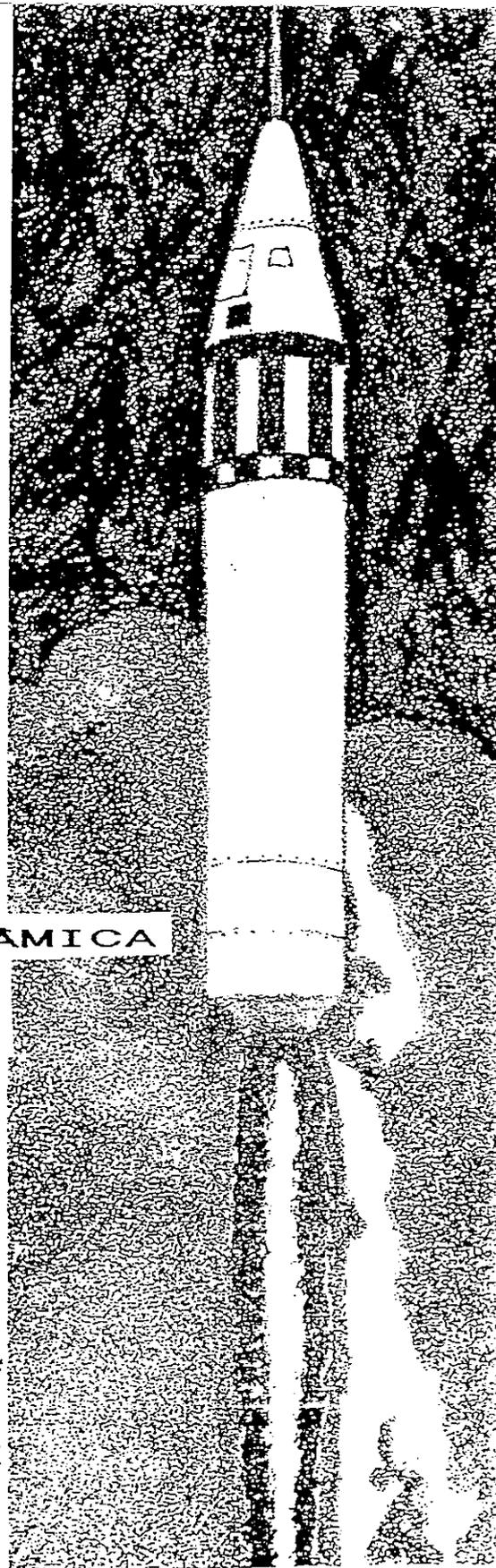


ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR



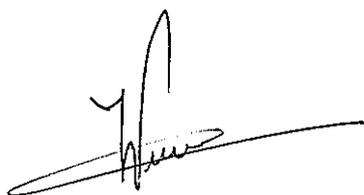
PRÍNCIPIOS DE TERMODINÂMICA  
QUÍMICA



Valentim M.B.Nunes

**PRÍNCIPIOS DE TERMODINÂMICA  
QUÍMICA**

PARA A CADEIRA DE PRÍNCIPIOS DE TERMODINÂMICA E DINÂMICA  
DE FLUIDOS I

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'V' followed by 'M.B. Nunes' written in a cursive script.

Valentim M.B.Nunes

## Nota Prévia

O presente manual destina-se a servir como texto de apoio à cadeira de Princípios de Termodinâmica e Dinâmica de Fluidos I , do Curso Superior de Tecnologia de Celulose e Papel ( 2º ano/1º semestre) , leccionada na Escola Superior de Tecnologia de Tomar.

Ao escrever estes apontamentos partimos do pressuposto de que os alunos já adquiriram alguns conhecimentos de Química Geral , nomeadamente sobre propriedades de gases , uma vez que estes são frequentemente utilizados como exemplo , na demonstração de princípios da Termodinâmica Química.

Não se pretendeu tratar este tema de forma exhaustiva. Assim , a consulta deste manual não dispensa a leitura de outros textos científicos , nomeadamente aqueles que se encontram mencionados na bibliografia. Este aspecto é bastante importante.

Não é obviamente de excluir a existência de alguns erros ou omissões , pelo que o autor desde já se penitencia de tais falhas. Agradece-se ainda qualquer comentário ou sugestão , por parte dos alunos , que possam ajudar a melhorar este manual.

Para terminar , esperamos que este texto permita ao aluno iniciar-se no estudo deste fascinante tema.

CAPÍTULO I

PRIMEIRO PRINCÍPIO DA  
TERMODINÂMICA E TERMOQUÍMICA

### 1.1. Introdução

A Termodinâmica Química é uma ciência interdisciplinar que estuda as transformações de energia e a sua interação com a matéria.

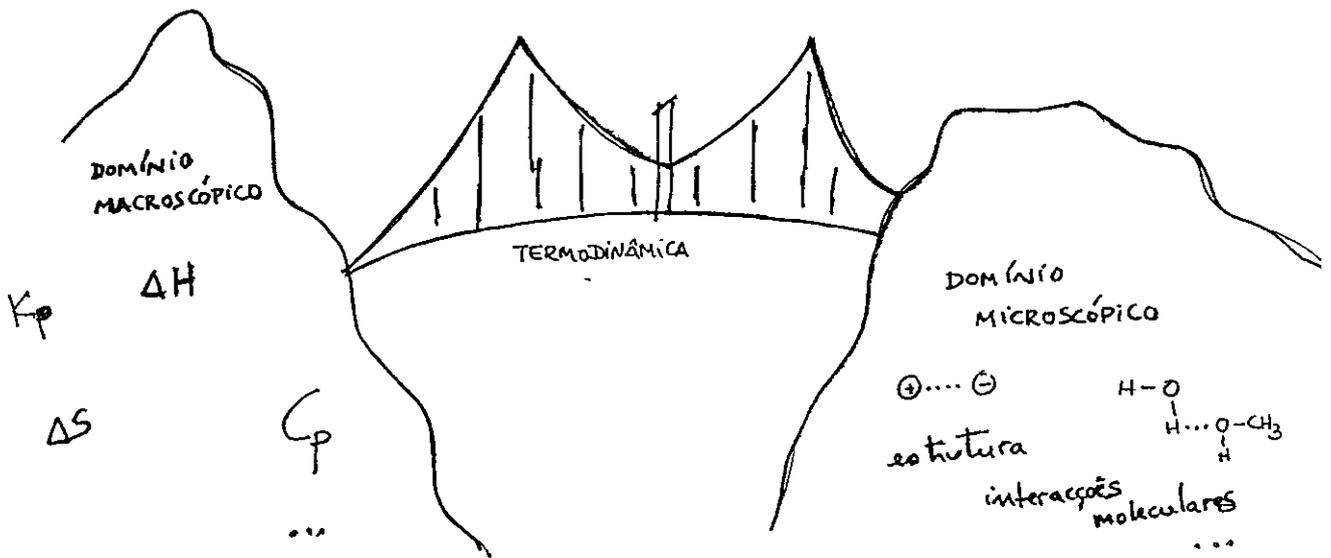


figura 1.1. relação entre as propriedades mensuráveis (domínio macroscópico) e a estrutura da matéria (domínio microscópico)

Como exemplo temos a transformação de energia eléctrica em calorífica (placas de aquecimento), mecânica em calorífica (atrito numa máquina), solar em química (fotossíntese), etc.

Para iniciarmos o estudo da termodinâmica convém introduzir alguns conceitos básicos:

SISTEMA TERMODINÂMICO - porção do Universo que está a ser estudada num dado problema. O EXTERIOR ao sistema é o resto do Universo. O que divide o sistema do exterior é a FRONTEIRA do sistema.

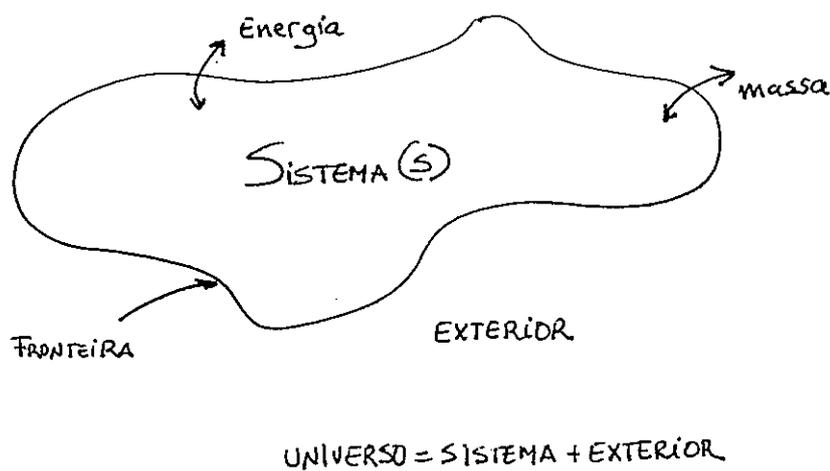


figura 1.2. relações entre o sistema e o exterior

SISTEMA ISOLADO - não há troca de matéria nem de energia com o exterior. O Universo é um sistema isolado por excelência.

SISTEMA FECHADO - pode haver troca de energia com o exterior, sem haver troca de massa. A fronteira é permeável à energia mas impermeável à matéria.

SISTEMA ABERTO - quando pode haver trocas de energia e de matéria com o exterior.

Para definirmos um sistema temos de considerar os seguintes aspectos:

- componentes
- estado físico ( gás , líquido ou sólido )
- propriedades (  $P$  ,  $V$  ,  $T$  ,  $n_i$  )

Quando um sistema sofre uma transformação passa de um estado inicial para um estado final.

As propriedades do sistema que são determinadas univocamente pelo estado do sistema designam-se propriedades de estado ou FUNÇÕES DE ESTADO.

A relação analítica entre as propriedades do sistema que são funções de estado designa-se por EQUAÇÃO de ESTADO.

As propriedades de um sistema termodinâmico que dependem da quantidade de matéria chamam-se propriedades extensivas , e são aditivas. As que não dependem designam-se propriedades intensivas.

Por exemplo , consideremos o sistema seguinte , constituído por um gás contido num cilindro de aço , fechado:

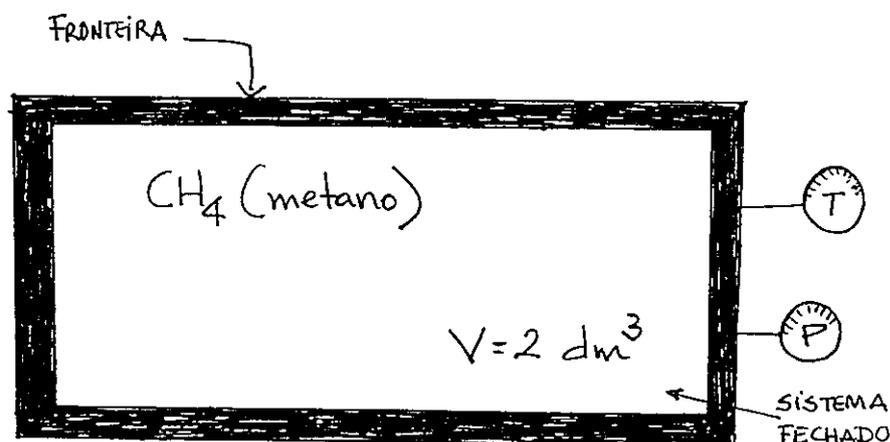


figura 1.3. sistema termodinâmico constituído por um gás fechado num cilindro de aço.

Se aquecermos o cilindro , vai haver uma transformação do sistema , que podemos esquematizar da seguinte forma:

$$\begin{array}{l} ( T = 298 \text{ K} , P = 0.2626 \text{ MPa} , V = 2 \text{ dm}^3 ) \\ \curvearrowright \\ ( T = ? , P = ? , V = 2 \text{ dm}^3 ) \end{array}$$

Se considerarmos que se trata de um gás perfeito , a equação de estado que relaciona as várias variáveis é:

$$PV = nRT$$

Pressão e Temperatura são propriedades intensivas , não dependem nem da massa nem do volume. No entanto , Volume e número de moles são propriedades extensivas.

Consideremos agora um sistema com uma dada energia inicial ,  $U_1$  , que sofre uma transformação até um estado final  $U_2$  . A variação de energia do sistema é

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

A energia pode ser transferida de ou para o sistema sobre a forma de CALOR ou TRABALHO , através da fronteira do sistema.

$U$  é a Energia Interna do Sistema: esta energia é 'armazenada' sob a forma de energia cinética das partículas, ou energia potencial ( ligações químicas ).

A energia interna é uma função de estado, pois só depende do estado do sistema, e não da forma como foi alcançado.

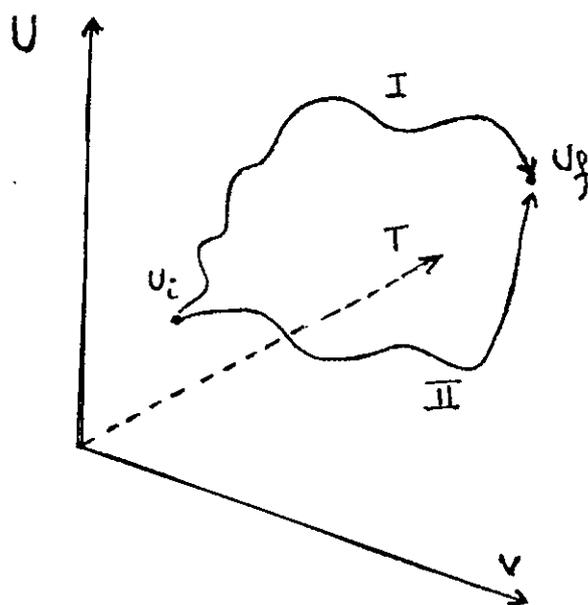


figura 1.4. variação da energia interna,  $\Delta U$ , é igual em ambos as transformações, pois trata-se de uma função de estado.

## 1.2. O Primeiro Princípio da Termodinâmica

Como referimos atrás, a termodinâmica estuda a interconversão entre várias formas de energia. Energia é um termo muito utilizado, mas de difícil definição, e que é mais preceptível pelos seus efeitos. É geralmente

definida como a 'capacidade para realizar trabalho'. Existem diferentes formas de energia , como a energia radiante , proveniente do sol , e que é a principal fonte de energia da Terra , sendo transformada em energia química , na fotossíntese. Esta é armazenada nos átomos e moléculas sob a forma de energia cinética das partículas, e energia potencial das ligações químicas.

Os cientistas concluíram que , embora as diferentes formas de energia se possam transformar umas nas outras , a energia total permanece constante. É a chamada Lei da Conservação da Energia , e é a base do Primeiro Princípio da Termodinâmica:

1º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA - A energia interna de um sistema isolado é constante. Se o sistema for fechado pode ser alterada por transferência de calor ou trabalho.

$$dU = dq + dw$$

Por outras palavras , a energia total do Universo é constante.

Utilizamos aqui a convenção recomendada pela IUPAC que é a seguinte:

$dq > 0$  - calor fornecido ao sistema

$dq < 0$  - calor libertado pelo sistema

$dw > 0$  - trabalho realizado sobre o sistema

$dw < 0$  - trabalho realizado pelo sistema

Vamos seguidamente analisar em pormenor os conceitos de trabalho e calor, no contexto da termodinâmica química.

### 1.2.1. Trabalho

Vamos considerar o trabalho realizado pela expansão de um gás. Para isso consideremos a seguinte figura:

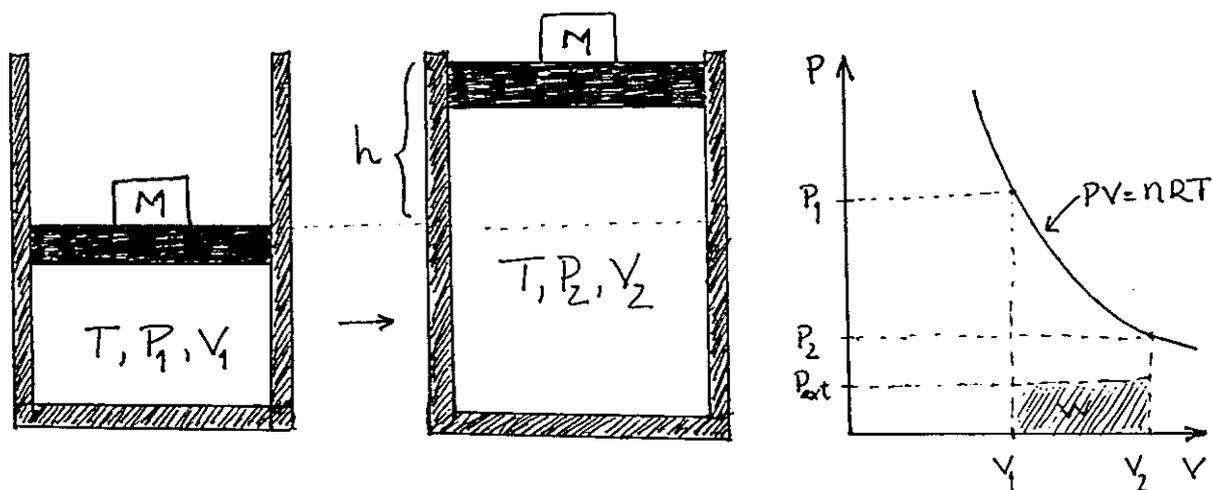


figura 1.5. expansão de um gás, elevando uma massa  $M$ .

Um gás contido num pistão, a uma dada temperatura  $T$ , pressão  $P_1$ , e ocupando um volume  $V_1$ , vai expandir-se empurrando uma massa  $M$ . Ao fazer isto realiza trabalho

que é dado por:

$$w = \text{força} \cdot \text{deslocamento} = Mg(-h) = -Mgh$$

$$P_{\text{ext}} = Mg/A, \text{ logo } Mg = P_{\text{ext}} \cdot A$$

$$w = -P_{\text{ext}} \cdot A \cdot h = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) < 0$$

ou seja, o sistema realizou trabalho, sobre o exterior.

Se tivermos, por exemplo, a expansão em duas etapas, vem:

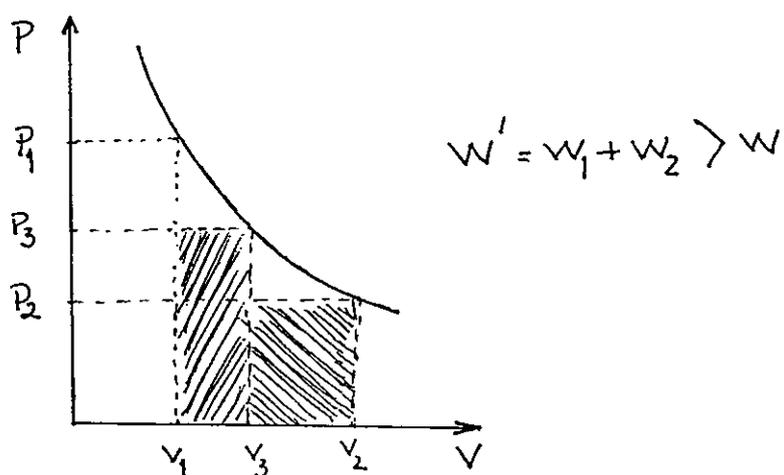


figura 1.6. trabalho realizado numa expansão em duas etapas

Se em cada ponto tivermos  $P_{\text{ext}} = P$ , temos infinitas expansões, e então o trabalho realizado será máximo; este processo designa-se por reversível.

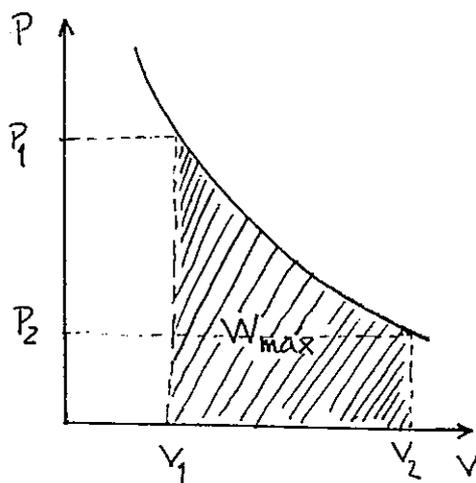


figura 1.7. expansão em infinitas etapas , realizando trabalho máximo.

$$W_{\max} = - \int_i^f PdV$$

Se o gás for perfeito , e a expansão isotérmica:

$$W_{\max} = - nRT \int_{V_i}^{V_f} dV/V$$

$$W_{\max} = - nRT \ln V_f/V_i$$

Como seria de esperar se  $V_f > V_i$  ,  $w < 0$  e se  $V_i > V_f$  , então  $w > 0$ .

Resumindo:

se  $P_{\text{ext}} = 0$  ,  $w=0$

se  $P_{\text{ext}} = c^{te}$  ,  $w = - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$

se a expansão for REVERSÍVEL ,  $w = - nRT \ln V_f/V_i$

Convem agora estabelecermos de forma concreta a diferença entre processos reversíveis e irreversíveis.

Consideremos a seguinte transformação:

$(T, P_1, V_1) \xrightarrow{\text{expansão}} (T, P_2, V_2) \xrightarrow{\text{compressão}} (T, P_1, V_1)$

Processo I

expansão com  $P_{\text{ext}} = P_2$  e compressão com  $P_{\text{ext}} = P_1$

$$\begin{aligned} W_{\text{ciclo}} &= W_{\text{exp}} + W_{\text{comp}} = \\ &= -P_2 (V_2 - V_1) + P_1 (V_2 - V_1) \\ &= (P_1 - P_2) (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

logo ,  $w_{\text{ciclo}} > 0$

O sistema volta ao estado inicial , mas o exterior não , pois tem de fornecer trabalho ao sistema! ( por exemplo máquinas , motores , etc. ).

Processo II

expansões infinitas e compressões infinitas , com  $P_{ext} = P$

$$W_{ciclo} = -nRT \ln V_2/V_1 - nRT \ln V_1/V_2$$

$$W_{ciclo} = 0$$

O processo II é reversível e é um processo ideal. As transformações naturais são irreversíveis ou seja degradam continuamente trabalho!

### 1.2.2 Calor

Outra das formas de variar U é fornecendo ou retirando calor ao sistema.

Quando se adiciona calor a um sistema a sua temperatura aumenta

$$dq = C^t \cdot dT$$

Esta constante designa-se por capacidade calorífica (as suas unidades são  $J K^{-1} mol^{-1}$ )

Quando C é elevado , a transferência de uma elevada quantidade de calor ocasiona uma pequena subida de temperatura ( diz-se que o sistema tem uma elevada capacidade calorífica ). Isto é muito importante , por exemplo nos seres vivos , que são constituídos por uma grande percentagem de água , líquido com uma elevada capacidade calorífica.

Quando C é pequeno , uma diminuta quantidade de calor ocasiona uma grande subida de temperatura.

Para processos que ocorrem a volume constante , a capacidade calorífica designa-se por  $C_v$  , ou seja

$$C_v = ( \partial q / \partial T )_v$$

Para processos que decorrem a pressão constante , mais habituais , a capacidade calorífica designa-se por  $C_p$  , ou seja

$$C_p = ( \partial q / \partial T )_p$$

Para um gás perfeito , e a volume constante , não há qualquer trabalho de expansão feito pelo sistema , logo

$$C_v = (\partial q / \partial T)_v = (\partial U / \partial T)_v$$

E quanto a  $C_p$ ?

Vamos introduzir uma nova função de estado , a ENTALPIA , de tal modo que

$$H = U + PV$$

Diferenciando vem

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Se não existirem outras formas de trabalho , para além do trabalho de expansão ou compressão , então temos:

$$dU = dq - PdV$$

logo,

$$dH = dq + VdP$$

A pressão constante , temos finalmente,

$$dH = dq$$

Podemos então afirmar que a variação de entalpia é igual ao calor envolvido , numa transformação a pressão constante.

De realçar que a maioria dos processos que ocorrem em laboratório e na indústria são efectuados a P constante.

Para sólidos e líquidos ,  $\Delta U \approx \Delta H$  , pois estes apresentam elevada compressibilidade.

Para gases , e se estes forem perfeitos:

$$H = U + PV = U + nRT$$

e numa reacção química,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Para gases perfeitos é imediata a relação entre  $C_p$  e  $C_v$  :

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_P - (\partial U / \partial T)_V$$

então,

$$C_p - C_v = (\partial U / \partial T)_P + nR - (\partial U / \partial T)_P$$

$$C_p - C_v = nR$$

Em termos moleculares , o processo de transferência de calor advem da diferença de energia ( agitação térmica) entre o sistema e a sua vizinhança.

### 1.2.3. A experiência de Joule

Vamos agora examinar as consequências de U ser uma função de estado , e logo dU ser uma diferencial exacta.

Podemos considerar que U é uma função de V e T. Então , para uma variação infinitésimal de T , isto é dT, e de V , dV , a variação de U vem:

$$\begin{aligned}dU &= (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \\ &= C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV\end{aligned}$$

Para um gás perfeito ,

$$(\partial U/\partial V)_T = 0$$

Isto pode ser explicado pelo facto de num gás perfeito não existirem interacções entre as partículas. Por outras palavras , podemos afirmar que para um gás perfeito , U é apenas função de T. Isto foi demonstrado pela célebre experiência de Joule.

Considere o seguinte dispositivo:

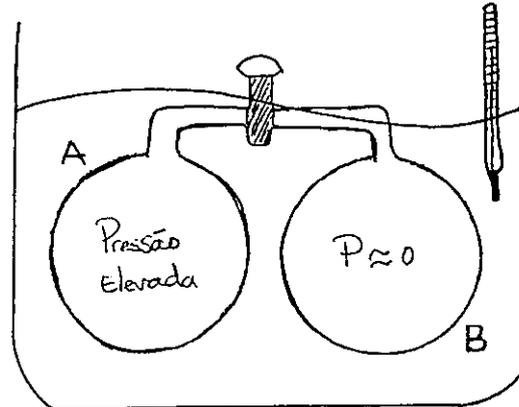


figura 1.8. dispositivo experimental da experiência de Joule

Ao deixar expandir o gás do balão A para o B, Joule não observou qualquer variação de Temperatura. Como  $dq = 0$  e  $dw = 0$ , então  $dU = 0$ ! É evidente que para gases reais isto não é verdade, mas com o equipamento disponível na altura Joule não tinha hipóteses de medir variações tão pequenas nestas propriedades, pelo que acabou por descobrir uma lei limite, que é válida apenas para gases perfeitos.

É igualmente possível demonstrar que, para gases perfeitos,  $H$  é apenas função de  $T$ , tal como a energia interna.

#### *A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: Neve artificial*

*Nos países frios do norte, o ski é um desporto importante. No entanto o que acontece quando ocorrem largos períodos sem nevar? Existem máquinas que permitem o fabrico de grandes quantidades de neve artificial, e*

que permitem manter as pistas de ski em condições ótimas para a prática desta modalidade. Estes dispositivos funcionam com base no 1º Princípio da Termodinâmica:

$$dU = dq + dw$$

Uma máquina deste tipo , contem uma mistura comprimida de ar e vapor de água a  $\approx 20$  atm. Num dado momento , a mistura é libertada para a atmosfera. Dada a grande diferença de pressões , a expansão é tão rápida , que se pode considerar , com boa aproximação , que não há transferências de calor entre o sistema e o exterior , ou seja ,  $dq=0$ . Assim , como o sistema realiza trabalho ,  $dw<0$  , e logo  $dU<0$ . A energia interna diminui , e com ela a temperatura do sistema , uma vez que  $\Delta U \propto \Delta T$ .

Assim , há um arrefecimento pronunciado do vapor de água , que congela , formando-se a neve artificial.

### 1.3. Termoquímica

Podemos designar a termoquímica como o estudo do calor envolvido nas transformações físicas e químicas.

Vamos admitir que um vaso reaccional é o sistema. Se  $q$  é positivo, entra calor no sistema, e se  $q$  é negativo o sistema liberta calor:

$q > 0$  endotérmico ;  $q < 0$  exotérmico

A volume constante e se não houverem outras formas de trabalho para além do trabalho de expansão,  $q_v = \Delta U$ .

