

IQF - Anotações dos Slides

Felipe B. Pinto 61387 - MIEQB

11 de janeiro de 2022

Conteúdo

Slide I Introdução a ca-		1 Forças Intermoleculares .	10
deira	2	2 Trabalho	11
1 Pressão	2	3 Calor	12
2 Lei de Boyle	2	4 1ª Lei da termodinâmica .	13
3 Lei de Charles e Gay-Lussac	2	5 Energia interna de um gás	13
4 Lei de Avogadro	2	6 Entalpia	14
5 Volume molar	3	Exemplo 1	17
6 Equação dos gases ideais .	3	Exemplo 2	19
7 Teoria Cinética do Gases .	3	Slide IV Variações de En-	
8 Definições	4	talpia	20
9 Estado de um sistema . .	4	1 Capacidades Caloríficas .	20
Exemplo 1	5	Exemplo 1	22
Slide II Introdução à Química-		Exemplo 2	23
Física	6	Slide XV Reações de Oxidação-	
1 Gases Reais	6	Redução	26
2 Equilíbrio das Fases . . .	7	Exemplo 1 Força Eletromotriz	26
Slide III Calorimetria e			
1ª Lei da Termodinâmica	10		

Slide I – Introdução a cadeira

Natureza dos gases

1 Pressão

$$\text{Pressão} = \text{Força} / \text{Area}$$

Unidades

- $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$
- $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$
- $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$

Equação dos Gases Ideais

2 Lei de Boyle

$$V \propto 1/p$$

Gráfico em um processo isotérmico

3 Lei de Charles e Gay-Lussac

$$V \propto T$$

$$P \propto T$$

4 Lei de Avogadro

$$V \propto n$$

5 Volume molar

$$\cong 22.41 \frac{\text{d}^3\text{m}}{\text{mol}} \begin{cases} 0^\circ\text{C} \\ 1.013 \text{ bar} \end{cases}$$

6 Equação dos gases ideais

$$PV = nRT$$

$$R \cong 8.20574 * 10^{-2} \text{ Latm/Kmol}$$

7 Teoria Cinética do Gases

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{3RT/M}$$

- Um gás é composto por um conjunto de moléculas em contínuo movimento aleatório. As moléculas movem-se em linha recta só alterando o percurso quando há colisões. As colisões são perfeitamente elásticas.
- As moléculas do gás são pontuais, (volume ocupado desprezável).
- Não existem forças repulsivas nem atractivas entre as moléculas do gás.
- A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura do gás, em Kelvin.

Termodinâmica

Lei 0: Def. Temperatura

Lei 1: Def. Energia

Lei 2: Def. Entropia

Lei 3: Atribui um valor numérico à entropia

8 Definições

É necessário dividir o espaço para que se possa estudar sua termodinâmica

Sistema: Região de interesse

Vizinhança: Resto do universo

Universo: União do sistema e vizinhança

9 Estado de um sistema

Aberto: Troca de energia e matéria com a vizinhança

Fechado: Troca de energia com a vizinhança

Isolado: Não troca nada com a vizinhança

Exemplo 1

Uma amostra de gás natural contém 8.24 mol de CH_4 , 0.421 mol de C_2H_6 e 0.116 mol de C_3H_8 . Se a pressão total dos gases for 1.37 atm, qual é a pressão parcial do propano (C_3H_8)?

$$p_i \text{ atm}_{\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}} = p \text{ atm}_{\text{sol}} * \frac{n_i \text{ mol}_{\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}}}{n \text{ mol}_{\text{sol}}} = 1.37 \text{ atm}_{\text{sol}} * \frac{0.116}{8.24 + 0.421 + 0.116} \cong \\ \cong 18.11 \text{ E} - 3 \text{ atm}_{\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}}$$

