Apontamentos Aula nº1

Química-Física

BETTER MINDS

De estudantes para estudantes

AULA Nº1

Sumário

QUÍMICA - FISICA

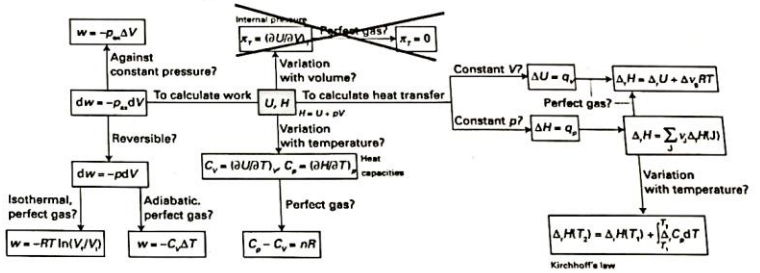
I – Leis da termodinâmica:

1) A 1ª. Lei da Termodinâmica
- Trabalho e Calor
- Entalpia
- Capacidade Calorífica

Ref (1), Cap. 3, pg. 73 – 92.

I – Leis da termodinâmica

1) Primeira lei da termodinâmica



Enunciado da 1-ª Lei da Termodinâmica

não há transferência de energia nem matéria

U

A energia interna de um sistema isolado é constante

ou

A energia pode ser convertida de uma forma em outra, mas não pode ser criada ou destruída

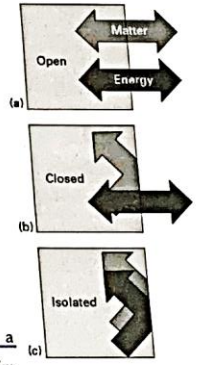
ou

A energia total do Universo é constante

Sistema + vizinhança

Sistema

O sistema é a amostra ou mistura reaccional em que estamos interessados. Fora do sistema está a vizinhança. O sistema mais a vizinhança é por vezes denominado universo

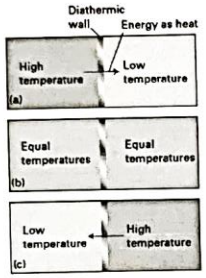


Os sistemas podem ser classificados de acordo com o tipo de interacção com a vizinhança. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um sistema fechado troca energia mas não matéria. Um sistema isolado não troca energia nem matéria, não tem contacto com a vizinhança

É importante definir a fronteira para saber que tipo de variáveis usar.

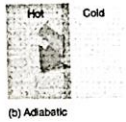
BETTER MINDS
Do estudantes para estudantes

Sistema → adiabático (isolado)
→ diatérmico (fechado ou aberto)
aberto
fechado isolado



Sistema Diatérmico (aberto e fechado)

Constituído por paredes que permitem transferências de calor



SÉRIE 1

- Processo adiabático decorre tão rapido que não ha tempo de haver transferência de calor entre o sistema e a vizinhança.

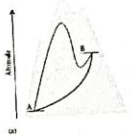
Sistema Adiabático

Constituído por paredes que **não** permitem transferências de calor

$\Delta U = W + q$ ($q = 0$) → 1ª lei da termodinâmica

Funções de Estado → Todas as funções de estado escrevem-se com letra maiúscula.

Propriedade com um valor que depende unicamente do estado corrente do sistema e é independente da maneira como o estado foi atingido



A altitude de um determinado local numa montanha é como uma função de estado termodinâmica: independentemente do caminho que se tome entre dois pontos a variação de altitude fem o mesmo valor

Da mesma forma o volume a temperatura e a pressão também são funções de estado

Podemos dividir a energia do Universo em duas parcelas

$$E_{Universo} = E_{sistema} + E_{vizinhança}$$

Para um dado processo as variações de energia são:

$$\Delta E_{Universo} = \Delta E_{sistema} + \Delta E_{vizinhança} = 0$$

$$\Delta E_{sistema} = -\Delta E_{vizinhança}$$

A energia total de um sistema é dada por: → energia cinética → energia potencial → energia interna

$$E_{Sistema} = KE + PE + U$$

onde KE é a energia cinética, PE é a energia potencial e U a energia interna do sistema