A P constante temos  $q_p = \Delta H$

Geralmente deparamos com processos a P cte, e daí o grande interesse do estudo da variação de entalpia.

#### 1.3.1. A entalpia, H

A variação de entalpia depende dos seguintes factores:

- estado de agregação ( sólido, líquido, gás )
- P, T
- natureza da reacção

Assim é conveniente definir estados padrão.

Para os sólidos: forma mais estável , a 1 atm e temperatura especificada.

Para os líquidos: forma mais estável a 1 atm e temperatura especificada

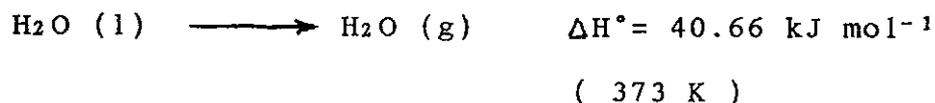
Para os gases : pressão de 1 atm

A temperatura padrão é de 25 °C ou 298 K.

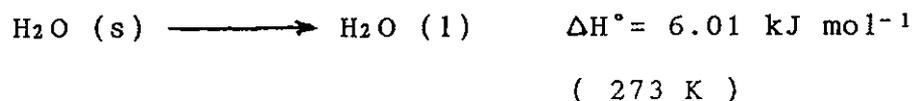
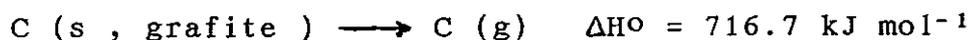
A variação de entalpia padrão ,  $\Delta H^\circ$  , corresponde a um processo em que todas as substâncias envolvidas estão no estado inicial e final , nos seus estados padrão.

Vamos agora referir alguns processos em que ocorre variação de entalpia.

Entalpia de vaporização ,  $\Delta H_{vap}$



Trata-se de um processo endotérmico. De facto , coloque por exemplo uma porção de acetona na palma da mão.O que é que sente? a acetona no processo de vaporização 'rouba' calor à mão!

Entalpia de fusão ,  $\Delta H_{fus}$ Entalpia de sublimaçãoEntalpia de solução

Este processo é exotérmico , logo são libertados 75 kJ quando 1 mole de HCl é dissolvido em água ( diluição infinita )

Podemos exemplificar este processo de solução por exemplo para o NaCl. A dissolução do sal pode ser dividida em duas etapas : vaporização do sal , a que corresponde a energia de rede , e posterior introdução dos iões no seio do solvente. No caso da água a esta etapa corresponde a entalpia de hidratação( genericamente entalpia de solvatação). Na figura seguinte encontra-se esquematizado este processo:

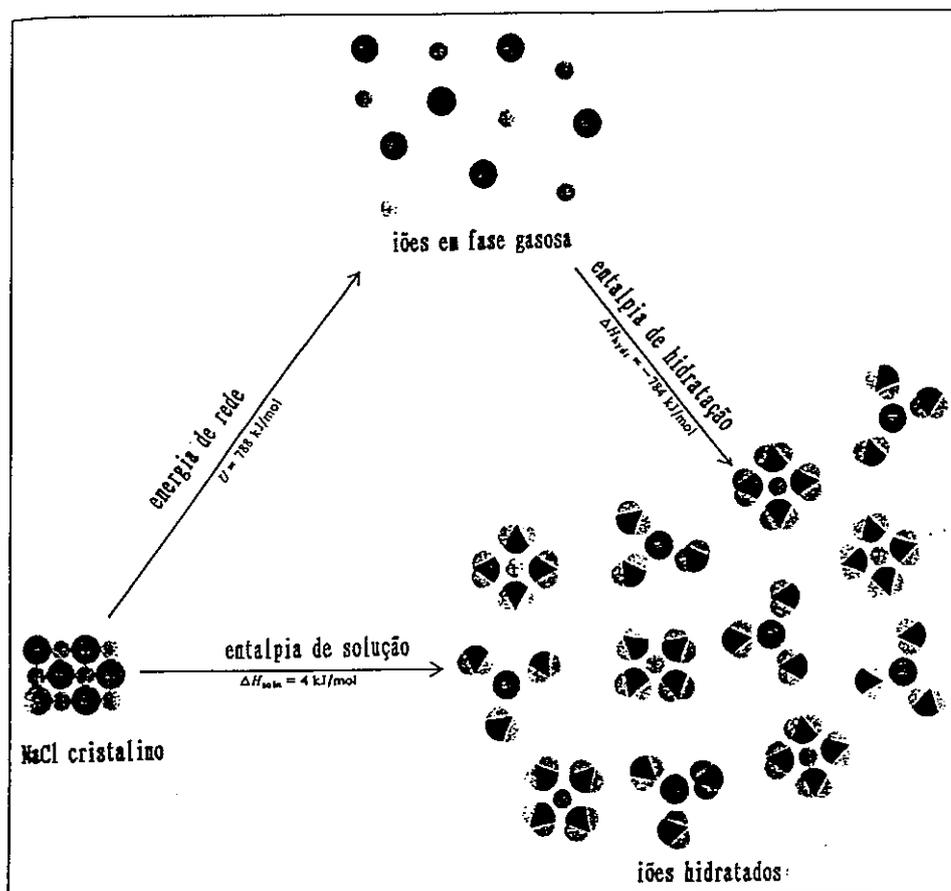


figura 1.9. dissolução do NaCl em água

As entalpias de hidratação são sempre negativas, pois resultam da formação de interações soluto/solvente, energeticamente favoráveis. No entanto as entalpias de solução, podem ser positivas ou negativas, pois resultam da soma entre a energia de rede e entalpia de hidratação. No exemplo anterior,  $\Delta H_{\text{sol}} > 0$ . Para o  $\text{NaNO}_3$  temos  $\Delta H_{\text{sol}} = 25.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Se dissolvermos estes sais num copo, este vai arrefecer, pois 'retira' calor ao exterior através das paredes do recipiente (fronteira do sistema). Já quando diluímos o HCl, há libertação de calor, e o recipiente aquece.

Repare-se no tipo de estrutura formada em solução. A hidratação dos íons positivos e dos íons negativos é diferente como mostra a figura seguinte:

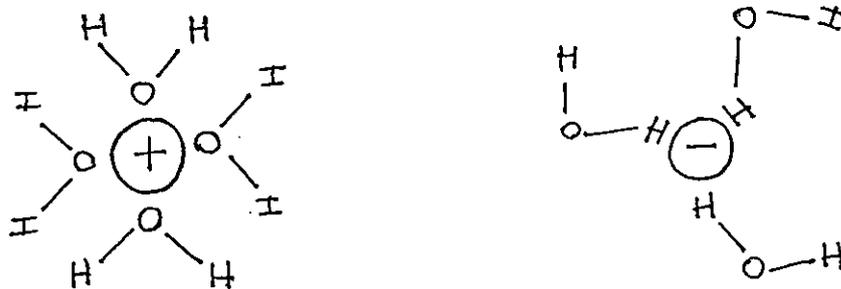
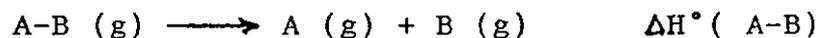


figura 1.10. estrutura de uma solução aquosa de NaCl

### Entalpia de dissociação

É a entalpia que se liberta na formação de uma ligação, ou que é necessário fornecer para quebrar essa mesma ligação



Existem tabelados valores médios de ligação que podem ser usados para prever entalpias de reacções químicas.



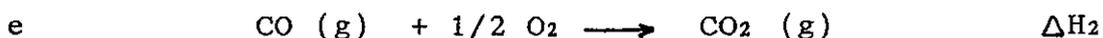
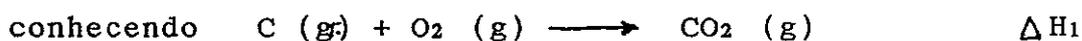
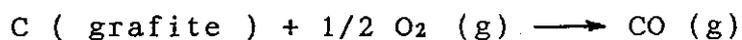
$$\Delta H^\circ = 380 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 1.3.2 Variação da Entalpia em reacções químicas

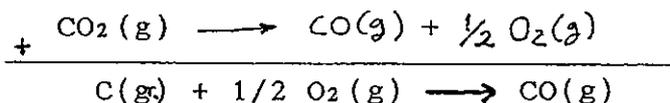
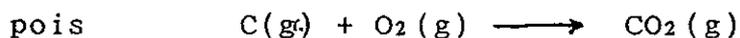
Uma das aplicações do 1º princípio da termodinâmica é a Lei de Hess.

LEI DE HESS - A entalpia de uma reacção é a soma da entalpia das reacções em que esta pode ser dividida.

Vamos exemplificar esta lei com um exemplo simples:



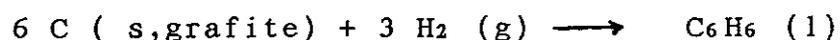
então  $\Delta H_{\text{reacção}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$



### 1.3.3. Entalpias de Formação padrão

A entalpia molar de formação padrão de uma substância é a entalpia de reacção para a sua formação a partir dos elementos no estado padrão.

Exo



$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Isto deve-se também a uma aplicação da Lei de Hess e resulta da entalpia ser uma função de estado.

A entalpia de uma reacção pode ser calculada se soubermos a entalpia de formação padrão de todos os reagentes e produtos. O seu valor para os elementos no estado padrão é zero.



$$\text{NH}_3 : \Delta H^\circ_f = 264.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{NO} : \Delta H^\circ_f = 90.25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{N}_2 : \Delta H^\circ_f = 0$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 : \Delta H^\circ_f = -187.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A partir dos dados anteriores podemos obter a variação de entalpia para a reacção acima:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= ( -187.8 + 4 \cdot 0 ) - ( 2 \cdot 264 + 2 \cdot 90.25 ) \\ &= -896.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

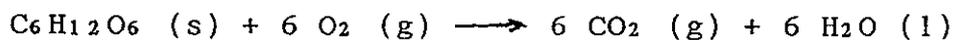
#### 1.3.4. Reacções de combustão

Um tipo de reacções químicas muito importantes a nível industrial , são as reacções de combustão.

A entalpia de combustão padrão ,  $\Delta H^\circ_c$  , é a entalpia para a reacção de oxidação completa de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  (g) e  $\text{H}_2\text{O}$  (l) ,e ainda  $\text{N}_2$  se houver N presente.

Estas reacções são bastante exotérmicas.

Exo



$$\Delta H^\circ_c = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para determinar experimentalmente calores de combustão utilizam-se geralmente os chamados Calorímetros Adiabáticos.

Na figura seguinte encontra-se um calorímetro deste tipo:

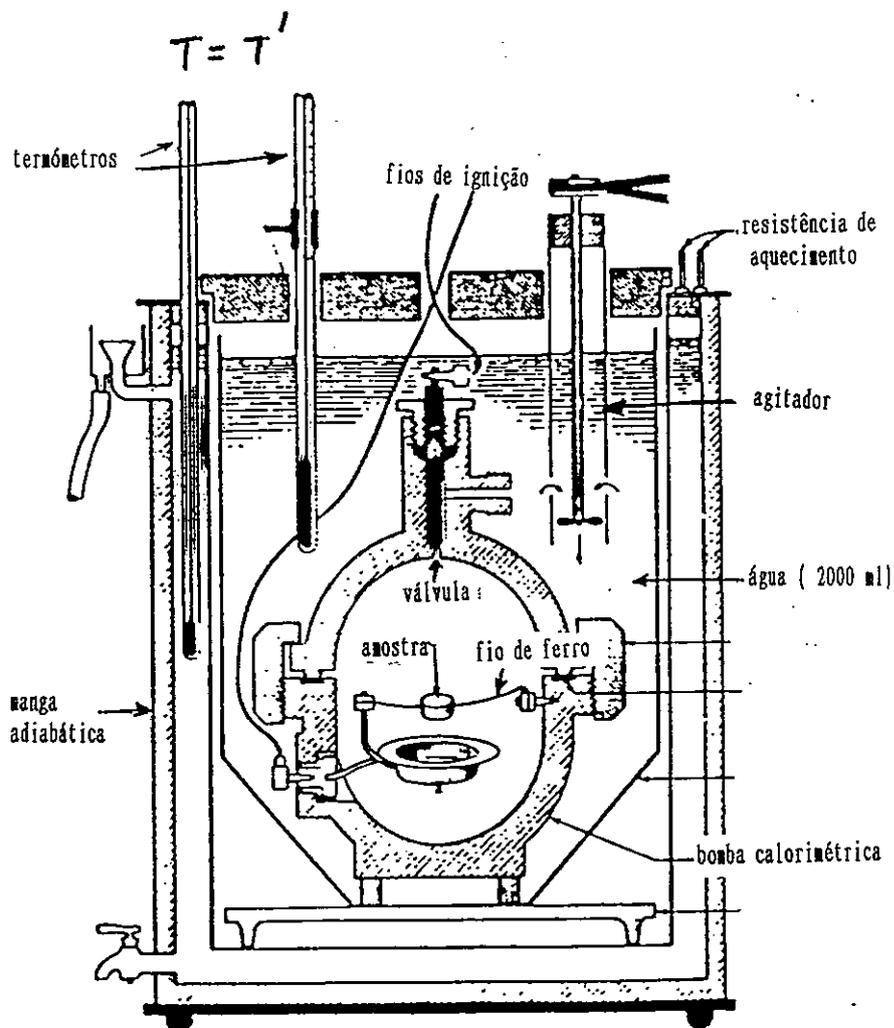


figura 1.11. calorímetro adiabático para determinação de calores de combustão

A partir de uma substância padrão determina-se a capacidade calorífica do conjunto bomba de combustão/água, medindo a elevação de temperatura quando queimamos uma dada quantidade dessa substância.

Uma dessas substâncias é o ácido benzóico, para o qual temos:

$$\Delta U (\text{ác. benzóico}) = - 6316 \text{ cal g}^{-1}$$

A partir da elevação de temperatura registada , podemos calcular a capacidade calorífica do calorímetro:

$$\Delta U = C_v(\text{calorímetro}) \cdot \Delta T$$

A variação de entalpia pode ser obtida através de:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Medindo a elevação de temperatura , para qualquer outra substância , podemos determinar o calor de combustão para essa substância.

#### 1.3.5. Variação da entalpia com a temperatura

A maior parte das reacções com interesse industrial processa-se a temperaturas diferentes de 298.15 K. Como saber o valor de  $\Delta H$  a outras temperaturas?

Vamos considerar o seguinte ciclo termodinâmico:

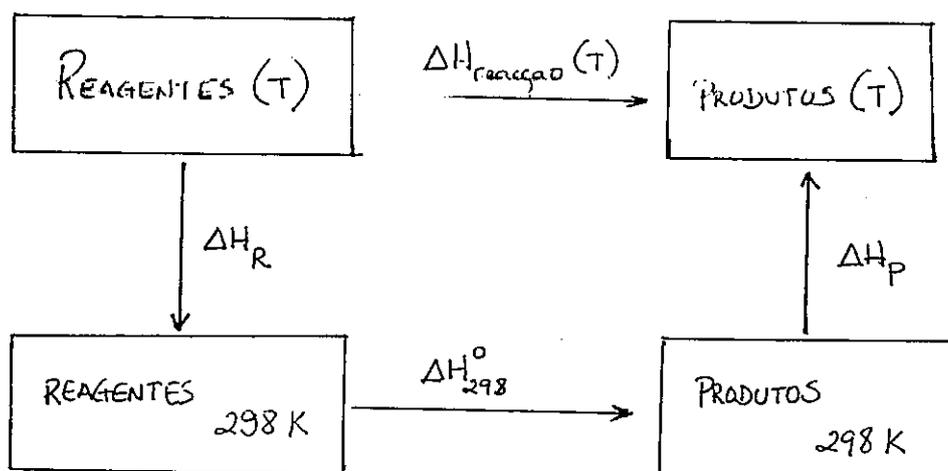


figura 1.12. ciclo termodinâmico , que permite calcular a variação de entalpia da reação reagentes  $\rightarrow$  produtos à temperatura T

Como a entalpia é uma função de estado ,  $\Delta H_{total} = 0$ .

$$\Delta H_R + \Delta H^\circ (298) + \Delta H_P - \Delta H_{reacção} (T) = 0$$

Então,

$$\Delta H_{reacção} (T) = \Delta H^\circ (298) + \Delta H_R + \Delta H_P$$

O valor de  $\Delta H^\circ(298)$  encontra-se geralmente tabelado , pelo que necessitamos de calcular  $\Delta H_R$  e  $\Delta H_P$ .

A partir da expressão para a capacidade calorífica a pressão constante ,temos

$$dH = C_p dT$$

integrando,

$$H (T_f) - H (T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Se  $C_p \approx c^{te}$  no intervalo de temperaturas considerado, temos:

$$\Delta H = C_p (T_f - T_i) \text{ ou } \Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

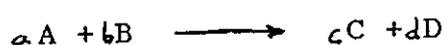
Se  $C_p$  varia com a temperatura temos de primitivar a expressão correspondente e resolver o integral.

Esta equação aplica-se a todas as espécies envolvidas, logo, para  $\Delta H_r$  e  $\Delta H_p$ . Para um caso genérico temos,

$$\Delta H (T) = \Delta H (298) + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT$$

Esta é a chamada Lei de Kirchoff.

Para uma reacção genérica,



temos:

$$\Delta C_p = (c C_p (C) + d C_p(D)) - (a C_p(A) + b C_p(B))$$

Geralmente, a capacidade calorífica de substâncias orgânicas expressa-se da seguinte forma:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2$$

Para gases inorgânicos,

$$C_p(T) = \alpha + \beta T + \tau T^{-2}$$

CAPÍTULO II

ENTROPIA E 2º PRINCÍPIO DA  
TERMODINÂMICA

## 2.1. Entropia e 2º Princípio da Termodinâmica

O 1º princípio da termodinâmica diz-nos quais são as transformações permitidas, ou seja, aquelas em que há conservação de energia interna no Universo. No entanto não nos diz nada acerca de quais são as transformações espontâneas.

Por analogia com os sistemas mecânicos podemos dizer que estes tendem para estados de energia mínima. Com efeito se largarmos uma bola num fosso ela vai rolar até atingir a posição de energia potencial mínima.

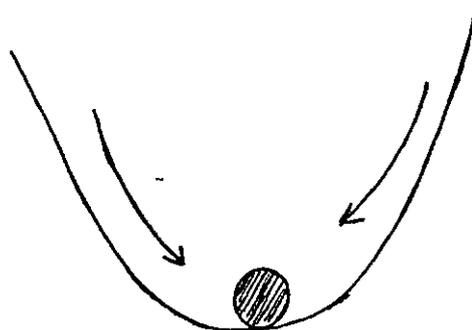


figura 2.1. sistema mecânico: bola vai rolar até atingir a sua energia potencial mínima.

Contudo existem transformações químicas e físicas espontâneas com  $\Delta H$  ( ou  $\Delta U$  )  $> 0$ .

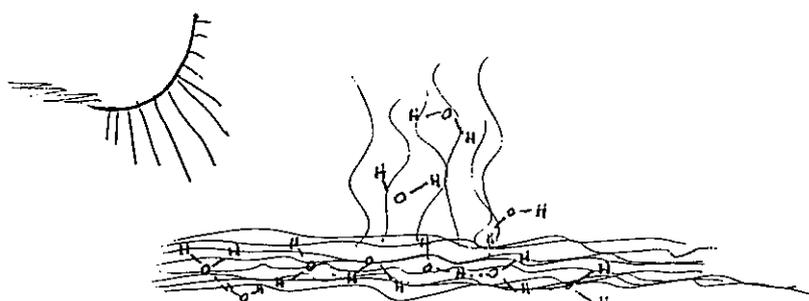


figura 2.2. a vaporização da água do mar é um processo espontâneo com  $\Delta H_{vap} = 44 \text{ kJ/mol} > 0$

Por outro lado , se no sistema a energia decrescer uma dada quantidade , ela vai aumentar da mesma quantidade no exterior ( pois pelo primeiro princípio a energia do Universo é uma constante ) , e no entanto isso é espontâneo. Assim , devem existir outros factores , para além da entalpia ou energia interna , que determinam a espontaneidade de uma transformação!

Consideremos o seguinte sistema:

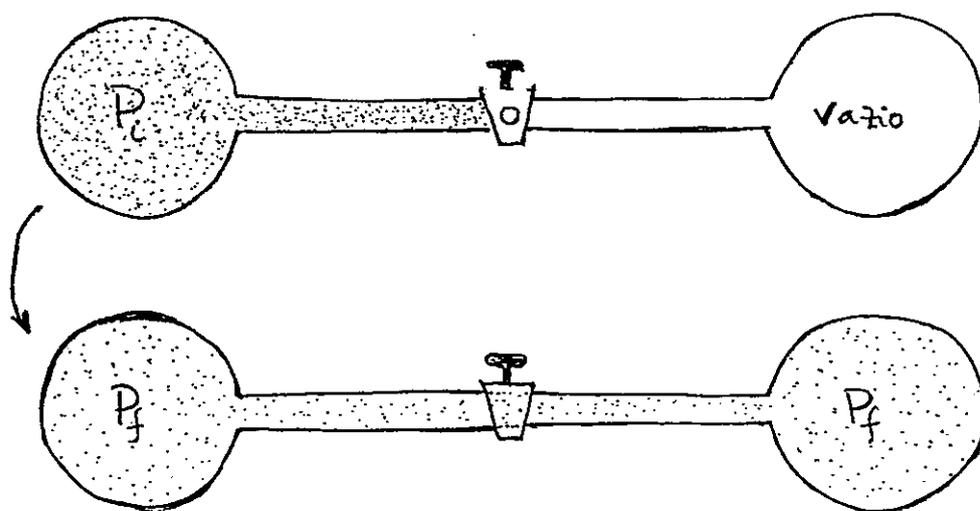


figura 2.3. expansão espontânea de um gás.

Se for um gás perfeito , a  $T$  cte ,  $\Delta U = 0$ . No entanto existiu uma 'força' que levou o gás a distribuir-se uniformemente nos dois balões.

Assim , existe um factor que determina porque um gás se expande espontâneamente , porque o calor flui sempre de corpos quentes para frios , ou porque em certos casos  $\Delta H > 0$  .

O 2º princípio da Termodinâmica vai-nos dizer quais são as transformações espontâneas , e pode ser enunciado da seguinte forma:

2º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA - Transformações espontâneas são aquelas que podem ser levadas a produzir trabalho. Quando executadas reversivelmente produzem um máximo de trabalho. Em processos naturais nunca se obtém o trabalho máximo.

Define-se então uma função de estado , a entropia , S tal que

$$dS = dq_{rev}/T$$

integrando , e para uma transformação isotérmica ,

$$\Delta S = Q_{rev}/T$$

Como  $\Delta U = Q_{rev} + W_{rev}$

então

$$W_{rev} = \Delta U - T \Delta S$$

trabalho = 'energia disponível' - 'energia não disponível'

Vimos anteriormente , pelo primeiro princípio , que:

$$W_{rev} \leq W_{irrev} \text{ ( i.é. mais negativo )}$$

logo ,

$$Q_{rev} \geq Q_{irrev}$$

Então , em processos naturais ,  $Q_{irrev} \leq Q_{rev}$  , e como a entropia é uma função de estado , pode ser sempre calculada a partir de um 'caminho' reversível , logo:

$$\Delta S \geq Q_{rev}/T$$

Assim , podemos extrair um dos mais importantes resultados da termodinâmica química: num processo natural, ou irreversível ,

$$\Delta S \geq 0$$

para uma transformação num sistema isolado , em que evidentemente  $Q=0$ . Podemos pois enunciar o 2º princípio da termodinâmica de uma forma mais simples

**QUALQUER TRANSFORMAÇÃO ESPONTÂNEA TENDERÁ A PRODUZIR ESTADOS DE ENTROPIA MAIS ELEVADA NO UNIVERSO**

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

A compreensão do conceito de entropia , pode ser auxiliada através da análise das suas propriedades.

Num sistema isolado , em todas as transformações que nele ocorrem ,  $\Delta S \geq 0$  , ou seja , a variação é nula caso seja reversível , ou é positiva. Assim , a entropia é uma medida do grau de irreversibilidade de um processo físico.

Num sistema aberto , a variação de entropia que resulta de um fluxo de ou para o sistema , de calor ou massa , pode ser positiva , nula ou negativa. No último caso , o conjunto sistema/externo tem de adquirir entropia. A entropia é a direcção de um acontecimento.

Tendo em conta que o Universo cosmológico forma um sistema isolado , a sua entropia está a caminhar para um máximo , que quando atingido não permitirá jamais qualquer transformação. É a chamada morte térmica do Universo. A entropia é a indicação de que o próprio mundo tem uma limitação no tempo.

Qualquer transformação real é acompanhada da passagem de uma dada quantidade de energia de uma forma utilizável para um estado em que não mais pode ser utilizada para realizar trabalho útil. A entropia é uma medida do desperdício de energia utilizável.

O mundo só tem um sentido de marcha , o futuro , tal como o mundo termodinâmico , só tem um sentido , o do aumento de entropia. Assim , a entropia pode constituir a base física do tempo , ou a seta do tempo.

Observe-se por fim , o que acontece quando um gás é libertado algures num ponto de uma sala. Rapidamente se

difunde até ficar intimamente misturado com os outros componentes do ar. A mistura acontece porque é acompanhada de um aumento de entropia , que corresponde à passagem para um estado de maior desordem. Entropia é uma manifestação de desordem.

Podemos assim afirmar que a entropia é uma medida de 'desorganização' dos sistemas . Este facto pode ser observado na figura seguinte onde se mostra a variação de entropia com a temperatura , e para os vários estados de agregação da matéria.

Esta tendencia natural para a desordem , está em contradição , com a organização de um ser vivo , a partir por exemplo de um embrião? Não , pois grandes quantidades de matéria , como  $H_2O$  ,  $CO_2$  , etc. , estão envolvidas nos processos metabólicos. Por outro lado , um ser vivo é um sistema aberto , e não isolado!