Slide II – Introdução à Química-Física

1 Gases Reais

Fator de compressibilidade

$$Z = \bar{V}_{\text{real}}/\bar{V}_{\text{ideal}} = p V_m / R T$$

$$p \bar{V} = Z R T \quad \begin{cases} T \uparrow \implies Z > 1 \\ T \downarrow \implies Z < 1 \end{cases}$$

Expansão do Virial

$$\frac{p \bar{V}}{R T} = Z_{(T)} = 1 + B_{(T)}/\bar{V} + C_{(T)}/\bar{V}^2 + \dots$$

Obs: B, C, \dots são termos normalmente desprezados

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ \bar{V} \rightarrow \infty}} Z_{(T)} = 1$$

Equação de Estado de van der Waals

$$(p + a n^2 / \bar{V}^2)(\bar{V} - n b) = n R T$$

$a n^2 / \bar{V}^2 \rightarrow$ forças atrativas

$\bar{V} - n b \rightarrow$ forças repulsivas

2 Equilíbrio das Fases

Equilíbrio Dinâmico Taxa de evaporação = Taxa de Condensação

Pressão de vapor de equilíbrio Pressão de vapor medida em condições de equilíbrio dinâmico entre a condensação e a evaporação

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\ln P = C - \Delta H_{\text{vap}} / R T$$

Obs: P = Pressão do vapor no equilíbrio

Pontos Críticos

T_c Temperatura a qual acima dela a substancia não possa se liquefazer independentemente da pressão

P_c Pressão para liquefazer a substancia quando na temperatura crítica

Diagrama de Fases $P \times T$

Informa com base em pressão \times temperatura o estado que se encontra a substancia

Obs:

- Possivel visualizar o ponto triplo (trifásico)
- Sobre as fronteiras se pode encontrar multiplos estados da substancia

Graus de liberdade

$$V = \#_{\text{Componentes}} - \#_{\text{Fases}} + 2$$

Obs:

- Diferentes fases de uma substancia não conta como diferentes componentes
- Quantidade de variáveis que posso variar para manter a situação
- pode definir um ponto ($V = 0$), uma curva ($V = 1$) ou uma area ($V = 2$)

Diagrama de Fases $P \times V$

Informa com base em pressão \times volume e curvas isotérmicas o estado que se encontra a substancia.

Obs:

- Possível se encontrar T_c e P_c
- Descontinuidade das curvas isotérmicas com $T < T_c$

Slide III – Calorimetria e 1ª Lei da Termodinâmica

1 Forças Intermoleculares

Forças Eletrostáticas

$$\begin{aligned}\text{Ião-Ião: } E_p &\propto (q_1 q_2)/r \\ \text{Ião-Dipolo: } E_p &\propto |z| \mu / r^2\end{aligned}$$

Forças de Van der Waals

$$\begin{aligned}\text{Dipolo-Dipolo} &\begin{cases} E_p \propto -(\mu_1^2 \mu_2^2)/r^6 & \text{(g)} \\ E_p \propto -(\mu_1 \mu_2)/r^3 & \text{not}_{(g)} \end{cases} \\ \text{Dipolo-Dip. ind.} &E_p \propto -(\mu_1^2 \alpha_2)/r^6 \\ \text{Dip. ind. - Dip. Ind.} &E_p \propto -(\alpha_1 \alpha_2) r^6\end{aligned}$$

2 Trabalho

$$W = \left(\begin{array}{c} \text{Força contrária} \\ \text{ao movimento} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{Distancia} \\ \text{movimentada} \end{array} \right)$$

$[W] = \text{J}$

Trabalho de uma expansão

$$W = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

Trabalho de uma expansão isotérmica reversível

$$dw = -p_{\text{ext}} dv = -nRT dv/v = -nRT \int_{v_i}^{v_f} dv/v = -nRT \ln(v_f/v_i)$$

3 Calor

A energia interna do sistema, sua capacidade de realizar trabalho, pode ser variada pela troca de energia de e para sua vizinhança como calor quando há diferentes temperaturas dentre os corpos envolvidos.

$$q = C_s m \Delta T$$

obs: 1 cal = 4.184 J (exatamente)

Capacidade calorífica

$$c = \frac{\text{calor fornecido}}{\text{variação de temperatura}} = q / \Delta T$$

- $C_s = C/m$ capacidade calorífica específica
- $C_n = C/n$ capacidade calorífica molar

4 1ª Lei da termodinâmica

$$U := Q + W$$

Lei da conservação de energia.

