

CAPITULO 1

Lei zero da Termodinâmica e as Propriedades dos gases



Referência Bibliográfica

ATKINS, P.; Paula, J. de. Fisico-Química, Vol 1. 8ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2006, cap 1.



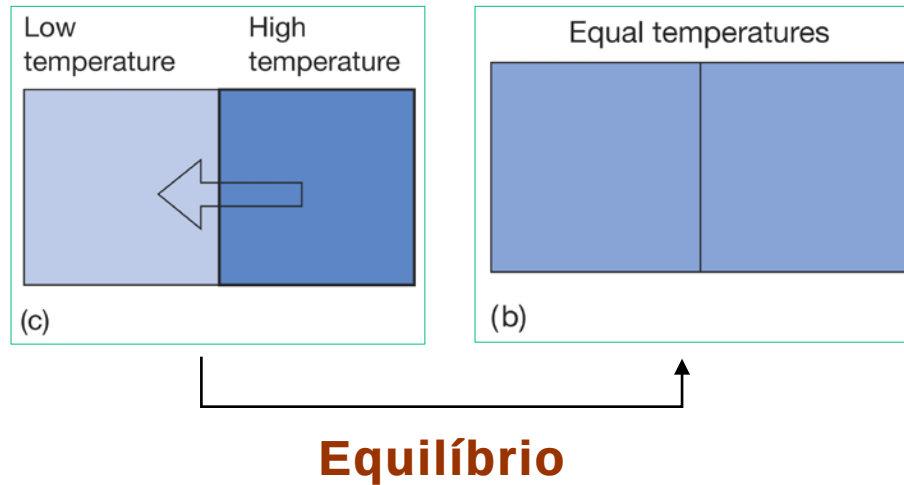
Sumário

- Definições
- Lei zero da Termodinâmica
- Propriedade dos gases



Temperatura

Definição: É a propriedade que nos informa o sentido do fluxo de energia na forma de calor. A temperatura aumenta no sentido de quem recebe o calor (energia)



Definição: é a medida da quantidade de energia cinética contida nas partículas de um sistema

Lei Zero da Termodinâmica

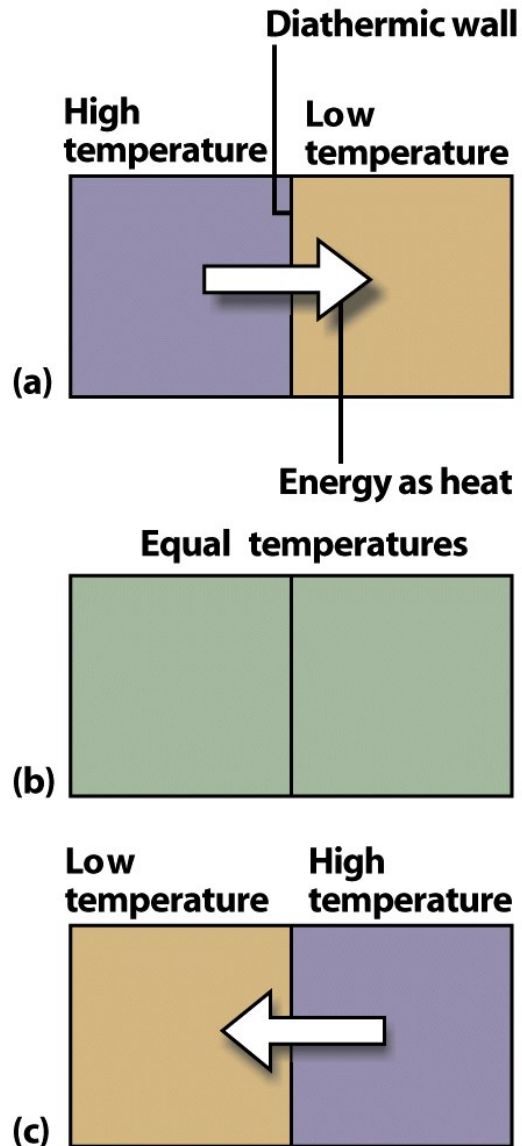


Figure 1-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Lei Zero da Termodinâmica

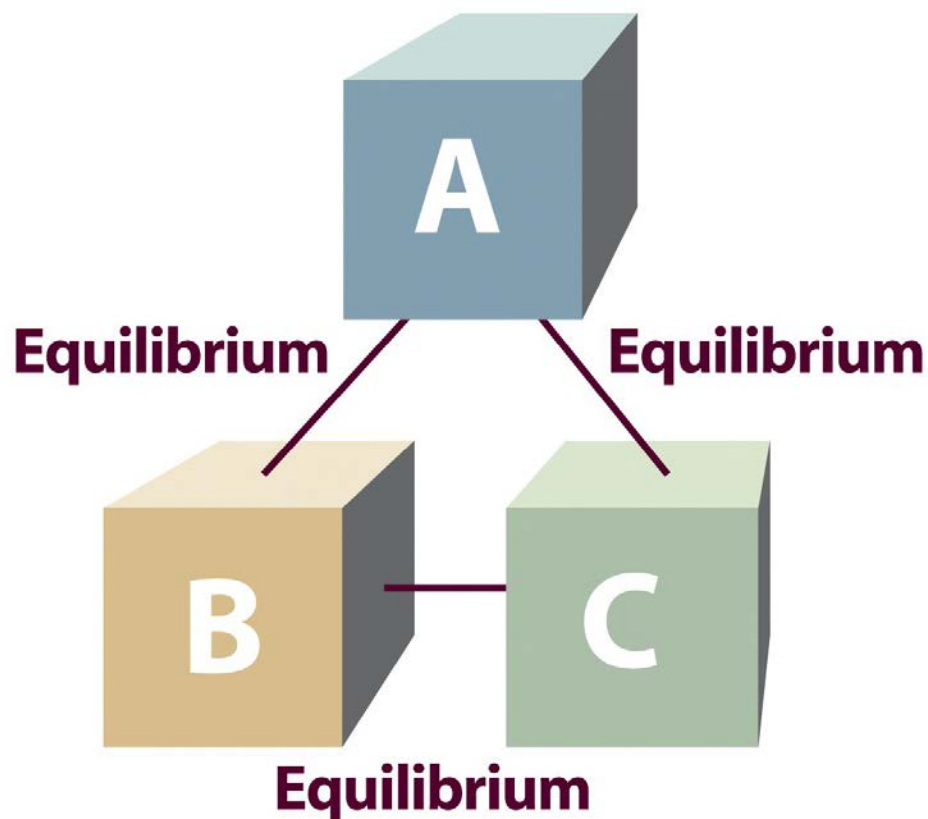


Figure 1-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Se dois sistemas estão em equilíbrio entre si e um terceiro sistema está em equilíbrio com um dos dois, então ele está em equilíbrio térmico com o outro também.