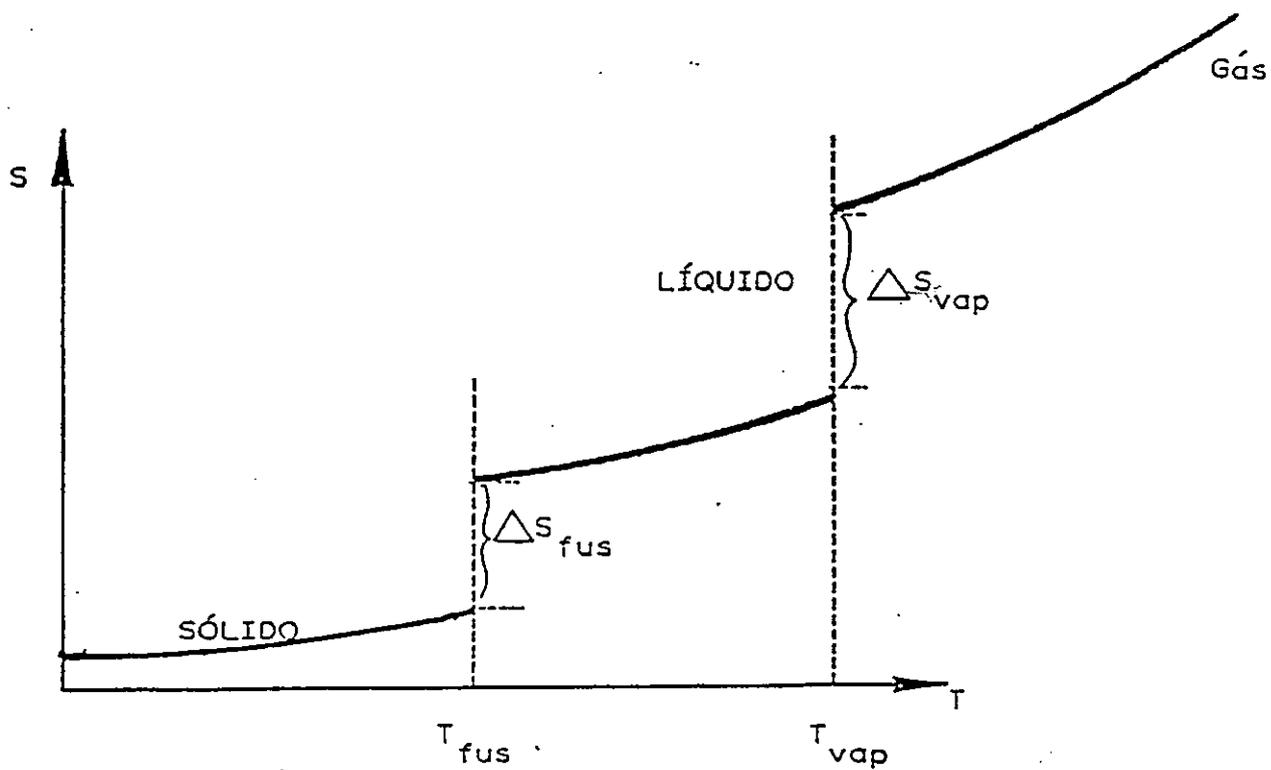
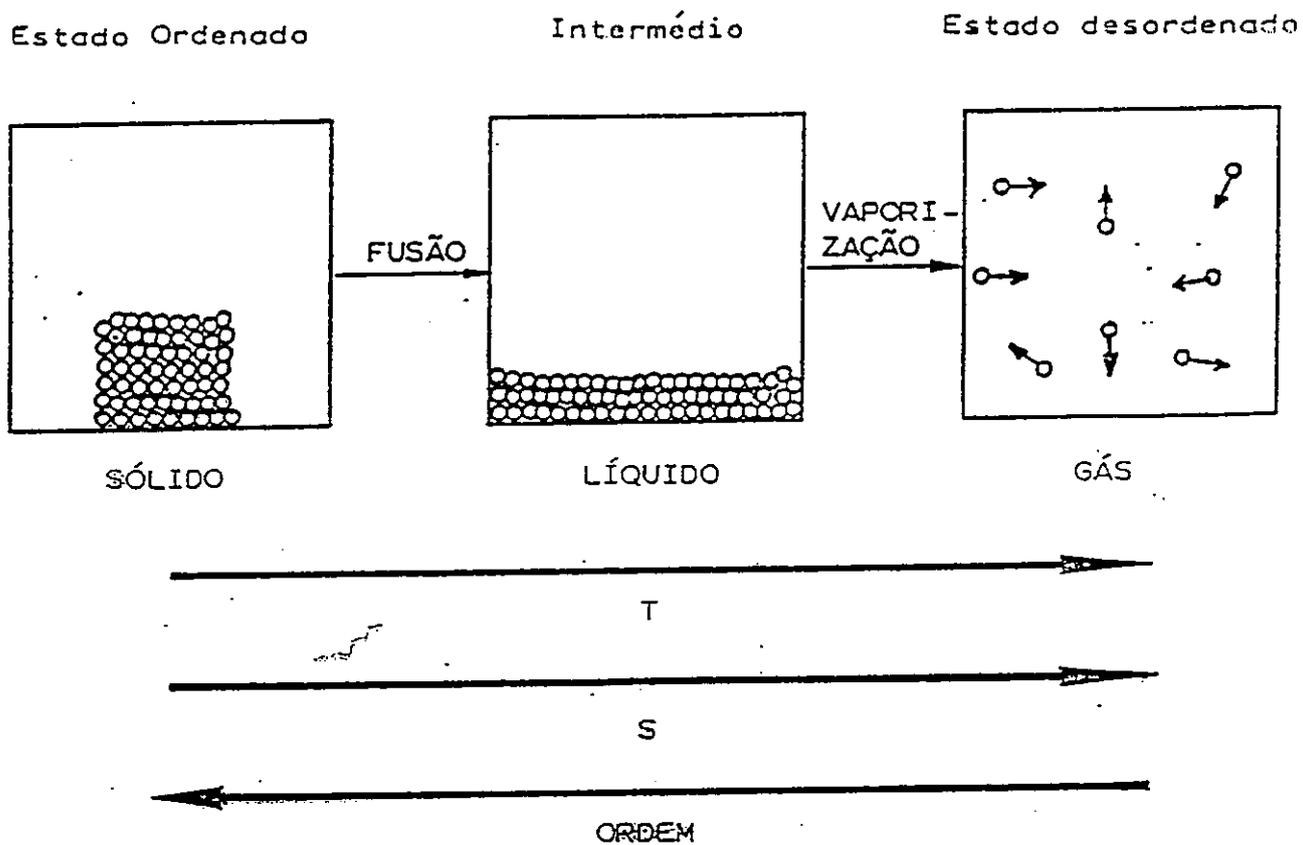


figura 2.4. variação da entropia de uma substância com a temperatura

Vamos agora ver porque é que o calor flui sempre de corpos quentes para frios e nunca o contrário. Para isso vamos partir da permissa contrária e supor que o calor se transferia espontâneamente de um corpo frio para um corpo quente. Então:

$$\Delta S = -Q/T_{\text{frio}} + Q/T_{\text{quente}} < 0$$

o que viola o 2º princípio !

De facto , isto nunca acontece na natureza!!! O processo espontâneo é precisamente o inverso.

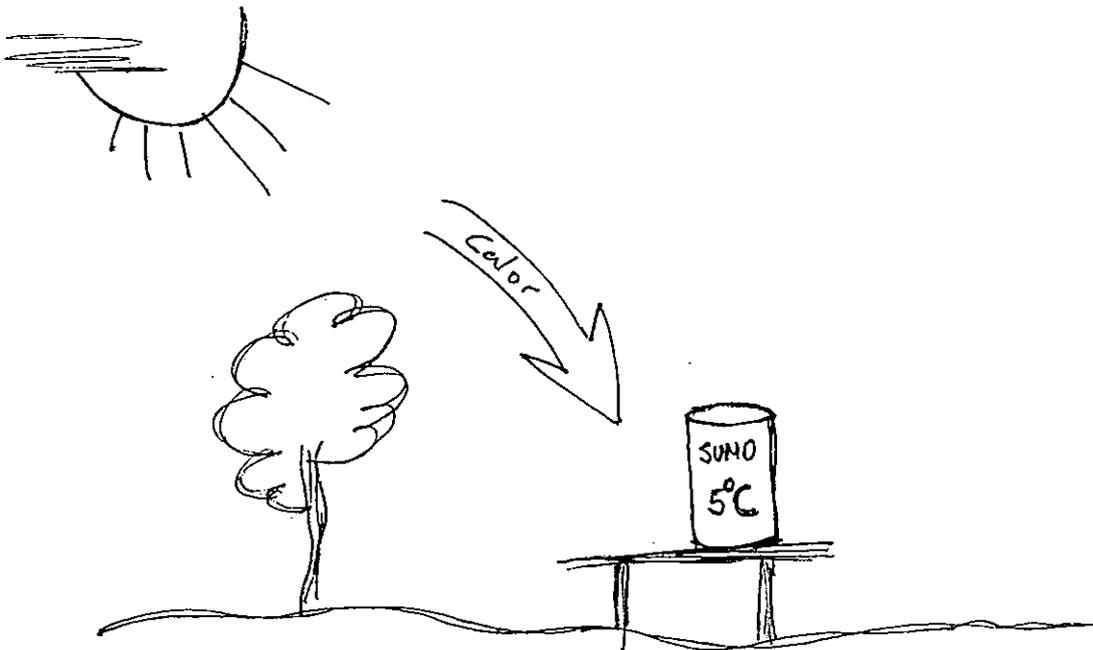


figura 2.5. o calor flui espontâneamente de corpos quentes para frios

### A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: A chuva

Em determinados fenómenos naturais a entropia pode diminuir localmente e durante um dado intervalo de tempo. Tomemos como exemplo a chuva. A água passa do estado gasoso ao líquido, logo a entropia diminui (vide fig 2.4). No entanto o processo é espontâneo!!!

Esta diminuição é conseguida á custa de um aumento muito maior de entropia no ambiente, de modo que se verifica um aumento global resultante da entropia do sistema e do seu universo complementar. Vejamos como: o processo é exotérmico, logo 'entra' calor no exterior, ou seja,

$$\Delta S_{ext} = Q/T > 0$$

Se a temperatura for baixa, a variação de entropia no exterior é elevada. O calor flui da água para as massas de ar frio, e o 2º princípio não é obviamente violado!

## 2.2. Cálculos de variação de entropia

### 2.2.1 Num processo isotérmico ( T cte ) e reversível

A variação no sistema é:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \int dQ/T = Q/T$$

mas se o sistema absorveu Q este foi cedido pelo exterior, logo

$$\Delta S_{\text{ext}} = - Q/T$$

Assim,

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$$

Suponhamos a expansão reversível de um gás ideal:

$$\Delta U = 0 \quad , \quad \text{logo} \quad Q = -W$$

$$W_{\text{rev}} = - nRT \ln V_f/V_i$$

então

$$\Delta S = nR \ln V_f/V_i$$

no exterior temos

$$\Delta S_{\text{ext}} = -nR \ln V_f/V_i$$

e

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

### 2.2.2 Num processo isotérmico e irreversível

Se a expansão for irreversível, por exemplo contra pressão externa nula, e como S é uma função de estado temos:

$$\Delta S_{\text{sist}} = nR \ln V_f/V_i$$

mas se  $\Delta U = 0$  e  $W=0$  isso implica que  $Q=0$ , e então

$$\Delta S_{\text{ext}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \ln V_f/V_i > 0 \quad (\text{2º princípio!})$$

### 2.2.3 Variação de entropia com variação de temperatura a

P cte

$$\Delta S_{\text{sist}} = \int_{T_1}^{T_2} dQ/T = \int_{T_1}^{T_2} dH/T = \int_{T_1}^{T_2} C_p/T dT$$

Se a capacidade calorífica for constante, temos:

$$\Delta S_{sist} = C_p \ln T_f/T_i$$

A volume constante teríamos

$$\Delta S_{sist} = C_v \ln T_f/T_i$$

#### 2.2.4. Variação de entropia numa transição de fase

Como exemplo consideremos a vaporização de um líquido. A vaporização ocorre à temperatura de ebulição,  $T_{eb}$ , e a  $P$  constante, enquanto o líquido está em equilíbrio com o gás. (consideraremos mais em pormenor os aspectos do equilíbrio químico nos capítulos dedicados a esse assunto).

O calor necessário para passar 1 mole de líquido a 1 mole de gás, é a entalpia de vaporização. Então,

$$\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_{eb}$$

Muitos líquidos apresentam  $\Delta S_{vap} \approx 85 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Esta é a chamada Regra de Trouton. No entanto líquidos estruturados desviam-se desta regra, como por exemplo a água.

Tabela 2.1. Entropias de vaporização de alguns líquidos

	$\Delta S_{\text{vap}} / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Benzeno	87.2
CCl <sub>4</sub>	85.9
c-hexano	85.1
água	109.1

### 2.3. Entropia absoluta e terceiro princípio da termodinâmica

A entropia de uma substância à temperatura  $T$  pode ser relacionada com a entropia à temperatura  $T=0$ , medindo as capacidades caloríficas das várias fases, e as entalpias de transição de fase:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{\text{fus}}} C_p(\text{s})/T \, dT + \Delta H_{\text{fus}}/T_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} C_p(\text{l})/T \, dT + \Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{eb}} + \int_{T_{\text{eb}}}^T C_p(\text{g})/T \, dT$$

Todas as propriedades são medidas calorimetricamente, excepto  $S(0)$ .

Qual é então o valor da entropia no zero absoluto?

Para temperaturas próximas do zero absoluto uma boa aproximação é a devida a Debye, que considerou que  $C_p$  é directamente proporcional a  $T^3$ . Neste caso podem-se

extrapolar os valores de  $C_p$  medidos a temperaturas suficientemente baixas por,

$$C_p = a \cdot T^3$$

Na figura seguinte encontra-se a variação de  $C_p/T$  com a temperatura.

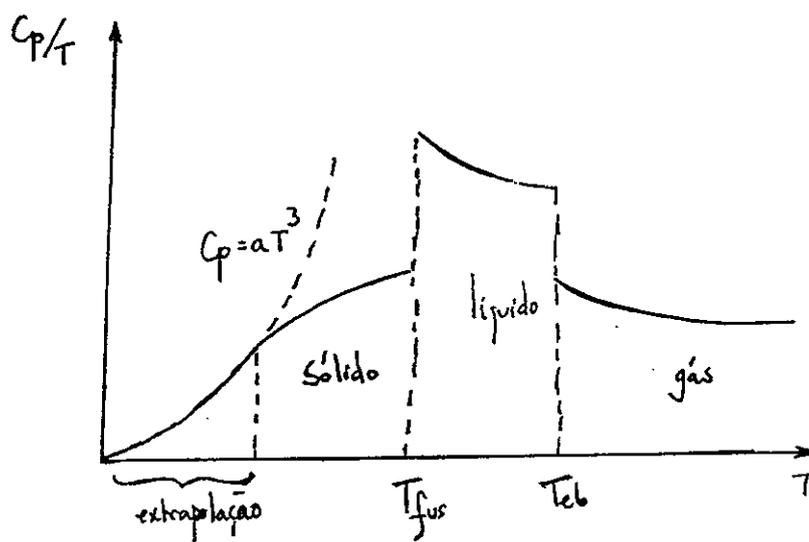


figura 2.6. variação da capacidade calorífica de uma substância com a temperatura.

A questão é agora saber qual o valor de  $S(0)$ . No caso de um cristal perfeito, e na ausência de desordem sugere-se que a entropia é igual para qualquer substância. Isto é a base do 3º princípio da Termodinâmica:

3º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA - Todos os cristais perfeitos têm a mesma entropia no zero absoluto , e o seu valor é nulo ;  $S(0)=0$

Quando uma substância está à temperatura  $T$  a sua entropia designa-se por  $S^\circ(T)$ . A variação de entropia padrão de uma reacção pode então escrever-se , tal como para a entalpia ,

$$\Delta S^\circ = c S^\circ(C) + d S^\circ(D) - a S^\circ(A) - b S^\circ(B)$$

para uma reacção genérica, com todas as substâncias no seu estado padrão.

CAPÍTULO III

ENERGIA DE GIBBS E TENDENCIA  
NATURAL PARA O EQUILÍBRIO

### 3.1. A energia de Gibbs

Vimos que no caso de sistemas isolados, a variação de entropia nos dá a indicação sobre a direcção espontânea das transformações.

$$\Delta S > 0 \quad - \quad \text{transformação espontânea}$$

Os sistemas físico-químicos que nos interessam não são, na generalidade, isolados. Trocam energia e, por vezes, massa com o exterior.

Convém portanto estabelecer um critério de espontaneidade e equilíbrio apenas para o sistema.

W. GIBBS ( 1839 - 1903 ) , introduziu uma nova função de estado , hoje designada com o seu nome , a energia de Gibbs , que é dada por:

$$G = H - TS$$

Consideremos o sistema em equilíbrio térmico com o exterior , ou seja ,  $T_{\text{sist}} = T_{\text{ext}}$

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}} + dq_{\text{ext}}/T_{\text{ext}} = dS_{\text{sist}} + dq_{\text{ext}}/T_{\text{sist}}$$

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}} - dq_{\text{sist}}/T_{\text{sist}}$$

logo,

$$dS_{\text{sist}} - dq_{\text{sist}}/T_{\text{sist}} \geq 0$$

Para qualquer transformação num sistema fechado , a  
 P cte , temos

$$dS - dH/T \geq 0$$

ou

$$TdS \geq dH$$

Considerando a expressão para a função de Gibbs ,  
 $G=H-TS$  , e a temperatura e pressão constantes ,

$$dG \leq 0$$

Este é mais um dos resultados fundamentais da  
 termodinâmica química , e representa a CONDIÇÃO DE  
 ESPONTÂNEIDADE PARA A EVOLUÇÃO DE UM SISTEMA A P E T  
 CONSTANTES.

Esta condição é muito importante pois em numerosos  
 processos laboratoriais e industriais , trabalhamos a  
 pressão e temperatura constantes , pois estas são de  
 facto as variáveis mais fáceis de controlar.

Geralmente considera-se que a tendencia para o  
 equilíbrio consiste num mínimo de energia e máximo de  
 entropia. Isto é ERRADO!

De facto , a tendencia é sempre para MÁXIMIZAR a  
 ENTROPIA , o que pode ser conseguido "transferindo"  
 entalpia do sistema para o exterior.

Qual o significado físico da energia de Gibbs?

A T cte, temos:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS \\ &= dq_{rev} + dw_{rev} + VdP + PdV - TdS \\ &= dw_{rev} + VdP + PdV \end{aligned}$$

Considerando que  $dw_{rev} = -PdV + dw_{atil}$ , e a  $P=cte$  temos, finalmente:

$$dG = dw_{atil}$$

ou seja, a variação de energia de Gibbs é o trabalho máximo disponível, ou trabalho útil, para além do trabalho de expansão.

### 3.2. Energia de Gibbs padrão

Analogamente ao que se disse para a entalpia há também a considerar estados padrão (geralmente a substância pura a 1 atm).

Para um elemento no seu estado de referência,  $G^\circ=0$ , tal como para a entalpia.

Para a reacção seguinte, podemos calcular a variação da energia de Gibbs, com base nas energias de Gibbs padrão:



	$G^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$
Cu <sub>2</sub> O	- 35.15
NO	20.66
CuO	- 30.4
N <sub>2</sub>	0

Então:

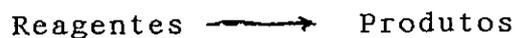
$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2 * -30.4 + 1/2 * 0 - 20.66 - ( - 35.15) \\ &= - 46.2 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

### 3.3. Propriedades da energia de Gibbs

Quando um sistema evolui em condições de T e P constantes, a equação  $dG \leq 0$  determina o sentido da evolução. O critério de equilíbrio é pois

$$dG_{T,P} = 0$$

Consideremos a reacção:



$$\Delta G(\text{reacção}) = G_{\text{prod}} - G_{\text{reag}}$$

Se  $\Delta G < 0$ , a reacção ocorre espontaneamente no sentido directo. Se  $\Delta G > 0$ , então a reacção não ocorre

espontâneamente neste sentido mas sim no sentido contrário.

Vejamos um caso concreto: a dissolução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em água.

$$\Delta H_{s\circ l} = 34.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{s\circ l} = 167.1 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

O elevado valor para a entropia de solução corresponde 'a destruição' do cristal no seio do solvente.

Então,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = - 15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ou seja a dissolução é espontânea pois  $\Delta G < 0$ ! Isto explica porque a dissolução deste sal é espontânea apesar de ser um processo endotérmico: o factor entrópico é predominante.

Vamos agora voltar directamente às propriedades da função G.

Numa transformação elementar, temos:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ &= TdS - PdV + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned}$$

Então,

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

ou seja,

$$dG = VdP - SdT$$

Esta equação , muito importante , dá-nos a variação na energia de Gibbs com a temperatura e a pressão , para uma transformação reversível ( eqº químico ).

Convém aqui clarificar o conceito de reversibilidade. A noção termodinâmica da reversibilidade resulta do 2º princípio da termodinâmica: a variação de entropia de um sistema ao longo de uma transformação é dada por  $dS = dQ_{rev}/T$  , em que  $dQ_{rev}$  é o calor posto em jogo , se a transformação for reversível. Daqui resulta que  $dS \geq 0$  , para qualquer transformação num sistema isolado . A condição  $dS = 0$  , só se verifica no estado de equilíbrio de um sistema isolado; dado que a entropia é uma função de estado , esta função aumenta quer a transformação seja reversível ou irreversível. Assim , reversibilidade não significa possibilidade de uma transformação inverter o seu sentido. Um sistema isolado não pode 'voltar para trás' , mas pode ser sede de transformações reversíveis.

Num sistema fechado , podem haver trocas de energia entre o sistema e o exterior. Assim , um sistema fechado pode ser conduzido ao seu estado inicial , desde que haja uma acção exterior. Neste caso , o Universo no seu todo evolui no sentido do aumento de entropia.

Consideremos agora a noção de equilíbrio. Do ponto de vista termodinâmico , a condição de equilíbrio de um sistema fechado é  $dG = 0$ . Do ponto de vista microscópico

os estados de equilíbrio são estados dinâmicos , e apesar das propriedades do sistema não variarem no tempo , existem transformações no seio deste. Por exemplo , numa reacção química o estado de equilíbrio é caracterizado pela velocidade da reacção no sentido directo e inverso serem iguais. A esta propriedade do equilíbrio podemos chamar **microreversibilidade**.

Estes conceitos serão mais claros à medida que , nos capítulos seguintes estudarmos o equilíbrio químico.

Como G é uma função de estado , podemos escrever:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

Por comparação das equações acima é fácil concluir que,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Estas equações mostram como G varia com T e P.

### 3.4. Variação da energia de Gibbs com a temperatura

Dado que a entropia é sempre uma quantidade positiva, a energia de Gibbs diminui sempre com o aumento de temperatura:

*Trabalho aqui baseado de Maxwell e suas aplicações, ver partes onde há mais referências teóricas, p. 175, 9*

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

mas ,  $G = H - TS$ , ou  $S = (H - G) / T$  , logo:

$$(\partial G / \partial T)_P = (G - H) / T$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (G/T)}{\partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} + G \cdot \frac{\partial (1/T)}{\partial T} \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{G - H}{T} \right) - \frac{G}{T^2} \\ &= -H/T^2 \end{aligned}$$

ou seja,

$$\partial (G/T) / \partial T = -H/T^2$$

Esta é a EQUAÇÃO de GIBBS - HELMOLTZ , que nos permite calcular a entalpia sabendo a energia de Gibbs a várias temperaturas.

Para uma reacção química genérica temos:

$$\Delta G = G_{\text{prod}} - G_{\text{reag}}$$

e assim , analogamente , obtemos:

$$\partial (\Delta G/T) / \partial T = -\Delta H/T^2$$

em que  $\Delta H$  é a variação de entalpia da reacção.

### 3.5. Dependência da pressão

Dado que o volume é sempre positivo , a energia de Gibbs aumenta sempre com a pressão.

Para a mesma reacção anterior , temos

$$\partial(\Delta G)/\partial P = \Delta V$$

Consideremos a vaporização de um líquido.  $\Delta V$  é positivo , logo  $\Delta G$  aumenta com a pressão. No ponto de ebulição ,  $\Delta G=0$  ( equilíbrio!). Se aumentarmos mais a pressão  $\Delta G$  torna-se positivo e o processo contrário termodinamicamente favorável ( condensação! ).

A equação anterior pode apresentar-se na seguinte forma:

$$G(P_f) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} V dP$$

Para líquidos e sólidos a compressibilidade é elevada e  $G$  é aproximadamente independente de  $P$ .

Para gases perfeitos (  $PV = nRT$  ), temos:

$$G(P_f) = G(P_i) + nRT \int_{P_i}^{P_f} dP/P$$

ou

$$G(P_f) = G(P_i) + nRT \ln P_f/P_i$$

Se designarmos  $P_i = 1 \text{ atm}$  ( estado padrão ) , a que corresponde  $G^\circ$  , temos , por mole:

$$G (P) = G^\circ + RT \ln P$$

A energia de Gibbs , por mole de substância pura , é também designada por POTENCIAL QUÍMICO , cujo símbolo é  $\mu$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T}$$

logo temos ,

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P$$

Esta é a expressão para o potencial químico de um gás perfeito.

---

CAPÍTULO IV

O EQUILÍBRIO EM REACÇÕES  
QUÍMICAS

#### 4.1. Energia de Gibbs e reacções químicas

Tal como os sistemas mecânicos , que tendem para energia potencial mínima , os sistemas químicos evoluem , a P e T constantes , para energia de Gibbs mínima.

Vejamos a variação de energia de Gibbs ao longo de uma reacção química:

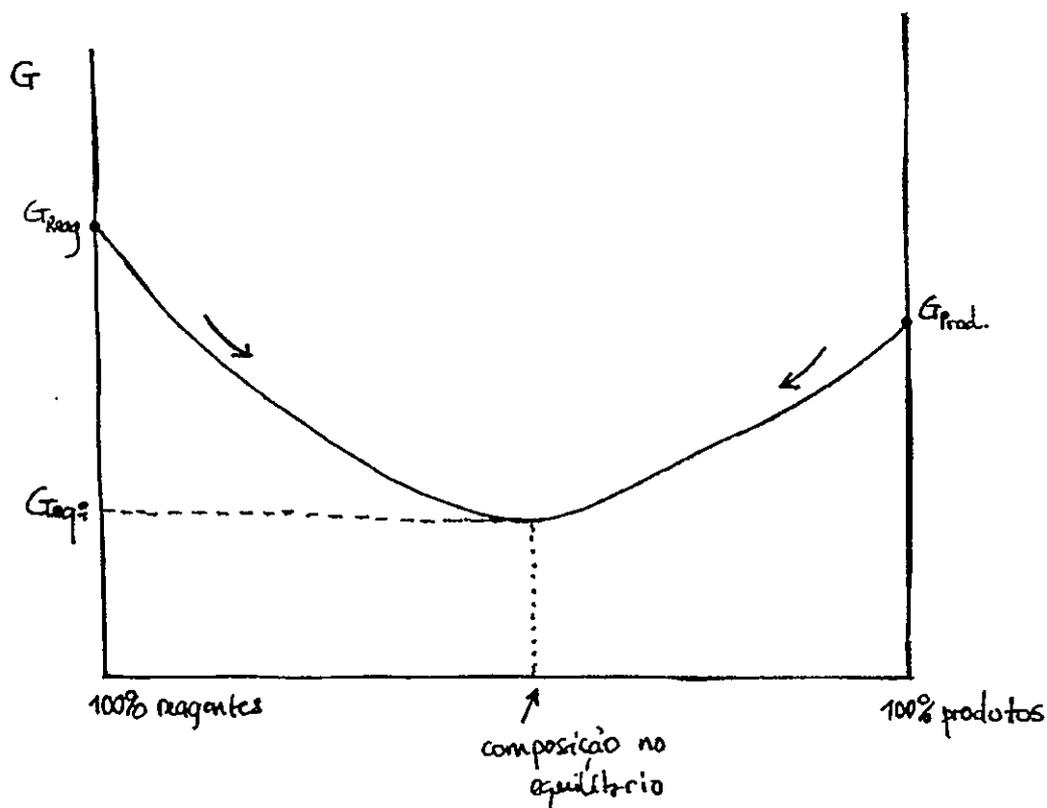


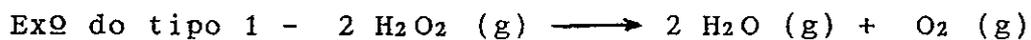
Figura 4.1. variação da energia de Gibbs com a composição para uma reacção química

Dado que a energia de Gibbs tem dois componentes , o entálpico e o entrópico , o seu sinal dependerá das

grandezas relativas de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , como se pode observar na tabela seguinte:

	Sinal			Conclusão
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
1	-	+	-	transformação espontânea
2	+	-	+	transf. não espontânea
3	-	-	?	espontânea a baixa Temp.
4	+	+	?	espontânea a alta Temp.

Vejamos agora alguns exemplos de reacções químicas dos vários tipos.

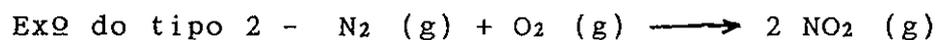


$$\Delta H = -50.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 31 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -59.8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Outro exemplo são as reacções de COMBUSTÃO.



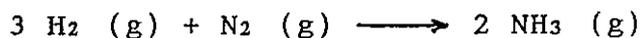
$$\Delta H = 16.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -28.7 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Aqui ocorre espontâneamente a reacção inversa.