Q : Calor

W : Trabalho

U é uma função de estado

$$\Delta U = U_f - U_i$$

independe do caminho percorrido.

5 Energia interna de um gás

$$E_i = -kT/2 \quad k = 1.381 * 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Energia cinética de um átomo

$$E_k = \frac{m}{2} \sum_{k=1}^3 v_k^2 \quad : v \in \mathbb{R}^3$$

6 Entalpia

$$H := U + PV$$

U : Energia interna do sistema

P : Pressão do sistema

V : Volume do sistema

Obs: Pode-se ver que a entalpia é uma função de estado por suas componentes U , P e V também serem

Transferencia de calor a pressão constante

$$\Delta H = Q : \begin{cases} \Delta P = 0 \\ W = -P_{\text{ext}} \Delta V \\ P = P_{\text{ext}} \end{cases}$$

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

$$\wedge \Delta U = Q + W \wedge \quad \Rightarrow$$

$$\wedge W = -P_{\text{ext}} \Delta V \wedge$$

$$\wedge P_{\text{ext}} = P$$

$$\Rightarrow \Delta H = Q - P \Delta V + P \Delta V = Q$$

6.1 Entalpia de transformações físicas

Vaporização

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_m(\text{vapor}) - \Delta H_m(\text{liquido})$$

Entalpia de Fusão

$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_m(\text{liquido}) - \Delta H_m(\text{sólido})$$

Entalpia de Sublimação

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_m$$

Curvas de aquecimento

./resources/IQF - Slide 4 curva de aquecimento 1.png

Figura 1: Curva de aquecimento de água (substância pura)

1. Temperatura constante durante mudanças de fase

6.2 Entalpia de uma transformação química

- Entalpia de reação
- Entalpia de reação padrão
- Entalpia de combustão padrão
- Entalpia de formação padrão

Entalpia de formação padrão

$$\Delta H_r^\circ = \sum^n \Delta H_{f,(produtos)\,i}^\circ - \sum^m \Delta H_{f,(reagentes)\,i}^\circ$$

Exemplo 1

Utilize a tabela a baixo para resolver as questões seguintes

	C ₈ H _{18(l)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(g)
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-249.9	-393.5	-241.8

E1.1)

Equação de combustão do octano.



E1.2)

Calcule a entalpia padrão de combustão, ΔH_c° , do octano.

$$\begin{aligned}\Delta H_c^\circ &= \\ &= (-249.9 - (8 * (-393.5) + 9 * (-241.8))) \text{ kJ mol}_{\text{C}_8\text{H}_{18(l)}}^{-1} = \\ &= 5074.3 \text{ kJ mol}_{\text{C}_8\text{H}_{18(l)}}^{-1}\end{aligned}$$

E1.3)

Calcule a variação de energia interna, ΔU° , do sistema.

$$\begin{aligned}\Delta U = q &= 5074.3 \text{ kJ mol}_{\text{C}_8\text{H}_{18(l)}}^{-1} \frac{\text{cal}}{4.1868 \text{ J}} \cong \\ &\cong 1.2120 \text{ EJ kcal mol}_{\text{C}_8\text{H}_{18(l)}}^{-1}\end{aligned}$$

E1.4)

Quantos litros de água poderá usar no seu banho de imersão se puder usar o calor libertado na combustão acima para aquecer água cuja temperatura inicial seja 15 celsius? (Atenção: a temperatura do banho é escolhida por si e admita que não há percas de calor) Dados: $\rho_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$; $C_{p\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = 4.2 \text{ J/Kg}$.

