

Termodinâmica para Materiais

com introdução breve à
termodinâmica estatística

José A. Martins

Departamento Eng. Polímeros
Universidade do Minho

jamartins@dep.uminho.pt

Copyright © José A. Martins

Braga - 2020

Texto escrito em \LaTeX usando o TeXstudio e as livrarias do MiKTeX.

Apresentação

Este texto começou em 2018/19 com objectivo ambicioso da escrita de um livro de Química-Física de Materiais. Apercebi-me ao fim do primeiro ano que o volume de páginas desse texto excederia o limite por mim estabelecido para um livro de texto minimamente transportável (200 páginas).

Assim vi-me obrigado a fragmentar o projecto inicial em vários subprojectos. Este texto é um deles. Neste texto pretendo abordar conceitos base de termodinâmica relevantes para materiais. Os **dois primeiros capítulos** são versões melhoradas e ampliadas do texto anterior. Os restantes capítulos terão essa estrutura. Não houve tempo de os completar.

Decidi ampliar o número de exercícios resolvidos, incluir um resumo no final de cada capítulo, aumentar significativamente o conjunto de questões e exercícios, incluir um formulário no fim de cada capítulo, e nalguns exercícios incluir ao lado uma caixa com a estratégia para a sua resolução.

Há três assuntos que serão abordados nas aulas e que não estão incluídos neste texto:

1. A pressão osmótica, a equação de van't Hoff para soluções ideais (equivalente à equação de estado dos gases ideais) e a equação de virial para soluções diluídas de um polímero com um solvente.
2. A aplicação da energia livre de Gibbs a sistemas pequenos, em particular à nucleação homogénea.
3. A distribuição de Boltzmann.

Não terei tempo para abordar nas aulas todo o capítulo de Diagramas de Fase. Abordarei apenas um número muito reduzido de tópicos relacionados com este assunto.

Conselhos:

A. O formulário no fim dos capítulos será semelhante ao fornecido nas avaliações. Usem-no para resolver todos os problemas (incluindo os resolvidos) e responder a todas as questões.

B. Tentem perceber todas as equações do formulário e visualizar a sua aplicação a problemas concretos. Derivem todas as equações relacionadas com os ciclos.

C. Leiam o Resumo só depois da leitura de cada capítulo e assegurem-se que retiveram os conceitos importantes.

D. Só depois destas etapas é que devem responder às questões teóricas. Nalgumas destas questões têm de pensar. Podem respondê-las mentalmente ou no caderno. Se tiverem respondido às questões, a preparação para o teste fica facilitada.

E. À semelhança do que fiz na resolução de alguns exercícios, devem sempre, para cada exercício, definir previamente a estratégia para a sua resolução. Começam por identificar o processo/transformação. Identifiquem num diagrama, por exemplo $p - V$, os estados de equilíbrio, as transformações, as variáveis de estado fornecidas e as que estão em falta. Com base nesta informação definam a estratégia e sigam-na à risca.

José Martins
1 de Fevereiro de 2020

Conteúdo

Apresentação	iii
Nomenclatura	vii
0 Visão Geral	1
1 Gases	5
1.1 Leis dos Gases	5
1.2 Teoria Cinética – p e U	10
1.2.1 Movimento–pressão	11
1.2.2 Movimento–Temperatura	13
1.3 Gases Reais	17
1.3.1 van der Waals	18
1.3.2 Temperatura de Boyle	20
1.3.3 Diagramas $p - V$	20
1.3.4 Eq. Reduzida e Lei dos Estados Correspondentes	21
1.4 Resumo-Gases	24
1.5 Exercícios - Gases	25
1.6 Equações Chave	30
2 Leis	31
2.1 Primeira Lei	31
2.2 Equilíbrio Termodinâmico	34
2.3 Tipos de Transformações	34
2.4 Entalpia	40
2.5 Expansão e Compressibilidade	44
2.6 Entropia	47
2.6.1 Macroscópica	47
2.6.2 Microscópica	55
2.6.3 Variações de Entropia	58
2.7 Resumo-Leis	63
2.8 Exercícios - leis	64
2.9 Equações Chave	72
3 Energias Livres	75
3.1 Helmholtz (V const) e Gibbs (p const)	75
3.1.1 Porquê Energias Livres?	76
3.1.2 O Potencial Químico	78
3.2 Sentido da Transformação e Estados de Equilíbrio	79
3.3 Relações com G –Transições de Fase	82
3.3.1 Transições de Fase de 1ª Ordem	83

3.3.2	Transições de Fase de 2ª ordem	83
3.3.3	Análise das Transições de Fase	84
3.3.4	As Equações de Ehrenfest para uma Transição de Fase de 2ª Ordem	85
3.4	Equação de Clapeyron	86
3.5	Fronteiras de Fase e a Pressão de Vapor	87
4	Diagramas de Fase	93
4.1	Regra das Fases	93
4.2	Diagramas p - T de um Componente	94
4.3	Diagramas da Mistura de Dois Líquidos	96
4.3.1	Diagramas Sólido-Líquido	102
5	Termodinâmica Estatística	107
5.1	Distribuição de Boltzmann	107
6	Sistemas Pequenos	109
7	Processos Irreversíveis	111
	Apêndices	113
	Apêndice A Relações Termodinâmicas	115
A.1	Variáveis conjugadas	115
A.2	Coefficientes envolvendo U e H	116
A.3	A pressão interna – π_T	116
A.4	O coeficiente isotérmico de Joule-Thomson – μ_T	116
A.5	Relação entre C_p e C_v	117
	Apêndice B Cálculo de Várias Variáveis	118
B.1	Derivadas, Derivadas Parciais e Diferenciais	118
B.2	Integrais	119
B.3	Diferenciais Exactos e Não Exactos	120
B.4	Expansão de funções em séries de Taylor	121
	Índice Alfabético	123

Nomenclatura

Acrónimos

SCF Supercritical Fluid, fluido supercrítico

Símbolos Gregos

ρ	massa específica (densidade)	kgm^{-3}
ρ	massa específica (densidade)	kgm^{-3}

Símbolos Romanos

v_x, v_y, v_z	componentes do vector velocidade num referencial cartesiano	ms^{-1}
\vec{F}	força num referencial (vector)	N
\vec{p}	momento linear num referencial (vector)	kgms^{-1}
\vec{v}	vector velocidade	ms^{-1}
a	constante da equação da van der Waals–factor de proporcionalidade da força de interacção e da densidade das partículas	$\text{barL}^2 \text{mol}^{-2}$
b	constante da equação de van der Waals–volume molar das moléculas do gás	Lmol^{-1}
E_k	energia cinética	J
F	força numa direcção (escalar)	N
k_B	constante de Boltzmann $k_B N_{Av} = R$	$\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
M	massa molar	kgmol^{-1}
m	massa	kg
N	número de moléculas, partículas, ...	
n	número de moles	mol^{-1}
N_{Av}	número de Avogadro	mol^{-1}
p	momento linear numa direcção (escalar)	kgms^{-1}
p	pressão	Pa
p_ρ	pressão reduzida (adimensional)	
p_r	pressão real do gás, específica das eqs. (1.27, 1.33, 1.37)	Pa

Nomenclatura

$p_{\text{gás } i}$	pressão parcial do gás i	Pa
p_{cr}	pressão no ponto crítico	Pa
R	constante dos gases ideais, 8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	temperatura	K
T_{ρ}	temperatura reduzida (adimensional)	
T_B	temperatura de Boyle	K
T_{cr}	temperatura crítica	K
V	volume	m^3
V_{ρ}	volume reduzido (adimensional)	
V_m	volume molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_{cr}	volume no ponto crítico	m^3
$V_{m,i}$	volume molar do gás ideal, eqs. 1.25,1.26, 1.27	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$V_{m,r}$	volume molar do gás real, eqs. 1.25,1.26, 1.27	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_m	volume molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
v_{rms}	velocidade <i>rms</i> – raiz quadrada da velocidade média de uma partícula com movimento aleatório	ms^{-1}
W_{LJ}	potencial de Lennard-Jones, definição eq. (1.24)	J
Z	factor de compressão, definição eq. (1.25) (adimensional)	

Outros símbolos

$\langle \rangle$	valor médio	N
-------------------	-------------	---

Capítulo 0

Uma Visão Geral

A descrição de sistemas físicos pode ser feita a uma escala macroscópica ou microscópica. Na termodinâmica fazemos uma descrição macroscópica. Uma descrição microscópica implica a definição dos níveis de energia do sistema e a sua probabilidade de ocupação. Esta descrição cai no domínio da Física Estatística.

Um sistema termodinâmico é um conjunto de matéria sob qualquer forma, limitada por fronteiras reais ou imaginárias. Ele pode ser, por exemplo, uma célula biológica, o conteúdo de um tubo de ensaio, o gás acumulado no interior de um pistão, um filme fino, uma mistura, um qualquer biomaterial em contacto com os iões e proteínas, etc. Para o descrevermos usamos variáveis de estado e funções de estado.

Exemplos de variáveis de estado: p - pressão, V - volume, T - temperatura, m - massa e N - número de partículas, moléculas ou cadeias (no caso dos polímeros e proteínas) que constituem o sistema.

Exemplos de funções de estado:

- qualquer relação entre variáveis de estado é uma função de estado; na equação de estado dos gases ideais, $pV = nRT$, as variáveis de estado são (n, V, T) e p é uma função de estado; em sistemas simples e fechados ($n = const$), como um gás ideal, basta-nos fixar duas variáveis de estado V e T para ficarmos a conhecer as restantes, neste caso p ; o princípio por trás desta relação é o *postulado de Duhem* ;
- outras funções de estado são U - energia interna, S - entropia, H - entalpia e as energias livres de Helmholtz (F) e de Gibbs (G).

Numa descrição macroscópica, o **Universo** é dividido em duas partes: o *sistema* e a *vizinhança*. Consoante o tipo de trocas que o sistema efectua com a vizinhança ele é classificado como:

- **Isolado** – não troca nem energia nem matéria;
- **Fechado** – troca energia sob a forma de calor ou trabalho, mas não troca matéria;
- **Aberto** – troca energia e matéria.

Outras equações de estado: soluções ideais:

$$\Pi V \cong \tilde{n}_A RT$$

onde Π é a pressão osmótica e \tilde{n}_A o número de moles de moléculas de soluto;

equação de estado da cadeia de uma macromolécula:

$$f = \frac{3RT}{2N_{Av} \langle R^2 \rangle_0} r$$

onde $\langle R^2 \rangle_0$ é a distância de separação entre as extremidades da cadeia no equilíbrio e r o alongamento.

Vamos estudá-las nos capítulos

soluções e estatística

macromolecular, respectivamente.

As leis da termodinâmica regulam as trocas do sistema com a vizinhança. São quatro estas leis.

Leis da Termodinâmica

Lei Zero: define a *temperatura* como uma propriedade intensiva de um sistema. A igualdade da temperatura de partes diferentes do sistema é um dos requisitos da condição de equilíbrio.

Primeira Lei: Define uma propriedade extensiva escalar do sistema – a *energia interna* – relacionando-a com outras formas de energia (calor e trabalho) e com a matéria que entra ou sai do sistema.

Segunda Lei: Define uma propriedade extensiva escalar do sistema – a *entropia* –, relaciona-a com o calor recebido pelo sistema e a sua temperatura.

Terceira Lei: Define o zero da temperatura e o zero da entropia.

A aplicação destas leis aos diferentes tipos de sistemas permite-nos definir os seus *estados de equilíbrio*. Para o fazer impomos **condições de extremo**, *i.e.* *maximizamos* ou *minimizamos* as *funções de estado*.

Vamos ver que, como consequência da 2ª lei, a condição de equilíbrio em sistemas isolados é a que maximiza a entropia. Dito de outra forma, um sistema isolado está em equilíbrio quando a taxa de produção da entropia é nula.

Os **sistemas físicos reais** não são isolados e estão sujeitos a constrangimentos descritos por variáveis de estado, por exemplo certas condições de pressão p e temperatura T que fazem com que o sistema evolua de um estado para outro. Chamamos a estas evoluções **transformações** que podem ser **reversíveis** ou **irreversíveis**.

A condição de equilíbrio de sistemas termodinâmicos fechados é também definida pelos extremos de funções de estado específicas: a **energia interna** (U), a **entalpia** (H) e **as energias livres de Helmholtz** (F) e de **Gibbs** (G). Especificamente, estas funções de estado têm de ter valores mínimos. Por analogia com os potenciais associados às forças mecânicas, cujos mínimos correspondem a estados de equilíbrio, chamamos também às funções de estado U , H , F e G **potenciais termodinâmicos**.

Equações Fundamentais

São três as equações que relacionam os quatro potenciais termodinâmicos:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

A condição de equilíbrio mais geral é definida em sistemas abertos e implica o equilíbrio térmico, mecânico e químico. Um sistema aberto genérico contém pelo menos duas fases α e β , cada uma contendo n_α

e n_β partículas. Para cada fase definimos uma energia livre específica, por exemplo, g_α ou potencial químico $\mu_\alpha = \frac{G_\alpha}{n_\alpha}$. O equilíbrio nestes sistemas implica a igualdade dos potenciais químicos das duas fases $\mu_\alpha = \mu_\beta$.

Algumas transformações que produzem variações dos potenciais podem conduzir a processos cíclicos como os que existem nas máquinas térmicas, bombas de calor ou frigoríficos. Outras transformações, associadas a transições de fase, podem envolver, ou não, mudanças de estado. Assim podemos querer quantificar a energia produzida na expansão isotérmica (muito lenta ou "quase-estática") de um gás, a energia gasta em transformar um quilo de gelo em quantidade idêntica de vapor de água, ou ainda considerar transformações que impliquem variações em mais do que uma variável de estado, como acontece com as transformações adiabáticas.

Ao longo dos próximos capítulos vamos introduzir as ferramentas que nos permitem perceber as descrições acima efectuadas e aplicá-las a problemas concretos. Durante este processo vai familiarizar-se com o vocabulário e **conceitos** apresentados na caixa ao lado. Neste estudo são importantes os chamados sistemas ideais, como os gases ou as soluções ideais. Os sistemas reais podem ter comportamento ideal em determinadas condições. Vamos começar por analisar essas condições no estudo das leis dos gases.

Vamos concluir que os gases reais têm comportamento ideal acima da temperatura de Boyle, e que as soluções diluídas envolvendo um solvente e um polímero são ideais a uma temperatura específica, a temperatura θ .

O conceito de idealidade em polímeros é de extrema importância. É esta hipótese que nos permite desenvolver equações que descrevem a forma espacial das cadeias, a sua dinâmica e propriedades específicas destes materiais como a elasticidade das borrachas.

Conceitos

Sistemas

Abertos, fechados e isolados.

Caracterização

Variáveis de estado: p, V, T, n, \dots

Comportamento

Equações de estado ideais (gases, soluções, cadeias, ...) e equações para descrição do comportamento real.

Estado do sistema

Funções de estado: U, H, S, F e G .

Estabilidade do sistema

Potenciais termodinâmicos: U, H, F e G .

Propriedades do sistema

Potenciais, as derivadas dos potenciais em função de uma variável de estado específica e relações envolvendo estas derivadas. Exemplo de propriedades: a capacidade calorífica, os coeficientes de expansão e de compressibilidade, entre outras.

Capítulo 1

Gases: Tipos e Leis

1.1 Gases Ideais e Leis dos Gases

Há três leis dos gases que juntas conduzem à equação de estado dos gases ideais.

1. Lei de Boyle

Num sistema fechado, a temperatura constante, a pressão e volume variam na proporção inversa, Fig. 1.1.

$$pV = \text{const} \quad (1.1)$$

Aplicações: a todos os processos de expansão ou compressão de gases a temperatura constante.

A T_1 , $p_1 V_1 = \text{const}$. A T_2 , $p_2 V_2 = \text{const}$. Então

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Exemplo: a variação de volume com a profundidade numa botija de mergulho.

2. Lei de Charles

Há duas versões desta lei. Uma é a relação $V \propto T$ e a outra é a relação $p \propto T$.

A) O volume de um gás num sistema fechado varia proporcionalmente à sua temperatura.

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (1.2)$$

Aplicações: a todos os processos de expansão ou compressão de gases a pressão constante.

Como $\frac{V_1}{T_1} = \text{const}$ e $\frac{V_2}{T_2} = \text{const}$, então

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

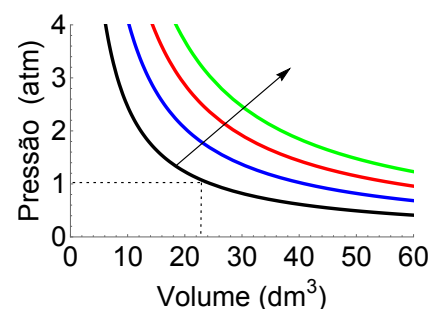


Figura 1.1 Diagrama $p - V$ de 1 mol de um gás ideal a diferentes temperaturas de 300 K a 900 K. A seta indica temperaturas crescentes. As **isotérmicas** têm a forma de uma **hipérbole**. O volume ocupado por 1 mol à pressão de 1 atm (101.325 kPa) e $T = 0^\circ\text{C}$ é 22.4 dm^3 .

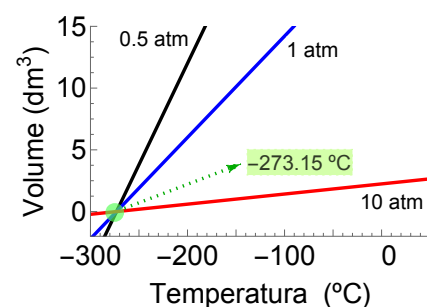


Figura 1.2 Diagrama $V - T$ de 1 mol de um gás ideal a diferentes pressões. As diferentes linhas intersectam-se nas coordenadas $(-273.15^\circ\text{C}, 0 \text{ dm}^3)$.

Aplicação da Lei de Charles

Mede-se uma propriedade sensível a variações de temperatura de uma substância, por exemplo o volume de um gás à pressão atmosférica, ou a outra qualquer pressão constante.

Regista-se o seu valor a diferentes temperaturas. Faz-se a interpolação com uma lei conhecida e a extrapolação para o valor da propriedade igual a zero. A temperatura à qual isso acontece define o zero absoluto. O procedimento pode ser igualmente aplicado a medições da densidade e a coeficientes de expansão.

Note que $n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_{Av}}$
e, por definição, $R = k_B N_{Av}$

Unidades	Valor
Pascal (Pa)	$1 \text{ N}^2 \text{ m}^{-1}$
bar (bar)	10^5 Pa
atmosfera (atm)	101325 Pa
torr (Torr)	$101325/760 =$ 133.32 Pa
1 mmHg	133.32 Pa
1 psi	6.894757 kPa

Tabela 1.1 Unidades de pressão e factores de conversão. (psi–pound per squared inch)

Exemplo: a variação de volume de uma bola no interior de uma casa e fora, num dia muito frio.

B) A pressão de um gás num sistema fechado varia proporcionalmente à sua temperatura.

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad (1.3)$$

Aplicações: a todos os processos de expansão ou compressão de gases a *volume constante*.

Como $\frac{p_1}{T_1} = \text{const}$ e $\frac{p_2}{T_2} = \text{const}$, então

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Exemplo: a variação da pressão de um pneu parado e após uma viagem prolongada.

3. Lei de Avogadro

A pressão e temperatura constante, o aumento do número de moles de um gás num sistema isolado (ex. para o dobro), implica o aumento proporcional do seu volume (duas vezes),

$$V \propto n. \quad (1.4)$$

De $V_1/n_1 = \text{const}$ e $V_2/n_2 = \text{const}$, tem-se

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Exemplo: enchimento de uma bola ou de qualquer recipiente com paredes expansíveis.

A equação de estado dos gases ideais é o resultado destas três leis. Da lei de Boyle, $V = \text{const}/p$, da lei de Charles, $V = \text{const} \times T$ e da lei de Avogadro, $V = \text{const} \times n$. Juntando-as tem-se $V = \text{const} \times nT/p$ onde $\text{const} = R$, a constante dos gases ideais (unidades: $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Formas equivalentes desta equação são as seguintes:

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT = \frac{N}{N_{Av}} \cdot k_B N_{Av} T = N k_B T \quad (1.5)$$

$$p = \frac{\rho}{M} RT$$

onde n é o número de moles, m é a massa do gas (em kg), M a sua massa molar (em kg mol^{-1}), N o número de moléculas do gás, k_B a constante de Boltzmann e ρ a sua densidade. A unidade SI da pressão é o Pascal ($\text{Pa} = \text{N}^2 \text{ m}^{-1}$). A Tabela 1.1 indica outras unidades comuns e os seus factores de conversão.

Uma das aplicações importantes desta equação é o cálculo da massa molar de um gás. Actualmente este cálculo é feito com grande

precisão usando a termometria acústica de gases que envolve a medição da velocidade de propagação do som num gás confinado a um volume, a pressão e temperatura constantes.

Numa mistura de gases ideais cada gás exerce uma pressão parcial $p_{\text{gás } i}$ que depende unicamente da sua fracção molar $x_{\text{gás } i}$. A lei que descreve esta relação é a **lei de Dalton das pressões parciais**

$$p_{\text{gás } i} = x_{\text{gás } i} \times p_{\text{total}} \quad (1.6a)$$

$$p_{\text{gás } i} = \frac{n_{\text{gás } i} RT}{V} \quad (1.6b)$$

com

$$x_{\text{gás } i} = \frac{n_{\text{gás } i}}{\sum_{j=1}^N n_{\text{gás } j}}. \quad (1.7)$$

A pressão total é então a soma das pressões parciais de cada gás

$$p_{\text{total}} = \sum_{j=1}^n p_{\text{gás } j}. \quad (1.8)$$

Só foi possível estabelecer as relações anteriores por causa do significado da palavra **ideal**. As moléculas comportam-se como se não tivessem volume e não sentissem a presença umas das outras.

Vimos na Fig. 1.1 que o volume ocupado por 1 mol de um gás ideal em **condições STP, pressão e temperatura padrão**, ($p = 1 \text{ atm}$ $T = 0^\circ\text{C}$) é 24.464 L. Como uma mole contém N_{Av} moléculas, o volume ocupado por uma molécula é $3.7 \times 10^{-26} \text{ m}^3$. Se as moléculas forem esféricas, o seu raio é $(3v_{1\text{molécula}}/4\pi)^{1/3} = 20.7 \text{ \AA}$. O raio de van der Waals de um átomo de árgon é $1.8 \text{ \AA} \approx 2 \text{ \AA}$. Concluimos que num gás ideal o afastamento entre as moléculas é cerca de 10 vezes as suas dimensões. É este afastamento que, juntamente com a ausência de interações, justifica a definição de idealidade acima referida.

Exercício 1.1

A 1 de Dezembro de 1783, Charles usou 453.6 kg de limalha de ferro para produzir o hidrogénio usado no enchimento do primeiro balão de gás de hidrogénio. A reacção química usada na produção do gás foi a seguinte:



Quantos litros de hidrogénio foram produzidos em condições padrão de pressão e temperatura (STP)?

Solução:

Sabemos, por aplicação da equação de estado dos gases ideais, que 1 mol de um gás ideal em condições STP corresponde a 22.4 L.

A resolução do problema envolve a conversão de

$$\text{kg de Fe} \rightarrow \text{moles de Fe} \rightarrow \text{moles de H}_2 \rightarrow \text{L de H}_2$$

$$\text{Moles de Fe usadas: } 453.6 \times 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de Fe}}{55.5 \text{ g}} = 8114.49 \text{ mol de Fe}$$

Como 1 mol de Fe produz 1 mol de H_2 foram produzidas 8114.49 moles de H_2 .

$$\text{Volume de H}_2 = 8114.49 \text{ moles de H}_2 \times \frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 1.82 \times 10^5 \text{ L de H}_2$$

Os gases reais não têm volume zero a 0 K. Sabe-se que eles contraem indefinidamente com o abaixamento da pressão.

Os gases ideais são uma idealização. Com o abaixamento da temperatura todos os gases condensam (independentemente da pressão) e a zero Kelvin as moléculas não estão paradas em posições fixas. Elas vibram em torno da posição de equilíbrio.

Esta energia vibracional a 0 K é a **energia do ponto zero**– U_0 – e a sua existência é uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg.

Estratégia:

Tratar o ar como um gás ideal e definir dois estados: inicial e final. Como $V_f = 0.28V_i$ substituindo os volumes pelos p/T correspondentes, calculamos a pressão final.

a) é uma compressão a volume constante e b) um aquecimento a pressão constante.

Exercício 1.2

Uma botija de oxigénio usada em escalada tem 10 L de capacidade. Calcule o volume ocupado pelo ar se ele fosse libertado (a) no topo do monte Evereste e (b) a 100 m de profundidade. Em ambos os casos admita que não há variação da temperatura do ar com a altitude ou profundidade e que a densidade da água do mar é 1.025 g cm^{-3} .

Solução:

(a) Precisamos de conhecer a pressão no topo do monte Evereste. Pode pesquisar esta informação. Usando o resultado do Problema 1, a pressão a 8848 m de altitude é 0.31 atm. Aplicando a lei de Boyle

$$p_f V_f = p_i V_i \rightarrow V_f = \frac{p_i V_i}{p_f} = \frac{1 \times 10}{0.31} = 32.35 \text{ L}$$

(b) A pressão absoluta a 100 m de profundidade é soma da pressão hidrostática com a pressão atmosférica ($1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$)

$$p_{abs} = \rho g h + p_{at} = 1025 \times 9.8 \times 50 + 101325 = 1105.8 \text{ kPa}$$

$$V_f = \frac{p_i V_i}{p_f} = \frac{101325 \times 10}{1.1058 \times 10^6} = 0.92 \text{ L}$$

Exercício 1.3

A densidade do ar a $-85 \text{ }^\circ\text{C}$, $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ é 1.877 g dm^{-3} , 1.294 g dm^{-3} e 0.946 g dm^{-3} , respectivamente. Partindo destes dados e considerando que o ar obedece à lei de Charles determine o valor da temperatura absoluta em $^\circ\text{C}$.

Solução:

A forma mais simples de resolver o exercício é ajustar os resultados do volume específico $v(\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}) = 1/\rho$ em função da temperatura – ver Fig. 1.2. A equação da recta que ajusta os dados é $v = 2.828 \times 10^{-3} T + 0.773$.

O volume de um gás ideal é zero a 0 K, donde se obtém $T = -273.33 \text{ }^\circ\text{C}$

Exercício 1.4

Um pneu, inicialmente vazio, é cheio com ar bombeado da atmosfera à temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão de 1 atm. Durante o processo de enchimento, o ar é comprimido até 28% do seu volume original e a sua temperatura (no interior do pneu) aumenta para $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

(a) Qual é o valor da pressão absoluta do ar no interior do pneu e qual é o valor da pressão indicado pelo manómetro?

(b) Depois do carro andar a uma velocidade muito elevada, a temperatura do ar no interior do pneu subiu para $85.0 \text{ }^\circ\text{C}$ e o volume do interior do pneu aumentou 2%. Qual é o novo valor absoluto da pressão?

Solução:

A resolução de qualquer problema pressupõe a aplicação de hipóteses que têm de ser explicitadas.

H1 - admite-se que o ar tem o comportamento de um gás ideal.

O enchimento é descrito como um processo de compressão. Toma-se como *volume de referência* o volume de ar existente no pneu vazio à pressão de 1 atm que é comprimido até $0.28V_i$. O sistema (ar no interior do pneu) é um sistema fechado recebendo energia sob a forma de trabalho que efectua a compressão.

(a) Estado inicial: $p_i V_i = n_i R T_i$ ou $p_i V_{m,i} = R T_i$.

Estado final: $p_f V_f = n_i R T_f$ ou $p_f V_{m,f} = R T_f$.

Fazendo a razão entre as duas equações e resolvendo em ordem a p_f tem-se

$$p_f = \frac{T_f}{T_i} \cdot \frac{V_{m,i}}{V_{m,f}} p_i.$$

Substituindo pelos valores numéricos

$$p_f = \frac{313.15}{0.28 \times 283.15} \times 1 \text{ atm} = 3.95 \text{ atm}$$

Este é o valor da pressão absoluta.

A pressão indicada pelo manómetro é pressão absoluta menos a pressão atmosférica, 2.95 atm.

3.95

b) Estado inicial: pneu cheio, $T_i = 40^\circ\text{C}$, $p_i = 4.62 \text{ atm}$, $V_i = 0.28V$.

Estado final: pneu aquecido, $T_f = 85^\circ\text{C}$, $p_f = ?$, $V_f = 1.02V_i = 0.2856V$.

Tal como no caso anterior tem-se

$$p_f = \frac{T_f}{T_i} \cdot \frac{V_{m,i}}{V_{m,f}} p_i = \frac{358.15}{313.15} \cdot \frac{0.28V}{0.2856V} 3.95 = 4.43 \text{ atm}$$

Exercício 1.5

Considerando que a densidade do ar a 0.987 bar e 27°C é 1.146 kg m^{-3} calcule a fracção molar e pressão parcial do azoto e oxigénio admitindo que o ar contém apenas estes dois gases.

Solução:

A fracção molar do gás i é, por definição, $x_{\text{gás } i} = M_{\text{gás } i} / M_{\text{mistura}}$. Neste caso a *mistura* é o ar que se admite ser constituído por apenas dois componentes, donde resulta

$$x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} = M_{\text{ar}}$$

com $M_{\text{O}_2} = 31.998 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{N}_2} = 28.013 \text{ g mol}^{-1}$, $x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} = 1$ e

$$x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + (1 - x_{\text{O}_2}) M_{\text{N}_2} = M_{\text{ar}}$$

O primeiro passo é calcular a massa molar do ar pela eq. (1.5). A partir das duas últimas equações calculam-se as fracções molares x_{O_2} e x_{N_2} . Para obter as pressões parciais correspondentes multiplicam-se as fracções molares pela pressão total.

$$M_{\text{ar}} = \frac{\rho R T}{p_{\text{ar}}} = \frac{1.146 \times 8.314 \times (27 + 273.15)}{0.987 \times 10^5} = 28.975 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Fracção molar do O}_2: x_{\text{O}_2} = \frac{M_{\text{ar}} - M_{\text{N}_2}}{M_{\text{O}_2} - M_{\text{N}_2}} = 0.241$$

$$\text{Fracção molar do N}_2: x_{\text{N}_2} = 1 - x_{\text{O}_2} = 0.759$$

$$\text{Pressão parcial do O}_2: p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p_{\text{ar}} = 23.806 \text{ kPa.}$$

$$\text{Pressão parcial do N}_2: p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p_{\text{ar}} = 74.893 \text{ kPa.}$$

Define-se humidade relativa (hr) a uma temperatura (T) como a razão entre a pressão de vapor de água a essa temperatura e pressão do vapor de água saturado:

$$hr = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \times 100\%$$

onde $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ é a pressão do vapor de água saturado. Este valor é medido experimentalmente, pode ser calculado por várias equações e também encontrado em tabelas (ver § 3.5).

A quantidade de vapor de água no ar é quase sempre inferior à quantidade de vapor de água necessária à saturação do ar. A saturação ocorre quando a quantidade de água que evapora é igual à que condensa. Isto acontece quando o ar já não suporta mais vapor de água. O vapor de água existente começa a condensar. Este ponto é designado por *ponto de orvalho* ("dew point").

T °C	p (kPa)	T °C	p (kPa)
0	0.6113	55	15.752
5	0.8726	60	19.932
10	1.2281	65	25.022
15	1.7056	70	31.176
20	2.3388	75	38.563
25	3.169	80	47.373
30	4.2455	85	57.815
35	5.6267	90	70.117
40	7.3814	95	84.529
45	9.5898	100	101.32
50	12.344		

Tabela 1.2 Pressão do vapor de água saturado a diferentes temperaturas

Exercício 1.6

A humidade relativa num apartamento com área de 120 m² (volume típico 336 m³) é 86.7% a 25 °C. Calcule a massa de água no ar.

Solução:

O cálculo da massa de água presente no ar de volume V à temperatura T implica o conhecimento da pressão parcial do vapor de água no ar, $p = p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Da Tabela 1.2 tira-se que $p_{\text{H}_2\text{O}}^*(25\text{ °C}) = 3.169\text{ kPa}$.

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.867 \times 3.169 = 2.747.52\text{ kPa}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{RT}{p_{\text{H}_2\text{O}}V} = 372.42\text{ moles de vapor de H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{vapor de H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = 6.70\text{ kg}$$

1.2 Teoria Cinética dos Gases Ideais

Parte I: Pressão e Energia Interna

Os gases ideais obedecem à equação de estado (1.5) para qualquer valor de pressão e temperatura. Esta equação resulta de uma teoria mais abrangente – a teoria cinética dos gases. Ela permite-nos relacionar a pressão com energia, energia com temperatura e definir conceitos importantes, com aplicações mais gerais. Um desses conceitos é a distribuição das velocidades das moléculas de um gás, cujo formalismo pode ser adaptado para explicar também a forma espacial desordenada das cadeias de polímeros fundidos, ou de polímeros amorfos no estado sólido.

Como qualquer teoria, a teoria cinética dos gases assenta num conjunto de hipóteses:

1. Constituição:

- Um gás é constituído por um número muito elevado de átomos ou moléculas (partículas).
- As partículas estão, em média, separadas por distâncias muito superiores às suas dimensões

2. Características:

- Elas têm massa mas o seu volume é muito pequeno.
- As partículas do gás são todas idênticas. O gás é uma substância pura.

3. Movimento:

- Por terem massa, o seu movimento é descrito pelas leis de Newton.
- Contudo, o movimento das partículas confinadas a um recipiente é aleatório. Elas não se deslocam em direcção ou sentido definido.

4. Comportamento:

- O choque das partículas entre si e com as paredes do recipiente é elástico.
- Da hipótese anterior resulta que a energia das partículas do gás é constante.

5. Interações:

- Não há qualquer interação, atractiva ou repulsiva, entre as partículas de um gás ideal.

6. Domínio de validade:

- As hipóteses anteriores só são válidas a **pressões baixas e temperaturas elevadas**.
- Aumentando a pressão e/ou reduzindo a temperatura, há redução da distância de separação entre as partículas, aumento da interacção entre elas e o seu volume deixa de ser desprezável.

1.2.1 Relação do Movimento das Partículas com a Pressão Exercida pelo Gás

O modelo que vamos construir, ao qual vamos aplicar as hipóteses anteriores, consiste de uma caixa cúbica de lado d , volume $V = d^3$ que contém $N = N_{Av}$ partículas de um gás, Fig. 1.3. Se cada partícula tem a massa m , a massa total do gás é $m_{\text{gás}} = \sum_{i=1}^N m_i = Nm$ e a sua densidade é $\rho = m_{\text{gás}}/V$.

Das N partículas seleccionamos aleatoriamente uma, por exemplo, a partícula i . Num referencial cartesiano a sua velocidade é

$$\vec{v}_i = v_{xi}\hat{i} + v_{yi}\hat{j} + v_{zi}\hat{k} \quad (1.9)$$

onde v_{xi} , v_{yi} e v_{zi} são as componentes da velocidade segundo as três direcções do sistema de eixos coordenados e \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} os correspondentes vectores unitários.

Como o choque das partículas com as paredes do recipiente é elástico, há conservação do momento linear. Para analisar a sua variação consideramos uma parede perpendicular a um dos eixos, por exemplo o eixo dos x , tal como indicado na Fig. 1.4. Neste caso, as componentes da velocidade segundo y e z permanecem inalteradas. A variação do momento linear de uma partícula que choca com um plano perpendicular ao eixo dos x é

$$\begin{aligned} \Delta\vec{p}_i &= \vec{p}_{i,\text{depois}} - \vec{p}_{i,\text{antes}} \\ \Delta\vec{p}_i &= -2mv_{ix}\hat{i}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Mais adiante iremos considerar as variações de momento linear das partículas que se deslocam nas outras direcções. A força que a parede exerce sobre a partícula é

$$\vec{F}_i = \frac{\Delta\vec{p}_i}{\Delta t}, \quad (1.11)$$

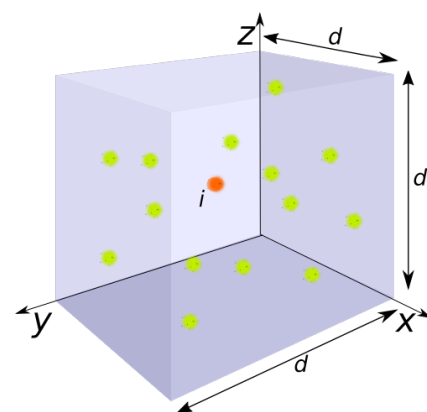


Figura 1.3 Modelo usado no desenvolvimento da teoria cinética de gases.

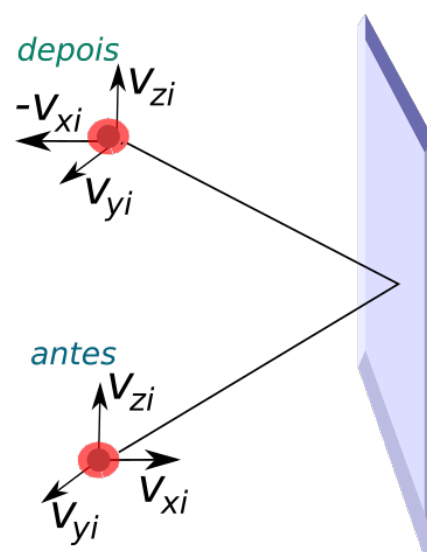


Figura 1.4 Componentes da velocidade de uma partícula antes e depois do choque.

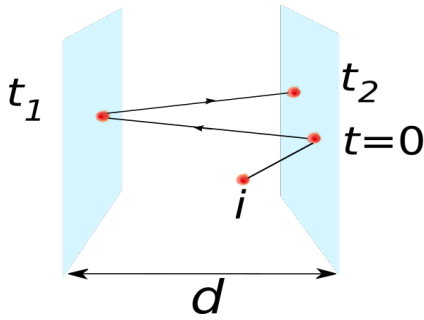


Figura 1.5 Modelo usado no desenvolvimento da teoria cinética de gases.

$$t_1 - t_0 = \frac{d}{v_{xi}} = t_2 - t_1$$

$$\langle F_{\text{parede} \rightarrow \text{mol } i} \rangle = -\langle F_{\text{mol } i \rightarrow \text{parede}} \rangle$$

Nota:

Usamos a letra \vec{p} para indicar o momento (*vector*) e a letra p para indicar a pressão (*escalar*).

Energia e Energia Interna

Energia de um corpo = E_k Cinética + E_p Potencial + U Interna. E_k e E_p resultam do movimento do corpo e dos campos que sobre ele actuam. Geralmente, em termodinâmica os corpos estão em repouso, $E_k = E_p = 0$. U é a energia à escala molecular. Resulta dos movimentos moleculares e interações intermoleculares. Pode ser alterada quando o sistema efectua trocas de energia (calor ou trabalho) com a vizinhança.

A. Sistema Isolado:

A.1. Moléculas monoatómicas: só têm movimento de translação. $U = E_{\text{tr}}$

A.2. Outras moléculas (diatómicas, ...): + contribuições dos movimentos de rotação, vibração, ...

B. Sistema Fechado:

U aumenta quando o sistema recebe energia da vizinhança e diminui quando há fornecimento de energia pelo sistema.

onde Δt é o intervalo de tempo médio entre colisões. Para o calcular usamos o modelo da Fig. 1.5. O **tempo médio** para a molécula chocar com a mesma parede é

$$\Delta t = t_2 - t_0 = \frac{2d}{v_{xi}} \quad (1.12)$$

Substituindo a eq. (1.12) em (1.11) temos

$$\langle F_i \rangle = -\frac{mv_{xi}^2}{d} \quad (1.13)$$

$\langle \rangle$ indica que a eq.(1.13) é uma força média exercida pela parede sobre a molécula i no intervalo de tempo médio Δt . O vector na força desapareceu porque v_{xi} passou a v_{xi}^2 .

Pela segunda lei de Newton a partícula exerce sobre a parede uma força igual e de sinal contrário. Esta força por unidade de área é a pressão exercida pela partícula i ,

$$p_i = \frac{\langle F_{m \rightarrow p} \rangle_i}{d^2} = \frac{mv_{xi}^2}{V} \quad (1.14)$$

onde V é o volume da caixa. Note que a **pressão** tem unidades de uma **densidade de energia**: $\text{Pa} = \text{Nm}^{-2} = \text{Jm}^{-3}$.

Para completar o resultado precisamos de generalizar a eq. (1.14) para as N partículas que constituem a caixa e para os movimentos segundo y e z . A primeira generalização é imediata

$$p \equiv p_N = N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{V}, \quad (1.15)$$

onde $\langle v_x^2 \rangle = \sum_i v_{xi}^2 / N$, porque o movimento das partículas é caracterizado pela sua velocidade média. Para a segunda generalização usamos a hipótese 3. Admitimos que as partículas deslocam-se com igual probabilidade segundo x , y e z , de forma que

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \quad (1.16)$$

obtendo-se

$$p = N \frac{m \langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{2N}{3V} \cdot \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2N}{3V} \langle E_{k, \text{translação}} \rangle,$$

ou

$$pV = \frac{2N}{3} \langle E_k \rangle = \frac{2}{3} E_{\text{tr}} \quad (1.17)$$

onde $\langle E_{k, \text{translação}} \rangle = \langle E_{k, \text{tr}} \rangle$ é a *energia cinética média de translação por partícula* e E_{tr} é a *energia cinética de translação total* das partículas do gás. A equação anterior é a equação de estado dos gases ideais na representação na teoria cinética. Ela indica que *a pressão de um gás ideal é determinada pela energia cinética das partículas que o constituem.*

1.2.2 Relação do Movimento das Partículas com a Temperatura do Gás

Substituindo na eq. (1.17) o produto pV pela equação de estado dos gases ideais, eq. (1.5), obtemos a relação entre energia cinética (ou velocidade) e temperatura.

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

$$Nk_B T = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

A relação é

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle. \quad (1.18)$$

Conclui-se que:

- A energia cinética de um gás ideal depende **unicamente da sua temperatura**. Por esta razão, o **movimento aleatório** das partículas é também designado por **movimento térmico**.
- Uma forma de conhecer a temperatura de um gás ideal é medir a velocidade das suas partículas,

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3k_B T / m}. \quad (1.19)$$

Medição Experimental da Velocidade das Moléculas de um Gás

- Para aumentar o livre percurso médio das moléculas, todo o sistema experimental é colocado num cilindro ao qual é retirado o ar.
- A redução da pressão possibilita a sublimação de sólidos a temperaturas muito inferiores à temperatura de evaporação à pressão atmosférica. A 1 atm (101 325 Pa) o bismuto evapora a 1564°C. A $\approx 10^{-3}$ atm $\approx 10^{-3}$ bar $\approx a T_v$ desce para ≈ 850 °C (ver equação de **Clausius-Clapeyron**). A esta pressão o percurso livre médio sobe para valores superiores a 10 cm.
- O vapor do bismuto resultante da sua sublimação dispersa-se de forma igual em todas as direcções. Para filtrar a passagem das moléculas que viajam numa direcção específica coloca-se entre o forno e o primeiro disco um **colimador**.
- As moléculas que passam pela abertura do primeiro disco vão atingir um vidro colocado no segundo disco em diferentes posições que dependem da sua velocidade. As mais rápidas são detectadas quase imediatamente, posicionando-se no segundo disco em ângulos baixos ($\approx 80^\circ$ na Fig. 1.6). As mais lentas, que atravessaram o primeiro disco no mesmo instante que as mais rápidas, são detectadas mais tardiamente, localizando-se no disco em ângulos de rotação mais elevados

Note que $\langle v^2 \rangle$, a *média do quadrado da velocidade*, é diferente de $\langle v \rangle^2$, o quadrado da média da velocidade. Vamos descrever o procedimento para calcular a velocidade média de um conjunto de partículas de um gás mais adiante: $\langle v \rangle = \sum_i v_i / N$. Este é o **primeiro momento** da distribuição das velocidades. A velocidade calculada a partir de $\langle v^2 \rangle$, o **segundo momento** da distribuição é $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, "root mean-squared", a raiz da média do quadrado da velocidade.

Percurso Livre Médio

As moléculas de um gás movem-se aleatoriamente, chocando umas com as outras. Este movimento é caracterizado por um percurso livre médio entre colisões λ e um tempo médio entre colisões τ . Para o N_2 , o diâmetro da molécula é 3.64 Å, $\lambda = 67.87$ nm, cerca de 186 vezes o diâmetro atómico e 20 vezes a distância média de separação entre as moléculas. O tempo médio entre colisões é $\tau \approx 0.1$ ns.

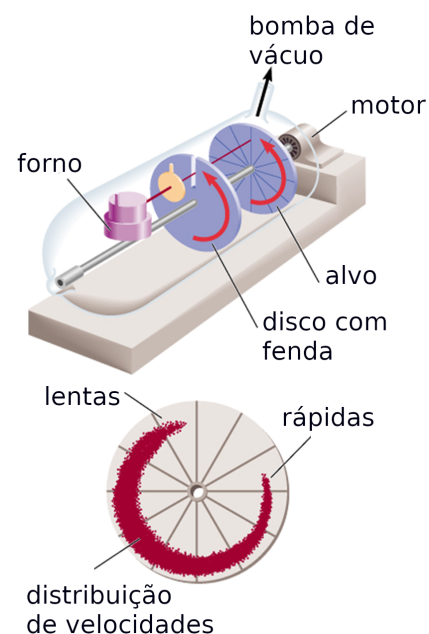


Figura 1.6 Ilustração do instrumento de Zartman para medir a distribuição de velocidades em gases. Todo o sistema é confinado por um cilindro onde é feito vácuo.

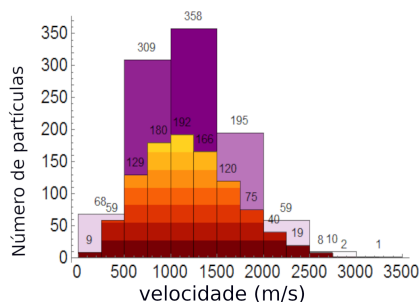


Figura 1.7 Histogramas da distribuição de velocidades de partículas de um gás com caixas ("bins") de diferentes larguras. O diminuir da largura do "bin" possibilita uma maior discretização. Esta discretização só é possível se os dados se distribuírem por arcos de círculo elevados.

($\approx 350^\circ$ na Fig. 1.6).

- Efectuando experiências com diferentes frequências pode-se obter informação mais detalhada sobre a distribuição de velocidades, alargando o arco de círculo que define as moléculas mais rápidas das mais lentas.
- A medição da espessura do filme depositado com um perfilómetro, ou com um microscópio, dá informação sobre a distribuição de velocidades das moléculas, permitindo construir gráficos com o indicado na Fig. 1.7. Estes resultados podem ser ajustados com equações teóricas. A equação que descreve este comportamento é um resultado importante da teoria cinética dos gases – a **distribuição de Maxwell - Boltzmann**. O procedimento para obter esta equação e algumas das suas aplicação serão apresentados em **Teoria Cinética dos Gases Ideais – Parte 2**.

Componentes da Energia Interna

As contribuições para a energia interna resultam dos movimentos de **translação, rotação, vibração, excitação electrónica e interações intermoleculares**.

$$U = U_0 + U_t + U_r + U_v + U_e + U_{inter} \quad (1.20)$$

onde U_0 é a energia do ponto zero (energia de vibração mínima das moléculas a $T = 0$ K).

Translação – qualquer ponto do corpo desloca-se com a mesma velocidade, que é também a velocidade do centro de massa (CM)

$$E_t = \frac{mv^2}{2}$$

Rotação – pontos a igual distância do CM rodam com a mesma velocidade

$$E_r = \frac{I\omega^2}{2}$$

onde $I = \sum_i m_i r_i^2$ é o momento de inércia do corpo em torno do eixo de rotação; m_i é a massa da partícula i e r_i a sua distância ao eixo de rotação

Vibração – as moléculas vibram em torno da posição de equilíbrio alterando o comprimento da ligação (deformações axiais) ou o ângulo da ligação (deformações angulares). Cada forma diferente da molécula vibrar é um modo de vibração, Fig. 1.8. Para moléculas diatómicas esta energia é aproximadamente igual à energia do ponto zero numa gama larga de temperaturas. Nas moléculas poliatómicas ela é uma função complicada da temperatura.

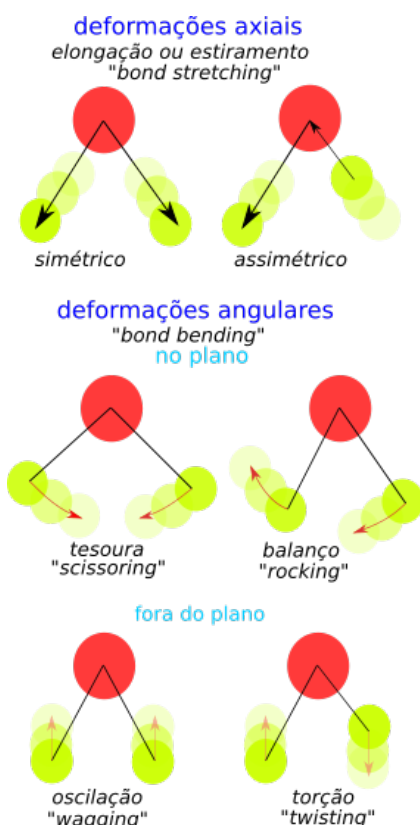


Figura 1.8 Modos de vibração de uma molécula não linear como a H_2O . As deformações podem ser axiais ou angulares. Pode visualizar os modos vibracionais de várias moléculas em www.chem.purdue.edu/jmol/vibs.

Excitação electrónica – esta contribuição só é relevante para temperaturas superiores a 5000 K.

Interações – a possibilidade das moléculas poderem interagir umas com as outras depende da sua orientação e polarizabilidade (ver §1.3, Fig. 1.9, eq. (1.24)).

A energia interna de moléculas monoatómicas resulta unicamente do movimento de translação segundo x , y e z . De acordo com a eq. (1.18) tem-se

$$U = U_k = \frac{3}{2} N k_B T \text{ unidades: Joule (J)}. \quad (1.21)$$

Quando $N = N_{Av}$

$$U = U_k = \frac{3}{2} N_{Av} k_B T = \frac{3}{2} RT \text{ (J mol}^{-1}\text{)}. \quad (1.22)$$

Outra forma da equação de estado dos gases ideais, para além das eqs.(1.5) e (1.17), unicamente válida para gases monoatómicos é a relação

$$pV = \frac{2}{3} U. \quad (1.23)$$

Exercício 1.7

Uma janela vertical com área de 0.5 m^2 é atingida por 30 pedras por segundo. Cada pedra pesa 5 g, desloca-se com uma velocidade de 15 m s^{-1} e atinge a janela segundo um ângulo de 30.0° com a superfície. Calcule a força média exercida sobre a janela e pressão.

Solução:

Usamos a eq. (1.11) para calcular a força exercida por uma pedra. Como a força relevante é a perpendicular à parede, e o choque é elástico, há conservação do momento linear: $\Delta \vec{p}_i = 2mv_{ix}\hat{i}$.

$$F_x = N \frac{2mv_{ix}}{\Delta t} = 30 \frac{2 \times 0.005 \times 15 \sin(30^\circ)}{1} = 2.25 \text{ N}$$

$$p = \frac{F_x}{A} = 4.5 \text{ Pa}$$

Nota: O objectivo deste exercício é ilustrar o procedimento usado no cálculo da pressão exercida por um conjunto de partículas sobre uma parede. Na situação realista do choque de uma pedra de granizo com uma janela não há conservação do momento. Grande parte da energia cinética da pedra é absorvida pela janela, a espessura do vidro e o tipo de encastramento são determinantes para calcular a resistência mecânica.

Exercício 1.8

As partículas de um sistema com 9 partículas têm as seguintes velocidades: 5, 8, 12, 12, 12, 14, 14, 17 e 20 m s^{-1} .

- Qual é a velocidade média das partículas?
- Qual é a média do quadrado da velocidade e a velocidade rms?
- Qual é a velocidade mais provável?

Moléculas diatómicas

Moléculas diatómicas como o H_2 , O_2 , N_2 ou moléculas poliatómicas lineares como o CO_2 ou o acetileno C_2H_2 têm, para além do movimento de translação, movimento de rotação segundo **dois** eixos perpendiculares ao eixo da ligação. O movimento segundo cada eixo contribui com $k_B T/2$ para U_r .

$$U = U_0 + U_t + U_r$$

$$U = U_0 + \frac{3}{2} k_B T + k_B T$$

$$U = U_0 + \frac{5}{2} k_B T.$$

À temperatura ambiente $U_0 \ll k_B T$ e

$$U \approx \frac{5}{2} k_B T.$$

Moléculas poliatómicas não lineares

Exemplos: H_2O , NH_3
A molécula pode rodar independentemente segundo três eixos. Desta forma

$$U_r = \frac{3}{2} k_B T$$

e

$$U = U_0 + \frac{6}{2} k_B T.$$

À temperatura ambiente $U_0 \ll k_B T$ e

$$U \approx 3k_B T.$$

Solução:

$$(a) \langle v \rangle = \frac{\sum_i v_i}{N} = \frac{5 + 6 + 3 \times 12 + 2 \times 14 + 17 + 20}{9} = 12.667 \text{ m s}^{-1}$$

$$(b) v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{5^2 + 6^2 + 3 \times 12^2 + 2 \times 14^2 + 17^2 + 20^2}{9}} = 13.342 \text{ m s}^{-1}$$

(c) É a moda, 12.0 m s⁻¹.