Exo do tipo 3 - síntese do amoníaco a 298 K



$$\Delta H = -22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -47.4 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

O aumento de temperatura torna a reacção menos provável.

Exo do tipo 4 - a 298 K e 1 atm



$$\Delta G = 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

A esta temperatura a reacção não é espontânea porque  $\Delta G > 0$ . No entanto a 398 K o valor de  $\Delta G$  torna-se negativo, devido ao termo entrópico e a reacção é espontânea.

#### 4.2. Reacções químicas e formação de estados de equilíbrio

Antes de mais convém realçar que o equilíbrio em reacções químicas é um processo dinâmico, ou seja, quando uma dada reacção atinge o equilíbrio, tal não significa que a reacção parou, mas somente que a

velocidade das reacções no sentido directo e inverso é igual , e portanto as concentrações das espécies presentes já não variam com o tempo.

Na figura seguinte ilustra-se este aspecto , para a reacção de síntese do HI a partir do hidrogénio e iodo.

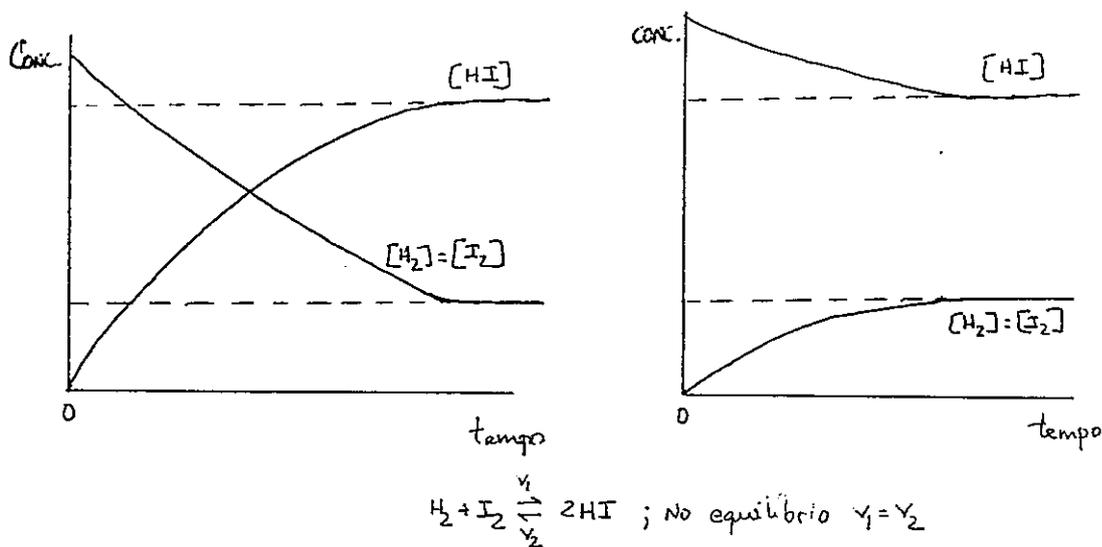


figura 4.2. evolução da concentração de reagentes e produtos de reacção , com o tempo , no decurso da reacção.

Como vimos atrás,

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Se a composição variar , a energia de Gibbs passa também a depender do nº de moles de cada um dos componentes.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} dn_i$$

Tendo em atenção a definição de potencial químico temos:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Esta é considerada a EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TERMODINÂMICA QUÍMICA.

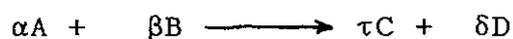
A T e P constantes , vem

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

logo a condição de evolução para o equilíbrio é

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Vamos aplicar esta condição á reacção genérica,



então,

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

Define-se grau de avanço de uma reacção,  $\xi$ , como sendo o nº de unidades de reacção que foram observadas até um dado instante. Ao fim de  $\xi$  unidades de reacção, o nº de moles de cada componente é dado por:

$$\begin{aligned} n_A &= n_A^\circ - \alpha \xi & n_C &= n_C^\circ + \tau \xi \\ n_B &= n_B^\circ - \beta \xi & n_D &= n_D^\circ + \delta \xi \end{aligned}$$

pelo que,

$$\begin{aligned} dn_A &= -\alpha d\xi & dn_C &= \tau d\xi \\ dn_B &= -\beta d\xi & dn_D &= \delta d\xi \end{aligned}$$

Assim podemos escrever,

$$dG = \mu_A (-\alpha d\xi) + \mu_B (-\beta d\xi) + \mu_C (\tau d\xi) + \mu_D (\delta d\xi)$$

logo,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \tau \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B)$$

No equilíbrio,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = 0$$

e assim:

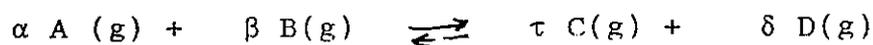
$$\tau \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B) = 0$$

Generalizando para um sistema com N produtos P e N reagentes R , e a Temperatura e Pressão constantes , a condição geral de equilíbrio é:

$$\sum_{P=1}^N \nu_P \mu_P - \sum_{R=1}^N \nu_R \mu_R = 0$$

#### 4.3. Constante de equilíbrio em sistemas gasosos perfeitos

Retomemos



Tendo em conta a expressão para o potencial químico para cada um dos gases , podemos escrever:

$$\Delta G = \tau \mu_C^\circ + \delta \mu_D^\circ - ( \alpha \mu_A^\circ + \beta \mu_B^\circ ) + RT ( \tau \ln P_C + \delta \ln P_D - \alpha \ln P_A - \beta \ln P_B )$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^\tau \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

ou,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

Se o sistema estiver em equilíbrio  $Q_p = K_p$  , que é a **CONSTANTE DE EQUILÍBRIO** da reacção.

Então,

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

ou

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

Esta expressão relaciona a variação da energia de Gibbs de uma reacção com a constante de equilíbrio. As pressões são em atmosferas, mas a constante de equilíbrio é adimensional.

#### 4.3.1 Constantes de equilíbrio expressas em fracções molares e em concentrações

Pela Lei de Dalton, a pressão parcial de um gás numa mistura ideal é igual à pressão total vezes a sua fracção molar, ou seja:

$$P_i = x_i \cdot P$$

Então,

$$K_p = \frac{x_C^\tau \cdot x_D^\delta}{x_A^\alpha \cdot x_B^\beta} \cdot P^{\Delta n}$$

com  $\Delta n = (\tau + \delta + \dots) - (\alpha + \beta + \dots)$

logo, podemos escrever:

$$K_p = K_x * P^{\Delta n}$$

Da mesma forma ,  $P_i = ( n_i RT/V)$

e vem:

$$K_p = K_c * (RT)^{\Delta n}$$

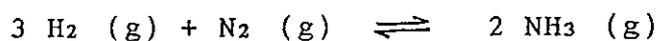
#### 4.4. Influência da pressão sobre a constante de equilíbrio

$K_p$  é independente da pressão , para o caso de gases perfeitos. O mesmo acontece com  $K_c$ . No entanto  $K_x$  depende da pressão:

$$d \ln K_x / dP = - \Delta n / P = - \Delta V / RT$$

Então , quando uma reacção ocorre dando  $\Delta n > 0$  ,  $K_x$  decresce com o aumento de pressão. Se  $\Delta n = 0$  ,  $K_x$  é independente da pressão.

Por exemplo,



Neste caso  $\Delta n < 0$ , logo o aumento de pressão favorece a formação de amoníaco.

#### 4.5. Equações químicas e constante de equilíbrio

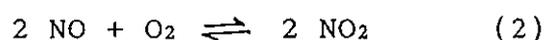
Vamos agora escrever a constante de equilíbrio para uma reacção concreta:

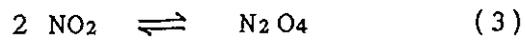


Neste caso a expressão para  $K_p$  é:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}$$

Do mesmo modo podemos verificar que para uma reacção cuja equação química for a soma de  $n$  reacções químicas,  $K_p$  é igual ao produto das constantes de equilíbrio dessas reacções:





$$K_p(1) = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \times \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$K_p(1) = K_p(2) \times K_p(3)$$

#### 4.6. Constante de equilíbrio e evolução dos sistemas químicos : Princípio de Le Chatelier

Vamos considerar a seguinte reacção , num recipiente de 10 litros:



Para esta reacção ,  $K_c = 0.10$  a  $2000^\circ\text{C}$ .

Podemos então construir a seguinte tabela:

gás	nº de moles		
	início	variação	eqº
N <sub>2</sub>	1	-x	1-x
O <sub>2</sub>	1	-x	1-x
NO	0	2x	2x

A constante de equilíbrio vem então:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{10}\right)\left(\frac{1-x}{10}\right)} = 0.10$$

Daqui tira-se que  $x = 0.13$ .

No equilíbrio  $[NO] = 0.026 \text{ mol l}^{-1}$ , e  $[N_2]$  e  $[O_2] = 0.087 \text{ mol l}^{-1}$ .

O que aconteceria agora se adicionássemos, por exemplo, mais azoto ao sistema?. Pelo princípio de LE CHATELIER, o eqº iria deslocar-se para a direita.  $K_c$  continuava a ser o mesmo, logo as novas concentrações de equilíbrio seriam facilmente calculadas a partir da expressão de  $K_c$ .

Podemos enunciar o princípio de Le Chatelier da seguinte forma:

**PRINCÍPIO DE LE CHATELIER** - Um sistema em equilíbrio sujeito a uma perturbação exterior reage a ela evoluindo de forma a minimizar o seu efeito.

Vamos no item seguinte aplicar este princípio a uma perturbação traduzida pela variação de temperatura.

#### 4.7. Variação da constante de equilíbrio com a temperatura

Vimos atrás que:

$$\left( \frac{\partial (\Delta G / T)}{\partial T} \right)_P = - \Delta H / T^2$$

e 
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Daqui obtemos:

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \Delta H^\circ / RT^2$$

Esta é a equação de VAN'T HOFF, que nos dá a variação da constante de equilíbrio com a temperatura.

Se a reacção for exotérmica,  $\Delta H < 0$  e logo  $K_p$  decresce com o aumento de temperatura. Se a reacção for endotérmica ( $\Delta H > 0$ ),  $K_p$  aumenta com o aumento de temperatura.

Esta equação permite calcular o calor de reacção desde que se conheça a constante de equilíbrio a várias temperaturas.

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} = - \Delta H^\circ / R$$

Graficamente temos:

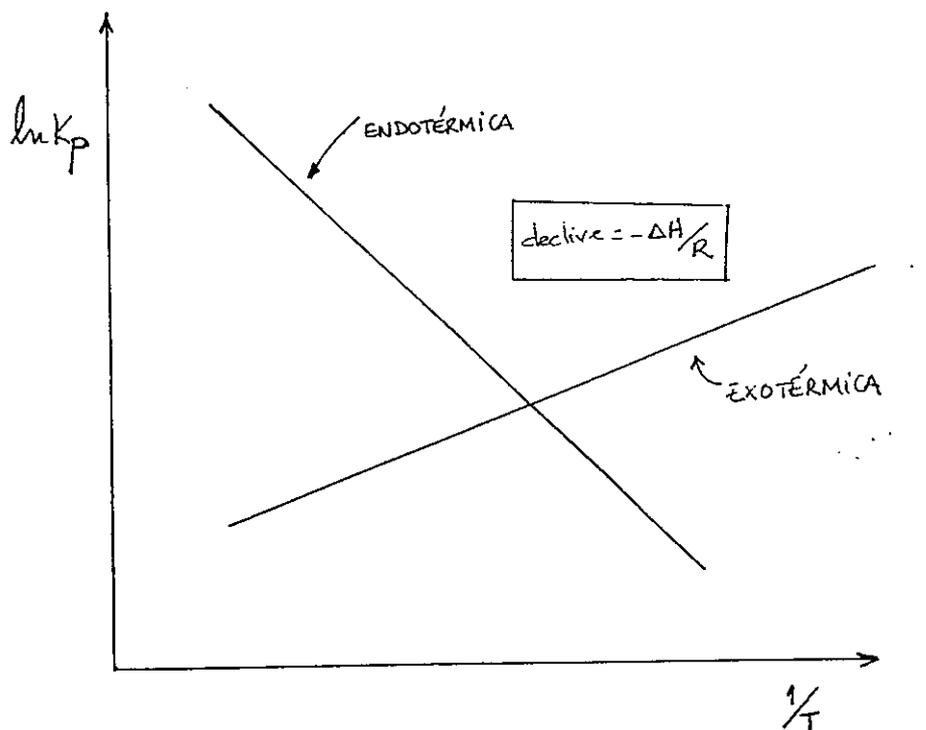


figura 4.3. variação do  $\ln K_p$  com o inverso da temperatura , para uma reacção endotérmica e exotérmica

Para duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  vem se admitirmos que  $\Delta H$  é constante neste intervalo de temperaturas:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

$$\ln K_p(1) = - \Delta H^\circ/RT_1 + \Delta S^\circ/R$$

$$\ln K_p(2) = - \Delta H^\circ/RT_2 + \Delta S^\circ/R$$

logo:

$$\ln\left(\frac{K_p(2)}{K_p(1)}\right) = - \Delta H^\circ/R \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

que é a forma integrada da equação de Van't Hoff.

#### 4.8. Constante de equilíbrio em sistemas heterogêneos

Vamos considerar o seguinte sistema heterogêneo:



Se admitirmos que o  $\text{CO}_2$  é um gás perfeito, temos:

$$\mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3} = 0$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu^\circ_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{CO}_2}$$

Por outro lado, se admitirmos que o potencial químico dos sólidos é independente da pressão, ou seja,

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu^\circ_{\text{CaO}} \quad \text{e} \quad \mu_{\text{CaCO}_3} = \mu^\circ_{\text{CaCO}_3}$$

nestas condições,

$$\mu^\circ_{\text{CaO}} + \mu^\circ_{\text{CO}_2} - \mu^\circ_{\text{CaCO}_3} + RT \ln P_{\text{CO}_2} = 0$$

e assim:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_{\text{CO}_2}$$

Isto quer dizer que  $K_p = P_{\text{CO}_2}$ . As fases sólidas puras não intervêm na constante de equilíbrio. A

experiência mostra de facto que uma vez mantida a pressão parcial de dióxido de carbono , o sistema continua em equilíbrio desde que existam as duas fases sólidas.

#### 4.9. Resumo do Princípio de Le Chatelier

Convém aqui sistematizar o princípio de Le Chatelier, analisando os vários factores que afectam o equilíbrio:

##### Aumento de Temperatura

- reacção endotérmica é favorecida
- reacção exotérmica extingue-se

##### Diminuição de Temperatura

- reacção endotérmica extingue-se
- reacção exotérmica é favorecida

##### Aumento de Pressão

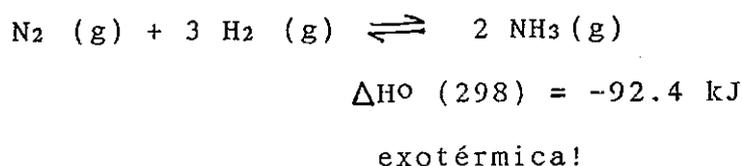
- o sistema evolui para volume menor. Logo se se formarem mais moléculas do que as que existem nos reagentes , o eqº desloca-se para os reagentes. Se se

formarem menos moléculas favorece-se a formação de produtos.

#### Diminuição de Pressão

- o sistema evolui para volume maior . Se houver maior número de moléculas nos produtos o eqº desloca-se nesse sentido.

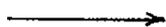
Consideremos o seguinte exemplo:



Aumento de Temperatura



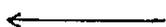
Diminuição de Temperatura



Aumento de Pressão



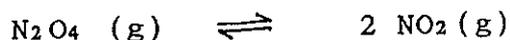
Diminuição de Pressão



#### 4.10. Cálculo de quantidades de equilíbrio

Vamos agora verificar como se podem calcular as quantidades de reagentes e produtos no equilíbrio.

Consideremos a reacção:



Podemos construir a seguinte tabela:

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$	total
nº moles início	1	0	1
nº moles no eqº	$1 - \xi_{\text{eq}}$	$2 \xi_{\text{eq}}$	$1 + \xi_{\text{eq}}$
fracção molar	$\left( \frac{1 - \xi_{\text{eq}}}{1 + \xi_{\text{eq}}} \right)$	$\left( \frac{2 \xi_{\text{eq}}}{1 + \xi_{\text{eq}}} \right)$	1
pressão parcial	$\left( \frac{1 - \xi_{\text{eq}}}{1 + \xi_{\text{eq}}} \right) P$	$\left( \frac{2 \xi_{\text{eq}}}{1 + \xi_{\text{eq}}} \right) P$	P

Assim , a constante de equilíbrio vem:

$$K_p = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{4 \xi_{\text{eq}}^2 \cdot P}{1 - \xi_{\text{eq}}}$$

Tudo isto a 25°C. A outra temperatura  $K_p$  podia ser determinado pela equação de Van't Hoff.

$K_p$  não depende de  $P$  , logo  $\xi$  varia com  $P$  , ou seja  $P$  afecta de facto o equilíbrio.  $\xi$  , grau de avanço da reacção , é uma quantidade muito importante em engenharia pois define a quantidade máxima de um produto que se consegue obter à temperatura em causa.

Para a reacção anterior temos , a 298 K :

$$\Delta G^\circ = 2 \Delta G^\circ_f (\text{NO}_2) - \Delta G^\circ_f (\text{N}_2\text{O}_4) = 4.73 \text{ kJ}$$

$$\text{Se } K_p = 4\xi^2 \cdot P / (1 - \xi^2)$$

$$K_p - K_p \xi^2 = 4\xi^2 \cdot P$$

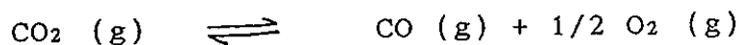
$$\xi_{\text{eq}} = \sqrt{K_p / (4P + K_p)}$$

A 1 atm ,  $\xi_{\text{eq}} = 0.45$  , ou seja 45% de dissociação.

Mas a  $10^{-5}$  atm ,  $\xi_{\text{eq}} = 0.999$  , ou seja  $\approx 100\%$  de dissociação!

Este resultado é de facto previsto pelo Princípio de Le Chatelier.

Vejamos outro exemplo:



Podemos de novo formar a seguinte tabela:

	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	total
nº moles início	1	0	0	1
nº moles no eqº	1 - ξ	ξ	1/2 ξ	1 + 1/2 ξ
fracção molar	$\left( \frac{1-\xi}{1+1/2\xi} \right)$	$\left( \frac{\xi}{1+1/2\xi} \right)$	$\left( \frac{1/2\xi}{1+1/2\xi} \right)$	1
pressão parcial	$\left( \frac{1-\xi}{1+1/2\xi} \right) P$	$\left( \frac{\xi}{1+1/2\xi} \right) P$	$\left( \frac{1/2\xi}{1+1/2\xi} \right) P$	P

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}}$$

Assim  $K_p$  vem de novo função de  $P$  e do grau de avanço da reacção.

$$K_p = f ( P^{1/2} , \xi_{eq} )$$

Também a adição ou remoção de reagentes ou produtos à mistura reaccional, afecta o equilíbrio, pelo princípio de Le Chatelier.

Para a reacção de síntese do amoníaco, utiliza-se por vezes a extracção contínua de  $NH_3$ . Estes princípios são a base das purgas ou reciclagens, que são utilizadas nas instalações industriais de forma a aumentar termodinamicamente o grau de conversão.

Falta ainda discutir um aspecto do equilíbrio em reacções químicas , a CINÉTICA QUÍMICA.

A termodinâmica apenas nos diz o estado de eqº que vai ser alcançado , mas não a velocidade com que isso acontece! Este assunto é domínio de um capítulo específico da química , a Cinética .Por vezes em determinadas reacções são utilizados CATALIZADORES , que aceleram a reacção , mas não mudam o seu ponto de equilíbrio , dado pela termodinâmica.

#### 4.11. Equilíbrio em sistemas gasosos reais: a fugacidade

As expressões que deduzimos para o potencial químico de um gás perfeito não são aplicáveis a gases reais. Para resolver esta questão , G.N. LEWIS introduziu uma nova função , a FUGACIDADE , de tal modo que:

$$\mu = \mu^* + RT \ln f \quad \text{em que} \quad \lim_{P \rightarrow 0} f/P = 1$$

Se dividirmos  $dG = -SdT + VdP$  pelo nº de moles , e a  $T$  cte , temos:

$$d \mu_{id} = V_{id} dP \quad \text{e} \quad d \mu = V dP$$

em que  $V$  e  $V_{id}$  são os volumes reais e ideal. Subtraindo e integrando de 0 a  $P$  , vem:

$$\int_0^P d(\mu - \mu_{id}) = \int_0^P (V - V_{id}) dP$$

Para  $P = 0$ ,  $\mu = \mu_{id}$ , logo:

$$\mu - \mu_{id} = \int_0^P (V - V_{id}) dP$$

$$RT (\ln f - \ln P) = \int_0^P (V - V_{id}) dP$$

Considerando que  $V = Z \cdot V_{id}$  e  $V_{id} = RT/P$  (onde  $Z$  é o factor de compressão), temos:

$$\ln f/P = \int_0^P \frac{(Z - 1)}{P} dP$$

Define-se agora um novo parâmetro, o coeficiente de actividade  $\gamma = f/P$ , de tal forma que:

$$\gamma \rightarrow 1 \text{ quando } P \rightarrow 0$$

Para determinar o coeficiente de fugacidade, podemos utilizar as propriedades reduzidas:

$$P_r = P/P_c$$

onde  $P_c$  é a pressão crítica.

Então a expressão atrás pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln f/P = \int_0^P \frac{Z-1}{Z P_r} d P_c P_r$$

Aqui há a vantagem de o coeficiente de fugacidade poder ser representado em função da pressão reduzida, sendo fácil de determinar a partir de um só gráfico. Na figura seguinte encontra-se um gráfico de  $f/P$  em função de  $P_r$ .

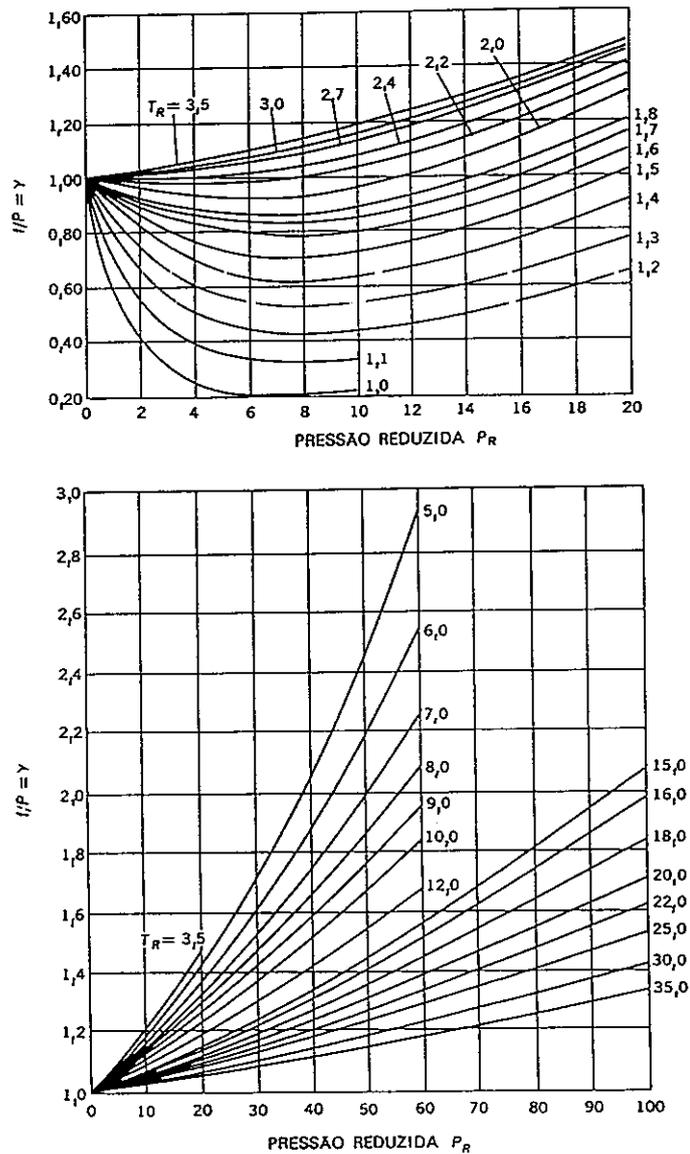


figura 4.4. coeficiente de fugacidade em função da pressão reduzida, para várias temperaturas reduzidas.

Vamos , por exemplo , calcular a fugacidade do azoto a 500 atm e 0 °C ( ver figura).

$$P_c(\text{azoto}) = 33.5 \text{ atm}$$

$$T_c(\text{azoto}) = 126.2 \text{ K}$$

Então:

$$P_r = 500/33.5 = 14.9 \quad \text{e} \quad T_r = 273/126.2 = 2.16$$

Pelo gráfico verificamos que  $\gamma = 1.15$  e assim.

$$f = \gamma \cdot P = 1.15 \times 500 = 575 \text{ atm.}$$

Assim , onde temos as constantes de equilíbrio em função de pressões parciais , devíamos , para gases reais, ter as fugacidades:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_f$$

É imediato que a relação entre  $K_p$  e  $K_f$  é simplesmente:

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma$$

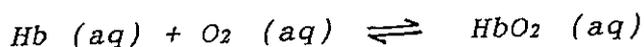
Os coeficientes de fugacidade podem ser obtidos a partir do gráfico anterior , para as condições de P e T da reacção química em causa.

*A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: A vida a elevadas altitudes e a produção de hemoglobina.*

Os processos fisiológicos são afectados pelas condições ambientes. As consequências de uma mudança brusca de altitudes pode evidenciar este facto. Partir do nível do mar , para o topo da Serra da Estrela implica uma variação de aproximadamente 2 Km de altitude. Escalar uma montanha de 3 Km de altitude em 2 dias pode causar náuseas , fadiga , ansiedade e outros sintomas mais ou menos graves. Estes são sintomas de Hipoxemia ( também designada 'mal das montanhas' ou doença das altitudes ).

Esta doença é caracterizada por uma deficiência de oxigénio que chega aos tecidos do nosso organismo. Em casos graves a vítima pode entrar em coma. No entanto uma pessoa a viver uma ou duas semanas a alta altitude gradualmente adapta-se ao baixo conteúdo de oxigénio no ar , e passa a funcionar normalmente.

A combinação de oxigénio com a hemoglobina ( Hb ) , molécula que transporta o oxigénio através do sangue , é uma reacção complexa , mas que para os nossos propósitos pode ser representada por:



onde HbO<sub>2</sub> é a oxihemoglobina.

A constante de equilíbrio para esta reacção é então:

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2]}$$

A uma altitude de 3 Km a pressão parcial de  $O_2$  é de  $\approx 0.14$  atm , comparada com 0.20 atm ao nível do mar.

De acordo com o princípio de Le Chatelier , um decréscimo na concentração de oxigénio vai deslocar o equilíbrio , na equação anterior , da direita para a esquerda. Esta variação diminui a concentração de oxihemoglobina , causando a Hipoxemia.

Dando tempo suficiente , o organismo pode adaptar-se e produzir mais moléculas de hemoglobina , deslocando de novo o equilíbrio para a direita , favorecendo a formação de oxihemoglobina.

Estudos de medicina mostraram que os habitantes de zonas muito elevadas , apresentam níveis de hemoglobina no sangue que chegam a atingir cerca de 50% mais do que indivíduos que vivem ao nível do mar!

## CAPÍTULO V

### EQUILÍBRIO DE FASES

### 5.1. A regra das fases de Gibbs

Analísámos no último capítulo o equilíbrio em reacções químicas. Vamos agora abordar outro aspecto do equilíbrio químico: o equilíbrio entre fases puras , ou equilíbrio de fases.

Vamos , neste capítulo , restringir o nosso estudo a sistemas de um só componente. Os processos envolvidos são portanto transformações físicas entre fases como a fusão, a vaporização , ou a sublimação.