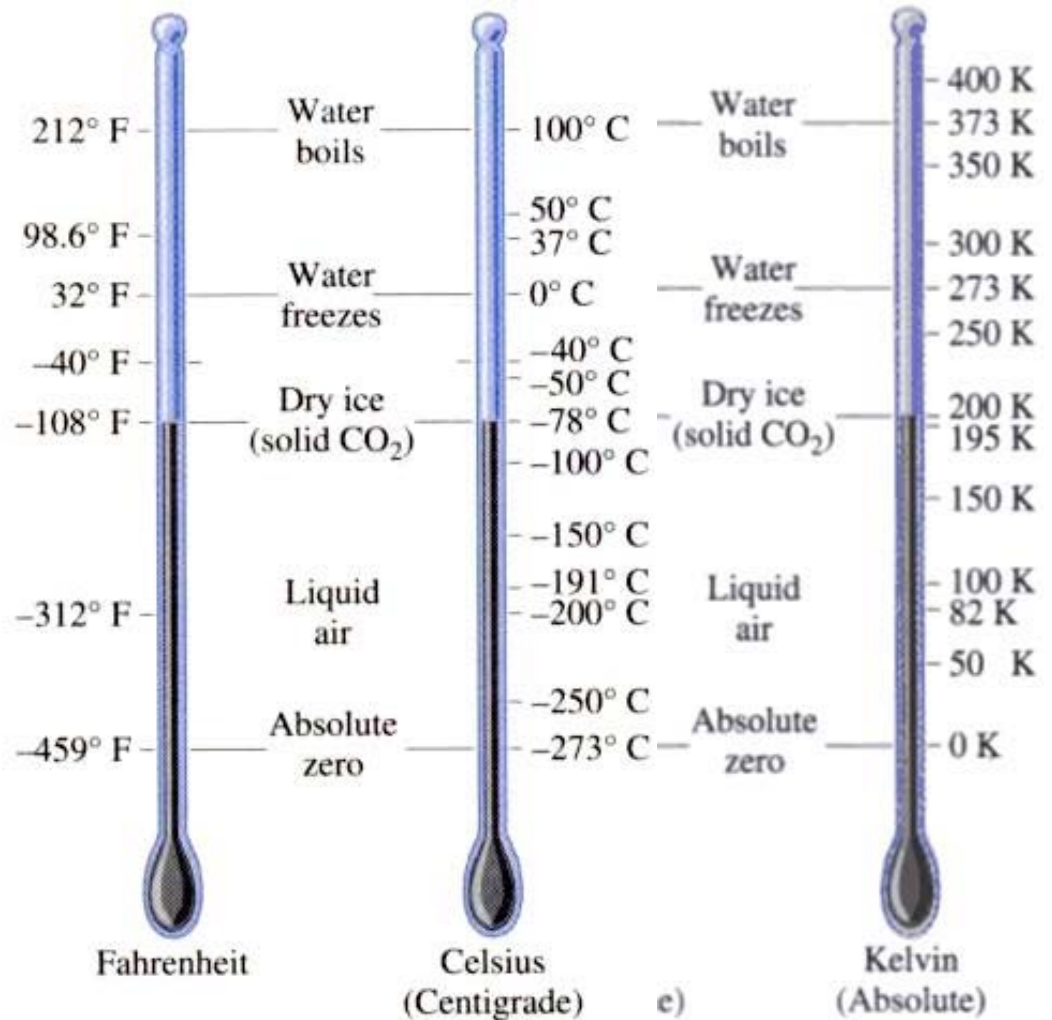
Medida de Temperatura

Conversões entre escalas

$$T_C = T - 273.15$$

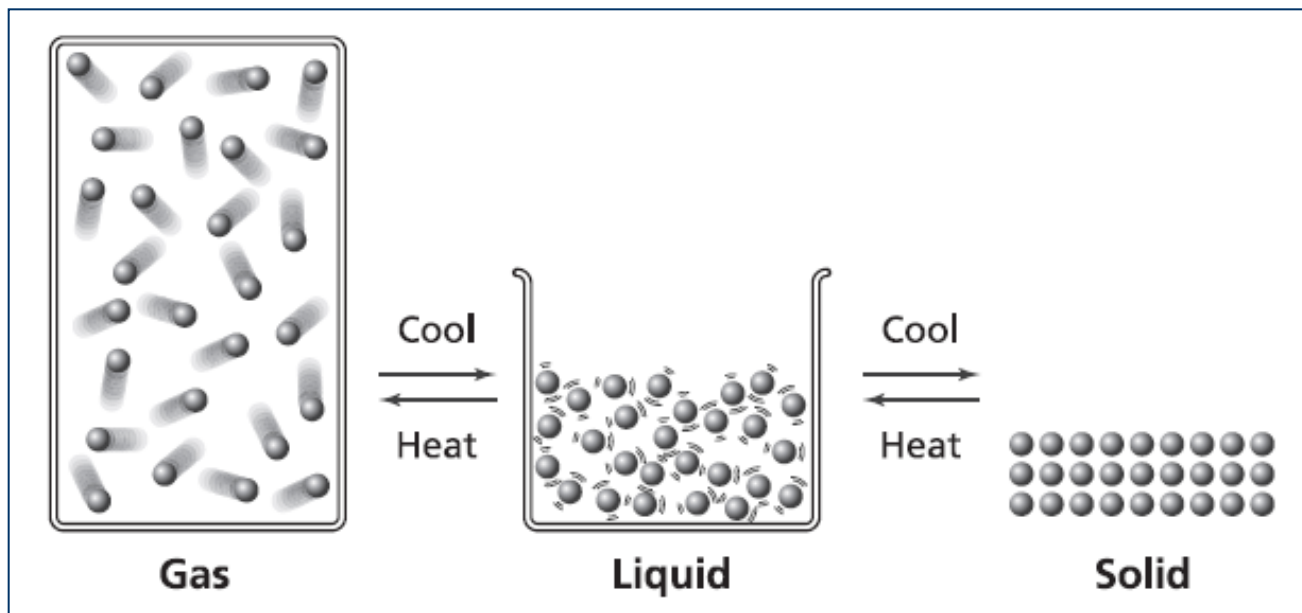
$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ F$$

$$T_F = \frac{9}{5}T - 459.67^\circ F$$



Gás: Pode ser visto como um conjunto de moléculas ou átomos em movimento permanente e aleatório, com velocidades que aumentam quando a temperatura se eleva.

- não apresentam volume ou forma definidos
- apresentam baixa densidade
- todos apresentam respostas semelhantes ao efeito de temperatura e pressão



“Os átomos e moléculas estão sempre em movimento. No gás o movimento é livre, nos líquidos existe vínculo entre moléculas vizinhas. As partículas na maioria dos sólidos existem posições fixas, mas existe movimento entorno desta posição”

Gás: Definição de estado

As variáveis de estado:

volume que ocupa (V)

quantidade de matéria envolvida (n – número de moles)

pressão (p)

temperatura (T)

Equação de estado:

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

Equação de estado é uma relação matemática entre os valores das variáveis de estado



Lei empírica dos gases

As leis empíricas dos Gases:

Robert Boyle em 1661 – n e T constante

$$pV = cte$$

Lei de Boyle – a temperatura constante, a pressão de uma amostra de gás é inversamente proporcional ao seu volume e o volume da amostra é inversamente proporcional à pressão:

$$p \propto \frac{1}{V} \quad \text{e} \quad V \propto \frac{1}{p}$$



As leis empíricas dos Gases Ideais

Jacques Charles – n e p constantes

$$p = \text{cte} \times T \text{ (a volume constante)}$$

$$V = \text{cte} \times T \text{ (a pressão constante)}$$

Princípio de Avogadro – Volumes iguais de gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas

$$V = \text{cte} \times n \text{ (a } p \text{ e } T \text{ constantes)}$$



A lei dos Gases Ideais – combinações das Leis

$$pV = cte \times nT \quad cte = R$$

$$pV = nRT$$

R

8,31451 JK⁻¹mol⁻¹

8,31451 Pa m³ K⁻¹mol⁻¹

8,20578 × 10⁻² L atm K⁻¹mol⁻¹

8,31451 × 10⁻² L bar K⁻¹mol⁻¹

62,364 L torr K⁻¹mol⁻¹

1,98722 cal K⁻¹mol⁻¹



Representação gráfica da lei de gás ideal

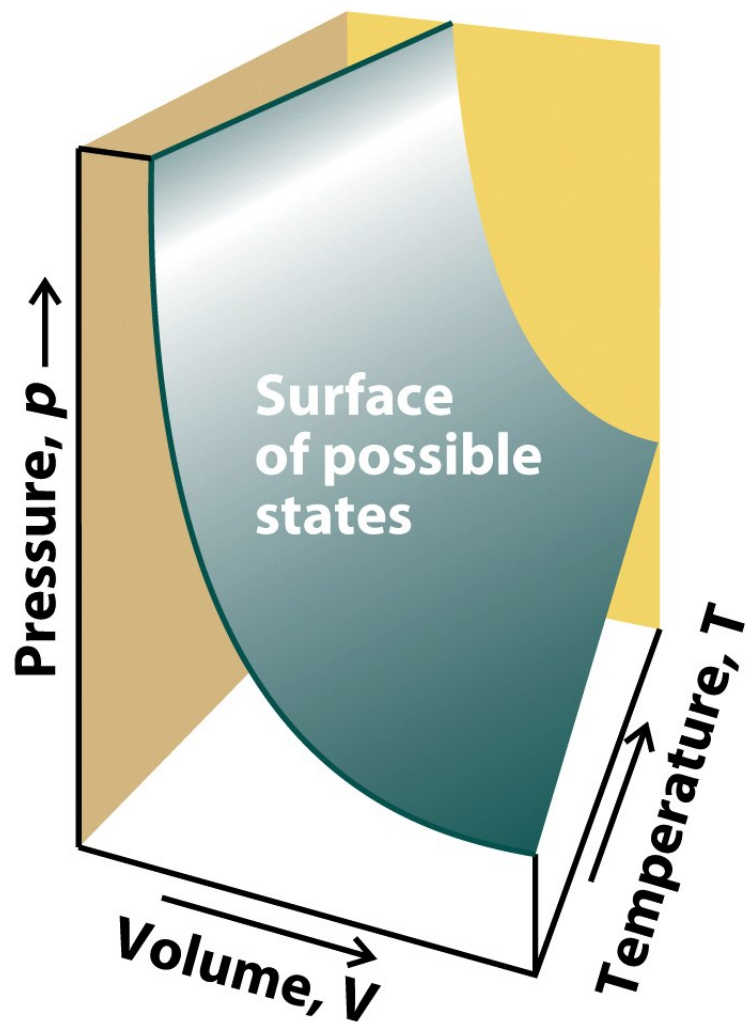


Figure 1-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

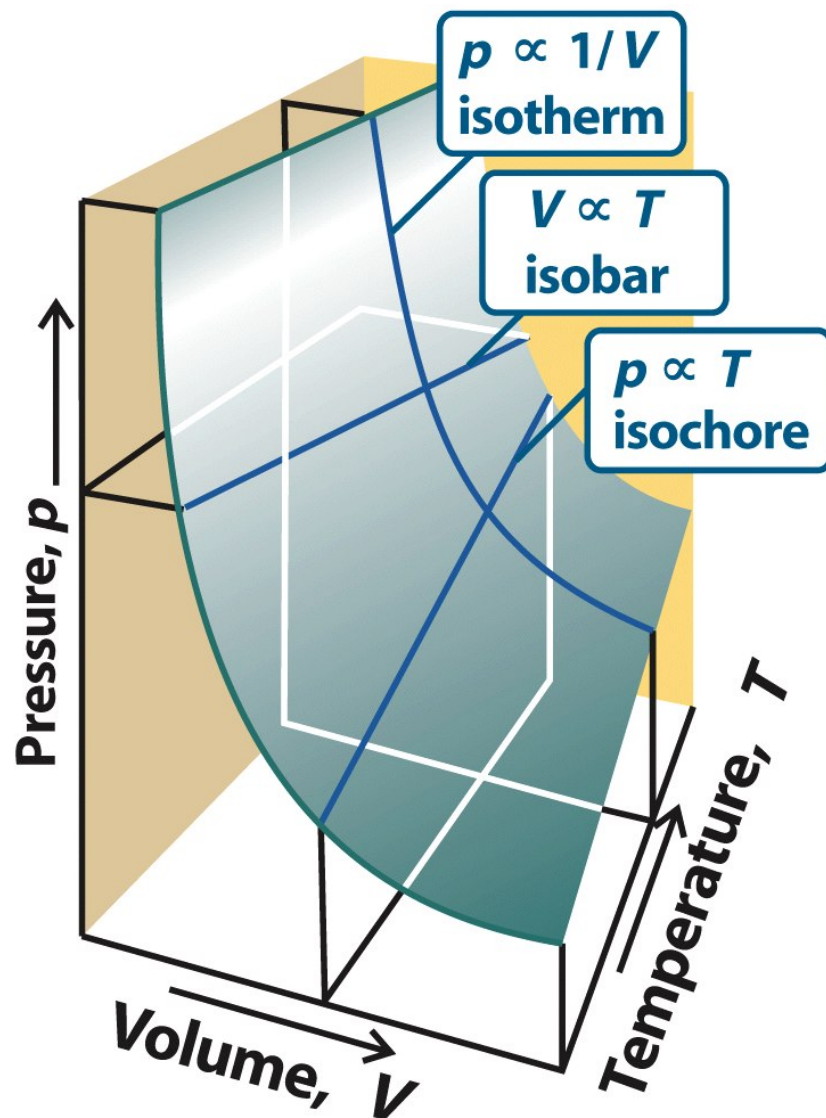


Figure 1-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Pressão

Definição: A pressão é dada pelo quociente entre a força exercida por área de atuação. A unidade no SI de pressão é o Pascal (Pa) – newton por metro quadrado

Unidades:

Nome	Símbolo	Valor
Pasca	1 Pa	1Nm^{-2} , $1\text{Kgm}^{-1}\text{s}^{-2}$
Bar	1 bar	10^5 Pa
Atmosfera	1 atm	101325 Pa
Torr	1 torr	$101325/760$ Pa
Milimetro de mercúrio	1mmHg	133,322 Pa
Libra por polegada ²	1 psi	6,894747 kPa



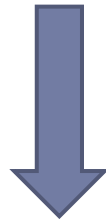
Exemplo 1

Num certo processo industrial, o nitrogênio é aquecido a 500K num vaso de volume constante. Se o gás entra num vaso a 100 atm e 300K, qual sua pressão na temperatura de trabalho se o seu comportamento for de um gás perfeito?