Na maioria dos casos considera-se que o sistema se encontra em repouso e não se encontra exposto a campos externos, logo KE e PE tomam o valor zero, sendo:

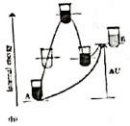
→ sem movimento $E_c = \phi$

→ sem interferência do campo magnético $E_p = \phi$

$$E_{Sistema} = U$$

Energia interna do sistema → consideramos que a $E_p \approx 0$

A energia interna é uma função de estado:



Se um sistema varia entre dois estados A e B, a variação de energia interna é a mesma independentemente do caminho seguido (sequência de alterações físicas ou químicas) entre os dois estados

Expressão matemática da 1-ª Lei da Termodinâmica

Em geral, a variação de energia interna de um sistema resulta de transferências de energia sob a forma de calor e de trabalho:

$$\Delta U = q + w$$ → q e w não são funções de estado

SÉRIE 1

ou para uma variação infinitesimal: → muito pequena

$$dU = dq + dw$$

d → derivada

tanto o trabalho (w) como o calor (q) são formas de energia

Trabalho

O trabalho requerido para mover um objecto uma determinada distância contra uma força oposta é calculado multiplicando a força pela distância:

Trabalho = força x distância

↳ aplicação da força x a consequência da aplicação dessa força

As unidades de trabalho e energia são o Joule

$1\ J = 1\ Kgm^2s^{-2}$

Trabalho – Gesto contra uma força oposta

Diversas formas de trabalho:

Realização de trabalho → exerço uma força

TABLE 6.1 Varieties of Work

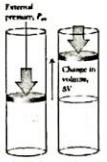
Type of work*	w	Comment	Units*
	$-P_{ex}\Delta V$	P_{ex} is the external pressure ΔV is the change in volume	Pa m^3
extension	$f\Delta l$	f is the tension Δl is the change in length	N m
raising a weight	$mg\Delta h$	m is the mass g is the acceleration of free fall Δh is the change in height	kg $m\,s^{-2}$ m
electrical	$\phi\Delta q$	ϕ is the electrical potential Δq is the change in charge	V C
surface expansion	$\gamma\Delta A$	γ is the surface tension ΔA is the change in area	$N\,m^{-1}$ m^2

*For work in joules (J). Note that 1 N·m = 1 J and 1 V·C = 1 J.

Trabalho de expansão

Trabalho de expansão – envolve variação de volume

Determinação do trabalho de expansão realizado por um dado sistema sobre a sua vizinhança contra uma pressão constante



(a) (b)

Um sistema realiza trabalho quando se expande contra uma pressão exterior. (a) Gás num cilindro com o pistão preso; (b) o pistão é libertado e o gás expande, exercendo uma força contra a pressão exterior, P_{ex}. O trabalho realizado é proporcional a P_{ex} e à variação de volume, ΔV, que o sistema sofre

↳ expande-se até a pressão exterior igualar à pressão interior

$P = \frac{f}{A}$ → distância

Porque a pressão é a força dividida pela área ($P = f/A$), a força que se opõe à expansão é o produto da pressão que actua no exterior do pistão (P_{ex}) pela área do pistão (A)

$$f = P_{ex} A$$

Supondo que o pistão se desloca uma distância d, o trabalho realizado vai ser:

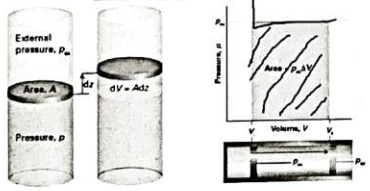
$$w = -dP_{ex} A$$ → força

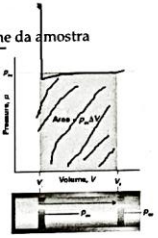
Contudo, o produto da área do pistão pela distância que este se moveu é igual à variação de volume da amostra

$$dA = \Delta V$$

Logo o trabalho realizado pela expansão do gás é:

$$w = -P_{ex}\Delta V$$ → variação finita





Quando um sistema se expande, perde energia sob a forma de trabalho, portanto quando ΔV é positivo (expansão), w é negativo

Consideramos sempre a perspetiva do sistema, pelo que se ele realiza w (trabalho), perde energia, logo $w < 0$.