Convém desde já definir correctamente a noção de fase : é uma porção homogénea de um sistema. Por exemplo o ar é uma mistura gasosa que constitui uma única fase. Dois líquidos miscíveis , ou água e um sal dissolvido constituem igualmente uma só fase.

W. GIBBS , um dos mais extraordinários cientistas da história , foi quem deduziu a chamada REGRA DAS FASES DE GIBBS , que nos permite calcular o nº de variáveis necessárias para determinar o estado termodinâmico de um sistema com qualquer número de fases e componentes. Esta regra é muito importante como veremos ao longo deste capítulo. Para deduzirmos esta regra temos primeiro de explicar o conceito de componente do sistema.

Assim , o nº de componentes de um sistema é o número de substâncias cuja concentração varia independentemente. Consideremos por exemplo o sistema seguinte:



Este sistema tem apenas dois componentes , pois uma vez conhecida a concentração destes o terceiro fica automaticamente determinado , através da constante de equilíbrio.

Vamos agora concentrarmo-nos na dedução da regra das fases. O que é necessário para que um sistema se encontre em equilíbrio?

Consideremos o seguinte sistema com várias fases e vários componentes:

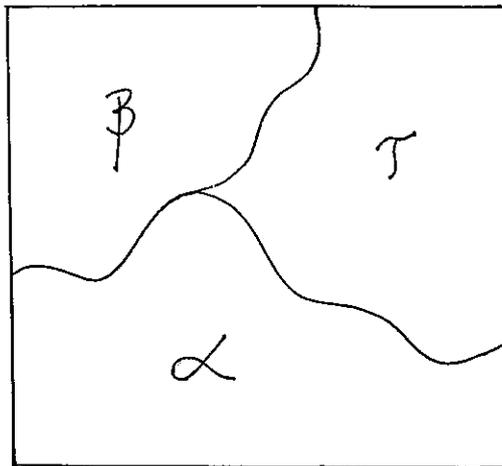


figura 5.1. sistema constituído pelas fases  $\alpha$  ,  $\beta$  e  $\tau$ .

As condições de equilíbrio são as seguintes:

eq<sup>o</sup> térmico  $T_{\alpha} = T_{\beta} = T_{\tau} = \dots\dots$

eq<sup>o</sup> pressões  $P_{\alpha} = P_{\beta} = P_{\tau} = \dots\dots$

eq<sup>o</sup> químico  $\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta} = \mu_{1\tau} = \dots\dots$

$\mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} = \mu_{2\tau} = \dots\dots$

Vamos supor o sistema constituído por  $F$  fases e  $C$  componentes; o número máximo de variáveis necessárias para caracterizar o sistema é  $FC + 2$ , sendo estas duas últimas a temperatura e a pressão. Agora, desta quantas são efectivamente independentes?

Se representarmos por  $n_{i\alpha}$ , o nº de moles do componente  $i$  na fase  $\alpha$ , temos:

$$x_{i\alpha} = n_{i\alpha} / \sum n_{\alpha}$$

Em cada fase  $\sum x_i = 1$ , e então é possível dispensar uma variável por fase, ou seja  $F$  variáveis. Devido às condições de equilíbrio químico é ainda possível dispensar  $F-1$  variáveis por cada componente, ou seja  $C(F-1)$  variáveis. Então, o nº de variáveis independentes necessárias para caracterizar o sistema é:

$$g = (FC + 2) - F - C(F-1) = C - F + 2$$

ou seja:

$$F + g = C + 2$$

que é a expressão da Regra das Fases de Gibbs.

No caso de haver equilíbrio entre as espécies temos de substituir  $C$  por  $C = N - R$ , onde  $N$  é o número de espécies e  $R$  o número de reacções independentes.

Vamos aplicar a regra das fases a alguns exemplos:

Sistemas de 1 só componente : por exemplo a água.

Se  $F = 1$ ,  $g=2$  temos de definir  $T$  e  $P$

Se  $F = 2$ ,  $g=1$  é o caso, por exemplo do equilíbrio líquido/vapor, em que se soubermos  $T$ , sabemos automaticamente  $P$  (ou vice-versa), como veremos detalhadamente adiante.

Se  $F = 3$ ,  $g=0$ ; só há um ponto que satisfaz esta condição, o ponto triplo. (a que nos referiremos mais em pormenor adiante)

Sistemas com vários componentes:



Neste caso  $F = 3$ ,  $C = 2$ , logo  $g = 1$ , e basta definir  $T$  para caracterizar o sistema.

## 5.2. Equilíbrio de fases em sistemas de um componente

As transições de fase que vamos aqui estudar correspondem à passagem de um determinado elemento ou composto do estado sólido a líquido ( fusão ), do estado

líquido a gasoso ( vaporização ) , do estado sólido a gasoso ( sublimação ) , ou outros tipos de transições envolvendo diferentes fases , embora no mesmo estado de agregação.

Estas transições são acompanhadas de um aumento de desordem e também de entalpia , ou seja:

$$S_{sol} < S_{liq} < S_{gás} \quad e \quad H_{sól} < H_{liq} < H_{gás}$$

Para uma dada T e P , a fase mais estável é a que tiver um potencial químico menor , ou seja , um menor valor de energia de Gibbs por mole.

$$\mu_{fase 2} < \mu_{fase 1}$$

$$\Delta G = \mu_{fase 2} - \mu_{fase 1} < 0$$

Na figura seguinte encontra-se a variação típica da energia de Gibbs de uma substância com a temperatura a P constante.

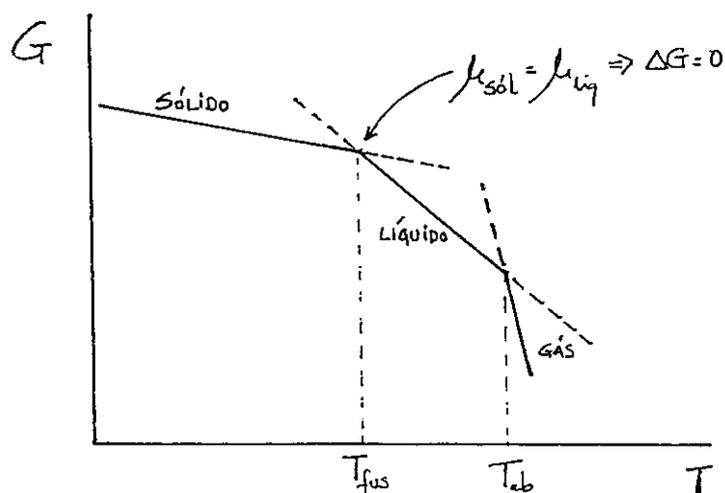


figura 5.2. variação da energia de Gibbs com a temperatura , de uma substância pura

Podemos observar que , quando o potencial químico do líquido é inferior ao do sólido , ocorre a fusão , e quando o potencial químico do gás é inferior ao do líquido , ocorre a vaporização. Nestes casos ,  $\Delta G = 0$  , e estamos numa situação de equilíbrio.

### 5.3. A equação de Clayperon

Como se referiu atrás , a condição para o equilíbrio entre duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  é :

$$\mu_{\alpha} ( T,P ) = \mu_{\beta} ( T,P )$$

Suponhamos que a temperatura varia para  $T + dT$  e a pressão para  $P + dP$  . A nova condição de equilíbrio vem:

$$\mu_{\alpha} ( T,P ) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} ( T,P ) + d\mu_{\beta}$$

ou seja:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

Como o potencial químico é , para uma substância pura , a energia de Gibbs por mole , podemos escrever:

$$-S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP$$

$$(S_{\beta} - S_{\alpha})dT = (V_{\beta} - V_{\alpha})dP$$

ou seja:

$$dP/dT = \Delta S / \Delta V$$

Esta é a equação de Clayperon , que nos dá directamente o declive da linha de equilíbrio de fases. Vamos agora mostrar como , a partir da equação anterior, podemos deduzir os diagramas de fase , de substâncias puras.

### 5.3.1. Equilíbrio sólido-líquido

Neste caso a equação de Clayperon vem:

$$dP/dT = \Delta S_{fus} / \Delta V_{fus}$$

A temperatura de equilíbrio a transformação é reversível ,  $\Delta G = 0$  , e logo:

$$\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus} / T$$

Como  $\Delta H_{fus} > 0$  ,  $\Delta S_{fus} > 0$  . Por outro lado  $\Delta V_{fus}$  pode ser positivo ( caso geral ) , ou negativo ( por exemplo na água!).

As ordens de grandeza são geralmente:

$$\Delta S_{fus} : 2 \text{ a } 6 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta V_{fus} : + 1 \text{ a } 10 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

Isto conduz a valores de  $dP/dT$  bastante elevados , em valor absoluto. Na figura seguinte encontra-se uma curva de equilíbrio sólido - líquido típica , e em que podemos observar o declive bastante elevado , de acordo com a equação de Clayperon.

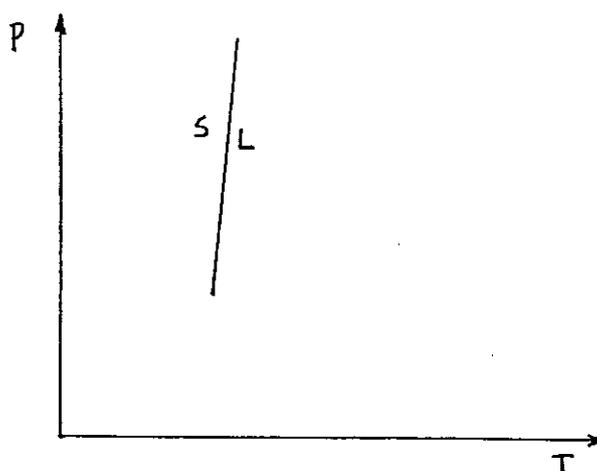


figura 5.3. diagrama P,T para o equilíbrio sólido-líquido

De realçar o caso 'anormal' da água , em que o declive  $dP/dT$  é negativo , uma vez que  $\Delta V_{fus} < 0$ . A água é uma substância muito especial , pois possui uma estrutura química aberta , no estado sólido. Durante a fusão , algumas das ligações por ponte de hidrogénio são quebradas , e as moléculas de água aproximam-se mais ,

aumentando a densidade. Só a partir de  $\approx 4 \text{ }^\circ\text{C}$  é que começa a haver um aumento de volume, devido à agitação térmica.

### 5.3.2. Equilíbrio líquido-gás

Neste caso tanto  $\Delta S_{\text{vap}}$  como  $\Delta V_{\text{vap}}$  são positivos, logo  $dP/dT > 0$ , para todas as substâncias.

Próximo da temperatura de ebulição normal ( $P=1\text{atm}$ ), para a maioria das substâncias temos:

$$\Delta S_{\text{vap}} \approx 20 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta V_{\text{vap}} \approx 20000 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

Daqui tiramos que o declive da curva de equilíbrio é bastante inferior ao equilíbrio sólido-líquido, e o seu valor aumenta com a temperatura. Na figura seguinte encontra-se já esta curva em conjunto com o gráfico anterior.

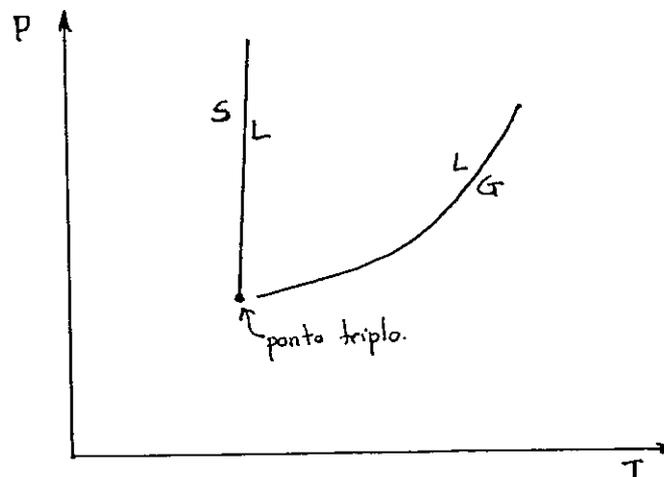


figura 5.4. diagrama P,T para o equilíbrio líquido-gás e sólido -líquido

Esta curva intersecta a curva de equilíbrio sólido-líquido num ponto em que as três fases ( sólida , líquida e gasosa ) coexistem em equilíbrio: o ponto triplo (verificar que , de acordo com a regra das fases  $g=0!$ )

Estas curvas de equilíbrio líquido-vapor ou curvas de pressão de vapor , podem ser determinadas experimentalmente de uma forma muito simples. Consideremos o dispositivo seguinte:

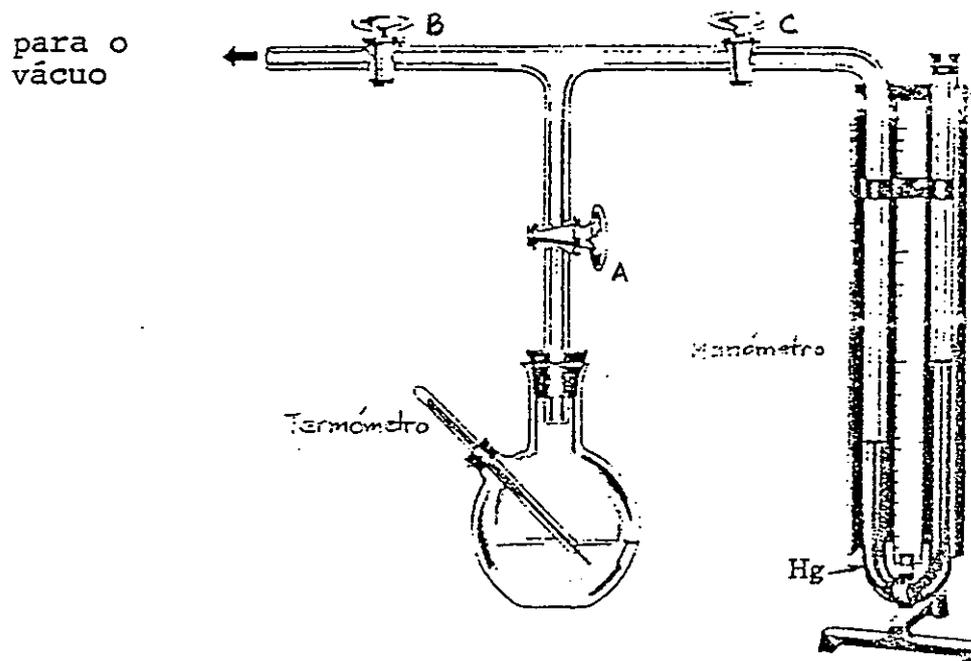


figura 5.5. dispositivo experimental para medidas de pressão de vapor de líquidos.

O líquido encontra-se no balão , e é congelado. É então feito vácuo mantendo as torneiras A e B abertas e a C fechada , de modo a retirar todo o ar presente no sistema. A torneira B é então fechada e a C aberta , pondo em contacto o balão com o manómetro de mercúrio. Então vai-se aumentando a temperatura , e medindo a pressão de vapor respectiva. Obtemos assim as curvas de

pressão de vapor , como a do gráfico anterior . Na figura seguinte encontram-se mais alguns exemplos de curvas de pressão de vapor.

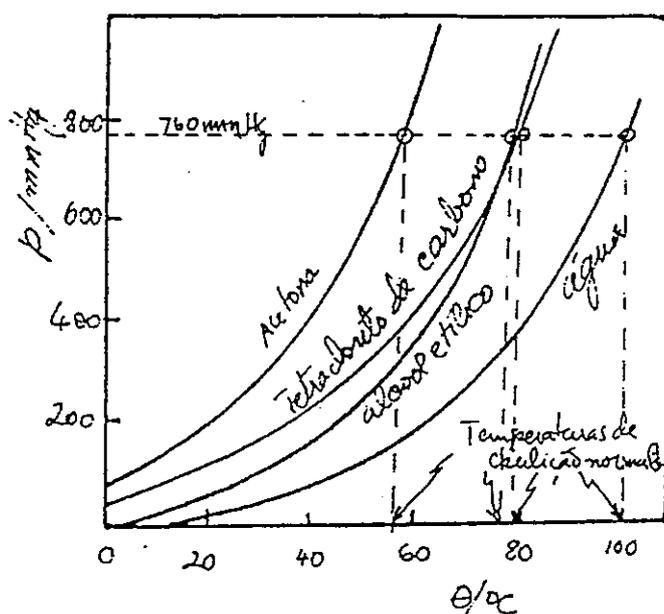


figura 5.6. curvas de pressão de vapor para vários líquidos

De facto , todos os líquidos têm moléculas de vapor sobre eles. Isto pode ser observado quando se trata de um líquido corado como o bromo , em que a cor do líquido persiste na fase de vapor ( pode observar isto no laboratório! ).

### 5.3.3. Equilíbrio sólido-gás

Neste caso , tal como no equilíbrio líquido-gás ,  $dP/dT$  é sempre positivo , para qualquer substância. Estas curvas apresentam contudo um declive superior , junto ao ponto triplo , pois neste ponto temos:

$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} > \Delta H_{\text{vap}}$$

e

$$\Delta V_{\text{subl}} \approx \Delta V_{\text{vap}}$$

Se acrescentarmos aos diagramas anteriores a curva de equilíbrio sólido-gás , obtemos o formato geral de um diagrama de fases P,T.

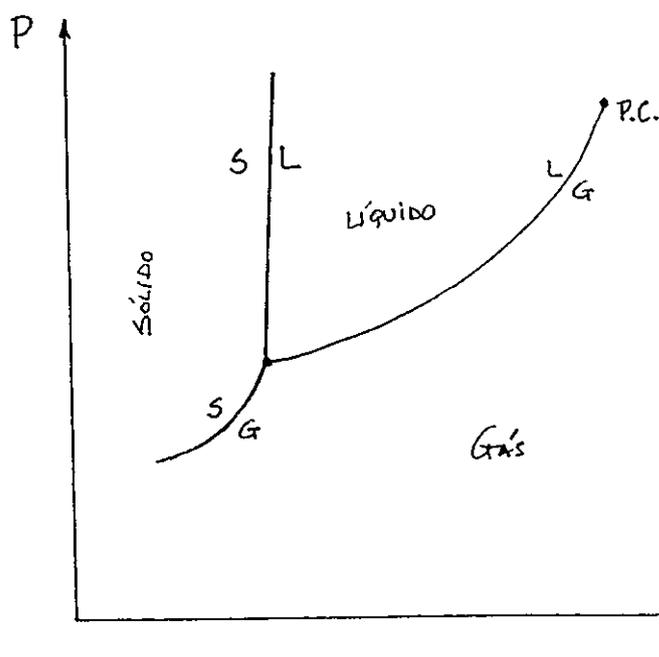


figura 5.7. aspecto geral de um diagrama P,T para uma substância qualquer

O ponto designado por p.c. é o ponto crítico , a que nos referiremos adiante , e a partir do qual não há distinção entre líquido e gás.

#### 5.3.4. Integração da equação de Clayperon

A equação de Clayperon pode escrever-se :

$$dP/dT = \Delta H/T.\Delta V$$

Para o caso do equilíbrio sólido-líquido temos:

$$dP = (\Delta H_{fus} / T_{fus} \Delta V_{fus}) . dT$$

Integrando entre dois pontos (  $T_1, P_1$  ) e (  $T_2, P_2$  ) vem:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \Delta H_{fus} / \Delta V_{fus} . dT/T$$

Se admitirmos que  $\Delta H_{fus}$  e  $\Delta V_{fus}$  são independentes da temperatura temos:

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln T_2/T_1$$

Para o caso do equilíbrio líquido-vapor  $\Delta V$  não é constante com a temperatura, mas podemos considerar que,

$$\Delta V = V_{gás} - V_{líq} \approx V_{gás}$$

e assim,

$$dP/dT = \Delta H_{vap}/TV_{gás}$$

Se o gás for considerado ideal,  $V_{gás} = RT/P$  e então obtemos:

$$dP/dT = P \Delta H_{vap}/RT^2$$

ou,

$$1/P dP = \Delta H_{vap}/RT^2 dT$$

Por integração entre dois pontos  $(P_0, T_0)$  e  $(P, T)$  obtemos:

$$\int_{P_0}^P 1/P dP = \int_{T_0}^T \Delta H_{vap}/RT^2 dT$$

e se  $\Delta H_{vap} \approx cte$ , chegamos a:

$$\ln P/P_0 = \Delta H_{vap}/R ( 1/T_0 - 1/T )$$

Esta é a expressão da curva de equilíbrio líquido-vapor. Se  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , então  $T_0 = T_{ebn}$  (temperatura de ebulição normal), logo:

$$\ln P = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_{ebn}} - \frac{\Delta H_{vap}}{RT}$$

Esta é a equação de CLAUSIUS-CLAYPERON, que nos diz que a representação de  $\ln P$  em função de  $1/T$  é uma linha recta com coeficiente angular igual a  $-\Delta H_{vap}/R$  e ordenada na origem igual a  $\Delta H_{vap}/RT_{ebn}$ . É por este facto que muitos livros de texto apresentam tabelados dados para curvas do tipo  $\ln P = A + B/T$ . Na figura seguinte encontram-se alguns exemplos de curvas deste tipo.

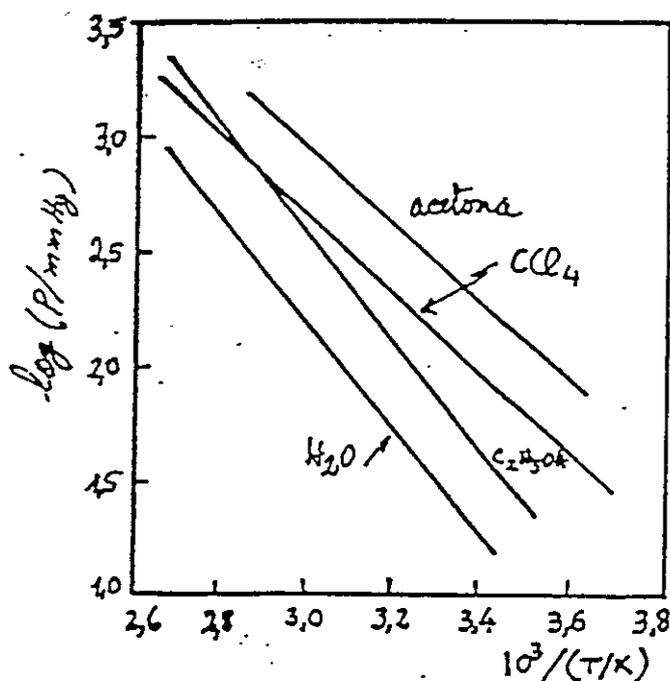


Figura 5.8.  $\ln P$  em função do inverso da temperatura, para vários líquidos

Repare-se que , apesar das aproximações feitas , e para intervalos de temperatura pequenos , a representação de  $\ln P$  em função de  $1/T$  é uma linha recta , para a maioria das substâncias.

#### 5.4. Alguns exemplos de diagramas de fases

##### 5.4.1. A água

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases para a água:

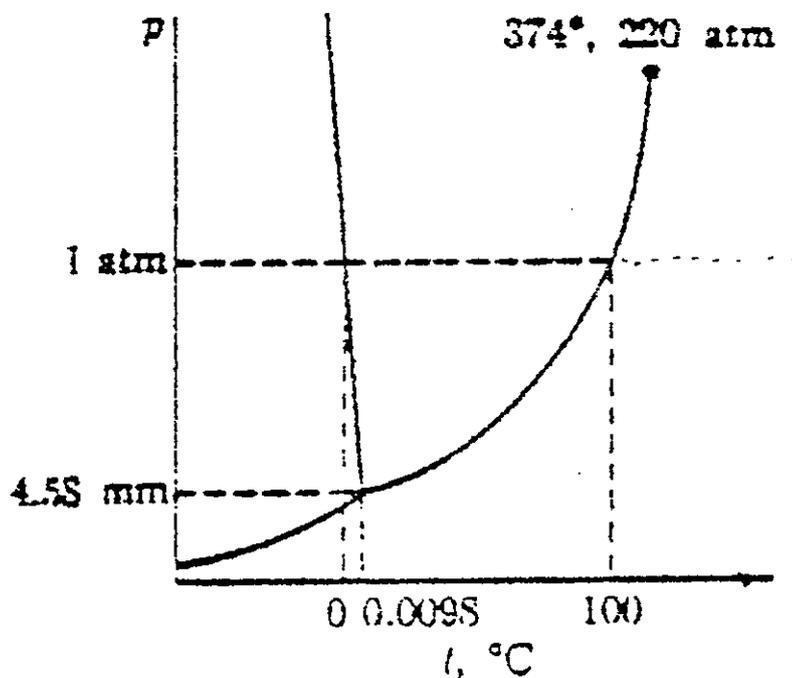


figura 5.9. diagrama de fases para a água.

O facto mais relevante é a inclinação negativa da curva de equilíbrio sólido - líquido , que se deve à variação negativa do volume , durante a fusão , ou seja , o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo . Este comportamento faz da água uma substância única , pois para quase todos os outros solventes ,  $\Delta V_{fus} > 0$ . Isto deve-se à existência de ligações por ponte de hidrogénio entre as moléculas de água , como referimos atrás. Parte dessas ligações são quebradas durante o processo de fusão , permitindo um maior 'empacotamento' entre as moléculas , no estado líquido.

Através do diagrama de fases da água podemos também observar que a água sublima a pressões inferiores a 4.58mm Hg( 0.006 atm ). Isto é aproveitado para a liofilização de alimentos e medicamentos permitindo a sua conservação por longos períodos de tempo.

Deve-se realçar que o diagrama atrás não mostra todas as particularidades da estrutura da água. Assim , por exemplo , para pressões mais elevadas , o próprio gelo apresenta várias fases , com diferentes arranjos moleculares.

#### 5.4.2. O dióxido de carbono , CO<sub>2</sub>

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do CO<sub>2</sub> .

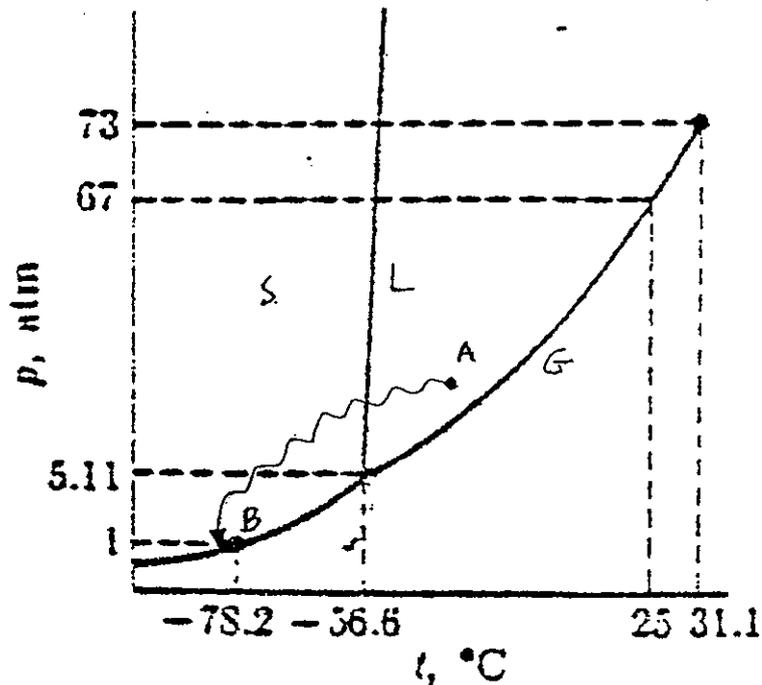


figura 5.10. diagrama de fases do dióxido de carbono

Aqui  $\Delta V_{fus} > 0$ , e a inclinação da curva de equilíbrio sólido - líquido é positiva. O  $\text{CO}_2$  sólido sublima por aquecimento a pressões inferiores a 5.11 atm, por exemplo à pressão atmosférica! Isto é a base do funcionamento dos extintores de fogo, de neve carbônica. Assim, consideremos um cilindro onde se encontra  $\text{CO}_2$  líquido, geralmente entre 8 a 20 atm (A). Ao abrir-mos a válvula o líquido expande-se e não tem tempo de absorver o calor do exterior ( $\Delta H_{vap}$ ), e solidifica indo ter a um ponto B, perto da sublimação (a chamada neve

carbónica). A elevada temperatura da chama sublima o sólido, libertando-se  $\text{CO}_2$  gasoso, que impede a difusão do oxigénio, apagando a chama.