Derivadas Parciais e Leis dos Gases

Um uso importante das funções de estado na termodinâmica é para determinar como uma variável do estado varia quando outra variável muda de valor



Ferramentas de cálculo

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z,\dots} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z,\dots} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y,\dots} dz + \dots$$

Usando equações de estado, podemos tirar derivadas e chegar a expressões que indicam como uma variável de estado muda em relação a outra

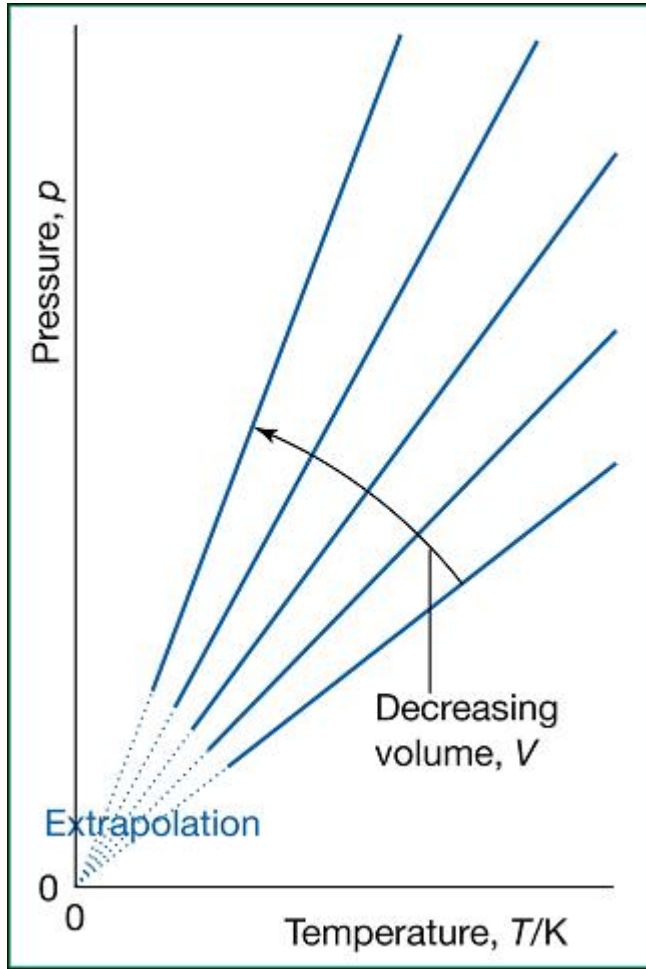


Como a pressão varia em relação a temperatura, admitindo V e n constantes

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$$



Representação gráfica



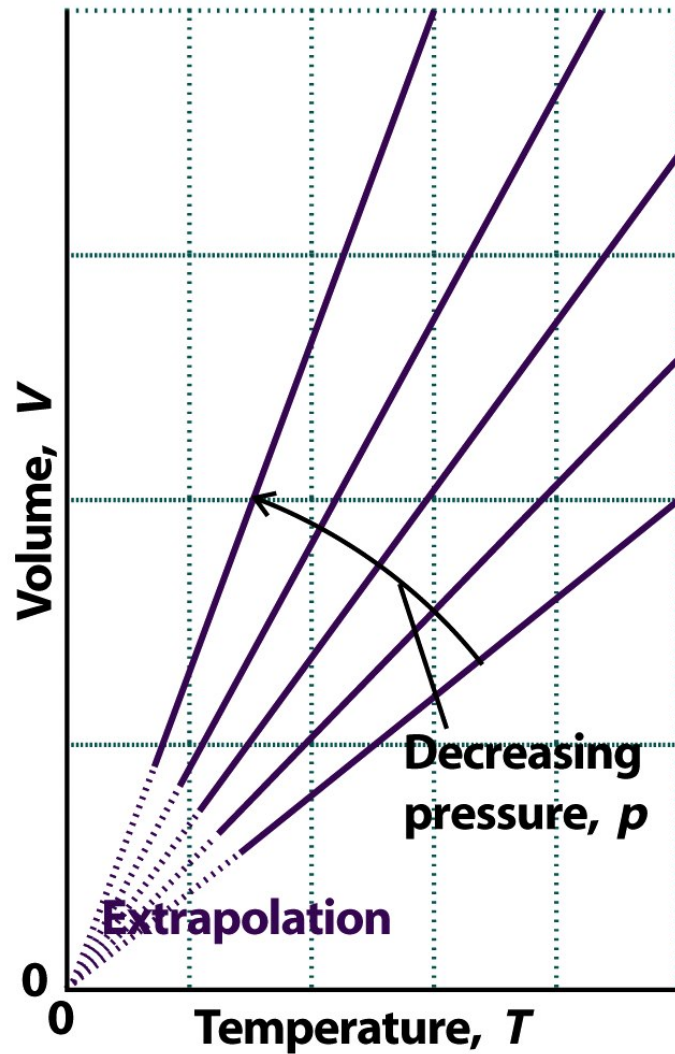
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{nR}{V}$$

Como o volume varia em relação a temperatura, admitindo p e n constantes

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}$$



Representação gráfica



$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{nR}{p}$$

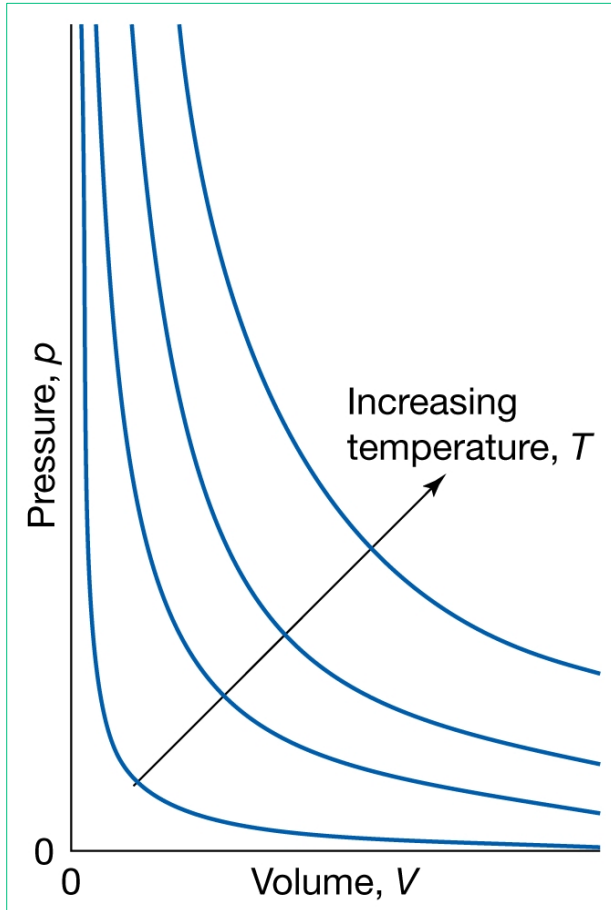
Figure 1-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Como a pressão varia em relação o volume, admitindo T e n constantes

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}$$



Representação gráfica



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} = - \frac{nRT}{V^2}$$

Mistura de Gases

Lei de Dalton – A pressão exercida por uma mistura de gases ideais é a soma das pressões parciais dos gases

Para uma mistura de gases $pV = n_t RT$

Para cada componente da mistura $p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n} p = x_i p$

A mistura em termos de pressão parcial $p = \sum p_i$

Volume parcial molar

Para uma mistura de gases $pV = n_t RT$

Para cada componente da mistura $V_i = \frac{n_i RT}{P} = \frac{n_i}{n} V = x_i V$

