$$p = \frac{C_2}{V},$$

$$pV = C_2$$

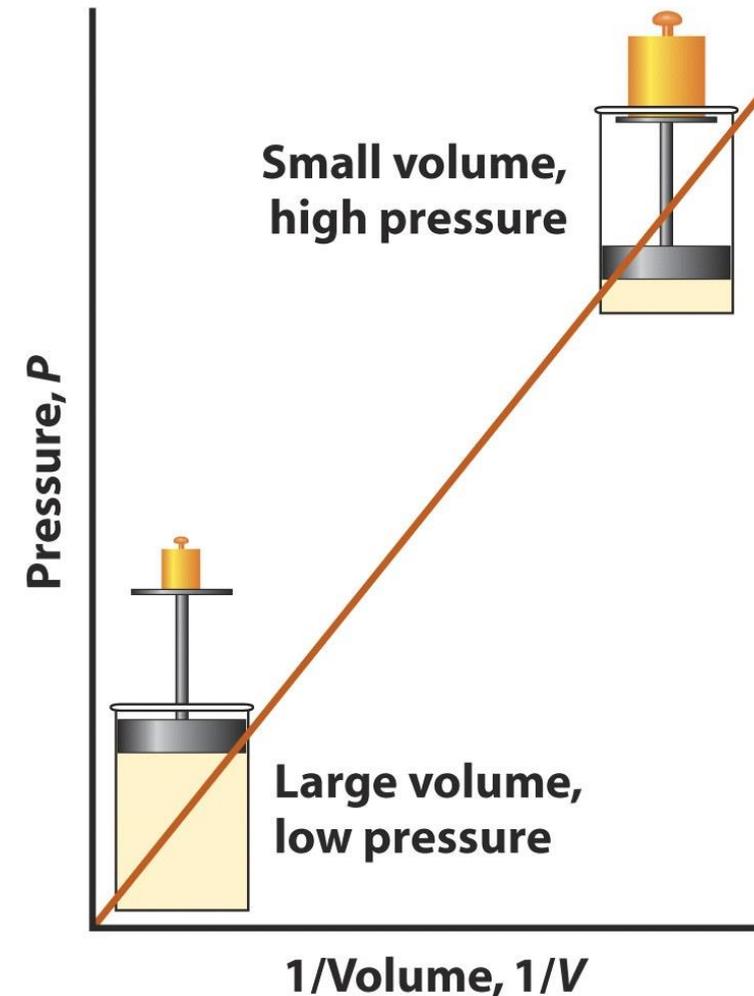
Lei de Boyle

Da mesma forma, podemos fazer o gráfico P versus $1/V$ e obtemos uma linha reta:

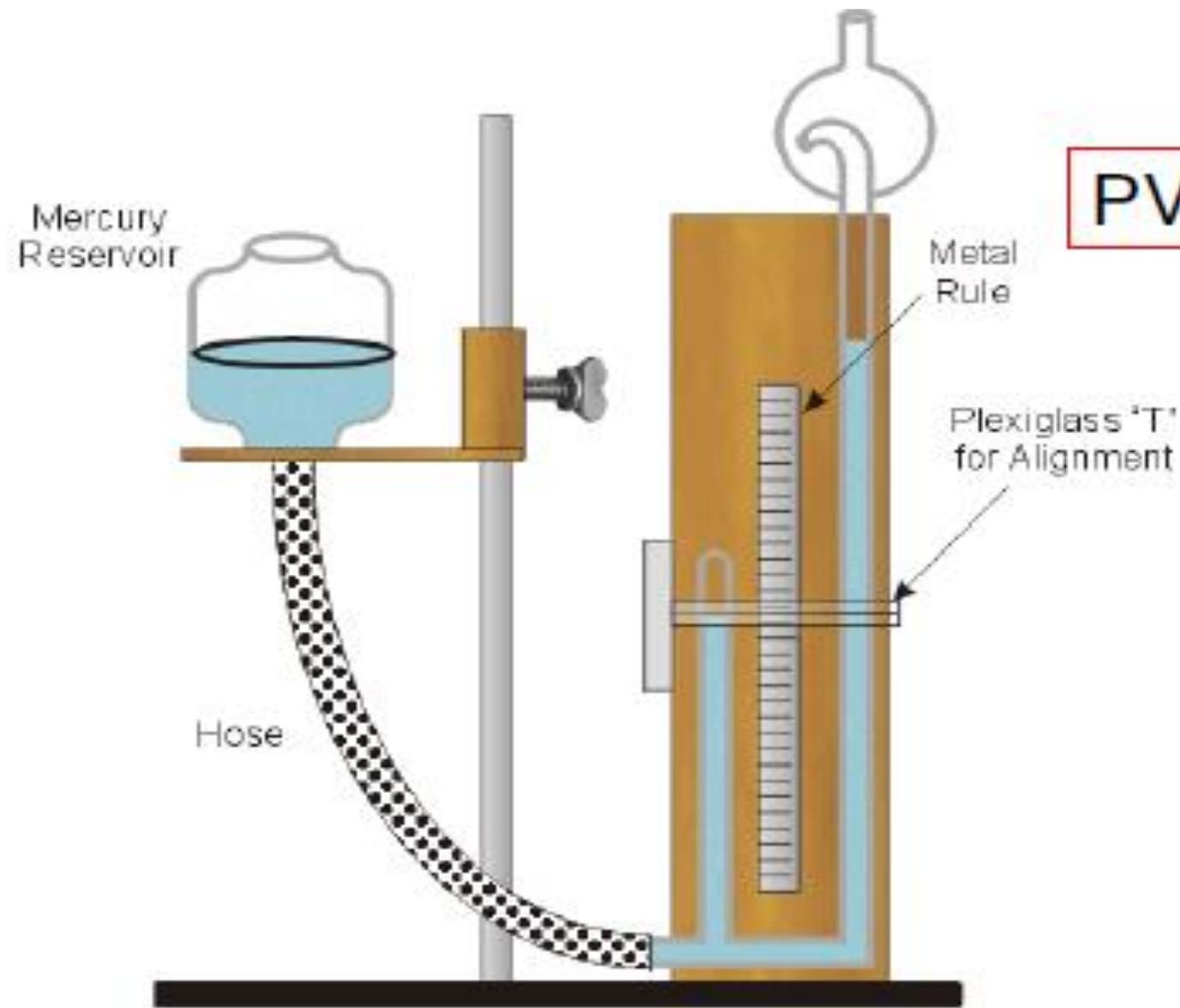
$$p = \frac{C_2}{V},$$

Para uma quantidade fixa de gás em temperatura constante, a pressão é inversamente proporcional ao volume.

Note que C_2 pode ser obtido como o coeficiente angular desta reta



Lei de Boyle



$T = \text{constante}$

$$PV = k = \text{constante}$$



Ou seja a
pressão é
inversamente
proporcional ao
volume ocupado
pelo gás.

Lei dos gases

Lei de Boyle, $PV = \text{cte}$ (isotermas).