Convenção de sinais para o trabalho

Processo	Sinal
Trabalho realizado pelo sistema na vizinhança	−
Trabalho realizado no sistema pela vizinhança	+

perde energia ↑ → expansão

→ compressão ↓ ganha energia

Expansão livre – Expansão contra uma pressão exterior nula. O sistema não realiza trabalho de expansão quando se expande no vácuo

↓

a variação do volume não é 0, apenas não realiza trabalho

BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

Os processos reversíveis servem como referência, pois é através deles que comparamos tudo o que estudamos.

Processo Reversível – *Processo que pode ser revertido por uma variação infinitesimal da variável. Processo no qual o sistema se encontra sempre infinitamente próximo do estado de equilíbrio*

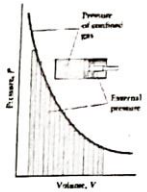
Processo Irreversível – *Processo que não pode ser revertido por uma variação infinitesimal da variável* → maior parte dos sistemas na natureza são irreversíveis.

Expansão contra uma pressão exterior que difere de uma quantidade finita (mensurável) da pressão do sistema é um processo irreversível, já que uma variação infinitesimal da pressão exterior não altera a direção do movimento do pistão

Se por exemplo a pressão do sistema é 2 atm numa dada fase da expansão e a pressão exterior é 1 atm, então uma variação infinitesimal na pressão exterior não converte a expansão em compressão

Recorrendo à expressão do trabalho de expansão contra uma pressão constante temos para variações infinitesimais de volume

$$dw = -P_{ex}dV$$ → d → variações pequenas



Uma vez que a pressão exterior iguala a pressão do gás em cada fase da expansão reversível, a expressão anterior toma a forma

$$dw = -PdV$$

Em cada fase da expansão, a pressão relaciona-se com o volume recorrendo à lei dos gases ideais ($PV = nRT$), logo

$$dw = -\frac{nRTdV}{V}$$

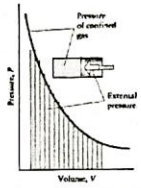
processo isotérmico → T não varia, pelo que só há variação de volume

Se não fosse isotérmico, não poderia fazer isto

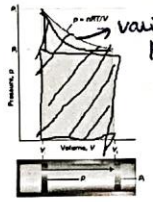
Determinação do trabalho de uma expansão isotérmica reversível de um gás → sem alteração de T

gás ideal (as partículas não chocam umas contra as outras)

Numa expansão isotérmica, a pressão do gás ideal diminui à medida que este se expande segundo a Lei de Boyle. Portanto, para se obter uma expansão reversível a pressão externa tem de ser gradualmente reduzida por passos com a variação de volume



Quando um gás se expande reversivelmente, a pressão exterior iguala a pressão do gás em cada passo da expansão



variações pequenas

a Pinterna tem de estar em equilíbrio com a Pexterna

SÉRIE nº1

Expansão isotérmica de um gás:

$$-w = -P_{ex}\Delta V \quad m^3$$

IRREVERSÍVEL

(a Pexterna é constante)

O trabalho realizado é a soma destas contribuições infinitesimais à medida que o volume varia entre o seu valor inicial e o seu valor final.

Ou seja, o trabalho realizado é dado pelo integral

$$w = -\int_{V_{inicial}}^{V_{final}} \frac{nRTdV}{V} = -nRT\int_{V_{inicial}}^{V_{final}} \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_{final}}{V_{inicial}}$$

Trabalho de expansão REVERSÍVEL

SÉRIE nº1

Sabendo que

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + const.$$

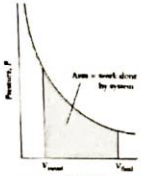
e que a temperatura passa para fora do integral uma vez que temos uma expansão isotérmica (a temperatura é constante durante o processo de expansão)