$$\begin{aligned}\text{Vol}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} &= \frac{\text{cm}^3 (\text{H}_2\text{O}_{(l)})}{1.00 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}} \frac{\text{K g}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}}{4.2 \text{ J}} \frac{5074.3 \text{ kJ}}{\text{mol}_{\text{C}_8\text{H}_{18(l)}}} / (35 - 15) \text{ K} \cong \\ &\cong 60.41 \text{ cm}^3 (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) / \text{mol} (\text{C}_8\text{H}_{18(l)})\end{aligned}$$

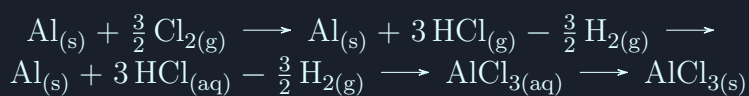
Exemplo 2

Calcule a entalpia da reação de formação do cloreto de alumínio anidro



A partir dos seguintes dados

Reação	$\Delta H_r^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$2 \text{Al}_{(\text{s})} + 6 \text{HCl}_{(\text{aq})} \longrightarrow 2 \text{AlCl}_{3(\text{aq})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})}$	-1049
$\text{HCl}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{HCl}_{(\text{aq})}$	-74.8
$\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \longrightarrow 2 \text{HCl}_{(\text{g})}$	-185
$\text{AlCl}_{3(\text{s})} \longrightarrow \text{AlCl}_{3(\text{aq})}$	-323



$$\begin{aligned} \Delta H_{f, \text{AlCl}_3}^\circ &= (1.5 (-185) + 3 (-74.8) + 0.5 (-1049) - (-323)) \text{ kJ mol}_{\text{AlCl}_3(\text{s})}^{-1} = \\ &= -703.4 \text{ kJ mol}_{\text{AlCl}_3(\text{s})}^{-1} \end{aligned}$$

Slide IV – Variações de Entalpia

1 Capacidades Caloríficas

$$C = Q / \Delta T$$

A volume constante

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$\left. \begin{array}{l} C = Q / \Delta T \wedge \\ \wedge Q + W = \Delta U \wedge \\ \wedge W = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow C = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

A pressão constante

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

$$\left. \begin{array}{l} C = Q / \Delta T \wedge \\ \wedge Q + W = \Delta U \wedge \\ \wedge \Delta U = \Delta H + P \Delta V \wedge \\ \wedge W = P_{\text{ext}} \Delta V \wedge \\ \wedge P_{\text{ext}} = P \end{array} \right\} \Rightarrow C = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Para gases ideais

$$C_P = C_V + NR$$

$$\left. \begin{array}{l} C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \\ \Delta H := U + PV \\ \Delta PV = NR\Delta T \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_P = \frac{\Delta U}{\Delta T} + NR = C_V + NR$$

Capacidade Calorífica molar se obtém quando divide a respectiva capacidade calorífica pela quantidade da substância, denotando por exemplo: C_{Pm}

Exemplo 1

Calcule a temperatura final resultante da mistura de 20 g de vapor de água a 100 °C e de 20 g de gelo a 0 °C