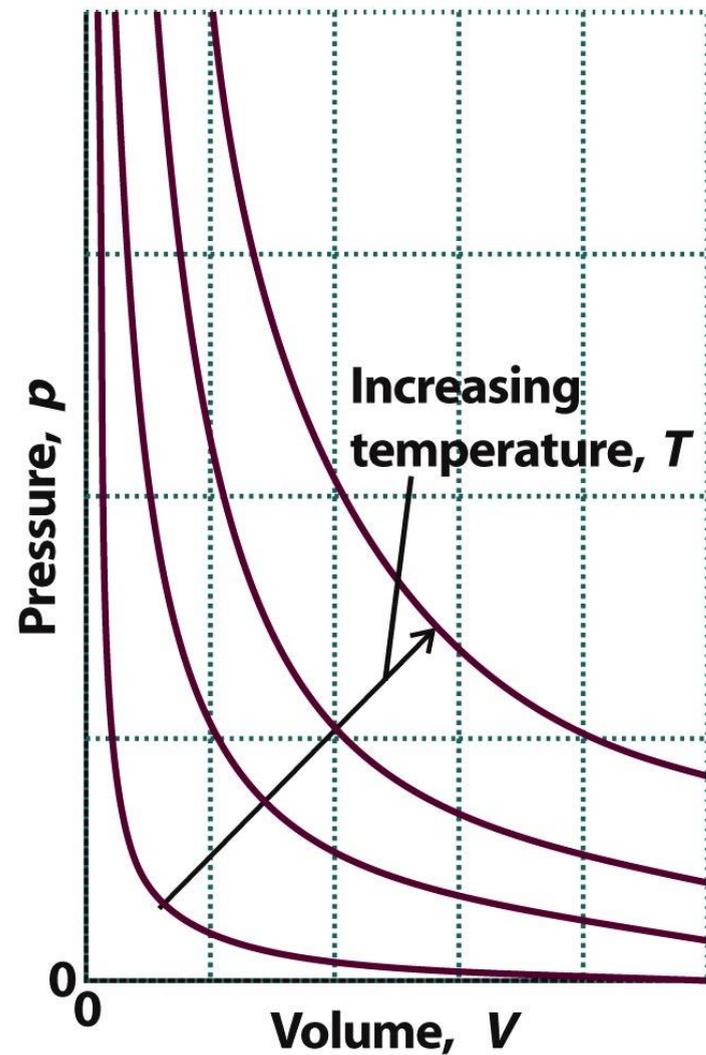


Figure 1-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

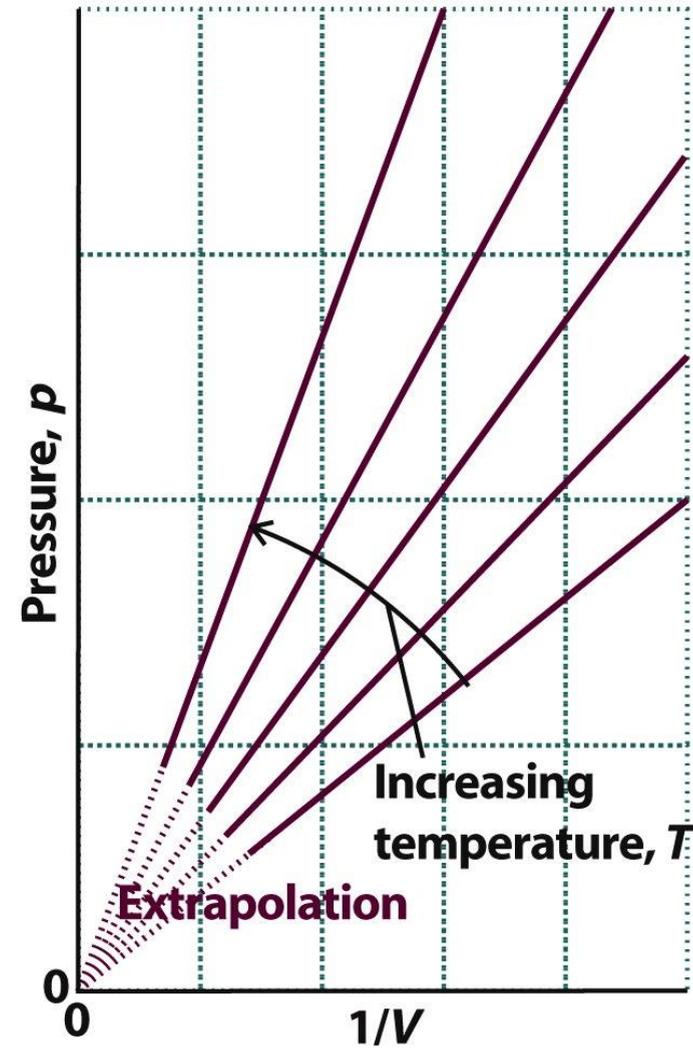


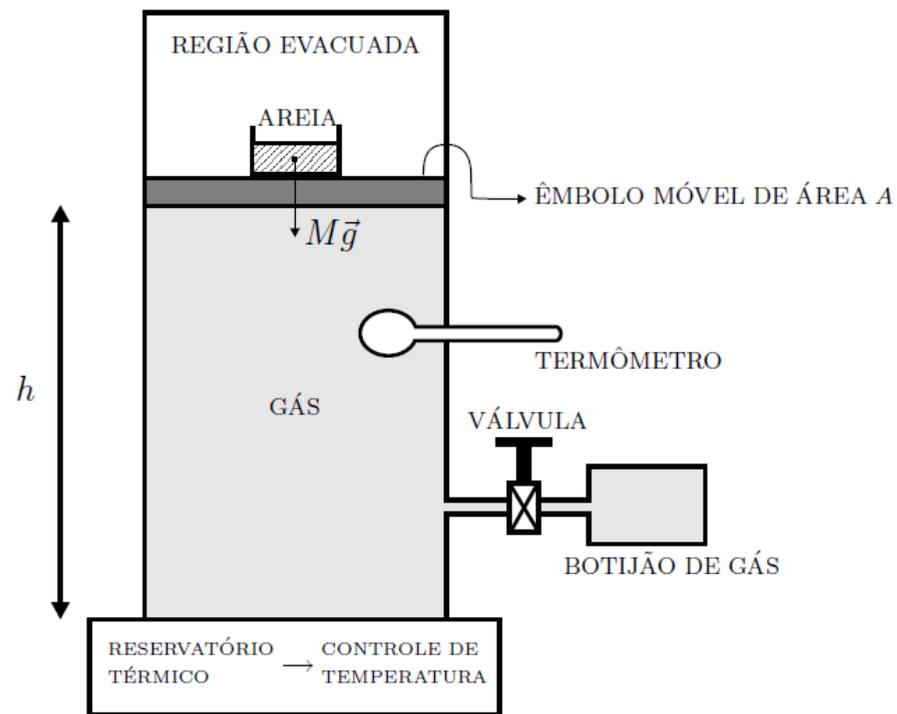
Figure 1-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$p \propto 1/V$$

$$V \propto 1/p$$

$p \rightarrow 0$
gases ideais

Relação entre V e T : A Lei de Charles ou Lei de Gay-Lussac



1. Continuamos com N fixo
2. O peso da caixa de areia também é fixo durante todo o processo, logo a pressão p do gás não varia.
3. Controlaremos o reservatório térmico para que a temperatura T do gás varie

Medindo-se o volume ocupado pelo gás como função da temperatura, vemos que V é diretamente proporcional a T

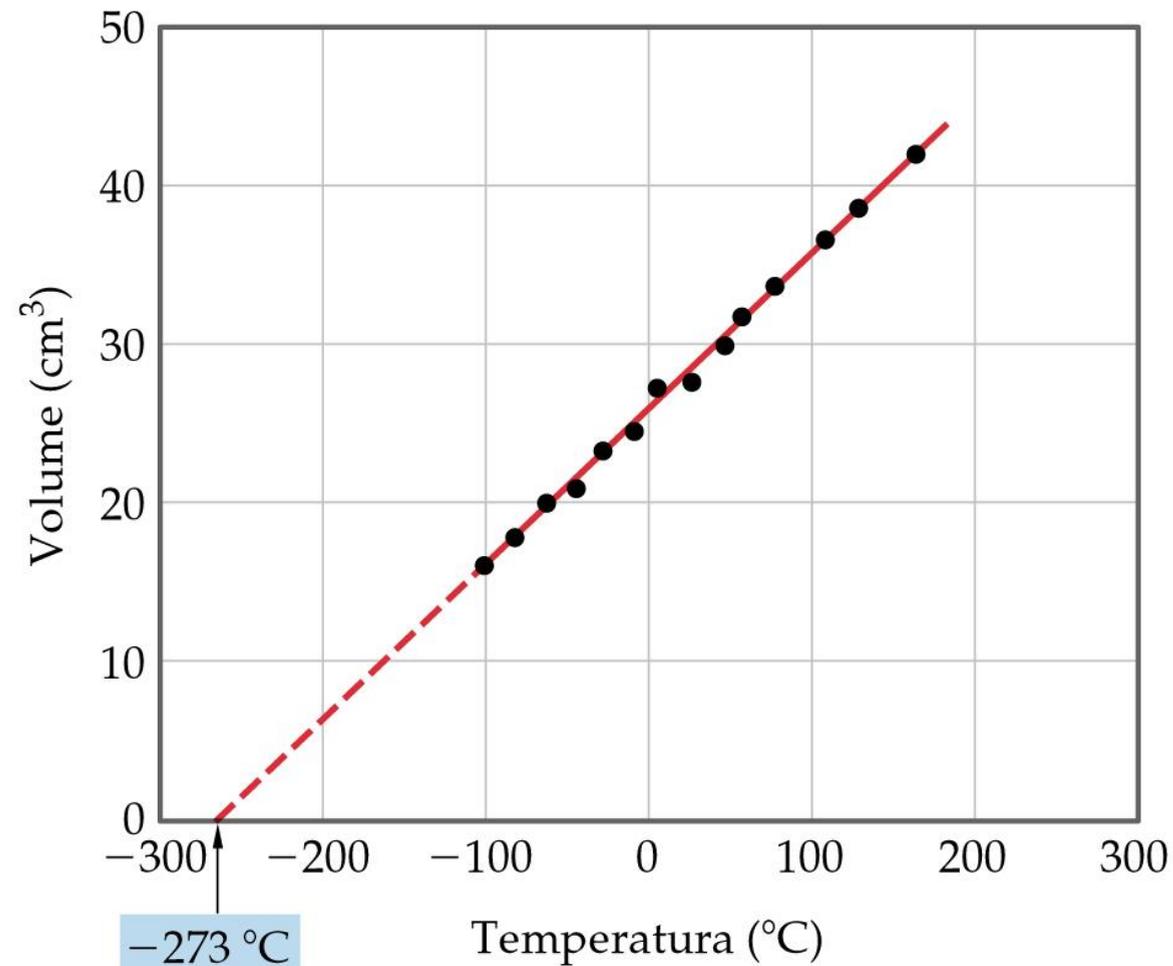
$$V = C_3 T ,$$

onde C_3 é uma constante que pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta no gráfico $V \times T$ construído com os dados experimentais

A relação entre V e T , com N e p mantidos constantes é a chamada ~~Lei de Charles, ou Lei de Gay-Lussac~~

Lei de Charles

O gráfico volume versus temperatura ($V \times T$), obtemos uma linha reta



O volume de uma quantidade fixa de gás sob pressão constante varia linearmente com a temperatura .

$$V = C_3 T ,$$

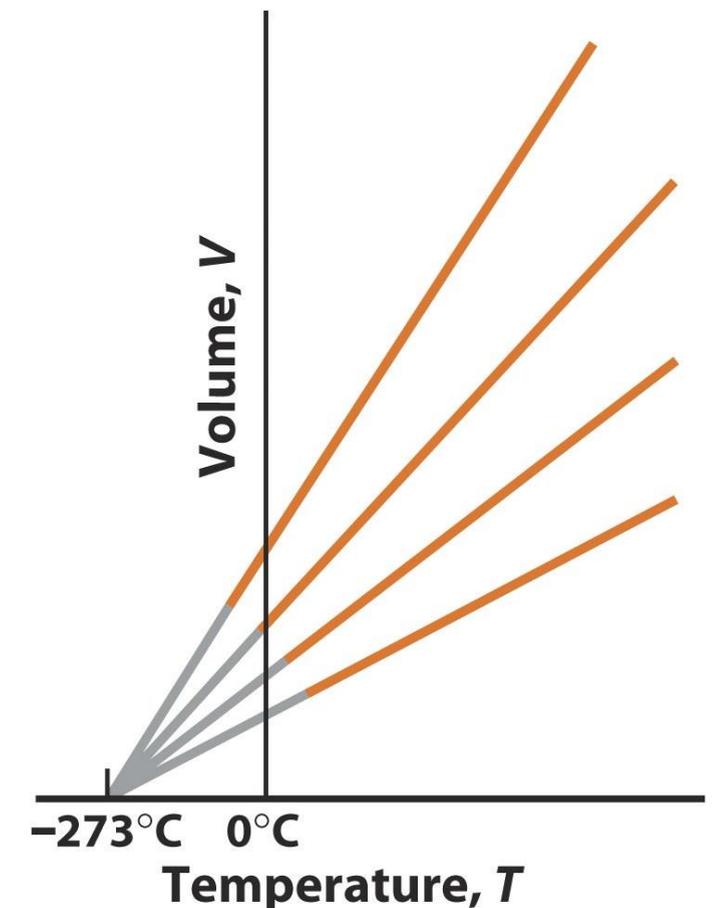
C_3 é uma constante que pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta no gráfico $V \times T$

Lei de Charles

Se repetimos o mesmo experimento para diferentes gases e a diferentes pressões obtemos o gráfico ao lado.