Assim, garantindo que o gás é ideal, o trabalho de uma expansão isotérmica reversível de um volume inicial para um volume final é dado por : → a $P_{externa}$ varia

$$w = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{inicial}}$$

Série nº1

Uma interpretação pictórica da equação (1) é de que, à parte do sinal, **o trabalho realizado pelo sistema devido à expansão é igual à área abaixo da curva do gráfico da pressão exterior** (igual à pressão do gás) **em função do volume** (isotérmica)



O trabalho realizado no sistema é igual ao negativo desta área

Expansão Reversível numa transformação isotérmica de um gás ideal: $w = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{inicial}} \Leftrightarrow w = -nRT \ln \frac{P_{inicial}}{P_{final}}$ → se nos derem apenas a pressão

$R = 8{,}314\ J/mol\ K$

Convenção de sinais para o calor

Processo	Sinal	
Calor absorvido pelo sistema da vizinhança (Processo Endotérmico)	+	→ entra energia
Calor absorvido pela vizinhança do sistema (Processo Exotérmico)	-	→ sai energia

A energia que abandona um sistema como calor transfere-se para a vizinhança. Assim se, no mesmo processo, q for a energia transferida como calor da vizinhança para o sistema e q_{viz} a energia transferida sob a forma de calor do sistema para a vizinhança então

$q = -q_{viz}$ → quando não há perdas

Série nº2

Temperatura (T) ≠ calor (q).
↓
função de estado

Calor

Transferência de energia como resultado da diferença de temperaturas

Quando a energia é transferido unicamente sobre a forma de calor $\Delta U = q$

A energia transferida sobre a forma de calor é medida em **Joule (J)**.

Outras unidades

Caloria - energia necessária para aumentar 1°C a temperatura de 1g de água

1 cal = 4,184 J

letra maiúscula

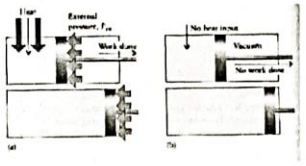
Caloria nutricional (Cal) = 1 kcal → mil calorias

Tanto o calor como o trabalho não são funções de estado.

O calor ou o trabalho não são funções de estado, não são propriedades de um sistema

Trabalho:

Expansão isotérmica de um gás ideal:

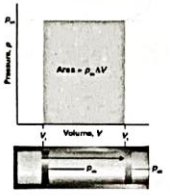


(a) o gás realiza trabalho quando se expande contra uma pressão exterior

(b) o gás não realiza trabalho, uma vez que se expande para o vácuo

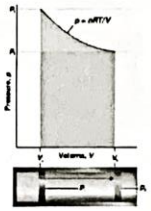
expansão no vácuo: $w = \emptyset$ → não faz nenhuma pressão

(c) Processo irreversível



Realiza-se mais trabalho

(d) Processo reversível



Calor: A alteração de temperatura de um sistema pode ser realizada de diversas formas $q = ms\Delta T$ (usando resistência)

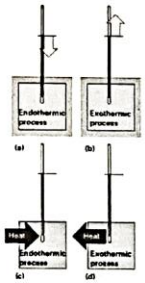
Entalpia → não é mais do que o calor a pressão constante $\Delta H = q_p$

Transferência de Calor a Pressão constante

A função de estado que nos permite seguir as variações de energia a pressão constante é denominada **Entalpia (H)**.

$$H = U + PV$$

A variação de entalpia de um sistema é igual ao calor libertado ou absorvido pelo sistema a pressão constante



Processo Endotérmico	$\Delta H > 0$
Processo Exotérmico	$\Delta H < 0$

Consideremos um processo a pressão constante para o qual a variação de energia interna é ΔU e a variação de volume é ΔV. Pela definição de entalpia

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$$

$\Delta U + \Delta(PV)$

$\Delta U + P\Delta V + V\Delta P$ → 0

Usando a 1.ª Lei da Termodinâmica ($\Delta U = q + w$), sendo q a energia fornecida sob a forma de calor e w a energia fornecida sob a forma de trabalho, obtemos

$$\Delta H = \overbrace{q + w}^{\Delta U} + P\,\Delta V$$

Considerando que o único trabalho que o sistema pode fazer é o de expansão ($w = -P_{ex}\Delta V$)

$$\Delta H = \overbrace{q - P_{ex}\Delta V}^{w} + P\,\Delta V$$

Quando se trata de um sistema aberto para o exterior $P_{ex} = P$, logo

$$\Delta H = q_p$$

Isotérmico + Gás ideal

Num gás ideal, as moléculas estão tão afastadas que não se encontram, por mais compressão ou expansão que se realize.