- $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $C_P(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 \Delta H = 0 &= \left(\begin{array}{l} \Delta H_{20 \text{ g}, \text{sld} \rightarrow \text{liq}} + \\ + \Delta H_{20 \text{ g}, \text{liq}, (0 \rightarrow 100)^\circ \text{C}} + \\ + \Delta H_{20 \text{ g}, \text{liq} \rightarrow \text{vap}} + \\ + \Delta H_{40 \text{ g}, \text{vap} \rightarrow \text{liq}} + \\ + \Delta H_{40 \text{ g}, \text{liq}, (100 \rightarrow t)^\circ \text{C}} \end{array} \right) = \\
 &= 20 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{18.02 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{6.01 \text{ kJ}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{40.7 \text{ kJ}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{4.2 \text{ J}}{\text{K kg}_{\text{H}_2\text{O}}} (100 - 0) \text{ K} \right) + \\
 &+ 40 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{18.02 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{-40.7 \text{ kJ}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{4.2 \text{ J}}{\text{K g}_{\text{H}_2\text{O}}} (t - 100) \text{ K} \right) \Rightarrow \\
 &\Rightarrow t^\circ \text{C} = \left(-20 \left(\frac{6.01 \text{ k} + 40.7 \text{ k}}{18.02} + (100 + 273) * 4.2/\text{k} \right) + \right. \\
 &\left. + 40 \left(\frac{40.7 \text{ k}}{18.02} + (100 + 273) * 4.2/\text{k} \right) \right) (4.2 * 40)^{-1}^\circ \text{C} - 273^\circ \text{C} \cong
 \end{aligned}$$

Exemplo 2

Uma peça de ferro com 150 g foi aquecida até 500 °C é introduzida rapidamente num recipiente isolado com 25 g de gelo a -25 °C o qual foi imediatamente selado.

- $C_P(\text{Fe}) = 25.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}) = 1.94 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
- $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$
- $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = 2.01 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

E2.1)

Admitindo que não há percas de energia para o exterior, qual a temperatura final do sistema?

$$\begin{aligned}
 \Delta H = 0 &= \left(\begin{aligned} &\Delta H_{\text{H}_2\text{O},sld,(-25 \rightarrow 0)^\circ\text{C}} + \\ &+ \Delta H_{\text{H}_2\text{O},sld \rightarrow lqd,0^\circ\text{C}} + \\ &+ \Delta H_{\text{H}_2\text{O},lqd,(0 \rightarrow 100)^\circ\text{C}} + \\ &+ \Delta H_{\text{H}_2\text{O},lqd \rightarrow gas,100^\circ\text{C}} + \\ &+ \Delta H_{\text{Fe},(500 \rightarrow 100)^\circ\text{C}} \end{aligned} \right) = \\
 &= 25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \left(\begin{aligned} &\frac{1.94 \text{ J}}{\text{K g}_{\text{H}_2\text{O}}} (0 - (-25)) \text{ K} + \\ &+ \frac{4.18 \text{ J}}{\text{K g}_{\text{H}_2\text{O}}} (100 - 0) \text{ K} + \\ &+ \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{18.02 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{6.0 \text{ kJ}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned} \right) + m \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{18.02 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{40.7 \text{ kJ}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}} + \\
 &+ 150 \text{ g}_{\text{Fe}} \frac{\text{mol}_{\text{Fe}}}{55.85 \text{ g}_{\text{Fe}}} \frac{25.1 \text{ J}}{\text{K mol}_{\text{Fe}}} (100 - 500) \text{ K} \Rightarrow \\
 \Rightarrow x &= \left(\begin{aligned} &- 25 \left(\begin{aligned} &1.94 * 25 + \\ &+ 4.18 * 100 + \\ &- 2.02 (100 + 273) + \\ &+ \frac{6.0 \text{ h} + 40.7 \text{ h}}{18.02} \end{aligned} \right) + \\ &+ \frac{150 * 25.1 (500 + 273)}{55.85} \end{aligned} \right) + \\
 \left(\begin{aligned} &2.02 * 25 + \\ &+ \frac{25.1 * 150}{55.85} \end{aligned} \right)^{-1} &^\circ\text{C} - 273^\circ\text{C} \cong \\
 \cong &^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

E2.2)

No equilíbrio, em que fases estará presente a água?

Rs: Líquido e gás a 100 °C

Slide XV – Reações de Oxidação-Redução

1 Força Eletromotriz

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(Q)$$

- $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}}$
- $R = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ■
Constante dos gases ideais
- $\mathcal{F} = 96485.3329 \text{ C mol}^{-1}$ (Exatamente) Constante de Faraday
- T Temperatura em kelvin