### 5.4.3. O Hélio

O diagrama de fases do hélio é bastante diferente dos anteriores, como podemos constatar na figura seguinte:

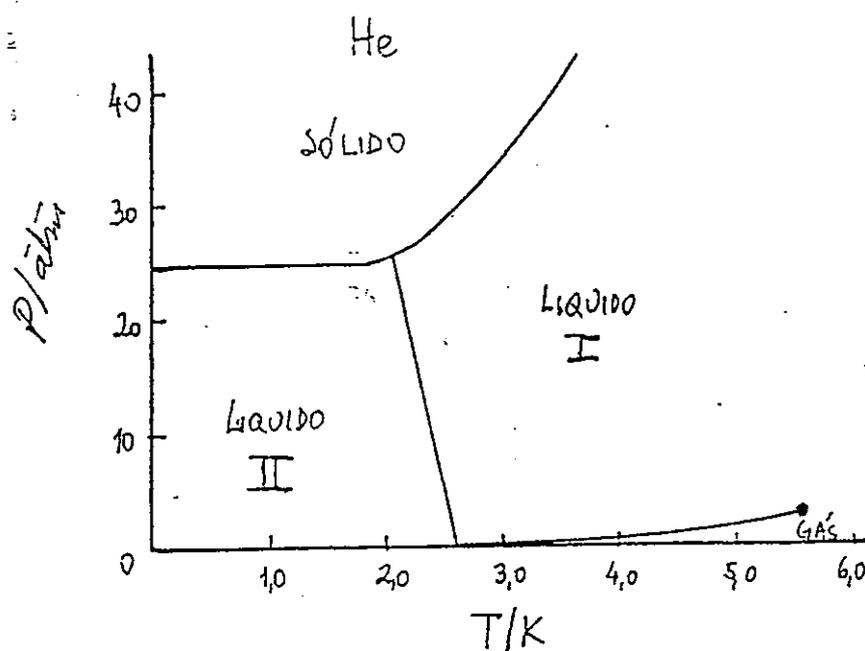


figura 5.11. diagrama de fases do hélio

É o único sistema em que coexistem 2 fases líquidas em equilíbrio, a que corresponde um tipo de transição de fases invulgar, a transição lambda. Esta é assim chamada por a representação da capacidade calorífica, em

função da temperatura , próximo do ponto de transição , apresentar uma forma semelhante àquela letra grega ( $\lambda$ ) (fig abaixo):

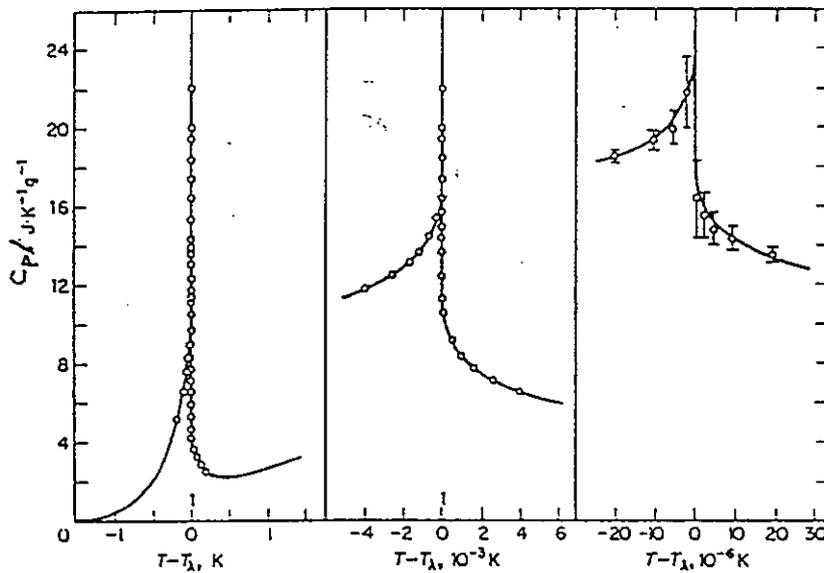


figura 5.12. variação da capacidade calorífica do hélio , próximo do ponto de transição das fases líquidas I e II

Repare-se nas temperaturas muito baixas! A qualquer temperatura próxima da ambiente , o hélio é um gás.

#### 5.4.4. O carbono

Existe ainda um diagrama de fases bastante interessante , o do carbono. A fase mais estável , à temperatura e pressões normais é a grafite. Na figura seguinte encontra-se o respectivo diagrama de fases:

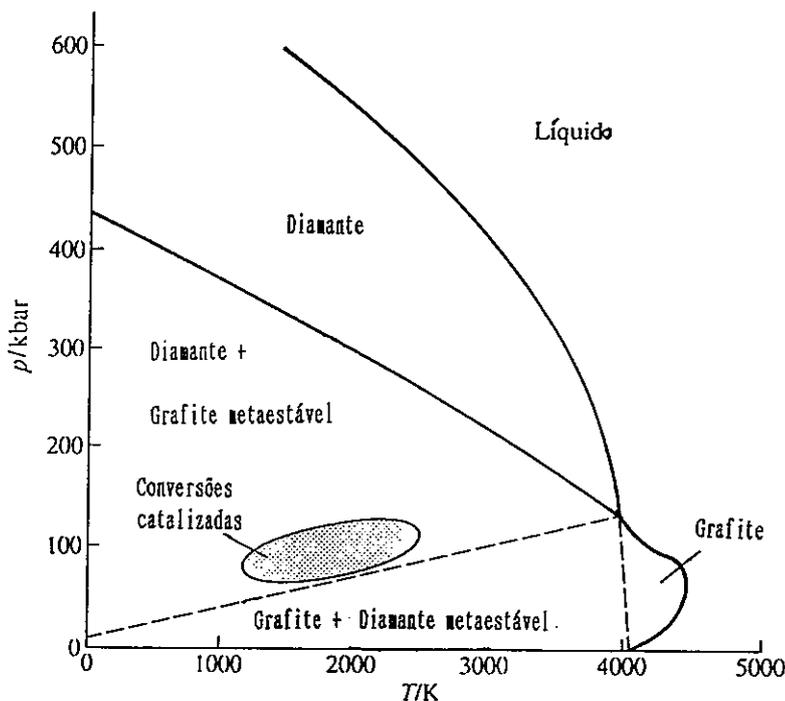


figura 5.13. diagrama de fases do carbono

Para produzir **diamante** é necessário , por exemplo , atingir a temperatura de 1000 K e  $\approx 10^4$  atm. Contudo estas transformações são catalizadas por metais , como o níquel fundido , que vão contaminar o diamante , permitindo a sua distinção dos diamantes naturais ( que são muitíssimo mais valiosos! ). Estes são produzidos no interior da Terra a temperaturas e pressões elevadíssimas.

Para produzir naturalmente diamantes puros , seria necessário atingir temperaturas da ordem de  $\approx 4000$  K e pressões de 200000 atm !!! ( o que destruiria primeiro qualquer tipo de equipamento)

### A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO : a liofilização

A água é muito utilizada nas indústrias alimentares e farmacêutica para a congelação a seco , i.é. , usando a sublimação do gelo ( ver diagrama de fases ). A pressões inferiores a 1 mm Hg , a água existente nos alimentos ou outros materiais que se pretende congelar , forma cristais muito pequenos. As temperaturas de trabalho variam com a presença de sais , açucares , e minerais presentes nos tecidos animais ou vegetais. Geralmente são da ordem de  $\approx - 30$  °C.

O material congelado é então aquecido ligeiramente , para absorver o calor de sublimação , com  $T < -25$  °C. O gelo sublima , e o tecido fica em 'esqueleto' , exigindo apenas água para reconstruir o material original.

A esta técnica chama-se liofilização e é bastante utilizada na preservação de alimentos e produtos farmacêuticos.

### 5.5. Alguns comentários sobre o ponto crítico

Neste ponto existem duas anormalias térmicas. A equação de Clayperon pode escrever-se da seguinte forma:

$$\Delta H_{\text{vap}} = T \Delta V_{\text{vap}} \frac{dP}{dT}$$

Como  $\rho_{\text{líqu}} \rightarrow \rho_{\text{gás}}$  ,  $\Delta V_{\text{vap}} \rightarrow 0$  , e logo:

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} \Delta H_{\text{vap}} = 0$$

Podemos observar isto na figura seguinte:

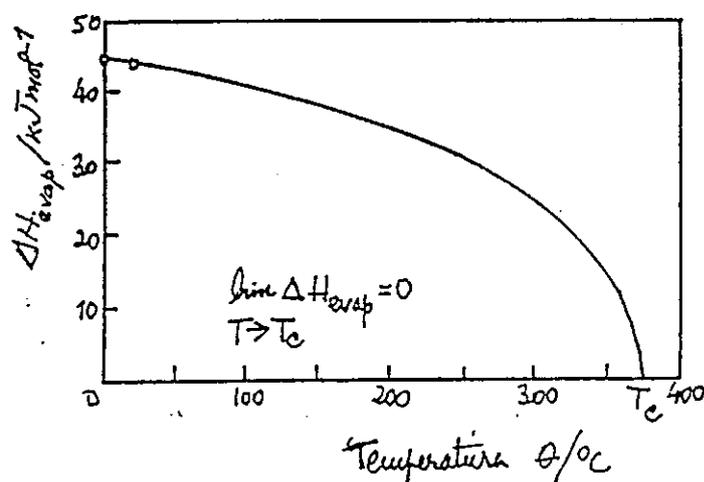


figura 5.14. variação da entalpia de vaporização próximo do ponto crítico de uma substância

Por outro lado  $\lim_{T \rightarrow T_c} C_p = \infty$ , embora seja impossível determiná-la, com precisão.

Uma característica interessante do ponto crítico, é a dispersão de luz muito elevada neste zona. Os fluidos tornam-se 'leitosos', devido às flutuações de densidade molecular. NÃO SE PODE FALAR EM LÍQUIDO OU GÁS MAS SIM EM FLUIDO.

### A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: *Extracção Supercrítica*

Todas as substâncias têm uma temperatura , chamada temperatura crítica ,  $T_c$  , a partir da qual um gás não pode ser liquefeito , seja qual for a pressão aplicada. É portanto a mais alta temperatura a que uma substância pode existir líquida. A pressão mínima que tem de se exercer para liquefazer uma substância à temperatura  $T_c$  é a pressão crítica ,  $P_c$ .

Acima da temperatura crítica , a substância existe como fluido supercrítico. Este fenómeno começa a ter grandes aplicações comerciais e industriais.

Um fluido supercrítico , tal como um gás expande-se de modo a ocupar todo o espaço de um recipiente onde se encontra fechado. Por outro lado , tal como os líquidos , pode actuar como solvente e dissolver sólidos e líquidos. Controlando cuidadosamente as condições de  $P$  e  $T$  , podemos variar as suas propriedades , de modo a dissolver um componente particular de uma mistura.

A substância mais adequada até à altura , é o  $CO_2$  supercrítico ( ver diagrama de fases ). A partir de cerca de  $31^\circ C$  , o  $CO_2$  torna-se um fluido supercrítico.

Alguns produtores de café , utilizam o  $CO_2$  nestas condições , para extrair a cafeína , das sementes de café. Como o  $CO_2$  residual é um gás à temperatura ambiente, imediatamente se dispersa , deixando o café limpo.

Esta técnica tem uma grande vantagem , sobre o método tradicional ( usando o  $CH_2Cl_2$  , diclorometano ) , pois este é um solvente tóxico ( cancerígeno ) , e com um

ponto de ebulição normal de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  , o que dificulta a sua remoção total , das sementes de café.

Como curiosidade , diga-se que a temperatura crítica da água é de  $374.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  , do benzeno é  $288.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  , e do amoníaco é  $132.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

---

CAPÍTULO VI

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA  
TERMODINÂMICA DE MISTURAS SIMPLES

Nos capítulos anteriores abordamos o estudo do equilíbrio químico em reacções químicas e em sistemas de 1 componente. Vamos agora , neste capítulo , introduzir a termodinâmica de misturas não-reactivas.

Por exemplo , quando misturamos água e etanol , estes não reagem entre si , mas , contudo , ocorreu uma transformação física , correspondente ao processo de mistura.

Consideraremos apenas misturas binárias , isto é , para um sistema com dois componentes A e B , temos:

$$x_A + x_B = 1$$

onde  $x_A$  é a fracção molar de A na mistura , e  $x_B$  é a fracção molar de B.

Vamos também cingir-nos às misturas de compostos não-electrólitos.

Para iniciar este estudo vamos começar por introduzir as propriedades parciais molares , e para isso vamos utilizar o volume como exemplo.

### 6.1. Volume Molar Parcial

Quando se misturam 2 líquidos A e B podem verificar-se três situações: a) contracção de volume , b) aumento de volume e c) não haver variação de volume.

No último caso temos , por exemplo:

20 cm<sup>3</sup> de A + 80 cm<sup>3</sup> de B = 100 cm<sup>3</sup> de solução

Este é um caso ideal , e isso significa que as interações A...B são iguais às interações A...A e B...B.

Nos comportamentos não ideais , temos para o caso a) que as interações A...B são mais fortes que em A e B puros , e no caso b) são mais fracas que nos compostos puros.

No caso ideal temos:

$$V_{mist} = n_A V_A^\circ + n_B V_B^\circ$$

em que  $V^\circ$  é o volume do composto puro. Por mole de mistura temos:

$$V_{mist}/(n_A + n_B) = \bar{V} = x_A V_A^\circ + x_B V_B^\circ$$

Gráficamente podemos representar a variação de volume  $\bar{V}$  em função de  $x_B$  :

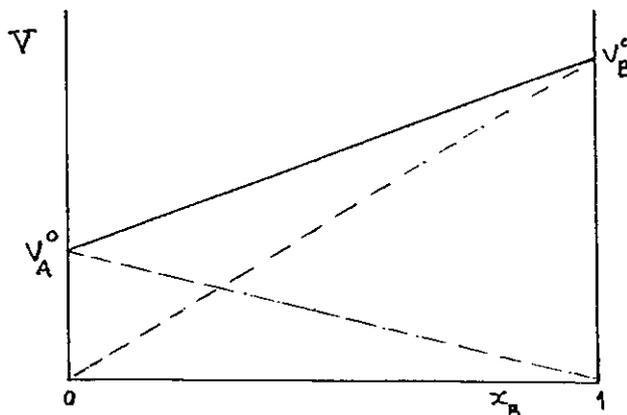


figura 6.1. variação do volume com a composição , para uma mistura ideal.

Na maioria dos casos reais a mistura desvia-se do comportamento ideal. Na figura seguinte temos, como exemplo, os dados para a mistura metanol/água, a 25 °C.

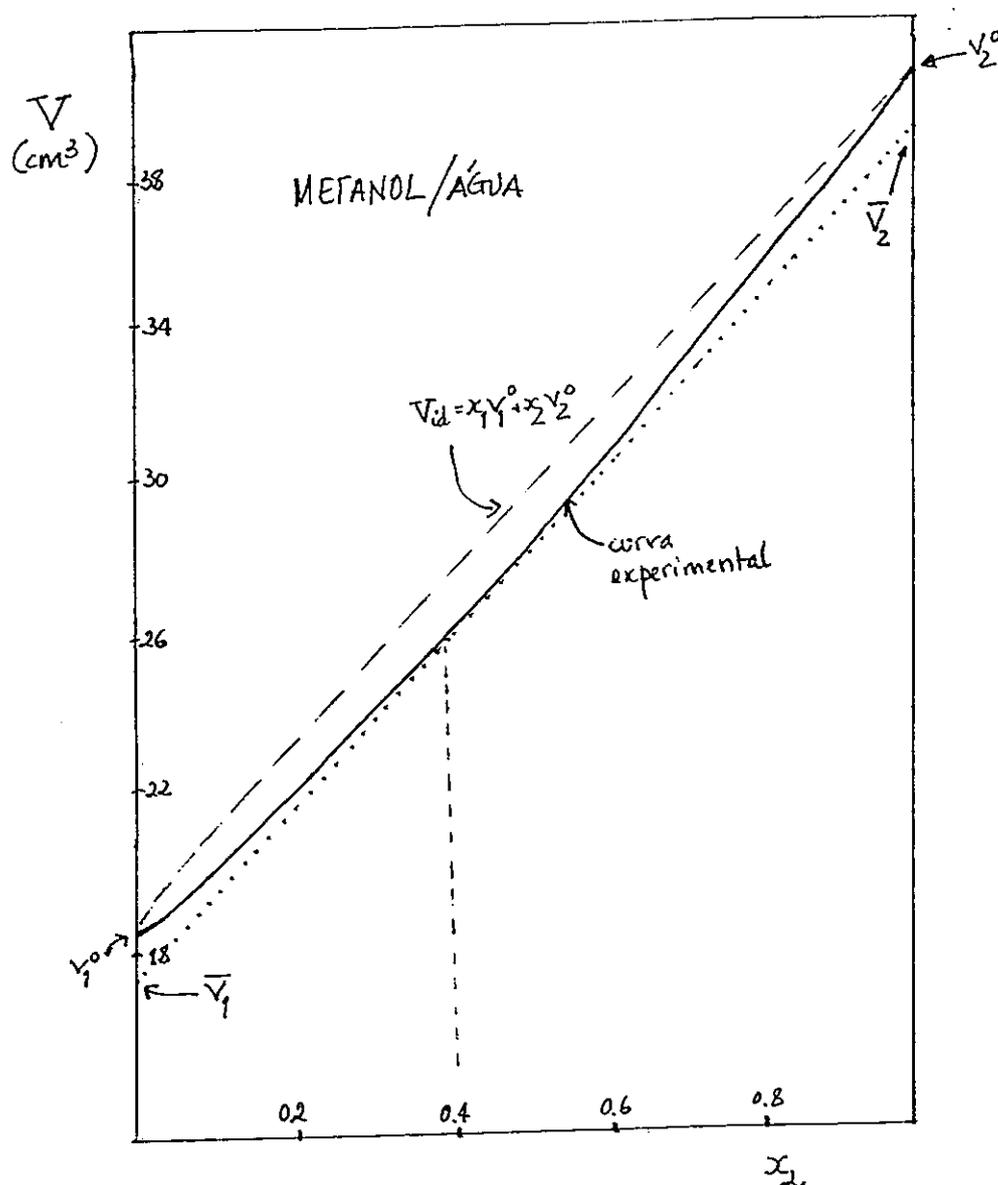


figura 6.2. dados experimentais para a variação de volume na mistura água/metanol ( Univ. Coimbra)

Neste caso há contracção de volume , ou seja , desvios negativos ao comportamento ideal.

O volume molar da água pura a 25 °C é 18.1 cm<sup>3</sup> e o volume molar do metanol é 40.7 cm<sup>3</sup>. Misturando , por exemplo , 0.5 mole de água e 0.5 mole de metanol , em vez de obtermos 29.4 cm<sup>3</sup> de solução , obtemos 28.28 cm<sup>3</sup>. Para, por exemplo ,  $x_2 = 0.4$  , o volume da mistura é 26.1cm<sup>3</sup> , sendo o volume da água igual a 10.48 cm<sup>3</sup> (volume por mole de 17.47 cm<sup>3</sup>) e do metanol é 15.6 cm<sup>3</sup> (volume por mole de 39.05 cm<sup>3</sup>). Diz-se então que , para esta composição , o volume molar parcial da água é 17.47cm<sup>3</sup> e o do metanol é 39.05 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>.

$$\bar{V}_1 = 17.47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} ; \quad \bar{V}_2 = 39.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Estes valores podem ser obtidos por intersecção da tangente ao ponto  $x_2 = 0.4$  , com os eixos das ordenadas para  $x_2 = 0$  (  $\bar{V}_1$  ) e  $x_2 = 1.0$  (  $\bar{V}_2$  ).( ver fig.)

Para qualquer mistura temos,

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

onde

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad \text{e} \quad \bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T}$$

## 6.2. Potencial Químico

Outra propriedade parcial molar, que já havia sido introduzida é o POTENCIAL QUÍMICO.

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T}$$

Assim, e análogamente ao volume, podemos escrever:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

e então,

$$dG = n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Como já vimos anteriormente,

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Como  $G$  é uma função de estado, facilmente se conclui que:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

que é um caso especial da equação de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Esta equação diz-nos que , generalizando a todas as propriedades parciais molares , estas não podem variar independentemente. Numa mistura binária , se  $Z_A$  aumenta, então  $Z_B$  diminui (  $Z$  é uma propriedade parcial molar qualquer).

Convém aqui chamar a atenção para um aspecto importante: os volumes molares parciais podem ser negativos! Por exemplo , o volume molar parcial de  $MgSO_4$  em água é  $-1.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Isto é devido à quebra de estrutura da água , como consequência da solvatação.

### 6.3. Mistura de fases ideais

Sabemos que os sistemas tendem para energias de Gibbs mais baixas. Se juntarmos dois gases, à mesma pressão  $P$  e temperatura  $T$ , estes misturam-se espontaneamente , logo  $G$  tem de diminuir. Assim , vejamos:

$$G_{inicial} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Considerando que se trata de dois gases perfeitos , e a partir da expressão para o potencial químico de um gás , podemos escrever:

$$G_{inicial} = n_A ( \mu_A^\circ + RT \ln P ) + n_B ( \mu_B^\circ + RT \ln P )$$

Por outro lado , após a mistura temos:

$$G_{final} = n_A ( \mu_A^\circ + RT \ln P_A ) + n_B ( \mu_B^\circ + RT \ln P_B )$$

onde  $P_A$  e  $P_B$  são as pressões parciais de A e B , na mistura.

Pela Lei de Dalton ,  $x_i = P_i/P$  e  $n_i = x_i n$  .  
Além disso ,  $P_A + P_B = P$  , logo,

$$\Delta G_{míst} = G_{final} - G_{inicial} = n_A RT \ln(P_A/P) + n_B RT \ln(P_B/P)$$

$$\Delta G_{míst} = nRT ( x_A \ln x_A + x_B \ln x_B )$$

que é sempre menor que zero , i.é,  $\Delta G < 0$ .

Como  $( \partial G / \partial T )_P = -S$  , então

$$\Delta S_{míst} = -nR ( x_A \ln x_A + x_B \ln x_B )$$

Assim ,  $\Delta S_{míst}$  é sempre maior que zero , de acordo com o 2º princípio da termodinâmica.

Fácilmente se conclui também que

$$\Delta H_{míst} = \Delta G_{míst} + T \Delta S_{míst} = 0$$

ou

$$\Delta H_{míst} = 0$$

Para gases perfeitos ,  $\Delta G_{\text{mist}}$  é independente da pressão , logo

$$\Delta V_{\text{mist}} = 0$$

Assim , quando se misturam dois gases perfeitos , a P e T constantes , não há variação de volume , nem calor envolvido. O factor entrópico é o dado dominante.

CAPÍTULO VII

SOLUÇÕES

Vamos iniciar neste capítulo o estudo de soluções , especialmente as soluções líquidas , assunto que se reveste de grande interesse científico e industrial. Vamos , tal como anteriormente , considerar apenas misturas binárias. Em soluções deste tipo importa distinguir os dois componentes da solução como soluto ou solvente.

SOLVENTE - geralmente o solvente é a especie que está presente em maior quantidade , ou que é líquida nas mesmas condições de P e T da solução.

SOLUTO - substância em menor quantidade , ou que nas mesmas condições de P e T tem um estado físico diferente.

Como exemplo de soluções temos , água + Sal (solvente é a água ) , água + azoto ( solvente é a água), e água + acetona.

Para iniciarmos este estudo necessitamos de saber calcular o potencial químico de líquidos. Para isso vamos usar o facto de um líquido em equilíbrio com o seu vapor ter o mesmo potencial químico que este.

Relembremos então que uma das condições do equilíbrio químico é:

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser a fase líquida e de vapor.

### 7.1. Soluções ideais

A partir daqui vamos marcar com um \* todas as substâncias puras, e assim o potencial químico do líquido A puro é  $\mu_A^*(l)$ .

O potencial químico do vapor de A vem,

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A^*$$

em que  $P_A^*$  é a pressão de vapor de A puro.

No equilíbrio, temos:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\circ + RT \ln P_A^*$$

Se estiver presente outra substância no líquido, como numa mistura, então:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ + RT \ln P_A$$

Combinando as duas expressões de modo a eliminar o potencial químico padrão de A, no estado de vapor, temos:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln P_A/P_A^*$$

RAOULT, verificou que em compostos semelhantes (como por exemplo benzeno + tolueno),  $P_A/P_A^*$  era igual

à fracção molar de A no líquido. Esta é a chamada LEI DE  
RAOULT:

$$P_A = x_A P_A^*$$

Para uma mistura deste tipo podemos representar a  
variação da pressão de vapor de cada componente e total ,  
em função da fracção molar ( fig seguinte )

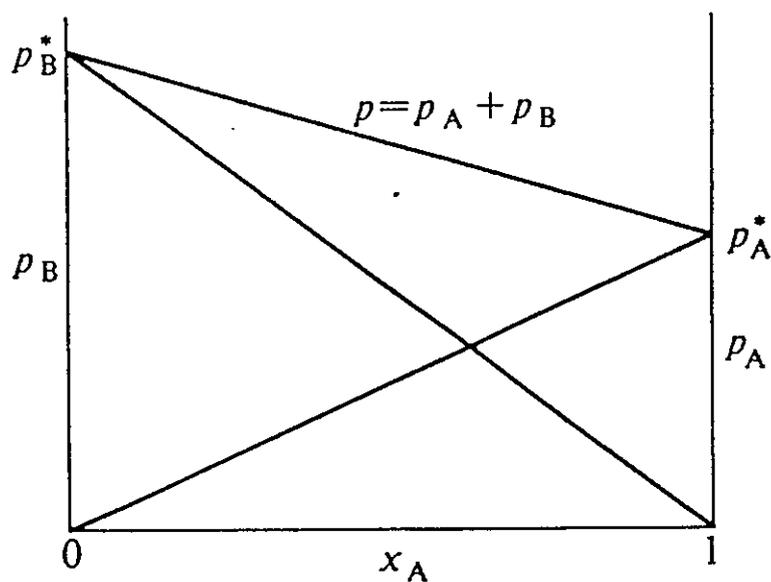


figura 1.1. variação da pressão de vapor em função da composição , para uma mistura ideal

As misturas que obedecem à lei de Raoult , ao longo de toda a composição são chamadas SOLUÇÕES IDEAIS. Então,

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Esta é a expressão para o potencial químico de um líquido numa solução.

Algumas soluções aproximam-se bastante do comportamento ideal, como por exemplo a mistura de benzeno + tolueno , que se encontra na figura seguinte:

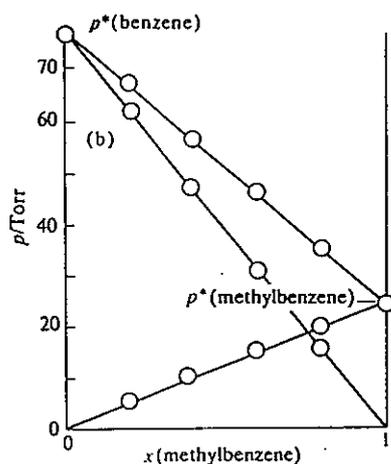


figura 7.2. pressão de vapor para a mistura benzeno/tolueno

Repare-se na semelhança de estrutura destas duas moléculas:

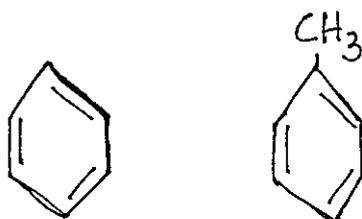


figura 7.3. estrutura molecular do benzeno e do tolueno

Outras misturas afastam-se significativamente da idealidade. Contudo, mesmo para estas misturas, o composto que se encontra em grande excesso (solvente), à medida que se aproxima do estado puro obedece à Lei de Raoult.

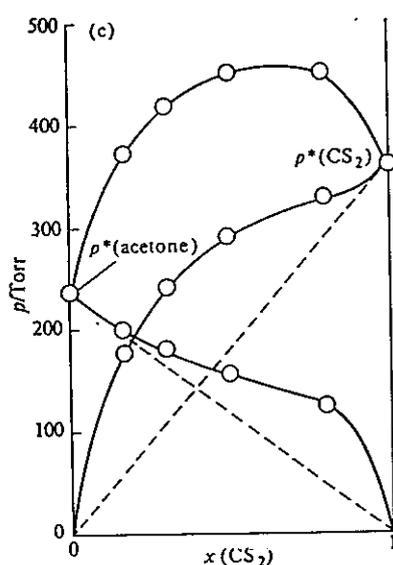


figura 7.4. Pressão de vapor para a mistura acetona/ $\text{CS}_2$

Neste exemplo veja-se como as estruturas moleculares são bastante distintas!

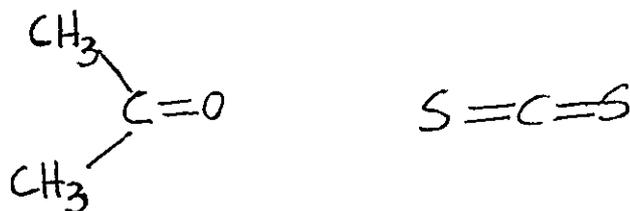


figura 7.5. estrutura molecular da acetona e de CS<sub>2</sub>

O que acabámos de referir significa que a lei de Raoult é útil para o solvente , em soluções diluídas , sejam estas ideais ou não.

## 7.2. Soluções diluídas ideais

Numa solução ideal tanto o solvente como o soluto obedecem à lei de Raoult. Contudo em soluções de baixa concentração do soluto ( diluídas ) , embora a pressão de vapor do soluto seja proporcional á sua fracção molar , o declive não é igual à pressão de vapor da substância pura. Esta diferença foi apontada por W. Henry , e é a chamada LEI DE HENRY.

$$P_B = x_B K_B$$

Na expressão anterior  $x_B$  é a fracção molar do soluto na solução, e  $K_B$  é uma constante, a constante de Henry, com as dimensões de pressão, de modo que a representação de pressão parcial de B em função de  $x_B$  é tangente à curva, para  $x_B=0$ .

Uma solução que obedeça à Lei de Henry é chamada uma solução diluída ideal.

Isto quer dizer que, em soluções diluídas, os solventes obedecem à Lei de Raoult, e os solutos à Lei de Henry. As constantes de Henry encontram-se tabeladas na literatura, para vários solventes.

Na figura seguinte encontra-se representado um diagrama de P/composição, para a mistura acetona/clorofórmio, e onde se podem verificar as zonas em que estes compostos obedecem à lei de Raoult e à lei de Henry.

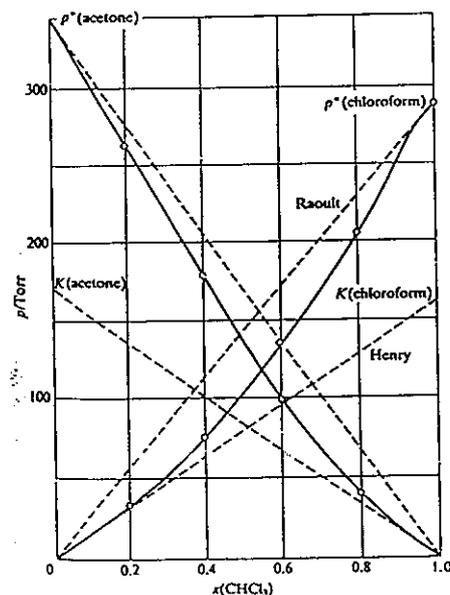


figura 7.6. diagrama de pressões-composição, para a mistura acetona/clorofórmio

### 7.3. Misturas de líquidos ideais

Quando dois líquidos se encontram separados , a energia de Gibbs total é:

$$G_{\text{inicial}} = n_A \mu_A^*(l) + n_B \mu_B^*(l)$$

Quando misturamos estes dois líquidos , passamos a ter:

$$G_{\text{final}} = n_A ( \mu_A^*(l) + RT \ln x_A ) + n_B ( \mu_B^*(l) + RT \ln x_B )$$

Assim ,  $\Delta G_{\text{mist}}$  , vem:

$$\Delta G_{\text{mist}} = nRT ( x_A \ln x_A + x_B \ln x_B )$$

onde  $n = n_A + n_B$ .

Repare-se que esta equação é igual à obtida para a mistura de dois gases perfeitos! Todas as conclusões derivadas anteriormente são válidas. A "força" que leva os líquidos a misturarem-se é a entropia.  $\Delta H_{\text{mist}} = 0$  e  $\Delta V_{\text{mist}} = 0$ . Contudo os conceitos de idealidade aqui são um pouco diferentes. Nos gases perfeitos assume-se que não existem interacções entre as partículas . Nas soluções as

interacções A..B tem a mesma energia das interacções A..A e B..B.

#### 7.4 Funções de Excesso

As soluções reais são constituídas por partículas em que as interacções A..A , B..B e A..B são diferentes.  $\Delta H$  e  $\Delta V$  não são iguais a zero. Da mesma forma  $\Delta G_{mist}$  e  $\Delta S_{mist}$  não obedecem às equações anteriores. Se  $\Delta H$  é endotérmico e/ou  $\Delta S$  é negativo ( "clustering" ) ,  $\Delta G$  pode ser positivo e os líquidos são IMISCÍVEIS ( por exemplo água e azeite ou gasolina ). Alternativamente os líquidos podem ser miscíveis em zonas de concentrações limitadas.

As propriedades termodinâmicas de misturas reais podem ser expressas em termos de funções de excesso. Por exemplo para a entropia temos:

$$S^E = \Delta S_{mist}(real) - ( -nR ( x_A \ln x_A + x_B \ln x_B ) )$$

Nas figuras seguintes encontram-se alguns exemplos da variação das propriedades de excesso , com a composição do sistema , para misturas reais.

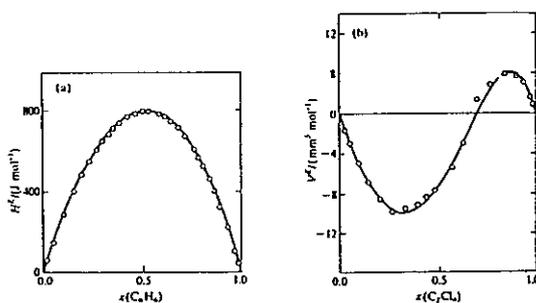


figura 7.7. funções de excesso para misturas reais: benzeno/ciclohexano e tetracloretileno/pentano

Os valores de  $H^E$  e de  $V^E$  diferentes de zero indicam os desvios à idealidade.

### 7.5. Soluções contendo solutos não-voláteis

Neste tipo de soluções os solutos não contribuem para a composição do vapor. Assim, vamos considerar o potencial químico de um líquido A em solução, que como sabemos, se pode escrever,

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

O 2º termo da equação anterior é sempre negativo, o que faz com que o potencial químico do solvente na solução seja inferior ao potencial químico desse mesmo solvente quando puro (nas mesmas condições de P e T). Há um conjunto de propriedades que têm origem nesse facto, designadas PROPRIEDADES COLIGATIVAS (do inglês: depending on the collection).

Um dos exemplo é o abaixamento da pressão de vapor:

$$P_A = x_A P_A^* = (1 - x_B) P_A^*$$

$$P_A = P_A^* - x_B P_A^*$$

ou

$$x_B = (P_A^* - P_A) / P_A^*$$

Como se pode verificar , o abaixamento da pressão de vapor apenas depende de  $x_B$  , ou seja da 'quantidade' de composto , e não da sua estrutura. Todas as propriedades coligativas têm em comum não dependerem do tipo de soluto não volátil , mas apenas da sua fracção molar.

As outras propriedades coligativas são:

- a) elevação ebulioscópica
- b) depressão crioscópica
- c) pressão osmótica

Graficamente , podemos observar as duas primeiras propriedades:

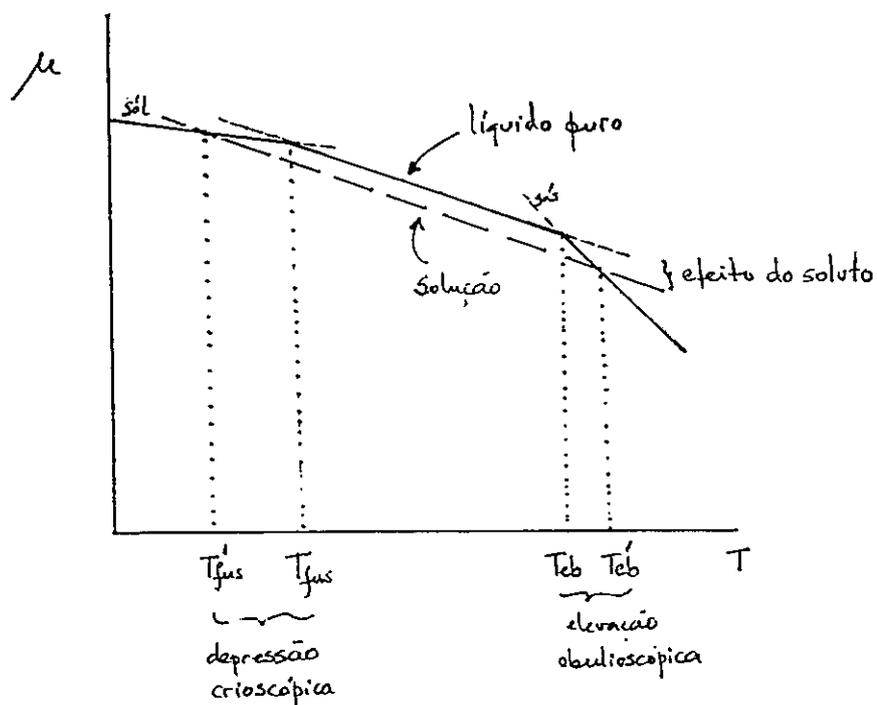


figura 7.8. variação do potencial químico do solvente e de uma sua solução.

Estas propriedades resultam de um efeito entrópico. Por exemplo, para a elevação ebulioscópica, podemos dizer que o líquido não tem tanta tendência para vaporizar pois no estado líquido já existe uma maior desorganização, devido à introdução do soluto.

Vamos agora considerar cada uma destas propriedades em pormenor:

#### 7.5.1. Elevação ebulioscópica

O equilíbrio heterogénio que interessa considerar na ebulição ocorre entre o solvente em solução e o vapor do solvente. Vamos, como atrás, denominar o solvente A e o soluto B. Na figura seguinte encontra-se o equilíbrio em causa:

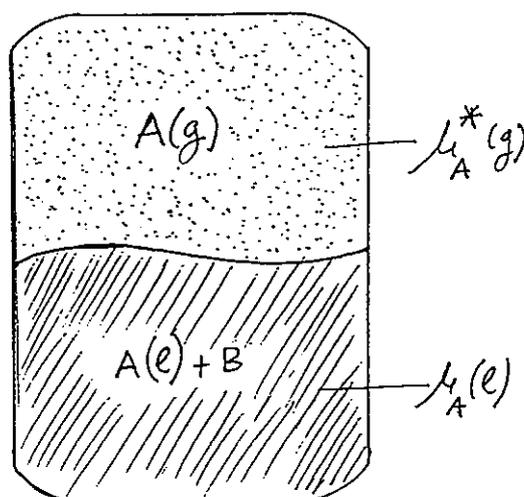


figura 7.9. equilíbrio entre uma solução e o vapor do solvente

A condição de equilíbrio é:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A(l)$$

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

ou , reorganizando , e substituindo  $x_A$  por  $(1 - x_B)$  ,  
temos:

$$\ln (1 - x_B) = (\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)) / RT = \Delta G_{vap} / RT$$

Considerando que  $\Delta G_{vap} = \Delta H_{vap} - T \Delta S_{vap}$  , temos:

$$\ln (1 - x_B) = \Delta H_{vap} / RT - \Delta S_{vap} / R$$

Quando  $x_B = 0$  , o ponto de ebulição do líquido puro designa-se por  $T_{eb}$  , e logo :

$$\ln 1 = \Delta H_{vap} / RT_{eb} - \Delta S_{vap} / R$$

Como  $\ln 1 = 0$  , a diferença entre as duas equações vem:

$$\ln (1 - x_B) = \Delta H_{vap} / R (1/T - 1/T_{eb})$$

Agora vamos admitir que se trata de soluções diluídas. Então  $x_B \ll 1$ , e logo,

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B \quad (\text{série de Taylor})$$

Então, podemos escrever:

$$x_B = \Delta H_{\text{vap}}/R \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right)$$

Como  $T \approx T_{\text{eb}}$ , podemos fazer a seguinte aproximação:

$$\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \approx \frac{(T - T_{\text{eb}})}{(T T_{\text{eb}})} \approx \frac{T - T_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}^2}$$

Daqui, resulta que:

$$\Delta T = \left( \frac{R T_{\text{eb}}^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \right) \cdot x_B$$

ou seja a elevação ebulioscópica  $\Delta T$  em função de  $x_B$ . Os valores mais elevados são para solventes com  $\Delta H_{\text{vap}}$  baixo e  $T_{\text{eb}}$  elevadas. Geralmente, para estas propriedades, trabalhamos com molalidades (mole/Kg de solvente). Assim, podemos ainda simplificar a expressão anterior da seguinte forma:

$$x_B = \frac{n_B}{(n_B + n_A)} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad \text{e} \quad n_A = 1 \text{ Kg/M}$$

onde M é a massa molar do solvente. Daqui tiramos que:

$$x_B = p_B / p_A = p_B M / 1 \text{ Kg} = m_B M$$

logo ,

$$\Delta T = (RT_{eb}^2 M / \Delta H_{vap}) \cdot m_B$$

ou,

$$\Delta T = K_b m_B$$

onde  $K_b = RT_{eb}^2 M / \Delta H_{vap}$ .

Os valores de  $K_b$  , constante ebulioscópica molal , encontram-se tabelados , na literatura , para vários solventes.

### 7.5.2. Depressão crioscópica

O equilíbrio a considerar agora é entre o solvente sólido e a solução. Na figura seguinte encontra-se o equilíbrio em causa:

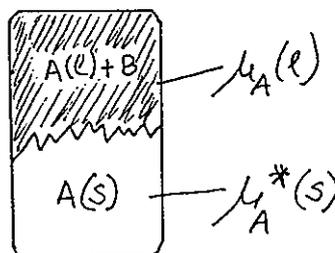


figura 7.10. equilíbrio entre o solvente sólido puro e uma solução

A condição de equilíbrio vem:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

Todas as deduções são semelhantes às anteriores, e chega-se naturalmente a:

$$\Delta T = (RT_f^2 / \Delta H_{fus}) \cdot x_B$$

ou,

$$\Delta T = K_f m_B$$

onde  $K_f$  é a constante crioscópica molal.

Na tabela seguinte encontram-se tabelados alguns valores para as constantes ebulioscópica e crioscópica molal, de vários solventes.

Solvente	$K_f$ ( K/mol Kg <sup>-1</sup> )	$K_b$ ( K/mol Kg <sup>-1</sup> )
Benzeno	5.12	2.53
Fenol	7.27	3.04
Água	1.86	0.51

Estas duas propriedades podem ser utilizadas para a determinação da massa molar de solutos.

Assim , um soluto dissolvido num solvente causa sempre um abaixamento do ponto de fusão e uma elevação do ponto de ebulição.

### 7.5.3. Pressão osmótica

Verificámos que o ponto de fusão e ebulição de uma solução dependem do equilíbrio entre soluto e solvente, na solução, e o solvente sólido e vaporizado puro. Resta ainda a possibilidade de haver equilíbrio entre o solvente, na solução, e o solvente líquido puro, o que está na origem da pressão osmótica (ver figura seguinte)

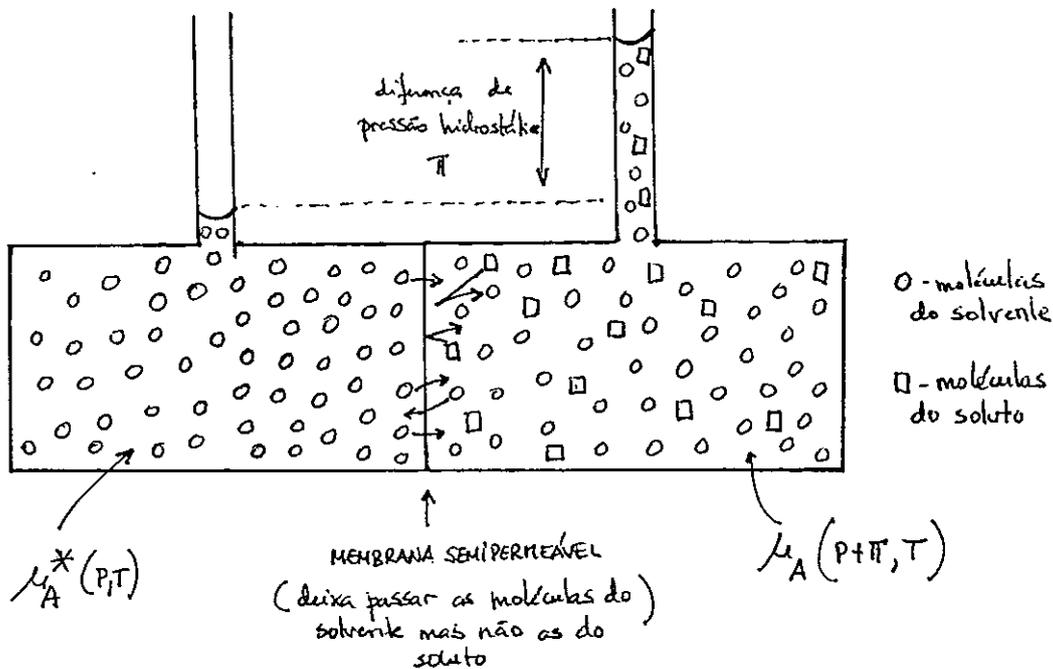


Figura 7.11. equilíbrio entre o solvente puro e a solução, através de uma membrana semipermeável

A pressão osmótica,  $\pi$ , é a pressão que tem de ser aplicada à solução para parar o fluxo de moléculas de

solvente , através da membrana semi-permeável. No caso do dispositivo anterior , existe uma diferença de pressões no solvente puro e na solução , dada pela pressão hidrostática , que é igual a:

$$\pi = d g h$$

onde  $d$  é a densidade do líquido ,  $g$  a aceleração da gravidade e  $h$  a altura da coluna de líquido.

A condição de equilíbrio , para este caso , é:

$$\mu_A^*(P) = \mu_A(x_A, P+\pi)$$

Podemos ainda estabelecer a seguinte igualdade:

$$\mu_A(x_A, P+\pi) = \mu_A^*(P+\pi) + RT \ln x_A$$

Mas , como vimos anteriormente , a  $T$  constante ,  $dG=V dP$ . Daí , obtemos:

$$\mu_A^*(P+\pi) = \mu_A^*(P) + \int_P^{P+\pi} V^\circ dP$$

Como resultado de tudo isto , podemos finalmente concluir que,

$$- RT \ln x_A = \int_P^{P+\pi} V^\circ dP$$

Para soluções muito diluídas :

$$x_A = ( 1 - x_B ) \quad \text{e} \quad \ln( 1 - x_B ) \approx -x_B$$

Assim ,

$$RT \ x_B = V^\circ \int_P^{P_H} dP$$

ou

$$RT \ x_B = V^\circ \ \pi$$

Agora ,  $x_B \approx n_B/n_A$  e  $n_A \times V^\circ = V$  , o volume total de solvente. A partir daqui obtemos:

$$\pi \ V = n_B \ RT$$

Esta é a equação de Van't Hoff para a pressão osmótica.

Como  $n_B/V$  , é a concentração molar de B , podemos ainda escrever:

$$\pi = [B] \ RT$$

Esta equação é muito útil para a determinação da massa molar de macromoléculas:

$$\pi = n_B RT/V = (W_B/M_B) \cdot RT/V$$

ou seja , se pesarmos o soluto , e determinar-mos a pressão osmótica , podemos calcular  $M_B$ . Isto é muito útil para a determinação da massa molar de macromoléculas , como a celulose , que possui massas molares variáveis entre 90000 e 150000 g mol<sup>-1</sup>.

De notar a grande semelhança entre a equação de Van't Hoff e a equação dos gases perfeitos!!! De facto , o modelo molecular para um gás perfeito é o de um conjunto de moléculas gasosas dispersas no vazio , sem interacções entre si , enquanto aqui temos uma solução muito diluída , ou seja um conjunto de moléculas do soluto , dispersas no seio do solvente.

### TERMODINÂMICA EM ACÇÃO : a dessalinação

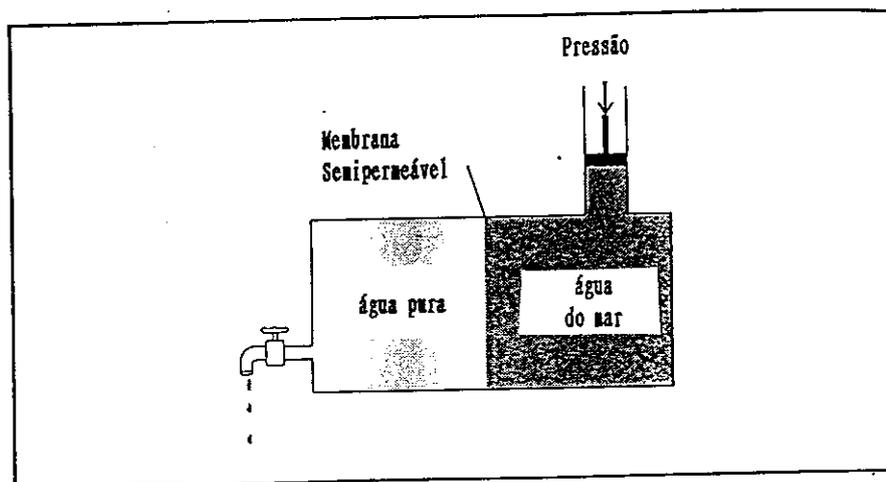
Os oceanos são uma reserva inesgotável de água , mas com cerca de 3.5% de matérias dissolvidas , como seja o sal comum , ou NaCl. A remoção de água pura do mar , a fim de fornecer água potável a populações , é um processo muito dispendioso.

O processo mais usado , consistia na vaporização da água do mar , e a condensação do vapor de água pura , podendo utilizar-se inclusivé a energia do sol. No entanto , este processo envolve dificuldades várias , ao nível da engenharia , não sendo utilizado em larga escala.

Outro processo , poderia ser a congelação da água do mar , uma vez que os cristais formados inicialmente seriam constituídos por água pura. O grande problema é de ordem económica , pois isto envolveria consumos avultados de energia. Assim , os dois processos anteriores envolvem transformações de fase , que requerem energias consideráveis.

Por outro lado , a dessalinação por osmose reversa , é economicamente mais atraente! A osmose reversa usa uma pressão superior à pressão osmótica , para forçar as moléculas de água a passar de uma solução mais concentrada , para uma menos concentrada , através de uma membrana semipermeável.

Um dispositivo deste tipo encontra-se na figura seguinte:



A pressão osmótica da água do mar é cerca de 30 atm, ou seja, esta é a pressão necessária para parar o fluxo de moléculas de água da esquerda para a direita. Acima das 30 atm, o fluxo é revertido, e a água passa para o compartimento da esquerda.

Este processo é mais barato, e o único obstáculo é o desenvolvimento de membranas permeáveis à água, e não a outras substâncias dissolvidas. Resolvendo este problema tecnológico, a osmose reversa poderá ser uma técnica bastante útil, para o fornecimento de água potável a zonas áridas do nosso planeta.

### 7.6. Soluções contendo dois componentes voláteis

O conceito de solução ideal pode agora estender-se ao caso em que vários componentes são voláteis. Neste caso, o vapor em equilíbrio com o líquido contém os dois componentes da mistura (considerando é claro misturas binárias!).

Numa solução ideal de dois componentes voláteis, a pressão de vapor de cada um deles é dada através da lei de Raoult:

$$P_A = x_A P_A^* \quad \text{e} \quad P_B = x_B P_B^*$$

onde  $P_A^*$  é a pressão de vapor do componente A puro e  $P_B^*$  a do componente B puro.

A pressão de vapor total é então dada por:

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* \\ &= P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A \end{aligned}$$

Isto mostra que a pressão de vapor total (a T cte) varia linearmente com a concentração, como já havíamos mostrado atrás, e como podemos observar na figura seguinte:

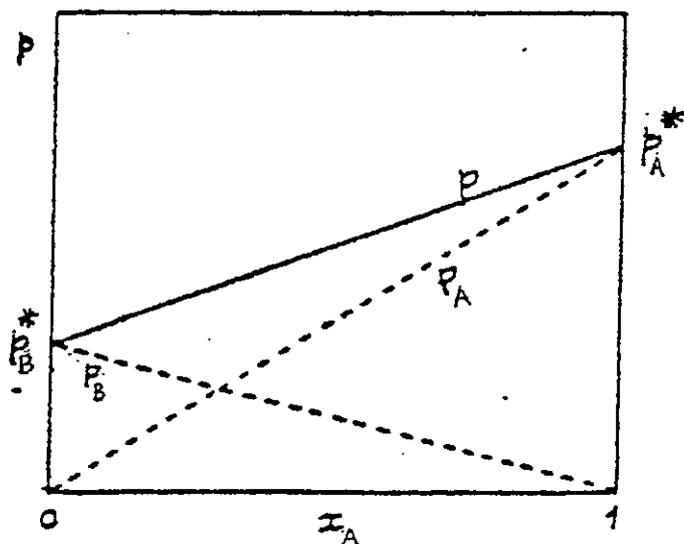


figura 7.12. diagrama de pressão-composição da fase líquida , para uma mistura binária ideal

Soluções binárias que obedecem à lei de Raoult são por exemplo , benzeno/tolueno ,  $\text{CCl}_4/\text{SCl}_4$  , cloreto de etileno/brometo de etileno , e outras , em que a semelhança de estruturas é notória.

A composição do vapor e do líquido não é necessariamente a mesma. Parece óbvio que o vapor deve ser mais rico no componente mais volátil . Isto pode ser confirmado , recorrendo à lei de Dalton:

$$y_A = P_A/P \quad \text{e} \quad y_B = P_B/P$$

Tomar em atenção que a partir de agora usaremos  $y$  para designar a fracção molar na fase de vapor e manteremos  $x$  para a fracção molar na fase líquida.

A partir das expressões anteriores, podemos escrever:

$$y_A = x_A P_A^* / ( P_B^* + ( P_A^* - P_B^* ) x_A )$$

e

$$y_B = 1 - y_A$$

Resolvendo em ordem a  $x_A$ , obtemos:

$$x_A = y_A P_B^* / ( P_A^* + ( P_B^* - P_A^* ) y_A )$$

e

$$P = x_A P_A^* + x_B P_B^* = P_A^* P_B^* / ( P_A^* + ( P_B^* - P_A^* ) y_A )$$

A figura seguinte representa a pressão de vapor  $P$ , em função da composição do vapor,  $y_A$ .

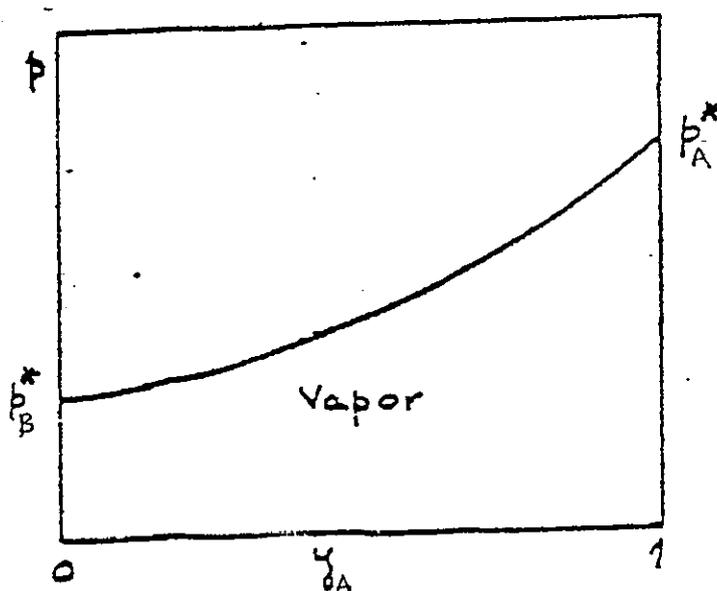


figura 7.13. diagrama de pressão-composição da fase de vapor , para uma mistura binária ideal

A sobreposição dos dois gráficos anteriores , resulta na figura seguinte , onde se encontra representada a pressão de vapor em função da composição global do componente A , na mistura. A curva superior é a curva de composição do líquido e a inferior a curva de composição do vapor , ou seja , na curva superior  $z_A = x_A$  e na curva inferior  $z_A = y_A$ .

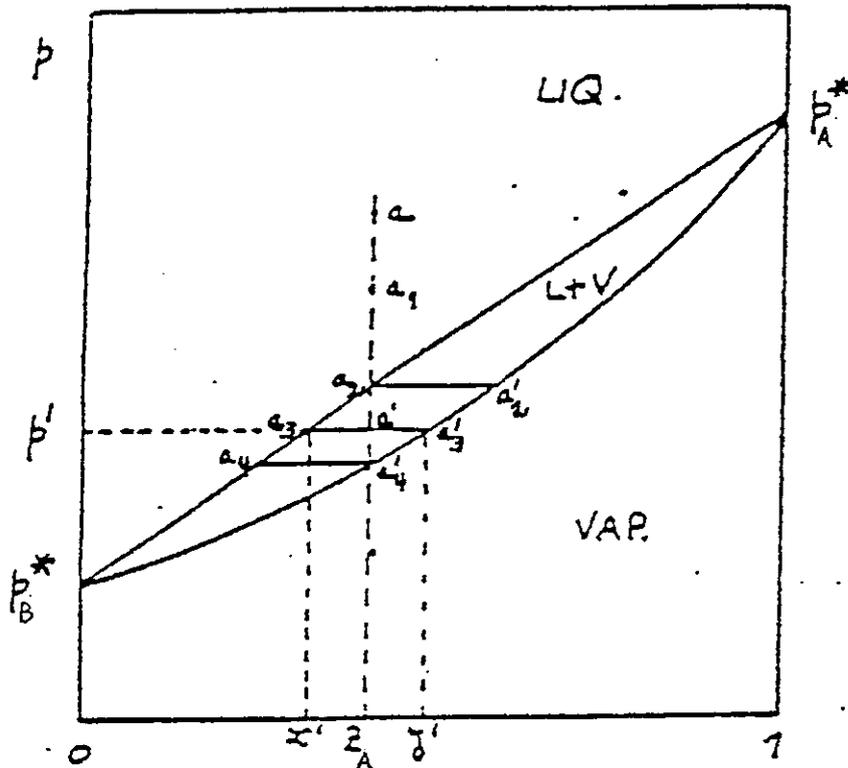


figura 7.14. dependência da pressão , com a composição da mistura

O líquido é estável acima da curva do líquido , e o vapor abaixo da curva de vapor. Na região intermédia (L+V) , há uma situação de equilíbrio , com coexistência de ambas as fases. Assim , para uma composição global  $z_A$  , e á pressão total  $p'$  o líquido de composição  $x'$  está em equilíbrio com o vapor de composição  $y'$ .

A linha  $a_2a'_2$  , chamada tie-line , descreve um estado de pressão constante , e como  $T$  está fixada , a regra das fases de Gibbs permite concluir que o estado do sistema está completamente definido!

Para determinar as quantidades relativas das fases em presença é necessário contudo saber  $z_A$  , e utilizar a regra da alavanca.

Suponhamos uma mistura de composição  $a$  que sofre uma diminuição de pressão . No ponto  $a_1$  o sistema é inteiramente líquido , e assim permanece até a mistura

atingir o ponto  $a_2$  , ponto no qual podem existir líquido e vapor , sendo a composição do líquido dada por  $a_2$  e a do pouco vapor existente por  $a_2'$  . De notar que a primeira porção de vapor que aparece é mais rica no componente A , o mais volátil.

Continuando a reduzir a pressão do sistema , a composição do líquido vai variando entre  $a_2$  e  $a_4$  e a do vapor entre  $a_2'$  e  $a_4'$  , embora a composição global continue a ser  $a$ . Em  $a'$  o líquido tem a composição  $x'$  , enquanto o vapor tem a composição  $y'$ . As porções relativas de vapor e líquido são , para uma dada  $P$  e composição global , dadas por:

$$n(\text{líquido})/n(\text{vapor}) = \overline{a'_2 a_3} / \overline{a'_3 a_2}$$

Esta é a aplicação da regra da alavanca.

Continuando a reduzir a pressão atinge-se o ponto onde a composição de vapor é  $a_4'$  , e o último traço de líquido é dado por  $a_4$  , que é mais rico no componente menos volátil. Baixando um pouco mais , o líquido desaparece , e só temos vapor de composição  $a$ .

### 7.7. Diagramas de Temperatura-composição a P constante e Destilação

De modo a compreender o que se passa numa operação muito importante, e de grande aplicabilidade, a destilação, torna-se conveniente utilizar diagramas de temperatura-composição, a P constante, forma como é normalmente realizada. Na figura abaixo, encontra-se um diagrama deste tipo, para uma mistura binária ideal.

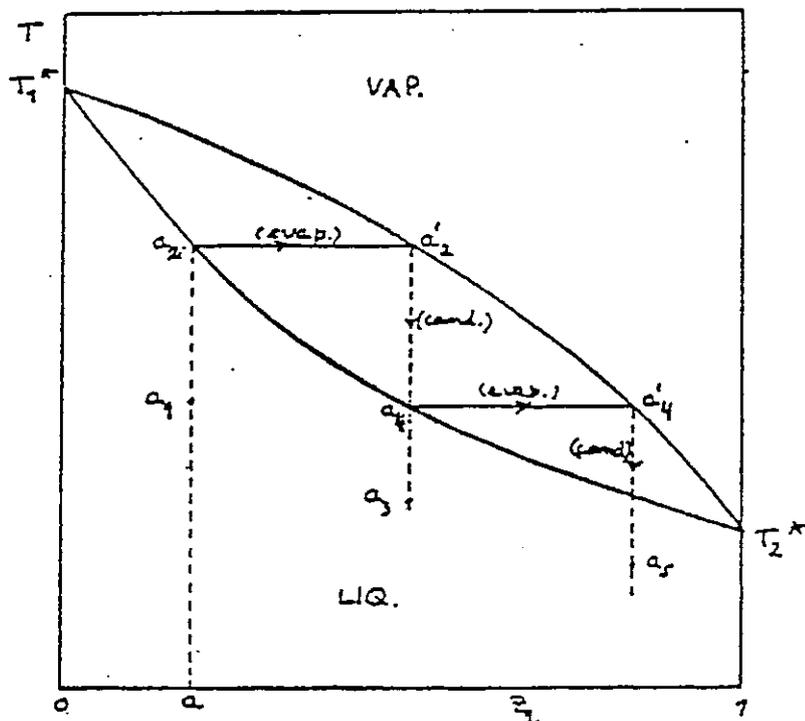


Figura 7.15. diagrama Temperatura-composição para uma mistura binária ideal.

Passamos agora a descrever a destilação. Considere uma mistura líquida de composição  $a$ , que vai ser aquecida. À temperatura correspondente ao ponto  $a_1$ , o

sistema consiste unicamente de líquido , e assim permanece até  $a_2$  , altura em que aparece a primeira porção de vapor , de composição  $a_2'$ . Logicamente o vapor é mais rico no componente mais volátil ( o de menor temperatura de ebulição ).

Este facto está na base da separação por destilação, de sistemas voláteis , pois o vapor formado é retirado e condensado.

Suponhamos então que o vapor formado é condensado. A primeira porção de líquido resultante da condensação desse vapor tem a composição  $a_4$  , e é mais rico no componente mais volátil. Como consequência da condensação a temperatura do destilado baixa até ao ponto  $a_3$  , por ex<sup>o</sup>. Se for novamente aquecido então entra em ebulição à temperatura correspondente a  $a_4$  , originando vapor de composição  $a_4'$  , que é ainda mais rico no componente mais volátil , e assim sucessivamente. Consegue-se , por este processo obter A praticamente puro.

Na prática não se recolhe sempre o condensado , mas utiliza-se uma coluna de fraccionamento.

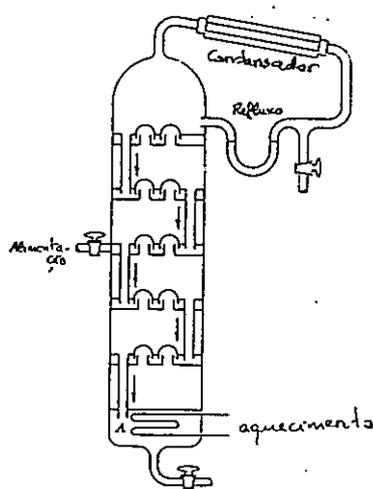


figura 7.16. coluna de fraccionamento , para destilação

Os vários equilíbrios vão-se estabelecendo nos vários pratos da coluna de fraccionamento.

### 7.8. Soluções Reais

Algumas misturas reais apresentam comportamentos quase ideais, sobretudo quando as suas moléculas são semelhantes.

Contudo, verifica-se que na maioria dos casos existem desvios, mais ou menos acentuados, ao comportamento ideal. Estes desvios são evidentes em misturas onde existem ligações fortes, nomeadamente ligações por ponte de hidrogénio (exº água/etanol).

Por vezes estas curvas, T-composição, apresentam o aspecto da figura seguinte:

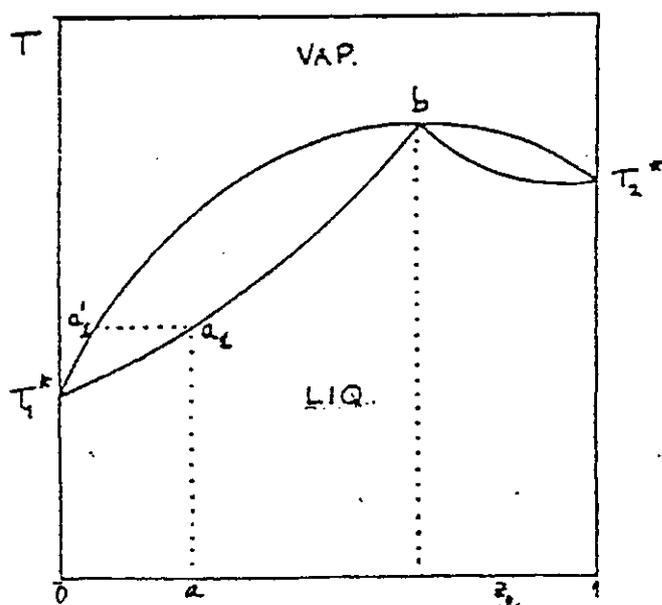


figura 7.17. diagrama de Temperatura-composição para uma mistura com desvios negativos à Lei de Raoult.

No ponto  $b$ , a composição das fases líquida e gasosa são iguais ( $x=y$ ). A esta composição chama-se uma mistura azeotrópica.

As misturas que contêm um ponto azeotrópico não podem ser completamente separadas nos seus constituintes por destilação fraccionada, contrariamente ao que acontece com as misturas ideais. Assim, considere-se o líquido de composição  $a$ . Ao entrar em ebulição, o vapor formado, de composição  $a_1'$ , é mais rico no componente 1. À medida que se procede à evaporação, e se retira o vapor, a composição do líquido varia na linha  $a_1-b$ . A temperatura de ebulição da mistura aumenta, e o vapor torna-se mais rico no componente 2. Quando o líquido atinge a composição  $b$ , o vapor tem a mesma composição que o líquido, e já não poderá haver alteração de composição.

Outro tipo de comportamento é o da figura seguinte:

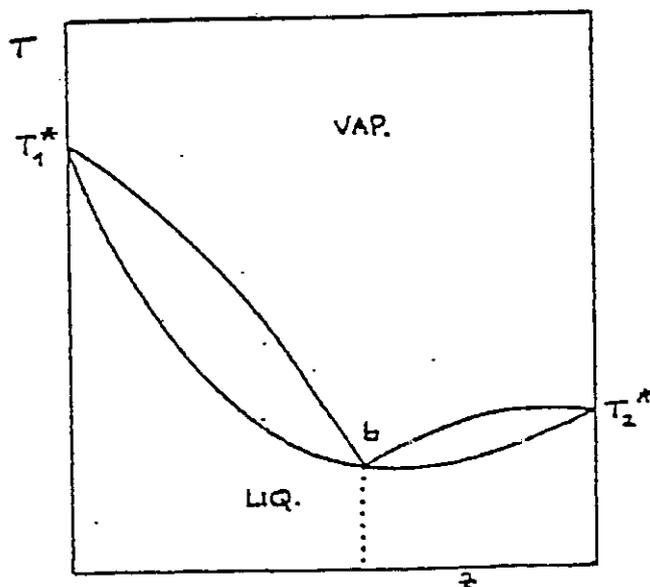


figura 7.18. diagrama de Temperatura-composição para uma mistura com desvios positivos à Lei de Raoult

Neste caso , as pressões de vapor da mistura apresentam valores superiores aos obtidos pela Lei de Raoult , e por isso as temperaturas de ebulição da mistura apresentam um mínimo.

Na tabela seguinte apresentam-se alguns exemplos de misturas azeotrópicas , para a pressão de 1 atm.

Desvios negativos à Lei de Raoult

Componente 1		Componente 2		Azeótropo	
$t_{eb}/^{\circ}C$		$t_{eb}/^{\circ}C$		compos(% 1 )	$t_{eb}/^{\circ}C$
H <sub>2</sub> O	100	HCl	-80	20.2	108.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	182.2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	184.3	42	186.2
CHCl <sub>3</sub>	61.2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56.1	78.5	64.4

Desvios positivos à Lei de Raoult

H <sub>2</sub> O	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78.3	4.0	78.2
CCl <sub>4</sub>	76.8	CH <sub>3</sub> OH	64.7	79.4	55.7
CHCl <sub>3</sub>	61.2	CH <sub>3</sub> OH	64.7	87.4	53.4

A discussão sobre soluções reais foi , até aqui , grandemente qualitativa. Vamos agora referir alguns aspectos quantitativos.

A forma geral para o potencial químico de um soluto ou solvente ( real ou ideal ) é:

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln P_A/P_A^*$$

No caso de soluções ideais , que obedecem à lei de Raoult , escrevemos:

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A$$

O estado padrão do soluto ou solvente é o líquido puro a 1 atm.

Quando a solução não obedece à Lei de Raoult podemos manter a expressão anterior , substituindo  $x_A$  por  $a_A$  , ou seja , actividade de A.

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln a_A$$

Podemos considerar a actividade como a 'fracção molar efectiva':

$$a_A = P_A/P_A^*$$

Como todos os solventes obedecem à Lei de Raoult , temos que:  $a_A \longrightarrow x_A$  quando  $x_A \longrightarrow 1$ . Podemos quantificar esta relação introduzindo o coeficiente de actividade:

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A \quad , \quad \gamma_A \longrightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_A \longrightarrow 1$$

Daqui tiramos a expressão para o potencial químico ,  
que vem:

$$\mu_A = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

Repare-se na semelhança com o potencial químico para um gás real.

Para o soluto , numa solução a diluição ideal , ou seja que segue a Lei de Henry , a pressão de vapor é dada por:

$$P_B = K_B \cdot x_B$$

Então o potencial químico vem:

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^* + RT \ln P_B/P_B^* \\ &= \underbrace{\mu_B^* + RT \ln K_B/P_B^*}_{cte} + RT \ln x_B \end{aligned}$$

Os dois primeiros termos da equação anterior são constantes , logo podemos agrupá-los , e formar um novo potencial químico padrão ,  $\mu^+$  , tal que:

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln x_B$$

No caso real , tal como anteriormente , podemos escrever:

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln a_B , \text{ com } a_B = P_B/K_B$$

e  $a_B = \gamma_B \cdot x_B$  , mas  $a_B \longrightarrow x_B$  quando  $x_B \longrightarrow 0$ .

De notar que  $\mu^+$  é um estado hipotético , para o soluto puro , i.é., não é realizável fisicamente.

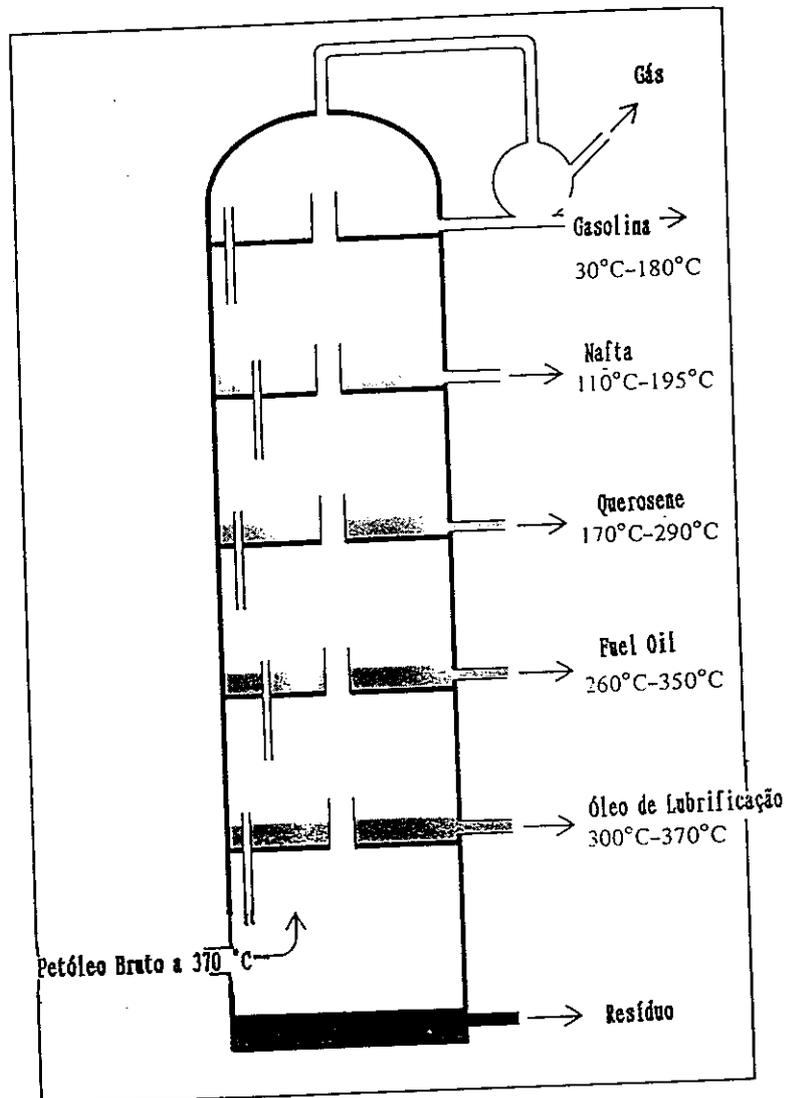
#### TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: a destilação do petróleo bruto

O petróleo , para além de ser ainda a principal fonte de energia da humanidade , fornece inúmeros produtos químicos , usados no fabrico de plásticos , roupas , etc.

O petróleo é uma mistura complexa de alcanos , alquenos , cicloalcanos , e compostos aromáticos ( não é portanto uma mistura binária!!).

Antes de refinado , o petróleo bruto é um líquido escuro e viscoso , e que foi formado na crosta terrestre, à milhares de anos , pela decomposição anaérobica de tecidos animais e vegetais. Os depósitos de petróleo encontram-se em todo o mundo , como nos E.U.A. , Rússia , México , China , etc., e sobretudo no Médio Oriente.

Embora o petróleo seja composto por milhares de compostos diferentes , pode ser separado de acordo com os pontos de ebulição destas substâncias. Os vários componentes são pois separados por destilação fraccionada , em colunas como a da figura seguinte:



O vapor formado , é condensado nos vários pratos , de acordo com a temperatura a que cada fracção condensa. Os gases são colhidos no topo. A gasolina é talvez um dos componentes mmais importantes , embora seja em si uma mistura.

Na tabela seguinte encontram-se as principais fracções do petróleo, e a sua finalidade usual, bem como o número de átomos de carbono, da cadeia carbonada.

<u>Fracção</u>	<u>nº de át. Carbono</u>	<u>T<sub>eb</sub>/ °C</u>	<u>uso</u>
<i>gás natural</i>	<i>C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub></i>	<i>-161 a 20</i>	<i>gás cozinhas</i>
<i>Éter Petróleo</i>	<i>C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub></i>	<i>30 a 60</i>	<i>solvente</i>
<i>Gasolina</i>	<i>C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub></i>	<i>30 a 180</i>	<i>combustível</i>
<i>Fuel Oil</i>	<i>C<sub>14</sub> - C<sub>18</sub></i>	<i>260 a 350</i>	<i>prod. Electric.</i>
<i>Óleos Lubrif.</i>	<i>C<sub>15</sub> - C<sub>24</sub></i>	<i>300 a 370</i>	<i>lubrificantes</i>
<i>Resíduo</i>	<i>&gt; C<sub>24</sub></i>	<i>&gt; 370</i>	<i>alcatrão</i>

## BIBLIOGRAFIA

1. Garland , C.W. e Shoemaker , D.P. , " Experiments in Physical Chemistry" , McGraw-Hill , Nova Iorque , 1967
2. Smith , E.B. , "Fundamentos de Termodinâmica Química", Livraria Almedina , Coimbra , 1977
3. Nieto de Castro e Luisa Abrantes , " Estados de Agregação e Propriedades da Matéria" , ed AEFCL , Lisboa,1983
4. Pinto Peixoto , J. , " Entropia e Ainda Entropia", ed. Universidade do Algarve , Faro, 1984
5. Atkins , P.W. , " Physical Chemistry" , 4<sup>th</sup> ed. , Oxford University Press , Oxford , 1990
6. Chang , R., "Chemistry" , 4<sup>th</sup> ed. , McGraw-Hill, Nova Iorque , 1991
7. Redinha , J.S. , " A Termodinâmica: Do Nascimento da Ciência à Entrada na Química" , Discurso de abertura solene do ano lectivo de 1991/92 na Universidade de Coimbra , Coimbra ,1991

- Atkin, Elements of Physical Chemistry

- Van Ness

## INDICE

pág

### CAPÍTULO I. Primeiro Princípio da Termodinâmica e Termoquímica.

1.1. Introdução .....	4
1.2. O Primeiro Princípio da Termodinâmica .....	8
1.2.1. Trabalho .....	10
1.2.2. Calor .....	14
1.2.3. A experiência de Joule .....	18
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: Neve artificial</i> .....	19
1.3. Termoquímica .....	21
1.3.1. A entalpia .....	21
1.3.2. Variação da entalpia em reacções químicas ....	26
1.3.3. Entalpias de Formação Padrão .....	27
1.3.4. Reacções de Combustão .....	28
1.3.5. Variação da Entalpia com a Temperatura .....	30

### CAPÍTULO II. Entropia e 2º Princípio da Termodinâmica

2.1. Entropia e 2º Princípio da termodinâmica .....	34
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: A chuva</i> .....	42
2.2. Cálculos de Variação de Entropia .....	43
2.2.1. Num Processo Isotérmico e Reversível .....	43
2.2.2. Num Processo Isotérmico e Irreversível .....	44
2.2.3. Variação de Entropia com a Temperatura a P cte	44
2.2.4. Variação de Entropia numa transição de Fase ..	45
2.3. Entropia Absoluta e 3º Princípio da Termodinâmica	46

### CAPÍTULO III. Energia de Gibbs e Tendência Natural

#### Para o Equilíbrio

3.1. A Energia de Gibbs .....	50
3.2. Energia de Gibbs Padrão .....	52
3.3. Propriedades da Energia de Gibbs .....	53

3.4. Variação da Energia de Gibbs com a Temperatura .	56
3.5. Dependência da Pressão .....	58
<b>CAPÍTULO IV. O Equilíbrio em reacções químicas</b>	
4.1. Energia de Gibbs e Reacções Químicas .....	61
4.2. Reacções Químicas e Formação de Estados de Eqº..	63
4.3. Constante de Eqº em Sistemas Gasosos Perfeitos..	67
4.3.1. Ctes de Eqº Expressas em Fracções molares e ..	68
4.4. Influência da Pressão na Constante de Equilíbrio	69
4.5. Equações Químicas e Constante de Equilíbrio ....	70
4.6. Cte de Eqº e Evolução dos Sistemas Químicos:o	
Princípio de Le Chatelier .....	71
4.7. Variação da Constante de Eqº com a Temperatura .	73
4.8. Constante de Equilíbrio em Sistemas Heterogéneos	75
4.9. Resumo do Princípio de Le Chatelier .....	76
4.10. Cálculo de Quantidades de Equilíbrio .....	77
4.11. Eqº em Sistemas Gasosos Reais: a Fugacidade ...	81
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO:A vida a elevadas altitudes</i>	
<i>e a produção de hemoglobina .....</i>	85
<b>CAPÍTULO V. Equilíbrio de Fases</b>	
5.1. A Regra das Fases de Gibbs .....	88
5.2. Equilíbrio de Fases em Sistemas de 1 Componente	91
5.3. A Equação de Clayperon .....	93
5.3.1. Equilíbrio Sólido - Líquido .....	94
5.3.2. Equilíbrio Líquido - Gás .....	96
5.3.3. Equilíbrio Sólido - Gás .....	99
5.3.4. Integração da Equação de Clayperon .....	100
5.4. Alguns Exemplos de Diagramas de Fase .....	103
5.4.1. A Água .....	103
5.4.2. O Dióxido de Carbono .....	104

5.4.3. O Hélio .....	106
5.4.4. O Carbono .....	107
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: A Liofilização</i> .....	109
5.5. Alguns Comentários sobre o Ponto Crítico .....	110
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: Extração supercrítica</i> ..	112
CAPÍTULO VI. Introdução ao Estudo da Termodinâmica ..	
de Misturas Simples	
6.1. Volume Molar Parcial .....	115
6.2. Potencial Químico .....	119
6.3. Mistura de Fases Ideais .....	120
CAPÍTULO VII . Soluções	
7.1. Soluções Ideais .....	125
7.2. Soluções Diluídas Ideais .....	129
7.3. Misturas de Líquidos Ideais .....	131
7.4. Funções de Excesso .....	132
7.5. Soluções Contendo Solutos Não Voláteis .....	133
7.5.1. Elevação Ebulioscópica .....	135
7.5.2. Depressão Crioscópica .....	138
7.5.3. Pressão Osmótica .....	141
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: A Dessalinação</i> .....	145
7.6. Soluções Contendo Dois Componentes Voláteis ....	147
7.7. Diagramas de Temperatura-Composição e Destilação	153
7.8. Soluções Reais .....	155
<i>A TERMODINÂMICA EM ACÇÃO: A destilação do petróleo</i>	160
BIBLIOGRAFIA .....	163