

QFL 0425 Físico-Química

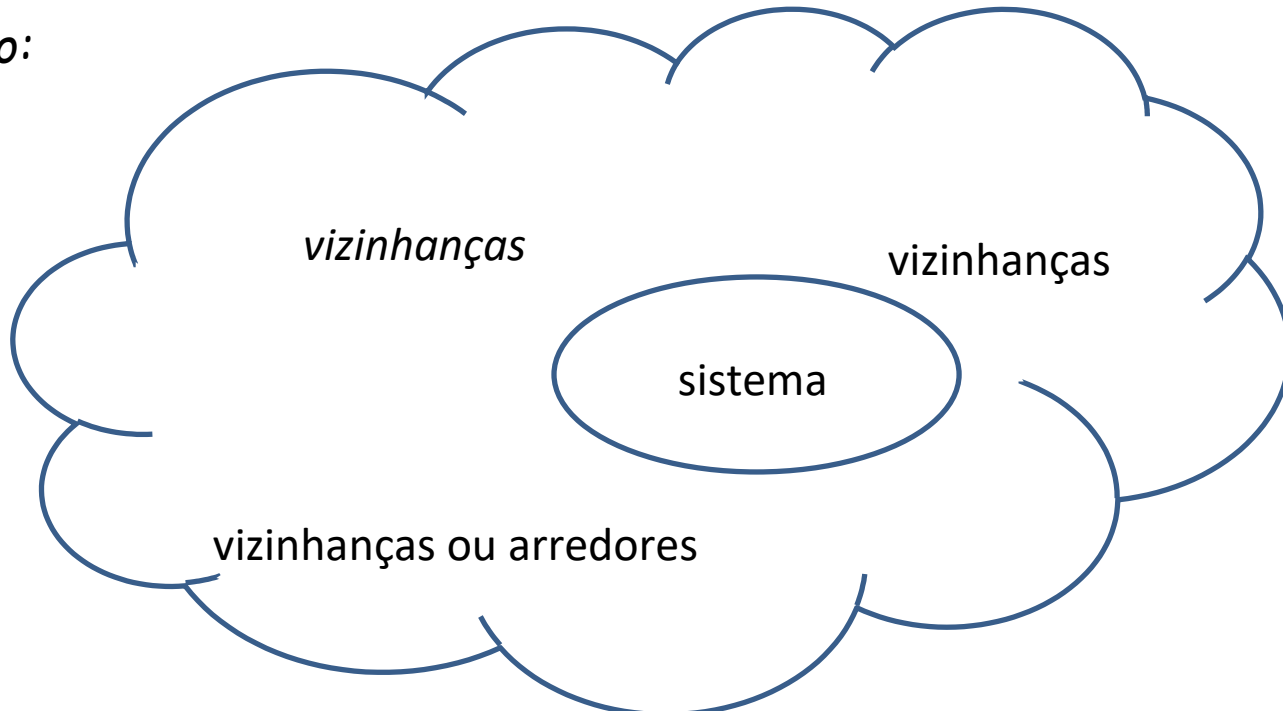
Termodinâmica

Termo=temperatura; relação de q , w , T , energia e qual a dinâmica envolvida na temperatura

Conceitos:

- **Energia(U):** capacidade de realizar trabalho (w) ou transferir calor(q)
- **Calor:** movimento de partículas devido a uma diferença de temperatura; ou energia usada para aumentar a temperatura de um objeto; transferência de energia envolvendo o movimento desordenado (ao acaso, caótico, térmico) de partículas
- **Trabalho:** movimento de um objeto contra uma força de oposição; transferência de energia por meio do movimento ordenado de partículas
- **Temperatura:** propriedade que nos indica o sentido do fluxo de energia (calor) entre dois sistemas A e B (T/K)
- **interação térmica:** energia flui do corpo de mais alta temperatura para o corpo de menor temperatura

Universo:



Universo = Sistema + Vizinhanças

$\Delta U_{\text{universo}} = \Delta U_{\text{sistema}} + \Delta U_{\text{vizinhança}} = 0$
(Lei da Conservação da Energia)

ENERGIA CINÉTICA ~ MOVIMENTO
Energia Potencial ~ posição

vizinhança



sistema

fronteira

sistema: é a parte do universo que desejamos estudar e que pode conter matéria, radiação 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

vizinhança: é o restante do universo

sistema aberto: com fronteira que permite a troca de matéria e energia com a vizinhança;

sistema fechado: com fronteira que não permite trocar matéria com a vizinhança, mas pode trocar energia (trabalho, w , e calor, q);

sistema isolado: com fronteira que não permite a troca de matéria nem energia com a vizinhança

ou seja, não interage de nenhuma forma com a vizinhança

sistema adiabático: não permite interação térmica

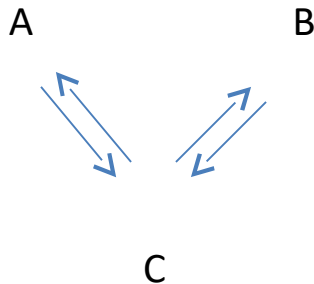
Fronteira diatérmica: conduz calor, permitindo que dois sistemas A e B interajam termicamente quando colocados em contato;

Fronteira adiabática: não permite a interação térmica, de modo que os sistemas A e B estão termicamente isolados

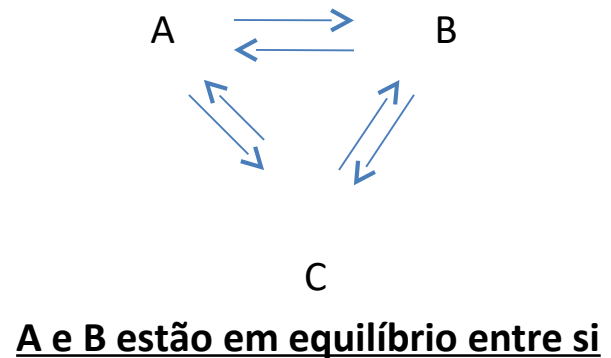
Lei Zero da Termodinâmica

- se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro, então eles também estão em equilíbrio térmico entre si:

A e B estão em equilíbrio com C



então



A e B estão em equilíbrio entre si



é o princípio do termômetro

“ Os sistemas tendem ao equilíbrio térmico ”

Propriedades intensivas e extensivas

seja S uma das variáveis que descrevem o estado macroscópico de um sistema:



dividindo o sistema em duas partes:



***$S_1 + S_2 = S$, S é uma propriedade *extensiva* ($V, m, \text{área}, \text{energia}, \text{carga elétrica}$)
- *depende da quantidade de material****

***Se $S_1 = S_2 = S$, S é uma propriedade *intensiva* (P, T, d)
- *não depende da quantidade de material****

$$T/K = t/^{\circ}\text{C} + 273,15 \quad (\text{Zero absoluto} = 0\text{K} ; -273,15^{\circ}\text{C})$$

Propriedades dos ***Gases ideais*** :

- são compressíveis e preenchem o espaço disponível;
- pela *teoria cinético-molecular* assume-se, para um *gás ideal*, que:
 - as moléculas estão continuamente em movimento rápido e randômico,
 - a energia cinética de uma substância é determinada pela sua temperatura,
 - as moléculas de um gás estão muito separadas, sem forças de atuação entre as mesmas.

Um gás confinado em um recipiente exerce uma resistência de compressão:

$$\text{Pressão} = \text{força} / \text{área}$$

A lei de Boyle: $PV = \text{constante}$ (T e n constantes)

A pressão de uma quantidade fixa de gás à temperatura constante é inversamente proporcional ao volume;

A lei de Charles:

O volume de uma quantidade fixa de gás em um recipiente à pressão constante é diretamente proporcional à temperatura absoluta, $V \propto T$ (P e n ctes)

A pressão de uma quantidade fixa de gás em um recipiente de volume constante é diretamente proporcional à temperatura absoluta, $P \propto T$ (V e n ctes)

A lei de Dalton: a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

O princípio de Avogadro: sob as mesmas condições de T e P , um determinado número de moléculas de gás ocupa o mesmo volume independente da sua composição química, $V \propto n$ ($V_m = V / n^\circ$ de mols)

A lei do gás ideal: é a combinação das leis acima, onde $V \propto (nT/P)$

$$PV = \text{cte}_1 ; \quad V = \text{cte}_2 \times T ; \quad V = \text{cte}_3 \times n \quad (P \leq 10 \text{ atm e } T \text{ altas})$$

$$PV = nRT , \quad R = \text{constante dos gases (cte de proporcionalidade)}$$

As moléculas dos gases apresentam um intervalo largo de velocidades. Quando a temperatura varia o comportamento da velocidade pode ser analisada por um diagrama de **distribuição de Maxwell**

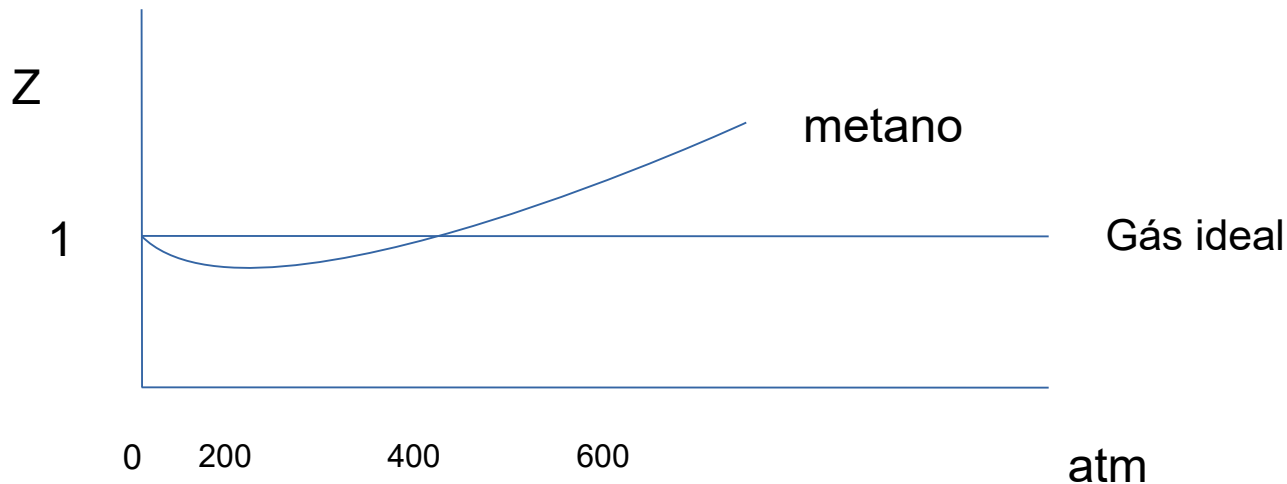
Fator de Compressibilidade, Z

É uma correção empírica para o comportamento não ideal dos gases reais

$$Z = PV/nRT$$

Z é obtido de um gráfico de Z x P para gases reais, ou pela pressão reduzida, Pr, e temperatura reduzida, Tr: $Pr = P/P_{crítica}$ $Tr = T/T_{crítica}$

Gráfico Z x P (para uma determinada T)



Z=1 comportamento de gás ideal;(sem atração nem repulsão)

Z<1 sofre compressão com aumento da P; (prevalece atração intermolecular)

Z>1 os gases a P bem maiores são mais difíceis de serem comprimidos; (repulsão intermolecular)

Interação molecular : P baixas, predomina a atração; P altas predomina a repulsão.

Quando passamos a lidar com gases em **comportamento não ideal** outras equações de estado relacionam:

- o papel das atrações (o termo **a** em $atm L^2 mol^{-2}$) e
- tamanho da molécula (o termo **b** em $L mol^{-1}$) :

ex., a equação de van der Waals:

$$[P + a (n^2 / V^2)] (V - nb) = n RT$$

redução na pressão em virtude das forças atrativas = $a (n^2 / V^2)$
proporcional ao tamanho da molécula = nb

- quando a pressão é baixa a equação resulta em qual relação? (lembre que nesse caso o V aumenta!)

Comparação das pressões de CO₂ para n e V ctes a 298K:

$$a = 3,60 \quad e \quad b = 0,0427$$

$P_{observada}/atm$	P_{ideal}/atm	$P_{vdWaals}/atm$
50	56,9	49,4
75	92,2	73,4
100	136	96

Obs.: Para P muito altas e T baixas a eq. de van der Waals não é confiável

Equações Viriais

Para um mol de gás:

$$PV = A + B(1/V) + C(1/V)^2 + \dots$$

ou

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots$$

com $V = \text{volume molar}$ e $A, B, C, \text{ etc.}$ coeficientes viriais para um dado gás, obtidos a partir das ctes de van der Waals, pela mecânica estatística ou dados experimentais.