A mistura em termos de pressão parcial $V = \sum V_i$



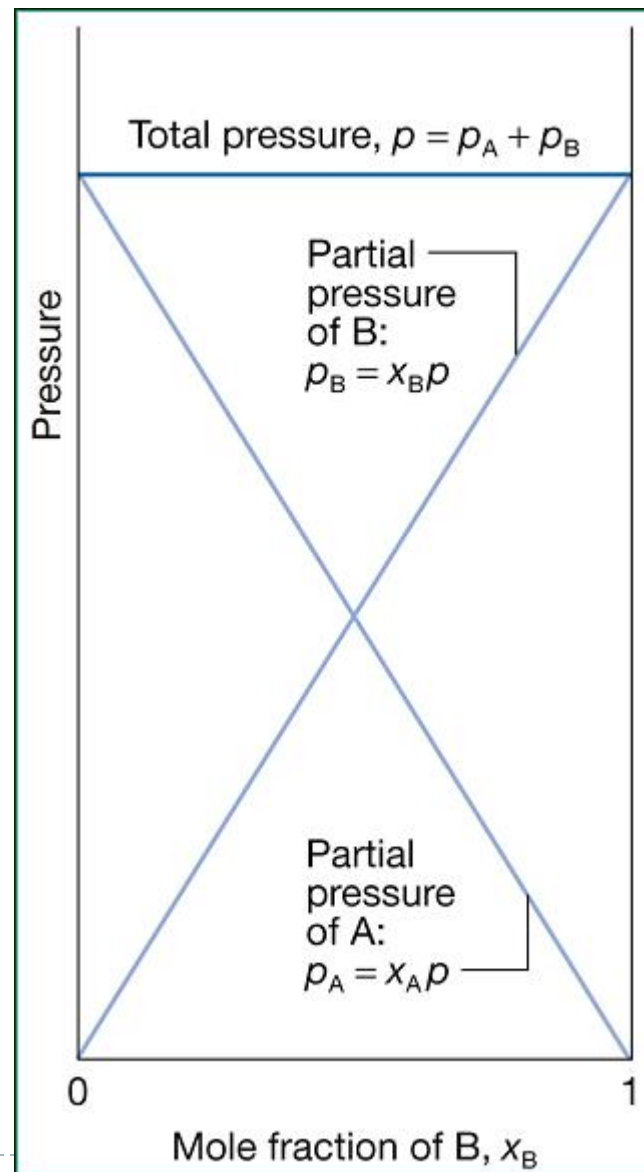
Pressão Parcial

$$p_i = X_i p$$

$$p = p_A + p_B$$

$$X = X_A + X_B$$

$$n = n_A + n_B$$



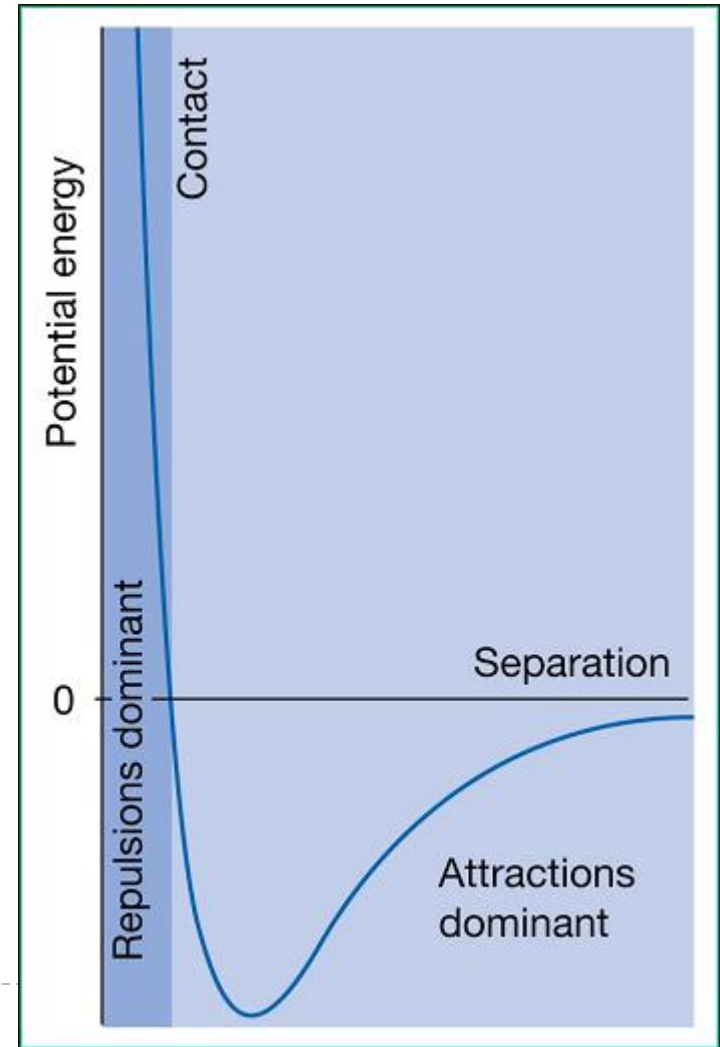
Os Gases Reais

Comportamento: Os gases reais tem seu comportamento diferenciado dos ideais e este desvio é explicado pelas interações moleculares

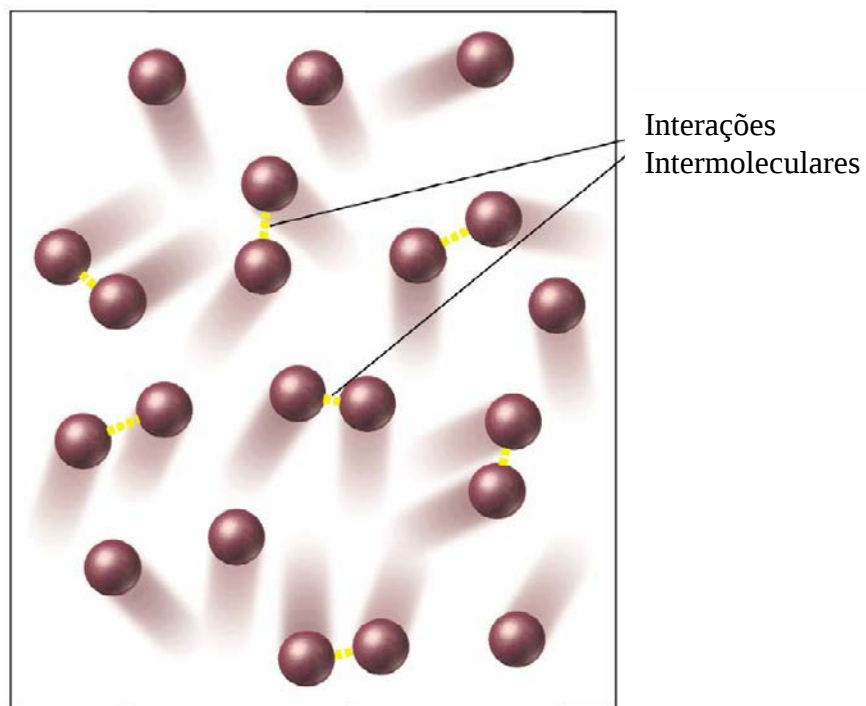
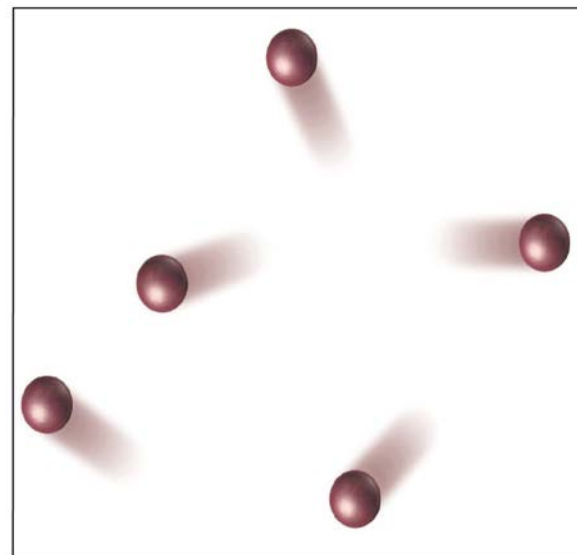
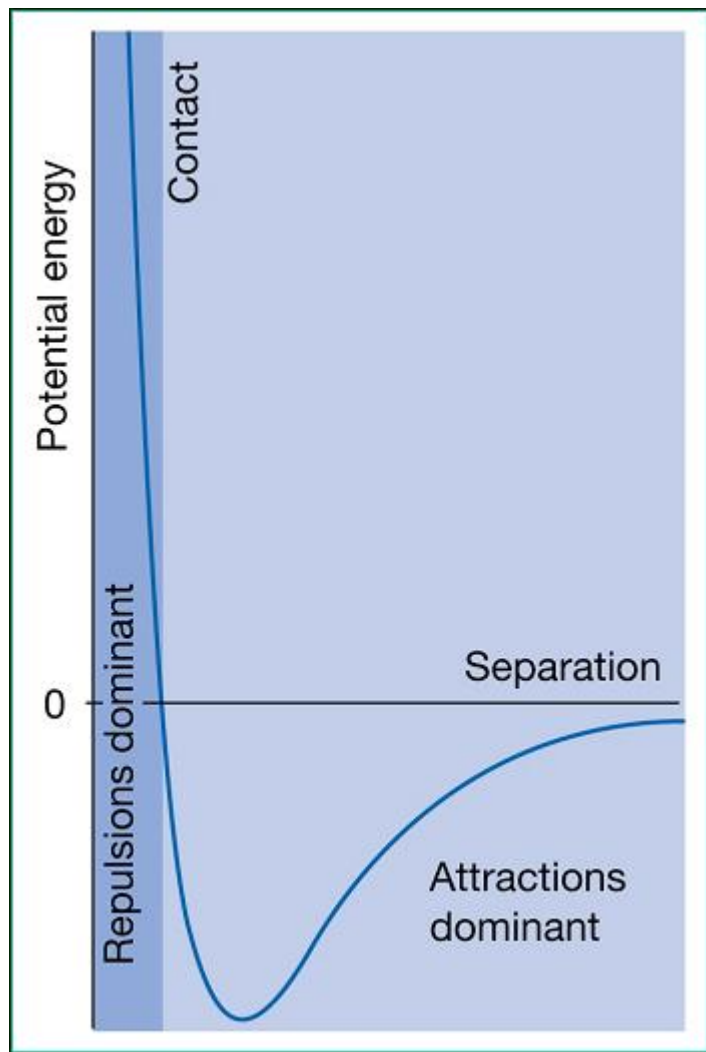
Tipos de interação:

Forças atrativas contribuem para a compressão

Forças repulsivas contribuem para a expansão



Os Gases Reais



Fator de compressibilidade

Definição: relação entre volume molar (V_m) do gas real pelo volume do gás com corpotamento ideal

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$



Z – Representação Gráfica

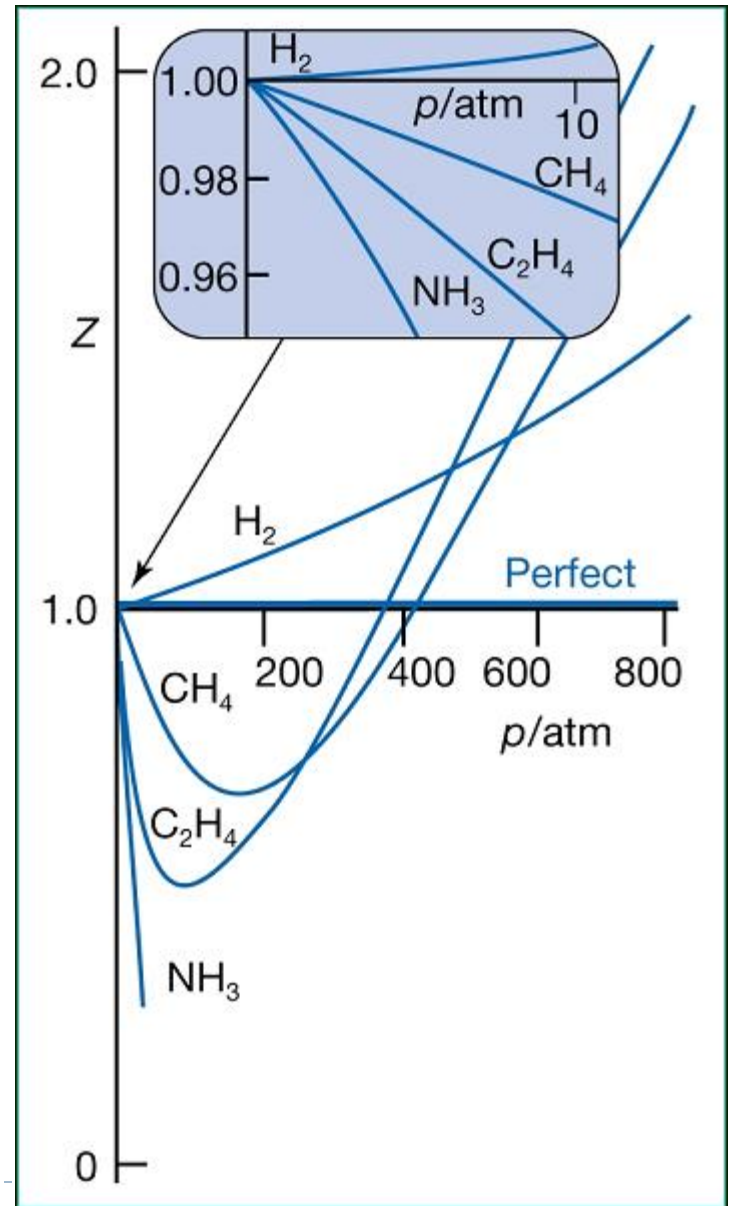
$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

Para um gás ideal $Z = 1$

Para pressões muito baixas $Z = 1$ para todos os gases

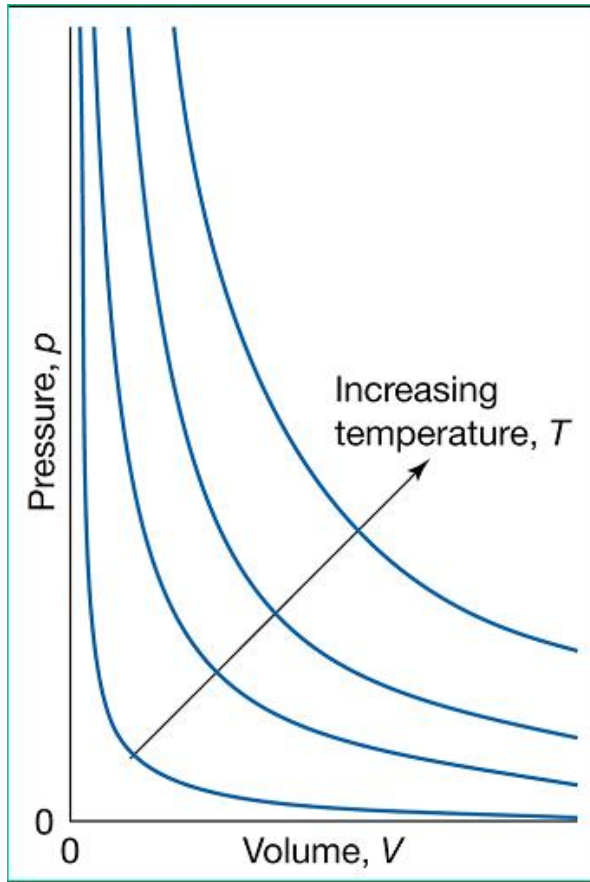
Para pressões elevadas $Z > 1$ (mais difícil comprimir) – forças repulsivas