Trabalho de expansão isotérmico

Processo **isotérmico** é um processo no qual a **temperatura** se mantém **constante**

Para um gás ideal a energia interna é independente do volume, logo para um gás deste tipo a energia interna depende apenas da temperatura

Processo **isotérmico** → $\Delta U = 0$

Assim, tendo em conta que $\Delta U = q + w$, verifica-se que para a expansão isotérmica de um gás ideal, o calor absorvido pelo gás é igual ao trabalho realizado pelo gás na vizinhança:

$$q = -w$$

A variação de entalpia da expansão isotérmica de um gás ideal vai ser nula, já que $\Delta H = 0$

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

$\Delta U + \Delta(nRT)$

$\Delta U = 0$ (processo isotérmico) e pela Lei de Boyle PV é constante a temperatura e nº de moles constante ($\Delta(PV) = 0$)

- calor → energia em trânsito

se a T não varia:

$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$

$\Leftrightarrow \Delta H = \Delta PV \Leftrightarrow \Delta H = \Delta nRT$

não se usa em processos isotérmicos!

Sênior n.º 1

Capacidade Calorífica → função de estado (letra maiúscula)

Quando calor é adicionado a uma substância, a sua temperatura irá aumentar. Mas qual será o incremento? → depende do trajeto, pois não é uma função de estado

Este depende de:
- quantidade de calor fornecida
- quantidade de substância presente → propriedade extensiva
- natureza química e estado físico da substância
- condições sob as quais a energia é fornecida à substância

posso transformar em intensiva (não dependente da quantidade de matéria), daí representar por mol

A capacidade calorífica (C) pode ser definida como a razão entre o calor fornecido (q) e a variação de temperatura (ΔT) que esse calor provocou:

$C = q/\Delta T$ (JK^{-1}) → Propriedade extensiva

BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

$\Delta U = W + q$ → calor específico

Série n.º 1

A capacidade calorífica molar ($\bar{C}$) é definida por: → propriedade intensiva

$\bar{C} = C/n = q/n\Delta T$ $(J K^{-1} mol^{-1})$ ← normalmente para 1 mol

q

* Propriedade intensiva

Capacidade calorífica a volume constante e a pressão constante

Capacidade calorífica a volume constante (C_V) é

$\bar{C}_V = \Delta U/\Delta T$ ou $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ou $dU = C_V dT$

porque $q = \Delta U$, para um sistema que não pode fazer trabalho de expansão

a variação de energia interna depende apenas do calor

↳ volume constante → $\Delta V = 0 \Leftrightarrow PV = 0$

Capacidade calorífica a pressão constante (C_P) é

$C_P = \Delta H/\Delta T$ ou $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ ou $dH = C_P dT$

porque $q = \Delta H$, para um sistema a pressão constante

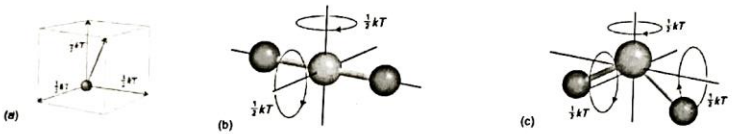
$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$; $\Delta U = q + W \Leftrightarrow \Delta H = q + \Delta PV$

$\Leftrightarrow \Delta H = q$

⚠ → Capacidade calorífica (c) → quantidade de calor que deve ser adicionada ou removida para que a sua T varia em 1 unidade $\left(C = \frac{q}{\Delta T}\right)$

⚠ → Capacidade calorífica molar ($\bar{C}$) – quantidade de calor que deve ser adicionada ou removida para que a temperatura de 1 mol de uma substância mude em 1 unidade $\left(\bar{C} = \frac{q}{n\Delta T}\right)$

Movimentos translacionais e rotacionais de átomos e moléculas e energias correspondentes a cada movimento para uma dada temperatura (T)



(a) movimento translacional, (b) movimento rotacional para molécula linear, (c) movimento rotacional para molécula não linear

A contribuição dos movimentos translacionais e rotacionais para a energia interna podem ser estimadas a partir da temperatura.

O **teorema da equipartição de energia** é usado para estimar estas contribuições.

Teorema da Equipartição de Energia

O valor médio de cada contribuição quadrática para a energia de uma molécula, numa amostra a uma temperatura T, é dada por ½ k T, sendo k é a constante de Boltzman ($k = R/N_A$).

Da definição de C_V e C_P podemos calcular os valores de ΔU e ΔH para processos levados a cabo sob condições de volume e pressão constante respectivamente:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = C_V \Delta T = n\bar{C}_V \Delta T$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P(T_2 - T_1) = C_P \Delta T = n\bar{C}_P \Delta T$$

(assumindo C_V e C_P independentes da temperatura, o que não é sempre verdade)

Interpretação molecular

As moléculas num gás podem mover-se de diferentes formas, sendo que cada modo de movimento resulta numa forma de **armazenamento de energia**

Translacional (movimento através do espaço)

Rotacional

Vibracional (oscilação dos átomos constituintes de uma molécula, relativamente uns aos outros)

Deste modo,

$\bar{U}$

U_m (translacional) = 3/2 N_A k T = 3/2 R T

U_m (rotacional linear) = 2/2 N_A k T = R T

U_m (rotacional não linear) = 3/2 N_A k T = 3/2 R T

Os valores das capacidades caloríficas podem ser relacionados com as propriedades moleculares usando as relações par a energia interna translacional e rotacional

A capacidade calorífica molar de um gás ideal monoatómico é independente da temperatura e da pressão:

Logo:

ΔU_m(translacional) = 3/2 RΔT

$$C_{V,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T} = \frac{3/2 R\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2}R \approx 12{,}5\,J\,K^{-1}mol^{-1}$$

CALHA

A capacidade calorífica molar de moléculas não lineares é superior à das moléculas lineares, uma vez que as primeiras podem rodar em torno de três eixos em vez de dois.

Moléculas Lineares

$\Delta U_m = 3/2\ R\ \Delta T + R\ \Delta T = 5/2\ R\ \Delta T$

$C_{V,m} = 5/2\ R$ $\quad C_{p,m} = 7/2\ R$

CALHA MUITO!

Moléculas não Lineares

$\Delta U_m = 3/2\ R\ \Delta T + 3/2\ R\ \Delta T = 3\ R\ \Delta T$

$C_{V,m} = 3\ R$ $\quad C_{p,m} = 4\ R$

Comparação entre C_p e C_v

$C_p > C_v$

A capacidade calorífica molar de um gás ideal a pressão constante é superior à capacidade calorífica molar a volume constante:

$$\overline{C}_{p,m} = \overline{C}_{V,m} + R$$

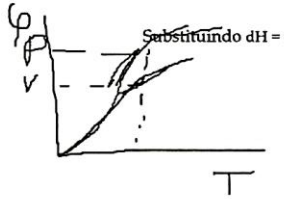
Para um gás ideal, o PV na definição de entalpia (H = U +PV) pode ser substituído por nRT, e portanto:

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

Para uma variação infinitésimal da temperatura, dT, a variação de entalpia para uma dada quantidade de um gás ideal é:

$$dH = dU + d(nRT) = dU + nRdT$$

$C_p = \frac{C_p}{n}$



Substituindo $dH = C_p dT$ e $dU = C_v dT$ na equação anterior, obtemos:

$$C_p dT = C_v dT + nR dT$$

$$C_p - C_v = nR \quad \text{ou} \quad \overline{C}_p - \overline{C}_v = R$$

$C_p = C_v + nR$

nR são constantes, pelo que posso tirar da "d" (derivada)