Exercício 1.9

O ar é composto essencialmente por N₂ e O₂.

(a) Calcule a energia cinética média de um gás à temperatura ambiente, 20°C.

(b) Calcule velocidade v_{rms} do N₂ e O₂ e compare-as com a velocidade de propagação do som, 343 m s⁻¹.

Solução:

(a) Admitindo que o ar se comporta como um gás ideal, $\langle E_k \rangle$ depende apenas de T , eq. (1.18). Então

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times (20 + 273.15)}{2} = 6.07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(b) A utilização da eq. (1.19) exige o conhecimento da massa dos gases.

$$m_{\text{N}_2} = \frac{M_{\text{N}_2}}{N_{\text{Av}}} = \frac{2 \times 14.0067 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{M_{\text{O}_2}}{N_{\text{Av}}} = \frac{2 \times 15.999 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$v_{\text{rms}}(\text{N}_2) = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{N}_2}}} = 510.949 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{\text{rms}}(\text{O}_2) = 478.142 \text{ m s}^{-1}$$

Nota: Os valores da velocidade rms são da mesma ordem de grandeza da velocidade de propagação do som. Contudo estas velocidades não são representativas do movimento macroscópico (ver caixa)

Exercício 1.10

O diâmetro dos discos da Fig. 1.6 é 5 cm e a distância entre eles é igualmente 5 cm. Vimos no exercício anterior que a velocidade das moléculas que constituem o ar é da ordem das centenas de metros por segundo. Considere para o caso presente dois valores limite: (i) 100 m s⁻¹ e (ii) 800 m s⁻¹.

Quais são os valores dos ângulos α que correspondem moléculas com estas velocidades se se efectuarem duas experiências com frequências de (a) 20 Hz e (b) 200 Hz? Calcule também o comprimento do arco de círculo correspondente.

Solução:

Antes de avançar para a resolução do problema convém olhar para a analogia entre os movimentos de translação e rotação indicada na Tabela 1.3.

As partículas que se deslocam com velocidade v percorrem a distância d entre os dois discos no intervalo de tempo $\Delta t_p = t_{\text{percurso}} = d/v$. O tempo de percurso é tanto menor quanto maior for a velocidade.

Translação	Rotação
x	θ
v	ω
$v = \frac{dx}{dt}$	$\omega = \frac{d\theta}{dt}$
$\int_0^x dx = v \int_0^t dt$	$\int_0^\theta d\theta = \omega \int_0^t dt$

Tabela 1.3 Analogia entre movimento de translação e rotação com velocidade e frequência angular constantes.

Como $\Delta\theta = \omega\Delta t = 2\pi f\Delta t$, onde f é a frequência em Hertz (s^{-1}), temos que quando $\Delta t = 0$, o caso irrealista de uma partícula se deslocar com velocidade infinita, o ângulo é zero. A substituição de Δt pelo tempo de percurso permite-nos obter uma expressão geral que relaciona o valor do ângulo varrido com a distância de separação entre os discos, a sua frequência de rotação e a velocidade das partículas.

$$\Delta\theta = 2\pi \frac{df}{v}. \text{ Para } f = \text{const, se } v \uparrow, \Delta\theta \downarrow.$$

$$(a) f = 20 \text{ Hz}$$

$$(i) 100 \text{ m s}^{-1} : \Delta\theta^\circ = 360 \frac{0.05 \times 20}{100} = 7.2^\circ$$

$$(ii) 800 \text{ m s}^{-1} : \Delta\theta^\circ = 360 \frac{0.05 \times 20}{800} = 0.45^\circ$$

O arco do ângulo entre as velocidades limite é

$$\delta = (7.2^\circ - 0.45^\circ)R/180^\circ = 0.294 \text{ cm}$$

$$(b) f = 200 \text{ Hz}$$

$$(i) 100 \text{ m s}^{-1} : \Delta\theta^\circ = 72^\circ$$

$$(ii) 800 \text{ m s}^{-1} : \Delta\theta^\circ = 4.5^\circ$$

$$\delta = (72^\circ - 4.5^\circ)R/180^\circ = 2.94 \text{ cm}$$

Conclusão:

Medições de partículas com velocidades muito elevadas exigem frequências elevadas de rotação e/ou o aumento da distância de separação entre os discos. Distâncias grandes entre os discos exigem percursos entre colisões longos, o que só pode acontecer a pressões muito baixas. Reduzindo a pressão para valores da ordem dos 10^{-7} bar é possível aumentar λ para valores superiores a 1 m.

1.3 Gases Reais

Como se referiu, os gases ideais são idealizações. Num gás real as partículas têm volume e massa finitos, e interactivam entre si por forças de natureza electrostática. Como resultado destas interacções, não há conservação de energia nas colisões.

As interacções entre as moléculas podem ser atractivas ou repulsivas e são determinadas por características intrínsecas, em particular a polarizabilidade, e ainda pela pressão e temperatura do meio no qual elas se encontram confinadas. A Fig. 1.9 representa um potencial típico usado na descrição destas interacções, o potencial de Lennard-Jones,

$$W_{LJ}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.24)$$

onde o primeiro termo descreve o efeito atractivo e o segundo a repulsão. Para distâncias de separação muito elevadas o potencial de interacção é nulo e o gás tem comportamento ideal.

A quantificação do desvio ao comportamento ideal é feita pelo **factor de compressão**

$$Z = \frac{V_{m,r}}{V_{m,i}} = \frac{p_r V_{m,r}}{RT} \quad (1.25)$$

onde $V_{m,r}$ é o volume molar do *gás real* à pressão p_r e temperatura T . O volume molar de um *gás ideal* às mesmas condições de pressão

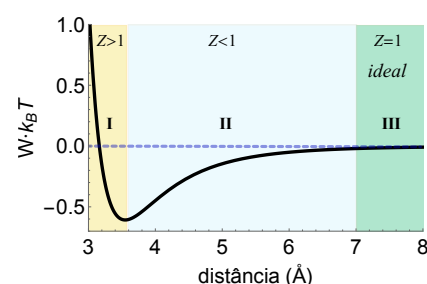


Figura 1.9 Energia potencial típica de uma interacção de van der Waals. I – região repulsiva; II – região atractiva; III – potencial nulo (gás ideal).

e temperatura é $V_{m,i} = RT/p_r$. Para obtermos uma expressão para Z temos de ter uma equação que descreva a variação de p_r com o volume $V_{m,r}$ e T . Vamos referir uma destas equações, a equação de *van der Waals*. Note que p_r pode ser sempre medido experimentalmente e comparado com o valor obtido a partir da equação ou modelo que o pretende descrever.

O valor de Z pertence a uma das regiões seguintes:

Região I, $Z > 1$ Quando as moléculas se aproximam a distâncias inferiores à distância de separação no equilíbrio (mínimo do potencial) há sobreposição das nuvens electrónicas. A repulsão domina e as moléculas afastam-se ocupando um volume superior ao de um gás ideal.

Região II, $Z < 1$ Pelo contrário, o efeito atractivo faz com que as moléculas ocupem volumes inferiores ao de um gás ideal. A redução de volume, que ocorre em determinadas condições de pressão e temperatura, pode levar a mudanças de estado. Aumentando a pressão e/ou reduzindo a temperatura pode-se transformar um gás num líquido e um líquido num sólido, ou ainda transformar directamente um vapor num sólido. Os diagramas que nos permitem perceber estas transformações são os diagramas de fase, como o indicado na Fig. 1.10 que vamos estudar no capítulo 4. A linha S/L descreve a variação da temperatura de fusão com a pressão. A variação com a pressão da temperatura de vaporização é descrita pela linha L/G.

Região III, $Z = 1$ Para *pressões baixas*, a densidade de moléculas é reduzida, a probabilidade de interacção virtualmente nula e o gás comporta-se como ideal. Para *temperaturas elevadas*, a energia cinética (velocidade) aumenta. Devido ao muito reduzido tempo de interacção, o choque nestas condições não permite o desenvolvimento de interacções atractivas. Assim, para pressões baixas e temperaturas elevadas o comportamento é o de um gás ideal.

1.3.1 Equação de van der Waals

A forma mais simples de descrever o comportamento dos gases reais é modificar a equação de estado dos gases ideais de forma a incluir os dois efeitos acima referidos: volume finito e interacções. O resultado é a equação de van der Waals.

Primeira modificação: interacções

A interacção entre as moléculas faz que com a pressão no recipiente seja inferior à exercida por um gás ideal. São dois os factores que contribuem para esta redução: um é a frequência das colisões entre as moléculas que depende da densidade do gás $\propto 1/V_{m,r}$; o outro é a força das colisões mdv/dt , que também depende da densidade do gás $\propto 1/V_{m,r}$. Desconhecemos a constante que determina essa dependência e designamo-la por a . A pressão real exercida pelo gás é

$$p_r = p_i - a \left(\frac{1}{V_m} \right)^2$$

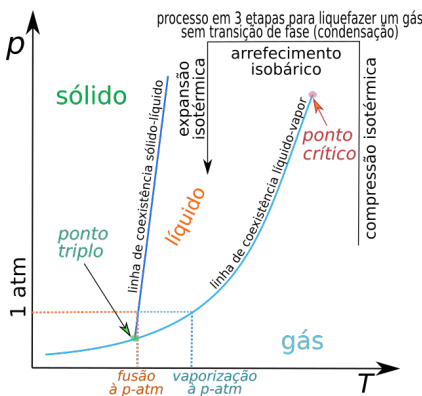


Figura 1.10 Esquema do diagrama de fases de um componente. Estes diagramas são caracterizados por três fases, três linhas, dois pontos e uma região. As fases são a sólida (S), líquida (L) e gasosa (G ou V). Nas linhas coexistem duas fases: S/V, S/L e L/V. No ponto triplo coexistem as três fases: S, L e V. Acima do ponto crítico há a região de fluido supercrítico caracterizado por ter propriedades mistas das fases L e V. Quando as linhas de coexistência de fases são cruzadas há mudança de estado ou transição de fase (evaporação/condensação, solidificação/fusão ou sublimação/deposição). Contudo, um gás pode condensar e um líquido evaporar sem que ocorra condensação ou evaporação, respectivamente. Este processo está indicado na figura.

onde a tem as unidades de $[\text{bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ou $\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}]$.

Segunda modificação: volume finito

Se o volume molar de cada molécula é b (L mol^{-1} ou $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$) e se existem n moles de moléculas no recipiente de volume V_r , então o volume livre para as moléculas se deslocarem é

$$V_i = V_r - nb \quad \text{ou} \quad V_{m,i} = V_{m,r} - b. \quad (1.26)$$

Dimensão das Moléculas e Volume de Exclusão

Admite-se que as moléculas têm forma esférica, com raio r , volume V e que a distância mínima de separação entre os centros de duas moléculas vizinhas é $2r$, Fig. 1.11.

$$V_{1\text{-molécula}} = \frac{4\pi}{3} r^3 \quad V_{\text{lim}} = 8 \times \frac{4\pi}{3} r^3$$

A diferença entre estes dois volumes, o volume limite inferior da distância de separação entre duas moléculas e o volume físico da molécula é o volume de exclusão entre **duas** moléculas: o volume do qual a molécula da esquerda é excluída por causa da molécula da direita, e o volume do qual a molécula da direita é excluída por causa da molécula da esquerda.

O volume de exclusão por molécula é metade do valor anterior:

$$V_{\text{exc}} = 4V_{1\text{-molécula}}.$$

O volume molar b é $b = N_{Av} V_{1\text{-molécula}}$.

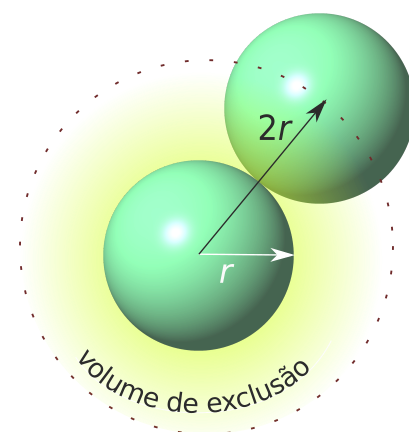


Figura 1.11 Ilustração do conceito de volume de exclusão. O potencial repulsivo domina quando as distâncias de separação entre as moléculas são inferiores a $2r$.

O resultado das modificações anteriores é a **equação de van der Waals**

$$p_r = p_i - a \left(\frac{1}{V_{m,r}} \right)^2 = \frac{RT}{V_{m,i}} - a \left(\frac{1}{V_{m,r}} \right)^2$$

$$p_r = \frac{RT}{V_{m,r} - b} - a \left(\frac{1}{V_{m,r}} \right)^2 \quad (1.27)$$

que está representada para várias temperaturas na Fig.1.12. A pressão constante a eq. (1.27) pode ser escrita como uma equação cúbica no volume

$$V_{m,r}^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_{m,r}^2 + \frac{a}{p} V_{m,r} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.28)$$

As equações cúbicas podem ter apenas uma raiz real, ou três raízes reais.

Comportamentos limite são definidos por duas isotérmicas: a temperatura de Boyle (T_B) e a temperatura crítica (T_c). A esta temperatura as fases gasosa e líquida coexistem em equilíbrio, definindo um novo estado da matéria designado de **fluido-supercrítico-SCF**. Um fluido-supercrítico tem propriedades mistas das de um gás e de um líquido.

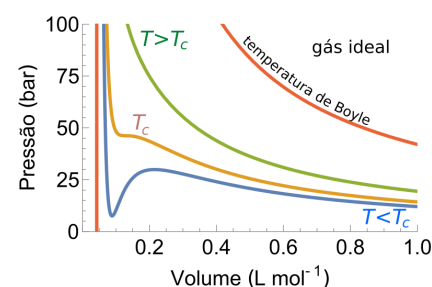


Figura 1.12 Isotérmicas da equação de van der Waals para o metano CH_4 . Temperatura de Boyle = 510 K. Temperatura crítica = 191 K, pressão crítica = 45.99 bar. Abaixo de T_c as isotérmicas de van der Waals têm um *máximo* e um *mínimo* que não existem nos resultados experimentais.

Desenvolvimento em série de Taylor

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$$

gás	a (barL ² mol ⁻²)	b (Lmol ⁻¹)
Acetona	16.02	0.1124
Argon	1.355	0.03201
CO ₂	3.658	0.04286
Etanol	12.56	0.0871
He	0.0346	0.0238
Hexano	24.97	0.1753
H ₂	0.2453	0.02651
Metano	2.3	0.04301
Azoto	1.37	0.0387
Oxigénio	1.382	0.03186
Água	5.536	0.03049

Tabela 1.4 Constantes de van der Waals para diferentes gases.

gás	T_B (K)	gás	T_B (K)
Acetona	1714	H ₂	112
Argon	509	Metano	642
CO ₂	1026	Azoto	426
Etanol	1742	O ₂	522
He	18	Água	2183
Hexano	1713		

Tabela 1.5 Temperaturas de Boyle para os gases da Tabela 1.4.

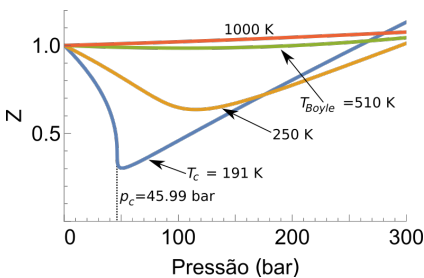


Figura 1.13 Variação do factor de compressão Z com a pressão para o CH_4 a diferentes temperaturas.

Ele tem, por exemplo, a densidade de um líquido, mas a viscosidade é a de um gás.

Para temperaturas $T \geq T_c$ e p constante, a eq. (1.28) tem apenas uma raiz real. As isotérmicas para $T > T_c$ têm forma hiperbólica. Entre T_c e T_B há uma variação gradual do comportamento. O comportamento de SCF domina para temperaturas próximas de T_c e comportamento de gás domina com a aproximação da temperatura de Boyle. Acima de T_B o gás tem comportamento ideal.

Abaixo de T_c a eq. (1.28) tem três raízes reais para valores constantes da pressão e temperatura. Nesta região o comportamento experimental **não é** descrito pela equação de van der Waals. Como vamos ver mais adiante ele é caracterizado por três regiões. Uma onde só existe gás (ou vapor) cujo comportamento é descrito pela equação de van der Waals. Outra onde só existe a fase líquida, e ainda outra onde as fases líquida e gasosa coexistem.

1.3.2 A Temperatura de Boyle

A definição desta temperatura é feita substituindo a eq. (1.27) na equação do factor de compressão, eq. (1.25), obtendo-se

$$Z = \frac{V_{m,r}}{V_{m,r} - b} - \frac{a}{V_{m,r}RT} = \frac{1}{1 - b/V_{m,r}} - \frac{a}{RTV_{m,r}}. \quad (1.29)$$

Fazendo o desenvolvimento em série de Taylor de $1/(1 - b/V_{m,r})$ e desprezando os termos de ordem superior à segunda tem-se

$$Z \approx 1 + \frac{b}{V_{m,r}} + \left(\frac{b}{V_{m,r}}\right)^2 + \dots - \frac{a}{RTV_{m,r}} \quad (1.30)$$

Quando $Z = 1$ a equação anterior reduz-se à equação de estado dos gases ideais. Isto acontece quando os termos de primeira ordem em $V_{m,r}$ se anulam permitindo definir a temperatura de Boyle

$$T_B = \frac{a}{bR}. \quad (1.31)$$

Os valores de a e b são determinados por ajuste da eq. (1.27) aos resultados experimentais. A Tabela 1.4 contém valores para alguns gases e a Tabela 1.5 mostra as correspondentes temperaturas de Boyle. Só a partir da temperatura de Boyle é que o comportamento destes gases é descrito pela equação de estado dos gases ideais.

A Fig. 1.13 mostra a variação de Z com a pressão para diferentes temperaturas, desde T_c até valores superiores à temperatura de Boyle. Tal como referido, a aproximação de comportamento ideal justifica-se para $T > T_B$ e os desvios verificados ocorrem para pressões elevadas.

1.3.3 Diagramas $p - V$ de um Gás Real

Para temperaturas inferiores a T_c e pressão constante de 25 bar, as três raízes reais da eq. (1.28) estão indicadas na Fig. 1.14 pelos pontos A, B e C. O segmento \overline{AC} é a **linha de ligação** – "tie line". A largura

desta linha reduz-se com o aumento da temperatura e aproximação da temperatura crítica. Quando $T = T_c$ as três raízes reais reduzem-se a apenas uma, também indicada na figura.

Especificamente neste ponto, em T_c , porque é um ponto de inflexão, a primeira e a segunda derivada da eq. (1.27) em função do volume são ambas nulas,

$$\frac{dp_r}{dV_{m,r}} = \frac{d^2p_r}{dV_{m,r}^2} = 0 \quad (1.32)$$

o que permite obter expressões para a pressão crítica p_c , volume (molar) crítico V_c e temperatura crítica T_c em função das constantes a e b da equação de van der Waals.

A equação cúbica em $V_{m,r}$ tem dois extremos indicados pelos pontos A' e B' que não encontram suporte nos resultados experimentais. As oscilações $CB'B$ e $BA'A$ são irrealistas porque entre B' e A' um aumento da pressão implica um aumento de volume, o que é fisicamente impossível. Por esta razão, estas oscilações são substituídas pela linha de ligação CBA e o diagrama que descreve o comportamento de um gás nesta região é o indicado na Fig. 1.15.

A intersecção da linha tangente ao ponto crítico com os valores extremos das raízes da eq. (1.28), pontos C e A , a p constante, permite definir **linhas que limitam fases**. A linha à esquerda, que passa por (CT_c) marca o *início da evaporação*. A linha à direita, que passa por (T_cA) marca o *início da condensação*. É por esta razão que se chama à linha (AC) linha de ligação.

Entre A e C as fases líquida e gasosa coexistem em proporções que são determinadas pela linha de ligação e que podem ser calculadas aplicando a regra da alavanca que vamos referir no capítulo dedicado aos Diagramas de Fase, onde aprofundaremos este assunto. Dentro desta região podemos ainda definir uma zona de vapor sobrearrefecido (VS), entre A' e A e outra de líquido sobreaquecido (LS), entre C e B' .

A pressão e temperatura constante, a linha (AC) indica a variação de volume que ocorre à medida que um gás se vai transformando em líquido. Atingido o estado líquido, em C , o volume praticamente que não varia, porque líquidos (e sólidos) são praticamente incompressíveis, Fig. 1.15.

Para diferentes temperaturas, a fase líquida ocorre ao longo do segmento (C_0C) e a fase gasosa (ou vapor) ao longo de (AA_0) . O comportamento experimental segue a linha C_0CBAA_0 , contendo a fase líquida (C_0C) a gasosa (AA_0) e outra zona onde estas duas fases coexistem em diferentes proporções (AC) .

1.3.4 Equação de Estado Reduzida e Lei dos Estados Correspondentes

Eliminando as constantes de van der Waals da eq. (1.27) obtém-se uma equação em função de variáveis reduzidas da pressão p_ρ , do

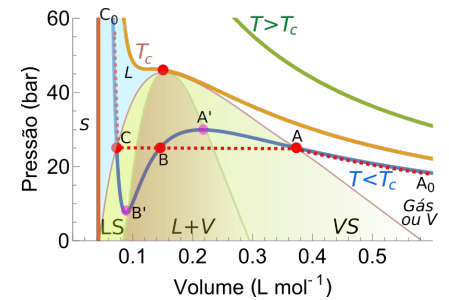


Figura 1.14 Isotérmicas de van der Waals para o metano CH_4 para as temperaturas de 165 K, 191 K e 250 K. O comportamento experimental para $T = 165$ K é descrito pela linha C_0CBAA_0 .

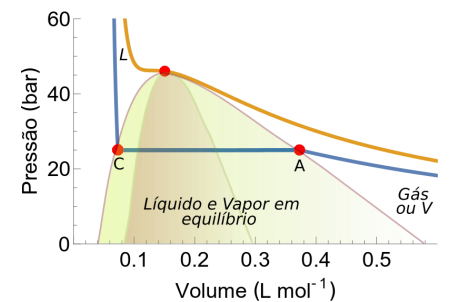


Figura 1.15 Isotérmicas experimentais do metano CH_4 a 165 K e à temperatura crítica 191 K.

Não faz sentido definir um volume crítico de uma substância que não seja um volume molar (ou um volume específico). Por esta razão deixou-se de incluir o subscrito m em $V_{m,c} = V_c$

volume V_ρ e da temperatura T_ρ , definidas como

$$p_\rho = \frac{p_r}{p_c} \quad V_\rho = \frac{V_{m,r}}{V_c} \quad T_\rho = \frac{T}{T_c}. \quad (1.33)$$

Para efectuar esta eliminação temos de estabelecer as relações de p_c , V_c e T_c com as constantes a e b da equação de van der Waals. As relações podem ser estabelecidas efectuando as derivadas referidas na eq. (1.32) ou, de forma mais simples, reconhecendo que

$$V_{m,r}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V_{m,r}^2 + \frac{a}{p} V_{m,r} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.28)$$

é equivalente a

$$(V - V_c)^3 = 0 \Leftrightarrow V^3 - 3V^2 V_c + 3V V_c^2 - V_c^3 = 0. \quad (1.34)$$

A igualdade das duas equações exige a igualdade dos coeficientes no ponto crítico

$$\begin{cases} 3V_c &= b + \frac{RT}{p_c} \\ 3V_c^2 &= \frac{a}{p_c} \\ V_c^3 &= \frac{ab}{p_c} \end{cases} \quad (1.35)$$

que resolvido dá

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (1.36)$$

ou usando as eqs. (1.33)

$$p_r = \frac{a}{27b^2} p_\rho \quad V_{m,r} = 3b V_\rho \quad T = \frac{8a}{27bR} T_\rho. \quad (1.37)$$

A substituição das relações anteriores em (1.27) dá a equação de van der Waals reduzida

$$p_\rho = \frac{8T_\rho}{3V_\rho - 1} - \frac{3}{V_\rho^2}. \quad (1.38)$$

Esta equação, nas variáveis reduzidas, mostra que todos os gases obedecem à mesma equação de estado. À mesma temperatura e pressão reduzidas, T_ρ e p_ρ respectivamente, todos os gases ocupam o mesmo volume reduzido V_ρ . Este resultado é conhecido pela **lei (ou princípio) dos estados correspondentes** e foi enunciado por van der Waals em 1880. A Fig. 1.16 a sua aplicação a todos os gases da Tabela 1.6.

Usando os valores da eq. (1.36) conclui-se que

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (1.39)$$

independentemente do gás. Contudo, o valor experimental para a maior parte dos gases é diferente de 0.375. Para a maioria dos gases $Z_c = 0.25$. A diferença é explicada pela dependência da temperatura da constante a de van der Waals.

gás	T_c (K)	gás	T_c (K)
Acetona	508	H ₂	33.3
Argon	151	Metano	191
CO ₂	304	Azoto	126
Etanol	514	O ₂	155
He	5.2	Água	647
Hexano	508		

Tabela 1.6 Temperaturas críticas aproximadas para os gases da Tabela 1.5.

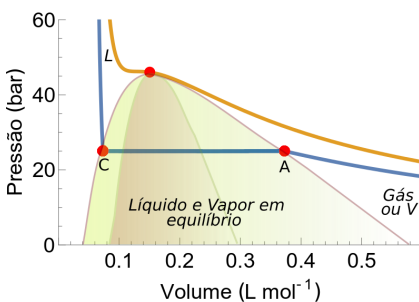


Figura 1.16 Falta figura. Variação do factor de compressão para os gases da Tabela 1.6. Ilustração do princípio dos estados correspondentes.

Exercício 1.11

Considere 1.000 mol de CO_2 confinada a um volume de 1.000 L a 100 °C. As constantes críticas do CO_2 são: $p_c = 73.8$ bar, $T_c = 304.1$ K, $V_{m,c} = 93.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

(a) Calcule o factor de compressibilidade do gás e compare-o com o valor universal.

(b) Calcule a pressão do gás usando a equação de van der Waals.

Dados: $a = 0.3640 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 4.267 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

(c) Mostre que o valor da pressão calculado a partir da eq. de van der Waals nas variáveis reduzidas é idêntico ao obtido em (b).

Solução:

(a) $Z_{c,exp} = 0.274$. O valor universal é $Z_c = 0.375$, independentemente do gás.

A diferença entre os dois valores implica que os cálculos com a equação de van der Waals reduzida estão afectados de um erro, a menos que o volume molar crítico V_c na eq. (1.33) seja corrigido. A correcção é $V_{m,c} = 0.375RT_c/p_c$.

$$(b) p_{vw} = \frac{8.314 \times 373.15}{10^{-3} - 4.267 \times 10^{-5}} - \frac{0.364}{10^{-6}} = 28.77 \times 10^5 \text{ Pa} = 28.77 \text{ bar.}$$

(c) Cálculo do volume reduzido e temperatura reduzida.

$$T_\rho = \frac{373.15}{304.1} = 1.227$$

$$V_\rho = \frac{10^{-3} \times p_c}{0.375RT_c} = 7.784$$

$$p_\rho = \frac{8 \times 1.227}{3 \times 7.784 - 1} - \frac{3}{7.784^2} = 0.3898 \text{ Pa.}$$

$$p_r = p_\rho \times p_c = 28.77 \text{ bar}$$

A pressão de um gás ideal nas mesmas condições de volume e temperatura é 31.02 bar.

Exercício 1.12

A que temperatura e pressão uma mole de CO_2 se encontra no mesmo estado que 1 mol de N_2 a 1 atm e 25 °C?

Solução:

A resolução do problema implica conhecer as constantes críticas para o CO_2 e N_2 . Usando as eqs. (1.33) calculam-se T_ρ e p_ρ . Como estes valores são os mesmos para as duas moléculas, usando as mesmas equações calculam-se os valores reais de pressão e temperatura para o CO_2 .

N_2 : $p_c = 33.54$ atm; $T_c = 126.3$ K, donde $p_\rho = 1/33.54 = 0.03$ e $T_\rho = 2.36$

CO_2 : $p_c = 73.85$ atm; $T_c = 304.2$ K. Então $p_r = 0.03 \times 73.85 = 2.6$ atm e $T_r = 2.36 \times 304.2$ K.

1.4 Resumo

Os gases são compressíveis. A pressões elevadas condensam transformando-se em líquidos. Dependendo da temperatura e pressão o seu comportamento pode ser, ou não, ideal.

O comportamento é ideal a temperaturas elevadas e pressões baixas. Este comportamento é caracterizado pela ausência de interações entre as partículas. Num gás ideal o afastamento entre partículas é elevado, aproximadamente dez vezes a sua dimensão física, definida pelo raio de van der Waals. O comportamento destes gases é descrito pela equação de estado dos gases ideais que pode assumir diferentes formas. Uma delas permite calcular a massa molar do gás no estado puro.

Numa mistura de gases, cada gás da mistura exerce uma pressão que é directamente proporcional à sua concentração na mistura. Chama-se a esta pressão, *a pressão parcial do gás*. A soma das pressões parciais de todos os gases na mistura é igual à pressão total exercida pelo gás.

A origem da pressão é explicada pela teoria cinética. De acordo com esta teoria as colisões das moléculas do gás, umas com as outras e com as paredes do recipiente, são elásticas. A pressão exercida aumenta com a velocidade das partículas, que é proporcional a \sqrt{T} .

A caracterização de um gás é feita por uma função de estado, a energia interna. Esta energia é a soma das energias associadas aos diferentes movimentos que as moléculas podem executar, contribuindo cada grau de liberdade com $k_B T/2$ (J) ou $RT/2$ (J mol^{-1}) para a energia interna. Como as moléculas monoatómicas só executam movimentos de translação segundo x , y e z , a sua energia interna é $U = 3RT/2$. As diatómicas executam, para além dos movimentos de translação, movimentos de rotação segundo dois eixos perpendiculares ao eixo da ligação, donde $U = 5RT/2$. As poliatómicas, para além destes movimentos, executam ainda movimentos de vibração. Nas poliatómicas lineares os graus de liberdade são iguais aos das diatómicas.

Abaixo de uma temperatura limite, a temperatura de Boyle, o comportamento dos gases deixa de ser ideal. A distância de separação entre as moléculas reduz-se, as interações deixam de ser elásticas e as moléculas passam a sentir a presença umas das outras. A contabilização destes efeitos conduz a nova equação de estado, a equação de van der Waals.

Com a redução da temperatura os gases atingem uma temperatura crítica. O estado da matéria a esta temperatura é ainda caracterizado pela equação de van der Waals.

Abaixo de T_c a equação de van der Waals falha e as isotérmicas têm 3 regiões: numa região o gás está liquefeito, noutra o gás e líquido coexistem em equilíbrio e noutra só existe a fase gasosa.

A equação de van der Waals pode ser escrita na forma reduzida da pressão p_ρ , volume v_ρ e temperatura T_ρ . Nesta forma ela é válida para todos os gases. Este resultado é a lei dos estados correspondentes.

1.5 Exercícios

Responda mentalmente às questões teóricas propostas. Se tiver dúvidas, ou desconhecer a resposta, volte a ler as secções anteriores.

Questões teóricas

- T-1.** Em que condições um gás real tem comportamento ideal?
- T-2.** O que é a temperatura de Boyle?
- T-3.** O que é a temperatura crítica?
- T-4.** Compare as isotérmicas de um gás ideal acima da temperatura de Boyle, à temperatura crítica e abaixo de T_c .
- T-5.** Conceba uma experiência que lhe permita calcular a massa molar de um gás.
- T-6.** A aplicação da lei de Dalton das pressões parciais exige o conhecimento das fracções molares de cada gás na mistura. Como procederia para calcular essas fracções numa mistura de dois gases de massa conhecida a temperatura constante?
- T-7.** Que correcções têm de ser efectuadas à equação dos gases ideais para que possa descrever o comportamento dos gases reais?
- T-8.** Forneça uma explicação molecular para a origem da pressão num gás ideal.
- T-9.** O que é o percurso livre médio entre colisões?
- T-10.** Qual é a diferença entre velocidade média $\langle v \rangle$ e velocidade rms v_{rms} ?
- T-11.** Em que condições se pode medir a temperatura de um gás medindo a velocidade das moléculas?
- T-12.** Quais são as contribuições para a energia interna de um gás?
- T-13.** O que é o volume de exclusão?
- T-14.** Explique por que razão (ou razões) a equação de van der Waals não pode ser aplicada para descrever o comportamento dos gases reais abaixo de T_c .
- T-15.** Refira o domínio da validade da equação de van der Waals.
- T-16.** O que são e como se definem as variáveis reduzidas?
- T-17.** O que são *estados correspondentes*?

Problemas

O grau de dificuldade dos exercícios vai até (***) .

Exercícios sem indicação: aplicação directa de equações.

(*)–hipóteses e aplicação directa de equações

(**)–raciocínio com aplicação de várias equações

(***)–hipóteses com raciocínio e aplicação de várias equações

Leis dos gases

P-1. A variação da pressão atmosférica com a altitude na troposfera é dada por

$$p = p_0 \left(1 - \frac{L \times h}{T_0} \right)^{\frac{gM}{RL}}$$

onde $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$, $L = 0.0065 \text{ K m}^{-1}$ é o gradiente de variação da temperatura com a altitude, h a altitude acima do nível do mar, $T_0 = 288.15 \text{ K}$ a temperatura padrão ao nível do mar, $M = 0.0289644 \text{ kg mol}^{-1}$ a massa molar de ar seco, $g = 9.8 \text{ ms}^{-2}$ e $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ são a aceleração da gravidade e a constante dos gases ideais, respectivamente.

Calcule a pressão no topo do monte Everest a 8848 m de altitude.

Solução: 0.31 atm.

P-2. O valor muito baixo da pressão no topo do Monte Everest (0.31 atm) faz com que os montanhistas necessitem de levar botijas de oxigénio para a última etapa da escalada. Cada botija tem cerca de 10 L de oxigénio. A pressão interna do gás é cerca de $3.0 \times 10^4 \text{ mmHg}$. Qual é o volume do gás quando ele é libertado da botija?

Solução: Aplique a lei de Charles $pV = \text{const.}$ $V = 1272 \text{ L}$.

P-3. Calcule a variação de volume de ar nos pulmões de um mergulhador quando ele vem rapidamente de uma profundidade de 10 m para a superfície. Considere que a temperatura da água não varia com a profundidade e que a densidade da água do mar é constante, $\rho = 1027 \text{ kg/m}^3$

Solução: \approx o dobro do volume a 10 m.

P-4. a) Que diferença de pressão deverá ser gerada, na vertical, ao longo de uma palhinha com o comprimento de 15 cm, para beber água com a densidade de 1.0 g cm^{-3} ?

b) E se a palhinha fizer um ângulo de 30° com a vertical?

Solução: a) A diferença de pressão resulta apenas da componente hidrostática e é 1471 Pa. b) 1274 Pa.

P-5. Os diamantes sintéticos são produzidos à pressão de $6.0 \times 10^4 \text{ atm}$. Se comprimirmos 2 L de um gás à pressão de 1 atm que volume obteremos à pressão de $6.0 \times 10^4 \text{ atm}$?

Solução: $\approx 33 \text{ cl}$.

P-6. A estrutura dos submarinos tem de ser suficientemente forte para suportar a pressão exercida a profundidades elevadas. A pressão

interna do ar no interior de um submarino com cerca de 15 000 L de volume é 1.2 atm. Se a profundidade for suficientemente elevada para produzir uma pressão de 250 atm e se o submarino ceder a esta pressão, qual será o volume da bolha contendo o ar armazenado no submarino?

Solução: 0.072 m^3 ou 72 L.

P-7. O gás libertado durante a fermentação da glucose ocupa o volume de 0.78 L quando medido a 20.1°C e à pressão de 1 atm. Qual será o volume do gás à temperatura de fermentação de 36.5°C ?

Solução: 0.82 L.

P-8. (*) A lei de Charles pode também ser escrita como $V = V_0(1 + \alpha T)$, onde T é a temperatura em $^\circ\text{C}$, α uma constante e V_0 o volume da amostra a 0°C . Os valores de α obtidos para o Azoto a diferentes pressões e a 0°C foram os seguintes:

p (Torr)	749.7	599.6	333.1	98.6
$10^3 \alpha$ ($^\circ\text{C}^{-1}$)	3.6717	3.6697	3.6665	3.6643

A partir destes resultados calcule o melhor valor para a temperatura absoluta na escala Celsius.

Solução: Na escala da temperatura absoluta, o valor zero da temperatura corresponde a valores zero da pressão e volume.

Solução: -273°C .

P-9. O ar que entra nos pulmões termina nos sacos alveolares onde o oxigénio nele armazenado se difunde para o sangue. O raio médio dos alvéolos é $50 \mu\text{m}$ e a percentagem molar de oxigénio do ar armazenado no seu interior é 14%. Calcule o número de moléculas de oxigénio no interior de um alvéolo admitindo $P = 1$ atm e $T = 37^\circ\text{C}$.

Solução: $\approx 1.7 \times 10^{12}$ moléculas de oxigénio.

P-10. Os dados seguintes foram obtidos para o oxigénio gasoso a 273.15 K. Use-os para determinar o melhor valor da constante dos gases ideais e a massa molar do O_2 .

p (atm)	0.75000	0.50000	0.25000
V_m ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)	29.8649	44.8090	89.6384
ρ (gdm^{-3})	1.07144	0.71411	0.356975

Solução: $R = 8.3144621 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. O desvio é de 0.0054%. $M[\text{O}_2] = 31.9952 \text{ g mol}^{-1}$.

P-11. Em processos industriais o azoto, mantido a volume constante de 1 m^3 , é aquecido a 500 K. O gás entra no recipiente a 300 K e à pressão de 100 atm. A massa do gás é 92.4 kg.

Utilize a equação de van der Waals para determinar aproximadamente a pressão do gás à temperatura de trabalho de 500 K.

Dados para o azoto: $a = 1.352 \text{ dm}^6 \text{atmmol}^{-2}$, $b = 0.0387 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Solução: 140 atm.

condições iniciais: T_i, p_i
 $n = m_{\text{N}_2} / M_{\text{N}_2} \text{ mol}^{-1}$
 calcula-se V
 para T_f calcula-se p_f

P-12. A pressão típica usada no enchimento de cilindros de gás comprimido é 200 bar. Qual seria o volume molar para o oxigénio a esta pressão e a 25 °C baseado na:

- (i) equação dos gases ideais
- (ii) equação de van der Waals.

Para o oxigénio $a = 1.364 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 3.19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Solução: a) 0.122 L mol^{-1} ; b) $0.1102 \text{ L mol}^{-1}$.

$$p = Nk_B T/V = (n/V)k_B T$$

P-13. Uma caixa contém, em média, 5 moléculas por cm^3 . Se a temperatura da caixa são 3 K, calcule a pressão exercida pelas moléculas.

Solução: $2.07 \times 10^{-16} \text{ Pa}$

Teoria Cinética

P-14. Pode-se mostrar, usando a teoria cinética, que o número de moléculas de um gás que chocam com uma parede de área A por unidade de tempo, a p e T constante é dada por

$$Z = \frac{n}{4} v_{med} = \frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \text{ moléculas m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

onde $n = N/V$ e M é a massa molar das moléculas do gás.

Admitindo que o ar é composto unicamente por N_2 , calcule o número médio de moléculas de ar que chocam com o nosso corpo à pressão atmosférica e temperatura ambiente num segundo.

P-15. Um aromatizador de ambiente tem um orifício com 1 mm de diâmetro. A massa molar do composto aromático sólido é 260 g mol^{-1} e a sua pressão de vapor à temperatura ambiente é 0.2 Pa. Se a massa do composto aromático sólido colocado pelo fabricante no recipiente é 5 g, qual é o seu tempo de vida?

Nota: O tempo de vida Δt é o tempo para que o composto sólido evapore na totalidade como consequência do escape das moléculas pelo orifício.

P-16. Concebeu-se um feixe atómico para direccionar átomos de a) Cádmi e b) Mercúrio. A fonte é um forno que é mantido à temperatura de 380 K. O forno tem uma pequena abertura com $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm} \times 10^{-3} \text{ cm}$. A pressão de vapor do Cádmi a 380 K é 0.13 Pa e a do Mercúrio é 12 Pa. Qual é a corrente atómica dos feixes (número de átomos por unidade de tempo)?

P-17. Seja N_1 o número de moléculas que ocupa o nível de energia E_1 e N_2 o número de moléculas que ocupa o nível de energia E_2 , com $E_2 > E_1$.

A razão entre a população das moléculas nos dois níveis é dada pela distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp - \frac{\Delta E}{k_B T}$$

Usando a informação da Fig. 1.17, calcule a razão da população entre dois níveis consecutivos para os diferentes tipos de excitações aí indicados.

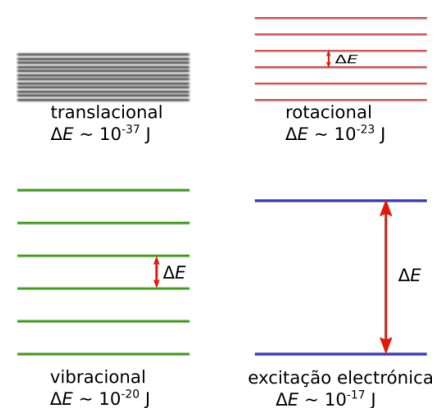


Figura 1.17 Níveis de energia para diferentes tipos de excitações. A energia térmica é $E_{\text{term}} = k_B T \approx 4.11 \times 10^{-21} \text{ J}$ ou $E_{\text{term}} = RT \approx 2.48 \text{ kJ mol}^{-1}$. O **teorema da equipartição**, que atribui a cada grau de liberdade a contribuição de $k_B T/2$ para a energia interna, assenta no pressuposto que a energia da molécula está dividida de igual forma pelos diferentes graus de liberdade e não considera a quantificação dos níveis de energia. Por isso, o teorema falha para moléculas em que os movimentos vibracionais (e de excitação) são importantes, porque a diferença entre níveis de energia é superior a $k_B T$, a energia térmica.

1.6 Equações Chave – Capítulo 1

$$\begin{array}{ll} \text{Boyle} & pV = \text{const} \\ \text{Charles-1} & \frac{V}{T} = \text{const} \\ \text{Charles-2} & \frac{p}{T} = \text{const} \\ \text{Avogadro} & V \propto n \end{array}$$

Formas da lei dos gases Ideais:

$$\begin{aligned} pV &= nRT = Nk_B T \\ p &= \frac{m}{VM} RT = \frac{\rho}{M} RT \\ pV &= \frac{2N}{3} \langle E_k \rangle = \frac{2}{3} E_{\text{tr}} \\ pV &= \frac{2}{3} U \end{aligned}$$

Relação Temperatura-Velocidade:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Componentes de U:

$$U = U_0 + U_t + U_r + U_v + U_e + U_{\text{inter}}$$

Factor de Compressão:

$$Z = \frac{V_{m,r}}{V_{m,i}} = \frac{p_r V_{m,r}}{RT}$$

Equação de van der Waals:

$$p_r = \frac{RT}{V_{m,r} - b} - a \left(\frac{1}{V_{m,r}} \right)^2$$

Temperatura de Boyle: $T_B = \frac{a}{bR}$

Variáveis de estado reduzidas:

$$p_\rho = \frac{p_r}{p_c} \quad V_\rho = \frac{V_{m,r}}{V_c} \quad T_\rho = \frac{T}{T_c}$$

Equação de van der Waals reduzida:

$$p_\rho = \frac{8T_\rho}{3V_\rho - 1} - \frac{3}{V_\rho^2}$$

Capítulo 2

Leis da Termodinâmica, Processos e Ciclos

2.1 Primeira Lei ou da Conservação da Energia

A energia total de um sistema é a sua energia interna. Obviamente não contribuem para a energia interna a energia cinética associada ao movimento do sistema nem a energia potencial gravítica. As contribuições para a energia interna são:

i) as associadas ao movimento dos átomos e moléculas do sistema, como a energia cinética associada ao movimento de translação das moléculas, as energias associadas aos movimentos de rotação e vibração;

ii) a energia das interações intramoleculares como a energia potencial de interação entre as moléculas (ligações covalentes, por exemplo entre os átomos adjacentes de carbono de uma cadeia polimérica) e interações intermoleculares entre moléculas polares, ou ainda as ligações de hidrogénio.

A formulação da 1ª lei depende do sistema.

Sistema **isolado**: a energia interna é constante,

$$\boxed{dU = 0}. \quad (2.1)$$

Sistema **fechado**: troca de calor (dQ) e trabalho (dW):

$$\boxed{dU = dQ + dW}. \quad (2.2)$$

Sistema **aberto**: troca de calor (dQ), trabalho (dW) e matéria (dN):

$$\boxed{dU = dQ + dW + \mu dN}, \quad (2.3)$$

onde μ é o potencial químico e N o número de partículas.

As trocas de trabalho do sistema com a vizinhança envolvem duas contribuições: uma é o *trabalho de expansão* do sistema, associado a variações de volume, dW_{exp} ; a outra é o *trabalho extra*, ou trabalho adicional, resultante de outras acções externas, como a aplicação de uma força, de um potencial, etc. No geral temos $dW = dW_{exp} + dW_e$.

Calor (Q)—energia trocada entre o sistema e a vizinhança que altera a temperatura de um, de outro ou de ambos.

Trabalho (W)—energia transferida quando um objecto efectua um deslocamento por acção de uma força. Uma força F que actua sobre um pistão de área A faz com que ele se desloque de l . Como $p = F/A$, o trabalho de expansão é $W = -pdV$. Se $dV < 0$, $W > 0$ —a vizinhança realizou trabalho sobre o sistema. Quando $dV > 0$ acontece o oposto.

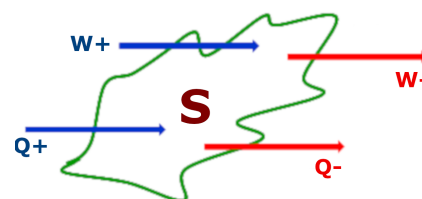


Figura 2.1 Primeira lei—convenção centrada no sistema.

Trabalho	Tipo
σdA	expansão superficial
$f dl$	alongamento
$V dQ$	eléctrico

Tabela 2.1 Alguns tipos de trabalho extra. σ é a tensão superficial; V é a diferença de potencial e q a carga.

A Tabela 2.1 indica tipos de trabalho extra. A definição do trabalho de expansão resulta da convenção de sinal usada na definição da primeira lei. Optou-se por fazer esta definição centrada no **sistema**: tudo o que entra no sistema, W ou Q , é positivo e tudo o que dele sai é negativo, Fig. 2.1.

O trabalho de expansão é definido como

$$W_{\text{exp}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV \quad (2.4)$$

onde p_{ex} é a pressão exterior. Pode facilmente verificar que o sinal menos na equação anterior é consistente com a convenção usada na definição da primeira lei. Numa compressão $V_f < V_i$ é realizado trabalho sobre o sistema, $W_{\text{exp}} > 0$. O oposto acontece numa expansão, quando o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança.

Pressão exterior

Pressão atmosférica—pressão exercida pelo peso (massa \times gravidade) dos gases na atmosfera. Esta pressão actua em todos os corpos e em todas as direcções. O seu valor ao nível do mar é 1 atm.

A pressão também varia com a profundidade. O conhecimento desta variação é importante para os mergulhadores. Aqui temos de considerar a pressão exercida pelo peso do fluido sobre o corpo. Esta pressão é a **pressão hidrostática** e resulta da acção da força de gravidade sobre o fluido. Tal como a pressão atmosférica, ela actua sobre todas as partes do corpo.

Admitindo que a densidade do líquido é constante, a pressão hidrostática na base da coluna de um fluido com densidade ρ e altura h é: $p = \rho gh$.

A **pressão absoluta** exercida sobre um corpo é a soma da pressão hidrostática com a pressão atmosférica.

Exercício 2.1

- Qual é o trabalho realizado quando 1 kg de gelo funde a 0°C e à pressão de 1 atm. A densidade da água é 1.0 g cm^{-3} e a do gelo 0.916 g cm^{-3} . Identifique se o trabalho é realizado sobre a vizinhança ou pela vizinhança sobre o sistema.
- Calcule o trabalho realizado sobre a vizinhança quando 1 Kg de água se transforma em vapor a 100°C à pressão de 1 atm. A densidade do vapor de água a $T = 100^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$ é $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5.97 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$. Despreze a variação de volume do líquido de 0°C a 100°C e admita que a expansão ocorre num sistema fechado (o volume molar da água a 100°C é $0.0188 \text{ L mol}^{-1}$).
- Calcule o calor que foi necessário fornecer para que a efectuar transformação anterior e variação da energia interna do sistema. O calor latente de evaporação da água é 2.26 MJ kg^{-1} .

d) Admita que o vapor de água é um gás ideal. Calcule a pressão a que teria de comprimir o vapor a 100°C, desde o volume calculado em b) para 1 dm³, o volume inicial do líquido a 100°C.

e) Calcule o trabalho realizado em d). Discuta o valor considerando a natureza do processo (compressão isotérmica de um gás) e compare-o com o obtido em b) expansão isotérmica com pressão exterior constante.

Solução:

a) A transformação ocorre a 1 atm. Quando a água se transforma em gelo a 0°C há uma reacção exotérmica e realização de trabalho. O calor tem de ser fornecido ao sistema para aumentar a sua energia interna, logo $Q > 0$.

$$V_{\text{liq}} = \frac{m}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.0 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{gelo}} = \frac{m}{\rho_{\text{gelo}}} = 1.092 \text{ dm}^3$$

$$W = -101325 \times (V_{\text{liq}} - V_{\text{gelo}}) = +9.291 \text{ J}$$

O trabalho é positivo (contração de volume) porque o volume do gelo sólido é superior ao da água líquida. Para a grande maioria dos materiais acontece o oposto. Neste caso é realizado trabalho da vizinhança sobre o sistema.

$$\text{b) } V_{\text{vapor}} = \frac{m}{\rho_{\text{vapor}}} = 1.675 \text{ m}^3$$

$$W = -101325 \times (V_{\text{vapor}} - V_{\text{liq}}) = -162.62 \text{ kJ}$$

O sistema realiza trabalho sobre a vizinhança. Note que o volume de vapor é mais de 10³ vezes superior ao volume do líquido. Nestas transformações é frequente desprezarmos o volume do líquido e o cálculo ser efectuado apenas com o volume de vapor.

$$\text{c) } Q = mL_{\text{vap}} = 2.26 \text{ MJ kg}^{-1}$$

A variação da energia interna é

$\Delta U = +2.26 \times 10^6 - 0.16262 \times 10^6 = 2.09 \text{ MJ}$ Verificamos que a quase totalidade da energia fornecida ao sistema (1 kg de água), cerca de 92.5%, foi usada para aumentar a sua energia interna (movimentos de translação, rotação e vibração das moléculas de vapor de água). Apenas 7.5% foram usados na realização de trabalho de expansão.

d) Compressão isotérmica do vapor de água a 373.15 K do volume $V_{\text{vapor}} = 1.675 \text{ m}^3$ até 1 dm³:

$$n_{\text{vapor}} = \frac{1000}{18} = 55.556 \text{ moles}$$

$$p = \frac{55.556 \times 8.314 \times 373.15}{0.001} = 172.354 \text{ MPa}$$

e) As isotérmicas de um gás ideal têm forma hiperbólica. O trabalho é área debaixo da curva ente os limites V_1 e V_2 . De $W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV$, admitindo que o vapor de água é um gás ideal, tem-se

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 55.55 \times 8.314 \times 373.15 \ln\left(\frac{0.001}{1.675}\right)$$

$$W = +1.348 \text{ MJ}$$

Trabalho positivo, porque é realizado sobre o sistema. Este trabalho é

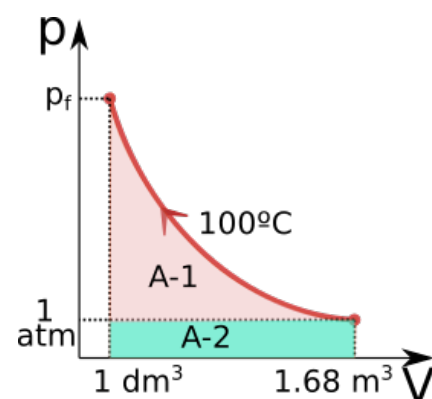


Figura 2.2 Compressão isotérmica de 1 kg de vapor de água a 373.15 K até atingir o volume de 1 L. O trabalho realizado na compressão é a soma das áreas (A-1 + A-2). Na expansão a 1 atm de 1 L de água a 100°C o trabalho realizado é apenas a área A-2.

muito superior, em valor absoluto, ao da expansão da água (área A-2 da Fig. 2.2). O seu valor é dado pela soma das áreas A-1 e A-2.

Vamos ver que em transformações isotérmicas de gases ideais não há variação da energia interna $U \propto T$, com $T = \text{const}$, $dU = 0$.

2.2 Equilíbrio Termodinâmico e Transformações Reversíveis

Um sistema está em equilíbrio termodinâmico quando está em equilíbrio térmico, mecânico e químico. As transformações que um sistema sofre nestas condições são reversíveis. Imagine um gás confinado a um cilindro por acção de uma massa m que provoca uma pressão $p = mg/A$ no pistão. O sistema está em equilíbrio se a pressão p que ele exerce sobre a vizinhança é igual em valor absoluto à pressão p_{ex} que a vizinhança exerce sobre o sistema. Idealizamos esta pressão exterior como uma massa colocada sobre o pistão. Reduções infinitesimais da massa provocam expansões e aumentos compressões. A premissa base é que o estado termodinâmico é sempre um estado de equilíbrio.

Numa expansão reversível do gás concebemos reduções infinitesimais da massa que actua sobre o pistão, Fig. 2.3, de forma que $p = p_{ex} - \delta p$. Nas compressões temos $p = p_{ex} + \delta p$. Em ambos os casos, o requisito de equilíbrio, neste caso mecânico, implica sempre que variações infinitesimais da pressão em intervalos muito longos, de forma que o sistema esteja sempre em equilíbrio. Por esta razão também de chamam a estas transformações de **quase-estáticas** e durante a transformação o sistema passa por uma sequência de estados de equilíbrio.

Conclusão:

Um sistema está em equilíbrio quando todas as variáveis termodinâmicas são constantes. Uma transformação é reversível quando as variáveis termodinâmicas do sistema sofrem variações infinitesimais impostas pela vizinhança. *Qualquer processo reversível é também quase-estático.*

Contudo, nem todos os processos quase-estáticos são reversíveis. Por esta razão não usaremos neste texto o qualificativo "quase-estático" para descrever processos termodinâmicos.

2.3 Tipos de Transformações Reversíveis

São quatro as transformações reversíveis mais importantes: as isobáricas ($p = \text{const}$), as isotérmicas ($T = \text{const}$), as isocóricas ($V = \text{const}$) e as adiabáticas ($\Delta Q = 0$). As três primeiras estão ilustradas em diagramas $p - V$ e $V - T$ na Fig. 2.4.

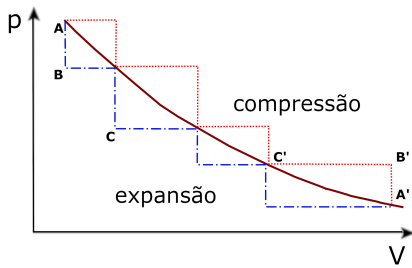


Figura 2.3 Expansão-compressão isotérmica reversível. Expansão: redução da pressão A-B, B-C, ... Compressão: aumento da pressão: A'-B', B'-C', ... Quanto menor for a variação da pressão e do volume, mais a transformação se aproxima da descrita pela curva isotérmica.

Isobáricas

$$W_{exp} = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex} \Delta V. \quad (2.5)$$

Isocóricas

Nestas transformações o calor fornecido é exactamente igual à variação da energia interna do sistema, o que nos permite definir uma propriedade do sistema – a sua **capacidade calorífica a volume constante**:

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v = \left(\frac{q_v}{\Delta T} \right)_v. \quad (2.6)$$

Note que a variação da energia interna de uma substância de massa M (kg) com capacidade calorífica específica constante, independente da temperatura, c_v ($\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$) quando ela é aquecida da temperatura T_i até T_f é

$$\Delta U = M c_v (T_f - T_i). \quad (2.7)$$

Não é possível medir experimentalmente C_V . Esta capacidade calorífica pode contudo ser calculada a partir de espectros vibracionais das substâncias. Estes cálculos implicam o recurso a modelos teóricos que no caso específico dos polímeros são complicados. A sua validade pode ser testada comparando as suas previsões com os valores experimentais de C_p .

Na verdade, todas as medições experimentais da capacidade calorífica são efectuadas a pressão constante, C_p . Medições precisas desta propriedade são efectuadas em calorímetros adiabáticos (incerteza inferior a 1%). Para medições mais expeditas utilizam-se analisadores térmicos diferenciais (DSC - Differential Scanning Calorimeter) que requerem a utilização de um padrão de calibração, geralmente a safira. Descrevemos mais abaixo o princípio de funcionamento destes instrumentos.

As duas capacidades caloríficas, C_p e C_V , estão relacionadas entre si. A relação é simples para gases ideais e mais complicada para outras substâncias.

Isotérmicas

$$W_{exp} = \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2.8)$$

Esta equação é **estritamente válida para um gás ideal**.

Exercício 2.2

Calcule a constante de calibração de um calorímetro adiabático sabendo que a passagem de uma corrente de 10 A fornecida por uma fonte de 12 V durante 300 s provocou um aumento da temperatura de 5 K.

Solução:

Com os dados podemos calcular a potência eléctrica $P = RI^2 = VI$

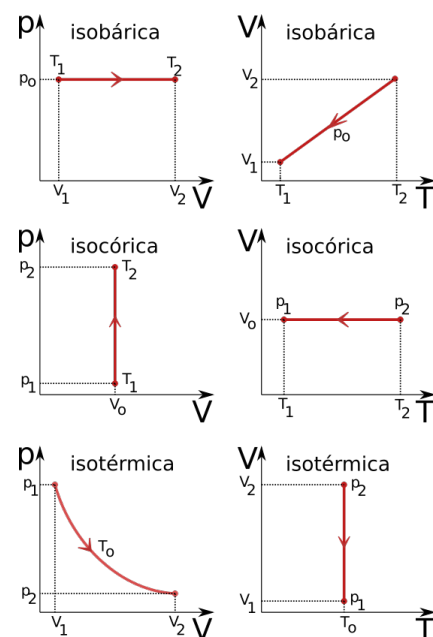


Figura 2.4 Três tipos de transformações reversíveis em diagramas p-V e V-T. As figuras indicam: isobáricas (a) expansão e (b) compressão; uma compressão isocórica (c) e (d); uma isotérmica (e) expansão e (f) compressão. do lado esquerdo indicam expansões e as à direita compressões. O estado 2 corresponde sempre a valores superiores (de pressão, volume ou temperatura) aos existentes no estado 1.

Lei de Dulong-Petit

Experimentalmente medimos a capacidade calorífica a pressão constante C_p . Para gases e líquidos as capacidades caloríficas a pressão e a volume constante são aproximadamente iguais, $C_p \approx C_v$. Estes valores são geralmente expressos em ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) ou em ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Em ambos os casos usamos as designações c_p ou c_v para a capacidade calorífica específica e molar.

De acordo com esta lei, o produto de c_p (em $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) pela massa molar de elementos sólidos, M , (em g mol^{-1}) é uma constante, independente da temperatura e igual a $3R \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. A lei aproximadamente válida à temperatura ambiente para elementos atômicos sólidos e é quase exacta a temperaturas elevadas para os mesmos elementos. Para temperaturas muito baixas (subambiente) ela falha. Para líquidos a sua validade é mais reduzida.

Metal	c_p ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	M (g mol^{-1})
Li	3.582	6.9
Na	1.228	23.0
Ca	25.31	40.1
Al	0.897	27.0
Ti	0.523	47.9
Fe	0.449	55.8
Ni	0.444	58.7
Pt	0.133	195.1
Cu	0.385	63.5
Ag	0.235	107.9
Au	0.129	197.0
Zn	0.388	65.4

Tabela 2.2 Capacidades caloríficas específicas a 25°C e massas atômicas de alguns sólidos

em W ou J s^{-1} . A energia eléctrica fornecida foi $q_{elec} = P/\Delta t$. O valor obtido é 36 kJ. Para o cálculo da constante de calibração temos de admitir que a potência eléctrica é integralmente convertida em potência térmica. Se assim for $C = q_{elec}/\Delta T = 6.5 \text{ kJ K}^{-1}$.

Exercício 2.3

A energia interna de um sistema é o resultado somatório dos movimentos que as moléculas nele existentes podem executar. As moléculas deslocam-se (*movimento de translação*), rodam (*movimento de rotação*), vibram (*movimento de vibração*) e podem ser excitadas para níveis de maior energia (*excitação electrónica*).

$$E_{\text{total}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{exc}}$$

Mostre que a capacidade calorífica a volume constante (C_V) de um gás ideal monoatômico, que só possui movimento de translação é $3R/2$, onde R é a constante dos gases ideais.

Dado: De acordo com o **teorema da equipartição** cada grau de liberdade contribui com $k_B T/2$ para a energia interna onde k_B é a constante de Boltzman: $k_B = R/N_{Av}$.

Solução:

A única contribuição para a energia interna é a energia cinética. O movimento das moléculas tem componentes segundo x , y e z . A sua energia cinética é $E_k = mv^2/2 = 3k_B T/2$ e a sua velocidade média é $\langle v \rangle = \sqrt{3k_B T/m}$. Esta energia não está quantificada, dependendo apenas da temperatura do gás e da massa da molécula.

$$\text{Energia interna: } U \equiv E = 3 \times \frac{k_B T}{2}$$

$$C_V = \frac{3k_B T}{2} \text{ JK}^{-1}$$

ou

$$c_V = \frac{3R}{2} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

O resultado experimental é $C_V = 3.1156 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Podemos ainda mostrar que a capacidade calorífica de gases diatómicos e poliatômicos lineares é

$$c_V = \frac{5R}{2} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e que para gases poliatômicos não lineares

$$c_V = 3R \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Esta equação é conhecida por **lei de Dulong-Petit**.

Exercício 2.4

A Tabela 2.2 indica as capacidades caloríficas específicas de alguns sólidos. Copie os dados para uma tabela de Excel, calcule para cada um deles a capacidade calorífica molar. Represente os dados obtidos em função da massa molar e calcule os desvios relativamente à lei de Dulong-Petit.

Solução:

Para o Au. $c_v \approx c_p = 0.129 \times 197.0 = 25.43 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. De acordo com a lei de Dulong-Petit, $c_v = 3R = 24.942 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. O desvio é 1.56%. Proceda-se de igual modo para os restantes elementos.

Adiabáticas

São transformações muito rápidas que ocorrem sem que haja transferência de calor para a vizinhança, como por exemplo a compressão ou expansão rápida e um gás. O estiramento rápido de uma tira de borracha também é descrito por uma transformação adiabática. **Estas transformações podem ser reversíveis ou irreversíveis.** Por agora vamos analisar unicamente as transformações reversíveis.

Nas expansões de gases o volume aumenta, o que implica a diminuição da temperatura e pressão. O oposto acontece nas compressões, Fig. 2.5. Estas transformações são **sempre realizadas contra uma pressão exterior** p_{ex} não nula. Numa expansão a pressão do gás p é superior à pressão exterior de uma quantidade infinitesimal δp : $p = p_{ex} + \delta p$. O trabalho da expansão adiabática é

$$W_{ad} = -pdV = -(p_{ex} + \delta p)dV = -p_{ex}dV - \delta pdV \approx -p_{ex}dV \quad (2.9)$$

porque $\delta pdV \ll -p_{ex}dV$. Quando as transformações são **reversíveis**, e apenas neste caso, consideramos a **igualdade das duas pressões**, a pressão do gás e a pressão exterior, $p = p_{ex}$.

Como nas adiabáticas não há trocas de calor com o exterior, $\Delta Q = 0$. Da primeira lei tem-se $\Delta U = \Delta W$. Resulta que o trabalho realizado num processo adiabático implica a variação da energia interna do sistema, numa expansão a diminuição da sua temperatura e numa compressão o seu aumento (ver Fig. 2.5).

$$W_{ad} = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = C_V (T_f - T_i) = -p(V_f - V_i). \quad (2.10)$$

Quando o gás é ideal e a transformação reversível, a pressão na eq. (2.10) pode ser substituída pela equação de estado dos gases ideais. Obtemos desta forma um conjunto de equações, conhecidas como equações das adiabáticas para gases ideais que nos permitem resolver todos os problemas que envolvem estas transformações.

Use a informação na caixa ao lado para derivar as equações das adiabáticas que se indicam a seguir:

- **relações temperatura-volume:**

$$\left(\frac{T_f}{T_i} \right) = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^c \quad (2.11)$$

com $c = nR/C_V = R/c_V$ e $\gamma = c + 1$. Num gás ideal $c_p - c_V = R$ e $\gamma = c_p/c_V$.

$$TV^c = TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (2.12)$$

- **relações volume-pressão:**

$$\left(\frac{p_f}{p_i} \right) = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma \quad (2.13)$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.14)$$

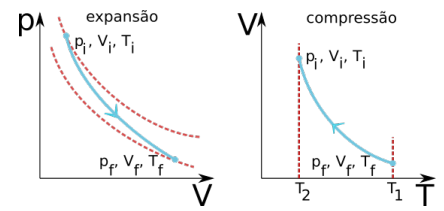


Figura 2.5 Esquerda - expansão adiabática. Direita - compressão adiabática. Note a variação do volume, temperatura e pressão nestas transformações. As linhas a tracejado nas duas figuras representam isotérmicas.

Adiabáticas para um gás ideal

$$\Delta U = \Delta W$$

$$C_V dT = -nR \frac{dV}{V}$$

Resolução da equação diferencial:

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -\frac{nR}{C_V} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = +\ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{R}{c_V}}$$

Definição: $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$

$$\gamma = \frac{R + c_V}{c_V} = \frac{R}{c_V} + 1$$

$$c_V = \frac{C_V}{n}$$

Unidades:

c_V, c_p ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ou ($\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
 C_V (JK^{-1})

Confusão frequente

Em alguns livros R aparece associado com frequência ao tipo do gás, tendo um valor diferente para cada gás. Para o ar $R = 287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Preste atenção às **unidades**.

Este procedimento é confuso uma vez que definimos R como a constante dos gases ideais, tendo um valor universal.

Para perceber este procedimento tenha em atenção o seguinte:

1. Nos cálculos, em engenharia, usam-se frequentemente propriedades intensivas;
2. A 1ª lei, ou qualquer outra equação, pode escrever-se em função de variáveis intensivas. Por exemplo, $pV = nRT$ pode também escrever-se como:

- $p\nu = RT$, com ν , o volume molar ocupado pelo gás, em $(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$.

- $p \frac{\nu}{m} = \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{m}$ com m , a massa molar do gás, em (kg mol^{-1}) e ρ , a massa específica, em (kg m^{-3}) . Esta eq. é a razão para a utilização de constantes R específicas. Ela pode ser escrita como

- $p \frac{\nu}{m} = R_{\text{gás}} T$
com $R_{\text{gás}} = R/m_{\text{gás}}$ em $(\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$

ou

- $p \frac{V}{M} = R_{\text{gás}} T$
com M , a massa do gás, em (kg) .

O problema é que em livros de Engenharia $R_{\text{gás}}$ aparece escrito como R e daí a confusão.

• relações pressão-temperatura:

Resolvendo (2.11) e (2.13) em relação a V_i/V_f e igualando as duas equações tem-se

$$\frac{V_i}{V_f} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

que resolvida dá

$$\boxed{\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (2.15)$$

ou

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const.} \quad (2.16)$$

Exercício 2.5

Um gás ideal está confinado a uma câmara com o volume de 2.832 dm^3 . A temperatura do gás é 115°C e a pressão na câmara é 690 kPa . No fim de uma expansão adiabática a pressão estabiliza em 138 kPa . Calcule o trabalho de expansão admitindo que $c_V = 0.7201 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $c_p = 1.0048 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solução:

Porque $\Delta Q = 0$, $\Delta U = \Delta W$.

Então $\Delta W = U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$ que é equivalente a

$$\Delta W = M_{\text{gás}} (u_2 - u_1) = M_{\text{gás}} c_V (T_2 - T_1)$$

com u em J kg^{-1} , c_V em $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $M_{\text{gás}}$ em kg .

Estado inicial: $T_1 = 388.15 \text{ K}$; $p_1 = 690 \text{ kPa}$; $V_1 = 2.832 \times 10^3 \text{ m}^3$

Estado final: $T_2 = ?$; $p_2 = 138 \text{ kPa}$; $V_2 = ?$

Como $\gamma = 1.394$ podemos calcular primeiro V_2 usando a eq. (2.13) e depois T_2 usando a eq. (2.11). Os valores obtidos são $V_2 = 8.98 \times 10^{-1} \text{ m}^3$ e $T_2 = 245.97 \text{ K}$.

Para concluir a resposta falta-nos calcular a massa do gás, $m_{\text{gás}}$, que é obtida pela equação de estado dos gases ideais:

$$p \frac{V}{M_{\text{gás}}} = \frac{R}{m_{\text{gás}}} T$$

Note que $M_{\text{gás}}$ é a massa do gás na câmara em (kg) , $m_{\text{gás}}$ a sua massa molar em (kg mol^{-1}) e V o volume da câmara em m^3 . Então

$$M_{\text{gás}} = \frac{pV}{(R/m_{\text{gás}})T}$$

O valor obtido é $M_{\text{gás}} = 0.0177 \text{ kg}$

O trabalho realizado é

$$\Delta W = 0.0117 \times 720.1 \times (245.97 - 388.15) = 1.8122 \text{ kJ.}$$

Exercício 2.6

O Argon entra numa turbina com o caudal de 80.0 kg min^{-1} à temperatura de 800°C e pressão de 1.50 MPa . À medida que faz rodar as pás

$$C_p - C_v = nR \quad \text{unidades: } (\text{JK}^{-1}).$$

$$c_p - c_v = \frac{nR}{M_{\text{gás}}} = \frac{R}{m_{\text{gás}}} \quad (\text{JK}^{-1} \text{ g}^{-1}).$$

da turbina, o gás sofre uma expansão adiabática e sai com a pressão de 300 kPa.

(a) Calcule temperatura do gás à saída.

(b) Calcule a potência máxima da turbina.

Considere o gás ideal. $M(\text{Argon}) = 39.9 \text{ g mol}^{-1}$.

Solução:

(a) Como o gás é ideal e monoatômico, as contribuições para a energia interna resultam apenas dos graus de liberdade associados ao movimento de translação. Assim $c_V = 3R/2$. Como $c_p - c_V = R$, $c_p = 5R/2$ e $\gamma = 5/3$. Conhecemos p_i , T_i e p_f . Pretendemos conhecer T_f . Usando a eq. (2.15) tem-se $T_f = 564 \text{ K}$.

(b) Como a transformação é adiabática e o sistema realiza trabalho W_{ad} sobre a vizinhança, há variação da sua energia interna $\Delta U = nc_V(T_f - T_i)$. A potência máxima é $\mathcal{P} = W_{ad}/t$, onde o tempo t é definido pelo caudal de gás bombeado: 80 kg em 60 s.

Esta massa de gás corresponde a $n = 80.0/39.9 \times 10^{-3}$ moles de Argon, donde $-W_{ad} = nc_V(T_f - T_i)$ (sinal negativo, porque o trabalho é realizado pelo sistema), obtendo-se $W_{ad} = 12.7 \text{ MJ}$.

A potência é $\mathcal{P} = 12.7 \text{ MJ}/60.0 \text{ s} = 212 \text{ kW}$.

Exercício 2.7

Represente o diagrama p-V do seguinte processo termodinâmico:

- compressão adiabática e reversível de 0.5 kg de ar à temperatura de 60 °C desde 80 kPa até 400 kPa e

- expansão a pressão constante até ao volume inicial.

Para cada etapa calcule as transferências de calor e trabalho. Calcule ainda os seus valores totais.

Dados:

massa do ar = 28.964 g mol⁻¹; $c_p = 1.005 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

$c_v = 0.718 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ donde se tira que $\gamma_{ar} = 1.4$.

Solução:

O primeiro passo na resolução deste problema é construir o diagrama p-V, identificar as variáveis em falta, a relação entre elas e definir procedimentos para as calcular. As transformações estão representadas na Fig. 2.6: A, do estado 1 para o estado 2 é a adiabática, e B do estado 2 para o estado 3 é a isobárica.

Numa compressão adiabática $T_2 > T_1$. A temperatura dos gases quando comprimidos diminui (processo usado na liquefação dos gases) e quando expandem aumenta (ver Fig. 1.10). Logo $T_3 > T_2$.

Cálculo de V_1 :

Com base nos dados fornecidos temos obrigatoriamente de tratar o ar como um gás ideal. O seu volume inicial: $V_1 = n_{ar}RT_1/p_1 = 0.597 \text{ m}^3$ com $n_{ar} = 0.5/28.964 \times 10^{-3} = 17.26$ moles.

Cálculo de V_2 :

Como A é descrita pela eq. (2.14) temos: $\text{const} = p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$. Calculamos $V_2 = 0.189 \text{ m}^3$.

Cálculo de T_2 :

Aqui podemos usar a relação das adiabáticas T-V, eq. (2.11), ou a relação p-T, eq. (2.15). Optamos por esta última e obtemos $T_2 = 527.41 \text{ K}$.

Cálculo de T_3 :

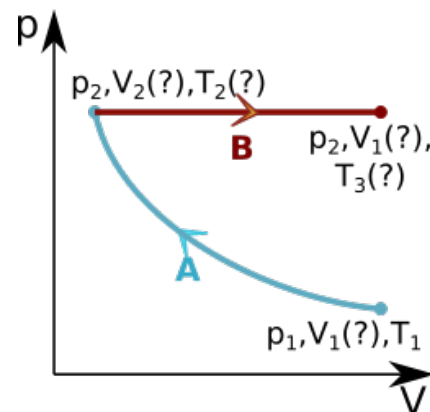


Figura 2.6 Compressão adiabática seguida de expansão isobárica.

Importância da Entalpia

Sendo a **entalpia** uma função de estado, o seu valor para uma transição de fase sólido-líquido, ou outra, **é uma característica intrínseca da substância, determinada unicamente pela intensidade das interações entre as moléculas que a constituem e pelo seu posicionamento espacial** (célula unitária do cristal), sendo independente a pressão a que a experiência se efectua. O único efeito da pressão é, como vamos ver, aumentar ou baixar a temperatura a que a transição de fase ocorre. Aumentando a pressão de um sólido ele vai fundir a temperaturas mais elevadas; reduzindo-a ele funde a temperaturas mais baixas. Reduções significativas da pressão podem conduzir à passagem directa do sólido para o estado de vapor (sublimação). O estudo destas variações é importante porque todos os materiais são transformados sob pressão.

Esta é a última variável a calcular. Como $p = \text{const.}$, o sistema é fechado, o número de moles não varia, e o gás é ideal temos:

$$\frac{p_2 V_2}{n_{ar} R T_2} = \frac{p_2 V_1}{n_{ar} R T_3} \iff \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_3}$$

donde se tira $T_3 = 1665 \text{ K}$

Transformação A:

Como é adiabática $Q_A = 0$; o trabalho de compressão é dado pela eq. (2.10),

$$W_{ad} = m_{ar} c_V (T_2 - T_1) = 0.5 \times 718.0 \times (527.41 - 333.0) = 69.79 \text{ J}$$

Note as unidades de c_V e que a equação anterior está dimensionalmente correcta. $W_{ad} > 0$ porque foi realizado sobre o sistema.

Transformação B:

Da eq. (2.5) tem-se $W_B = -0.4 \times 10^6 \times (V_3 - V_2)$. Como $V_3 = V_1$ tem-se $W_B = -163.27 \text{ kJ}$.

Como a expansão é isobárica, usamos a capacidade calorífica a pressão constante c_p para calcular o calor fornecido ao sistema, responsável pelo aumento da temperatura do gás e pela sua expansão: $q_p = m_{ar} c_p (T_3 - T_2) = 571.64 \text{ kJ}$. Vamos definir q_p no capítulo seguinte.

Valores totais:

trabalho transferido: $W_{total} = 69.79 - 163.27 = -93.47 \text{ kJ}$

calor transferido a pressão constante: $q_{total} = 0 + 571.64 = 571.64 \text{ kJ}$

2.4 Energia Interna a Pressão Constante. A Entalpia

A maioria das experiências de análise térmica são efectuadas a p constante, geralmente a pressão atmosférica. Elas permitem-nos medir os calores latentes de transformação, ou entalpias associadas a transições de fase (mudanças de estado), para além de outras propriedades térmicas, como as temperaturas a que estas transições ocorrem.

Como o volume e a pressão são *variáveis termodinâmicas conjugadas*, uma diferença numa implica uma variação na outra. É impossível fixar estas duas variáveis numa mesma experiência. Fixamos uma e variamos de forma controlada a temperatura do ensaio.

O volume das substâncias varia de forma que não conseguimos controlar com a temperatura. Estas variações são significativas às temperaturas a que ocorrem transições de fase: fusão/solidificação, evaporação/condensação.

Imaginemos, por um momento, um material ideal cujas dimensões físicas não sofrem variações com a temperatura, a confinar uma substância real. Para todos os materiais, exceptuando as borrachas e similares, o aumento da temperatura da substância implica a sua dilatação e o aumento da pressão no recipiente que a confina. No caso das borrachas acontece o oposto, a contracção do material com o aumento da temperatura, ou seja a diminuição da pressão.

Para contabilizar o efeito da variação de pressão num sistema ideal a volume constante, adicionamos o termo $V\Delta p \neq 0$ a ΔU . A energia interna total é, neste caso,

$$\Delta U_{\text{sist}} + \underbrace{V\Delta p}_{\neq 0} + \underbrace{p\Delta V}_{=0} = \Delta(U + pV) = \Delta H \quad (2.17)$$

Definimos na equação anterior uma nova **função de estado**, a **entalpia**

$$\boxed{H = U + pV} . \quad (2.18)$$

A igualdade $\Delta H = \Delta U_{\text{sist}}$, estabelecida na eq. (2.17) é matematicamente possível mas fisicamente impossível, sobretudo em sistemas compressíveis, como os gases. Contudo, vamos ver que em sistemas incompressíveis, como os líquidos e sólidos, a diferença entre ΔH e ΔU é pequena.

Conclusão:

Numa experiência a volume constante há sempre variação de pressão, que tem de ser contabilizada para se medir a variação de energia interna.

Numa experiência a pressão constante há sempre variação de volume.

A pressão constante, entrando em conta com esta variação na eq. (2.17) temos

$$\begin{aligned} dH &= d(U + pV) \\ dH &= dU + Vdp + p dV \\ dH &= dQ - pdV + \underbrace{Vdp + pdV}_{=0} \end{aligned}$$

de que resulta

$$\boxed{\Delta H = q_p} . \quad (2.19)$$

À semelhança do que fizemos com o calor a volume constante, que associamos à variação da energia interna - ver eq. (2.6) - relacionamos as trocas de calor que ocorrem a pressão constante com a variação de entalpia do sistema. É por esta razão que a *entalpia é sinónimo de energia interna a pressão constante*.

A variação de entalpia é exactamente igual ao calor fornecido ao sistema (energia interna) nas seguintes condições:

1. pressão constante;
2. trabalho está limitado a trabalho de expansão, estando ausentes outros tipos de trabalho (de alongamento, eléctrico, ...).

Nestas condições há um outra propriedade que caracteriza o sistema - a sua **capacidade calorífica a pressão constante**, C_p ,

Calor-Temperatura

A eq. (2.20) mostra que o calor fornecido a um corpo a pressão constante é directamente proporcional à sua variação de temperatura. O factor de proporcionalidade é a capacidade calorífica.

Há situações específicas em que as trocas de calor não estão associadas a variações de temperatura. Isto acontece quando ocorrem transições de fase.

Por exemplo, a fusão de 1 kg gelo a 0°C implica que seja fornecida ao sistema a energia de 333.55 kJ sem nele ocorra qualquer variação de temperatura. A entalpia de fusão do gelo (ou calor latente) é $\Delta H_f = 333.55 \text{ J g}^{-1}$.

De igual modo, a evaporação de 1 kg de água requer o fornecimento de 2264.705 kJ sem que ocorra variação de temperatura.

Para evaporar 1 kg de gelo a 0°C precisa de gastar a seguinte energia:

$$q_p = 1.0 \times 333.551 \times 10^3 + 1.0 \times 4186.0 \times (373 - 273) + 1.0 \times 2264.7051 \times 10^3 \text{ J}.$$

A primeira parcela contabiliza a energia gasta na fusão, a segunda a energia gasta no aquecimento até 100°C, com $c_{p,H_2O} = 4186 \text{ J kg}^{-1}$ e terceira parcela a evaporação da água.

Substância	α (μK^{-1})	κ (TPa^{-1})
Alumínio	23.1	13.85
Grafite	25.0	≈ 2
Cobre	16.5	7.3
Ouro	14.2	5.77
Ferro	11.8	5.94
Platina	8.8	3.59

Tabela 2.3 Coeficientes de expansão volumétrica α e de compressibilidade isotérmica κ de alguns sólidos a 25°C. $1 \mu\text{K} = 10^6 \text{ K}$; $1 \text{ TPa} = 10^{12} \text{ Pa}$;

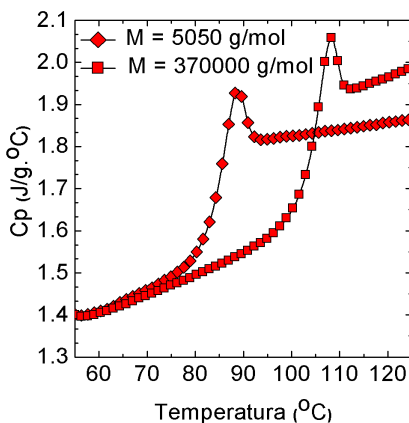


Figura 2.7 Variação com a temperatura da capacidade calorífica de dois poliestirenos com diferente massa molecular na região da T_g . Esta temperatura varia com a massa molecular.

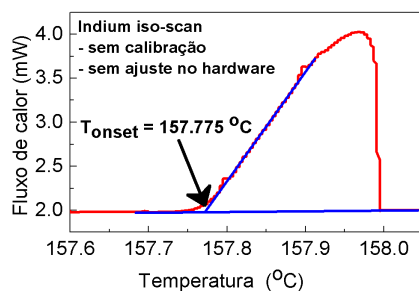


Figura 2.8 Fusão de uma amostra pura de índio. A ordenada é proporcional à capacidade calorífica. Note que da definição de 2.20, o integral de $c_p dT$ é Δc , a entalpia de fusão (J g^{-1}). Esta entalpia é proporcional à área do pico indicado.

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (2.20)$$

A equivalente à eq. (2.7) é

$$\Delta H = M c_p (T_f - T_i). \quad (2.21)$$

As duas capacidades caloríficas, a pressão e a volume constante, estão relacionadas entre si. Essa relação é simples para substâncias compressíveis como os gases. Para um gás ideal

$$C_p - C_V = nR. \quad (2.22)$$

A relação geral, válida para todos os materiais (sólidos, líquidos e gases reais) é

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 T V}{\kappa}. \quad (2.23)$$

onde α é o coeficiente de expansão volumétrica e κ o coeficiente de compressibilidade isotérmica. O primeiro mede a variação do volume com a temperatura e o segundo a sua variação com a pressão—ver § 2.5.

Como é relativamente fácil determinar experimentalmente C_p , a principal utilização da eq. (2.23) é calcular C_V a partir de C_p . Porque para sólidos e líquidos o coeficiente de expansão volumétrica α é pequeno, tal como o coeficiente de compressibilidade isotérmica κ , admite-se para estas substâncias que $C_p \approx C_V$. Sólidos e líquidos são incompressíveis. As Tabela 2.3 indica valores destas propriedades para alguns sólidos. Conclui-se que, para estas substâncias a razão $\alpha^2 T / \kappa < 1 \times 10^{-5}$ e $C_p - C_V \approx 0$.

A capacidade calorífica pode ser medida em experiências de calorimetria e a sua variação com a temperatura fornece informações importantes. A baixas temperaturas, inferiores a 20 K, a variação com a temperatura segue uma equação do tipo

$$C_p = aT + bT^3$$

enquanto que a temperaturas superiores

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}.$$

As constantes a , b e c são específicas de cada material e determinadas por ajuste das equações anteriores aos resultados experimentais.

Em gamas estreitas, onde ocorrem transições de fase geralmente associadas a variações abruptas nas propriedades dos materiais, há também flutuações nos registos de C_p . A Fig. 2.7 ilustra essas flutuações na região onde ocorre a temperatura de *transição vítrea*, T_g do poliestireno, $\approx 100^\circ\text{C}$. Neste caso específico a T_g é medida no ponto médio do degrau de C_p .

Na fusão de um sólido é necessário fornecer energia para quebrar as ligações. A medida dessa energia é a área do pico na Fig. ?? que ilustra a fusão do índio. Nas ordenadas está representado o fluxo

de calor fornecido ao forno da amostra, que é proporcional à sua capacidade calorífica

$$\Delta\dot{Q} = km_a c_p \frac{dT}{dt} \quad (2.24)$$

onde k é uma constante de calibração que tem de ser determinada previamente para se poder calcular com precisão c_p em ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$), m_a é a massa da amostra em gramas e dT/dt a velocidade a que é realizado o ensaio em ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$).

A entalpia de fusão do índio é proporcional ao integral de x_p , ver eq. (2.20),

$$\Delta x_f = \int_{T_i}^{T_f} \Delta\dot{Q} dT = m_a \frac{dT}{dt} \int_{T_i}^{T_f} c_p(T) dT. \quad (2.25)$$

A temperatura de fusão é o declive à face ascendente do pico (T_{onset}). A razão deste procedimento tem a ver com a definição de transição de fase, com o tempo de resposta finito dos instrumentos e com o grau de pureza do material analisado.

Exercício 2.8

Considere duas situações de transferência de calor entre o seu dedo indicador e o meio. O meio são dois tubos, um com 12 mL de água e outro com volume idêntico de ar. Calcule a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura do meio em 1°C por imersão do dedo. Discuta os valores obtidos nos contextos da nossa resistência a elevadas flutuações de temperatura e à recuperação difícil em situações de hipotermia.

Dados:

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.18 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}, \quad c_p(\text{ar}) = 1.01 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0.997 \text{ gml}^{-1}, \quad \rho(\text{ar}) = 0.0012 \text{ gml}^{-1}$$

Solução:

Da eq. (2.20) tem-se:

$$q_p = C_p \Delta T = M c_p \Delta T = V \rho c_p \Delta T,$$

onde M é a massa em (kg) e V o volume em (m^3). Após a substituição pelos valores numéricos tem-se para a água 50 J e para o ar 0.015 J.

Conclusão: As perdas de calor para o ar são cerca de 3×10^5 vezes inferiores às perdas de calor para um volume idêntico de água. Como o nosso é corpo essencialmente constituído por água, e a sua capacidade calorífica é elevada, ele mantém-se a uma temperatura aproximadamente constante mesmo quando existem flutuações elevadas de temperatura no ar.

Contudo, quando perdemos calor numa situação de hipotermia, o nosso metabolismo não tem capacidade de gerar energia suficiente para repor os valores normais de temperatura. É preciso o recurso a fontes externas de aquecimento.

Exercício 2.9

Pretende-se projectar uma chaleira que usa a energia solar para aquecer água. Em condições extremas é usado 1 kg de gelo a -10°C que se pretende aquecer até 100°C . A chaleira desliga quando é atingida a

temperatura de evaporação.

a) Calcule a potência necessária para que o aquecimento seja feito em 10 min.

b) Se a energia fornecida pelo painel solar é 550 Wm^{-2} calcule a área do painel que teria de usar.

Dados:

$$c_{p,\text{gelo}} = 2.09 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}; \quad c_{p,\text{H}_2\text{O}} = 4.18 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,\text{gelo}} = 333.5 \text{ Jg}^{-1}$$

Solução:

$$a) \quad Q = m_{\text{gelo}} \cdot c_{p,\text{gelo}} \cdot (T_{f,\text{gelo}} - T_i) + m_{\text{gelo}} \cdot \Delta H_f +$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_{v,\text{H}_2\text{O}} - T_{f,\text{gelo}}) = 773.0 \text{ kJ}$$

$$P = \frac{Q}{t} = \frac{773.01 \times 10^3}{10 \times 60} = 1.29 \text{ kW}$$

b) Precisamos de um painel com 2.34 m, $\approx 1.6 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$.

2.5 Coeficientes de Expansão e Compressibilidade

Quase todas as substâncias quando aquecidas a pressão constante dilatam, *i.e.* o seu coeficiente de expansão é positivo. Há também materiais que contraem quando aquecidos, como as borrachas, mas isto acontece devido a características especiais destes materiais.¹ No que se refere à compressibilidade, o volume diminui com a aplicação a pressão.

Para definir estes coeficientes usamos o postulado de Duhem; exprimimos a variação de volume com a pressão e temperatura, $V(p, T)$ (relembre que bastam duas variáveis independentes para definir uma terceira),

$$dV(p, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.26)$$

Definindo o coeficiente de expansão volumétrica

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.27)$$

e o coeficiente de compressibilidade isotérmica

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.28)$$

temos que

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dp + \alpha dT \quad (2.29)$$

que nos dá a variação de volume de um corpo com as variações de temperatura e pressão.

¹A elasticidade nestes materiais é de origem entrópica. É esta a razão do seu comportamento anômalo.

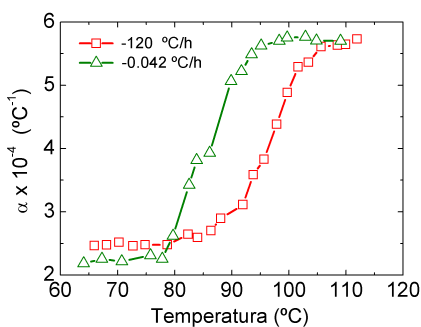


Figura 2.9 Isobáricas com a variação do coeficiente de expansão volumétrica do poliestireno às taxas de arrefecimento indicadas. [Adaptado de R. Greiner, F. R. Schwarzl. *Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers*. R. Acta **23**, 378 (1984)]

A Fig. 2.9 ilustra a variação de $\alpha(T)$ para o PS. As flutuações observadas são semelhantes às da capacidade calorífica e às dos coeficientes de compressibilidade de polímeros junto de T_g .

Há várias áreas onde a variação das dimensões de um material com a temperatura são importantes. No caso dos isqueiros dos automóveis ela é usada como interruptor. Noutros casos convém que essa dilatação seja mínima, eventualmente nula. É o que acontece com os materiais que são usados no revestimento dos satélites: a diferença de temperatura entre a parte do satélite virada para o sol e a parte oposta pode ser superior a 100 K, isto numa estrutura com algumas dezenas de centímetros de comprimento. Uma forma de controlar esta variação é usar compósitos de metais e cerâmicos com coeficientes de expansão térmica negativos. Estes cerâmicos são geralmente óxidos de zircónio com volfrâmio e vanádio. Este comportamento pouco comum é explicado por rearranjos estruturais que produzem estruturas mais compactas a temperaturas mais elevadas (Materials 2012, 5, 1125-1154; doi:10.3390/ma5061125).

Exercício 2.10

Um grupo encarregue de verificar o cumprimento do acordo de Paris sobre as alterações climáticas publicou recentemente um mapa (Fig. 2.10) com o contributo de cada país para o aquecimento global. As contribuições da China, Rússia, Canadá e Argentina ultrapassam os 5.1 °C. A contribuição de Portugal é cerca de 4.1 °C. Sabe-se que um dos perigos do aquecimento global é a subida do nível do mar. Sabendo que o volume médio dos oceanos é aproximadamente $1.371 \times 10^9 \text{ km}^3$ e que a sua área é $361 \times 10^6 \text{ km}^2$ calcule a variação do nível médio do mar se a temperatura da terra se elevar entre 1 °C e 3.5 °C como se estima que aconteça em 2100.

Solução:

Partindo da eq. (2.27) tem-se $\Delta V = \alpha V \Delta T$

Precisamos de conhecer o coeficiente de expansão volumétrica da água do mar. A 20 °C o coeficiente de expansão volumétrica da água pura é $2.07 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Hipóteses: 1. Admitimos que a água do mar tem o mesmo coeficiente de expansão que a água pura; 2. Admitimos que a temperatura dos oceanos é uniforme e igual à temperatura média da terra, 20 °C.

Caso +1 °C

$$\Delta V_1 = 2.07 \times 10^{-4} \times 1.371 \times 10^9 \times 1 = 2.8 \times 10^5 \text{ km}^3$$

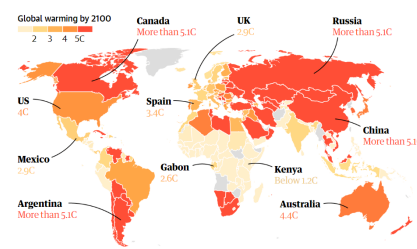
$$\Delta h_1 = \frac{\Delta V_1}{A} = 0.78 \text{ m}$$

Caso +3.5 °C

$$\Delta V_{3.5} = 9.9 \times 10^5 \text{ km}^3$$

$$\Delta h_{3.5} = 2.75 \text{ m}$$

O resultado é próximo do obtido com modelos mais exactos. Note ainda que admitimos que no processo de subida do nível do mar não há variação da área coberta pelos oceanos. A área coberta pelos continentes é $150 \times 10^6 \text{ km}^2$. Para aplicarmos modelos mais exactos teríamos de conhecer a distribuição desta área por cotas de altitude.



Guardian graphic | Source: Nature Communications

Figura 2.10 Contribuição de cada país para o aquecimento global em 2100 com base nas emissões de CO₂ em 2018. Dados de <http://paris-equity-check.org>.

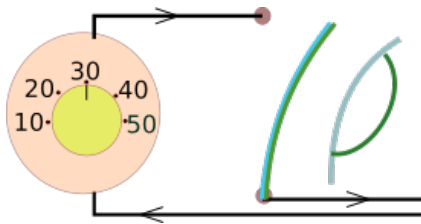


Figura 2.11 Esquema de funcionamento de um termostato com tira bimetálica. O material da tira azul expande mais que o da tira verde o que leva ao seu encurvamento. Para otimizar o funcionamento do termostato em espaços reduzidos utilizam-se montagens das tiras como a indicada à direita.

Exercício 2.11

Um arame de aço a 100°C é fixado entre duas amarras. O arame arrefece posteriormente até à temperatura ambiente (20°C). Verifique se o arame rompe.

Dados:

$$E_{\text{aço}} = 210\text{GPa}; \sigma_{\text{rot}} = 0.5\text{GPa}; \alpha = 1.20 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$$

Solução:

A tensão no fio é $\sigma = E\epsilon = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0}$, onde l_0 é o comprimento inicial e Δl o alongamento. Da definição de coeficiente de expansão tem-se $\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T$ que substituída na eq. anterior nos permite calcular a tensão no fio em função do coeficiente de expansão volumétrica do aço e da variação de temperatura.

$$\sigma = E\alpha|\Delta T| = 0.2\text{GPa} < \sigma_{\text{rot}} = 0.5\text{GPa}$$

A tensão que se desenvolve resultante da contracção é menos de metade da tensão de rotura. Logo o arame não rompe.

Exercício 2.12

Os termostatos são usados para interromper o funcionamento da corrente quando um instrumento atinge uma temperatura pré-definida ou uma temperatura crítica de funcionamento. Encontra-os nos secadores de cabelo, nos fornos, aparelhos de ar condicionado, isqueiros e motores de automóveis, radiadores, etc. Podem ser de cera, de discos com gás ou de tiras de dois metais com coeficientes de expansão térmica muito diferentes, como o indicado na Fig. 2.11.

Considere uma tira bimetálica com 20 cm de comprimento a 20°C . Cada tira tem 1 mm de espessura. O metal da tira superior é zinco o da inferior é cobre. Calcule a diferença de comprimento das tiras a 100°C .

Dados:

$$\alpha_{\text{Cu}} = 17.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}; \alpha_{\text{Zn}} = 30.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1};$$

Solução:

A aplicação directa da eq. (2.27) permite obter o Δl para cada material. A diferença de comprimento entre as duas tiras é 0.208 mm, com o Zn a expandir mais que o Cu e a tira a dobrar para o lado do Cu.

Pode-se calcular o raio do arco formado pela tira a 100°C . Admite-se que o aquecimento não afecta a espessura das tiras. A relação comprimento do arco, raio e ângulo é $l_{\text{arco}} = R\theta$, com θ em radianos. Pode-se mostrar que o raio do arco formado é dado por

$$R = \frac{l_0 \Delta d + \Delta d^2 \alpha_{\text{Cu}} \Delta T}{l_0 (\alpha_{\text{Cu}} - \alpha_{\text{Zn}}) \Delta T}$$

onde Δd é a espessura da tira (admitindo espessuras iguais) e l_0 o comprimento das tiras à temperatura inicial.

2.6 Transformações Espontâneas. Entropia e a 2ª lei

A explicação destas transformações recorre a uma das maiores criações da ciência. A entropia. O conceito não é de fácil explicação e corre-se o risco de ao tentar simplificá-lo estar-se sempre a cometer um erro.

A entropia explica porque é que a expansão dos gases coloca motores em movimento, a miscibilidade de alguns líquidos e a imiscibilidade de outros, a razão pela qual as borrachas contraem quando estiradas, porque é que as cadeias das macromoléculas adquirem determinadas formas espaciais com efeitos no seu comportamento e no caso das proteínas nas funções que podem desempenhar.

Há duas formas de definir entropia: uma definição macroscópica e outra microscópica. A equivalência entre as duas é estabelecida com a introdução da **constante de Boltzmann**, $k_B = R/N_{Av} = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Em materiais utiliza-se essencialmente a definição microscópica de entropia.

2.6.1 Macroscópica–Clausius

Esta definição surge no contexto do funcionamento das máquinas térmicas e na análise da sua eficiência (ou rendimento). Considera-se o sistema a uma temperatura T e que as trocas de calor por ele efectuadas com a vizinhança conduzem a alterações de estado, de i para f . A razão entre **calor** e **temperatura** define a variação de entropia do sistema

$$\Delta S = \left(\frac{\Delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (2.30)$$

Note que nesta expressão não se define entropia. O que se faz é contabilizar a sua variação. Para percebermos a origem desta equação e o seu significado, temos de referir o funcionamento das máquinas térmicas, em particular o ciclo de Carnot que está ilustrado na Fig. 2.12.

Na prática não existe nenhuma máquina que funcione com este ciclo. Ele é uma *idealização* e consiste de duas isotérmicas e duas adiabáticas. Imaginamos um motor (sistema) que contém um gás ideal que entra em contacto ora com uma fonte quente, ora com um fonte fria, produzindo trabalho pelo meio. Nas isotérmicas o gás expande em contacto com a fonte quente e contrai em contacto com a fonte fria. O trabalho é realizado nas transformações adiabáticas. Contabilizam-se as trocas de trabalho e calor entre o sistema e as fontes (vizinhança) em cada etapa. No total do ciclo tem-se

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{ciclo}} &= 0 \\ \Delta Q_{\text{ciclo}} &= Q_h + Q_c \quad (Q_h > 0, Q_c < 0) \\ \Delta W_{\text{ciclo}} &= -nRT_h \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_c \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + C_v(T_c - T_h) \\ &\quad + C_v(T_h - T_c) \end{aligned}$$

Primeira etapa: $A \rightarrow B$

Isotérmica, ver eq. (2.8)

$$\Delta U_{AB} = 0$$

$$Q_{AB} = -W_{AB}$$

$$\text{produz: } W_{AB} = -nRT_h \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\text{recebe: } Q_h = nRT_h \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Segunda etapa: $B \rightarrow C$

Isolamos o motor das fontes.

Transformação adiabática.

T desce de T_h para T_c .

$$\Delta Q_{BC} = 0$$

$$W \text{ efectuado} = C_v(T_c - T_h)$$

$$\text{de } pV^\gamma = \text{const.} : p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$$

Terceira etapa: $C \rightarrow D$

Inverso da 1.

Nesta etapa a vizinhança é a fonte fria.

$$\Delta U_{CD} = 0$$

$$Q_{CD} = -W_{CD}$$

$$\text{produz: } W_{CD} = -nRT_c \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\text{liberta: } Q_c = nRT_c \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

Quarta etapa: $D \rightarrow A$

Inverso da 2

$$\Delta Q_{DA} = 0$$

$$W \text{ efectuado} = C_v(T_h - T_c)$$

$$\text{de } pV^\gamma = \text{const.} : p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma$$

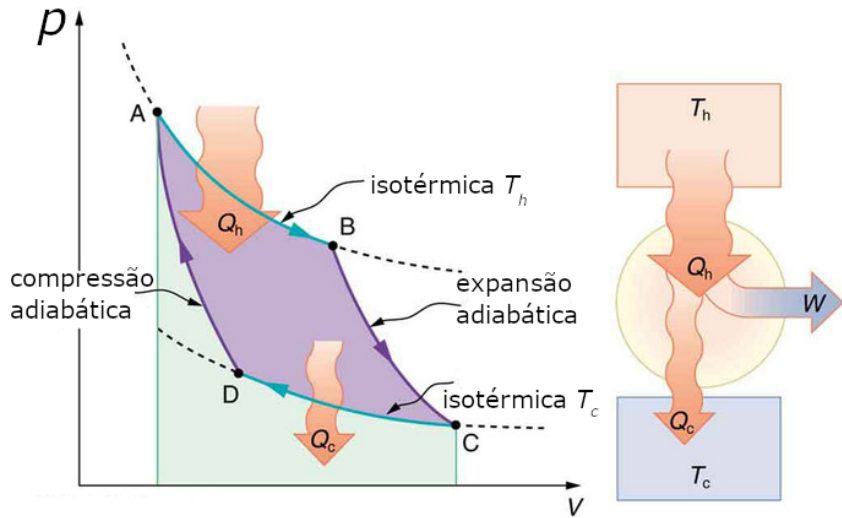
$$\frac{p_B V_B V_B^{\gamma-1}}{p_A V_A V_A^{\gamma-1}} = \frac{p_C V_C V_C^{\gamma-1}}{p_D V_D V_D^{\gamma-1}}$$

Porque

$$p_A V_A = p_B V_B \text{ e } p_C V_C = p_D V_D$$

vem

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1}$$

**Figura 2.12** Ciclo de Carnot

$$\Delta Q_{\text{ciclo}} = -\Delta W_{\text{ciclo}}$$

A expressão do trabalho pode ser simplificada relacionando as isotérmicas e as adiabáticas. Para as isotérmicas (consequência da lei de Boyle $pV = \text{const.}$):

$$T_h: \quad p_A V_A = p_B V_B \quad T_c: \quad p_C V_C = p_D V_D$$

e para as adiabáticas (etapas 2 e 4)

$$T_h \rightarrow T_c: \quad p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$$

$$T_h \leftarrow T_c: \quad p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma$$

Fazendo a razão entre as adiabáticas e usando a relação entre as isotérmicas temos

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (2.31)$$

Usando a expressão anterior no trabalho do ciclo tem-se

$$\Delta W_{\text{ciclo}} = -nR(T_h - T_c) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad (2.32)$$

e para o calor

$$\begin{aligned} Q_h &= nRT_h \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ Q_c &= -nRT_c \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right). \end{aligned} \quad (2.33)$$

O rendimento do ciclo é a razão entre o que produz (*trabalho*) e o que recebe (*calor*),

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{|\Delta W|}{|Q_h|} \\ \eta &= \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} \\ \eta &= \frac{nR(T_h - T_c) \cdot \ln(V_B/V_A)}{nRT_h \cdot \ln(V_B/V_A)} \\ \eta &= \frac{T_h - T_c}{T_h}\end{aligned}\quad (2.34)$$

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}\quad (2.35)$$

As equações (2.34) e (2.35) permitem-nos tirar conclusões importantes:

1. o rendimento de uma máquina de Carnot só depende da temperatura das fontes e é máximo quando $T_c = 0$ K;
2. As equações anteriores foram obtidas para um gás ideal, mas elas são de validade universal porque a equação do rendimento depende unicamente da temperatura;
3. A variação da energia interna é nula num processo reversível, como é o ciclo de Carnot. A energia interna é uma função de estado. As variações de trabalho e calor neste ciclo não são nulas, porque trabalho e calor não são funções de estado;
4. Em **processos reversíveis** verifica-se que

$$\frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c} = 0.\quad (2.36)$$

Tendo cuidado no sinal, Q_h positivo (fornecido ao sistema) e Q_c negativo (fornecido pelo sistema à vizinhança), podemos escrever

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0,\quad (2.37)$$

ou, para uma máquina que troca calor com a vizinhança num número arbitrário de etapas

$$\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0}.\quad (2.38)$$

5. Uma vez que a soma das razões Q_i/T_i é nula num ciclo, concluímos que esta razão é uma função de estado. Chama-se a esta função de estado **entropia**.

A **variação de entropia** é nula num **processo reversível**. Podemos exprimir esta conclusão das seguintes formas

Usando a convenção baseada no sistema usada na 1ª lei, tem-se

$$\eta = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h}$$

$T_c = 0$ K: Foi esta a razão para se definir uma escala de temperatura absoluta.

Ainda relacionado com este resultado, houve necessidade de se definir um valor zero para a entropia. Essa definição, em forma de postulado, é a terceira lei da termodinâmica.

As unidades da entropia são Joule por Kelvin (JK^{-1}). A energia de um sistema à temperatura T é $T\Delta S$ (J).

$$\sum_i \Delta S_{i,\text{rev}} = \sum_i \frac{Q_{i,\text{rev}}}{T_i} = 0 \quad (2.39)$$

ou, considerando trocas infinitesimais de calor,

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (2.40)$$

O integral \oint representa um ciclo. Destas duas equações retira-se que *num processo reversível a entropia que é adicionada ao sistema é igual à entropia que dele é retirada*. Não há criação de entropia no sistema. Na eq. (2.40) dQ é a energia térmica que entra (ou sai) do sistema e T a temperatura das fontes com as quais o sistema trocou calor.

6. Consideramos agora um sistema maior que engloba os reservatórios (vizinhança) e o sistema. Chamamos a este novo sistema *universo*. Este sistema é isolado. Temos então que a variação de entropia no universo *em transformações reversíveis* é

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{viz}} + dS_{\text{sis}} = \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T_{\text{viz}}} + \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (2.41)$$

com $dS_{\text{viz}} = dS_h + dS_c$, a soma das variações de entropia nas fontes quente e fria, respectivamente.

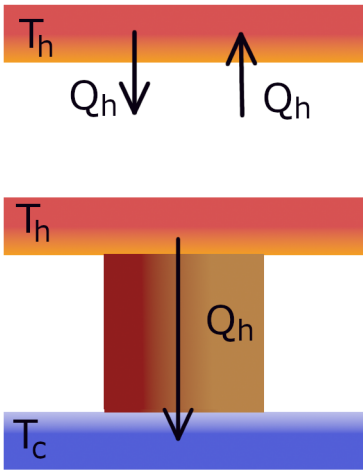


Figura 2.13 Transferência de calor de e para um reservatório e entre dois reservatórios.

Reservatórios

A temperatura de um reservatório (Fig. 2.13) não é afectada pelas trocas de calor na vizinhança. Quando o reservatório fornece calor Q_h a sua variação de entropia é $\Delta S = Q_h / T$. Num processo reversível essa variação é nula.

Num sistema com dois reservatórios, uma fonte quente e outra fria, ligadas entre por um condutor ideal, a variação de entropia é

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c}$$

$$\Delta S = \frac{Q_h}{T_h T_c} (T_h - T_c) \geq 0 \quad (2.42)$$

A variação é negativa para a fonte quente (perde calor) e positiva para a fonte fria (recebe calor). Como $T_h > T_c$, $\Delta S \geq 0$, sendo zero apenas em transformações reversíveis.

Conclusão: O calor flui espontânea e irreversivelmente de uma fonte quente para uma fonte fria.

7. Como os processos reversíveis são idealizações e a eficiência de um ciclo nunca é 100%, há uma energia útil que é fornecida ao

sistema e uma parte da energia que se perde. A energia é contabilizada calculando o trabalho máximo realizado pelo sistema. Este trabalho é

$$\Delta W_{\max} = \eta Q_h = Q_h \left(1 - \frac{T_c}{T_h} \right) \quad (2.43)$$

onde T_h é a temperatura da fonte quente e T_c a temperatura da fonte fria.

8. Havendo perdas de calor em pelo menos uma das etapas o **processo é irreversível**. Em transformações **reversíveis** em sistemas isolados a variação de entropia é sempre positiva

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

Outra forma importante do ciclo de Carnot é o ciclo invertido indicado na Fig. 2.14. Para o descrever usamos também a representação da Fig. 2.12, com duas isotérmicas e duas adiabáticas.

Numa máquina térmica a sequência é $ABCD$, o sistema recebe calor de T_h , sofre uma expansão isotérmica, deixa de estar em contacto com a fonte quente e sofre uma expansão adiabática, entra em contacto com T_c sofrendo uma compressão isotérmica, e finalmente é de novo isolado sofrendo uma compressão adiabática. A área definida pelo ciclo é o trabalho realizado, que é negativo de acordo com a convenção estabelecida.

No ciclo invertido a sequência é $ADCB$:

i) o sistema está inicialmente isolado termicamente; recebe trabalho do exterior e realiza a expansão adiabática AD ;

ii) entra em contacto com a fonte fria, recebendo calor Q_c e efectuando uma expansão isotérmica DC ;

iii) separa-se da fonte, ficando de novo isolado termicamente, e sofre uma compressão adiabática que faz aumentar a temperatura do sistema – etapa CB ;

iv) na etapa final, BA , o sistema sofre uma compressão isotérmica, transferindo calor Q_h para a fonte quente.

Os frigoríficos e bombas de calor são caracterizados por um coeficiente de desempenho (COP - Coefficient of Performance) definido da seguinte forma:

$$COP_R = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (2.44)$$

para o frigorífico, e

$$COP_{bc} = \frac{|Q_h|}{|W|} = \frac{T_h}{T_h - T_c} \quad (2.45)$$

para a bomba de calor. Note que COP_{bc} é exactamente o inverso do rendimento de uma máquina térmica de Carnot. A resolução de problemas de ciclos termodinâmicos envolvem a utilização das duas equações anteriores e a equação do rendimento de uma máquina térmica 2.34. Ilustramos a sua utilização nos exemplos seguintes.

Exemplos de processos reversíveis:

movimento sem atrito, fluxo de corrente eléctrica sem resistência, expansão ou compressão de um gás num sistema fechado, mistura de duas amostras da mesma substância no mesmo estado.

Exemplos de processos irreversíveis:

movimento com atrito, fluxo de corrente eléctrica nos condutores comuns, reacções químicas espontâneas, misturas de substâncias quimicamente distintas ou em diferentes estados.

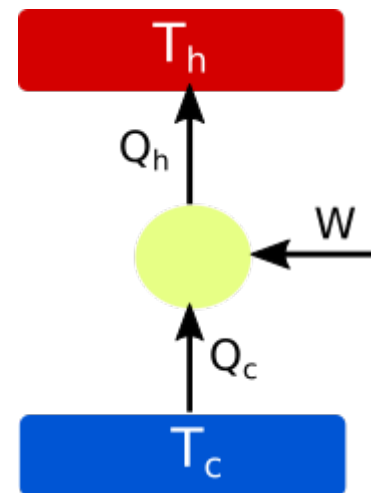


Figura 2.14 Ciclo de Carnot invertido usado na descrição do funcionamento das bombas de calor, frigoríficos e aparelhos de ar condicionado: o sistema recebe trabalho, retira calor da fonte fria e fornece calor à fonte quente.

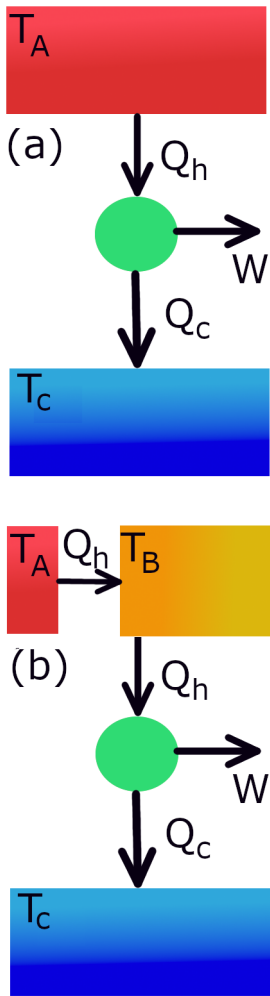


Figura 2.15 (a) Máquina térmica com fontes (vizinhança). A máquina recebe calor da fonte quente, produz trabalho e fornece calor à fonte fria. (b) A máquina térmica funciona entre T_B e uma fonte fria. A máquina recebe a mesma quantidade de calor que a fonte T_A fornece à fonte T_B .

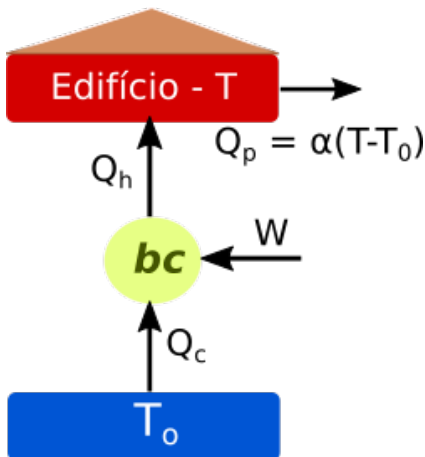


Figura 2.16 Edifício à temperatura T que perde calor para a vizinhança.

Exercício 2.13

Considere o sistema indicado na Fig. 2.15 constituído por duas fontes quentes às temperaturas T_A e T_B , com $T_A > T_B$. As duas fontes fornecem a mesma quantidade de calor Q_h , a primeira para a fonte à temperatura T_B e esta para o sistema, que por sua vez produz trabalho e fornece calor Q_c à fonte fria.

- Calcule o trabalho máximo fornecido pelo sistema da Fig. 2.15a
- Calcule o trabalho máximo para o sistema da Fig. 2.15b.
- Considerando que o sistema recebeu a mesma quantidade de calor da fonte quente em a) e em b), explique a origem da diferença nos valores obtidos para o trabalho máximo em a) e b).

Solução:

a) Trabalho máximo: $W_{\max,A} = \eta Q_h = Q_h \left(1 - \frac{T_c}{T_A}\right)$

b) Entropia perdida pelo reservatório A a T_A : $-dS_A = \frac{Q_h}{T_A}$

Entropia ganha pelo reservatório B a T_B : $+dS_B = \frac{Q_h}{T_B}$

Trabalho máximo: $W_{\max,B} = \eta Q_h = Q_h \left(1 - \frac{T_c}{T_B}\right)$

Como $\frac{T_c}{T_B} > \frac{T_c}{T_A}$, $W_{\max,B} < W_{\max,A}$

A diferença deve-se a uma etapa irreversível, a transferência de calor do reservatório A para o B. Esta transformação implicou a perda de trabalho.

c) Trabalho perdido: $W_{\text{perdido}} = W_{\max,A} - W_{\max,B}$

$$W_{\text{perdido}} = T_c \left(\frac{Q_h}{T_B} - \frac{Q_h}{T_A} \right)$$

$$W_{\text{perdido}} = T_c [\Delta S_B - (-\Delta S_A)] = T_c \Delta S_{\text{viz,irrev}}$$

Conclusão: o trabalho perdido numa transformação irreversível é proporcional à variação de entropia na vizinhança. Por esta razão se faz a associação da entropia à energia indisponível para a realização de trabalho.

Exercício 2.14

Um edifício à temperatura T (em K) é aquecido por uma bomba de calor ideal que usa a temperatura da atmosfera T_0 (K) como fonte de calor. A bomba consome a potência \dot{W} e o edifício perde energia com uma taxa $\alpha(T - T_0)$, onde α é constante. Calcule a temperatura do edifício no equilíbrio. Admita que no equilíbrio a temperatura do edifício $T = T_e$.

Solução:

Uma bomba de calor ideal funciona como um ciclo de Carnot invertido. O rendimento do ciclo é o inverso do COP_{bc} . O sistema está indicado na Fig. 2.16. O equilíbrio é atingido quando $Q_h = Q_p$, o calor perdido.

Podemos resolver os problemas das fontes de calor usando a expressão do seu coeficiente de desempenho, eq. (2.45), ou a equação do rendimento de uma máquina térmica, eq. (2.34). As expressões finais

que relacionam calor, trabalho e temperatura são as mesmas. Vamos usar a eq. (2.45).

$$COP_{bc} = \frac{|\dot{Q}_h|}{|\dot{W}|} = \frac{|Q_h|}{|W|} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

No equilíbrio $T_h \equiv T = T_e$ e $Q_h = Q_p = \alpha(T_e - T_o)$ e a equação anterior, com $T_c \equiv T_o$ fica

$$\alpha(T_e - T_o) = |W| \frac{T_e}{T_e - T_o}$$

que resolvida em ordem a T_e dá a temperatura de equilíbrio. Temos uma equação quadrática em T_e

$$T_e^2 - \left(2T_o + \frac{W}{\alpha}\right) T_e + T_o^2 = 0$$

Só a solução positiva tem sentido físico. O resultado final é

$$T_e = T_o + \frac{W}{2\alpha} + \sqrt{\left(\frac{W}{2\alpha}\right)^2 + \frac{T_o W}{\alpha}}$$

Exercício 2.15

Imagine que pretende aquecer uma casa num clima muito frio com uma bomba de aquecimento que extrai calor da água por baixo do gelo num lago gelado, enviando-a de novo para o lago quando a sua temperatura atinge 0 °C. A água extraída está a 2 °C. A temperatura do ar é -15 °C. A eficiência da bomba de calor é 1/5 da eficiência de uma máquina de Carnot. A potência de aquecimento de que a casa necessita são 10 kW. Calcule o caudal com que a água tem de ser bombeada para a bomba de calor.

Dado: $c_{p,H_2O} = 4.186 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Solução:

Como o problema está formulado em termos da eficiência da bomba de calor, e sabemos que o rendimento da máquina é o inverso do COP_{bc} , temos que o COP desta bomba é **cinco** vezes o de uma bomba de calor de Carnot. Pode resolvê-lo desta forma, ou considerando a equação do rendimento de uma máquina de Carnot. Vamos optar por este último.

Equações relevantes:

Coefficiente de desempenho de uma bomba de calor: $\eta = \frac{|\Delta W|}{|Q_h|}$

Quando a bomba funciona como uma máquina de Carnot:

$$\eta_C = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

A eficiência da bomba é $0.2\eta_C = 0.2 \frac{T_h - T_c}{T_h}$

Então:

$$\frac{|\Delta W|}{|Q_h|} = 0.2 \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

É-nos dada a potência de aquecimento necessária (Watt = Joule/s) e é-nos pedido o caudal de água que deve ser bombeada. O caudal é o volume (ou massa) que atravessa uma secção por unidade de tempo. Dividindo o numerador e denominador do lado esquerdo da última

equação pelo tempo, transformamos W numa potência (\dot{W}) e Q_h num fluxo de calor (\dot{Q}_h).

$$|\dot{Q}_h| = |\Delta \dot{W}| \frac{T_h}{0.2(T_h - T_c)}$$

A relação do calor com a massa é feita a partir da definição de capacidade calorífica $\Delta Q = C_p \Delta T$, mais propriamente da capacidade calorífica específica ($c_p - \text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$).

$$\dot{Q}_h = \dot{M} c_p \Delta T$$

que substituída na última equação dá:

$$\dot{M} = \frac{|\Delta \dot{W}|}{c_p \Delta T} \frac{T_h}{0.2(T_h - T_c)}$$

Substituição pelos valores numéricos:

$$\dot{M} = \frac{10^4}{4186 \times 2} \frac{273.15 + 2}{0.2[(273.15 + 2) - (273.15 - 15)]} = 96.7 \text{kg s}^{-1}$$

Exercício 2.16

O rendimento de um processo reversível é sempre superior ao de um processo irreversível. Partindo da premissa anterior mostre que a variação de entropia numa transformação irreversível é sempre maior que zero

$$dS_{\text{irr}} = \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} > 0$$

Solução: Admite-se duas fontes a temperaturas T_h e T_c e duas máquinas. Uma das máquinas efectua um ciclo de Carnot reversível. A outra funciona de forma irreversível, Fig. 2.17. Recebe calor Q_h da fonte quente, efectua trabalho $W_{\text{irr}} < W_{\text{rev}}$ e liberta calor para a fonte fria $Q_{c,\text{irr}}$.

A primeira conclusão a tirar é a seguinte: como a máquina irreversível recebe o mesmo calor da fonte quente mas produz menos trabalho, ela tem de libertar mais calor para a fonte fria (aplicação da primeira lei), $Q_{c,\text{irr}} > Q_c$

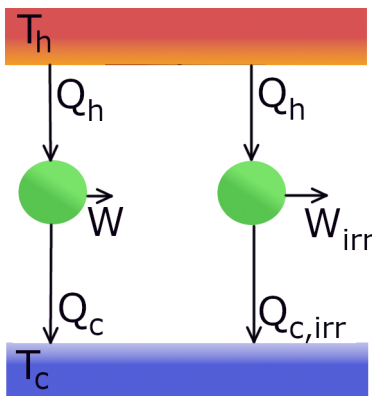


Figura 2.17 Máquinas reversíveis e irreversíveis recebendo a mesma quantidade de calor da fonte quente, mas produzindo trabalho diferente.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{rev}} &> \eta_{\text{irr}} \\ 1 - \frac{Q_c}{Q_h} &> 1 - \frac{Q_{c,\text{irr}}}{Q_h} \\ \frac{Q_c}{Q_h} &< \frac{Q_{c,\text{irr}}}{Q_h} \\ \frac{T_c}{T_h} &< \frac{Q_{c,\text{irr}}}{Q_h} \\ \frac{Q_h}{T_h} &< \frac{Q_{c,\text{irr}}}{Q_h} \end{aligned}$$

$$dS_{\text{rev}} = 0 = \frac{Q_h}{T_h} < \frac{Q_{c,\text{irr}}}{T_c} = dS_{\text{irr}} \quad \text{pela eq. (2.39)}$$

$$dS_{\text{irr}} > 0$$

Segunda Lei

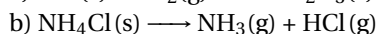
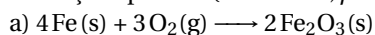
Qualquer sistema termodinâmico em equilíbrio é caracterizado por uma propriedade escalar e extensiva, a **entropia** – S . Quando o sistema sofre uma variação infinitesimal e reversível, a variação desta propriedade é função do calor dQ recebido pelo sistema e da sua temperatura absoluta T

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Numa transformação reversível esta variação é nula e num sistema isolado ela é sempre positiva.

Exercício 2.17

Calcule a variação de entropia das seguintes reacções químicas em condições padrão ($T = 298 \text{ K}$; $p = 1 \text{ atm}$.)



Dados:

Entropia padrão a 298 K e 1 atm em $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

$S^\circ[\text{Fe}] = 27.2$; $S^\circ[\text{O}_2] = 205$; $S^\circ[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 90$

$S^\circ[\text{NH}_4\text{Cl}] = 94.6$; $S^\circ[\text{NH}_3] = 192.5$; $S^\circ[\text{HCl}] = 186.5$

Solução:

a) A variação de entropia é negativa porque uma fase desordenada (gás) transforma-se noutra ordenada (sólido).

$$\Delta S^\circ = 2 \times 90.0 - (4 \times 27.2 + 3 \times 205.0) = -543.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

b) Variação positiva devido à formação de uma fase desordenada.

$$\Delta S^\circ = (192.5 + 186.5) - 94.6 = 284.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Entropia Padrão

A entropia, entalpia e energia livre de Gibbs padrão são definidas a 298 K e à pressão de 1 atm. Estes valores encontram-se tabelados.

Em reacções químicas do tipo $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

a variação de entropia na reacção é a diferença entre as **entropias molares padrão** S° dos produtos e reagentes

$$\Delta S^\circ = c\Delta S^\circ(C) + d\Delta S^\circ(D) - a\Delta S^\circ(A) - b\Delta S^\circ(B)$$

$$\Delta S^\circ = \sum_i S^\circ(\text{prod}) - \sum_i S^\circ(\text{reag})$$

2.6.2 Microscópica–Boltzmann

Esta definição requer a utilização de uma linguagem diferente da usada anteriormente. O requisito resulta de olharmos aqui para as entidades que constituem o sistema que podem ser átomos, moléculas ou cadeias no caso dos polímeros, etc. Consideramos que estas partículas, em número N estão confinadas a um volume V e imaginamos nesse volume um conjunto de células (ou uma malha) onde colocamos as partículas.

O número de células N_{cel} é no mínimo igual ao número de partículas. A questão que queremos resolver é calcular o número de formas distintas de distribuir as partículas pelas células.

Antes de avançar para este cálculo convém referir três conceitos: **multiplicidade**, **macroestado** e **microestado**. Para isso vamos usar o exemplo da soma obtida no lançamento de dois dados.

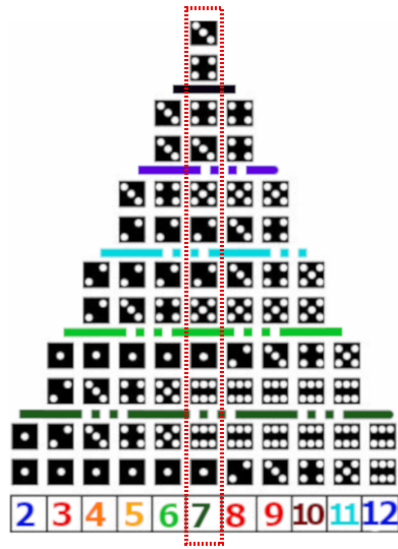
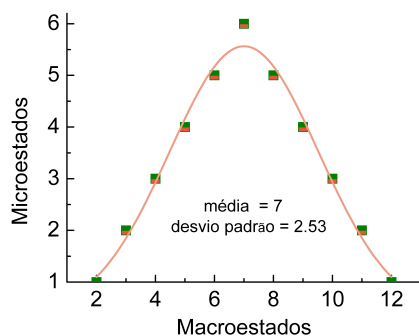


Figura 2.18 Macroestados (colunas) e microestados—os 36 resultados possíveis resultantes da soma do lançamento de dois dados. Cada lançamento é um microestado. ex. 1+1 ou 1+6.

Uma distribuição comum em polímeros, nos materiais em particular e na física em geral é a distribuição de Gauss. Nos polímeros ela é usada para descrever a distribuição da distância de separação entre as extremidades de uma cadeia. A cadeia completamente esticada corresponderia à situação da soma no lançamento dos dois dados ser doze. A situação mais provável corresponde a um valor intermédio como o indicado na ilustração desta distribuição dada por

$$P(R) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/2} \times \exp(-\beta^2(x - x_m)^2)$$

x_m é a média e β é inversamente proporcional ao desvio padrão.



No lançamento de cada dado podemos ter **seis** resultados distintos. No lançamento simultâneo dos dois dados podemos ter $6^2 = 36$ arranjos com repetição diferentes (${}^n A_r = n^r$) ilustrados na Fig. 2.18, sendo uns mais prováveis do que outros. A probabilidade máxima é a soma ser sete e a mínima ela ser igual a dois ou doze.

Macroestado é o espaço de resultados. Neste caso são os valores possíveis para a soma obtida no lançamento de dois dados.

Microestado é cada um dos arranjos possíveis do espaço dos resultados. Por exemplo, (1+1) ou (4+3), (3+4), etc.

Multiplicidade é o número de microestados que existem num macroestado e é uma medida da probabilidade do macroestado. Maior multiplicidade implica maior probabilidade. Dependendo do problema, podemos querer contabilizar a multiplicidade de um macroestado específico, ou a multiplicidade do sistema.

A multiplicidade de um macroestado Ω é o produto do número de resultados possíveis – neste caso 36 – pela probabilidade de ocorrência do macroestado. Para a soma igual a dois $\Omega_2 = 36(1/36) = 1$, enquanto para a soma sete $\Omega_7 = 36(6/36) = 6$.

Define-se

$$\Omega_i = \Gamma \times P(i) \quad (2.46)$$

onde Γ é o número total de resultados possíveis (microestados) e $P(i)$ a probabilidade de ocorrência do macroestado i que é geralmente descrita por uma função de distribuição, como por exemplo a distribuição de Gauss.

Considere agora que lança dois dados e dois octaedros em simultâneo. O resultado mais provável é

$$\Omega_i = \Gamma_{\text{dado}} \times P_{\text{dado}}(i) \times \Gamma_{\text{octaedro}} \times P_{\text{octaedro}}(i) \quad (2.47)$$

Note que pretendemos calcular a probabilidade da ocorrência simultânea de dois acontecimentos ($p(A) \cap p(B) = p(A) \times p(B)$). O resultado é a convolução de duas distribuições de Gauss, uma para cada conjunto de resultados, gerando uma distribuição assimétrica, porque os valores superiores a 12 e inferiores a 16 só podem ser obtidos com o lançamento dos octaedros.

A entropia é uma propriedade extensiva e no caso do exemplo anterior podemos calculá-la para cada espaço de resultados (na linguagem da física - "ensemble"), para os dois espaços em simultâneo, ou para um macroestado específico. É fácil antever que o máximo da entropia será o associado ao macroestado de maior multiplicidade (com maior número de microestados).

A definição microscópica de entropia feita por Boltzmann é

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2.48)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Esta constante surge para garantir que em sistemas não degenerados ² a entropia é igual a zero quando $T = 0$ K.

Obviamente não podemos aplicar esta equação com a constante de Boltzmann ao problema do lançamento do dado e octaedro acima referido. Contudo, este problema serve para explicar a razão da definição da entropia como sendo proporcional ao logaritmo da multiplicidade. Aplicando logaritmos à eq. (2.46) temos

$$S_i \propto \ln(\Omega_i) \propto \ln(\Omega_{\text{dados}} \times \Omega_{\text{octaedro}}) = S_{\text{dados}} + S_{\text{octaedro}}$$

O logaritmo garante o carácter extensivo da entropia. A analogia com o problema do dado e octaedro termina aqui.

O argumento anterior aplica-se a sistemas e subsistemas termodinâmicos. A entropia de dois subsistemas A e B com multiplicidades Ω_A e Ω_B é a **soma** das entropias de cada um. A multiplicidade de ambos Ω é o **produto** da multiplicidade de cada um.

Os sistemas termodinâmicos que pretendemos estudar são gases, líquidos e sólidos. Para o efeito aplicamos o modelo de rede acima referido que vai dar informação sobre a multiplicidade destes sistemas. Usamos esta informação para saber o que acontece quando misturamos gases, em que condições pode haver miscibilidade na mistura de líquidos, que podem ser líquidos comuns, polímeros de diferentes tipos, metais fundidos, prever se um sólido é ou não solúvel num líquido, etc.

Cálculo da Multiplicidade em Modelos de Rede

Nos modelos de rede temos de distribuir $n_A + n_B = n$ partículas por n células da rede. Se as partículas A fossem todas diferentes A_1, A_2, \dots, A_{n_A} o número total de arranjos possível só com estas partículas seria $n_A!$. Teríamos o mesmo para as partículas B . O número total de arranjos distintos seria o número de permutações das $n_A + n_B$ partículas

$$P_n = n!$$

Em sistemas que as partículas A e B são indistinguíveis entre si, como acontece quando misturamos dois líquidos, a ordem de distribuição é irrelevante. Neste caso dividimos as combinações possíveis $n!$ pelas repetições de A e B . O número total de arranjos distintos é então o número de combinações das n partículas p a p

$${}^n C_p = \frac{n!}{p! (n-p)!} = \Omega = \frac{n!}{n_A! n_B!}. \quad (2.49)$$

Admitimos que o volume das partículas A e B é o mesmo e que cada uma ocupa uma célula da rede. A entropia é então dada pela equação (2.48).

²Chamam-se degenerados a sistemas em que estados diferentes ocupam o mesmo nível de energia. Vamos ver exemplos destes estados no estudo das conformações de polímeros.

A palavra "ensemble" tem dois significados distintos. Um, já referido, é o conjunto dos microestados possíveis. No exemplo do dado são 36 microestados.

Outro significado está relacionado com as variáveis que controlamos numa experiência conceptual ou numa experiência real. Definem-se diferentes "ensembles" consoante essas variáveis.

Microcanónico ou ensemble

(U, V, N) —usado para descrever sistemas isolados. Em simulações de dinâmica molecular é usado para minimizar a energia do sistema que pretendemos simular.

Canónico, ensemble (T, V, N) ou de Helmholtz—usado em simulações para minimizar o volume e para descrever sistemas fechados sobre os quais desconhecemos a energia.

Isobárico-isotérmico (p, T, N) ou de Gibbs—usado para descrever experiências em laboratório e simulações em condições realistas. É equivalente ao ensemble canónico mas com controle de pressão.

grande canónico (T, V, μ) —usado para descrever sistemas em que há flutuações de energia e matéria (sistemas abertos).

Na manipulação de expressões que envolvem $n!$ usa-se a **aproximação de Stirling**:

$$n! \approx n \ln n - n = \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

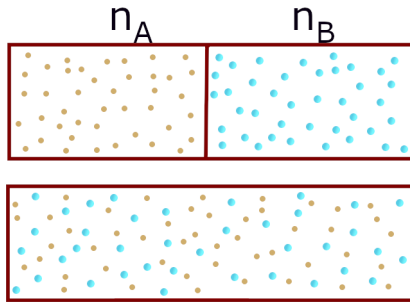


Figura 2.19 Mistura isotérmica de dois gases ideais. Quando a parede que separa os gases é removida os gases misturam-se de forma a ocupar todo o recipiente

2.6.3 Variações de Entropia

Vamos considerar a mistura de dois gases ideais A e B que ocupam os volumes V_A e V_B respectivamente, Fig. 2.19, com $V = V_A + V_B$. Admitimos que os gases estão à temperatura T e que a mistura de dá em condições isotérmicas.

Vamos resolver o problema de duas formas distintas, relacionadas com as duas definições de entropia acima efectuadas, a macroscópica segundo Clausius e a microscópica segundo Boltzmann. O objectivo é mostrar a equivalência das duas definições.

Para podermos aplicar um modelo de rede a um gás temos de dividir os volumes V_A e V_B por n_A e n_B respectivamente. O resultado é o volume V_0 ocupado por uma molécula, o correspondente a uma célula do modelo de rede. Admitimos que cada molécula de gás ocupa um volume médio V_0 , semelhante para os dois gases, o que para gases é uma hipótese aceitável, mesmo quando as moléculas são muito distintas. A hipótese perde validade em condições próximas da saturação.

Segundo Clausius

A mistura de dois gases é uma transformação irreversível. Tratando-se de um sistema fechado, pela segunda lei, $\Delta S_{\text{mist}} > 0$. Como a entropia é uma função de estado, independentemente do processo ser reversível ou não, a sua variação só depende dos valores inicial e final.

Vamos resolver o problema considerando a expansão individual de cada gás, considerando-a como um processo reversível. Para isso imaginamos que o recipiente que contém o outro gás está vazio. Considerando então só o gás A calculamos a variação de entropia na expansão reversível isotérmica do volume V_A para o volume final V . Numa expansão reversível a entropia é dada por (2.40) com q_{rev} dado pela primeira equação de (2.33). A variação de entropia do gás A é

$$\Delta S_A = n_A k_B \ln \left(\frac{V}{V_A} \right)$$

Note que a equação é a mesma que (2.33) com a diferença de se usar o número de moléculas em vez do número de moles, o que implica a substituição da constante dos gases ideais pela constante de Boltzmann.

Procedendo de igual forma para o gás B tem-se

$$\Delta S_B = n_B k_B \ln \left(\frac{V}{V_B} \right).$$

Como a entropia é uma propriedade extensiva, a variação de entropia total na mistura é

$$\Delta S_{\text{mis}} = n_A k_B \ln \left(\frac{V}{V_A} \right) + n_B k_B \ln \left(\frac{V}{V_B} \right), \quad (2.50)$$

que pode ser expressa é função do número de moléculas

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mis}} &= n_A k_B \ln \left(\frac{n}{n_A} \right) + n_B k_B \ln \left(\frac{n}{n_B} \right) \\ &= k_B \left[n_A \ln \left(\frac{1}{x_A} \right) + n_B \ln \left(\frac{1}{x_B} \right) \right] \end{aligned}$$

ou

$$\Delta S_{\text{mis}} = -nk_B [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad (2.51)$$

onde x_A e x_B são as frações dos gases A e B no volume V .

Segundo Boltzmann

Situação inicial: n_A moléculas, uma por célula, ocupando um volume V_A , e n_B moléculas ocupando um volume V_B . Como as moléculas de A e B são indistinguíveis entre si e estão isoladas, uma cada recipiente, o número de posições distintas que cada uma pode adoptar é $\Omega_A = n_A! / n_A! = 1$ e $\Omega_B = 1$. A entropia inicial é igual à soma das entropias dos dois componentes isolados: $S_{\text{inicial}} = 0$.

Situação após mistura: O número de combinações possíveis entre as n_A e n_B moléculas na rede com N células é dada pela eq. (2.49). Usando a aproximação de Stirling para o factorial, $n! \approx n \ln n - n$ tem-se para a entropia após a mistura

$$\begin{aligned} S_{\text{final}} &= k_B \ln \left(\frac{N!}{n_A! n_B!} \right) \\ &= k_B [(n \ln n - n) - (n_A \ln n_A - n_A) - (n_B \ln n_B - n_B)] \\ &= k_B [n_A (\ln n - \ln n_A) + n_B (\ln n - \ln n_B)] \end{aligned}$$

que é igual à equação acima obtida usando a definição de entropia segundo Clausius,

$$\Delta S_{\text{mis}} = -nk_B [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]. \quad (2.51 \text{ repetida})$$

Esta equação descreve a variação de entropia de soluções ideais e vamos usá-la no estudo de soluções e misturas de polímeros.

Variações Resultantes de Transições de Fase

Vamos ver em §3.3 que quando uma substância sofre uma mudança de estado, vulgo transição de fase, há descontinuidades nas algumas variáveis termodinâmicas. Em processos como a fusão (ou a vaporização) há variações abruptas no volume, entalpia e entropia. A fusão e o processo inverso (solidificação) são transformações reversíveis. Como a pressão constante a variação de entalpia é exactamente igual ao calor fornecido ao sistema, eq. (2.19), tem-se que a variação de entropia nestas transições de fase é dada por

$$\Delta S_{\text{t,fase}} = \frac{\Delta H_{\text{t,fase}}}{T_{\text{t,fase}}} \quad (2.52)$$

onde $T_{\text{t,fase}}$ é a temperatura à qual ocorre o processo de mudança de fase.

Variações Resultantes do Aumento da Temperatura

Definimos o valor zero da entropia a zero Kelvin. Obviamente a entropia varia com a temperatura. Esta variação ocorre em sólidos, líquidos e gases. Em qualquer uma destas substâncias há variações

de volume com a temperatura traduzidas pelos seus coeficientes de expansão volumétrica (§2.5).

Não podemos prever as variações de entropia com a temperatura usando os modelos de rede. Num sistema isolado, o número de células da rede é constante e o número de moléculas também. Logo poderíamos ser levados a concluir, erradamente, que Ω seria em princípio o mesmo.

Acontece que quando variamos a temperatura estamos também a alterar a energia das moléculas e o número de microestados acessíveis. As moléculas vão poder aceder a níveis de energia que não estavam disponíveis a temperaturas mais baixas. Para podermos descrever estas variações necessitamos primeiro de quantificar os níveis de energia acessíveis (os macroestados), depois descrever a sua probabilidade de ocupação (os microestados) e por fim relacionar a probabilidade com a entropia.

Para fazermos esta descrição temos de sair do domínio da termodinâmica (macroscópico) e entrar num outro domínio, o da física estatística. O resultado desta abordagem é a **distribuição de Boltzmann** que descreve a probabilidade de ocupação dos diferentes níveis de energia de um sistema em contacto com um banho térmico a temperatura constante. Se para além de variações de temperatura houver fluxo de matéria, temos também de contabilizar introduzindo uma nova distribuição, a **distribuição de Gibbs**. Deixamos a descrição destas duas distribuições e a sua aplicação a materiais para outro capítulo.

Abstraindo-nos desta descrição microscópica, podemos usar a relação entre entalpia e capacidade calorífica (eq. (2.20)), juntamente com a eq. (2.19) para estabelecer a variação da entropia numa gama de temperatura (entre T_i e T_f), com C_p ,

$$dS = \left(\frac{dH}{T} \right)_{p,n} = \left(\frac{C_p dT}{T} \right)_{p,N}. \quad (2.53)$$

Integrando o diferencial em função da temperatura

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{C_p dT}{T} \right)_{p,n} = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right). \quad (2.54)$$

Exercício 2.18

Admita que tem uma solução com 1 mol (número de Avogadro) de moléculas dipolares. Cada molécula tem um polo positivo e outro negativo.

a) Na ausência de um campo eléctrico os dipolos apontam para Norte (N), Sul (S), Este (E) e Oeste (O) com igual probabilidade. A partir da equação de Boltzmann da entropia, obtenha uma expressão para a entropia total do sistema composto por n moléculas dipolares (com $n = N_{Av}$) e calcule o valor numérico da entropia inicial admitindo que $P(N) = P(S) = P(E) = P(O) = 1/4$. Escreva a expressão da entropia inicial.

b) Após a aplicação de um campo eléctrico há mais polos positivos orientados para norte e menos para sul. A distribuição de probabilidades alterou-se para $P(N) = 7/16$; $P(S) = 1/4$; $P(E) = 1/4$; $P(O) = 1/16$. Calcule a entropia após a aplicação do campo e a sua variação.

c) Em que direcção o campo tem o seu polo positivo (N), (E), (O), (S) ou outro? Porquê?

Solução:

a) A entropia dos componentes isolados é

$$S_{isolado} = S_N + S_S + S_E + S_O = 0.$$

No sistema

$$S_{total} = k_B \ln \left(\frac{n!}{n_N! n_S! n_E! n_O!} \right)$$

com $n = n_N + n_S + n_E + n_O$.

Aplicando a aproximação de Stirling tem-se que a entropia do sistema na ausência de campo (entropia inicial) é

$$S_i = -nk_B [x_N \ln x_N + x_S \ln x_S + x_E \ln x_E + x_O \ln x_O]$$

com $x_N = P(N)$; o mesmo para as outras fracções. A substituição por valores numéricos dá $S_i = 11.53 \text{ JK}^{-1}$

b) A substituição dos valores na mesma equação dá para a entropia final, após a aplicação do campo, $S_f = 10.21 \text{ JK}^{-1}$.

$$\Delta S = S_f - S_i = -1.32 \text{ JK}^{-1}$$

c) Os dipolos apontam da carga negativa para a positiva. O sentido do campo é o oposto. Como há mais dipolos a apontar para norte, o campo aponta para sul, mais exactamente para sudeste.

Exercício 2.19

Colocamos um bloco com 1 kg de gelo a 0°C em contacto com um reservatório (por exemplo o ar) a 20°C .

Calcule a variação de entropia do gelo e do universo.

$$\text{Dados: } \Delta H_{f,gelo} = 333.5 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}; c_{p,H_2O} = 1.186 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Solução:

Usamos as eqs (2.6.3) e (2.6.3), a primeira para a fusão e a segunda para o aquecimento.

$$\Delta S_{gelo} = \frac{M_{gelo} \Delta H_{f,gelo}}{T_{f,gelo}} + M_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{f,gelo}} \right) = 1517 \text{ JK}^{-1}$$

O calor transferido da vizinhança (ar) para o sistema (bloco) na transformação a $p = \text{const}$ foi

$$\Delta Q_{ar \rightarrow gelo} = M_{gelo} \cdot \Delta H_{f,gelo} + M_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot (T_{final} - T_{f,gelo}) = 417 \text{ kJ}$$

e a variação de entropia do reservatório é

$$\Delta S_{ar} = \frac{-\Delta Q_{ar \rightarrow gelo}}{T_{ar}} = -1424 \text{ JK}^{-1}$$

A variação de entropia do universo é

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{gelo} + \Delta S_{ar} = 93.6 > 0 \text{ JK}^{-1}$$

Estratégia:

S extensivo. Logo S do sistema é a soma de S das partes.

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_A = Q_A / T_A; \text{ o mesmo para o B.}$$

Equilíbrio \Rightarrow calor que sai de A + calor que entra em B = 0 $\rightarrow T_e$ em função de T_A e T_B

Note que o ar perde menos entropia do que aquela ganha pelo gelo na fusão e posterior aquecimento.

E se a fusão do gelo ocorre na água a 0°C ? E se a fusão do gelo ocorre na água a 20°C ?

No primeiro caso não há variação da entropia do Universo: o que é perdido pela água é ganho pelo gelo e vice-versa. No segundo caso é variação é igual à calculada anteriormente.

Exercício 2.20

Dois blocos com massa M cada e do mesmo material, um à temperatura T_h e outro à temperatura T_c são postos em contacto por um condutor ideal até que atinjam o equilíbrio térmico. Mostre que a variação de entropia do sistema é dada por

$$\Delta S = C_p \ln \frac{(T_h + T_c)^2}{4T_h T_c}$$

com C_p em JK^{-1} .

Solução:

Hipóteses: Admito que os blocos e condutor fazem parte de um sistema isolado. Admito que a capacidade calorífica é constante na janela de temperatura entre T_h e T_c .

$$A \text{ } p = \text{const}, q_p = \Delta H = C_p \Delta T = M c_p \Delta T.$$

O bloco A a T_h perde calor $-q_A$ e a sua temperatura desce do valor inicial T_h para o valor de final de equilíbrio térmico T_e . Tem-se $-q_A = -\Delta H_A = -M c_p (T_e - T_h)$.

O inverso acontece para o bloco B.

A lei zero da termodinâmica exige no equilíbrio que $-q_A = q_B$, ou seja:

$$M c_p (T_h - T_e) = +M c_p (T_e - T_c) \iff T_e = \frac{T_h + T_c}{2}.$$

A pressão constante a variação de entropia é dada pela equação 2.6.3:

Para A

$$\Delta S_A = M c_p \ln \left(\frac{T_e}{T_h} \right)$$

e para o B

$$\Delta S_B = M c_p \ln \left(\frac{T_e}{T_c} \right).$$

A variação da entropia do sistema é a soma da variação da entropia dos seus constituintes:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_A + \Delta S_B = M c_p \left[\ln \left(\frac{T_h + T_c}{2T_c} \right) + \ln \left(\frac{T_h + T_c}{2T_h} \right) \right]$$

que conduz à equação pedida se a massa de cada bloco for exactamente 1 kg. Para massas diferentes é necessário incluir um factor diferente de um na equação.

2.7 Resumo–Leis

As leis da termodinâmica fazem uso de variáveis de estado (V, p, T), e de funções de estado (U, H, S). Estas leis são aplicáveis em condições de equilíbrio termodinâmico.

A primeira lei estabelece a conservação da energia do sistema e a segunda indica o sentido da sua evolução quando o sistema sofre uma transformação. Associada à segunda lei está o conceito de entropia. Há duas definições que são equivalentes, a de Clausius (macroscópica) e a de Boltzmann (microscópica).

A definição microscópica está ligada à distribuição das moléculas do sistema pelos diferentes estados energéticos (microestados). É por isto que quando $T = 0$ K, todas as moléculas se encontram no estado fundamental, sendo $U = 0$ J e $S = 0$ JK⁻¹ – porque a multiplicidade é $\omega = 1$ e $\ln(1) = 0$ (as moléculas são todas indistinguíveis entre si).

A definição macroscópica é usada no cálculo da variação da entropia em sistemas termodinâmicos que sofrem transformações.

Os sistemas físicos e químicos sofrem sempre transformações que os levam de um estado de equilíbrio para outro. Um tipo particular de transformações são as **reversíveis**. Estas transformações processam-se **lentamente** e podem ocorrer a pressão constante (*isobáricas*), volume constante (*isocóricas*), temperatura constante (*isotérmicas*) ou ainda sem que ocorram trocas de calor do sistema com a vizinhança (*adiabáticas*).

As transformações adiabáticas pressupõem que o sistema está termicamente isolado da vizinhança. O isolamento pode ser feito, por exemplo, envolvendo o sistema com um material com baixa condutividade térmica. Estas transformações podem ser reversíveis [$\Delta Q = 0$ e $\Delta S = 0$] ou irreversíveis [$\Delta Q = 0$ e $\Delta S > 0$]. As adiabáticas reversíveis são também *isentrópicas* ($\Delta S = 0$).

Em todas estas transformações há conservação da energia interna (primeira lei) e nos estados inicial e final da transformação há equilíbrio térmico (lei zero), para além de equilíbrio mecânico e químico (primeira lei de novo).

Note que as **transformações não são sinónimo de transição de fase** (mudança de estado), mas elas podem envolver também estas transições. Podemos, por exemplo, calcular as variações de energia interna, entalpia ou entropia que ocorrem quando um quilograma de gelo a uma temperatura negativa é aquecido até à temperatura ambiente.

Definimos quatro propriedades de um sistema: C_V, C_p, α e κ . Há funções de estado que podem ser expressas em função destas propriedades, por exemplo U e H .

As **funções de estado** U, H e S podem estar associadas a **variações de estado do sistema** e simultaneamente serem também **propriedades**. Assim, podemos definir a entalpia H° e entropia S° padrão de uma substância à temperatura de 298 K e pressão de 1 atm. Podemos ainda medir a entalpia de fusão de uma substância e associá-la à energia gasta no rompimento das ligações nos cristais que a constituem e

com isto calcular a variação de entropia na transição de fase.

Vamos ver no próximo capítulo que estas variações de entalpia e entropia são usadas juntamente para definir uma outra função de estado – a energia livre de Gibbs – que nos permitirá quantificar a estabilidade de sistemas termodinâmicos.

Na ausência de transições de fase as funções de estado anteriores são uma medida da energia adicionada ao sistema que se reflete no aumento da sua temperatura, por outras palavras, na energia por ele acumulada. O oposto acontece quando a energia é removida do sistema.

Nos problemas envolvendo transformações temos primeiro de identificar os estados de equilíbrio e as variáveis (p, V, T) em cada um desses estados. Algumas serão conhecidas, outras não. As desconhecidas são calculadas usando as equações específicas das transformações que conduziram o sistema de um estado de equilíbrio para outro estado de equilíbrio.

Equilíbrio termodinâmico e reversibilidade não são a mesma coisa. Podemos ter uma transformação irreversível em que os estados inicial e final são estados de equilíbrio. Só a existência destes estados nos permite usar funções de estado no tratamento de transformações irreversíveis.

A variação das funções de estado depende apenas do seu valor nos estados de equilíbrio e é independente da forma (*caminho*) como estes estados foram atingidos. É esta propriedade das funções de estado que nos permite **decompor** uma transformação **reversível ou irreversível** entre dois estados de equilíbrio **numa sequência de duas ou mais transformações reversíveis** entre esses mesmos estados.

Nos problemas envolvendo ciclos temos de identificar se trata de uma máquina térmica, bomba de calor ou frigorífico. Usamos as equações específicas do sistema (rendimento da máquina ou coeficiente de desempenho). Temos ainda de identificar, ou calcular, a temperatura das fontes. Há sempre uma fonte quente e outra fria, transferências de calor e trabalho realizado pelo sistema (caso da máquina térmica) ou sobre o sistema (caso do ciclo de Carnot invertido). Pode ainda haver perdas de uma das fontes para o exterior. Note que num sistema fechado o equilíbrio térmico implica sempre que o calor que entra é igual ao que sai.

2.8 Exercícios

Responda mentalmente às questões teóricas propostas. Se tiver dúvidas, ou desconhecer a resposta, volte a ler as secções anteriores.

Questões Teóricas

T-1. Porque é que a lei zero faz referência a um terceiro corpo?

T-2. Escreva a primeira lei para os três tipos de sistemas termodinâmicos.

- T-3.** Porque razão associamos entalpia à energia interna de um sistema a pressão constante?
- T-4.** O que é que um corpo armazena, calor ou energia interna?
- T-5.** Qual é o efeito das transições de fase (ex. fusão) na variação com a temperatura da energia interna?
- T-6.** Qual é o efeito da fusão de um sólido na variação da entalpia com a temperatura ?
- T-7.** O que é que mede, a nível microscópico, a entalpia de fusão de um sólido?
- T-8.** Qual é a principal característica de uma transformação reversível?
- T-9.** Numa transformação isobárica o calor fornecido é convertido directamente em trabalho realizado? E numa transformação isotérmica?
- T-10.** O que são transformações i) adiabáticas e ii) isentrópicas?
- T-11.** Qual é a origem física do trabalho numa transformação adiabática?
- T-12.** Em que condições uma transformação adiabática é irreversível?
- T-13.** Em que transformações, e em que condições, a variação de entropia é nula?
- T-14.** O que acontece à energia interna de um sistema quando ele realiza trabalho?
- T-15.** O que acontece à entropia de um sistema quando ele realiza trabalho?
- T-16.** O que é o teorema da equipartição?
- T-17.** Porque razão as moléculas diatómicas e poliatómicas lineares têm o mesmo valor de c_V ?
- T-18.** Em que consiste a lei de Dulong-Petit?
- T-19.** Por que razão líquidos e sólidos têm valores aproximadamente iguais de c_p e c_V ? Que relação é que isto tem com α e κ ?
- T-20.** Por que razão $c_p > c_V$?
- T-21.** Propriedades como α , κ e c_p variam sempre de forma regular com a temperatura, ou podem sofrer variações abruptas a temperaturas específicas? Se sim, o que representam essas temperaturas?
- T-22.** Qual o requisito que a capacidade calorífica de um reservatório deve possuir para que a sua temperatura se mantenha inalterada quando ele efectua trocas de calor? O que conclui sobre a existência física de reservatórios?

- T-23.** Porque é que a entropia de um reservatório varia quando há trocas de calor, mas a sua temperatura mantém-se inalterada?
- T-24.** Em que condições é que a variação de entropia é negativa? Esta possibilidade não viola a segunda lei? Porquê?
- T-25.** O que distingue um ciclo de Carnot de um ciclo de Carnot invertido? Quais são as etapas de um e de outro?
- T-26.** Em que condições é que o rendimento de uma máquina térmica é máximo?
- T-27.** Porque razão um ciclo de Carnot invertido é usado para representar o funcionamento de uma bomba de calor e frigorífico?
- T-28.** Em que condições o desempenho de uma bomba de calor é máximo?
- T-29.** Porque que razão o desempenho das bombas de calor é pobre em climas frios?
- T-30.** Como é que calculamos a variação de entropia em transformações irreversíveis, entre um estado i e outro f , se nestas transformações $dS \neq dQ/T$?
- T-31.** Por que razão se faz a associação de entropia com a dispersão de energia (ou trabalho perdido)?
- T-32.** O que é a entropia padrão?
- T-33.** Como procede para calcular a variação de entropia numa reacção química?
- T-34.** O que diferencia um macroestado de um microestado?
- T-35.** O que é a multiplicidade e qual a sua ligação à entropia?
- T-36.** O que são modelos de rede e para que servem?
- T-37.** O que acontecerá quando toda a energia do Universo se distribuir uniformemente e entropia atingir o seu valor máximo?
- T-38.** Qual a justificação física para se definir o valor zero da entropia a 0 K? Qual a relação desta definição com a energia interna a 0 K?

Questões - Aplicação de Conceitos

- A-1.** Um gás ideal está confinado por um cilindro com um pistão. Será possível ocorrer a expansão isotérmica reversível do gás com $p_{ex} = \text{const}$?
- A-2.** Numa transformação isobárica tem-se $\Delta H = \Delta Q = nc_p\Delta T$ e $\Delta U = nc_v\Delta T$. Explique.

A-3. Numa transformação isocórica tem-se $\Delta U = \Delta Q = \frac{c_V}{R} V \Delta p$ e $\Delta H = \frac{c_p}{R} V \Delta p$. Explique.

A-4. A borracha, como todos os polímeros, é um mau condutor térmico. O estiramento rápido de uma tira de borracha pode ser considerado como uma deformação isotérmica. Neste estiramento pode medir-se o aumento da temperatura da borracha. Explique usando a primeira lei.

A-5. Considere como sistema termodinâmico a água armazenada numa garrafa de termos ideal. O que acontece se a garrafa for agitada vigorosamente? Descreva e justifique as variações de $\Delta Q, \Delta W$ e ΔU .

A-6. Uma **expansão livre** é a expansão de um gás na **ausência de qualquer pressão exterior** $p_{ex} = 0$. Este processo só pode ocorrer no vácuo. Uma forma de realizar experimentalmente esta expansão é unir dois balões por uma válvula. Um dos balões está cheio com um gás e o outro foi evacuado. Quando se abre a válvula ocorre uma expansão livre. Verifique que nas expansões livres $\Delta W = \Delta Q = \Delta T = \Delta U = \Delta H = 0$.

A-7. Considere a expansão adiabática de um gás no vácuo e a expansão isotérmica de um gás, também no vácuo ($p_{ex} = 0$). Mostre a equivalência entre os dois processos.

A-8. Partindo da eq. (2.8) e da definição de entropia obtém-se que a variação de entropia na transformação isotérmica reversível de um gás ideal é

$$\Delta S_{\text{gás}} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

(Imagine o gás confinado a um pistão e mergulhado num reservatório térmico; a expansão ocorre por remoção gradual da massa que actua sobre o pistão.) Quantifique as variações de entropia no reservatório e universo.

A-9. A variação de entropia do gás na expansão adiabática livre do gás também é

$$\Delta S_{\text{gás}} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Quantifique as variações de entropia no reservatório e universo.

A-10. Partindo do mesmo estado inicial (A), represente em diagramas $p - T$ uma compressão isocórica e uma expansão adiabática.

A-11. Partindo do mesmo estado inicial (A), represente num diagrama $S - T$ as transformações isobáricas, isocórica, isotérmicas e adiabáticas reversíveis.

A-12. Há apenas dois factores que fazem variar a entropia de um sistema fechado: as trocas de calor e processos dissipativos internos

(reacções que podem conduzir a variações de temperatura, efeitos de atrito, etc.). Mostre que uma transformação adiabática só é isentrópica se for também reversível (adiabática reversível).

A-13. Mostre que uma expansão adiabática reversível de um gás ideal pode ser decomposta numa expansão isotérmica e num arrefecimento isocórico. (Faça primeiro a representação gráfica das transformações e mostre depois matematicamente.)

A-14. Partindo da condição $pV^\gamma = K = p_i V_i^\gamma$, onde K é constante e p_i, V_i são os valores no estado inicial do sistema, mostre que o trabalho da transformação adiabática de um gás ideal é dado por

$$W = -K \frac{V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma} = -p_i V_i^\gamma \frac{V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma} = -\frac{p_f V_f - p_i V_i}{1-\gamma}.$$

A-15. Estudou três tipos de máquinas de Carnot: (i) a máquina térmica, (ii) a bomba de calor e (iii) o frigorífico. Para cada uma delas definem-se parâmetros que caracterizam o seu rendimento ou desempenho. Considerando as temperaturas das fontes, represente as diferentes máquinas de Carnot e escreva os parâmetros que as caracterizam.

A-16. Podemos usar a definição microscópica de entropia para quantificar trocas de calor entre dois corpos a temperaturas diferentes, por exemplo na mistura de dois gases A e B a temperaturas T_A e T_B ? Se sim, em que condições?

A-17. Mostre que o diferencial total do volume de um gás ideal com um número fixo de moles é um diferencial exacto.

Solução:
$$\left(\frac{\partial \frac{nR}{p}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \frac{-nRT}{p^2}}{\partial T} \right)_p = \frac{-nR}{p^2}$$

A-18. Mostre que o diferencial do trabalho de expansão de um gás ideal com um número fixo de moles é um diferencial não exacto.

Solução:
$$\left(\frac{-\partial nR}{\partial p} \right)_T = 0 \neq \left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

Problemas

P-1. Um problema de equilíbrio térmico. Duas barras de cobre pesando 60 kg cada, uma a 175 °C e a outra a 40 °C são colocadas em contacto. Sabendo que a capacidade calorífica do cobre é $C_p = 385 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ calcule a temperatura no equilíbrio e a calor transferido entre as duas barras.

P-2. Considere um cilindro contendo um gás comprimido com um pistão. Sobre o pistão é colocada a massa de 100 g o que faz o pistão descer 20 cm, estabilizando de seguida. O cilindro contém uma resistência de 10Ω por onde passa uma corrente de 10 A durante 0.2 s.

Calcule a variação de energia interna do sistema até ao estado de equilíbrio. **Solução:**

P-3. Uma lâmpada economizadora de 11 W fornece a mesma iluminação que uma lâmpada convencional de 60 W. a) Qual é a poupança de energia num ano se lâmpada funcionar 5 horas por dia? b) Segundo dados de 2017, há em Portugal 3.6 milhões de habitações. Se cada uma tiver tipicamente 8 lâmpadas, qual é a poupança de energia no país? **Solução:**

P-4. Uma barra de metal com 0.05 kg é aquecida a 200°C e depois mergulhada num copo com 0.400 kg de água inicialmente a 20°C . Se a temperatura final do sistema água + barra de metal é 22.4°C , determine a capacidade calorífica específica da barra de metal.

Solução: $452.54 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

P-5. Explosões em líquidos como a nitroglicerina devem-se a bolhas de bolhas do próprio vapor existentes no líquido. A compressão adiabática do gás provoca o aumento da temperatura e a explosão. Admita que a 300 K o líquido tem uma bolha de ar com 5 mm de diâmetro. Sabendo que a sua temperatura de ignição é 1100°C , e que um choque mecânico provoca a compressão adiabática da bolha, calcule o seu diâmetro mínimo para que ocorra a explosão. Dado: $C_V/nR = 3$ para o vapor.

Solução: 1.09 mm

P-6. Depois de um dia de aulas, um aluno(a) da UM chega a casa e antes de começar a resolver os problemas de CP-I decide fazer um chá. Para isso, aquece 0.5 L de água, inicialmente a 20°C , no microondas. A potência com que o microondas aquece a água é 1200 W.

O temporizador do microondas está avariado e ele(a) roda-o para o máximo. De cansado(a) que está, adormece e acorda com a explosão do vidro do microondas, depois da água ter evaporado completamente, do vapor de água acumulado no interior do microondas ter sido continuamente aquecido e da sua pressão ter atingido o valor de 10 atm.

Dados: $c_{p,H_2O} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 4.186 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\Delta H_{vap,H_2O} = 540 \text{ cal g}^{-1} = 2.26 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g cm}^{-3}$

a) Qual o tempo que seria necessário marcar no temporizador para a temperatura da água atingir 100°C ?

(b) Uma vez atingidos os 100°C , quanto tempo teríamos de esperar para que toda a água evaporasse?

(c) Toda a água inicial está agora no estado de vapor a 100°C e à pressão de 1 atm. O volume do vapor é constante e igual ao volume do microondas. O vapor sofre uma transformação isocórica, é aquecido e a pressão aumenta até 10 atm. A capacidade calorífica a volume constante de moléculas diatómicas como a água, que têm apenas graus de liberdade associados a movimentos rotacionais e vibracionais, é $c_v = 9R/2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Admitindo que o vapor se comporta como uma gás ideal, calcule:

- a temperatura a que ele tem de ser aquecido para que a sua pressão atinja as 10 atm,
- a energia fornecida para isso acontecer e
- o tempo total de espera para a ocorrência da explosão.

Solução: a) 2.5 min; b) 941 s; c) $T = 3730 \text{ K}$; $Q = 3.49 \text{ MJ}$; 2907 s.

P-7. Uma garrafa de termos ideal contém 130 g de água a 80.0°C . Adiciona à água um cubo de gelo com 12.0 g a 0°C para formar o sistema gelo-água. (a) Qual é a temperatura de equilíbrio do sistema? (b) Calcule a variação de entropia do cubo de gelo nas duas situações seguintes: (i) quando derrete; (ii) quando aquece até atingir equilíbrio. (c) Qual é a variação de entropia da água inicial enquanto arrefece até ao equilíbrio? (d) Qual é a variação de entropia total do sistema gelo-água até ao equilíbrio?

Ajuda: A garrafa não troca calor com o exterior .

Dados: $\Delta h_f = 3.340 \text{ kJkg}^{-1}$, $c_p = 4186 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solução:

P-8. Uma máquina térmica está ligada a dois reservatórios, um de alumínio fundido a (660°C) e um bloco de mercúrio sólido a (-38.9°C). Em cada ciclo a solidifica 1.00 g de alumínio e funde 15.0 g de mercúrio.

- a) Qual é a eficiência da máquina?
- b) Qual seria a sua eficiência se ela funcionasse como uma máquina de Carnot?

Dados: $\Delta h_{f,Al} = 3.97 \times 10^5 \text{ Jkg}^{-1}$; $\Delta h_{f,Hg} = 1.18 \times 10^4 \text{ Jkg}^{-1}$.

P-9. Coloca 5 L de água a 15°C no congelador de um frigorífico a -10°C . A temperatura ambiente é 25°C e o frigorífico é ideal. Admita igual densidade para a água e gelo e que $c_{p,H_2O} = 4.186 \text{ kJkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $c_{p,gelo} = 2.093 \text{ kJkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Delta h_{f,gelo} = 3.340 \text{ kJkg}^{-1}$.

- a) Calcule a quantidade de calor que teria de retirar para produzir 5 kg de gelo a -10°C e o trabalho que teria de efectuar. A potência típica dos frigoríficos domésticos é 200 W. Quantos minutos teria de esperar para obter os 5 kg de gelo a -10°C se os frigoríficos domésticos fossem máquinas de Carnot?

- b) Calcule a variação de entropia ocorrida na transformação de 5 L de água a 15°C em 5 kg de gelo a -10°C .

a) Calculo o ΔH . A partir da potência calculo o tempo.

b) Só há transição de fase. Restante, mesmo que em a) c) Vapor – gás ideal: V const. $p_i/T_i = p_f/T_f$, tiro o Tf. Uso a relação de $c_v \Delta T$ com ΔU para calcular a energia fornecida. Procedo com em a) e b) para calcular o tempo.

c) Calcule a variação de entropia total (sistema e vizinhança).

Solução: a) $Q_c = -435.3 \text{ kJ}$; $\Delta W = 57.897 \text{ kJ}$; $\Delta t = 4.817 \text{ min}$.

b) $\Delta S_{sis} = -1.57 \text{ kJK}^{-1}$; c) $\Delta S_{viz} = +1.65 \text{ kJK}^{-1}$; $\Delta S_{tot} = +83.82 \text{ JK}^{-1}$

P-10. A integração do diferencial do volume de um fluido em função da pressão e temperatura, numa gama de valores de temperatura e pressão em que o fluido não sofra mudanças de estado (transições de fase) permite obter

$$V = Ke^{\alpha T} \cdot e^{-\kappa p}$$

onde K uma constante de integração.

a) Mostre que V é uma função de estado.

b) Porque razão a validade da equação anterior está limitada a gamas de temperatura onde não ocorram transições de fase?

Solução:

P-11. Uma bomba exterior enche de hidrogénio um balão esférico com 0.3 m de diâmetro até à pressão de 150 kPa. O gás é aquecido e o seu diâmetro aumenta até 0.4 m, altura em que a pressão atinge 200 kPa. A pressão é directamente proporcional ao diâmetro do balão. Quando o balão está vazio a pressão é igual à pressão atmosférica.

a) Calcule o trabalho realizado pelo gás na variação do diâmetro do balão.

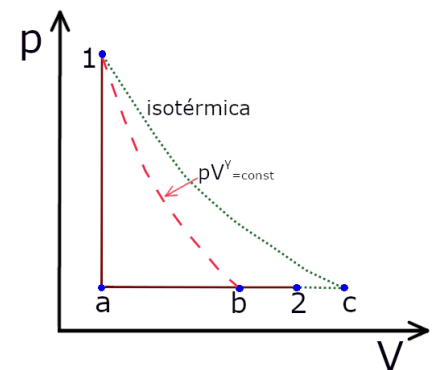
b) Calcule o trabalho realizado pelo balão sobre a atmosfera. Admita que $p_{atm} = 100 \text{ kPa}$.

Entropia

P-12. (***) Obtenha uma equação para a variação de entropia de um gás ideal que sofra uma transformação qualquer, reversível ou irreversível. Utilize a definição de variação de entropia numa transformação reversível entre dois estados (1 e 2) $dS = dQ/T$ e admita que a capacidade calorífica é constante.

Solução: $\Delta S = R \ln(p_1/p_2) + C_p \ln(T_2/T_1)$

P-13. Uma fonte quente a $538 \text{ }^\circ\text{C}$ é colocada em contacto com uma fonte fria a $260 \text{ }^\circ\text{C}$. O calor transferido para a fonte fria foi de 1055 kJ. Calcule a variação de entropia no universo resultante da desta troca de calor.



2.9 Equações Chave Capítulo 2

Lei Zero: Se $\Delta Q_{A \rightarrow C} = \Delta Q_{B \rightarrow C}$ então $T_A = T_B = T_C$

Primeira Lei:

isolados: $dU = 0$

fechados: $dU = dQ + dW$

abertos: $dU = dQ + dW + \mu dN$

Segunda Lei:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Terceira Lei:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{T} \right) = 0 \iff \lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Outras Definições e Propriedades:

$$H = U + PV$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$C_p - C_V = R$$

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa}$$

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

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Isobáricas:

Se realiza W

$$\Delta W = -p(V_f - V_i) = -p\Delta V = -nR\Delta T$$

é porque U aumentou

$$\Delta U = nc_V(T_f - T_i) = nc_V\Delta T = c_V \frac{p}{R} \Delta V$$

por ter recebido

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = n(c_V + R)\Delta T = nc_p\Delta T$$

que é o mesmo que

$$\Delta H = nc_p\Delta T \text{ e}$$

$$\Delta S = nc_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = nc_p \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Isocóricas:

Porque $\Delta V = 0$, $\Delta W = 0$ e $\Delta U = \Delta Q$

$$\Delta U = nc_V\Delta T = \frac{c_V}{R} V \Delta p$$

$$\Delta H = \frac{c_V}{R} V \Delta p + V \Delta p = \frac{c_p}{R} V \Delta p$$

$$\Delta S = nc_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = nc_V \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

Isotérmicas:

Porque $\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$ e $\Delta Q = -\Delta W$

$$\Delta W = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta Q = +nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Adiabáticas:

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

$$\text{mas } \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1}; \quad \frac{p_f}{p_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma \text{ e } \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\text{Se é reversível, como } W_{\text{expansão}} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -K \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma}$$

então

$$\Delta W = n c_V \Delta T = - \frac{p_f V_f - p_i V_i}{1 - \gamma}$$

$$\Delta S = 0$$

Se é **irreversível**, contra uma pressão exterior, então

$$\Delta W = -p_{\text{ex}} \Delta V$$

Como $p_{\text{ex}} = p_f$, tem-se $n c_V \Delta T = -p_f (V_f - V_i)$ que pode ser simplificada usando a equação de estado dos gases ideais.

$$\Delta S > 0$$

Expansão livre ($p_{\text{ex}} = 0$):

Da experiência $\Delta T = 0$. Então $\Delta U = 0$.

Porque $p_{\text{ex}} = 0$, $\Delta W = 0$. Assim $\Delta U = 0$, mas

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Variações da Entropia: (ver acima para isobáricas, isocóricas, isotérmicas e adiabáticas)

1. Numa transformação reversível

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

2. Numa transição de fase:

$$\Delta S_{\text{t,fase}} = \frac{\Delta H_{\text{t,fase}}}{T_{\text{t,fase}}}$$

3. Num aquecimento/arrefecimento sem transição de fase:

$$\Delta S = m c_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

4. Na vizinhança

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{q_{\text{viz}}}{T}$$

5. Numa transformação com temperatura igual nos estados inicial e final

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left(\frac{p_i}{p_f} \right)$$

6. Numa reacção química (entropia padrão, a 298 K e 1 atm):

$$\Delta S^\circ = \sum_i S^\circ(\text{prod}) - \sum_i S^\circ(\text{reag})$$

O mesmo no cálculo da variação da entalpia da reacção em condições padrão.

7. Na mistura de dois gases ou numa solução ideal com dois componentes A e B :

$$\Delta S_{\text{mis}} = -nk_B [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

Ciclos de Carnot e Carnot Invertido:

Máquina térmica- rendimento ou eficiência:

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

Máquina térmica – Relação calor \leftrightarrow temperatura:

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}$$

Frigorífico:

$$COP_R = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Bomba de calor:

$$COP_{bc} = \frac{|Q_h|}{|W|} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

Capítulo 3

Energias Livres e Transformações de Fase

3.1 Energias Livres de Helmholtz e Gibbs

Na aplicação da termodinâmica a sistemas comuns, por exemplo a mistura de duas substâncias, interessa-nos definir as condições em que a mistura é estável. Não conseguimos estabelecer essas condições apenas com base na primeira e na segunda lei. Com a primeira lei definimos a conservação de energia e a segunda obriga-nos conhecer as variações de entropia no sistema e na vizinhança. Como o nosso interesse principal é apenas o *sistema* temos de encontrar formas de definir as suas condições de estabilidade. Juntando as duas primeiras leis conseguimos fazê-lo, mas necessitamos de impor restrições adicionais a algumas variáveis termodinâmicas.

Da segunda lei vimos que

$$\begin{aligned}dS_{\text{univ}} &= dS_{\text{viz}} + dS_{\text{sist}} \geq 0 \\ &= \frac{dq_{\text{viz}}}{T} + dS_{\text{sist}} \geq 0 \\ &= -\frac{dq_{\text{sist}}}{T} + dS_{\text{sist}} \geq 0\end{aligned}$$

ou

$$dq_{\text{sist}} - TdS_{\text{sist}} \leq 0 \quad (3.1)$$

Consideramos agora duas situações possíveis em que a transformação pode ocorrer: a volume constante ou a pressão constante.

Volume Constante

Nesta situação $dq_{\text{sist}} = q_v = dU$ e pela eq.(2.6), §2.3, temos

$$dU_{\text{sist}} - TdS_{\text{sist}} = d(U - TS) = dF \leq 0$$

onde

$$F = U - TS \quad (3.2)$$

é a energia livre de Helmholtz.

A energia livre traduz a competição entre *energia* e *entropia* e as **estruturas em equilíbrio** são o reflexo dessa competição.

Se a temperatura baixar para zero Kelvin, a variação da energia livre depende apenas da energia e condição de equilíbrio (mecânico) é aquela que a minimiza.

Com o aumento da temperatura há o aparecimento do termo entrópico que é tanto mais dominante quanto maior for a temperatura.

Em polímeros e proteínas o aumento da temperatura altera a sua forma espacial. No caso das proteínas, um exemplo de equilíbrio químico é o associado à transição entre os estados desdobrados e dobrados da cadeia.

Outro exemplo da competição entre a energia e entropia no estado de equilíbrio é a dependência das cargas acumuladas na proteína do pH da solução. A migração das cargas para a solução aumenta entropia da proteína mas há um custo energético associado à remoção das cargas.

Energias livres ΔF e ΔG – estabilidade e sentido da transformação;
 $\Delta G = G_2 - G_1$: transformação de 1 \rightarrow 2.

variação	Estado do Sistema
= 0	equilíbrio
< 0	espontânea de 1 \rightarrow 2
> 0	instável (reversão) 2 \rightarrow 1

Pressão Constante

Neste caso, pela eq. (2.19), §2.4, $dq_{\text{sist}} = q_p = dH$ e

$$dH_{\text{sist}} - TdS_{\text{sist}} = d(H - TS) = dG \leq 0$$

onde

$$G = H - TS \quad (3.3)$$

é a energia livre de Gibbs.

3.1.1 Porquê Energias Livres?

Efectuando o diferencial das eqs. (3.2) e (3.3) percebemos porque razão se chamam a F e G **energia livres**. Em ambos os casos vamos concluir que elas representam o *trabalho máximo que o sistema pode efectuar sobre a vizinhança numa transformação reversível*. Assim, ΔF e ΔG fornecem-nos informação sobre o estado do sistema e o sentido da transformação, isto é, se o sistema está em equilíbrio ou não e para onde é que ele caminha.

F = U - TS

Variáveis de estado: V, T e (N para sistemas abertos).

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$= dQ_{rev} + dW_{rev} - TdS - SdT \quad \text{primeira lei}$$

$$= TdS_{rev} + dW_{rev} - TdS - SdT \quad \text{segunda lei}$$

$$dF = -pdV - SdT \quad \text{sistema fechado } c/W = -pV$$

$$dF = dW_{rev} \quad \text{a } T = \text{constante}$$

A energia livre de Helmholtz é igual ao trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança num processo reversível a temperatura constante.

G = H - TS

Variáveis de estado: p, T e (N para sistemas abertos).

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad \text{definição de entalpia}$$

$$= dQ_{rev} - pdV + dW_e + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$= TdS_{rev} + dW_e + VdP - TdS - SdT \quad \text{segunda lei}$$

$$dG = Vdp - SdT + dW_e$$

$$dG = dW_{e,max} \quad \text{a } p, T \text{ constantes}$$

Na penúltima equação aplicou-se a primeira lei com trabalho de expansão e trabalho extra (ver §2.1). A energia livre de Gibbs é igual ao trabalho máximo extra que um sistema realiza sobre a vizinhança num processo reversível a temperatura e pressão constantes.

Destas duas energia livres, a energia livre de Gibbs é mais importante do ponto de vista experimental, isto porque a maior parte das experiências são efectuadas a pressão constante (a pressão atmosférica) e a temperatura é facilmente controlável em laboratório. Note que para associar a energia livre de Gibbs ao trabalho extra necessitamos constringer duas variáveis termodinâmicas.

Exercício 3.1

Viu-se anteriormente que um tipo de trabalho extra é o trabalho de alongamento (ou de extensão). As cadeias longas dos polímeros podem, em algumas circunstâncias, ser tratadas como cadeias Gaussianas. Calcule a entropia e a força de deformação de uma cadeia Gaussiana.

Solução: A resolução do problema tem três etapas. Primeiro calculamos a partir da definição de Boltzmann a entropia de uma cadeia. Na etapa seguinte aplica-se a hipótese de idealidade das cadeias Gaussianas ($H = 0$) para se calcular a energia de Gibbs de uma cadeia. Finalmente substituiu-se o trabalho extra pelo trabalho de alongamento e determina-se a pressão e temperatura constante a força de deformação da cadeia.

Etapas 1:

Como $P(R) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/2} \times \exp(-\beta^2 R^2)$ e $S = k_B \ln(\Gamma P(R))$ tem-se

$$S = \text{const} - k_B \beta^2 R^2$$

onde a constante engloba o factor pré-exponencial da distribuição de Gauss.

Etapas 2:

Como $G = H - TS$ e as cadeias gaussianas são ideais¹, o que implica que $H = 0$ e $G = -T \times \text{const} - T\beta^2 R^2$.

Etapas 3:

$$dG = f dr + V dP - S dT$$

A pressão e temperatura constante

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial R}\right)_{p,t} = 2k_B T \beta^2 R$$

Importância do resultado: A maioria dos sólidos dilatam quando aquecidos. Os polímeros em geral e as borrachas em particular contraem quando aquecidos. Para perceber que a equação anterior explica este comportamento imagine uma tira de borracha suspensa verticalmente com uma massa M numa das extremidades. A força é $f = Mg$ e o alongamento é

$$R = \frac{Mg}{2k_B \beta^2} \frac{1}{T}$$

Conclui-se que quando $T \uparrow$ $R \downarrow$.

O exercício seguinte ilustra a aplicação da energia livre de Gibbs na análise da estabilidade de uma fase.

¹Idealidade significa ausência de interações energéticas

Relações Importantes

Para F:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{S,N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,N}$$

Relação de Maxwell:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Para G:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{S,N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Relação de Maxwell:

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

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Uma **fase** é uma parte homogénea de um sistema em contacto com outras partes do sistema, mas delas separada por fronteiras bem definidas. Ex. Um líquido num copo. Temos três fases: a fase sólida (copo), o líquido em contacto com o vidro e a superfície do líquido em contacto com o ar (gás). A região de contacto entre duas fases é uma terceira fase. Chama-se a esta terceira fase **interfase** e distingue-se de uma fase por ser heterogénea, traduzindo a variação gradual de uma fase para outra.

A **interface** é a superfície a partir da qual a interfase aparece. Quando a espessura da interfase é reduzida, o contacto entre as fases é descrito unicamente pela interface. Exemplo de interface: superfície de separação entre óleo e água.

Exercício 3.2

Calcule a variação da energia livre na fusão do gelo a -10°C , 0°C e 10°C . Admita que a entalpia e entropia molar da água são independentes da temperatura e são iguais a 6.009 kJ mol^{-1} e $22.0\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

Solução: $T = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$

$$\overline{\Delta G} = 6.01 \times 10^3 - 273.15 \times 22.0 = 0 \text{ J mol}^{-1}$$

De igual forma se teria para

$$T = 10^\circ\text{C} \quad \Delta G = -0.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T = -10^\circ\text{C} \quad \Delta G = +0.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O gelo funde espontaneamente a 10°C ($-\Delta G < 0$) enquanto que a -10°C a fusão não ocorre porque a variação da energia livre de Gibbs é positiva

3.1.2 O Potencial Químico

No exemplo anterior usou-se a variação da **energia de Gibbs molar** para aferir a estabilidade de uma fase. Esta análise nunca poderia ser feita usando as entalpias e entropias do gelo e da água. Imagine um cubo de gelo num balde de água a 0°C . De acordo com o exercício anterior, o gelo estaria sempre em equilíbrio com a água, isto apesar de, neste caso particular, a energia livre da água ser maior do que a do gelo – o volume da água no balde é muito maior do que o volume do gelo. Para aferir a estabilidade de fases em sistemas abertos usam-se grandezas *intensivas* (independentes da massa).

Uma grandeza essencial nesse estudo é o **potencial químico**. Consideremos um sistema com duas fases, *A* e *B*. A sua energia interna é $U = Q + W + \mu_A N_A + \mu_B N_B$ e a variação da energia interna (considerando apenas o trabalho de expansão e uma transformação reversível) é

$$dU = dQ + dW + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B.$$

A variação da energia livre de Gibbs é

$$dG = V dp - S dT + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B.$$

A pressão, temperatura e concentração de *B* constantes, tem-se

$$\mu_A = \left(\frac{dG}{dN_A} \right)_{p, T, N_B}.$$

Exprimindo a concentração de *A* e *B* em *moles*, as unidades do potencial químico vêm em (Joule por mole).

Regra geral, define-se o potencial químico da fase *i* num sistema com *j* fases (ou componentes) como

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dN_i} \right)_{p, T, N_j (j \neq i)} = \overline{G}_i \quad (3.4)$$

Um sistema com duas fases, gelo e água, ou um soluto e um solvente, está em equilíbrio quando o potencial químico das duas fases é igual

$$\mu_A = \mu_B.$$

Se $\mu_A < \mu_B$ e se A é o solvente e B o soluto, então o soluto vai dissolver-se no solvente, aumentando o potencial deste até que os dois potenciais se igualem. Se o soluto for insolúvel no solvente há separação de fases.

3.2 Sentido da Transformação e Estados de Equilíbrio

Referimos em §2.2 que condição de equilíbrio termodinâmico é que haja equilíbrio térmico, mecânico e químico. A condição de equilíbrio químico é a igualdade dos potenciais químicos. Num sistema com duas fases a matéria flui da fase com maior potencial para a fase de menor potencial até à igualdade do potencial das duas fases. Há ainda as condições de equilíbrio mecânico e térmico.

Vimos também que podemos definir um sistema com um conjunto de variáveis termodinâmicas e funções de estado. As energias livres são funções de estado importantes porque nos são informação sobre o trabalho extra que um sistema pode efectuar. Se o trabalho extra for nulo, então não existem forças exteriores aplicadas e o sistema está em equilíbrio. Esta conclusão é importante e vamos analisá-la com mais detalhe.

Sem perda de generalidade, consideremos um trabalho mecânico aplicado ao sistema, por exemplo o trabalho de alongamento. Nesta situação tem-se que

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial R} \right)_{p,t}. \quad (3.5)$$

O equilíbrio exige que $f = 0$. Como $(\partial G / \partial R = 0)$ então o equilíbrio ocorre quando a energia livre tem um valor extremo, mais precisamente, um mínimo. Da definição de energia livre, conclui-se que para ela ter um valor mínimo a energia interna (ou entalpia) tem de ser mínima e a entropia tem de ser máxima.

Mínimo da Energia

Numa rede de um cristal perfeito a força de interacção entre os átomos resulta apenas da energia potencial de interacção. Este potencial tem tipicamente a forma de um potencial quadrático

$$V(r) = \frac{1}{2} k_{\text{elast}} (r - r_0)^2$$

onde k_{elast} é uma constante que traduz a intensidade da interacção e r_0 é a distância de separação no equilíbrio.

A força de interacção é pela eq.(3.5) definida como

$$f = - \left(\frac{dV(r)}{dr} \right). \quad (3.6)$$

Princípios dos extremos

A condição de equilíbrio exige:
 mínimo de energia livre
 mínimo da energia interna
 máximo da entropia
 A matéria flui do maior potencial químico para o menor. As moléculas movem-se de meios mais concentrados para outros mais diluídos até que se atinja uma concentração uniforme.

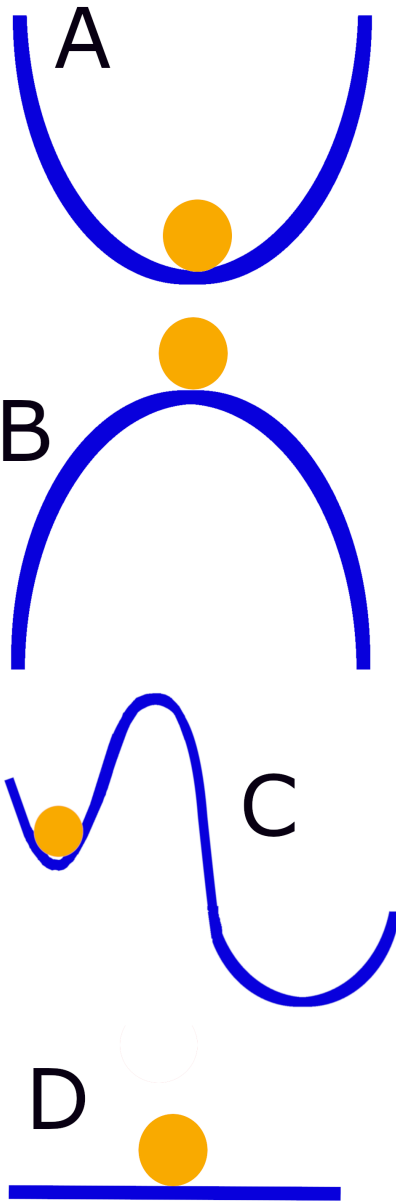


Figura 3.1 Tipos de estados de equilíbrio. A - estável, B - instável, C - metastável e D - neutro.

O sinal menos indica o caráter atrativo da força que é nula quando o potencial é mínimo (ver Fig. (3.1a).

Condição de Equilíbrio Estável

$$V(r) > V(r_0), \quad r \neq r_0$$

$$\frac{dV(x)}{dr} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^2V(x)}{dr^2} > 0 \quad \text{em } r = r_0$$

Exemplo: qualquer fase (S, L, G) no estado puro e na ausência de campos externos.

Condição de Equilíbrio Instável

$$V(r) < V(r_0), \quad r \neq r_0$$

$$\frac{dV(x)}{dr} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^2V(x)}{dr^2} < 0 \quad \text{em } r = r_0$$

Exemplo: um sólido e um líquido em equilíbrio à temperatura de fusão.

Condição de Equilíbrio Metastável

$$V(r) > V(r_0) \quad \text{para } |r - r_0| \text{ pequeno}$$

$$V(r) < V(r_0) \quad \text{para } |r - r_0| \text{ grande}$$

$$\frac{dV(x)}{dr} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^2V(x)}{dr^2} > 0 \quad \text{em } r = r_0$$

Exemplo: os materiais viscoelásticos (sobretudo polímeros, mas também metais) que quando submetidos a campos se deformam gradualmente no tempo, deixando de ser sólidos e passando a ter o comportamento de líquidos; a escala de tempo em que isto acontece é de dezenas de anos.

Condição de Equilíbrio Neutro

$$\frac{dV(x)}{dr} = 0 \quad \text{para qualquer valor de } r.$$

Exemplo: a distribuição de cargas na superfície de um corpo; a pressão do ar na atmosfera; um corpo numa superfície plana;

Máximo da Entropia

Vamos usar dois exemplos para demonstrar a relação entre *estado de equilíbrio* e *entropia máxima*. Em ambos os casos vamos considerar a mistura dois gases ideais num sistema isolado já indicado na Fig. 2.19.

No primeiro caso (CASO A) vamos considerar que a energia dos subsistemas A e B é diferente e contabilizamos as variações de energia de A e B necessárias ao equilíbrio, relacionando-as com a variação de entropia.

No segundo caso (CASO B) determinamos o extremo da equação que nos dá a variação da entropia na mistura, demonstrando que se trata de um máximo.

CASO A:

Seja E a energia total do sistema, $E = E_A + E_B$. Esta energia é constante por definição de sistema isolado. Então $dE_A = -dE_B$.

A entropia do sistema é a soma das entropias de A e B

$$S_{\text{total}} = S_A(E_A) + S_B(E_B) = k_B \ln(\Omega_A \Omega_B)$$

Maximizando a variação de entropia

$$\frac{dS}{dE_A} = \frac{dS_A}{dE_A} + \frac{dS_B}{dE_B} \frac{dE_B}{dE_A} = \frac{dS_A}{dE_A} - \frac{dS_B}{dE_B} = 0$$

ou

$$\frac{dS_A}{dE_A} = \frac{dS_B}{dE_B}$$

Definindo a temperatura como

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

tem-se que o extremo da entropia ocorre quando $T_A = T_B$, demonstrando que a condição de equilíbrio implica a maximização da entropia.

CASO B:

A equação da variação da entropia de uma mistura ideal de dois componentes (2.51) é

$$\Delta S_{\text{mis}} = -nk_B [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

Para a maximizar temos de ter em conta o seguinte:

i) a entropia é um propriedade extensiva, sendo função do número de moléculas dos dois componentes, n_A e n_B , ou seja, $S = S(n_A, n_B)$;
 ii) o cálculo do extremo de funções de várias variáveis obriga ao cálculo dos extremos segundo cada uma das variáveis independentes, neste caso $\partial S / \partial n_A$ e $\partial S / \partial n_B$;

iii) nos problemas com várias variáveis independentes há invariavelmente uma *relação* entre elas *que constrange a variação da função*; o constrangimento neste caso é $n = n_A + n_B = \text{const.}$

Para resolver o ponto i) temos de substituir os x_A e x_B pelos n correspondentes. O cálculo das derivadas parciais é simples. O problema surge na contabilização dos constrangimentos para calcular os extremos. Resolvemos este problema com recurso aos multiplicadores de Lagrange. Estes multiplicadores $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ são tantos quantos os constrangimentos g_1, g_2, \dots . Como neste caso só temos um constrangimento só precisamos de um multiplicador ao qual chamamos λ .

Temos então de derivar a equação

$$\Delta S_{\text{mis}} = k_B [n_A (\ln(n_A + n_B) - \ln n_A) + n_B (\ln(n_A + n_B) - \ln n_B)]$$

sujeita ao constrangimento

$$g(n_A, n_B) = \lambda (n_A + n_B)$$

As derivações que temos de efectuar são as seguintes:

$$\frac{\partial S}{\partial n_A} = \frac{\partial g}{\partial n_A}$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial n_B} = \frac{\partial g}{\partial n_B}$$

O resultado é

$$\ln\left(\frac{n_A}{n_A + n_B}\right) = \lambda$$

$$\ln\left(\frac{n_B}{n_A + n_B}\right) = \lambda$$

que resolvidas dão

$$n_A = (n_A + n_B)e^\lambda$$

$$n_B = (n_A + n_B)e^\lambda$$

Resolvendo estas duas equações obtém-se $\lambda = 0.5$ e $n_A = n/2 = n_B$.

A entropia é máxima quando a concentração de A e B em cada um dos recipientes é 50% da concentração total, Fig. 3.2. Numa solução ideal o termo energético da energia livre é zero (as moléculas não interactivam entre si) restando apenas a contribuição entrópica,

$$\Delta G_{\text{mist}} = -T \Delta S_{\text{mist}}. \quad (3.7)$$

A Fig. 3.2 representa a variação destas duas contribuições em função da fração volúmica de A, definida como $\phi_A = V_A/(V_A + V_B)$ que igual a x_A . Note que o máximo da entropia corresponde ao mínimo da energia livre.

3.3 Transições de Fase e a energia livre de Gibbs G

O conhecimento da variação da energia livre com a temperatura e pressão permite-nos conhecer todas as outras funções de estado e variáveis termodinâmicas, definir transições de fase, estabelecer as condições de equilíbrio entre diferentes fases e construir diagramas de fase.

O ponto de partida é o diferencial da energia livre de Gibbs

$$dG = VdP - SdT \quad \text{sistema fechado} \quad (3.8)$$

ou

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad \text{sistema aberto} \quad (3.9)$$

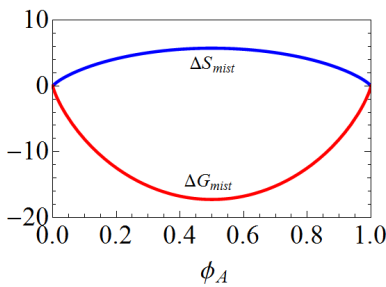


Figura 3.2 Variação da energia livre e da entropia de mistura de uma solução ideal em função da fração volúmica.

3.3.1 Transições de Fase de 1ª Ordem

Partindo da eq. (3.8) podem estabelecer-se as seguintes relações

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (3.10)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (3.11)$$

Com $S = (G - H)/T$ tem-se da última equação

$$-\frac{H}{T^2} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p$$

$$H = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_p \quad (3.12)$$

As equações, (3.10), (3.11) e (3.12) definem uma transição de fase de primeira ordem segundo Erhenfest. Estas transições chamam-se de **primeira ordem** por apresentarem descontinuidades em propriedades que são primeiras derivadas da energia de Gibbs em função da temperatura—o volume, a entropia e entalpia.

Também se pode visualizar uma transição de fase de 1ª ordem representando a energia de Gibbs molar (potencial químico) em função da temperatura. Sejam duas fases α e β . A condição de equilíbrio entre as fases implica que existe uma temperatura T_{tf} à qual $\mu_\alpha(T_{tf}) = \mu_\beta(T_{tf})$ ou $\bar{G}_\alpha(T_{tf}) = \bar{G}_\beta(T_{tf})$. À temperatura de equilíbrio

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} \right) = 0 \quad (3.13)$$

e como a fase mais estável é a de menor energia livre, o declive ($\partial\mu/\partial T$) diminui com o aumento da temperatura.

A Fig. 3.3 mostra a representação idealizada das transições de fase nos registos da energia livre, das suas primeiras derivadas e das segundas derivadas em função da temperatura.

3.3.2 Transições de Fase de 2ª ordem

Estas transições manifestam-se em descontinuidades nas propriedades que são segundas derivadas da energia de Gibbs em função da temperatura. Exemplos dessas propriedades são a capacidade calorífica, C_p , eq. (2.20), o coeficiente de expansão volumétrica, α , eq. (2.27) e o coeficiente de compressibilidade isotérmica κ , eq. (2.28). As suas relações com a energia livre de Gibbs são

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p \quad (3.14)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (3.15)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p \quad (3.16)$$

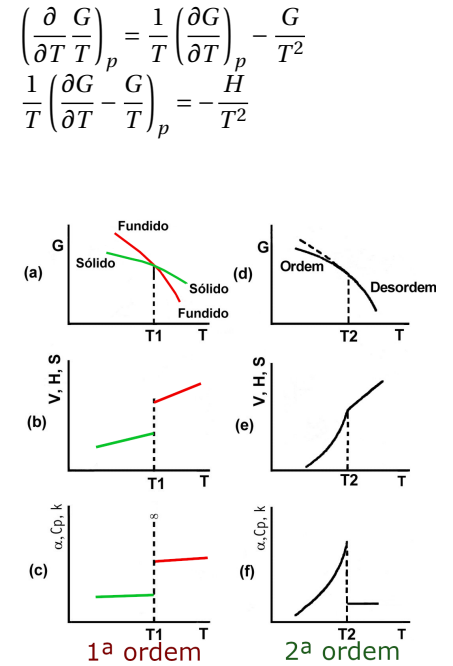


Figura 3.3 Transições de fase de 1ª ordem (a), (b) e (c) e segunda ordem (d), (e) e (f).

1ª ordem: variação do declive em G , descontinuidade nas primeiras derivadas de $G - V, S$ e H – e valor infinito nas segundas derivadas de $G - C_p, \alpha$ e κ .

2ª ordem: ponto de inflexão em G , variação de declive em V, S e H , e descontinuidade nas segundas derivadas $- C_p, \alpha$ e κ .

3.3.3 Análise das Transições de Fase

São transições de fase de 1ª ordem a fusão/solidificação, evaporação/condensação e sublimação/deposição. Estas transições envolvem sempre quebra/formação de ligações primárias (metálicas, iónicas ou covalentes) e secundárias (pontes de hidrogénio e van der Waals). A fusão, evaporação e sublimação são reacções endotérmicas. É necessário fornecer energia, o *calor latente de transformação*, para quebrar as ligações e promover a mudança de estado. Durante o processo o material comporta-se como um sorvedouro de calor. A energia térmica que lhe é fornecida não contribui para o aumento da temperatura. Ela é unicamente usada na quebra das ligações. O oposto acontece na solidificação, condensação e deposição (transformação de um vapor em sólido nas evaporadoras de alto vácuo para produzir filmes finos). Estes processos são exotérmicos.

As Figs. 3.4 e ?? indicam uma transição de fase de 1ª ordem – a fusão. A primeira é registada num dilatómetro e a propriedade medida é a variação do volume do material com a temperatura. Compare o registo com a Fig. 3.3b. A fusão ocorre numa gama de temperaturas devido ao tempo de resposta finito no equipamento. Mesmo para o polímero monodisperso, que idealmente deveria fundir a uma temperatura específica, verifica-se que a variação de volume é registada numa gama de temperaturas.

Na segunda figura, Fig. ??, a grandeza em ordenadas, o fluxo de calor, é proporcional à capacidade calorífica do indício:

$$\Delta\dot{Q} = M_{In}C_p(dT/dt),$$

onde \dot{Q} é o fluxo de calor medido (em mili Watt) e (dT/dt) é taxa de varrimento, geralmente 10 °C/min. Compare a Fig. ?? com a resposta idealizada para uma transição de fase de 1ª ordem quando ela é registada medindo uma propriedade que é uma segunda derivada da energia livre de Gibbs, Fig. 3.3c. *O pico é mais largo que o idealizado e a capacidade calorífica não é infinita.* Isto acontece porque, tal como no caso anterior, os instrumentos de medida têm um tempo de resposta finito. Como foi referido, à temperatura de fusão o material é um sorvedouro de calor e é impossível fornecer instantaneamente todo o calor latente necessário para que a fusão se dê da forma indicada na Fig. 3.3c.

As Figuras 2.7 e 2.9 representam a variação com a temperatura de C_p e α respectivamente para o poliestireno. Observa-se uma aparente descontinuidade nas propriedades medidas. Tratando-se de propriedades que são segundas derivadas da energia de Gibbs, podemos ser levados a concluir que a transição registada – a transição vítrea do poliestireno – é uma transição de fase de 2ª ordem (Fig. 3.3f), sobretudo porque a variação do volume específico à temperatura de transição é semelhante à indicada na Fig. 3.3e – ver Fig. 3.5.

Acontece que há um requisito adicional para que uma transição possa ser classificada como transição de fase de 2ª ordem. O requisito é que ela obedeça à razão de **Prigogine-Defay** que por sua vez resulta

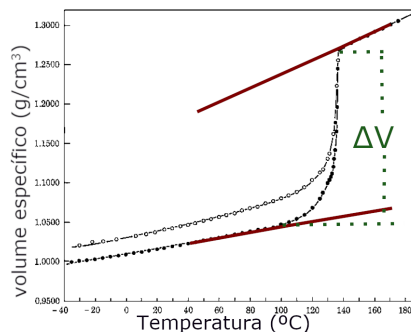


Figura 3.4 Fusão de dois polietilenos registadas num dilatómetro. A propriedade medida é a variação de volume com a temperatura. Símbolos a cheio: monodisperso; Símbolos abertos: polidisperso (cadeias com diferente comprimento)

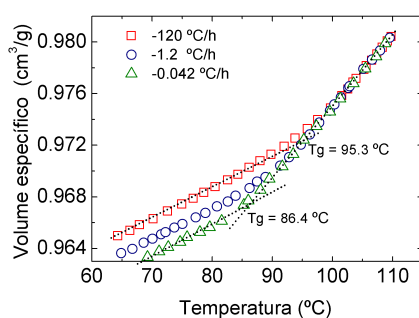


Figura 3.5 Variação do volume específico com a temperatura para o poliestireno. Resultado de três experiências com diferentes taxas de arrefecimento. A temperatura de transição vítrea é definida pelo ponto de intersecção das semirectas tangentes a fase líquida e fase vítrea.

de duas *equações de Ehrenfest para uma transição de fase de 2ª ordem*. Uma destas equações é equivalente a uma equação importante do equilíbrio de fases, a equação de **Clapeyron** e a sua equivalente para o equilíbrio de fases condensadas–sólidos ou líquidos–com o seu vapor, a equação de **Clausius-Clapeyron**.

3.3.4 As Equações de Ehrenfest para uma Transição de Fase de 2ª Ordem

Há três requisitos a que estas transições devem obedecer. O primeiro é a descontinuidade nas segundas derivadas já referido nas eqs. (3.14), (3.15) e (3.16). O segundo é a continuidade das primeiras derivadas da energia livre de Gibbs em função da temperatura nos limites à esquerda e direita da temperatura de transição e o terceiro é que as variações de V , S e H sejam nulas,

$$\Delta V = \Delta S = \Delta H = 0. \quad (3.17)$$

onde $\Delta V = V_g - V_l$; V_g é o volume do vidro ("glass") e V_l o volume do líquido. Relações idênticas podem ser definidas para as outras funções de estado, S e H . A continuidade ao longo da linha de equilíbrio, como indicado na Fig. 3.5, obriga a que estas funções sejam diferenciáveis. Como $\Delta H = T\Delta S$, basta estudarmos as variações de volume e entropia ao longo da linha de equilíbrio.

O diferencial de V em função de (p, T) já foi obtido anteriormente, eq. 2.26,

$$d[\Delta V(p, T)] = \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT = 0.$$

Resolvendo em ordem a dp/dT temos a **primeira equação de Ehrenfest**

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta (dV/dT)_p}{\Delta (dV/dp)_T} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}. \quad (3.18)$$

De igual forma temos para a variação da entropia,

$$d[\Delta S(p, T)] = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT = 0 \quad (3.19)$$

e a sua resolução em ordem a dp/dT permite obter a **segunda equação de Ehrenfest**

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta (dS/dT)_p}{\Delta (dS/dp)_T} = \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \frac{dH}{dT} \right)_p}{\Delta \left(\frac{dV}{dT} \right)_p} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta \alpha}. \quad (3.20)$$

A passagem de $(dS/dp)_T$ para $(dV/dT)_p$ resultou da aplicação das relações de Maxwell que se baseiam na igualdade das derivadas mistas.

Relações de Maxwell–Estabelecem-se estas relações efectuando o diferencial de uma **função de estado**, U , H , F ou G em função das variáveis de estado. Por exemplo, do diferencial da eq. (3.8) permite-nos obter as eqs. (3.10) e (3.11). Derivando cada uma das equações anteriores de forma a obtermos uma derivada mista temos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Porque G é um diferencial exacto,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Razão de Prigogine-Defay para vários materiais. As variações na capacidade calorífica e coeficiente de expansão volumétrica referem-se a valores antes e depois da transição. [Dados extraídos de A. J. Kovacs. Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude Phénoménologique. Adv. Polym. Sci. 3, 294 (1963)].

Material	Eq.(3.21)
Poliestireno	1.4
polivinil acetato	1.8
Policloreto vinilo	1.0
Borracha	1.2
Glucose	3.2
Glicerol	8.0
Selénio	1.2

Igualando as eqs. (3.18) e (3.20) tem-se a **razão de Prigogine-Defay**

$$\frac{\Delta\kappa\Delta C_p}{TV\Delta\alpha^2} = 1 \quad (3.21)$$

que deve ser estritamente obedecida por uma transição de fase de 2ª ordem. Na tabela ao lado verifica-se que a razão de Prigogine-Defay é superior a um para a maior parte dos polímeros listados. Nestas transições a capacidade calorífica depois da transição é inferior á capacidade calorífica antes da transição. A Fig. 3.6 ilustra uma transição de fase de segunda ordem no titanato de érbio (Er_2TiO_7) que corresponde à passagem de um comportamento antiferromagnético, em que os momentos magnéticos dos spins vizinhos se orientam de forma regular apontando em direcções opostas, para um comportamento paramagnético, em que há o desenvolvimento de momentos magnéticos induzidos por um campo e o desaparecimento do magnetismo quando o campo é removido.

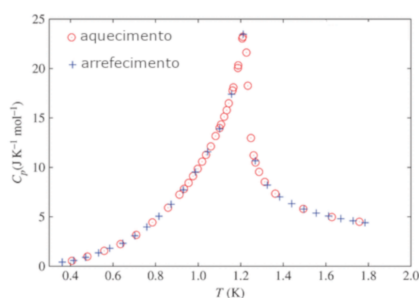


Figura 3.6 Transição de fase de segunda ordem no titanato de érbio. Note o valor menor da capacidade calorífica depois da transição e ausência de histerese no aquecimento e arrefecimento. DOI: 10.1098/rspa.2014.0387

3.4 Equação de Clapeyron

A temperatura constante a pressurização de um gás transforma-o num líquido e a pressurização deste pode transformá-lo num sólido. A equação de Clapeyron dá-nos informação sobre essa variação. A forma mais simples de a obter é considerar o equilíbrio de duas fases α e β à temperatura T . Vimos que a condição de equilíbrio implica a igualdade dos potenciais químicos, $\mu_\alpha = \mu_\beta$. Igualando os diferenciais da energia de Gibbs específica para as duas fases—ver eq. (3.8)—tem-se

$$\bar{V}_\alpha dp - \bar{S}_\alpha dT = \bar{V}_\beta dp - \bar{S}_\beta dT$$

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (3.22)$$

Esta equação é exactamente igual ao terceiro termo da eq. (3.20) que foi derivada com base no pressuposto da existência de uma temperatura de equilíbrio entre as fases líquida e vítrea traduzido pela equação (3.17). Isto significa que, tal como podemos estimar a variação da temperatura de fusão de um sólido com a pressão, também podemos estimar a variação da temperatura de transição vítrea de um polímero com a pressão. Contudo, a precisão deste cálculo está em limitada pela desvio da relação de Prigogine-Defay relativamente aos resultados experimentais.

Exercício 3.3

À pressão atmosférica o estanho funde a 231.0°C e a sua entalpia de fusão é $\Delta H_f = 7.07 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sabendo que as massas específicas das fases líquida e sólida são, respectivamente $\rho_l = 6.99 \text{ g cm}^{-3}$ e $\rho_s = 7.18 \text{ g cm}^{-3}$, calcule a sua temperatura de fusão quando a pressão aumenta para 100 atm.

No equilíbrio $\Delta G = 0$ e $\Delta H = T\Delta S$

Solução:

$$\Delta T = \frac{T \Delta V \Delta p}{\Delta H} = \frac{T (V_l - V_s) p}{\Delta H}$$

$$\Delta T = \frac{T M_{Sn} \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) \Delta p}{\Delta H}$$

Fazendo a conversão para unidades SI (1 atm = 101325 Pa) e com $M_{Sn} = 118.69 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ tem-se $\Delta T = 0.33 \text{ K}$.

Exercício 3.4

No poliestireno verifica-se experimentalmente que $dT_g/dp = 0.031 \text{ }^\circ\text{C atm}^{-1}$. Por outro lado, a medição experimental da razão $\Delta\kappa/\Delta\alpha$ para o mesmo polímero é $0.050 \text{ }^\circ\text{C bar}^{-1}$. A T_g do poliestireno medida à pressão atmosférica é $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 bar = $1 \times 10^5 \text{ Pa}$). Calcule o aumento da temperatura de transição vítrea quando o polímero é pressurizado até 1000 atm—a pressão típica usada no cilindro de uma máquina de injeção.

Solução:

Valor experimental:

$$\Delta T = 0.031 \times 1000 = 0.031 = 31 \text{ }^\circ\text{C}. \text{ A } T_g \text{ sobre para } 131 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Valor calculado a partir da segunda equação de Ehrenfest, eq.(3.20):

$$\Delta\kappa/\Delta\alpha = 0.050 \times 10^3 \times 1.0135^5 / 10^5 = 50.67 \text{ }^\circ\text{C}$$

Conclusão:

O aumento verificado experimentalmente é inferior ao previsto a partir da segunda equação de Ehrenfest. Este resultado é consistente com a razão de Prigogine-Defay ser superior a um, o que faz com o que a T_g não possa ser classificada como uma transição de fase de segunda ordem.

Aplicações da equação de Clapeyron e de variações desta equação.

A equação de Clapeyron permite-nos calcular o aumento da temperatura de fusão de um sólido com o aumento da pressão.

Uma questão natural é "O que é que acontece a um sólido (ou a um líquido) se a pressão baixar e a temperatura se mantiver constante?"

A experiência é relativamente fácil de efectuar com líquidos.

Verifica-se que a evaporação se dá mais rapidamente.

O abaixamento da temperatura de evaporação de líquidos e da sublimação de sólidos com a diminuição da pressão permite, por exemplo, desidratar alimentos e depositar revestimentos metálicos em plásticos, vidros ou outras superfícies.

Um destes revestimentos é o nítreto de silício (Si_3N_4) que apresenta elevada temperatura de fusão e grande dureza. Devido a estas propriedades é usado na indústria automóvel, como revestimento de motores de combustão e em rolamentos, tendo ainda aplicações ortopédicas como revestimento de materiais usados nas articulações da anca. Para perceber estes processos temos de introduzir o conceito de **pressão de vapor**.

3.5 Fronteiras de Fase e a Pressão de Vapor

Perceber as condições em que um líquido (ou um sólido) estão em equilíbrio com o seu vapor e um sólido está em equilíbrio com um líquido são importantes para construirmos diagramas de fase. Estes diagramas são um "mapa" com informação sobre condições de estabilidade da fase de uma substância ou mistura de substâncias. Na secção seguinte vamos analisar alguns tipos de diagramas de fase: de gases, de soluções e de ligas metálicas. Aqui vamos introduzir as ferramentas que nos permitem construir esses diagramas. Os pontos de partida são a condição de equilíbrio de fases e a equação de Clapeyron.

Sólido em Equilíbrio com líquido

A condição de equilíbrio é

$$\mu_s = \mu_l \equiv \bar{V}_s dp - \bar{S}_s dT = \bar{V}_l dp - \bar{S}_l dT$$

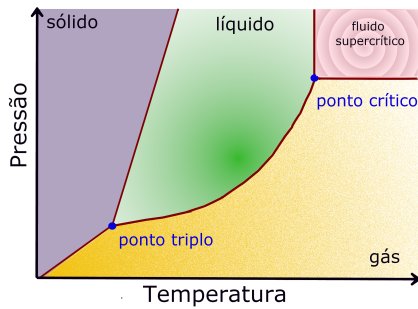


Figura 3.7 Diagrama de fases ilustrando as diferentes fases, transformações e linhas de equilíbrio de fases

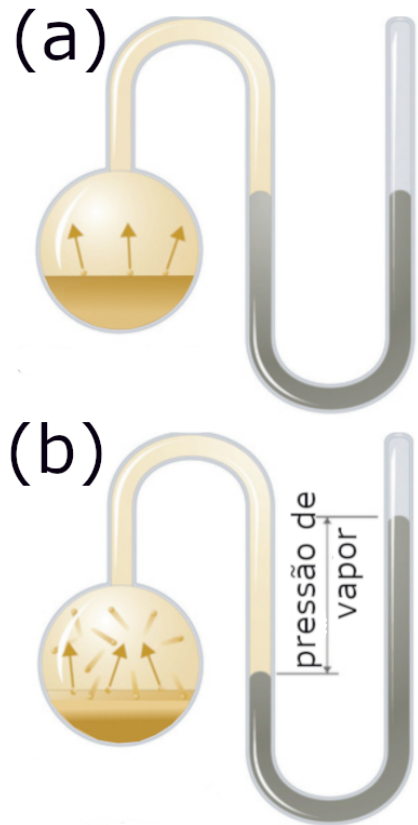


Figura 3.8 Ilustração da processo usado para se medir a pressão de vapor de um líquido. (a) Fase de enchimento do balão e início da evaporação. (b) Taxa de evaporação igual à de condensação—medição da pressão de vapor

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}}{T \Delta_{\text{fus}} \bar{V}} \quad (3.23)$$

A integração da equação obriga a definir um valor de referência para a temperatura, que chamamos T^* , e conhecer o valor da pressão à qual o sólido está em equilíbrio com o líquido a T^* . Chamamos a essa pressão p^* .

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}}{\Delta_{\text{fus}} \bar{V}} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T} = \int_{p^*}^p dp$$

que resolvida dá

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}}{T^* \Delta_{\text{fus}} \bar{V}} (T - T^*) \quad (3.24)$$

que é a equação de uma recta num gráfico ($p - T$) com declive positivo $m = \Delta_{\text{fus}} \bar{H} / (T^* \Delta_{\text{fus}} \bar{V})$.

A Fig. 3.7 mostra o diagrama de fases de apenas um componente onde pode visualizar a linha de equilíbrio entre as fases sólida e líquida descrita pela eq. (3.24) e as diferentes transformações entre as fases. Outras linhas, para as quais vamos obter de seguida equações, são as linhas de equilíbrio entre o líquido e o vapor e entre o sólido e vapor. Estas duas linhas definem a pressão de vapor, do líquido num caso e do sólido no outro.

Pressão de Vapor

A pressão de vapor de um líquido (ou sólido) é a pressão à qual o líquido (ou sólido) estão em equilíbrio com o seu vapor. É mais fácil perceber o conceito em líquidos.

Admita que coloca um líquido num recipiente à temperatura ambiente até um terço do seu volume e depois o fecha monitorizando a diferença de nível numa coluna de mercúrio ligada ao recipiente, Fig. 3.8. Ao longo do tempo, a diferença de altura vai-se acentuando. Simultaneamente há a formação de vapor no recipiente. O que acontece é que o líquido, mesmo estando fechado, evapora. Como a energia cinética das moléculas do gás é superior à energia cinética das do líquido, verifica-se o aumento da pressão resultante da evaporação contínua. Simultaneamente, algum do vapor condensa transformando-se em líquido.

Como o recipiente está fechado, obviamente que este processo não pode perdurar até à evaporação completa do líquido, aumentando sempre a diferença de altura na coluna de mercúrio. Chega-se a uma altura em há equilíbrio: a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação e a diferença de altura na coluna estabiliza, indicando que o vapor e o líquido estão em equilíbrio, Fig. (3.9). A pressão à qual isto acontece é a pressão de vapor.

Líquido em Equilíbrio com o Vapor

Na situação indicada na Fig. (3.9), a condição de equilíbrio é

$$\mu_l = \mu_v \equiv \bar{V}_l dp - \bar{S}_l dT = \bar{V}_v dp - \bar{S}_v dT$$

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{T\Delta_{\text{vap}}\bar{V}}$$

Como o volume do vapor é muito superior ao do líquido, $\Delta V = V_v - V_l \approx V_v$, se admitirmos que o vapor (gás) tem comportamento ideal, a equação anterior fica

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{T(RT/p)} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{RT^2}$$

ou

$$\frac{d\ln(p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{RT^2} \tag{3.25}$$

que é a equação de **Clausius-Clapeyron**.

A integração é feita tal como no caso do sólido em equilíbrio com o líquido, admitindo uma temperatura de referência e uma pressão correspondente, T^* e p^* , respectivamente, vindo

$$\int_{p^*}^p \frac{d\ln p}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

e

$$p = p^* \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \tag{3.26}$$

O andamento desta curva é um crescimento exponencial com a temperatura, Fig. 3.10 e está indicada também na Fig. 3.7.

Mistura de Líquidos em Equilíbrio com o Vapor

Antes de analisarmos uma mistura de líquidos temos primeiro de definir a *pressão de uma mistura de gases*. Esta pressão é calculada pela lei de **Dalton das pressões parciais**: a pressão total numa mistura de gases é a soma das pressões que cada gás exerceria se apenas ele ocupasse todo o volume.

Exercício 3.5

A pressão atmosférica ao nível do mar é 760 mmHg (ou 1 atm). O ar é uma mistura de oxigénio (23.14% em massa de O_2), azoto (75.53% em massa de N_2), argon (1.28% em massa de Ar) e outros gases em concentrações inferiores. Aplique a lei de Dalton para calcular as pressões parciais de cada gás.

Solução: Pressão parcial do gás i : $p_{\text{gás } i} = x_{\text{gás } i} \times p_{\text{total}}$

$$p_{O_2} = x_{O_2} \times p_{\text{total}}$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{N_2} + n_{O_2} + n_{Ar}} = \frac{\frac{m_{O_2,ar}}{M_{O_2}}}{\frac{m_{N_2,ar}}{M_{N_2}} + \frac{m_{O_2,ar}}{M_{O_2}} + \frac{m_{Ar,ar}}{M_{Ar}}}$$

$$x_{O_2} = \frac{\frac{23.140}{2 \times 15.994}}{\frac{75.53}{2 \times 14.007} + \frac{23.14}{2 \times 15.994} + \frac{1.28}{39.948}} = 0.210$$

$$p_{O_2} = 0.210 \times 760 = 159.6 \text{ mmHg}$$

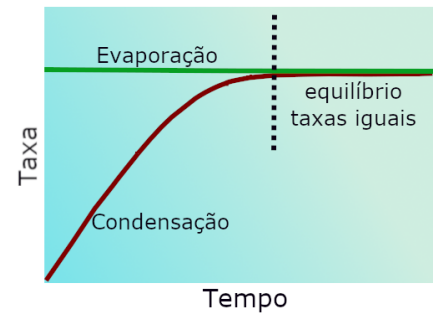


Figura 3.9 Evolução do processo de evaporação–condensação até ao equilíbrio.

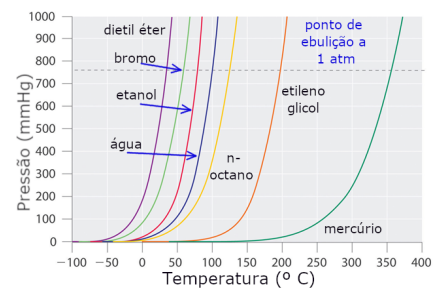


Figura 3.10 Variação da pressão de vapor de vários líquidos com a pressão. O cruzamento da linha horizontal a 1 atm com as curvas indica a temperatura de evaporação.

Mistura de gases ideais:

$$p_{\text{total}}V = nRT$$

$$p_{\text{total}} = p_{\text{gás } 1} + p_{\text{gás } 2} + \dots$$

Lei de Dalton:

$$p_{\text{total}} = \sum_{j=1}^n p_{\text{gás } j}$$

$$p_{\text{gás } i} = \frac{n_{\text{gás } i}RT}{V}$$

$$y_{\text{gás } i} = \frac{n_{\text{gás } i}}{\sum_{j=1}^N n_{\text{gás } j}}$$

$$n = \sum_{j=1}^N n_{\text{gás } j}$$

Pressão parcial do gás i :

$$p_{\text{gás } i} = y_{\text{gás } i} \times p_{\text{total}}$$

Correndo o risco de complicar a escrita optou-se por escrever a pressão parcial de um líquido i numa solução como $p_{\text{sol},i}$ em vez de simplesmente p ou p_i como usado em livros correntes. Penso que desta forma fica claro que se trata da *pressão parcial de um líquido numa solução*.

Como nos vamos referir a frações molares de líquidos, gases e a fracções molares de misturas que coexistem nestes dois estados, convém estabelecer uma convenção para, ao olharmos para uma equação, sabermos exactamente a quê que ela se refere.

Explicação Simples da Lei de Raoult

A evaporação ocorre devido à agitação molecular e porque as moléculas da superfície encontram-se fracamente ligadas.

A adição de um soluto tem como efeito a redução da pressão de vapor. Em termos simplistas essa redução ocorre porque há diminuição do número de moléculas do solvente à superfície.

De igual forma se tem:

$$x_{N_2} = 0.781 \text{ e } p_{N_2} = 593.664 \text{ mmHg}$$

$$x_{Ar} = 0.009 \text{ e } p_{Ar} = 7.055 \text{ mmHg}$$

A soma das pressões parciais destes três gases dá os 760 mmHg. Apesar da concentração do Ar no ar ser de apenas 1.28% este gás contribui em cerca de 9% para a pressão atmosférica.

O procedimento usado para calcular as pressões de vapor parciais de misturas de líquidos é semelhante à lei de Dalton. Note que a lei de Dalton das pressões parciais pressupõe que os gases tenham *comportamento ideal*. Tal como nos gases, temos líquidos com comportamento **ideal** e os outros, com comportamento **real**.

A lei que descreve a pressão parcial de vapor de um líquido **ideal** existente numa mistura de líquidos (solução) é a **lei de Raoult**: a pressão de vapor de um líquido i numa solução $p_{\text{sol},i}$ é o produto da sua fracção molar $x_{\text{sol},i}$ pela sua pressão de vapor no estado puro p_i^* :

$$p_{\text{sol},i} = x_{\text{sol},i} \times p_i^* \quad (3.27)$$

Nos líquidos reais a equação é semelhante. Aqui, o desvio à idealidade é contabilizado definindo a actividade do líquido i

$$a_i = \gamma x_{\text{sol},i} \quad (3.28)$$

onde $\gamma \neq 1$ contabiliza o desvio à idealidade. A equação é idêntica à lei de Raoult, eq. (3.27) com a actividade do líquido na solução em vez da fracção molar.

Exercício 3.6

A pressão de vapor da solução ideal resultante da mistura dois líquidos A e B com 1 mol de A e 2 moles de B a 70 °C é 0.5 atm.

À mesma temperatura são adicionadas à solução 3 moles de A verificando-se um aumento da pressão de vapor para 0.7 atm.

a) Calcule e represente graficamente os valores de p_A^* e p_B^* .

b) Qual seria a pressão de vapor se o vapor em equilíbrio com a primeira solução condensasse completamente?

Solução:

a) $n = n_A + n_B$

Situação inicial: $n_A = 1$ mol; $n_B = 2$ moles; $n = 3$ moles; $x_A = 1/3 = 0.33$; $x_B = 2/3 = 0.67$

Situação final: $n_A = 4$ moles; $n_B = 2$ moles; $n = 6$ moles; $x_A = 4/6 = 0.67$; $x_B = 2/6 = 0.33$

É comum representar a pressão total de vapor em função da fracção molar de um dos componentes, geralmente o B . A recta que define a pressão de vapor da solução passa por dois pontos: $P_1(0.67, 0.5)$ e $P_2(0.33, 0.7)$. O seu declive é negativo: $m = (0.7 - 0.5)/(0.33 - 0.67) = -0.59$.

A equação da recta é $p_{\text{sol}} = m x_B + b$. A ordenada na origem obtida, a partir de um dos pontos anteriores, é $b = 0.89$ atm. Na origem $x_B = 0$ e

$x_A = 1$. Este ponto corresponde então à pressão de vapor do componente A no estado puro.

Usando a mesma equação com $x_B = 1$, o que corresponde a $x_A = 0$, tem-se a pressão de vapor do componente B no estado puro, $p_B^* = 0.31$ atm. Para valores intermédios a pressão **total** de vapor depende da concentração relativa dos componentes, sendo sempre dada pela equação da recta acima definida que está indicada na Fig. 3.11.

A pressão **parcial** de vapor da cada componente é dada pela lei de Raoult, eq. (3.27). Por exemplo, para $x_{\text{sol},B} = 0.3$, $p_{\text{sol},B} = 0.3 \times 0.31 = 0.092$ atm. A pressão de vapor de A é $p_{\text{sol},A} = 0.7 \times 0.89 = 0.62$ atm. A pressão total representada na Fig. 3.11 é a soma destas duas.

b) A fracção molar de A na primeira solução é $x_{\text{sol},A} = 0.33$. Pela lei de Raoult, a pressão de vapor de A é $p_{\text{sol},A} = 0.33 \times 0.89 = 0.29$.

Se este vapor condensasse completamente à pressão de 0.5 atm a sua concentração na solução seria $y_{\text{sol},A} = 0.29/0.5 = 0.58$. A concentração de B seria $y_{\text{sol},B} = 0.47$. Usando a equação da recta tem-se que a pressão total é ≈ 0.65 atm.

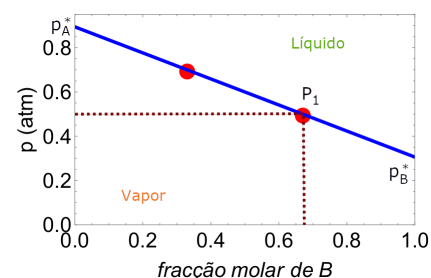


Figura 3.11 Ilustração da variação da pressão de vapor de uma solução ideal de dois líquidos. Ordenadas: pressão total. Abcissas: fracção molar do componente B. A ordenada em $x_B = 0$ é a pressão de vapor do A puro em $x_B = 1$ é a pressão de vapor do B puro.

Derivação de Lei de Raoult

O ponto de partida é a condição de equilíbrio de fases, dos componentes puros (aqui designados com sobrescrito *) e dos componentes na solução. Para um componente i no estado puro tem-se

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^*(g)$$

e para o componente na solução

$$\mu_{\text{sol},i}(l) = \mu_{\text{sol},i}(g).$$

Admitindo que o vapor é um gás ideal, temos para os componentes puros

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^*(g) = \mu_i^\circ(g) + RT \ln \left(\frac{p_i^*}{1 \text{ bar}} \right). \quad (3.29)$$

Como para qualquer componente de uma solução ideal no estado líquido, em equilíbrio com o seu vapor, há igualdade dos potenciais, por definição de equilíbrio, temos

$$\mu_{\text{sol},i}(l) = \mu_{\text{sol},i}(g) = \mu_i^\circ(g) + RT \ln \left(\frac{p_i}{1 \text{ bar}} \right). \quad (3.30)$$

Porque os potenciais no estado padrão ($\mu_i^\circ(g)$) têm de ser iguais independentemente do componente estar no estado puro ou em solução, substituindo a eq.(3.29) na eq.(3.30) temos

$$\mu_{\text{sol},i}(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{sol},i}}{p_i^*} \right) \quad (3.31)$$

ou

$$\mu_{\text{sol},i}(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln(x_{\text{sol},i}).$$

Variação da energia livre de Gibbs com a pressão:

Da eq. (3.10) tem-se

$$\Delta G = \int_{\text{in}}^{\text{fn}} dG = \int_{p_{\text{in}}}^{p_{\text{fn}}} V dp$$

$$G_{\text{fn}} - G_{\text{in}} = nRT \int_{p_{\text{in}}}^{p_{\text{fn}}} \frac{dp}{p}$$

Como não conhecemos o valor G_{in} definimos um **estado padrão** a

$T = 298$ K e $p_{\text{in}} = 1$ bar. A energia livre neste estado é a **energia livre padrão** e representa-se por G° .

Enquanto a energia livre G depende da T e p , G° depende unicamente da temperatura.

Escrevendo a última equação em função do potencial químico e integrando tem-se

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{1 \text{ bar}} \right)$$

T (°C)	p_v (atm) acetona	p_v (atm) água
60	1.14	0.198
70	1.58	0.312
80	2.12	0.456
90	2.81	0.694

Exercício 3.7

Usando a informação da tabela estime a temperatura de ebulição à pressão de 1 atm de uma solução contendo 116 g de acetona ($M = 50 \text{ g mol}^{-1}$) com 72 g de água ($M = 18 \text{ g mol}^{-1}$).

Solução:

De acordo com a lei de Raoult

$$p_{\text{total}} = p_{\text{sol,acetona}} + p_{\text{sol,água}} = 1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{total}} = x_{\text{sol,acetona}} \times p_{\text{acetona}}^* + x_{\text{sol,água}} \times p_{\text{água}}^* = 1 \text{ atm}$$

Cálculo da concentração:

Moles dos componentes

$$\text{acetona: } n_{\text{acetona}} = 116/58 = 2; \text{ água: } n_{\text{água}} = 72/18 = 4; \text{ Total} = 6.$$

Fracções molares:

$$x_{\text{acetona}} = 1/3; x_{\text{água}} = 2/3$$

Temos então de calcular as pressões parciais dos dois líquidos que multiplicadas pelas respectivas fracções molares e posteriormente somadas iguaem 1 atm.

$$p_{\text{total}} = 1 \text{ atm} = (1/3) \times p_{\text{sol,acetona}} + (2/3) \times p_{\text{sol,água}}$$

Usando os dados da tabela, por tentativa/erro, concluímos que a temperatura de ebulição da mistura é $\approx 80^\circ\text{C}$.

Sólido em Equilíbrio com o Vapor

Teoricamente a equação que descreve este processo é a equação de Clausius-Clapeyron, eq. (3.25) ou (3.26), com a entalpia de sublimação em vez da de evaporação

$$p = p^* \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{sub}}\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]. \quad (3.32)$$

Contudo a validade desta equação está limitada a uma gama estreita de temperatura. Na prática utilizam-se equações polinomiais para descrever a variação com a temperatura da pressão de vapor de sólidos.

Capítulo 4

Diagramas de Fase

Para entender minimamente um diagrama de fases necessita conhecer a regra de fases de Gibbs, a regra da alavanca e as transformações eutéticas. Há vários tipos de diagramas de fase. Vamos analisar os três mais simples:

1. Os diagramas $p-T$ de apenas um componente, como o indicado na Fig. 3.7, usando como exemplo o CO_2 ;
2. Diagramas de misturas de dois líquidos que são geralmente gráficos pressão-composição ou temperatura-composição; A composição refere-se à proporção relativa dos componentes (A e B) na mistura;
3. Diagramas temperatura-composição de ligas metálicas com apenas dois metais.

A análise de qualquer um dos diagramas acima referidos pressupõe o conhecimento da regra das fases de Gibbs

4.1 Regra das Fases de Gibbs

Esta regra é muito útil para estudarmos sistemas multifásicos com vários componentes. Para a sua derivação usamos o postulando de Duhem, que nos diz que basta fixarmos duas variáveis de estado para conhecer as restantes, a condição de equilíbrio (§2.2) e a condição de equilíbrio de fases. O equilíbrio térmico implica a igualdade das temperaturas das fases, o mecânico a igualdade das pressões (não havendo campos externos envolvidos; se houver há que considerá-los) e o equilíbrio químico que implica a igualdade dos potenciais químicos das diferentes fases.

Derivação da Regra das Fases

A descrição completa de um sistema com \mathcal{C} componentes que podem existir em \mathcal{P} fases requer a especificação da *temperatura*, *pressão* e *composição* de cada uma das \mathcal{P} fases.

Para conhecer a composição de apenas uma fase, das \mathcal{P} fases

Num sistemas com 3 componentes com $X_\alpha + X_\beta + X_\gamma = 1$, a fracção mássica do componente A é $X_\alpha = 1 - X_\beta - X_\gamma$. Precisamos apenas de conhecer a fracção mássica de dois componentes.

presentes, necessitamos de conhecer as concentrações de $(C - 1)$ componentes. No total das \mathcal{P} fases necessitamos de conhecer $\mathcal{P}(C - 1)$ concentrações.

Então, o número total de variáveis que precisamos para descrever um sistema são:

$$\begin{aligned} &\mathcal{P} \text{ pressões (uma para cada fase) +} \\ &\mathcal{P} \text{ temperaturas +} \\ &\mathcal{P}(C - 1) \text{ concentrações} \\ &= \mathcal{P} + \mathcal{P} + \mathcal{P}(C - 1). \end{aligned}$$

Total de variáveis:

$$\mathcal{P}(C + 1). \quad (4.1)$$

Em equilíbrio não necessitamos de todas estas variáveis. Precisamos de:

$$\begin{aligned} T_\alpha = T_\beta; T_\beta = T_\gamma \cdots \rightarrow (\mathcal{P} - 1) \text{ igualdades para a temperatura} \\ p_\alpha = p_\beta; p_\beta = p_\gamma \cdots \rightarrow (\mathcal{P} - 1) \text{ igualdades para a pressão} \\ \mu_A = \mu_B; \mu_B = \mu_C \cdots \rightarrow (\mathcal{P} - 1) \text{ igualdades da concentração, uma} \\ \text{para cada componente. No total são } \mathcal{C}(\mathcal{P} - 1) \text{ igualdades.} \end{aligned}$$

Total de restrições resultantes do equilíbrio:

$$(\mathcal{P} - 1) + (\mathcal{P} - 1) + \mathcal{C}(\mathcal{P} - 1) =$$

$$(\mathcal{P} - 1)(\mathcal{C} + 2). \quad (4.2)$$

Para ficar a conhecer o número de variáveis que podemos manipular num sistema genérico em equilíbrio, a que chamamos **graus de liberdade**, \mathcal{F} , temos de subtrair ao número total de variáveis, eq. (4.1) o número total de restrições em equilíbrio, eq. (4.2). O resultado final é a **regra de fases de Gibbs**

$$\mathcal{F} = \mathcal{C} - \mathcal{P} + 2. \quad (4.3)$$

Note que a parcela (+2) da eq. (4.3) resulta das duas variáveis intensivas que usamos para descrever o estado do sistema. No estudo de **fases condensadas** (líquidos e sólidos) **fixa-se** geralmente a **pressão**. Assim, para fases condensadas, a regra das fases de Gibbs é

$$\mathcal{F} = \mathcal{C} - \mathcal{P} + 1. \quad (4.4)$$

Se houver trabalho extra efectuado sobre o sistema, por exemplo campos eléctricos ou esforços mecânicos, a eq. (4.3) é alterada para incluir as variáveis adicionais que precisamos de considerar, os campos e/ou esforços para cada fase.

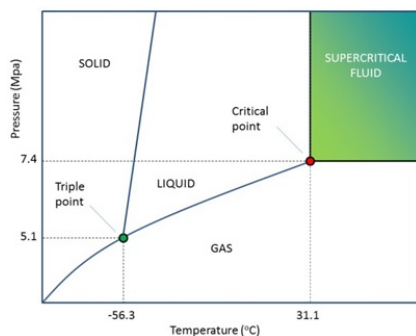


Figura 4.1 Diagrama de fases do CO₂.

4.2 Diagramas p - T de um Componente

Os dois exemplos geralmente usados para ilustrar este tipo de diagramas são a água e o dióxido de carbono. Vamos restringir-nos ao caso do CO₂ por razões relacionadas com as suas aplicações no estado sólido e como fluido supercrítico. O seu diagrama de fases está indicado na Fig. (4.1).

É ilustrativo aplicar a regra de fases a sistemas com um só componente. Neste caso a eq.(4.3) fica

$$\mathcal{F} = 3 - \mathcal{P}.$$

No ponto triplo do CO_2 coexistem três fases, $\mathcal{P} = 3$, e o número de graus de liberdade é $\mathcal{F} = 0$. Significa que neste ponto não pode variar nenhuma variável termodinâmica. Um sistema com **zero** graus de liberdade resume-se a um ponto no diagrama de fases. O mesmo se passa no ponto crítico.

Ao longo das linhas de coexistência de duas fases, por exemplo *líquido-gás*, o o número de graus de liberdade é $\mathcal{F} = 1$. Significa que se fixar uma das variáveis então tem um ponto no diagrama. **Um** grau de liberdade é representado por uma linha no diagrama de fases p - T .

O maior número de graus de liberdade está associado a uma região onde existe apenas uma única fase, S , L ou G . Neste caso $\mathcal{F} = 2$.

Produção do CO_2

Para produzir dióxido de carbono procede-se à sua recolha em locais onde há a sua produção, por exemplo em centrais térmicas ou refinarias. O gás recolhido é comprimido e arrefecido transformando-se num líquido. A compressão é efectuada a 59 atm à temperatura ambiente. Note que ponto triplo corresponde a ≈ 50 atm à temperatura de -56.3°C .

Quando o líquido é libertado ele sofre uma expansão adiabática (ver §2.3). Tal como acontece num ciclo de Carnot, numa expansão adiabática há arrefecimento do líquido. Assim, a parte do líquido libertado que arrefece e transforma-se em "gelo-seco". A outra parte evapora.

A produção do fluido supercrítico obriga a uma maior pressurização do líquido (até pelo menos 73 atm) e aumento da temperatura até 31.1°C . Estes fluidos têm propriedades mistas do líquido e do gás, mas alguns fluidos podem ter propriedades muito diferentes dos fluidos comuns. Por exemplo, a água supercrítica é apolar e ácida.

A densidade do scCO_2 $-\rho[\text{scCO}_2] = 0.45 \text{ g cm}^{-3}$ – é ligeiramente inferior à do líquido $-\rho_{\text{CO}_2(\text{l})} = 1.2 \text{ g cm}^{-3}$, mas muito maior que o gás $-\rho_{\text{CO}_2(\text{g})} = 0.1 \text{ g cm}^{-3}$. A densidade e a viscosidade podem ser ajustadas variando a pressão e a temperatura. Uma das aplicações do scCO_2 como solvente está bastante dependente da densidade, aumentando a capacidade de dissolução com a densidade.

Um fluido supercrítico não tem tensão superficial. Não havendo fronteira líquido-gás, não há possibilidade de atrair moléculas para o interior do líquido.

Aplicações do CO_2

O CO_2 liquefeito é usado em extintores de incêndio, para além de outras aplicações.

O gelo seco é usado como agente de arrefecimento no transporte de órgãos, na preservação de alimentos, na culinária, em equipamentos de laboratório para permitir arrefecimentos a temperaturas subambientes, na medicina estética para remoção de verrugas, como agente de arrefecimento em gorros usados por doentes submetidos a quimioterapia para evitar a perda de cabelo, entre muitas outras aplicações.

O scCO_2 é considerado um solvente verde com aplicações na indústria da cosmética e perfumaria, na indústria agroalimentar e farmácia. É ainda usado na descafeinação do café, extração de aromas, químicos e fármacos, por exemplo o extracto da canábis.

Grandezas usadas em diagramas de fase de líquidos

Numa mistura de dois líquidos, A e B, a concentração é expressa em fracções molares, com $x_A + x_B = 1$.

fracção molar: x

$$x_i = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles de } i}{\text{n}^\circ \text{ moles de todos}}$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

molaridade: M

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles soluto}}{1 \text{ L de solução}}$$

molalidade: m

$$m = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles soluto}}{1 \text{ kg de solução}}$$

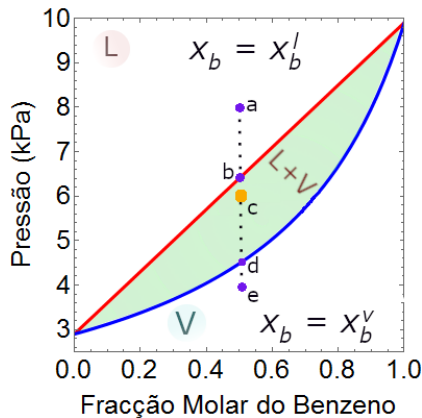


Figura 4.2 Diagrama de fases do benzeno-tolueno a 20 °C. Na região a verde coexistem as fases líquida e gasosa. A linha vertical corresponde a uma fracção molar constante do benzeno (0.5). A diminuição da pressão ao longo da linha **a-e** faz a solução passar por diferentes estados: **a**-líquido; **b**-limite da fase líquida; **c**-coexistência da fase líquida do tolueno com o vapor do benzeno; **d**-evaporação do último líquido; **e**-vapor. Abcissas: x_b^l e x_b^v .

4.3 Diagramas da Mistura de Dois Líquidos

A mistura de dois líquidos pode ser de três tipos: imiscível, parcialmente miscível ou completamente miscível (miscível qualquer que seja a concentração dos dois componentes). Vamos considerar apenas os casos das miscibilidades parcial e completa, usando para este último caso a mistura do benzeno com o tolueno à temperatura ambiente. Esta é uma solução ideal para qualquer temperatura (compreendida entre as temperaturas de vaporização das duas substâncias) e composição. Nestas soluções não há interacções energéticas entre as moléculas dos dois componentes, soluto e solvente ($\Delta H_{mist} = 0$). A variação da energia livre na mistura resulta apenas da variação da entropia ($\Delta G_{mist} = -T\Delta S_{mist}$), tal como indicado na Fig. 3.2.

Soluções com miscibilidade é parcial, *i.e.* ela só ocorre para determinados valores da temperatura e composição, podem também ter comportamento ideal. Contudo, este comportamento só ocorre a uma temperatura definida, a temperatura θ . A esta temperatura as interacções energéticas entre soluto e solvente compensam-se, deixando de haver interacções preferenciais. Como resultado dessa compensação, a variação da entalpia na mistura anula-se e para uma solução nestas condições, à temperatura θ , tem-se também ($\Delta G_{mist} = -T\Delta S_{mist}$).

Mistura Ideal de Dois Líquidos a Temperatura Constante

Nesta solução identificamos três regiões, Fig. 4.2:

- uma região para pressões elevadas (**a**) em que os dois componentes estão no estado líquido (**L**)– $\mathcal{F} = 3$; com T constante, $\mathcal{F} = 2$, o que significa que podemos variar a pressão e a composição; o limite desta fase é indicada pela linha vermelha;
- outra para pressões baixas (**e**) em que eles estão no estado gasoso (vapor - **V**; os graus de liberdade nesta região são os mesmos que na anterior e o limite superior desta região é a linha azul.
- uma região intermédia em que a fase líquida da mistura coexiste com a fase gasosa; aqui $\mathcal{F} = 2$; fixando a temperatura ficamos apenas com $\mathcal{F} = 1$; este grau de liberdade permite-nos variar a pressão segundo a linha **a-e**.

Os objectivos deste estudo são os seguintes: i) perceber a construção dos diagramas pressão–composição e temperatura–composição e ii) saber aplicar a regra da alavanca para calcular a massa e a fracção molar dos componentes da mistura na região de coexistência de fases.

A fracção molar de benzeno x_b numa solução com, por exemplo, x g de benzeno e y g de tolueno é constante. Esta fracção é

$$x_b = \frac{n_{b,tot}}{n_{tot}} = \frac{n_{b,tot}}{n^l + n^v} = \frac{n_b^l + n_b^v}{n_b^l + n_t^l + n_b^v + n_t^v} \quad (4.5)$$

Definimos ainda outras duas fracções molares: x_b^l a fracção molar de benzeno no estado líquido e x_b^v a fracção molar de benzeno no estado

de vapor pelas equações seguintes

$$x_b^l = \frac{n_b^l}{n^l} = \frac{n_b^l}{n_b^l + n_t^l} \text{ estado líquido} \quad (4.6)$$

$$x_b^v = \frac{n_b^v}{n^v} = \frac{n_b^v}{n_b^v + n_t^v} \text{ estado vapor} \quad (4.7)$$

Como é óbvio na região **L**, todos os termos de vapor são nulos e $x_b = x_b^l$. Também na região **V**, $x_b = x_b^v$.

Início da Vaporização do Líquido

Ocorre em qualquer ponto da linha vermelha. A abcissa de um ponto genérico desta linha é x_b^l . A pressão de vapor total da mistura é a soma das pressões de vapor parciais de cada componente. Usando a lei de Raoult, eq. (3.27), temos

$$\begin{aligned} p_{\text{tot}} &= p_b + p_t \\ &= x_b^l p_b^* + x_t^l p_t^* \\ p_{\text{tot}} &= p_t^* + (p_b^* - p_t^*) x_b^l \end{aligned} \quad (4.8)$$

Esta equação está indicada na Fig. 4.3. A linha vermelha por ela descrita é designada por **liquidus**. As pressões de vapor no estado puro a 20 °C são $p_b^* = 9.9$ kPa para o benzeno e $p_t^* = 2.9$ kPa para o tolueno. Estes valores são obtidos por equações empíricas, como a equação de Antoine ou pela equação de Clausius-Clapeyron, eq. (3.26). A opção por x_t^l em vez de x_b^l teria como único efeito alterar o declive das curvas trocando a posição das ordenadas em $x_b^l = 0$ e $x_b^l = 1$.

O Fim da Vaporização

Tal como o início, é limitado por uma linha. A abcissa em qualquer ponto desta linha é x_b^v . Pela lei de Dalton das pressões parciais—primeira igualdade—e pela lei de Raoult—segunda igualdade—tem-se após substituição de p_{tot} , pela eq. (4.8)—terceira igualdade,

$$x_b^v = \frac{p_b}{p_{\text{tot}}} = \frac{x_b^l p_b^*}{p_{\text{tot}}} = \frac{x_b^l p_b^*}{p_t^* + (p_b^* - p_t^*) x_b^l}, \quad (4.9)$$

Considerando agora x_b^v a variável independente obtemos

$$x_b^l = \frac{x_b^v p_t^*}{p_b^* - (p_b^* - p_t^*) x_b^v}. \quad (4.10)$$

Resolvendo a eq. (4.9) para obter a pressão total

$$p_{\text{tot}} = \frac{x_b^l p_b^*}{x_b^v} \quad (4.11)$$

e substituindo x_b^l pela eq. (4.10) temos

$$p_{\text{tot}} = \frac{p_b^* p_t^*}{p_b^* - (p_b^* - p_t^*) x_b^v} \quad (4.12)$$

que descreve a linha **vaporous** indicada a azul na Fig. 4.4

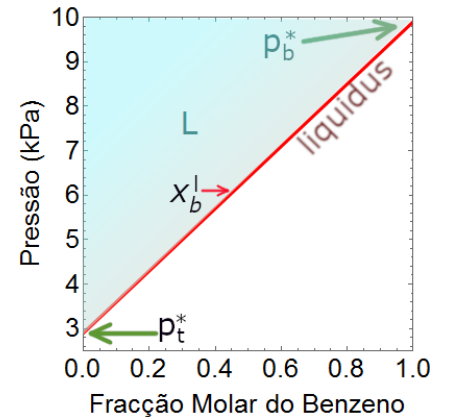


Figura 4.3 Pressão de vapor do benzeno na mistura segundo a eq. (4.8)—abcissa: fracção molar do líquido, x_b^l .

Equação de Antoine.

$$\begin{aligned} \log_{10} p &= A - \frac{B}{C + T} \\ p &= 10^{A - \frac{B}{C + T}} \end{aligned}$$

Os valores de A, B e C variam com o líquido e a gama de temperatura.

Para o benzeno:

A	B	C
6.88	1196.8	219.2
7.20	1415.8	248.1

O domínio de validade das constantes

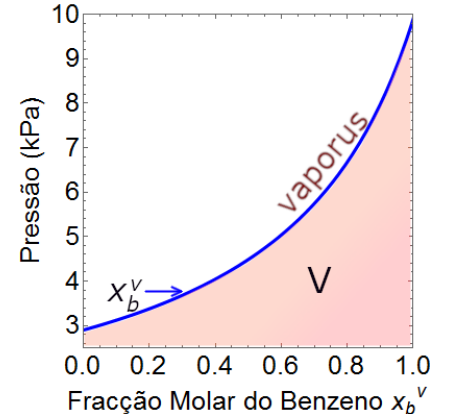


Figura 4.4 Pressão de vapor do benzeno na mistura segundo a eq. (4.12). Abcissa: fracção molar do vapor x_b^v .

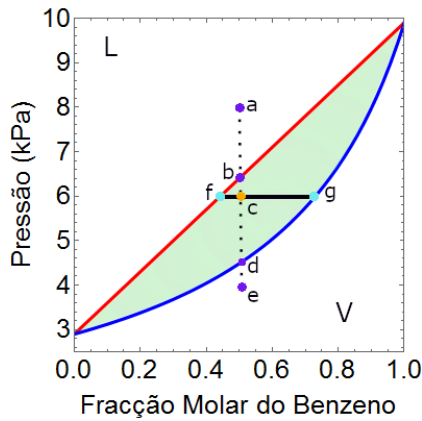


Figura 4.5 Diagrama de fases do benzeno-tolueno a 20°C. Na região a verde coexistem as fases líquida e gasosa. A linha vertical à corresponde a uma fração molar constante do benzeno (0.5). Abscissas: x_b^l e x_b^v .

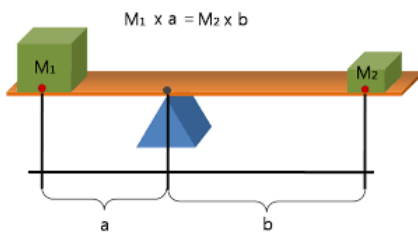


Figura 4.6 Regra da alavanca.

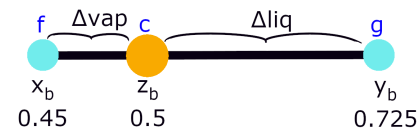


Figura 4.7 Ilustração da aplicação da regra da alavanca a uma solução de benzeno e tolueno com uma fração molar de benzeno $x_b = 0.5$.

A Região de Coexistência das Fases Líquida e Vapor

É obtida juntando as curvas das Figs. 4.3 e 4.4 no mesmo gráfico. O resultado é a Fig. 4.5. A pressão constante (linha f-g), $\mathcal{F} = 0$ o que significa que a composição das fases líquida e gasosa é constante. Esta composição é definida por uma linha, chamada **linha de ligação—"tie line"** que une os pontos extremos da região de coexistência, f e g onde $x_b = x_b^l$ e $x_b = x_b^v$ respectivamente.

Ao longo desta linha a **fracção molar** do benzeno x_b varia de acordo com a eq. (4.5), mas as fracções molares no estado líquido x_b^l (ponto f) e no estado de vapor x_b^v (ponto g) são constantes. Contudo, o número de moles de benzeno líquido n_b^l e em vapor n_b^v num ponto intermédio da linha de ligação depende do número de moles de líquido (benzeno e tolueno) n^l e de vapor n^v existentes nesse ponto. Este número, ou melhor, a fracção n^l/n^v é calculado pela regra da alavanca.

Consideremos o ponto c na região de coexistência das duas fases. O objectivo é conhecer neste ponto, ou noutro ponto qualquer desta região, a concentração do líquido e do gás. Da definição de x_b , eq. (4.5) tem-se

$$x_b = \frac{n_{b,\text{tot}}}{n^l + n^v} = \frac{n_b^l + n_b^v}{n^l + n^v}$$

$$n_{b,\text{tot}} = x_b n^l + x_b n^v$$

$$n_{b,\text{tot}} = n_b^l + n_b^v = x_b^l n^l + x_b^v n^v$$

$$x_b n^l + x_b n^v = x_b^l n^l + x_b^v n^v$$

$$n^l (x_b - x_b^l) = n^v (x_b^v - x_b)$$

$$n^l \Delta c f = n^v \Delta g c \quad (4.13)$$

$$n^l \Delta \text{vap} = n^v \Delta \text{liq} \quad (4.14)$$

Note a semelhança da última equação com a regra da alavanca da mecânica, Fig. 4.6. Note ainda a notação usada para definir a diferença de fracção molar em c e nas fronteiras da zona de coexistência de fases. Como c se encontra próximo da linha *liquidus* o número de moles de líquido é determinada pelo comprimento do maior segmento, à direita. É por esta razão que se chama a este segmento Δliq . O inverso acontece para o número de moles de vapor determinada pelo comprimento do segmento Δvap

Exercício 4.1

Considere uma solução com 8.5 g de benzeno ($M_b = 78.11 \text{ g mol}^{-1}$) e 10 g de tolueno ($M_t = 92.14 \text{ g mol}^{-1}$) a 20°C. Quantas gramas de benzeno e tolueno existem nas fases líquida e gasosa à pressão de 6 kPa? Sugestão: use o diagrama de fases da Fig. 4.5.

Solução:

Primeira etapa: calcular o número de moles de cada componente, o número de moles total e o valor de x_b .

$$n_b = \frac{8.5}{78.11} = 0.1088 \text{ moles de benzeno}$$

$$n_t = \frac{10}{92.14} = 0.1085 \text{ moles de tolueno}$$

$$n_{\text{tot}} = 0.2173 \text{ Pela eq. (4.5) } x_b = \frac{n_b}{n_b + n_t} = 0.500$$

Segunda etapa: Localiza-se o ponto no diagrama de fases correspondente aos valores de pressão e x_b da solução e calculam-se graficamente, ou por intersecção com as equações que definem as linhas *liquidus* e *vaporus* as concentrações de benzeno nos estados líquido e de vapor.

A intersecção da recta $p = 6 \text{ kPa}$ com $x_b = 0.5$ é o ponto **c**. A linha de ligação entre as fases é a linha **f-g**. As concentrações x_b^l e x_b^v estão indicadas na Fig. 4.7.

Terceira etapa: Aplica-se a regra da alavanca para calcular o número de moles de líquido n^l e de vapor n^v existentes na solução com $x_b = 0.5$ à pressão de 6 kPa.

$$\Delta_{\text{liq}} = 0.225 \quad \Delta_{\text{vap}} = 0.05 \quad n^l = 4.5n^v = 4.5(n_{\text{tot}} - n^l)$$

$$n^l = 0.1778 \text{ moles de líquido}$$

Quarta etapa: Determina-se o número de moles de benzeno líquido, em vapor e massas correspondentes. Usando a eq. (4.6) tem-se: $n_b^l = x_b^l \times n^l = 0.080$ moles de benzeno líquido, ou $M_b^l = 0.08 \times 78.11 = 6.249$ g de benzeno líquido.

Para o vapor usa-se a eq. (4.7). O resultado é $n_b^v = 0.029$ moles de vapor de benzeno ou $M_b^v = 2.265$ g.

Quinta etapa: Procede-se do mesmo modo que na etapa anterior para calcular a massa de tolueno líquido e em vapor.

$$n_t^l = n^l - n_b^l = 0.0977 \quad M_t^l = n_t^l \times 92.14 = 9.009 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n_t^v = n^v - n_b^v = 0.0109 \quad M_t^v = n_t^v \times 92.14 = 1.001 \text{ g mol}^{-1}$$

Diagramas Temperatura-Fracção Molar

Podemos também construir diagramas da temperatura em função da composição a pressão constante. A Fig. 4.8 ilustra um diagrama deste tipo para uma solução com 10 g de benzeno e 10 g de tolueno à pressão de 1 atm. O procedimento é o seguinte:

- i) para temperaturas compreendidas entre as entre as temperaturas de vaporização do benzeno e tolueno calculam-se as pressões de vapor dos componentes puros (p_b^* e p_t^*) usando a equação de Clausius-Clapeyron, eq. (3.26);
- ii) o passo seguinte é o cálculo das fracções molares de benzeno líquido (x_b^l) e de benzeno em estado de vapor (x_b^v) às diferentes temperaturas com $p_{\text{total}} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$. Neste cálculo usamos as eqs. (4.8) e (4.12), para as linhas **liquidus** e **vaporus**, respectivamente, obtendo-se

$$x_b^l = \frac{p_{\text{tot}} - p_t^*}{p_b^* - p_t^*} \quad (4.15)$$

$$x_b^v = \frac{p_{\text{tot}} p_b^* - p_b^* p_t^*}{p_{\text{tot}} (p_b^* - p_t^*)} \quad (4.16)$$

O gráfico da temperatura em função de x_b^l é a linha a vermelho na Fig. 4.8 e indica a temperatura de ebulição para as diferentes valores de fracções molares do benzeno. O gráfico da temperatura em função

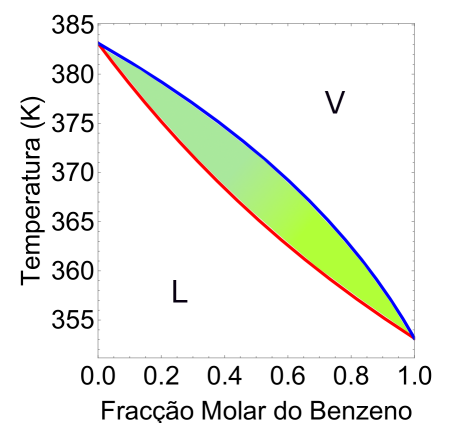


Figura 4.8 Diagrama da temperatura em função da composição para uma solução benzeno-tolueno à pressão de 1 atm. Temperaturas de vaporização: benzeno $80^\circ\text{C} = 353 \text{ K}$; tolueno $110^\circ\text{C} = 383 \text{ K}$. Abscissas: x_b^l e x_b^v .

de x_b^v é a linha azul e indica a temperatura de condensação. A zona intermédia é a região de coexistências de fases. Tal como no caso anterior aplicamos a regra das fases para calcular a composição nesta região.

Exercício 4.2

A solução com 10 g de benzeno (0.128 moles) e 10 g de tolueno (0.1085 moles) foi aquecida a 367 K à pressão de 1 atm. Calcule a massa dos dois componentes nas fases líquida e de vapor.

Solução:

Com os dados do problema calcula-se $x_b = 0.5412$ e $n_{\text{tot}} = 0.2366$ moles.

A partir do gráfico da Fig. 4.8, traçando uma linha horizontal a 367 K tira-se $x_b^l = 0.4453$ e $x_b^v = 0.6718$.

A aplicação da regra da alavanca dá $\frac{n^l}{n^v} = \frac{0.6718 - 0.5412}{0.5412 - 0.4453} = 1.3618$

$$n^l = 0.1364 \text{ moles} \quad n_b^l = 0.0607 \text{ moles} \quad M_b^l = 4.745 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^v = 0.1002 \text{ moles} \quad n_b^v = 0.0672 \text{ moles} \quad M_b^v = 5.256 \text{ g mol}^{-1}$$

Procede-se de igual modo para o outro componente.

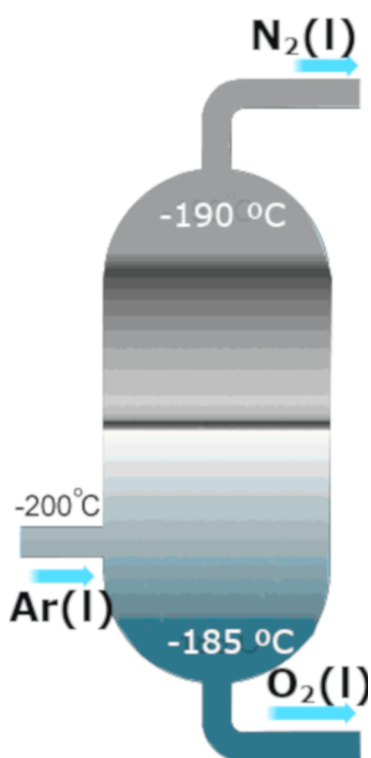


Figura 4.9 Ilustração do processo de separação de gases do ar numa coluna de baixa pressão.

Separação dos Gases do Ar

O ar é aspirado, filtrado para remover o vapor de água e CO_2 e depois comprimido.

O ar comprimido é arrefecido até -175°C . Este ar arrefecido sofre uma expansão adiabática da qual resulta um arrefecimento adicional que o liquefaz. O ar liquefeito entra numa coluna onde há fluxo contínuo de matéria e calor, resultando em processos contínuos de evaporação e condensação, com a subida do vapor e a descida do líquido.

A separação do líquido é feita numa coluna de baixa pressão e explora as diferenças entre as temperaturas de ebulição dos constituintes do ar. Os principais são azoto (-196°C), oxigénio (-183°C) e argon (-185.8°C).

Nessa coluna o azoto é recolhido no topo e oxigénio na base, Fig. 4.9. O armazenamento pode ser feito no estado líquido ou no estado gasoso, sob pressão.

Soluções Parcialmente Miscíveis

Os diagramas de soluções parcialmente miscíveis são particularmente importantes em soluções de polímeros naturais e sintéticos. A sua forma é determinada pela variação com a temperatura das interações entre os constituintes. Chamam-se a estas soluções *parcialmente miscíveis* porque a miscibilidade ocorre apenas para certos valores da temperatura e para certos valores da composição.

A variação da miscibilidade com a temperatura permite classificar estes diagramas em dois tipos: os diagramas com uma temperatura inferior de solubilidade crítica (tipo **LCST**—Lower Critical Solution

Temperature) e os diagramas com uma temperatura superior de solubilidade crítica (tipo **UCST**–Upper Critical Solution Temperature). Estes dois tipos de diagramas estão representados nas Figs. 4.10 e 4.11.

Nos UCST a temperatura UCST é o valor máximo do diagrama de fases. Acima desta temperatura há miscibilidade completa e uma solução homogênea. Abaixo dela há separação de fases. Vamos ver mais adiante o que é que isto significa. Nos LCST a temperatura LCST é o mínimo do diagrama de fases. Acima dela há separação de fases e abaixo dela uma solução homogênea.

Os diagramas tipo LCST

Estes diagramas são típicos dos polímeros solúveis em água, Fig. 4.10. Nestes polímeros as interações com a água são essencialmente pontes de hidrogénio (ou ligações de hidrogénio). Estas interações são destruídas com o aumento da temperatura que diminui a solubilidade do polímero em água devido à alteração da polaridade e consequente predominância das interações hidrofóbicas (ver cap. Interações). Espera-se então que a temperaturas elevadas haja separação de fase entre os constituintes porque as interações entre si foram destruídas. A formação de um sistema homogêneo ocorre apenas a baixas temperaturas.

A LCST é definida como a temperatura acima da qual o polímero sofre uma transição de fase de um estado de completa dissolução em água (cadeia linear estendida) para um estado insolúvel em água (cadeia compactada em forma de glóbulo). Quando a solução do polímero atinge a LCST pode observar-se uma alteração na turbidez da solução, devido à agregação polimérica. Este ponto é designado por ponto de nuvem e está indicado pelos círculos a verde na Fig. 4.10. Abaixo da temperatura LCST há outra temperatura importante, a temperatura θ . A esta temperatura a solução apresenta comportamento ideal. Vamos estudar este comportamento no capítulo de soluções.

Os diagramas tipo UCST

São essencialmente os polímeros sintéticos que apresenta este tipo de diagramas, Fig. 4.11. A separação de fases ocorre a temperaturas baixas e a homogeneização a temperaturas mais elevadas. Tal como nas soluções tipo LCST a temperatura θ encontra-se na zona de fase única, acima da temperatura crítica (máximo da curva UCST). Estas curvas podem apresentar outras características associadas às propriedades dos polímeros usados. Uma dessas características é o **ponto de Berghmans** que resulta da diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero com quantidade de solvente por ele absorvido.

Na parte esquerda do diagrama, para pequenas concentrações de polímero, há miscibilidade completa mesmo para temperaturas inferiores à T_{UCST} . Nesta região e acima da T_{UCST} há apenas uma fase. De acordo com a regra das fases o número de graus de liberdade $\mathcal{F} = 3$. Fixando a pressão podemos variar a temperatura e composição.

Com o aumento da concentração de polímero atinge-se a região do diagrama em que ele deixa de se dissolver na solução. Nesta região

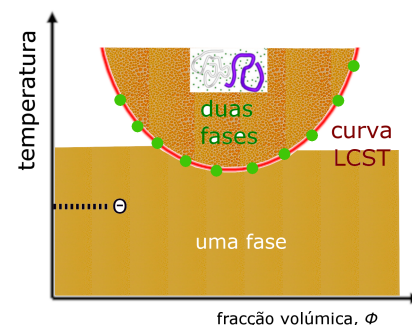


Figura 4.10 Diagrama de fases de uma solução parcialmente miscível com temperatura inferior crítica (LCST). A solução apresenta textura na zona de separação de fases, podendo haver a precipitação de uma fase, apresenta um ponto de nuvem na região de transição de fases e é transparente e/ou homogênea na região de fase única. A curva LCST raramente é simétrica. A assimetria acentua-se com o aumento da concentração.

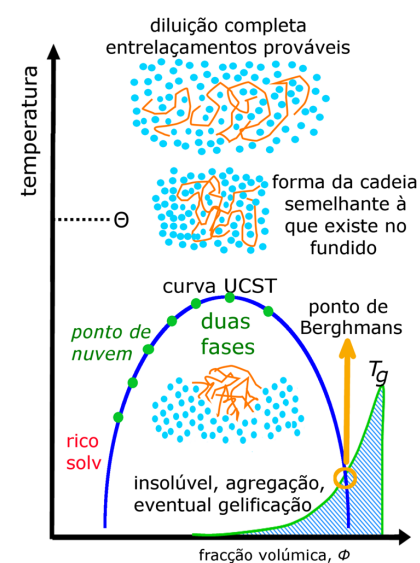


Figura 4.11 Diagrama tipo UCST típico de um polímero numa solução.

Há soluções que podem apresentar as duas temperaturas críticas simultaneamente. Dois exemplos destas soluções são o polietileno glicol em t-butil acetato e nicotina em água. Nestes casos a formação de uma solução homogénea está limitada por dois valores de temperatura.

de separação de fases, a p constante, $\mathcal{F} = 1$. Fixando a temperatura, o único grau de liberdade existente, a composição é constante.

Análise dos Diagramas de Fase de Soluções Parcialmente Miscíveis

Uma característica importante dos diagramas de fase destas soluções é o **hiato de miscibilidade** – "**miscibility gap**". A temperatura constante, a diferença da composição entre a parte direita e esquerda da curva de separação de fases é o *hiato de miscibilidade*. Nas soluções tipo UCST este hiato diminui com o aumento da temperatura, sendo zero no ponto crítico. Nas soluções tipo LCST a sua variação é oposta das tipo UCST.

Identificamos duas fases na região de separação de fases: uma fase α rica num composto e pobre noutro e outra fase β com vestígios de um composto e saturação do outro. Estas duas fases designam-se por *fases conjugadas*. A concentração de A e B em cada uma destas fases é determinada pela linha de ligação e calculada pela regra da alavanca.

Seja o diagrama de fases da Fig. 4.12 para solução de A e B . Acima da T_{UCST} a mistura é homogénea sendo impossível distinguir agregados de A e B na solução. Abaixo de T_{UCST} e para uma fracção molar de A compreendida entre 0.1 e 0.8 há a formação das fases α e β que contêm A e B em diferentes proporções. A fase α é representada pela parte à direita de T_{UCST} e fase β é representada pela parte esquerda. Com duas fases, a pressão constante $\mathcal{F} = 1$. Fixando também a temperatura, por exemplo em 394 K, $\mathcal{F} = 0$ e a composição é constante e determinada pela linha de ligação.

Se a solução indicada na Fig. 4.12 consistir por exemplo de 0.4 moles de A e 0.6 moles de B , a fracção molar de A na solução é $X_A = 0.4$ e corresponde ao círculo negro indicado na figura. O cálculo da concentração de A e B em cada fase é idêntico ao efectuado nas soluções de líquidos miscíveis da Fig. 4.5. Em vez do líquido temos a fase β ($n^l \rightarrow n^\beta$) e em vez do vapor temos a fase α ($n^v \rightarrow n^\alpha$).

Aplicando a regra da alavanca temos então $\frac{n^\beta}{n^\alpha} = \frac{0.66-0.4}{0.4-0.32} = 3.25$. Como $n_{\text{tot}} = 1$ mole, $n^\beta = 0.7647$ moles e $n^\alpha = 0.2353$ moles. A fase β está em maior proporção na solução. Este resultado é ilustrado na figura à direita onde se vê que esta fase é rica em B e pobre em A . Na outra fase, a fase α há essencialmente A e vestígios de B .

Grandezas usadas em diagramas de fase de sólidos

Em sólidos, nomeadamente em ligas metálicas, a composição é expressa em **percentagem mássica (wt%)** dos componentes, ex: liga de níquel–cobre com 35 wt% Ni, 65 wt% Cu.

Em sistemas binários as fracções **mássica** (W_i) e **volúmica** V_i da fase i determinam-se a partir da percentagem mássica (usando a *regra da alavanca*) e da densidade.

4.3.1 Diagramas Sólido-Líquido

Continuando o estudo do sistema benzeno–tolueno, a Fig. 4.13 indica o seu diagrama de fases sólido-líquido. Representa-se a temperatura em função da composição a pressão constante (1 atm). Na figura há duas regiões onde existe apenas uma fase (graus de liberdade $\mathcal{F} = 2$) e outras duas regiões onde um dos componentes sólido coexiste com outro líquido ($\mathcal{F} = 1$). A aplicação da regra da alavanca para calcular a fracção de sólido e líquido na região de coexistência de fases é idêntica à usada nos exemplos anteriores. A linha que define a transição para a fase sólida é a linha **solidus**.

Um resultado importante neste diagrama é o que ocorre quando se prepara uma solução de benzeno–tolueno com 0.887 moles de tolueno e 0.113 moles de benzeno. Não há nenhuma mistura de benzeno–tolueno, em nenhuma outra proporção, em que a solidificação ocorra a temperatura inferior à da composição acima referida. Este ponto é designado por **ponto eutético**. A sua identificação é importante em ligas metálicas por permitir a fusão a temperaturas baixas para utilizações correntes, por exemplo a solda (liga de chumbo e estanho).

No ponto eutético coexistem três fases (a fase líquida, a fase sólida do benzeno e a fase sólida do tolueno). O número de graus de liberdade é $\mathcal{F} = 0$ —a pressão constante. Num diagrama temperatura composição este ponto aparece a uma temperatura constante e a uma composição também constante.

Um outro sistema que apresenta um ponto eutético é a liga Pb-Sn indicada na Fig. 4.14. Identificamos no diagrama cinco regiões: a fase líquida (L, uma fase sólida α rica em chumbo e pobre em estanho, outra fase sólida β pobre em chumbo e rica em estanho, e mais duas fases que contêm sólido e líquido, as fases $\alpha + L$ e $\beta + L$. O ponto eutético ocorre a 183 °C quando a concentração do estanho na liga é 61.9%. Os valores da temperatura à esquerda e direita do gráfico indicam as temperaturas de fusão do chumbo (327.5 °C) e estanho (231.9 °C).

A única diferença na morfologia da fase líquida em **a**, **d**, **h** e **l** é a concentração relativa de Pb e Sn. Em **a** e ao longo da linha C_1 a

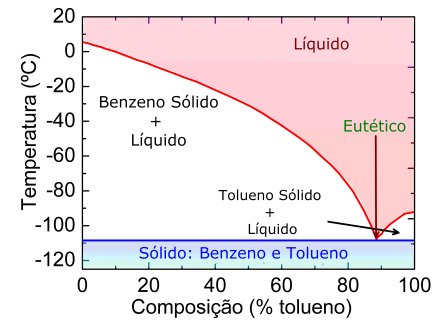


Figura 4.13 Diagrama sólido-líquido da mistura benzeno–tolueno. Temperaturas de solidificação: benzeno 5.53 °C = 278.68 K; tolueno –95 °C = 178 K.

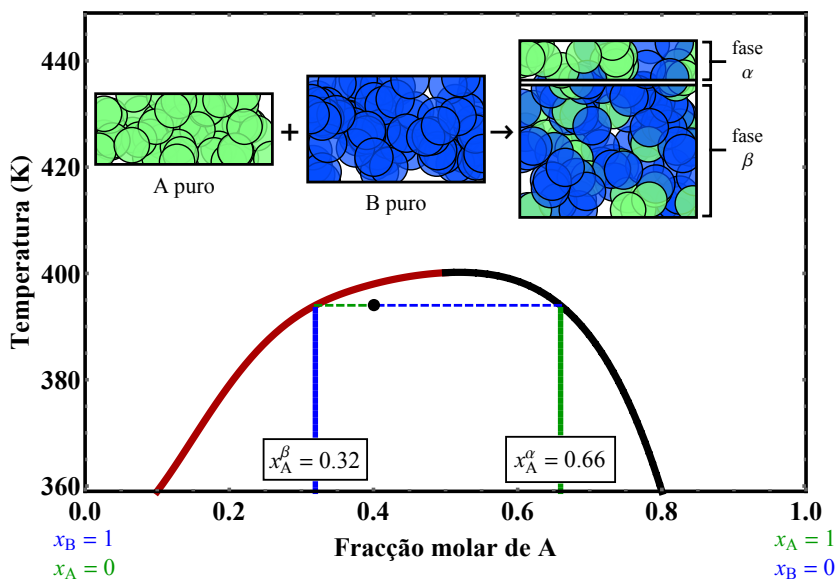


Figura 4.12 Solução parcialmente miscível de A e B. A fase α é indicada pela curva a negro à direita. A fase β é indicada pela curva a vermelho. Se uma solução com 0.4 moles de A e 0.6 moles de B for aquecida a 394 K a fase β representa cerca de 76.5% e a fase α cerca de 23.5%. [Gráfico efectuado a partir do programa em Mathematica elaborado por Rachael L. Baumann, John L. Falconer e Nathan S. Nelson: Partially Miscible Liquids].

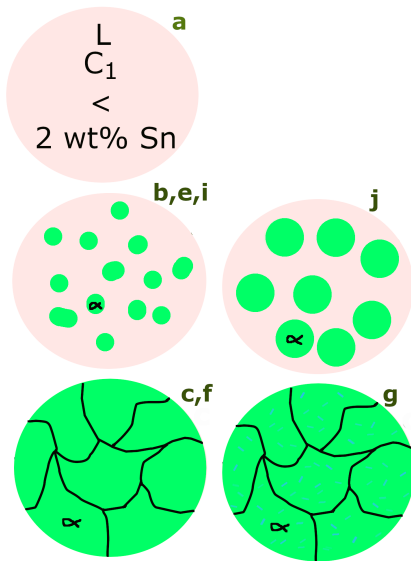


Figura 4.15 Representação esquemática na variação da morfologia na solidificação de uma liga Pb–Sn com a concentração indicada na Fig. 4.14.

concentração de Sn é inferior a 2%. A fase dominante é a α com predominância do Pb. O limite inferior da curva, próximo dos 50 °C é o *limite inferior de solubilidade* do Sn no Pb à temperatura ambiente. A variação da morfologia ao longo da linha C_1 está indicada na Fig. 4.15. A representação do ponto **b** resulta do cruzamento da linhas *liquidus* e *solidus* em que a fase α coexiste com o estanho líquido.

A morfologia ao longo da linha C_2 – concentração de Sn inferior a 18.3%, é idêntica à da linha C_1 à exceção do ponto **g** onde há coexistências das fases α e β . A morfologia em c_3j é idêntica à existente em C_3i e C_2e . O única diferença é o maior desenvolvimento das estruturas α .

Em C_4m a morfologia é característica da fase eutética que se manifesta sob a forma de bandas alternadas das fases α com 18.3 wt% de Sn e β com 97.8 wt% de Sn, Fig. 4.16a. À esquerda do eutético e até 18.3 wt% de Sn a morfologia é hipoeutética, Fig. 4.16b. Esta morfologia apresenta características da fase eutética com grãos da fase α .

O cálculo da concentração da fracção eutética e da fracção da fase α em C_3 é feito aplicando a regra da alavanca. Aqui em vez de fracções molares temos fracções mássicas. É convenção em textos sobre materiais representar as fracções mássicas por W . Frequentemente exprime-se o resultado em fracções volúmicas das fases presentes. O exercício seguinte ilustra a aplicação da regra da alavanca ao cálculo de

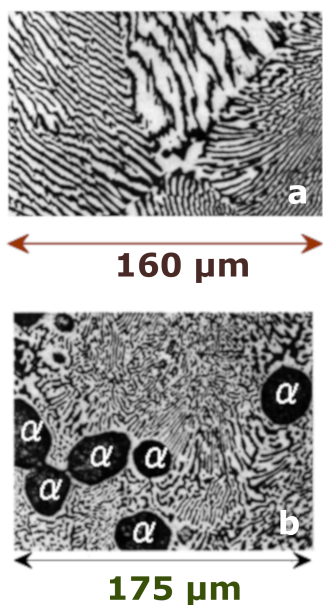


Figura 4.16 (a) Morfologia da fase eutética (Fig. 4.14m) com bandas alternadas ricas em Pb (bandas escuras) e Sn (bandas claras). (b) Representação da morfologia hipoeutética (entre 2 e 18.3 wt% de Sn – esquerda – e 18.3 wt% de Sn – direita) – linha C_3k .

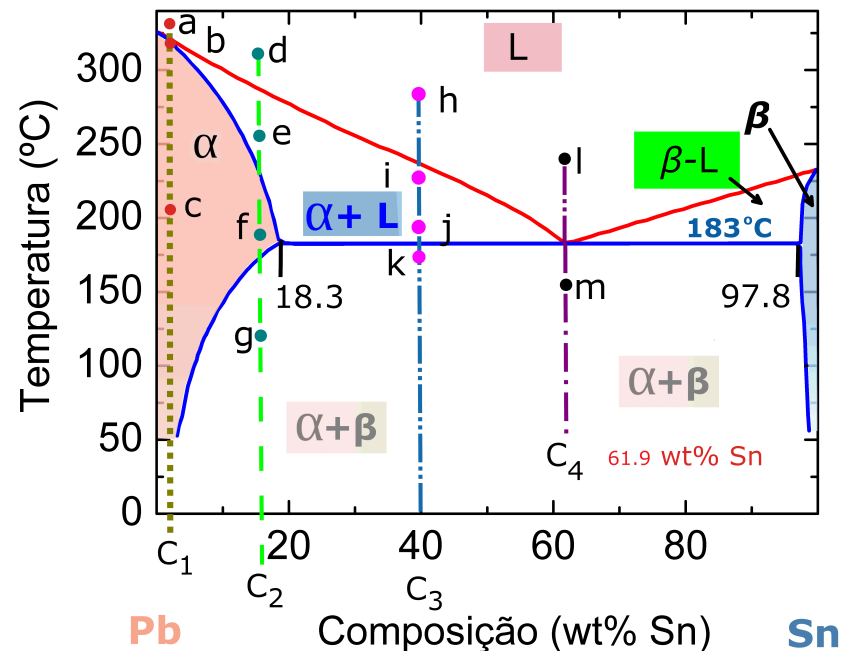


Figura 4.14 Diagrama de fases de uma liga de chumbo–estanho. Para análise da morfologia obtida após solidificação definimos quatro composições distintas. A região C_1 em que a concentração do estanho é inferior a 2%, a região C_2 em que esta concentração varia entre 2% e 18.3%, a região C_3 em que a concentração máxima de Sn está compreendida entre 18.3% e 61.9% (a composição mínima varia entre 2 wt% Sn e 61.9 wt% de Sn), e a linha C_4 que descreve a morfologia obtida quando a liga tem a composição eutética (61.9%).

fracções mássicas e volúmicas das fases presentes em ligas metálicas.

Exercício 4.3

a) Identifique as fases presentes e calcule as suas fracções mássicas para a concentração de estanho C_3 às temperaturas **j** e **k**.

b) Calcule as fracções mássicas e volúmicas das fases α e β em **k**. Considere os seguintes valores da densidade: $\rho(Pb) = 11.23 \text{ g cm}^{-1}$ e $\rho(Sn) = 7.24 \text{ g cm}^{-1}$

Solução:

a) Fases presentes: líquido e α .

Para **j** a concentração de Sn nos limites da linha de ligação é 18.3 wt% de Sn e 61.9 wt% de Sn.

$$W_\alpha = \frac{S}{R+S} = \frac{61.9-40}{61.9-18.3} = 0.5023$$

e

$$W_l = \frac{R}{R+S} = 1 - W_\alpha = 0.4977$$

(ver Fig. 4.17)

b) Neste caso os limites de R são 18.3 % e 40%. Os limites de S são 40% e 97.8%.

Procedendo tal como na alínea a) temos:

$$W_\alpha = \frac{S}{R+S} = 0.73$$

e

$$W_\beta = \frac{S}{R+S} = 1 - W_\alpha = 0.27$$

O cálculo das densidades das fases α e β é feito usando uma regra de mistura. As concentrações na fase α são: $C_{Sn(\alpha)} = 18.3 \text{ wt\%}$ e $C_{Pb(\alpha)} = 81.7 \text{ wt\%}$. Na fase β : $C_{Sn(\beta)} = 97.8 \text{ wt\%}$ e $C_{Pb(\beta)} = 2.2 \text{ wt\%}$

$$\rho(\alpha) = \frac{100}{\frac{C_{Sn(\alpha)}}{\rho(Sn)} + \frac{C_{Pb(\alpha)}}{\rho(Pb)}} = 10.20 \text{ g cm}^{-1}$$

e

$$\rho(\beta) = \frac{100}{\frac{C_{Sn(\beta)}}{\rho(Sn)} + \frac{C_{Pb(\beta)}}{\rho(Pb)}} = 7.30 \text{ g cm}^{-1}$$

As fracções volúmicas são:

$$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho(\alpha)}}{\frac{W_\alpha}{\rho(\alpha)} + \frac{W_\beta}{\rho(\beta)}} = 0.66$$

Procedendo de igual forma para V_β tem-se $V_\beta = 0.34$.

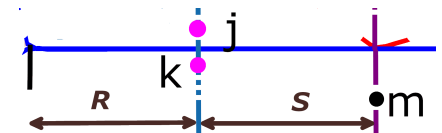


Figura 4.17 Ilustração da aplicação da regra da alavanca para calcular as fracções das fases presentes na concentração C_4 .

Capítulo 5

Termodinâmica Estatística

5.1 Distribuição de Boltzmann

Capítulo 6

Sistemas Pequeños

Capítulo 7

Processos Irreversíveis

Apêndices

Apêndice A

Relações Termodinâmicas

A.1 Variáveis conjugadas

O estabelecimento de relações termodinâmicas assenta em relações entre *variáveis conjugadas*.

A variação da energia mecânica de um sistema é o produto de uma força por um deslocamento. Força e deslocamento são variáveis conjugadas. A variação duma provoca alteração na outra.

De igual modo, a variação da energia interna de um sistema pode ser expressa sempre pela soma do produto de uma "força generalizada" por um "deslocamento generalizado". As forças e deslocamentos generalizados são variáveis conjugadas.

Exemplos de variáveis conjugadas:

1. pressão p e volume V
2. temperatura T e entropia S
3. potencial químico μ e número de partículas/-moléculas N

Note que uma variável intensiva (p, T, μ) tem sempre como conjugada uma variável extensiva V, U ou S, N e que o desenvolvimento de **relações fundamentais da termodinâmica** pode ser feito no **esquema da energia** $U(S, V, N)$ ou no **esquema da entropia** $S(U, V, N)$.

Em qualquer dos casos o diferencial da energia ou da entropia é expresso como a soma do produto de "forças generalizadas" por "deslocamentos generalizados".

Esquema da energia

$$dU(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, i \neq j} dN_i$$
$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{A.1})$$

Forças "generalizadas":

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}$$
$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}$$
$$\mu_i = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, i \neq j}$$

Esquema da entropia

$$dS(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, i \neq j} dN_i$$
$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV + \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (\text{A.2})$$

Forças "generalizadas":

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N}$$
$$\frac{p}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} dV$$
$$\frac{\mu_i}{T} = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, i \neq j} dN_i$$

A.2 Coeficientes envolvendo U e H

Pelo postulato de Duhem, basta-nos escrever uma função de estado em função de duas variáveis de estado para ficarmos a conhecer as restantes variáveis.

Vimos eq. (2.6) que $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$.

Vamos ver que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ é uma medida da variação da energia interna de um gás com a variação de volume a temperatura constante. Por ter dimensões de pressão [Pa= J m⁻³] chamamos a este coeficiente *pressão interna* π_T .

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (\text{A.3})$$

De igual forma, a variação entalpia com a pressão a temperatura constante é um coeficiente que dá informação da variação da temperatura de um gás quando ele atravessa um válvula de pressão, de um meio a pressão maior para outro a pressão inferior. O gás arrefece na passagem pelo estrangulamento como acontece, por exemplo, quando retiramos o ar da válvula de um pneu. Este efeito é o *efeito de Joule-Thomson* e sua quantificação é feita através do *coeficiente isotérmico de Joule-Thomson*

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (\text{A.4})$$

A.3 A pressão interna – π_T

Queremos conhecer $U(V, T)$.

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

Pela eq. (2.6) tem-se

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

e

$$dU = \pi_T dV + C_V dT. \quad (\text{A.5})$$

Dividindo ambos os lados por dT e impondo a condição de $p = \text{const}$, tem-se

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

$$\pi_T = \frac{1}{\alpha V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - C_V \right] \quad (\text{A.6})$$

A reação anterior não nos ajuda muito a quantificar π_T . Como a temperatura e entropia são variáveis conjugadas, tentamos contabilizar a variação da energia interna em função das variáveis extensivas S e V .

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Dividindo todos os membros por dV e impondo a restrição de um processo isotérmico tem-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (\text{A.7})$$

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (\text{A.8})$$

A passagem da eq.(A.7) para a eq. (A.8) foi feita usando as relações de Maxwell.

A.4 O coeficiente isotérmico de Joule-Thomson – μ_T

De igual modo, queremos conhecer $H(p, T)$.

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

Pela eq. (2.20) tem-se

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

e

$$dH = \mu_T dp + C_p dT = \mu C_p dp + C_p dT \quad (\text{A.9})$$

onde $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ que é o *coeficiente de Joule-Thomson*.

Para obter a relação da segunda igualdade basta calcular o diferencial $dH(p, T)$ e considerar uma transformação isentálpica $dH(p, T) = 0$ que é o que ocorre quando um gás passa por um estrangulamento, de um meio à pressão p_i para outro à pressão p_f .

$$dH(p, T) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = 0$$

A.5 Relação entre C_p e C_v

Explicitando $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\mu_T = -\mu C_p \quad (\text{A.10})$$

O coeficiente de Joule-Thomson para os gases ideais é zero. Para os gases reais ele pode ser positivo ou negativo. Um coeficiente positivo significa que a expansão do gás (diminuição da pressão) é acompanhada de uma diminuição de temperatura. Nalgumas situações convém eliminar no estrangulamento o arrefecimento provocado pela expansão. O conhecimento deste coeficiente é ainda importante na liquefação dos gases usados em frigoríficos e aparelhos de ar condicionado.

A.5 Relação entre C_p e C_v

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \underbrace{V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p}_{=0} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v}_{C_v}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + pV\alpha - C_v$$

As variáveis de estado envolvidas nestas relações são (p, V, T) . Como a pressão é constante, para se

conhecer $(\partial U/\partial T)$ calcula-se o diferencial de U em função de (V, T) .

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T}_{C_v} dT$$

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

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

$$C_p - C_v = \alpha V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + C_v + pV\alpha - C_v$$

$$= \alpha V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

$$= \alpha V (\pi_T + p)$$

$$= \alpha V T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

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

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V T}{\kappa} \quad (\text{A.11})$$

Nestas equações αV representa a variação de volume com a temperatura e o termo $(\partial U/\partial V)_T$ traduz o efeito dessa variação de volume na energia interna do sistema. Para π_T usou-se a eq. (A.8); α e κ são os coeficientes de expansão volumétrica e compressibilidade isotérmica definidos pelas eqs. (2.27) e (2.28), respectivamente.

Apêndice B

Cálculo de Várias Variáveis

Funções de várias variáveis são funções do tipo $f(x, y, z)$ como por exemplo a dependência da energia livre de Gibbs da pressão, temperatura e número de moles $G(p, T, N)$.

B.1 Derivadas, Derivadas Parciais e Diferenciais

Derivadas

Se uma função depender apenas de uma variável, $f(x)$ a $\frac{d}{dx}$ – derivada em ordem a x – é definida como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx}$$

e representa o declive da tangente à função $f(x)$.

Derivadas Parciais

De igual modo, a derivada parcial $\frac{\partial}{\partial x}$ de uma função $f(x, y, z)$ em função de x é definida como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y, z) - f(x, y, z)}{\Delta x} = \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y,z}$$

e representa, tal como a derivada, o declive da função. Para mais facilmente visualizar o significado desta derivada parcial, considere a função $p(V, T)$ para um gás de van der Waals representada na Fig. B.1.1. A derivada parcial $(\partial p / \partial T)_{V=0.27}$ é o declive ao plano $p - T$ no ponto $(x, y) = (0.27, 200)$. De igual forma se define a outra derivada parcial.

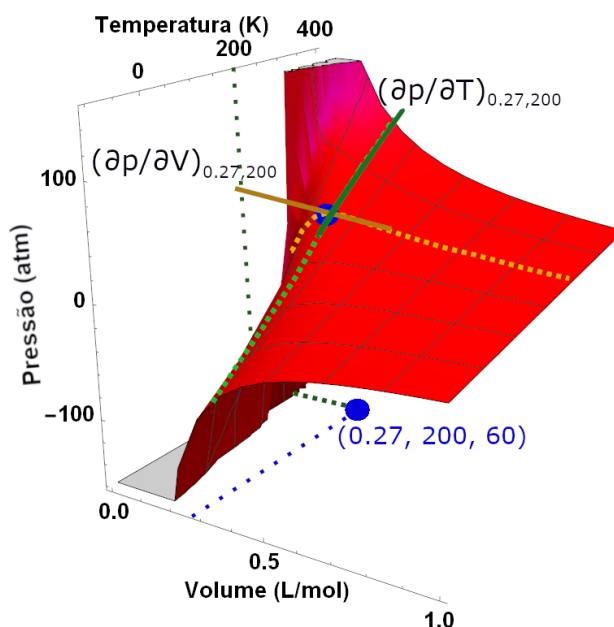


Figura B.1.1 Diagrama pVT para um gás de van der Waals-

Diferenciais

Um problema comum: conhecido o valor da função $f(x, y)$ ou $p(V, T)$ num ponto específico $(V_i, T_i) = (a, b)$, saber o seu valor num ponto vizinho (V'_i, T'_i) . A diferença entre o valor da função nos dois pontos é

$$\Delta p = p(V'_i, T'_i) - p(a, b)$$

e o seu valor pode ser obtido fazendo uma expansão em série de Taylor em torno do ponto (a, b) .

Se houver apenas uma variável independente,

B.2 Integrais

$p(V)$ a expansão em torno do ponto $V_i = a$ é

$$\begin{aligned}\Delta p &= p(V_i') - p(a) \\ &= \left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=a} \Delta V + \\ &\quad \frac{1}{2} \left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_{V=a} \Delta V^2 + \dots\end{aligned}$$

Com mais do que uma variável independente tem-se

$$\begin{aligned}\Delta p &= p(V_i', T_i') - p(a, b) \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V=a} \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=b} \Delta T + \\ &\quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{V=a} \Delta V^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{T=b} \Delta T^2 + \dots\end{aligned}$$

No limite, quando $\Delta p \rightarrow 0$ a diferença Δ passa a **diferencial** – d – e havendo apenas uma variável independente

$$dp(V) = \left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=a} dV \quad (\text{B.1})$$

ou com mais do que uma variável independente

$$dp(V, T) = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} dT. \quad (\text{B.2})$$

Resumo

O **diferencial** de uma função é o produto da derivada parcial da função relativamente à variável independente pela variação infinitesimal da variável independente $dx = x - a$. Fisicamente, o diferencial representa uma pequena variação da função em torno do ponto $x = a$

$$df(x) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=a} dx \quad (\text{B.3})$$

Quando a função tem várias variáveis independentes, a sua variação requer agora o cálculo da variação em função de cada variável independente e à soma de todas essas variações

$$df(x_i) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{i \neq j} dx_i \quad (\text{B.4})$$

A soma expressa pela eqs. (B.4) ou (B.2) é o **diferencial total** da função $f(x_i)$ ou $p(V, T)$, respectivamente. Cada uma das parcelas é o **diferencial parcial**.

B.2 Integrais

O integral de uma função entre os limites a e b é a área por baixo da curva. Considere a função $f(x) = \sin^2(x)$ representada na Figura. Pretende-se calcular

$$\int_{x=0}^{x=2\pi} \sin^2(x) dx.$$

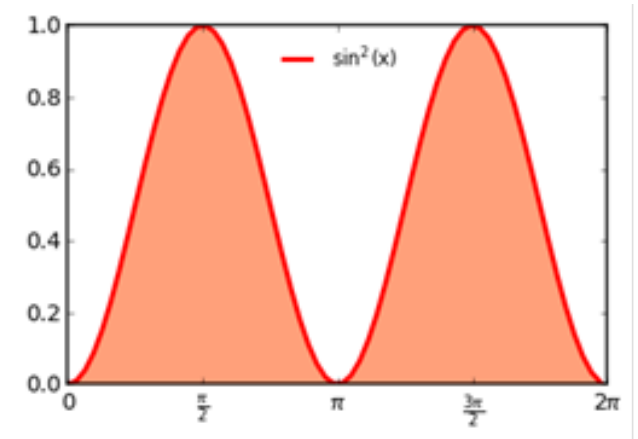


Figura B.2.2 Função $\sin^2(x)$

Em primeira aproximação podemos calcular o integral anterior calculando a área dos dois triângulos definidos na Fig. B.2.2. Tem-se

$$\text{Area} = 2 \frac{\text{base} \times \text{altura}}{2} = \pi$$

que é exactamente o valor do integral anterior. A simples observação da forma da função, sobretudo no caso de funções periódicas como o *sin* e *cos* permite-nos algumas vezes estimar o valor do seu integral. Usaremos funções deste tipo no estudo da resposta de materiais viscoelásticos a estímulos periódicos onde o integral da função num ciclo é uma medida da energia dissipada pelo material.

Se a função integranda tiver apenas uma variável independente, só há um caminho possível entre os valores inicial e final.

Contudo, se houver mais do que uma variável dependente, por exemplo, $p(V, T)$ a forma de uma curva $p(V)$, que é um ramo de uma hipérbole-lei de Boyle–depende do valor de T e dos processos termodinâmicos que conduziram à variação de volume. O processo por ser primeiro isobárico e depois

isocórico, primeiro isocórico e depois isobárico, ou simplesmente isotérmico.

Os integrais de **funções de várias variáveis** resolvem-se fixando uma das variáveis, por exemplo o y em y_A e integrando-se depois segundo x . De seguida procede-se à integração segundo y . Em alternativa, pode-se optar por fixar primeiro o x e integrar no fim segundo y .

Os integrais das funções de várias variáveis que encontramos em termodinâmica podem ser de dois tipos. Uns são **funções de estado** e outros não. O atributo que permite qualificar uma função como função de estado é o seu **diferencial ser exacto**.

Funções de Estado

1. O seu diferencial total é exacto

$$\begin{aligned} df(x, y) &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \\ &= P(x, y) dx + Q(x, y) dy \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

2. O integral depende unicamente do valor da função nos limites superior e inferior de integração.

$$\begin{aligned} \int_{x_A}^{x_B} dx \int_{y_A}^{y_B} dy f(x, y) &= f(x_B, y_B) - f(x_A, y_A) \\ &= f(B) - f(A) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

O resultado prático das eqs. (B.5) e (B.6) é que, numa transformação, as variações das variáveis termodinâmicas que são funções de estado, como a energia interna U , a entropia S , a entalpia H e as energias livres G e F , não dependem das etapas envolvidas nessa transformação. Por exemplo, a entalpia de formação de um composto é a mesma quer ele se forme numa única etapa ou em várias etapas.

Funções do Caminho

1. O diferencial das funções de caminho é **não exacto**.

2. Nestas funções o integral depende das etapas intermédias na transição entre estados, ou seja é "*path dependent*", logo

$$\int_{x_A}^{x_B} dx \int_{y_A}^{y_B} dy f(x, y) \neq f(B) - f(A).$$

O integral terá um valor distinto para cada caminho ou trajectória. A integração destas funções só é

possível conhecendo-se o caminho. Uma vez conhecido, transforma-se o integral segundo várias variáveis num integral segundo uma linha – **integral de linha**.

Seja uma função $f(x, y)$, por exemplo $f(x, y) = yx^2$. Para a integrar segundo uma linha temos primeiro de a definir. Se a linha for por exemplo um arco de círculo no 1º quadrante, escreve-se a equação paramétrica do círculo, $x = r \cos \theta$ e $y = r \sin \theta$, com r constante. Substitui-se em

$$yx^2 = r^3 \sin \theta \cos^2 \theta = r^3 \sin \theta - r^3 \sin^3 \theta$$

e integra-se entre $t = 0$ e $t = \pi/2$. Para caminhos mais complexos, divide-se o caminho em etapas simples e integra-se cada etapa.

NOTA: em termodinâmica não precisamos de nos preocupar com a resolução destes integrais. Basta nos saber distinguir funções de estado de funções de caminho. Para isso verificamos se o diferencial da função é exacto ou não exacto. Há uma forma muito simples de o fazer que é aplicar a **relação de Euler** da *igualdade das derivadas mistas*.

B.3 Diferenciais Exactos e Não Exactos

O diferencial total de uma *função*, como o indicado na eq. (B.5) é exacto se

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P(x, y)}{\partial y}\right)_x &= \left(\frac{\partial Q(x, y)}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}\right) &= \left(\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Se esta igualdade se verificar, a função é uma função de estado, gozando das propriedades acima referidas. Caso contrário o diferencial é não exacto.

B.4 Expansão de funções em séries de Taylor

No desenvolvimento de modelos para a descrição de fenómenos e processos chegamos frequentemente a expressões que contêm funções do tipo

$$\frac{1}{1-x}, \sin(x), \cos(x), \dots, \ln(x), e^x, \dots$$

ou potências das expressões anteriores que dificultam a obtenção de um **resultado exacto**. Contornamos o problema obtendo um **resultado aproximado**.

Para isso efectuamos o desenvolvimento em série da função e, dependendo da aproximação que desejamos efectuar, desprezamos os termos irrelevantes, ou seja aqueles que não fazem variar o valor da função a menos de uma ou duas casas decimais.

Para o desenvolvimento fazemos a expansão em séries de Taylor. Para a aproximação calculamos o valor de cada um dos termos para um valor relevante de x . Geralmente, mas não necessariamente, $x = 0$.

O desenvolvimento de uma função $f(x)$ em torno do ponto $x = a$ é

$$f(x) = f(a) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=a} (x-a) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{x=a} (x-a)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3f}{dx^3}\right)_{x=a} (x-a)^3 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_{x=a} (x-a)^n \quad (\text{B.8})$$

que pode ser escrito de forma compacta

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f(x)}{dx^n}\right)_{x=a} (x-a)^n \quad (\text{B.9})$$

Quando $x = 0$ a série tem o nome de série de Maclaurin. Alguns desenvolvimentos frequentes são:

$$\boxed{\frac{1}{1-x}} = 1 + x^2 + x^3 + \dots x^n \quad (\text{B.10})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} x^n, \quad x \in]-1, 1[$$

série geométrica de razão x .

$$\boxed{e^x} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \frac{x^n}{n!} \quad (\text{B.11})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}, \quad x \in \mathfrak{R}$$

$$\boxed{\cos(x)} = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} \dots \quad (\text{B.12})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}, \quad x \in \mathfrak{R}$$

$\cos(-x) = +\cos(x)$ função par

a série só tem potências pares de x

$$\boxed{\sin(x)} = 1 - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} \dots \quad (\text{B.13})$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!}, \quad x \in \mathfrak{R}$$

$\sin(-x) = -\sin(x)$ função ímpar

a série só tem potências ímpares de x

$$\boxed{\log(1+x)} = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} \dots \quad (\text{B.14})$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n}, \quad x \in]-1, 1[$$

$$\boxed{\log(1-x)} = -\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} \dots\right) \quad (\text{B.15})$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{x^n}{n}, \quad x \in]-1, 1[$$

Os intervalos para os valores de x nas equações anteriores indicam as condições de convergência para as séries indicadas. A eq. (B.10) é usada, entre outras situações, para obter a aproximação do factor de compressibilidade de um gás de van der Waals. As eqs. (B.12) e (B.13) são usadas, por exemplo, na simplificação de soluções da equação de difusão e q eq. (B.15) é usada na simplificação de equações usadas nas soluções e misturas de polímeros.

Índice Alfabético

A

adiabáticas, 37

B

Boyle

temperatura, 20

C

capacidade calorífica

pressão constante, 41

tabela elementos sólidos,
36

volume constante, 35

ciclos

Carnot, 48

coeficientes

compressibilidade, 44

expansão, 44

coeficientes de

compressibilidade

tabela elementos sólidos,
42

coeficientes de expansão

tabela elementos sólidos,
42

condições STP, 7

D

Diagramas de fase

um componente, 94

Duhem

postulado, 1

Dulong-Petit

lei, 36

E

Ehrenfest, 85

Energia

ponto zero, 8

energia livre

Gibbs, 76

trabalho extra, 76

Helmoltz, 75

ensemble, 57

entalpia

água, 41

definição, 41

importância, 40

entropia, 47

Boltzmann, 55

Clausius, 47

mistura

gases, 59

soluções ideais, 59

modelos de rede, 57

multiplicidade, 55

máximo, 80

padrão, 55

unidades, 49

equação de Clapeyron, 86

aplicações, 87

equilíbrio

estados, 79

estável, 79

líquido-vapor, 88

mistura de líquidos, 89

princípios, 79

sólido-líquido, 87

sólido-vapor, 92

termodinâmico, 34

tipos, 80

estado

funções, 1

variáveis, 1

eutético, 103

expansão

livre, 67

volumétrica, 44

F

factor de compressão, 17

fase

definição, 78

fluido supercrítico, 95

fracção molar, 96

G

gases ideais

lei, 38

relação C_p-C_v , 42

H

hiato de miscibilidade, 102

I

interface

definição, 78

interfase

definição, 78

isentropicas, 63

isobáricas, 35

isoscóricas, 35

isotérmicas, 35

L

LCST, 101

leis

Dalton, 89

pressões parciais, 7

gases ideais, 38

primeira lei, 31

Raoult, 90

segunda lei, 55

terceira lei, 49

termodinâmica, 2

linha de ligação, 21

M

macroestado, 55

microestado, 55

molalidade, 96
molaridade, 96

P

potenciais
 termodinâmicos, 2
potencial químico, 78
pressão
 absoluta, 32
 atmosférica, 32
 de vapor, 88
 exterior, 32
 parcial, Dalton, 89
 unidades, 6
Prigogine-Defay, 85
princípio dos estados
 correspondentes, 22

R

regra
 alavanca, 98
 das fases de Gibbs, 93
relações de Maxwell, 85
reservatórios, 50

S

separação de fases, 101
sistemas
 classificação, 1

T

temperatura
 absoluta, 49
trabalho
 expansão, 32

tipos, 32

transformações
 irreversíveis, 54
 exemplos, 51
 reversíveis, 34
 exemplos, 51
 tipos, 34
transições de fase
 primeira ordem, 83
 segunda ordem, 83

U

UCST, 101

V

variáveis conjugadas, 40, 41
volume de exclusão, 19

núcleo - pequena região de uma nova fase que aparece durante uma transição de fase como a solidificação ou a condensação.

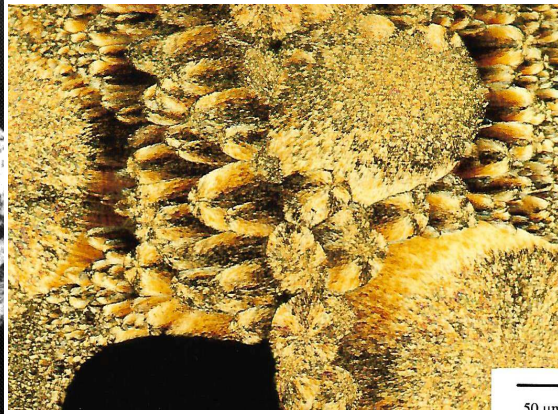
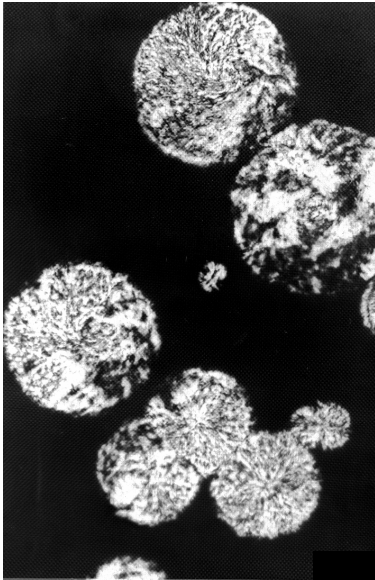
esferulites produzidas no esmalte/vidrado de cerâmicos

cor: azul claro a verde amarelado: 0.5-3% wt Fe_2O_3
5-8 wt% Fe_2O_3 – castanho escuro, preto (dinastia Sung)
0.5 wt % CuCO_3 – vermelho. Outros: SnO_2 , ZnO , Ti , TiO_2 , ...

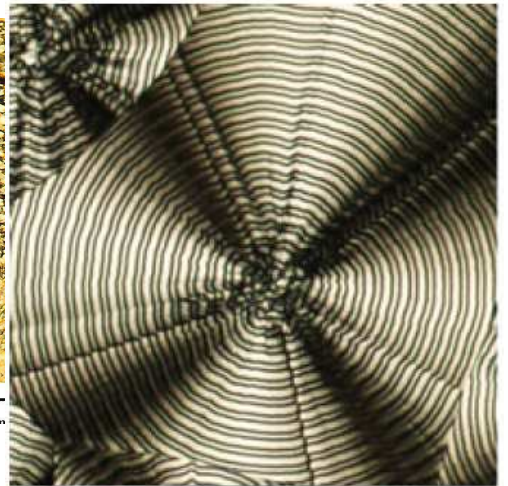


Universidade do Minho José A. Martins

cristalização polo(óxido de metileno)

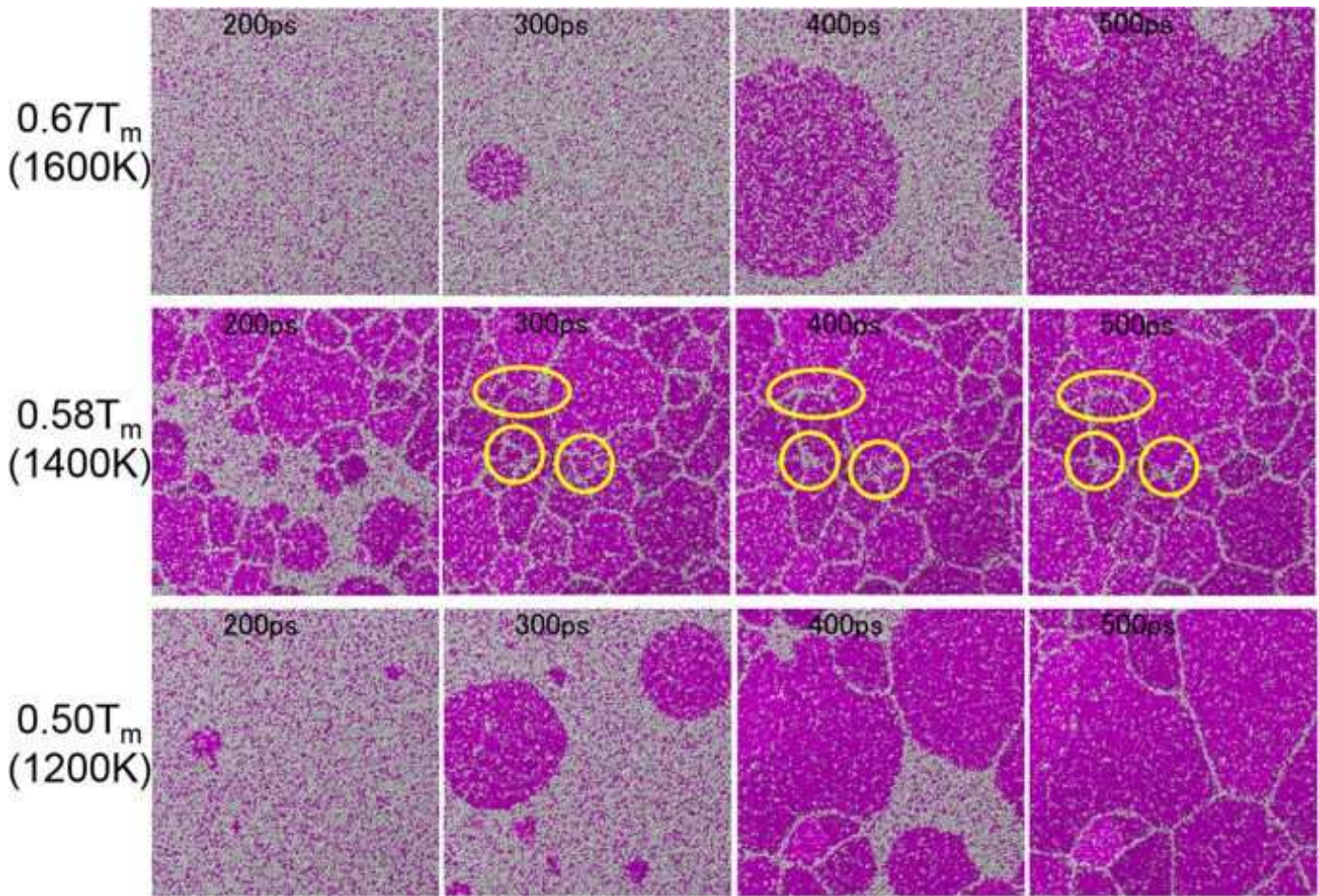


polietileno



proteínas



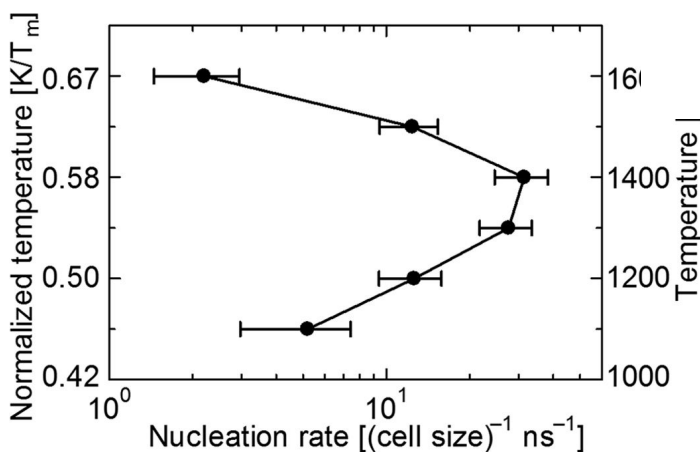
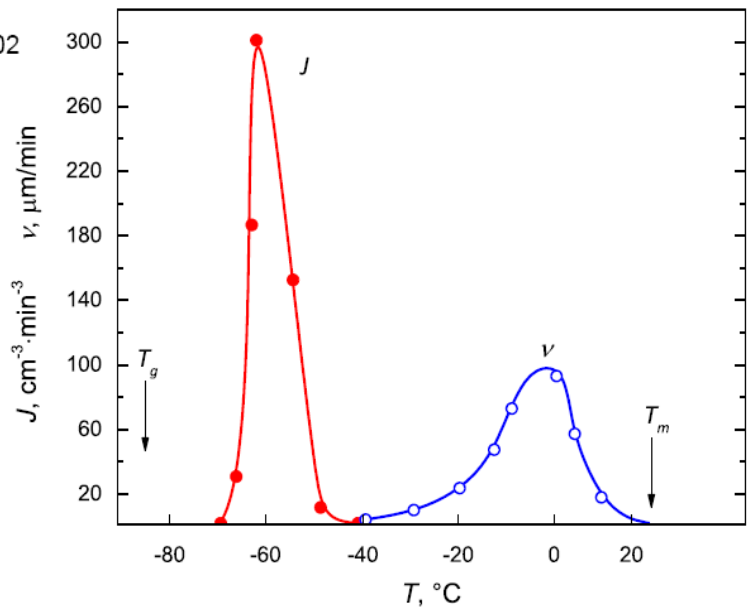


Scientific Reports volume 5, 13534 (2015)

Nucleação e cristalização em polímeros: só pode ocorrer num gama de temperatura entre T_g e T_f .

C Schick et al 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* 29 453002

Varição com a temperatura da taxa de nucleação (J – **núcleos formados por cm^3 por minuto**) e velocidade de crescimento das esferulites (v , $\mu\text{m}/\text{min}$) para o glicerol.

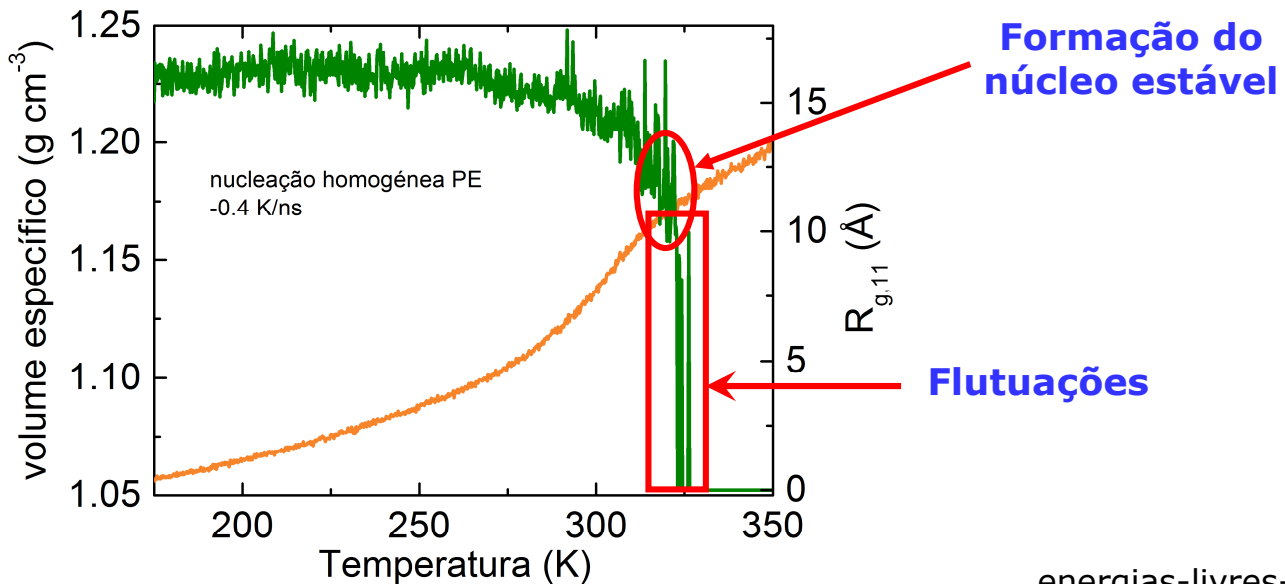


Como surge um núcleo cristalino?

- a partir de uma "semente" – **nucleação heterogénea**
- por rearranjos estruturais de regiões ordenadas pré-existentes no líquido – **nucleação homogénea**

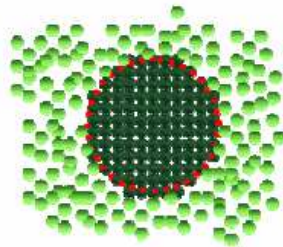
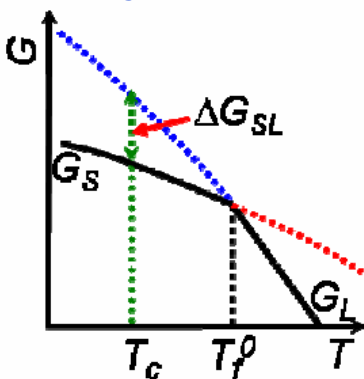
→ **Flutuações** no líquido conduzem ao aparecimento e desaparecimento de **embriões de cristais**.

→ Quando o embrião atinge uma **dimensão crítica** forma-se um **núcleo cristalino estável**. O núcleo cresce originando um cristal.



energias-livres- 39

Descrição física: variação da energia livre de Gibbs na transição L → S



NUCLEAÇÃO: Duas abordagens:
A → volume das fases S,L ou L,G;
B → diferença de potencial químico entre as fases S,L ou L,G.

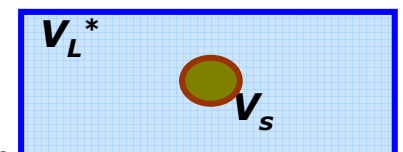
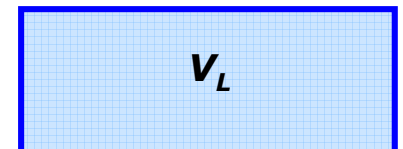
A: volume líquido: V_L ; volume sólido: V_S

Fase líquida $G_L = V_L g_L$ $g_L (\text{J m}^{-3})$

Fase sólida em meio líquido

$$G_S = V_S g_S + V_L^* g_L + \sum_i A_{S_i} \gamma_{SL_i}$$

$$= V_S g_S + (V_L - V_S) g_L + \sum_i A_{S_i} \gamma_{SL_i}$$



$$\Delta G_n = \underbrace{G_S - G_L}_{G_{L \rightarrow S}} = V_S (g_S - g_L) + \sum_i A_{S_i} \gamma_{SL_i}$$

$$\Delta G_n = \Delta G_{LS} = V_S \Delta g_{LS} + \sum_i A_{S_i} \gamma_{SL_i}$$

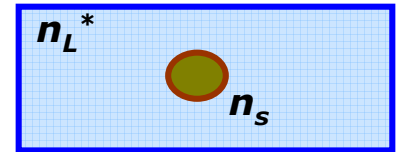
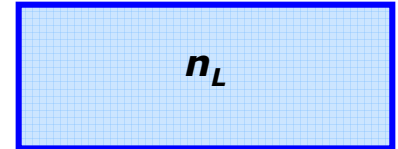
energias-livres- 40

B: moles de líquido: n_L ; moles de sólido: n_S

$$G_L = n_L \mu_L \quad n_L \text{ (moles de L)}; \mu_L \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

$$G_S = n_S \mu_S + n_L^* \mu_L + \sum_i A_{S_i} \gamma_{S_i}$$

$$= n_S \mu_S + (n_L - n_S) \mu_L + \sum_i A_{S_i} \gamma_{S_i}$$



$$\Delta G_n = n_S \Delta \mu_{LS} + \sum_i A_{S_i} \gamma_{S_i}$$

força motora para a cristalização: $\Delta g_{SL} \text{ [J/m}^3\text{]} = \frac{\Delta \mu_{LS} \text{ [J/mol]}}{V_m \text{ [m}^3\text{/mol]}}$

aquec: $\Delta g_{SL} = \Delta h_{SL} - T \Delta s_{SL}$ equilíbrio: $T = T_f^0$, S+L coexistem, $\Delta g_{SL}^0 = 0$
então $\Delta h^0 = T_f^0 \Delta s^0$

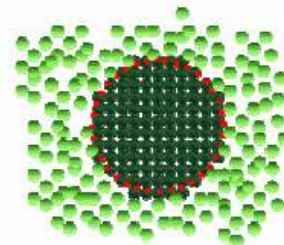
arrefec: $\Delta g_{LS} = \Delta h_{LS} - T_c \Delta s_{LS}$, mas $\underbrace{-\Delta h_{LS}}_{\text{CRISTALIZAÇÃO}} = \underbrace{+\Delta h_{SL}}_{\text{FUSÃO}} = |\Delta h^0|$

$$\Delta g_{LS} = -|\Delta h^0| \left(\frac{T_f^0 - T_c}{T_f^0} \right) \quad \Delta g_{LS} = -\frac{|\Delta h^0|}{T_f^0} \Delta T \quad \Delta g_{LS} = -\Delta g_{SL}$$

A explicação para a origem da tensão interfacial é a mesma da tensão superficial em líquidos.

As moléculas no interior do núcleo sólido fazem parte de uma rede ordenada e são atraídas de igual forma por todos os seus primeiros vizinhos. A força resultante sobre cada molécula é nula.

O resultado desta descompensação é o desenvolvimento de uma pressão em excesso no sólido, que minimiza a sua área superficial. É por esta razão que a forma mais estável dos núcleos sólidos é a esférica e as gotas de qualquer líquido têm também a forma esférica.



O mesmo já não acontece para as moléculas à superfície do núcleo. Estas têm um deficit de interações devido à menor densidade do líquido. As moléculas à superfície (no círculo vermelho na figura) interactuam entre si e com os primeiros vizinhos do sólido, mas não há interacção com o líquido que compense esta última interacção.

Nos polímeros e proteínas, devido à conectividade das moléculas nas cadeias, a forma estável é conseguida através da dobragem das cadeias- folds



Nucleação homogénea: núcleo esférico

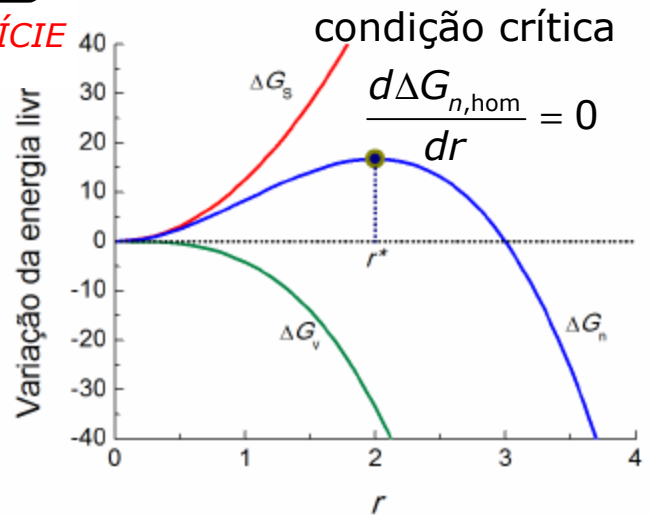
$$\Delta G_n = \Delta G_{LS} = V_S \Delta g_{LS} + A_S \gamma_{SL}$$

$$= -V_S \Delta g_{SL} + A_S \gamma_{SL}$$

$$\Delta G_{n, \text{hom}} = \underbrace{-\frac{4\pi}{3} r^3 \frac{|\Delta h^0|}{T_f^0} \Delta T}_{\text{VOLUME}} + \underbrace{4\pi r^2 \gamma_{SL}}_{\text{SUPERFÍCIE}}$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{|\Delta g_{SL}|} = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta h_f^0 \Delta T} T_f^0$$

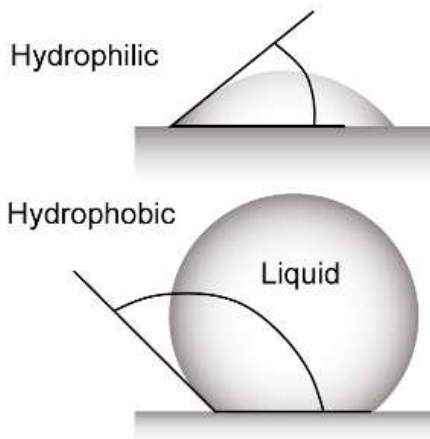
$$\Delta G_{n, \text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta h_f^0)^2 \Delta T^2} (T_f^0)^2$$



- Os cristais só são estáveis para um **sobresaturamento** ΔT **finito**.
- Para um ΔT **nulo**, os cristais estáveis teriam dimensão infinita. Logo **nunca se formam**.
- A cinética da **fusão** é **diferente** da **cristalização**.
- A fusão e cristalização só têm em **comum** o **valor** absoluto da **entalpia**.
- Os valores da **dimensão crítica variam com a geometria** do embrião. Nos polímeros e proteínas é cilíndrica.

Nucleação heterogénea

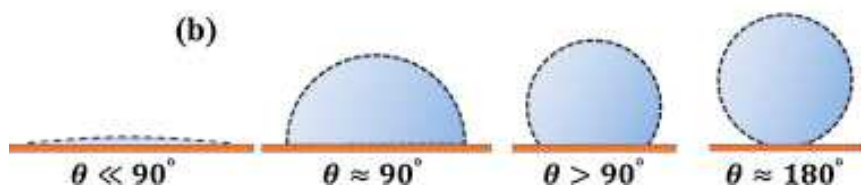
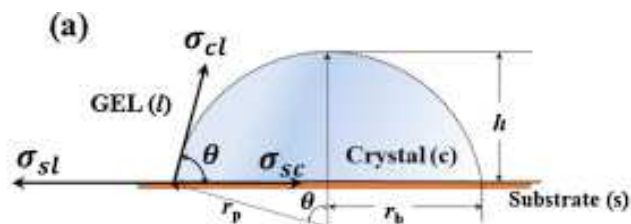
Um líquido interaccua com uma superfície de diferentes formas:



- Pode espalhar-se completamente pela superfície (**molhabilidade completa**)
- Pode espalhar-se parcialmente (**molhabilidade parcial**)
- Pode não se espalhar (**molhabilidade nula**)

Picture 3 – “Hydrophilic” versus “Hydrophobic” contact angles – liquid / solid surface interaction.

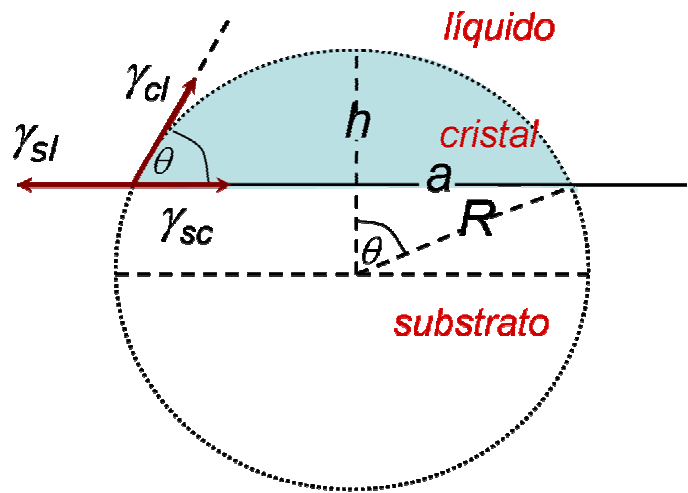
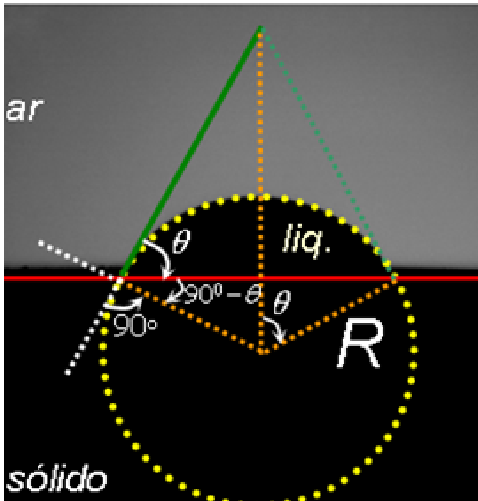
A interacção é quantificada pelo ângulo de contacto, θ



Na nucleação heterogénea, o ângulo de contacto, θ , é definido por **três fases**:

1. Substrato 2. Cristal (embrião/núcleo) 3. Líquido

A equação que o descreve é a eq. de **Young** $\gamma_{CL} \cos \theta = \gamma_{SL} - \gamma_{SC}$



Esq. Gota de PMMA em contacto com nanodiamante
Fig. 1. Construção usada para definir o ângulo de contacto e calcular o raio de curvatura do núcleo heterogéneo. energias-livres- 45

Universidade do Minho José A. Martins

NOTA:

Para calcular a variação da energia livre de Gibbs pode usar a eq. 1 ou a 2.

$$\Delta G_n = \Delta G_{LS} = V_S \Delta g_{LS} + A_S \gamma_{SL} \quad (1) \quad \Delta g_{LS} = -\Delta H_f \Delta T / T_f$$

$$= -V_S \Delta g_{SL} + A_S \gamma_{SL} \quad (2) \quad \Delta g_{SL} = \Delta H_f \Delta T / T_f$$

Há sempre duas contribuições: uma de volume e outra de superfície.

A de volume tem um efeito estabilizador. É negativa e contribui para a redução da energia livre de Gibbs.

Como os átomos à superfície têm um déficit de ligações, contribuem para desestabilizar o núcleo.

Quando o termo de volume iguala o termo das superfícies atinge-se a condição crítica.

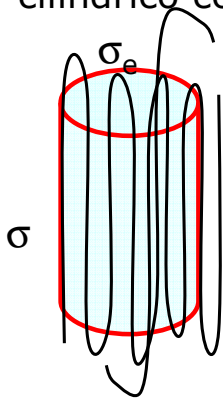
O incremento do termo de volume faz com que o núcleo se torne estável e a cristalização ocorra.

As dimensões críticas nunca podem ser negativas. São sempre valores positivos.



Núcleos homogêneos de polímeros e proteínas.

Exercício: Determine as dimensões críticas (l^* e r^*) para um núcleo cilíndrico com cadeias encurvadas na base e topo do cilindro.

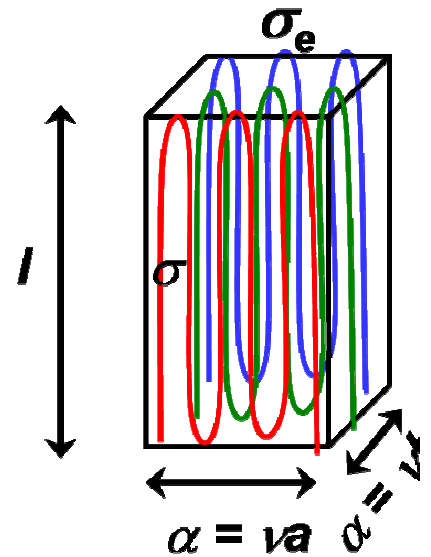


Exercício:

a) Determine as dimensões críticas (l^* e a^*) de um núcleo paralelepipedico com base quadrada.

b) Repita o cálculo considerando agora que uma das faces laterais está em contacto directo com um substrato. Despreze a diferença de energia de superfície entre o substrato e o núcleo.

c) Repita o cálculo efectuado em **b)** considerando duas faces laterais em contacto com "parede" e "chão" e as superfícies com encurvamento livres.



Aplicação ao estudo de soluções ideais

$$T, p = \text{const}$$

$$n_A = \text{const}$$

SOLVENTE B: potencial químico do **solvente puro**: μ_B^0

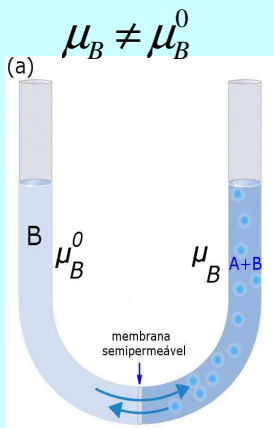
MISTURA A+B: potencial químico do **solvente na solução**: μ_B

$\mu_B^0 > \mu_B \Rightarrow$ pressão no lado esq. da membrana

para que haja **fluxo de B para A**

Objectivo: relacionar o **efeito** (diferença de pressão nos dois lados da membrana – **pressão osmótica**) com a **causa** (**diferença de potencial químico do solvente puro e na solução**)

Membrana fechada



Universidade do Minho José A. Martins

$$\Delta\mu_{B,mis} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] = \left(\frac{\partial \Delta G_{mis}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = -\Pi \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] V_{m,B} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$$

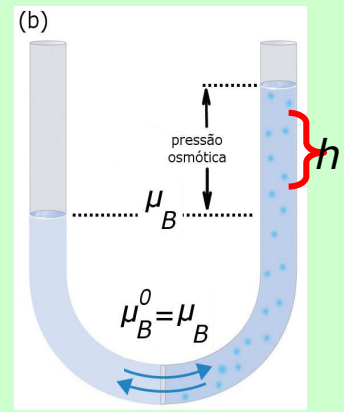
Equação fundamental da termodinâmica de soluções

$$\frac{\Delta\mu_{B,mis}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_{mis}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = -\frac{\Pi V_{m,B}}{RT}$$

$$\Pi = \rho_{mist} gh$$

Membrana aberta \rightarrow equilíbrio

$$\mu_B = \mu_B^0$$



e

ETAPA – 1: Relação de Π com $\Delta\mu$

pressão osmótica (Π): deve-se à diferente concentração do solvente nos dois lados \rightarrow resulta do $\Delta\mu$

O $\Delta\mu$, que produz Π , pode ser analisado de dois pontos de vista:

- \rightarrow da condição de equilíbrio
 - equilíbrio: inicial $\mu_B \rightarrow$ final μ_B^0 : $\Delta\mu_{B,eq} = \mu_B^0 - \mu_B$
- \rightarrow da mistura soluto + solvente
 - mistura: inicial $\mu_B^0 \rightarrow$ final μ_B : $\Delta\mu_{B,mist} = \mu_B - \mu_B^0$

$$\Delta\mu_{B,eq} = \int_p^{p+\Pi} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp = \int_p^{p+\Pi} V_{m,B} dp$$

o potencial químico do solvente na solução sobe

$$V_{m,B} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T$$

líquidos incompressíveis:
 V_m não varia com p

$$= V_{m,B} \int_p^{p+\Pi} dp$$

$$= V_{m,B} \Pi$$

$$= V_{m,B} \Pi$$

a diferença é igual ao produto do volume molar do solvente pela pressão necessária ao estabelecimento do equilíbrio químico



$$\Delta\mu_{B,eq} = -\Delta\mu_{B,mist}$$

ETAPA - 2: Relação de Π com ΔG_{mist}

$$-\frac{\Pi V_{m,B}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mis}}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = \ln(\phi_B) = \ln(1 - \phi_A) \approx -\phi_A$$

soluções ideais muito diluídas de A $\rightarrow V_{m,B} \approx V_m$

$$\frac{\Pi V_m}{RT} = \frac{\Pi V}{nRT} \cong \phi_A = \frac{n_A}{n} \rightarrow \Pi = \frac{n_A}{V} RT$$

concentração do SOLUTO (A) na mistura:

$$c \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = \frac{n_A [\text{mol}] M_A \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]}{V [\text{m}^3]}$$

Equação de van't Hoff (soluções ideais)

$$\rightarrow \frac{c}{M_A} = \frac{n_A}{V}$$

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{1}{M_A} RT$$

$\Pi V = n_A RT$: n_A nº moles de moléculas de A

$\Pi V = N_A k_B T$: N_A nº moléculas de A

energias-livres- 50

Derivações: Relação de Π com ΔG_{mist}

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mis}}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} &= \frac{\partial}{\partial n_B} \left[n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right] \\ &= \ln \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) = \ln(\phi_B) = \ln(1 - \phi_A) \end{aligned}$$

$$-\frac{\Pi V_{m,B}}{RT} \cong -\frac{\Pi V_m}{RT} = -\frac{\Pi V}{n \cdot RT} = \log(1 - \phi_A) = -\phi_A - \frac{\phi_A^2}{2} \dots = 0, \text{ soluções ideais muito diluídas}$$

$$\ln(1-x) = -(x + x^2/2 + x^3/3 + \dots)$$

DEMONSTRAÇÃO: Relação de Π com $\Delta \mu$

$$V_{m,B} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T$$

A $T = \text{const}$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$ definição de V como 1ª derivada de G

$$V_m = \frac{V}{n} = \left(\frac{\partial (G/n)}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{1}{\bar{M}_A} RT$$

A partir da medição da pressão osmótica em soluções com diferentes concentrações do soluto (no nosso caso – polímero) pode-se calcular a massa molar do soluto na mistura

Ex. Solução polimérica a 23 °C.

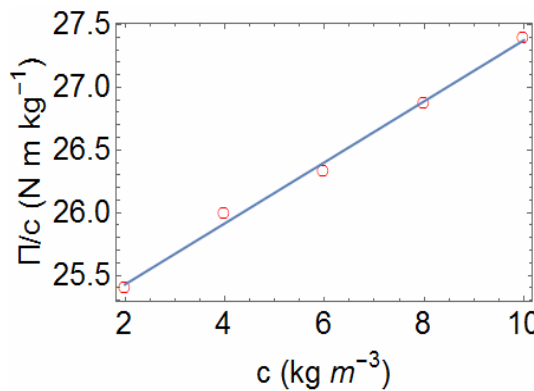
c (g/cm ³)	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01
Π (Pa)	50.8	104	158	215	274

Calcular a massa molecular do polímero.

Ajuste os resultados experimentais à equação:

$$\frac{\Pi}{c} = RT \cdot \left(\frac{1}{M_p} + A_2 c + \dots \right)$$

$$\frac{\Pi}{c} = \underbrace{\frac{RT}{M_p}}_b + \underbrace{RTA_2}_m \cdot c$$



M = 98.7 kg/mo



Universidade do Minho

José A. Martins

energias-livres- 52

Soluções não ideais: regulares e polímero + solvente- eqs. gerais

- **Variação da entalpia de mistura** ≠ 0:

- há variação de volume na mistura,
- E/OU arranjos com energia diferente

$$\Delta H_{\text{mist}} \neq 0$$

- **Variação da entropia de mistura:**

- moléculas com as mesmas dimensões

$$\Delta S_{\text{mist}} = \Delta S_{\text{mist}} \text{ sol ideais}$$

$$\Delta G_{\text{mist}} / nk_B T = \underbrace{\chi x_A x_B}_{\Delta H_{\text{mist}}} + \underbrace{(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{\Delta S_{\text{mist}}}$$

sol. regulares

- moléculas A e B com dimensões distintas.

$$\Delta S_{\text{mist}} \neq \Delta S_{\text{mist}} \text{ sol ideais}$$

$$\Delta G_{\text{mist}} / nk_B T = \underbrace{\chi \phi_p \phi_s}_{\Delta H_{\text{mist}}} + \underbrace{\left(\frac{\phi_p}{\alpha} \ln \phi_p + \phi_s \ln \phi_s \right)}_{\Delta S_{\text{mist}}}$$

soluções de polímeros

e

$$\Delta G_{\text{mist}} / nk_B T = \underbrace{\chi \phi_{pA} \phi_{pB}}_{\Delta H_{\text{mist}}} + \underbrace{\left(\frac{\phi_{pA}}{\alpha_{pA}} \ln \phi_{pA} + \frac{\phi_{pB}}{\alpha_{pB}} \ln \phi_{pB} \right)}_{\Delta S_{\text{mist}}}$$

misturas de polímeros



Universidade do Minho

José A. Martins

energias-livres- 53

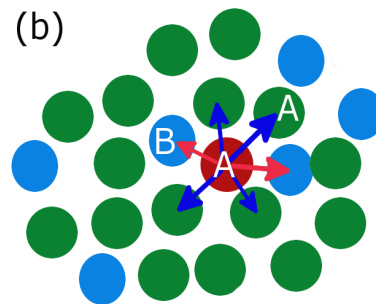
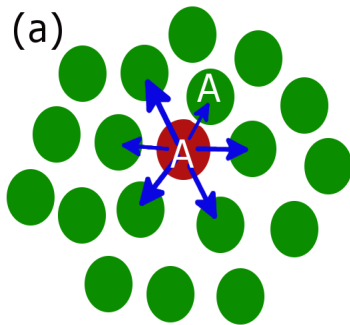
SOLUÇÕES REGULARES:

1. ENTROPIA DE MISTURA = à das soluções ideais – **slide 45 (Leis)**

$$\Delta S = -N k_B [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$

2. ENTALPIA DE MISTURA:

- parâmetro de interacção de Flory c : medida das energias de interacção entre PARES de moléculas
 - par A→A
 - par B→B
 - par A → B = par B → A



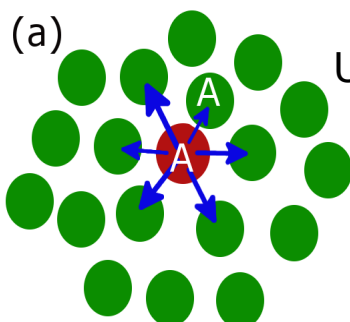
PROCEDIMENTO: (aproximação campo médio)

1. Escolhemos aleatoriamente uma **molécula de referência** localizada num ponto da rede.
2. A molécula pode ser do tipo **A** ou **B** com probabilidades x_A e x_B .
3. O nº de interacções com moléculas vizinhas é **z** (**número de coordenação** da rede)

As interacções podem ser com moléculas do mesmo tipo ou de tipos diferentes

4. Calculamos a energia de interacção dos componentes puros A e B
5. Calculamos a energia de interacção dos componentes na mistura

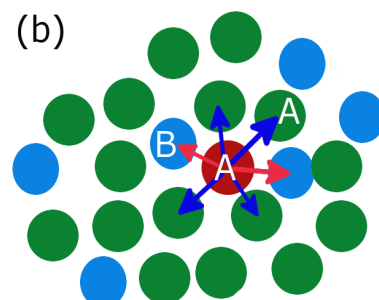
PURO



$$U_{A,Puro} = \frac{z}{2} x_A w_{AA}$$

$$U_{B,Puro} = \frac{z}{2} x_B w_{BB}$$

MISTURA



$$U_{mist} = ?$$

$$\Delta U_{mist} = U_{mist} - (U_{A,Puro} + U_{B,Puro})$$



Energia de interacção por molécula nos componentes puros (A, B)

Uma molécula A interaccua com $z x_A$ vizinhos com energia w_{AA} .
O número total de interacções é $z x_A / 2$.

$$U_{A,puro} = \frac{z}{2} x_A w_{AA}$$

Energia de interacção por molécula na mistura

- Ignoram-se as interacções com moléculas que não são vizinhos mais próximos da molécula de referência (*mean-field* approach).
- Uma molécula A (ou B) ocupa um local da rede com uma probabilidade x_A (ou x_B), e tem $z x_A$ vizinhos A e $z x_B$ vizinhos B.

$$U_{mis} = P_{AA} w_{AA} + P_{BB} w_{BB} + 2P_{AB} w_{AB}$$

P_{AA} – NÚMERO de interacções de A com A.

Atenção: Este número é metade do número de moléculas que podem interaccuar entre si (cada interacção envolve 2 moléculas). As interacções são aditivas. Significado idêntico têm P_{BB} e P_{AB} .



U_{Mist} (por molécula) =
probabilidade de que a molécula de referência seja A (x_A) x
probabilidade de que a molécula com a qual ela interaccua seja
também A ($z x_A$) x (1/2) para contar apenas o número de
interacções x energia da interacção (w_{AA}) +

probabilidade de que a molécula de referência seja A (x_A) x
probabilidade de que a molécula com a qual ela interaccua seja B
($z x_B$) x (1/2) x energia da interacção (w_{AB}) +

probabilidade de que a molécula de referência seja B (x_B) x
probabilidade de que a molécula com a qual ela interaccua seja
também B ($z x_B$) x (1/2) x energia da interacção (w_{BB}) +

probabilidade de que a molécula de referência seja B (x_B) x
probabilidade de que a molécula com a qual ela interaccua seja A
($z x_A$) x (1/2) x energia da interacção (w_{AB}).

$$U_{mis} = \frac{zn}{2} (x_A^2 w_{AA} + 2x_A x_B w_{AB} + x_B^2 w_{BB})$$

Para as n moléculas = $U_{mist, mol} \times n$

Fazendo a diferença desta equação com a obtida para U_{puro} (para as n moléculas) – tem-se a eq. para a variação da energia de interna da mistura.

$$U_{mis/molécula} =$$

$$\frac{z}{2} x_A x_A w_{AA} +$$

$$\frac{z}{2} x_A x_B w_{AB} +$$

$$\frac{z}{2} x_B x_B w_{BB} +$$

$$\frac{z}{2} x_B x_A w_{AB}$$

$$\Delta U_{mis} = U_{mist} - (U_A + U_B) = nx_Ax_B \frac{z}{2} (-w_{AA} + 2w_{AB} - w_{BB})$$

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}) \quad \chi \text{ adimensional}$$

cálculo anterior \leftarrow a mistura ocorreu sem que houvesse variação de volume.

Se a mistura ocorrer tb a $p = \text{const}$, $\longrightarrow \Delta U_{mist} = \Delta H_{mist}$

$$\Delta G_{mist} / nk_B T = \underbrace{\chi x_A x_B}_{\Delta H_{mist}} + \underbrace{(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{\Delta S_{mist}}$$

χ é o parâmetro de interacção de Flory

- = 0, Ideal
- < 0, Bom solvente
- > 0, Mau solvente
- = 1/2 solvente Q



Caso 1: $\chi = 0$, Ideal

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}) = 0 \quad \Rightarrow \quad 2w_{AB} = w_{AA} + w_{BB}$$

compensação das interacções

$$\Delta G_{mist} = nk_B T (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B)$$

Atenção: energia de interacção no equilíbrio, $r = r_e$.
Raciocínio em termos da profundidade do potencial – valor absoluto da intensidade da interacção.

Caso 2: $\chi < 0$, Bom

$$2|w_{AB}| > |w_{AA}| + |w_{BB}|$$

$$-2|w_{AB}| + |w_{AA}| + |w_{BB}|$$

A prefere B

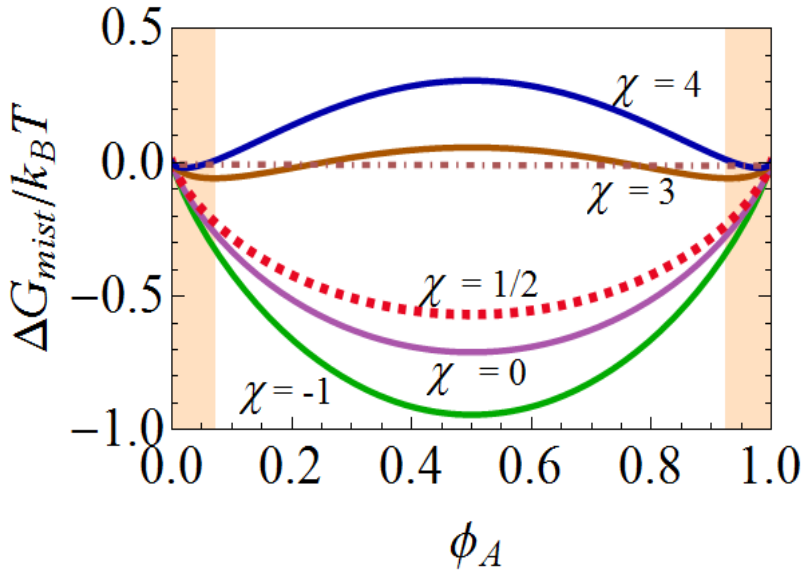
Solução estável – mistura homogénea dos componentes



Caso 3: $\chi > 0$, Mau

$$|w_{AA}| + |w_{BB}| > 2|w_{AB}| \quad \begin{array}{l} \text{A prefere A} \\ \text{B prefere B} \end{array}$$

solução instável com separação de fases



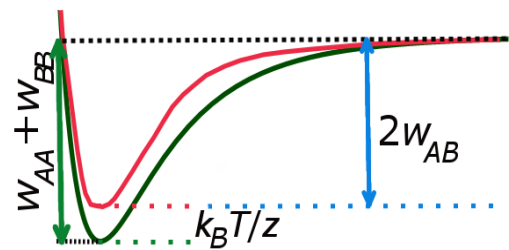
fracções volúmicas em que a solução é estável para $\chi = 3$



Caso 4: $\chi = 1/2$, Θ

$$2|w_{AB}| = |w_{AA}| + |w_{BB}| - k_B T / z$$

Temperatura Θ –



É fornecida ao sistema **energia térmica** que **reduz** a energia de interacção $w_{AA} + w_{BB}$ **igualando-a** a $2w_{AB}$

A solução tem comportamento ideal
Desmonstração:

Equação fundamental da termodinâmica de soluções

$$\frac{\Delta\mu_{B,mis}}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Delta G_{mis}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = -\frac{\Pi v_0}{k_B T}$$

$$\Delta G_{mist} = nk_B T \chi \phi_A \phi_B + nk_B T (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B)$$

$$\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Delta G_{mis}}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} = \chi \phi_A^2 + \log(1 - \phi_A)$$



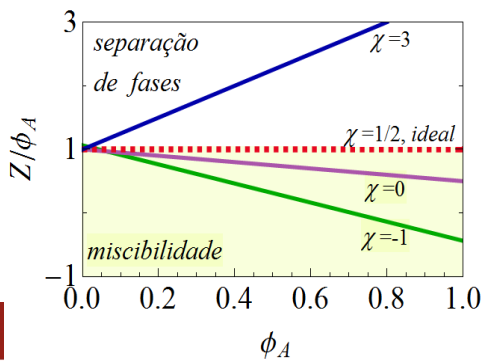
Caso 4: $\chi = 1/2$, \ominus

$$-\frac{\Pi V}{\tilde{n} \cdot RT} = \chi \phi_A^2 + \log(1 - \phi_A)$$

$$\Pi = -\frac{RT}{\tilde{V}} [\chi \phi_A^2 + \log(1 - \phi_A)] = \frac{RT}{\tilde{V}} \cdot \left[\phi_A + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi_A^2 + \dots \right]$$

↓
 $\chi = 1/2$

equação de van't Hoff $Z = \frac{\Pi \tilde{V}}{RT} \cong \phi_A = \frac{n_A}{n}$ $\frac{\Pi V}{RT} \cong \tilde{n}_A$



Simplificação de:

$$\Delta G_{mist} / nk_B T = \underbrace{\chi x_A x_B}_{\Delta H_{mist}} + \underbrace{(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{\Delta S_{mist}}$$

- Mesmo procedimento que o usado nas soluções ideais:

$$-\frac{\Pi V_{m,B}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_{mis}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$$

- Resultado **FINAL**:

$$-\frac{\Pi V_m}{RT} = \chi \phi_A^2 + \log(1 - \phi_A)$$

$$\Pi = \frac{RT}{V_m} \cdot \left[\phi_A + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi_A^2 + \dots \right] \xrightarrow{\chi = 1/2} \Pi = \frac{RT}{V_m} \cdot \phi_A \quad \text{IDEAL}$$

Forma alternativa:

$$\frac{\Pi}{c} \cong RT \cdot \left(\frac{1}{M_A} + A_2 c + \dots \right)$$

usada para calcular, a partir de resultados experimentais, a massa do soluto, ou das cadeias dos polímeros.

Relação entre χ e o parâmetro de solubilidade δ

$$\delta_A = \sqrt{\frac{\Delta E_A}{v_A}} \quad \begin{array}{l} \Delta E_A - \text{energia de vaporização da molécula A} \\ v_A - \text{volume} \end{array}$$

Vaporização \Rightarrow rompimento de ligações

Polímero

$$-\frac{z|w_{pp}|}{2} = v_0 \frac{\Delta E_p}{v_p} = v_0 \delta_p^2$$

Solvente

$$-\frac{z|w_{ss}|}{2} = v_0 \frac{\Delta E_s}{v_s} = v_0 \delta_s^2$$

Mistura

$$-\frac{z|w_{ps}|}{2} = \sqrt{\frac{\Delta E_p}{v_p}} \sqrt{\frac{\Delta E_s}{v_s}} = v_0 \delta_p \delta_s$$

as interacções dividem-se:

\rightarrow metade p-p e s-s

\rightarrow outra metade p-s

$$\chi = \frac{v_0}{k_B T} (\delta_A^2 + \delta_B^2 - 2\delta_p \delta_s) = \frac{v_0}{k_B T} (\delta_A - \delta_B)^2$$



Ex. 1. Calcule o número de formas distintas de distribuir 10 moléculas idênticas de um soluto numa rede com 100 células. Admita que cada molécula de soluto ocupa uma célula da rede.

Ex. 2. Calcule o parâmetro de interacção de Flory entre o poliestireno e o polibutadieno à temperatura ambiente considerando os parâmetros de solubilidade do PS e PB, $\delta_{PS} = 1.87 \times 10^4 \text{ (J m}^3\text{)}^{1/2}$ e $\delta_{PB} = 1.62 \times 10^4 \text{ (J m}^3\text{)}^{1/2}$. Admita $v_0 \cong 100 \text{ \AA}^3$. (resposta = 0.15)

Ex. 3. Calcule a energia livre da mistura entre 1 mol de PS com massa molar igual a $M = 2 \times 10^5 \text{ g/mol}$, com $1 \times 10^4 \text{ L}$ de tolueno, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dados; $\chi = 0.37$, $\rho_{PS} = 1.06 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{tolueno}} = 0.87 \text{ g/cm}^3$. Admita que não há variação de volume na mistura. Massa molar tolueno = 92.14 g/mol

Ex. 4. Uma forma alternativa de descrever a solubilidade é considerando o efeito conjunto das **forças de dispersão (interacções não polares)**, **interacções polares** e **pontes de H**. Define-se um novo parâmetro de solubilidade – O PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HANSEN – δ^2 . Para substâncias de baixa massa molecular tem-se

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$



Ex. 4 (cont)

Este parâmetro representa um ponto num espaço a 3D – espaço de Hansen – de coordenadas δ_D , δ_P e δ_H .

Quando consideramos a dissolução de um polímero num solvente, só haverá interacção entre o solvente e polímero se a RAZÃO

da *distância* entre os parâmetros e Hansen no espaço de Hansen para o solvente e polímero

$$R_A^2 = (2\delta_{D,p} - 2\delta_{D,s})^2 + (\delta_{P,p} - \delta_{P,s})^2 + (\delta_{H,p} - \delta_{H,s})^2$$

e o raio da esfera de solubilidade do polímero (ou raio de interacção do polímero) R_{A0} for inferior ou igual a UM.

$R_A/R_{A0} < 1 \rightarrow$ miscibilidade; $R_A/R_{A0} \cong 1 \rightarrow$ miscibilidade parcial;

$R_A/R_{A0} > 1 \rightarrow$ imiscibilidade

Considere os parâmetros de solubilidade para o PVC e o seu monómero (cloreto de vinilo)-

PVC: $\delta_D = 18.2$, $\delta_P = 7.5$, $\delta_H = 8.3$ e $R_{A0} = 3.5$.

Cloreto de vinilo: $\delta_D = 15.4$, $\delta_P = 8.1$, $\delta_H = 2.4$.

\rightarrow responda às questões seguintes:

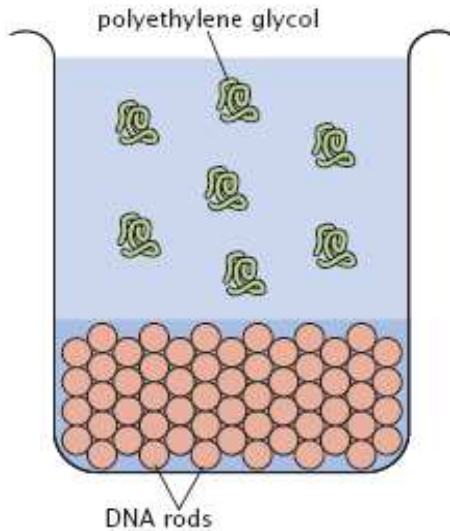


- haverá miscibilidade entre o PVC e o seu monómero?
- que efeito é que o resultado anterior terá na morfologia do PVC processado a partir do fundido? (*note que quando há miscibilidade a mistura é homogénea e quando os materiais são imiscíveis há separação de fases, ex. água e azeite*).
- e a nível das propriedades mecânicas?

Ex. 11. Use a tabela seguinte para escolher um solvente apropriado para cada polímero (caso exista).

Solvente	d (CGS)	δ (SI)	Polímero	δ	δ (SI)
n-Pentane	7.0	14.4	PTFE	6.2	
n-hexane	7.24	14.9	Poly(ethylene)	7.9	
Diethyl Ether	7.62	15.4	Poly(propylene)	8.2	16.6
Ethyl Acetate	9.1	18.2	Poly(styrene)	9.1	
Chloroform	9.21	18.7	PVC	9.5	19.5
Dichloromethane	9.93	20.2	PET	10.1	20.5
Acetone	9.77	19.7	Nylon 6,6	13.7	28
2-propanol	11.6	23.8	PMMA	9.3	19.0
Ethanol	12.92	26.2			

Aplicação: medição da força de interacção entre duas hélices de DNA



O polietileno de glicol é uma molécula demasiado grande para caber entre uma dupla hélice de DNA.

Há segregação do DNA que condensa formando uma estrutura hegaonal. (o polietileno glicol actua como um **mau solvente**)

O espaçamento entre as hélices é medido por raios-X.

Diferentes concentrações de PEG implicam diferentes pressões osmóticas e diferentes espaçamentos do DNA

Figure 6.23: Experiment to measure DNA interstrand interactions. The experiment uses an osmolyte such as polyethylene glycol to apply an osmotic pressure to hexagonally ordered DNA and X-rays to measure the interstrand spacing. The DNA is arranged into a lattice with the double-helix molecules pointing out of the page in the schematic.



Universidade do Minho

José A. Martins

energias-livres- 68

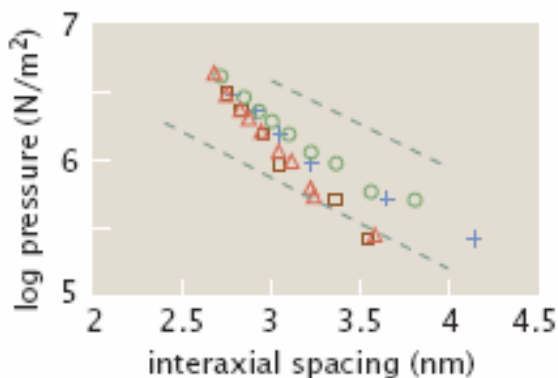


Figure 6.24: Equation of state relating pressure and intermolecular spacing for DNA. Different concentrations of the osmolyte of interest were used to generate different osmotic pressures resulting in different interstrand spacings. The symbols represent different salt conditions. (Adapted from D. C. Rau et al., *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 81:2621, 1984.)

A medição da variação da pressão osmótica com a concentração permite medir (indirectamente) a força de interacção entre as hélices (F_0).

$$P(d_s) = F_0 e^{-d_s/c},$$

fazer referência que os desvios à idealidade resultam de interacções energéticas

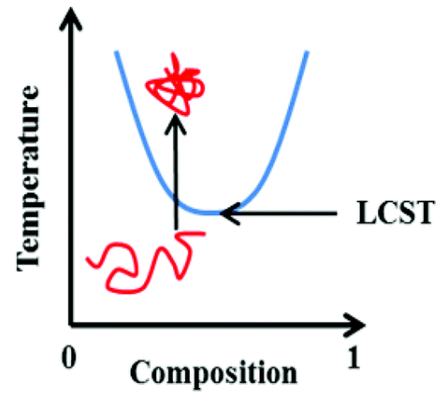
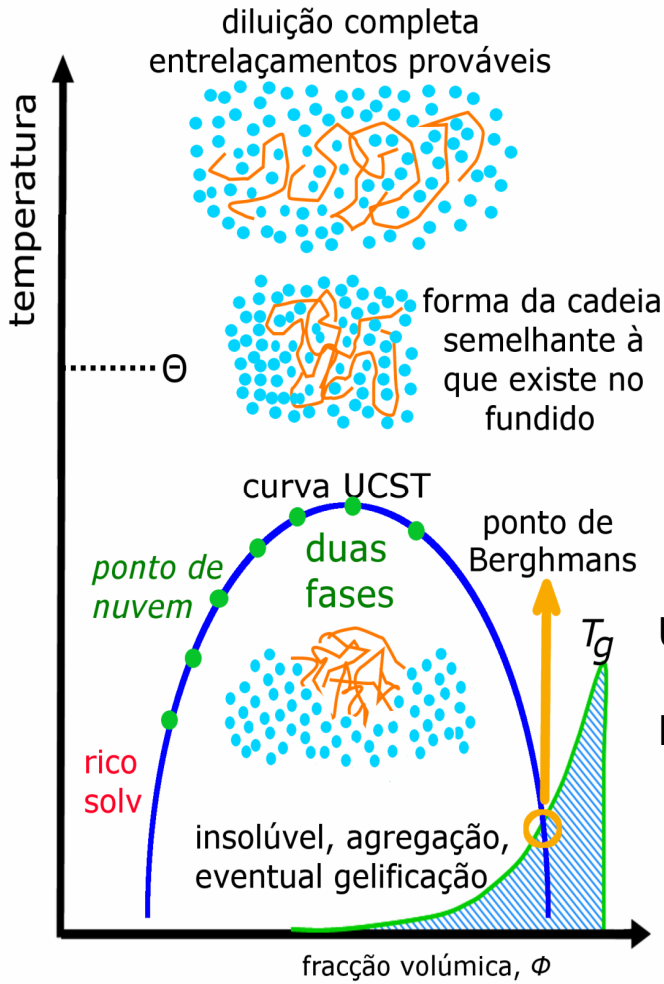


Universidade do Minho

José A. Martins

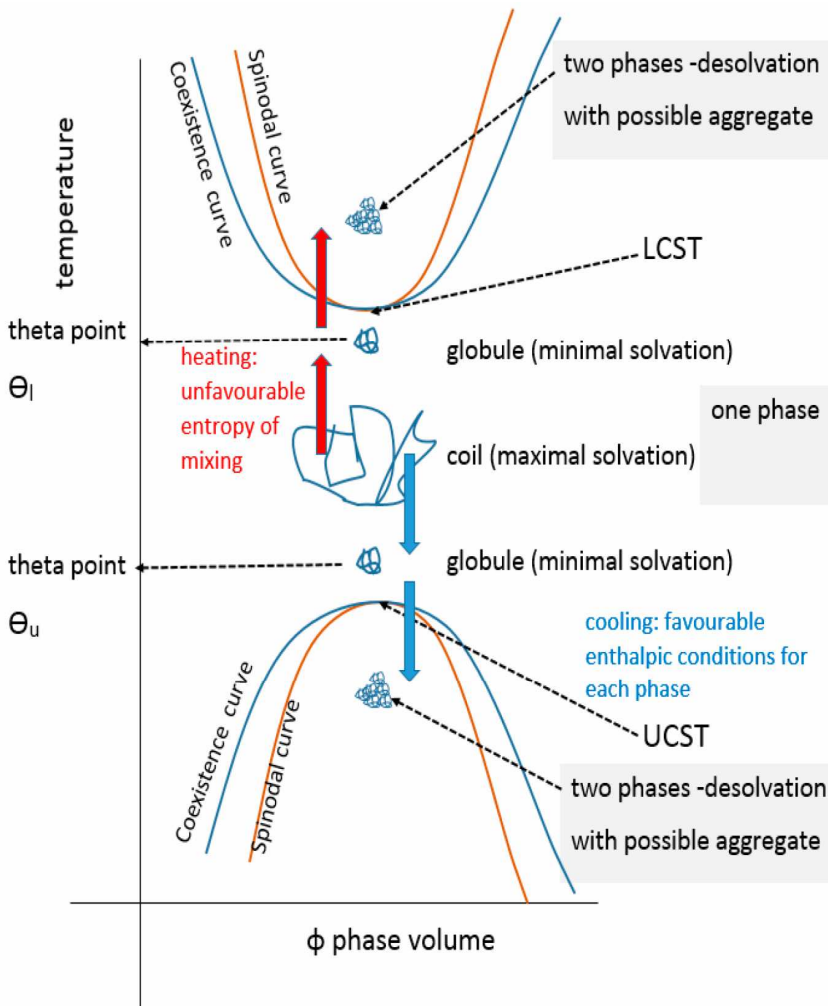
energias-livres- 69

Soluções Parcialmente Miscíveis



Upper Critical Solution Temperature
Lower Critical Solution Temperature

energias-livres- 70



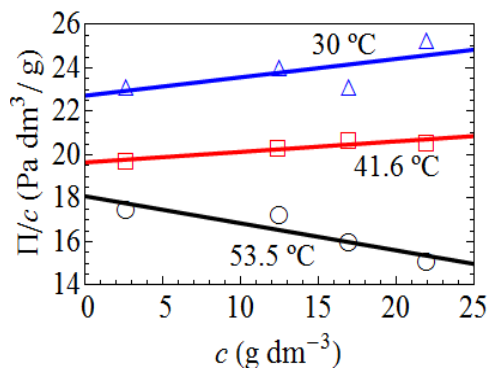
$$\frac{\Pi v_0}{k_B T} = \frac{\Pi V}{\tilde{n} \cdot RT} = \frac{\phi_p}{\alpha} - \log(1 - \phi_p) - \phi_p - \chi \phi_p^2$$



$$\Pi = \frac{RT}{\tilde{V}} \left[\frac{\phi_p}{\alpha} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi_p^2 + \frac{1}{3} \phi_p^3 + \dots \right]$$

$$\Pi = RT \left[\frac{c}{\tilde{M}_p} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right]$$

$$A_2(T) = \frac{v_0}{N_{Av} M_0^2} \left(\frac{1}{2} - \chi(T) \right)$$



	Solvente		
	Mau	Téta	Bom
χ	$>1/2$	$1/2$	$<1/2$
A_2	<0	$=0$	>0
Π	$<\Pi_{ideal}$	$=\Pi_{ideal}$	$>\Pi_{ideal}$
$\langle r^2 \rangle^{1/2}$	$\propto M^{1/3}$ contraí	$\propto M^{1/2}$ n/ perturb.	$\propto M^{3/5}$ expande



Ex. 12

Calcule a densidade de energia livre ($\Delta F_{mis}/V$) de uma mistura de PS de massa molar 20000 g/mol com ciclohexano a 34 °C para fazer uma solução com concentração de 5%.

A temperatura Téta de PS no ciclohexano é 34 °C, $\chi = 1/2$;

$\rho_{PS} = 1.06 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{ciclohexano}} = 0.78 \text{ g/cm}^3$; massa molar do ciclohexano (C_6H_{12}) = 84 g/mol.

Ex. 13

A) Qual é a energia livre da mistura de 1 g de PS de massa molar 10^5 g/mol com uma mol de ciclohexano a 34 °C?

Volume molar do ciclohexano, $v_{cych} = 108 \text{ cm}^3/\text{mol}$; volume molar PS, $v_{PS} = 9.5 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Admita que não há variação de volume na mistura e que o volume de uma molécula de solvente na rede é v_o .

B) O que é que o sinal da energia livre de mistura indica sobre a estabilidade de uma solução homogénea?

C) Em que condições é que uma solução homogénea se separa espontaneamente por decomposição spinodal?

D) Quando é que uma solução homogénea é metastável?



Soluções não ideais

- moléculas A e B com dimensões distintas.

Equação de Flory-Huggins

$$\Delta G_{mist} / nk_B T = \underbrace{\chi \phi_p \phi_s}_{\Delta H_{mist}} + \underbrace{\left(\frac{\phi_p}{\alpha} \ln \phi_p + \phi_s \ln \phi_s \right)}_{\Delta S_{mist}} \rightarrow \underbrace{\Delta S_{mist} \neq \Delta S_{mist}}_{\text{sol ideais}} \text{ e } \underbrace{\text{soluções de polímeros}}_{\text{e}} \text{ e } \underbrace{\text{misturas de polímeros}}_{\text{polímeros}}$$

$$\Delta G_{mist} / nk_B T = \underbrace{\chi \phi_{pA} \phi_{pB}}_{\Delta H_{mist}} + \underbrace{\left(\frac{\phi_{pA}}{\alpha_{pA}} \ln \phi_{pA} + \frac{\phi_{pB}}{\alpha_{pB}} \ln \phi_{pB} \right)}_{\Delta S_{mist}}$$

Soluções de polímeros:

número de células da rede: $n = n_{ch} \alpha + n_s$

$$n = n_p + n_s$$

$$1 = \phi_p + \phi_s$$

$$\phi_p = \frac{n_{ch} \alpha}{n}$$

$$\frac{\phi_p}{\alpha} = \frac{n_{ch}}{n}$$



Soluções de polímeros:

Equação de Flory-Huggins

$$\Delta G_{mist} / nk_B T = \underbrace{\chi \phi_p \phi_s}_{\Delta H_{mist}} + \underbrace{\left(\frac{\phi_p}{\alpha} \ln \phi_p + \phi_s \ln \phi_s \right)}_{\Delta S_{mist}}$$

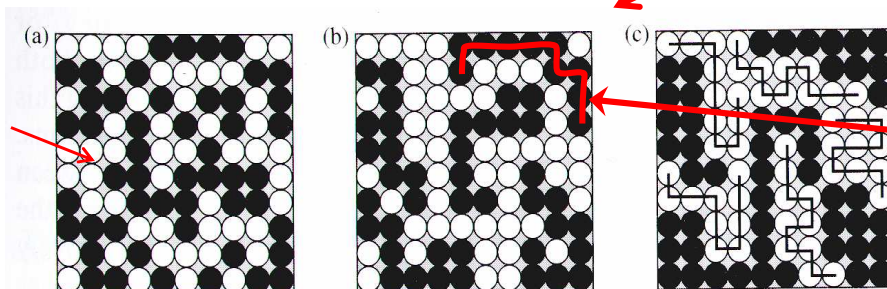
Solução ideal: $v_A = v_B$

$$\Delta S_{mist} = -k_B n \cdot (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta S_{mist} = -k_B \cdot (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B)$$

$$\phi_p = \frac{n_p}{n} = \frac{\alpha n_{ch}}{n} \quad \phi_s = \frac{n_s}{n}$$

volume da célula: v_0



α células cada com volume v_0 : volume de UMA cadeia v_A .

Soluções regulare Soluções poliméricas Mistura de polímeros

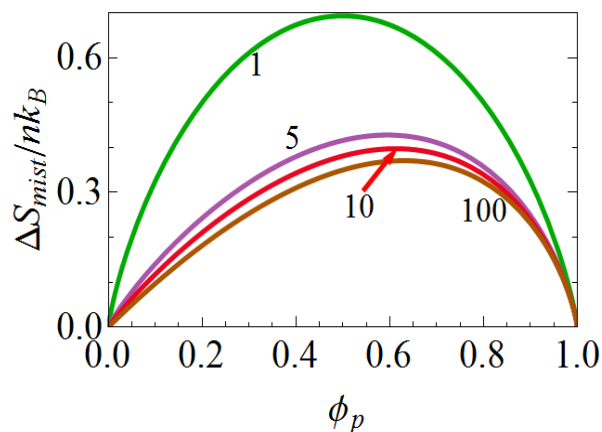


Solução ideal: $v_A = v_B$ $\Delta S_{mist} = -k_B \cdot (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B)$

Soluções de polímeros: $\Delta S_{mist} = -k_B \cdot (n_{ch} \ln \phi_p + n_s \ln \phi_s)$

$$\phi_p = \frac{n_p}{n} = \frac{\alpha n_{ch}}{n} \quad \phi_s = \frac{n_s}{n}$$

$$\frac{\Delta S_{mist}}{nk_B} = \frac{\Delta S_{mist}^0}{k_B} = - \left(\frac{\phi_p}{\alpha} \ln \phi_p + \phi_s \ln \phi_s \right)$$



Soluções diluídas $\phi_p \ll 1$: $\phi_s \approx 1$

- $\ln \phi_s = 0$
- $\ln \phi_p \rightarrow \infty$

A variação de entropia torna-se assimétrica.
Cadeias longas diminuem a ΔS_{mist} deslocando-a para a direita.



Cadeias longas diminuem a ΔS_{mist} deslocando-a para a direita.

A redução resulta do **efeito da conectividade entre os segmentos** da cadeia.

Demonstração:

Cadeias na rede

Ligações quebradas e dispersas na rede

$$\Delta S_{mist} = -k_B \cdot (n_{ch} \ln \phi_p + n_s \ln \phi_s)$$

$$\Delta S_{mist}^{UnidRep} = -k_B [n_{ch} \alpha \ln \phi_p + n_s \ln \phi_s]$$

$$\left(\Delta S_{mist} - \Delta S_{mist}^{UnidRep} \right) / n_{ch} = -k_B (\alpha - 1) \ln \phi_p$$

Redução da entropia por cadeia

A variação da entropia é menor em soluções e misturas de polímeros.

É esta a razão da dificuldade em se produzir misturas compatíveis de polímeros.