Para pressões intermediárias $Z < 1$ (mais fácil comprimir) – forças atrativas

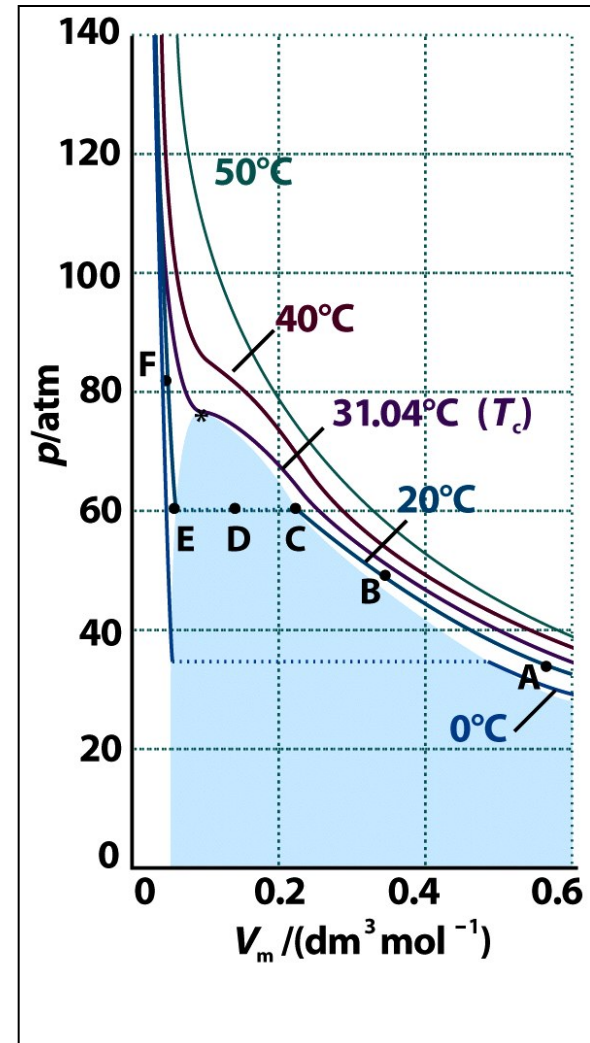


Gás Ideal x Gás Real

Gás Ideal



Gás Real



Fluido supercrítico

Fator de compressibilidade

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

Onde B, C, D,... são chamados de coeficientes de viriais



Equação de estado do virial

$$PV = nRT$$

$$PV_m = RT$$

$$PV_m = ZRT$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

$B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$		
	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6



$T \longrightarrow B=0$

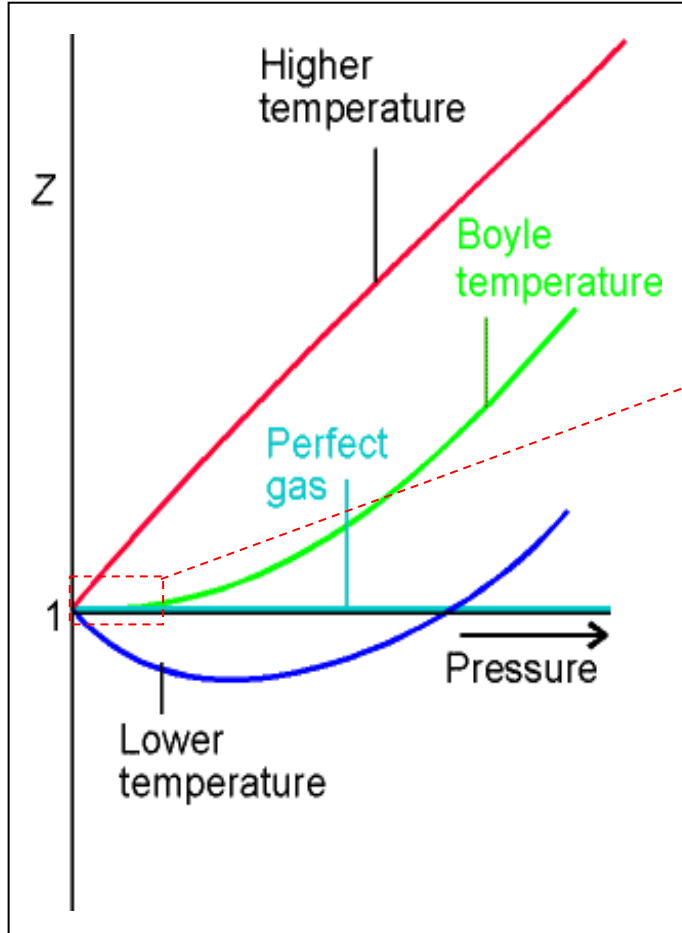


Temperatura de Boyle



Temperatura de Boyle

Definição: Na temperatura de Boyle as propriedades do gás real coincidem com as do gás perfeito nas pressões baixas.



Existe uma temperatura T_B onde o gás se comporta como um gás perfeito por uma ampla faixa de pressão

Critical constants of gases					
	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

Um modelo dos gases ideais

- (1) são compostos de partículas minúsculas comparadas ao volume do gás**
- (2) não há interações atrativas ou repulsivas, entre as partículas dos gás**

Os gases reais

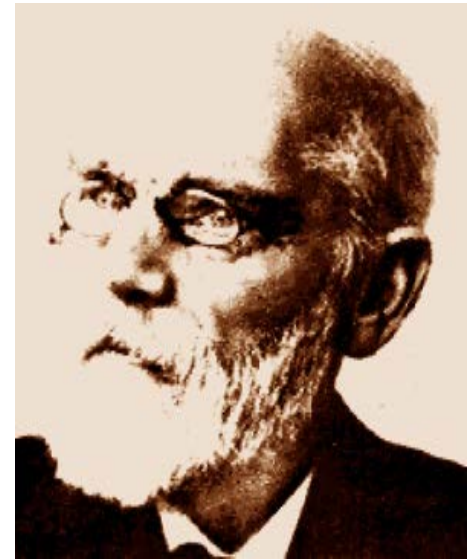
- (1) os átomos e as moléculas do gás terem tamanho**
- (2) há interações atrativas ou repulsivas entre as partículas dos gás**



Novas equações

Uma modificação da lei geral dos gases foi proposta por Johannes D. vander Waals em 1873, levando em conta o tamanho das partículas e as interações intermoleculares. Esta é conhecida como a *Equação de Estado de vander Waals*.

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



Na Equação de Estado de *vander Waals*, o parâmetro *a* corrige a pressão ideal para a pressão real e está relacionado às forças atrativas entre as partículas do gás. O parâmetro *b* corrige o volume molar e relaciona-se com o tamanho destas partículas.

<i>van der Waals Coefficients</i>		
Gas	<i>a</i> (Pa m ³)	<i>b</i> (m ³ /mol)
He	3.46 × 10 ⁻³	23.71 × 10 ⁻⁶
Ne	2.12 × 10 ⁻²	17.10 × 10 ⁻⁶
H ₂	2.45 × 10 ⁻²	26.61 × 10 ⁻⁶
CO ₂	3.96 × 10 ⁻¹	42.69 × 10 ⁻⁶
H ₂ O	5.47 × 10 ⁻¹	30.52 × 10 ⁻⁶