Observe que quando as curvas são extrapoladas para volume zero, todas as curvas interceptam o mesmo ponto .

- Quando T é medida em $^{\circ}\text{C}$, a interceptação no eixo da temperatura é $-273,15^{\circ}\text{C}$.
 - Definimos o zero absoluto, $0\text{ K} = -273,15^{\circ}\text{C}$, que é a temperatura mais baixa possível, já que não existe volumes negativos
 - Todos os gases reais condensam a líquidos antes de alcançar esta temperatura.
-



Lei de Charles

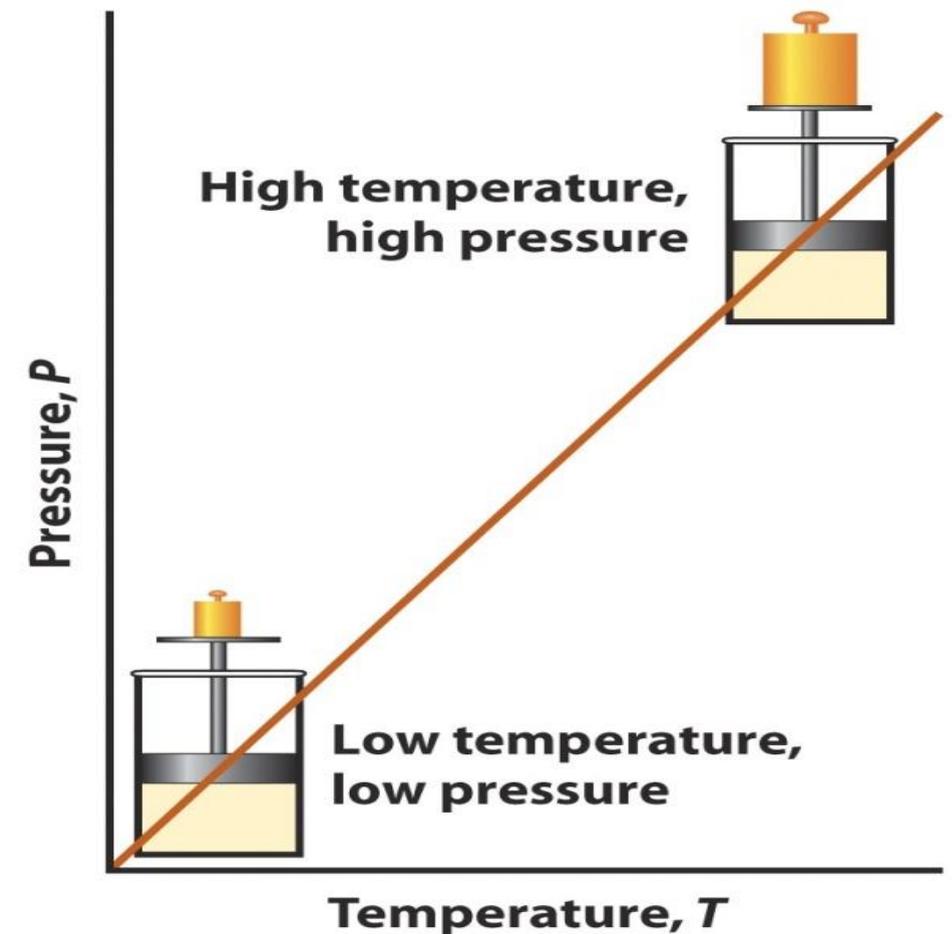
Essa expressão nos diz que se a temperatura (absoluta) de uma quantidade fixa de gás sob pressão constante é duplicada, então o volume dobra.

Uma expressão semelhante resume a variação da pressão de uma amostra de um gás que é aquecido em um recipiente de volume fixo.

A pressão varia linearmente com a temperatura e os dados experimentais podem ser extrapolados para pressão zero levando a $T = -273,15^{\circ}\text{C}$.

$$p = C_4 T$$

$$V = C_3 T ,$$



Lei de Charles (1787)



Investigação das variações de P e V com relação à temperatura

Para P constante

Variação do volume com relação à temperatura é estudar o coeficiente de dilatação volumétrica γ !!!

$$\gamma \sim 1/273$$

$$V = V_0 \gamma \Delta T$$

$P = \text{constante}$

Lei de Charles



1802 – Gay-Lussac: $\gamma \sim 1/273,15 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

$$\gamma \sim 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Para P constante

Gás	$\gamma (10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$
Ar	3,67
Hélio	3,665
Argônio	3,67

$$V = k T$$

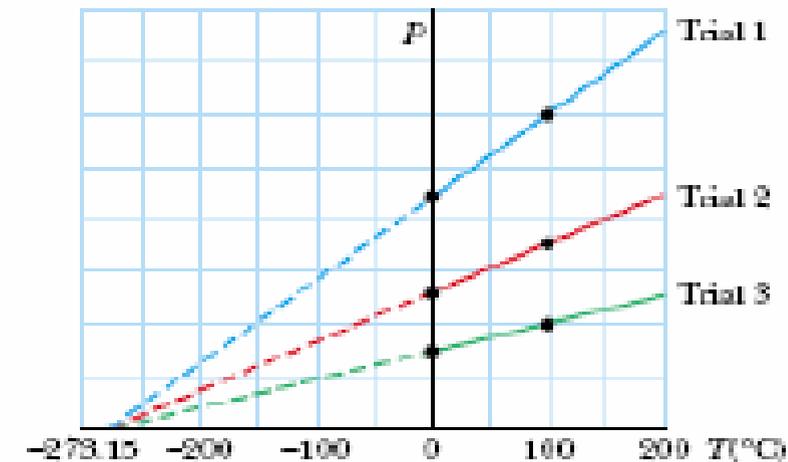
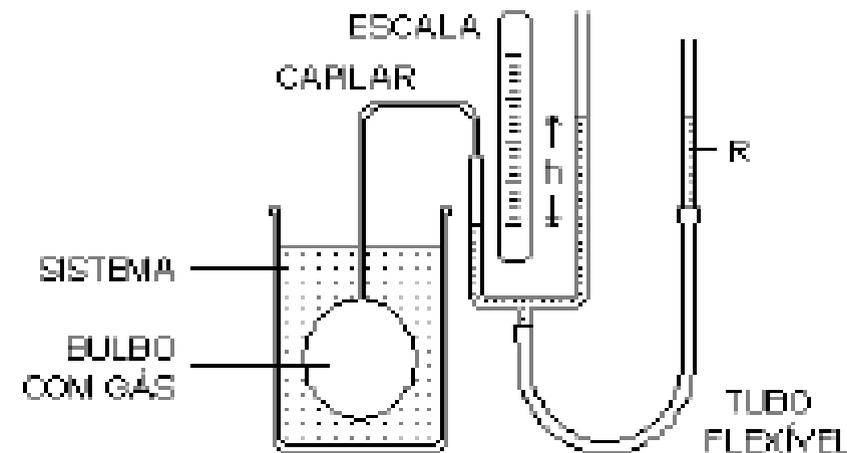
Ou seja o volume é diretamente proporcional a temperatura do gás

Lei de Gay-Lussac (1802)

Analogamente

Para V constante

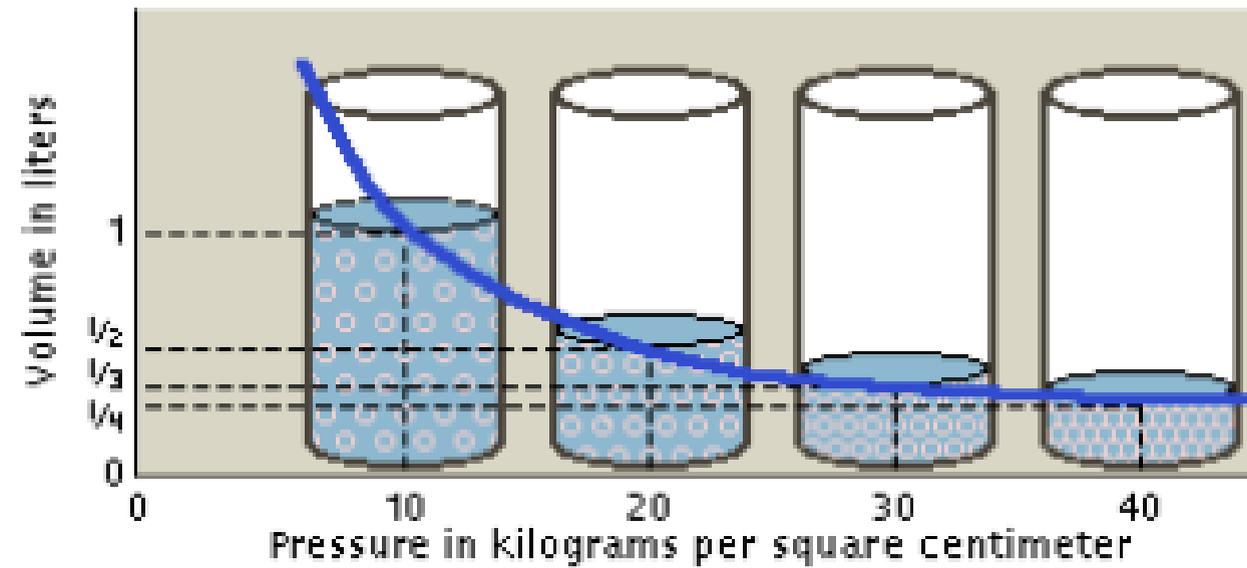
Princípio do termômetro a gás a volume constante



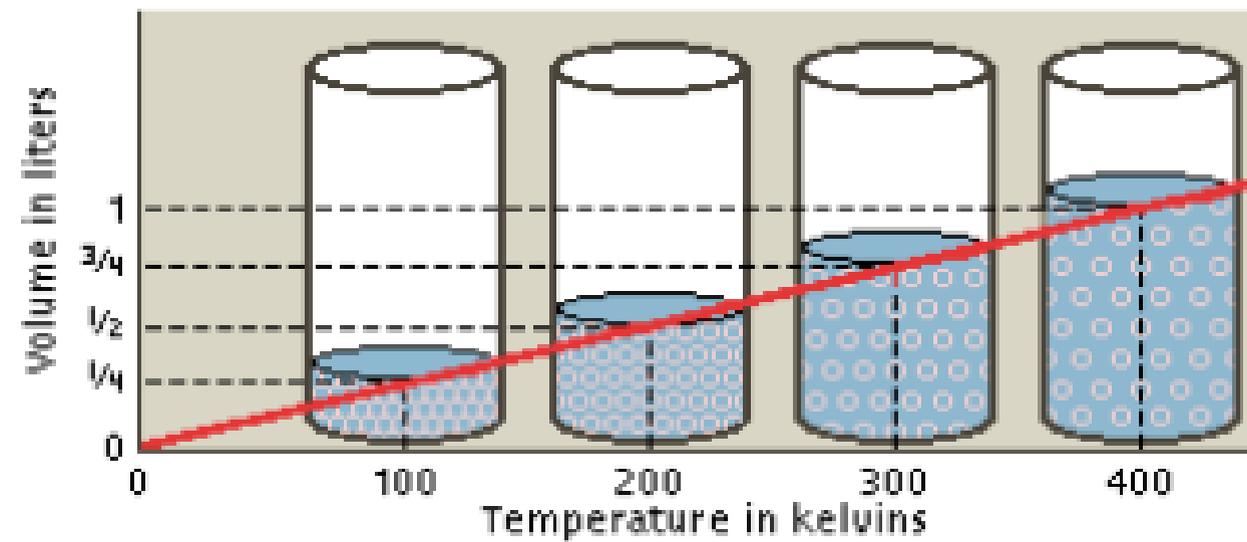
$$P = k T$$

Ou seja a pressão é diretamente proporcional a temperatura do gás

Resumo



↓
Comprimindo o gás



↑
Aumentando a temperatura

Lei dos gases

Lei de Charles, Gay-Lussac

(a Pressão Cte)
 $V = Cte \times T$

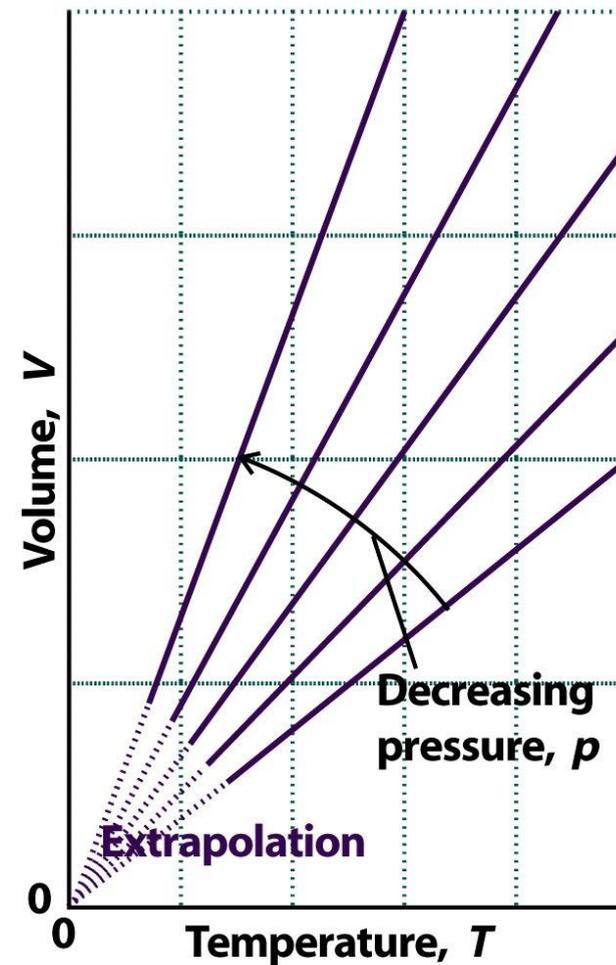


Figure 1-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(a Volume Cte)
 $P = Cte \times T$

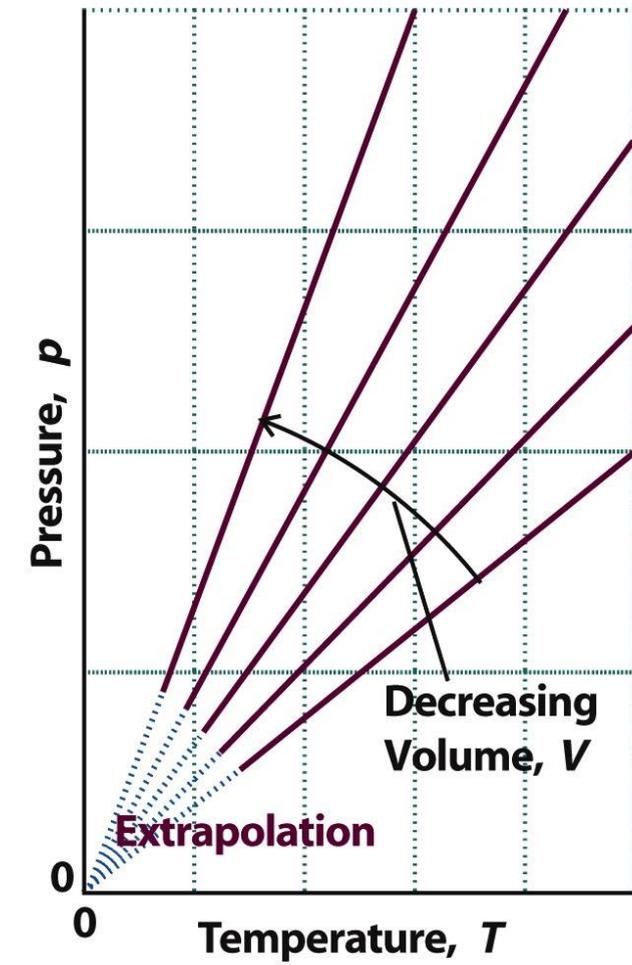
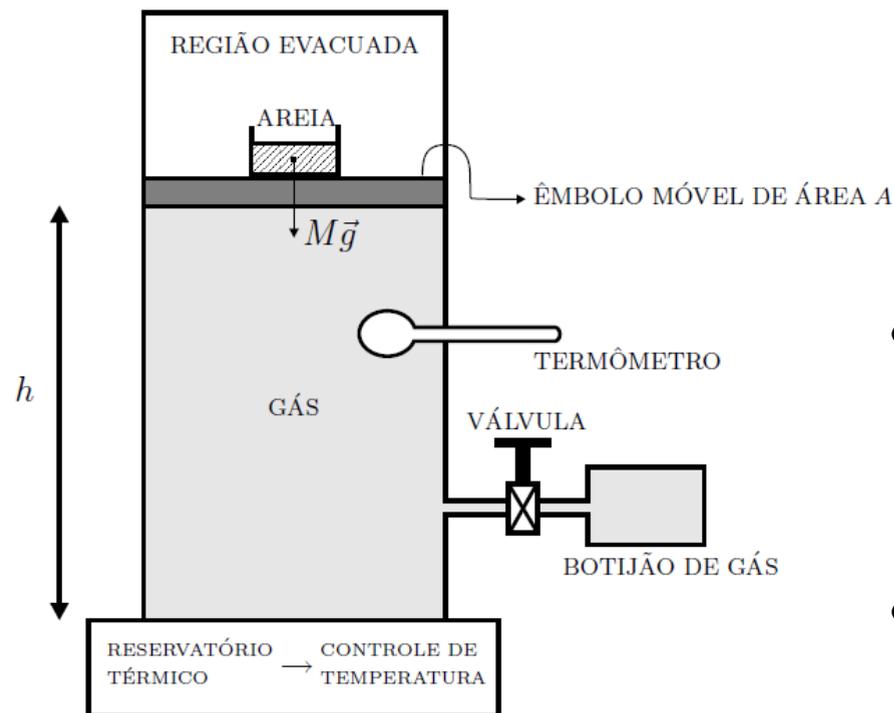


Figure 1-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Relação entre V e N : A Lei de Avogadro

- Injetamos gás abrindo a válvula do botijão, observamos que o volume ocupado pelo gás tende a aumentar.
- Suponha que mantemos o peso da areia constante, para que a pressão seja constante no processo

A temperatura do reservatório também é controlada para que T permaneça constante

Obtemos empiricamente que o volume ocupado pelo gás é diretamente proporcional ao número de moléculas do gás no recipiente, ou seja

$$V = C_1 N,$$

onde C_1 é uma constante que pode ser encontrada a partir do coeficiente angular da reta no gráfico $V \times N$, construído com os dados experimentais

A relação entre V e N , com p e T constantes é chamado Lei de Avogadro

Lei de Avogrado (1811)

“O volume de um gás, a uma determinada temperatura e pressão, é proporcional ao número de átomos ou moléculas que o constituem, independentemente da natureza do gás”



$$V = k n$$

Ou seja, todo o gás em determinada condição (P, V, T) possui o mesmo número n de átomos ou moléculas.

Número de Avogrado (1909)



Jean Perrin – Prêmio Nobel de Física em 1926 pelo estudo da descontinuidade da matéria.

Determinou o número de Avogrado de diversas maneiras

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

Número de átomos de Carbono 12 (^{12}C) contidos em 12 gramas de ^{12}C

$$1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ partículas}$$

Condições normais de T & P

Massa de 1 mol

Massa da substância, em gramas, igual à massa molecular.

.

$$1 \text{ mol H}_2 = 2 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol O} = 12 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g}$$

CNTP (condições normais de temperatura e pressão)

$$V = 22,4 \text{ litros} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

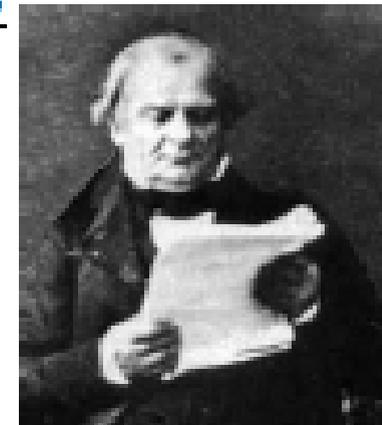
$$T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

Equação do gás ideal

$$\begin{array}{ccc} V \propto 1/P & & V \propto T \\ & \searrow & \downarrow \\ & & V \propto \frac{nT}{P} \\ & \swarrow & \\ & & V \propto n \end{array}$$

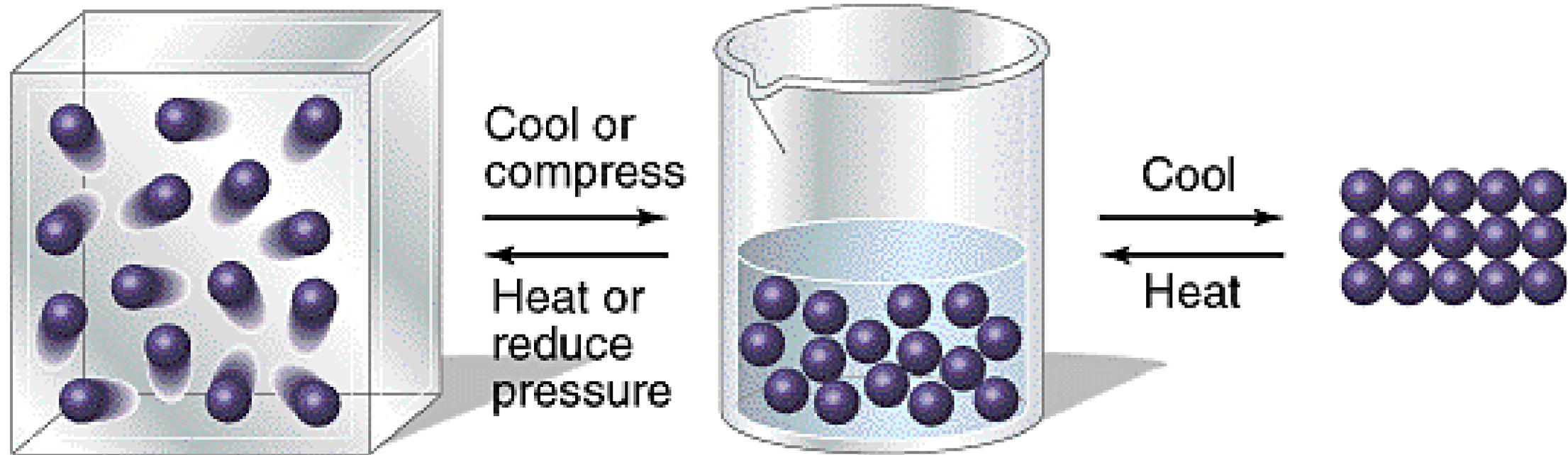
Equação de Clapeyron ou equação dos gases ideais

$$V = R \frac{nT}{P}$$
$$PV = nRT$$



R é a constante de proporcionalidade (constante dos gases)

Fases



Gas

Total disorder; much empty space; particles have complete freedom of motion; particles far apart.

Liquid

Disorder; particles or clusters of particles are free to move relative to each other; particles close together.

Crystalline solid

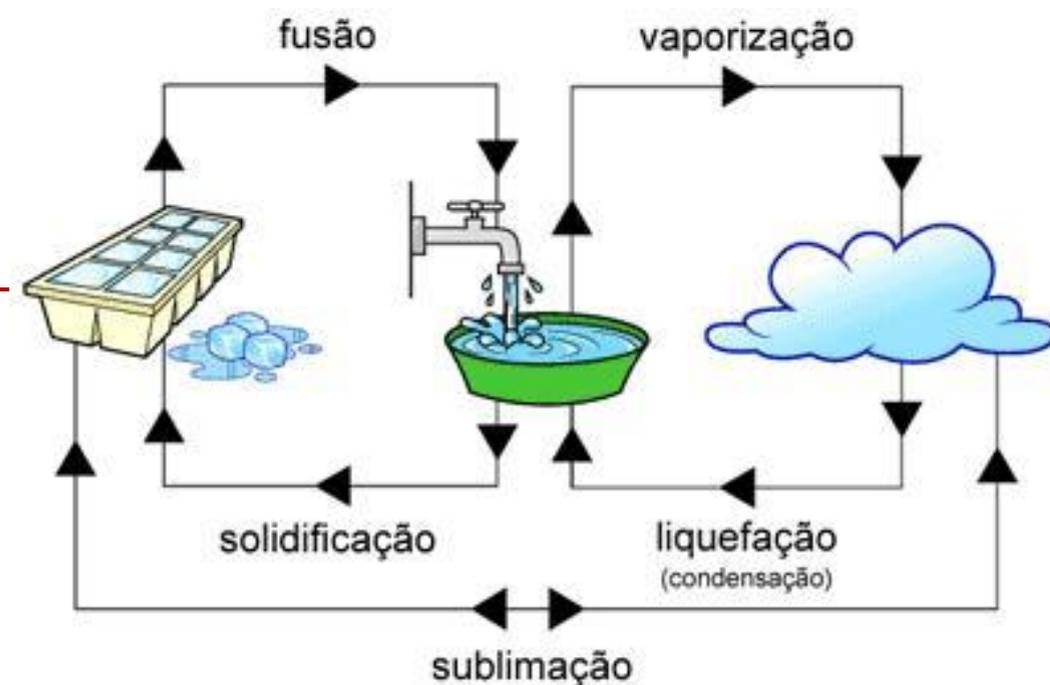
Ordered arrangement; particles are essentially in fixed positions; particles close together.

Fundir → passar do estado sólido para o líquido. **Processo requer energia** para liberar os átomos da estrutura rígida do sólido

Solidificar → inverso de fundir, **processo exige a retirada de energia** de um líquido para que os átomos ou moléculas voltem a formar a estrutura rígida de um sólido

Vaporizar → significa fazê-lo passar do estado líquido para o estado gasoso. Como a fusão esse **processo requer energia** por que os átomos ou moléculas devem ser liberados de seus aglomerados.

Condensar → é o inverso de vaporizar e **exige a retirada de energia** para que os átomos ou moléculas voltem a se aglomerar



A quantidade de energia por unidade de massa que deve ser **transferida em forma de calor** para que uma amostra **mude totalmente de fase** é chamado de **calor de latente** e representada pela letra **L**

Quando uma amostra de massa m sofre uma mudança de fase a energia total transferida é

$$Q = \pm mL$$

Quando ***a mudança é da fase líquida para a fase gasosa*** (amostra absorve calor) ou ***da fase gasosa para líquida*** (amostra libera calor) o calor de transformação é chamado de **calor de vaporização** e o símbolo é **L_V**

Para a água à temperatura normal de vaporização ou condensação

$$L_V = 539 \text{ cal/g} = 40.7 \text{ kJ/mol} = 2256 \text{ kJ/kg.} \quad (18-17)$$

Quando ***a mudança é da fase sólida para a fase líquida*** (amostra absorve calor) ou ***da fase líquida para a fase sólida*** (amostra libera calor) o calor de transformação é chamado de **calor de fusão** e o símbolo é **L_f**

Para a água à temperatura normal de solidificação ou fusão

$$L_F = 79.5 \text{ cal/g} = 6.01 \text{ kJ/mol} = 333 \text{ kJ/kg.} \quad (18-18)$$

Simulação

[States of Matter: Basics \(colorado.edu\)](#)

$$Q = \pm mL$$

O sinal adequado da equação acima é escolhido de acordo com o fluxo de energia



Quando um cubo de gelo se derrete usamos

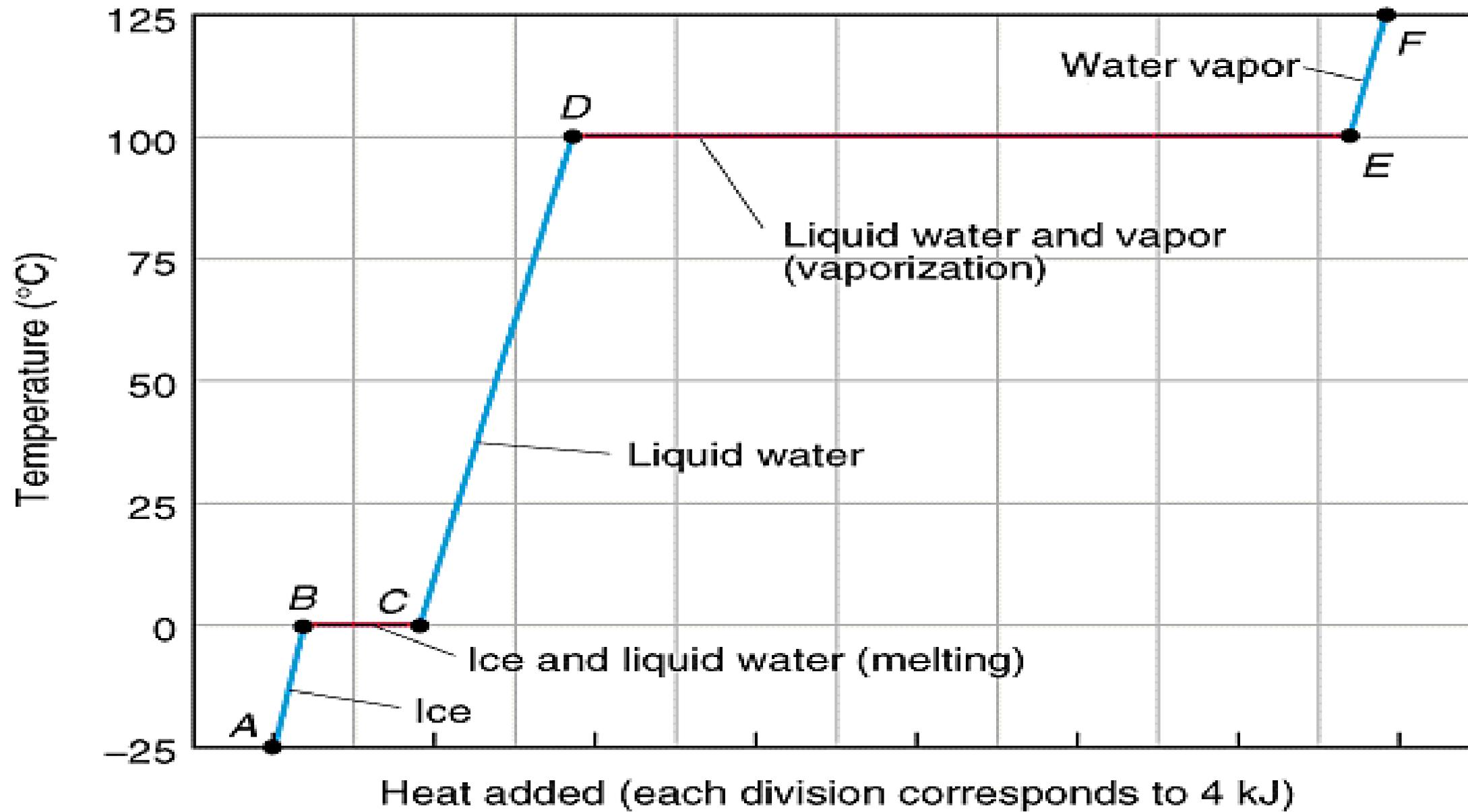
$$Q = mL$$



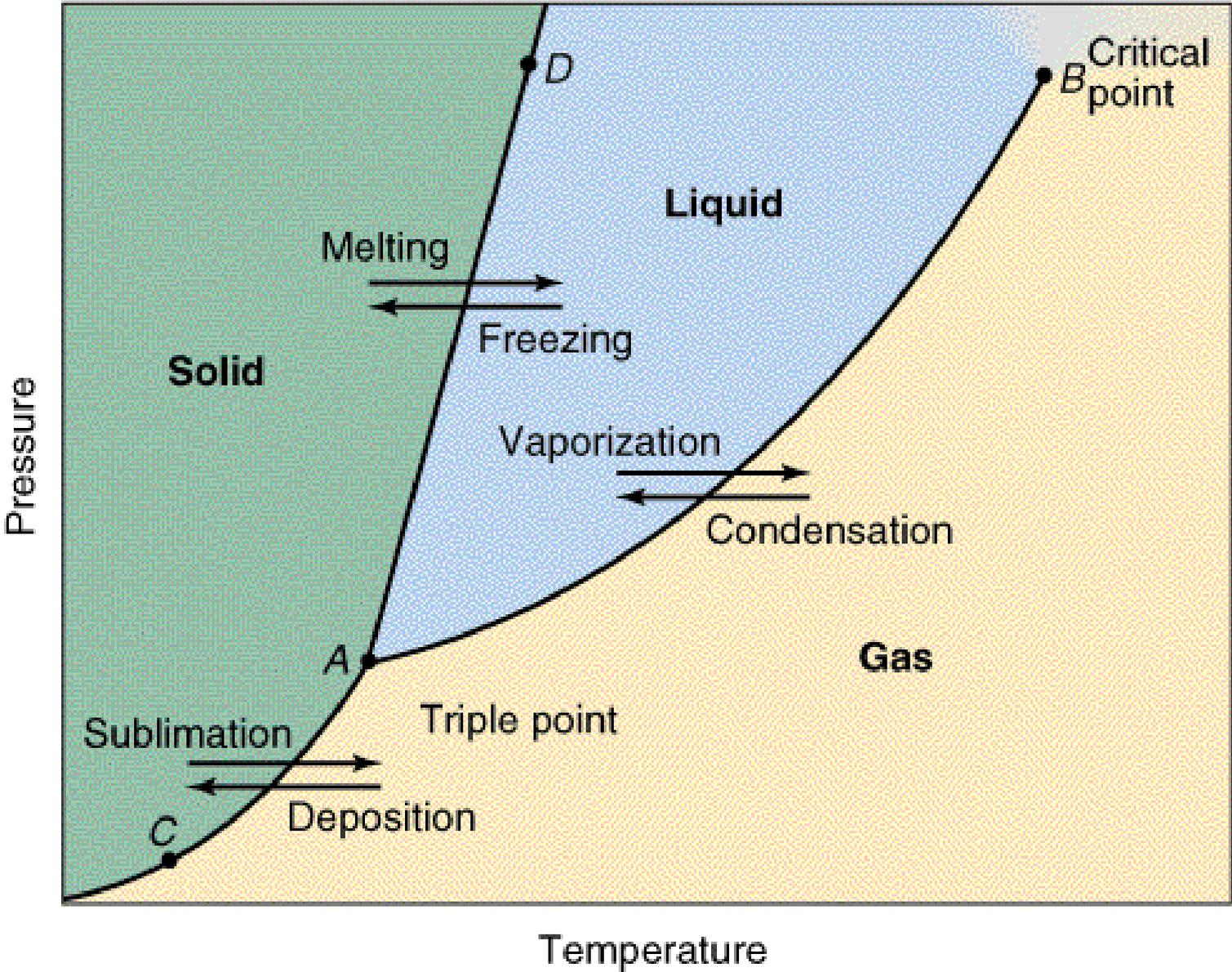
Quando a água líquida se congela usamos

$$Q = -mL$$

Transições da água



Transições da água



Calores de transformação

TABLE 18-4

Some Heats of Transformation

Substance	Melting		Boiling	
	Melting Point (K)	Heat of Fusion L_F (kJ/kg)	Boiling Point (K)	Heat of Vaporization L_V (kJ/kg)
Hydrogen	14.0	58.0	20.3	455
Oxygen	54.8	13.9	90.2	213
Mercury	234	11.4	630	296
Water	273	333	373	2256
Lead	601	23.2	2017	858
Silver	1235	105	2323	2336
Copper	1356	207	2868	4730

Considere a adição de energia a um sistema composto por 1g de gelo a -30°C em um recipiente mantido a pressão constante. Suponha que a esse energia resulte na transformação do gelo em vapor de água a $120,0^{\circ}\text{C}$. A fig. indica a medida experimental da temperatura desde que a energia é adicionada ao sistema. Vamos examinar cada parte isoladamente

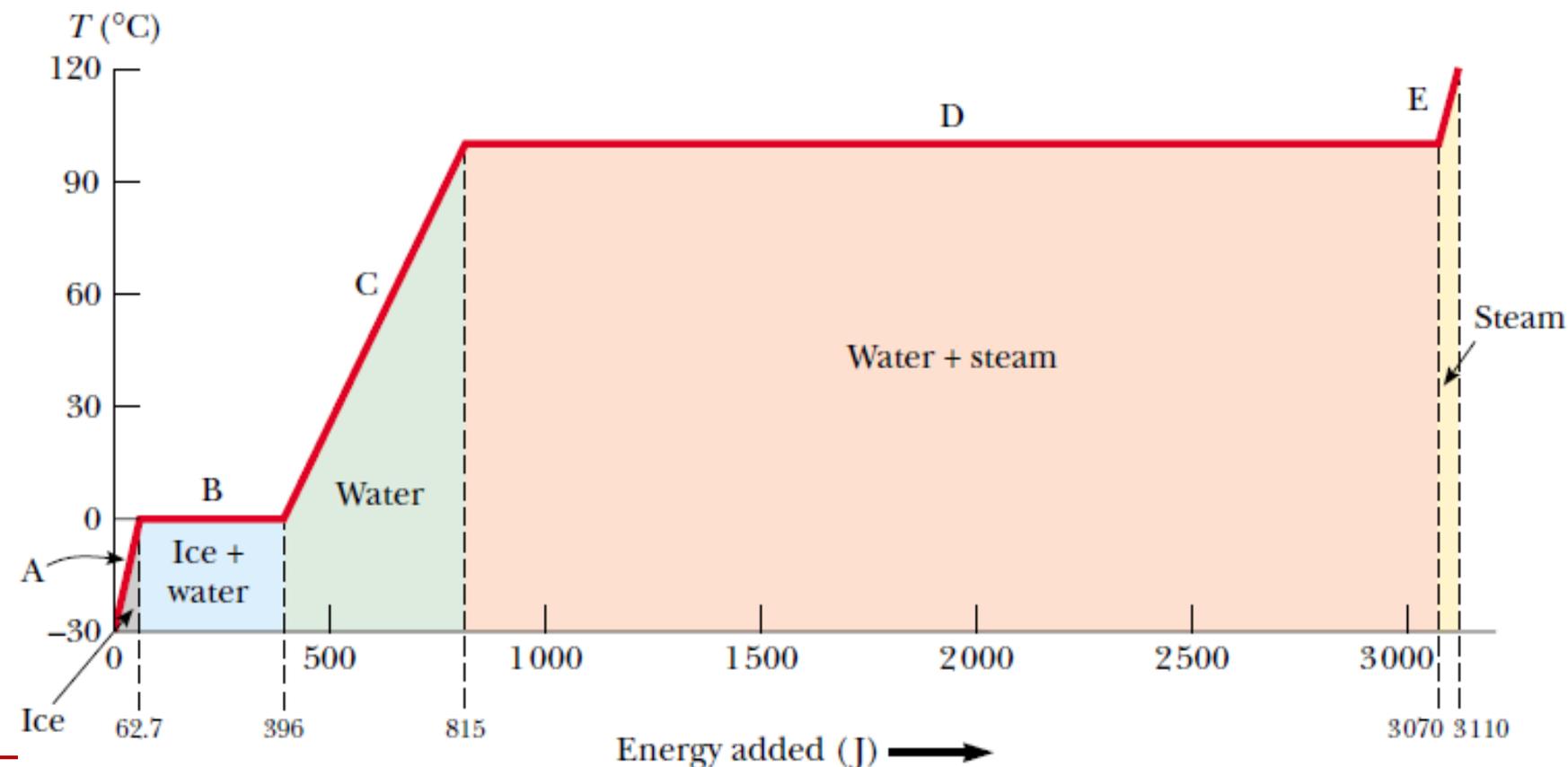


Figure 20.2 A plot of temperature versus energy added when 1.00 g of ice initially at -30.0°C is converted to steam at 120.0°C .

Parte A:

Temperatura do gelo muda de -30°C para 0°C .

O calor específico do gelo é $2090 \text{ J/kg } ^{\circ}\text{C}$

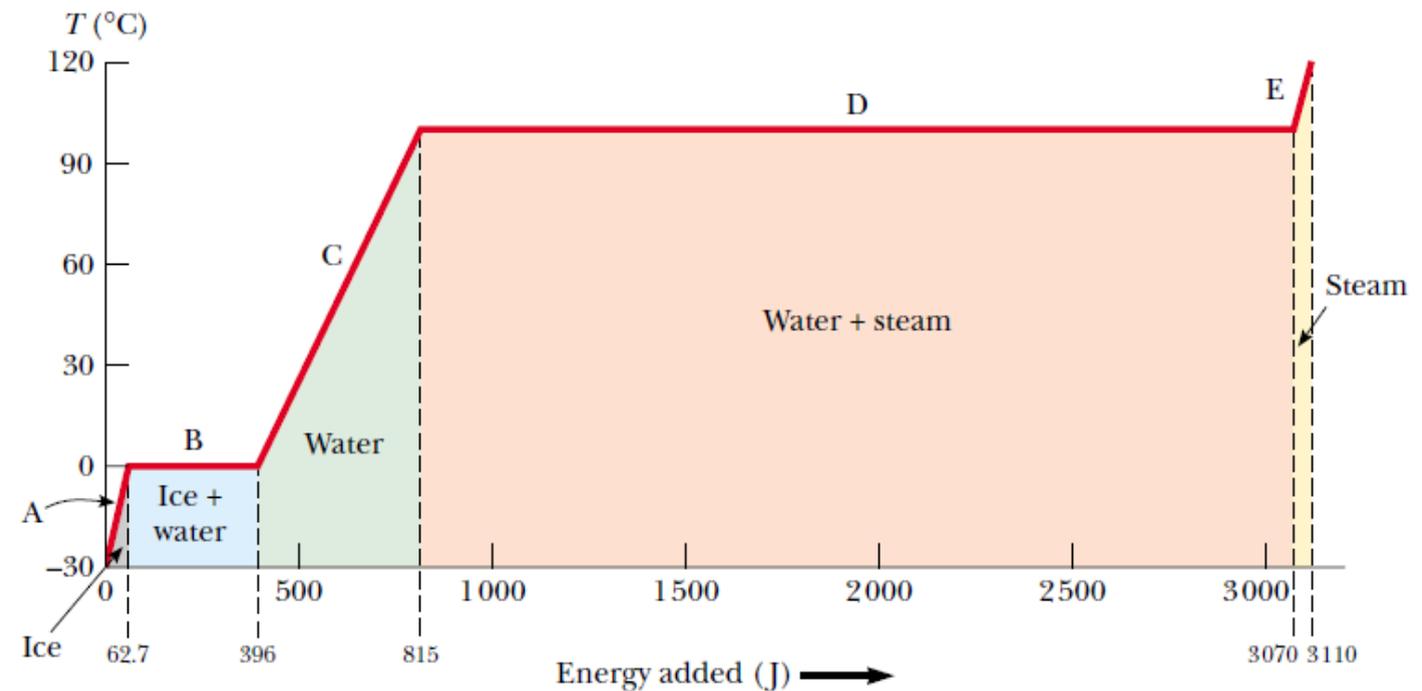


Figure 20.2 A plot of temperature versus energy added when 1.00 g of ice initially at -30.0°C is converted to steam at 120.0°C .

Para calcular a quantidade de energia adicionada devemos usar

$$Q = m_i c_i \Delta T = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (2\,090 \text{ J/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}) (30.0^{\circ}\text{C}) = 62.7 \text{ J}$$

Parte B

Gelo atinge 0 °C , a mistura gelo-água se mantém essa temperatura - mesmo com adição de energia - até que o gelo se derreta totalmente .
A energia necessário para derreter 1g de gelo é

$$Q = m_i L_f = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (3.33 \times 10^5 \text{ J/kg}) = 333 \text{ J}$$

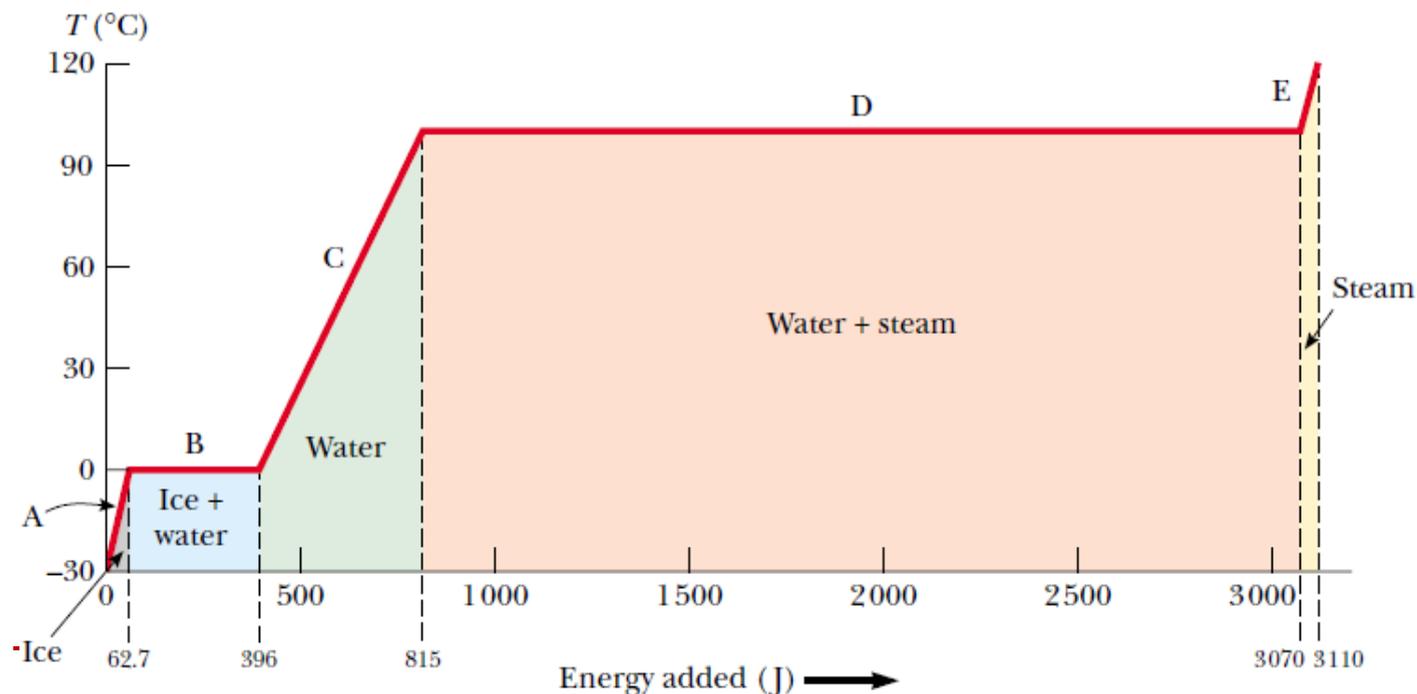


Figure 20.2 A plot of temperature versus energy added when 1.00 g of ice initially at -30.0°C is converted to steam at 120.0°C .

Durante esse processo:

a energia transferida aparece no sistema como energia interna associada ao aumento da energia potencial intermolecular

(ligações moleculares se rompem)

Parte C

Entre 0°C e 100°C, não ocorre mudança de fase alguma. A energia adicionada à água é usada para aumentar sua temperatura. A quantidade de energia necessária é dada por

$$Q = m_w c_w \Delta T = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (4.19 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}) (100.0^\circ\text{C}) = 419 \text{ J}$$

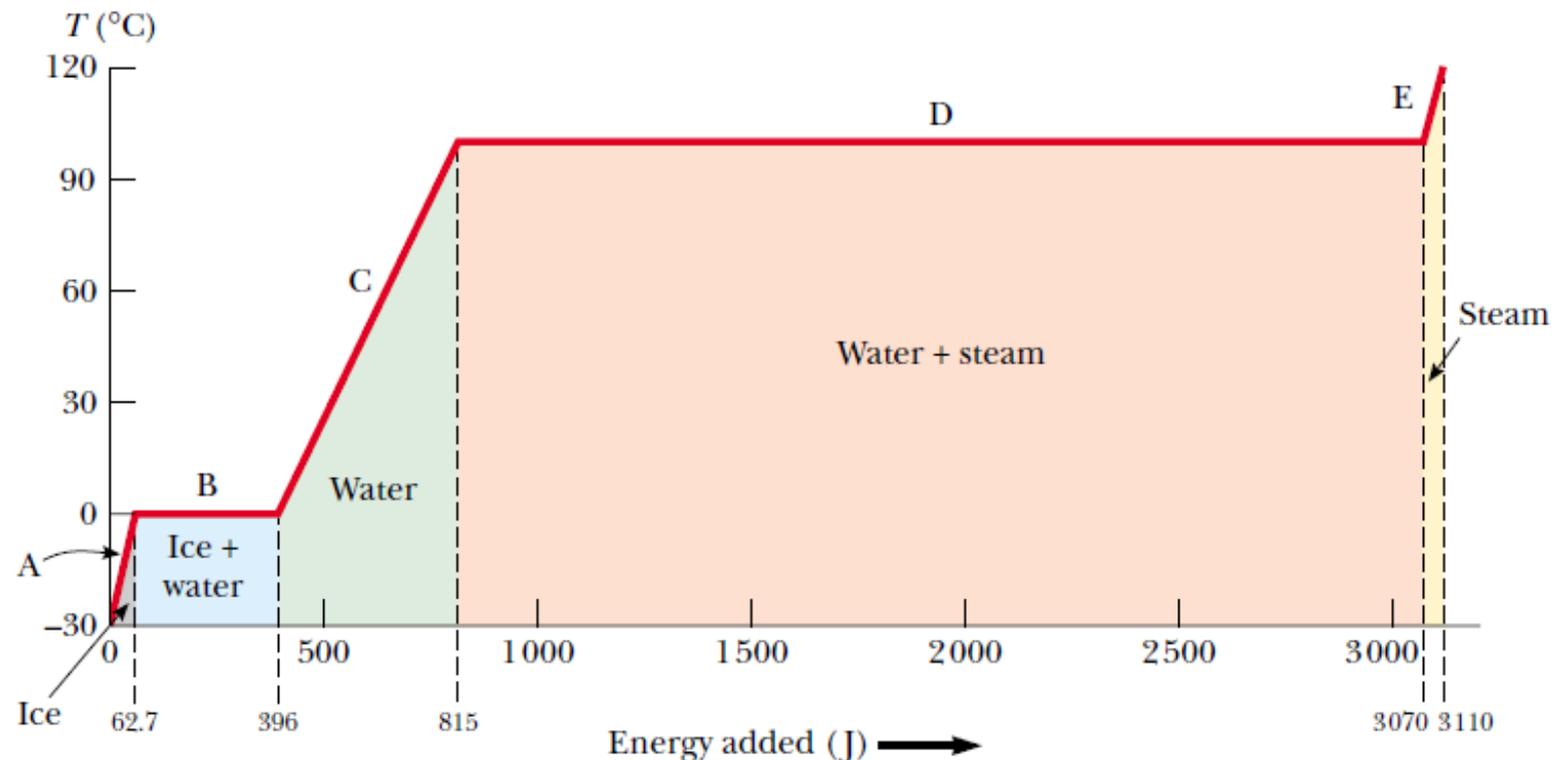


Figure 20.2 A plot of temperature versus energy added when 1.00 g of ice initially at -30.0°C is converted to steam at 120.0°C .

Parte D

A 100°C ocorre outra mudança de fase à medida que a água se transforma em vapor . Nesta parte a temperatura permanece constante .

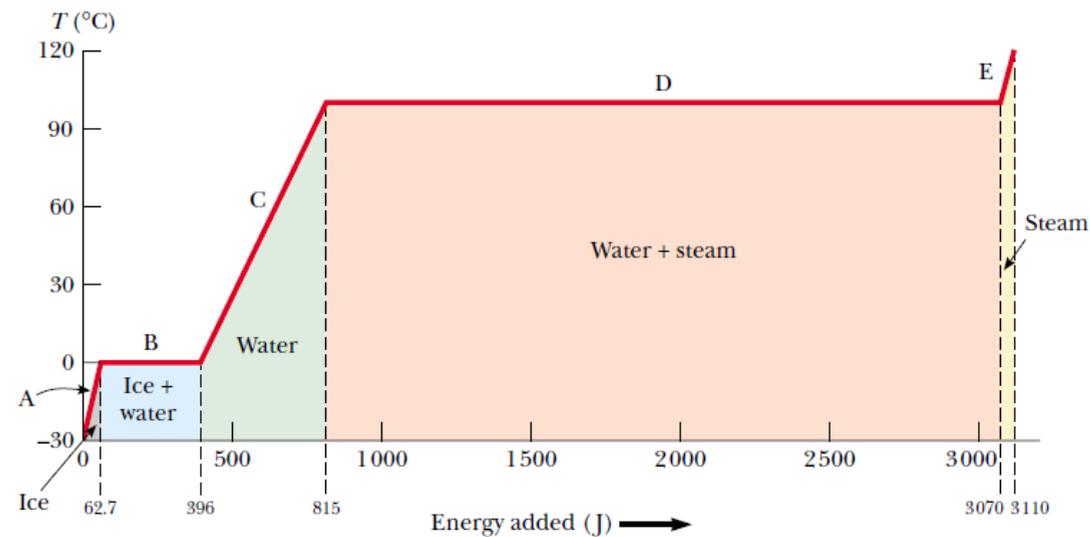


Figure 20.2 A plot of temperature versus energy added when 1.00 g of ice initially at -30.0°C is converted to steam at 120.0°C .

A energia vai para o rompimento das ligações de maneira que as moléculas do gás se distanciam até que todo líquido seja convertido em água. A energia necessária é

$$Q = m_w L_v = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}) = 2.26 \times 10^3 \text{ J}$$

Parte E:

Nesta porção da curva nenhuma mudança de fase ocorre, então a energia adicionada é usada para aumentar a temperatura do vapor.

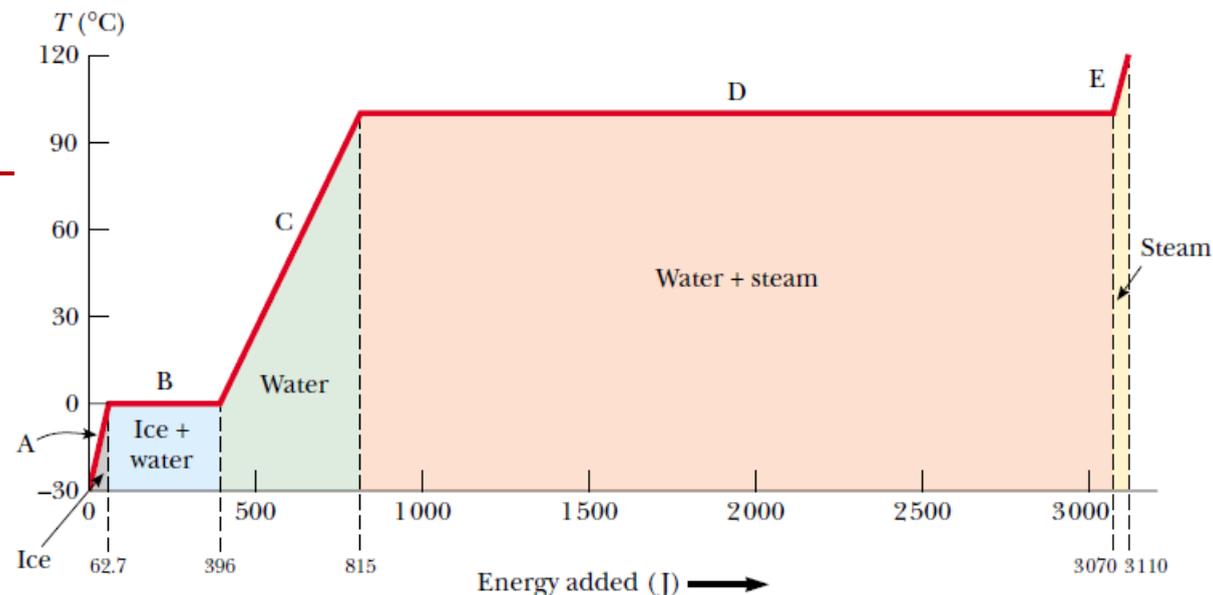


Figure 20.2 A plot of temperature versus energy added when 1.00 g of ice initially at -30.0°C is converted to steam at 120.0°C .

Para elevar a temperatura do vapor para 120°C devemos fornecer

$$Q = m_s c_s \Delta T = (1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}) (2.01 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}) (20.0^\circ\text{C}) = 40.2 \text{ J}$$

A **quantidade total de energia** que *deve ser adicionada* para transformar 1g de gelo a -30°C em vapor a 120°C é a soma de todos os cinco resultados

$$Q_T = 3,11 \times 10^3 \text{ J}$$

Inversamente para resfriar de 120°C para -30°C devemos remover $3,11 \times 10^3 \text{ J}$ de energia