Van der Waals

$$PV = nRT$$

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

Volume

Volume = Volume total menos volume das moléculas

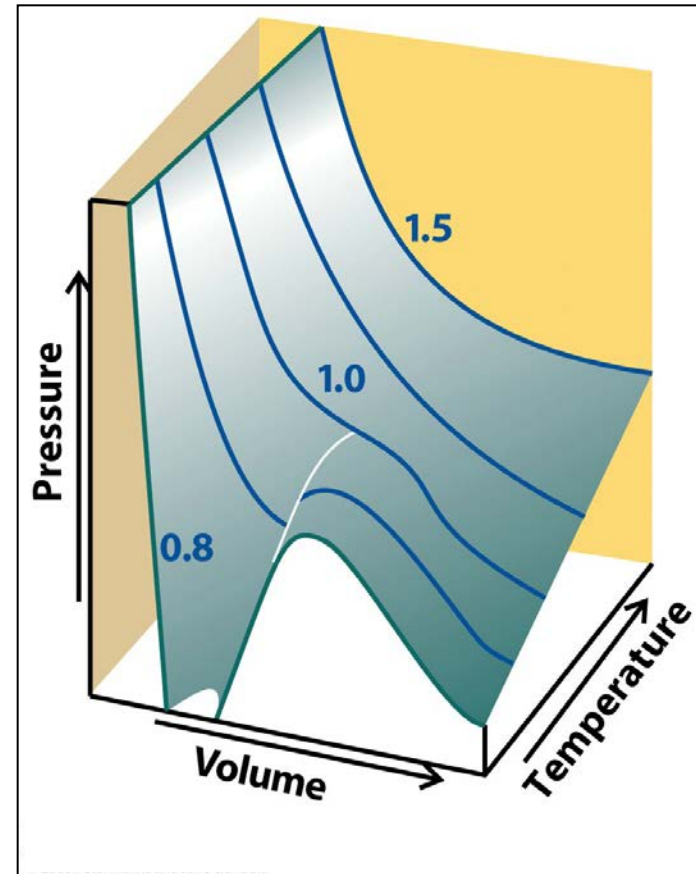
$$\text{Volume} = V - nb$$

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} \quad b \cong 4V_{\text{molécula}} N_A$$

Interações

$$-a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

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



$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

Exemplo 2

Considere uma amostra de 1,00 mol de dióxido de enxofre com uma pressão de 5,00 atm e um volume de 10, 0L. Calcule a temperatura dessa amostra de gás usando a lei dos gases ideais e a equação de Van der Waals

Dados: $a = 6,714 \text{ atm.L}^2 / \text{mol}^2$ e $b = 0,05636 \text{ L/mol}$



Podemos utilizar a equação de Van der Waals para verificar mudanças nas variáveis

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}$$



Gás Ideal x Gás Real

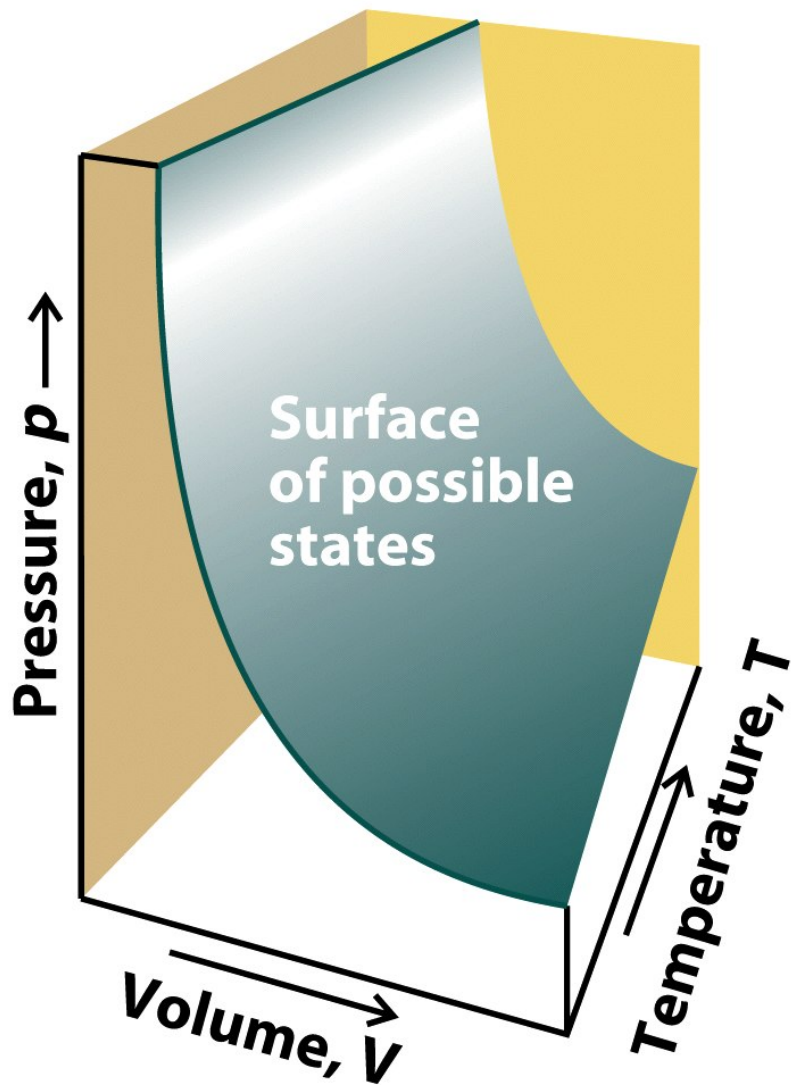


Figure 1-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

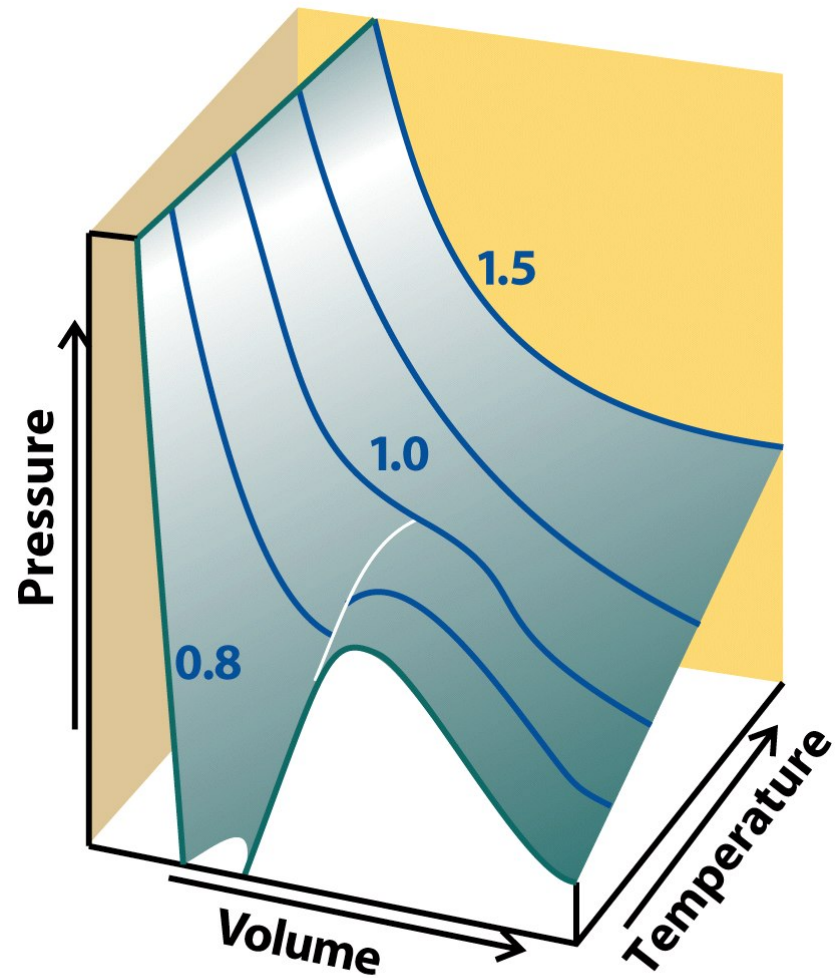


Figure 1-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula