

Introdução à Química-Física

Aula 3

Forças intermoleculares

Forças electrostáticas:

Forças ião-ião

Forças ião-dipolo

$$Ep \propto (q_1 q_2) / r$$

$$Ep \propto -|z| \mu / r^2$$

Forças de van der Waals:

Forças dipolo-dipolo

forças que actuam entre moléculas polares

$$Ep \propto -(\mu_1 \mu_2) / r^3 \text{ OU}$$

(para moléculas polares na fase gasosa $Ep \propto -(\mu_1^2 \mu_2^2) / r^6$)

Forças dipolo-dipolo induzido

forças que actuam entre dipolo permanente-dipolo induzido

$$Ep \propto -(\mu_1^2 \alpha_2) / r^6$$

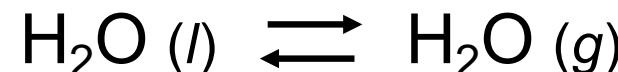
Forças de dispersão

forças que actuam entre dipolo induzido-dipolo induzido

$$Ep \propto -(\alpha_1 \alpha_2) / r^6$$

também designadas por forças de *London*

A **pressão de vapor de equilíbrio** define-se como a pressão de vapor medida em condições de equilíbrio dinâmico entre a condensação e a evaporação.



Equilíbrio dinâmico

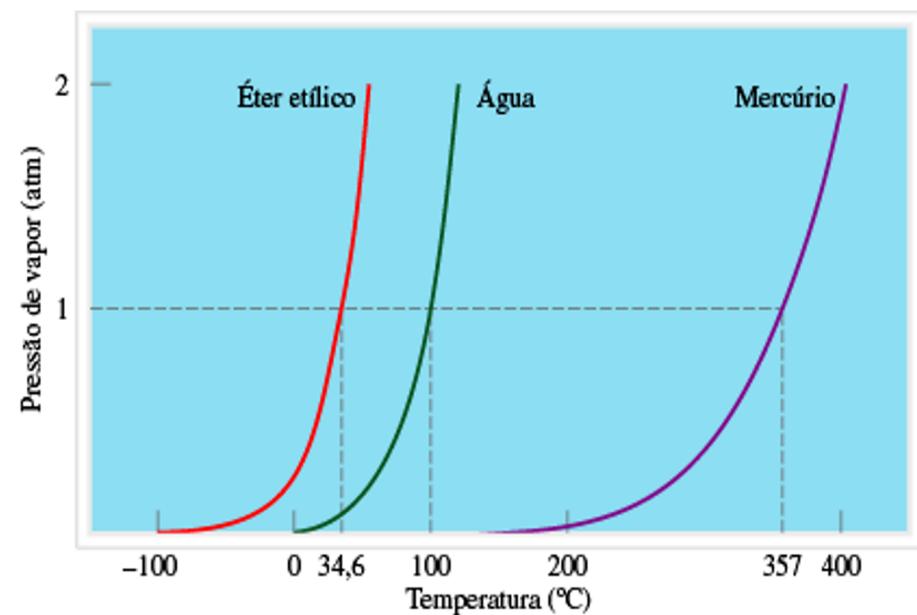
$$\text{Taxa de condensação} = \text{Taxa de evaporação}$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

P = (equilíbrio) pressão do vapor

T = temperatura (K)



Temperatura crítica (T_c) de uma substância — temperatura acima da qual a sua forma gasosa não pode ser liquefeita por maior que seja a pressão aplicada.

Pressão crítica (P_c) de uma substância — pressão mínima que tem de ser aplicada para provocar liquefação à temperatura crítica.

Diagrama de fases da água

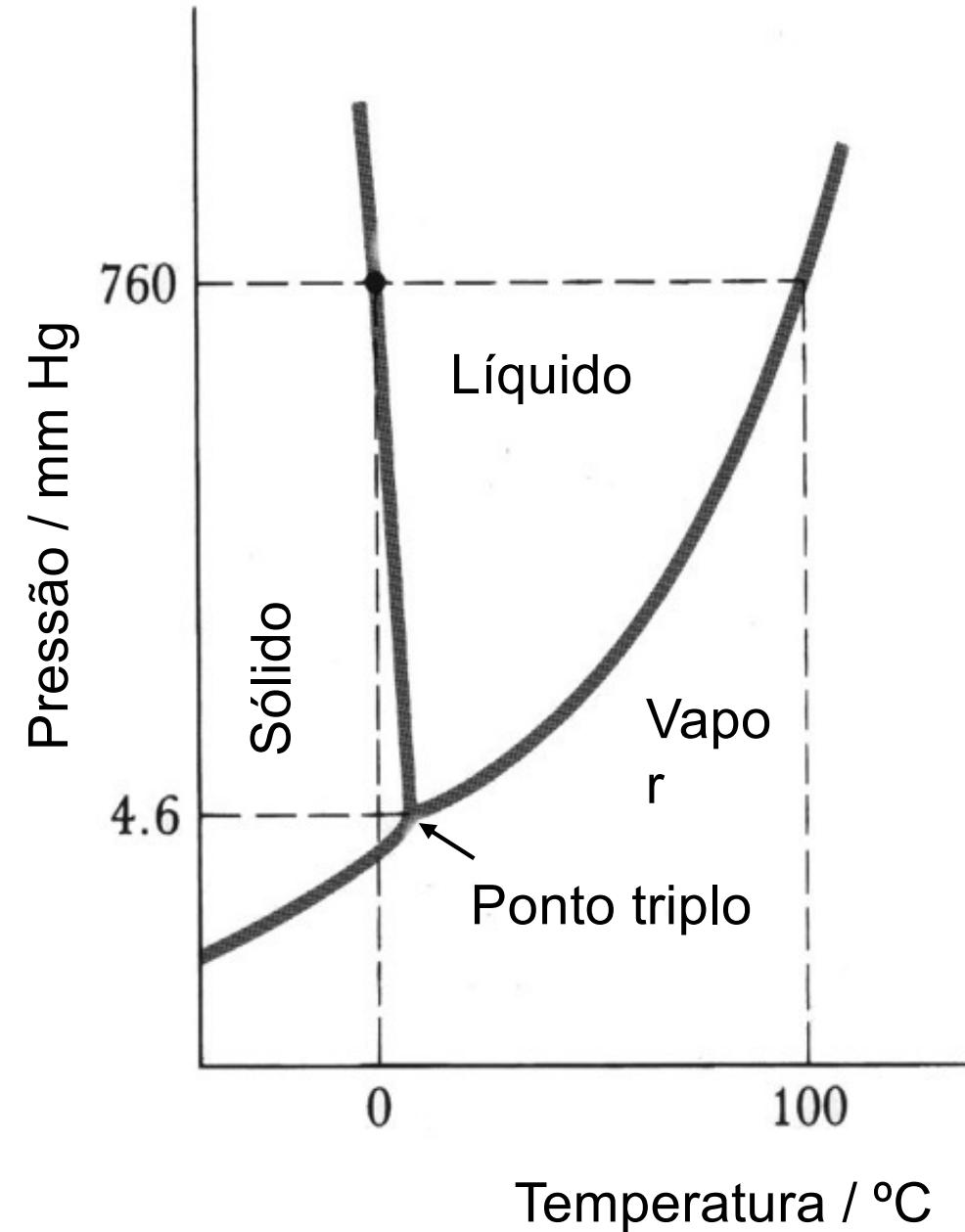
Um **diagrama de fases** resume as condições para as quais uma substância existe no estado sólido, líquido ou gasoso.

$$V = C - F + 2$$

graus de liberdade

nº de fases

componentes



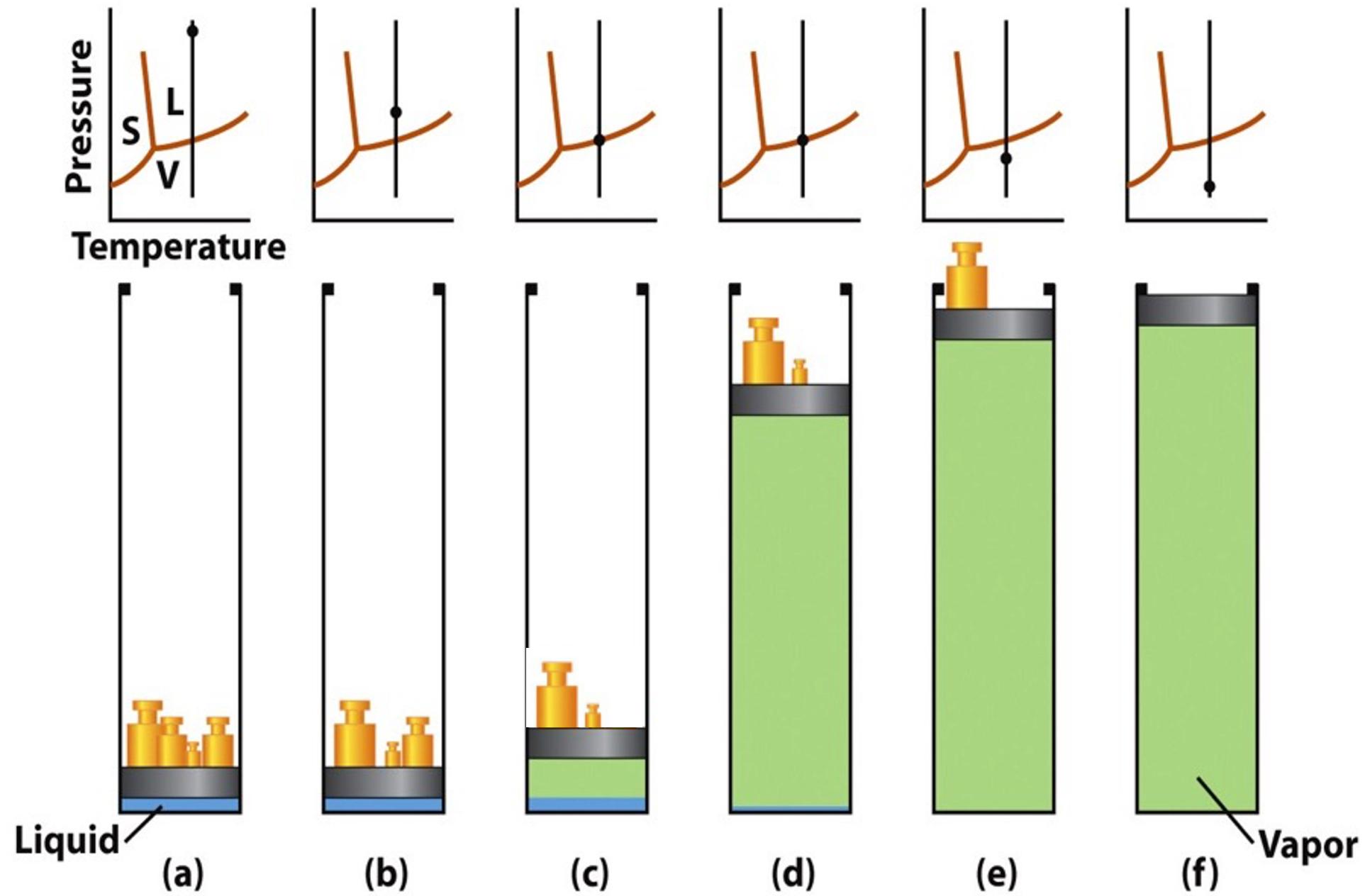


Diagrama de fases do dióxido de carbono

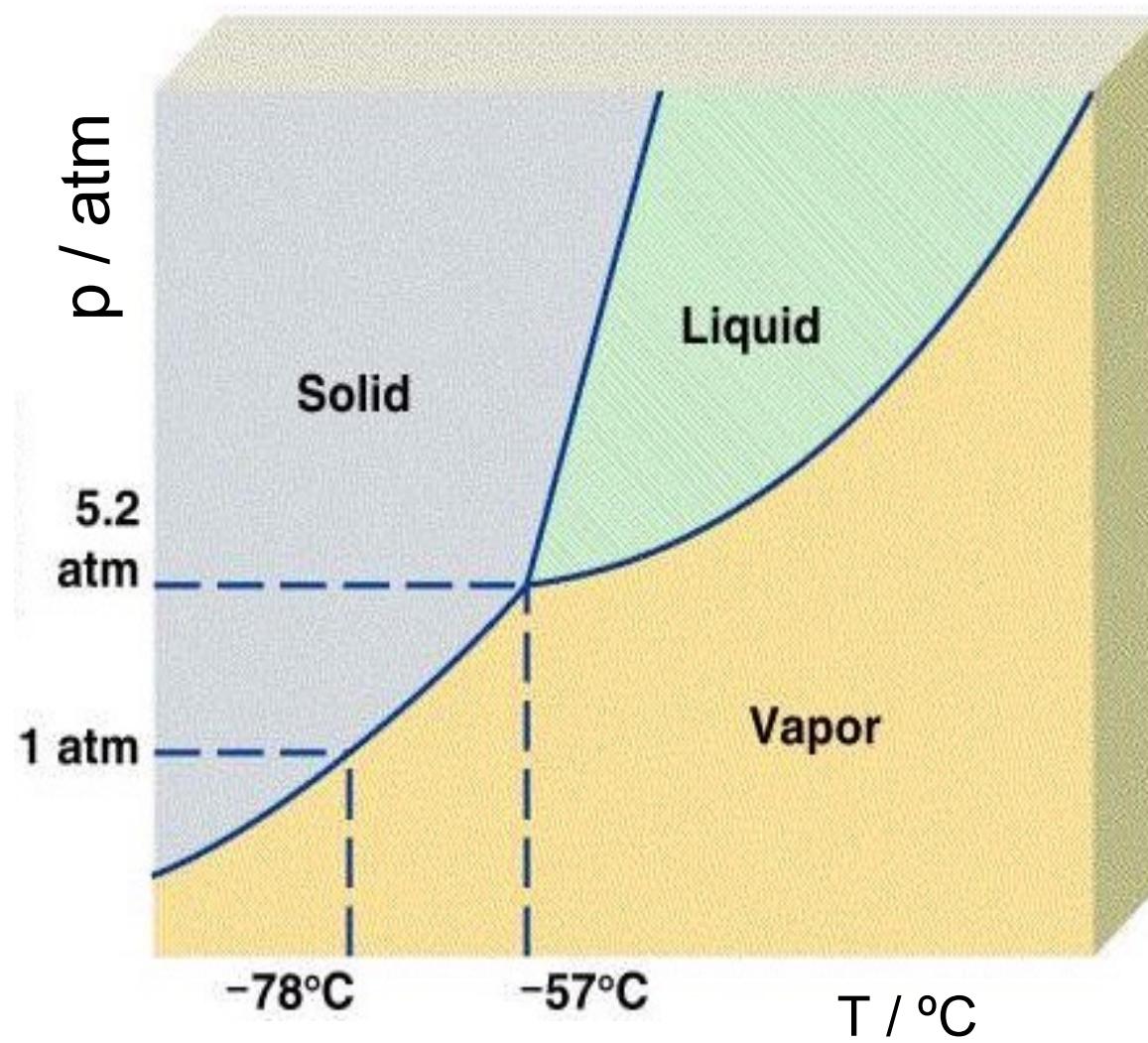
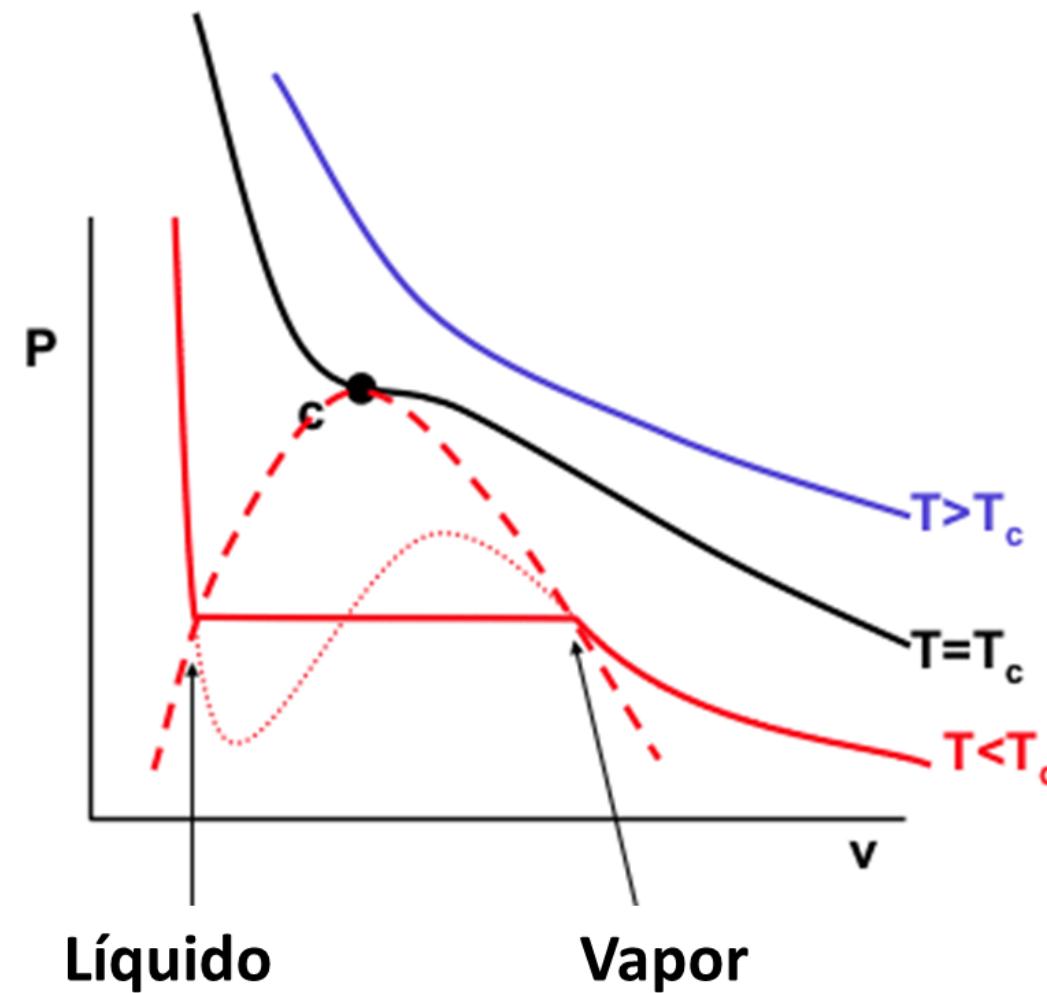
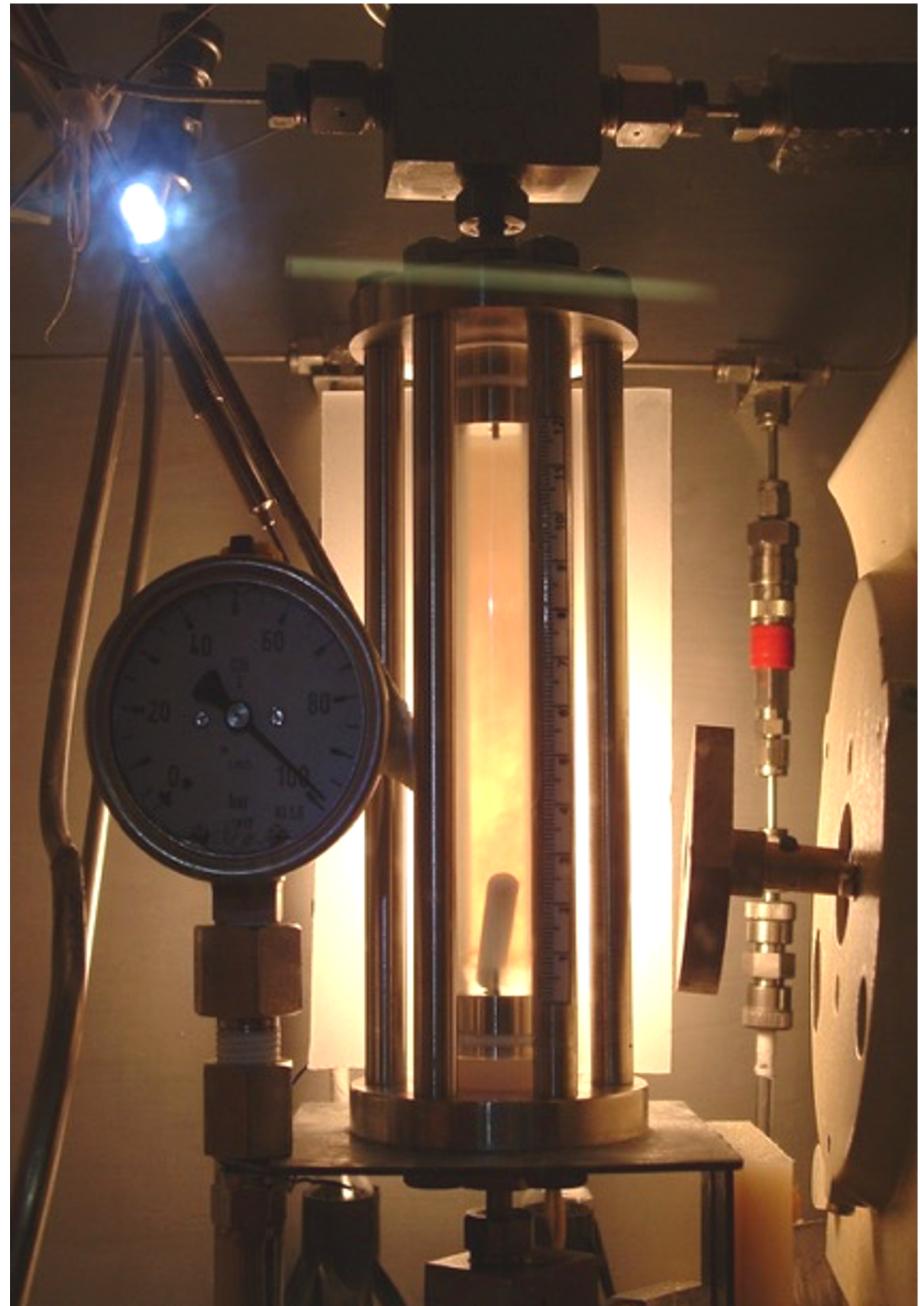
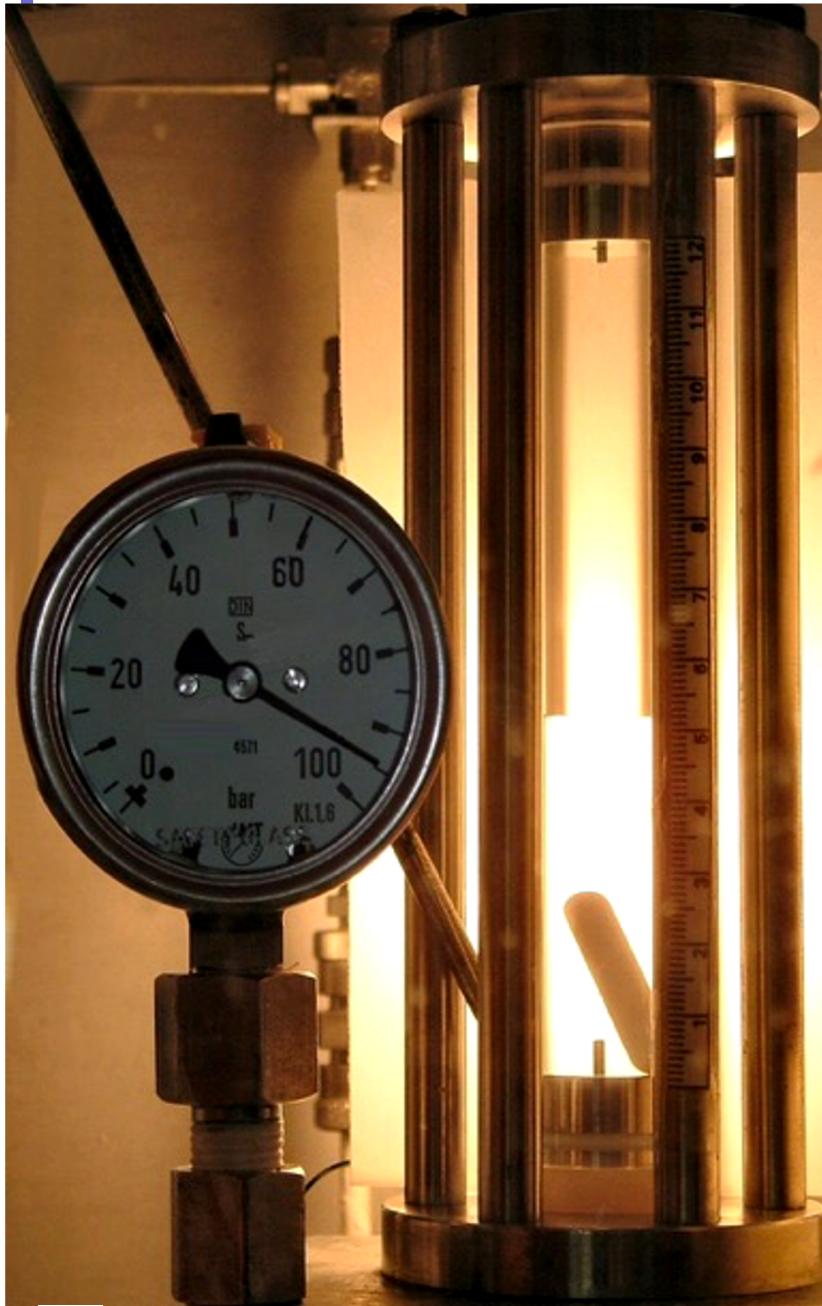
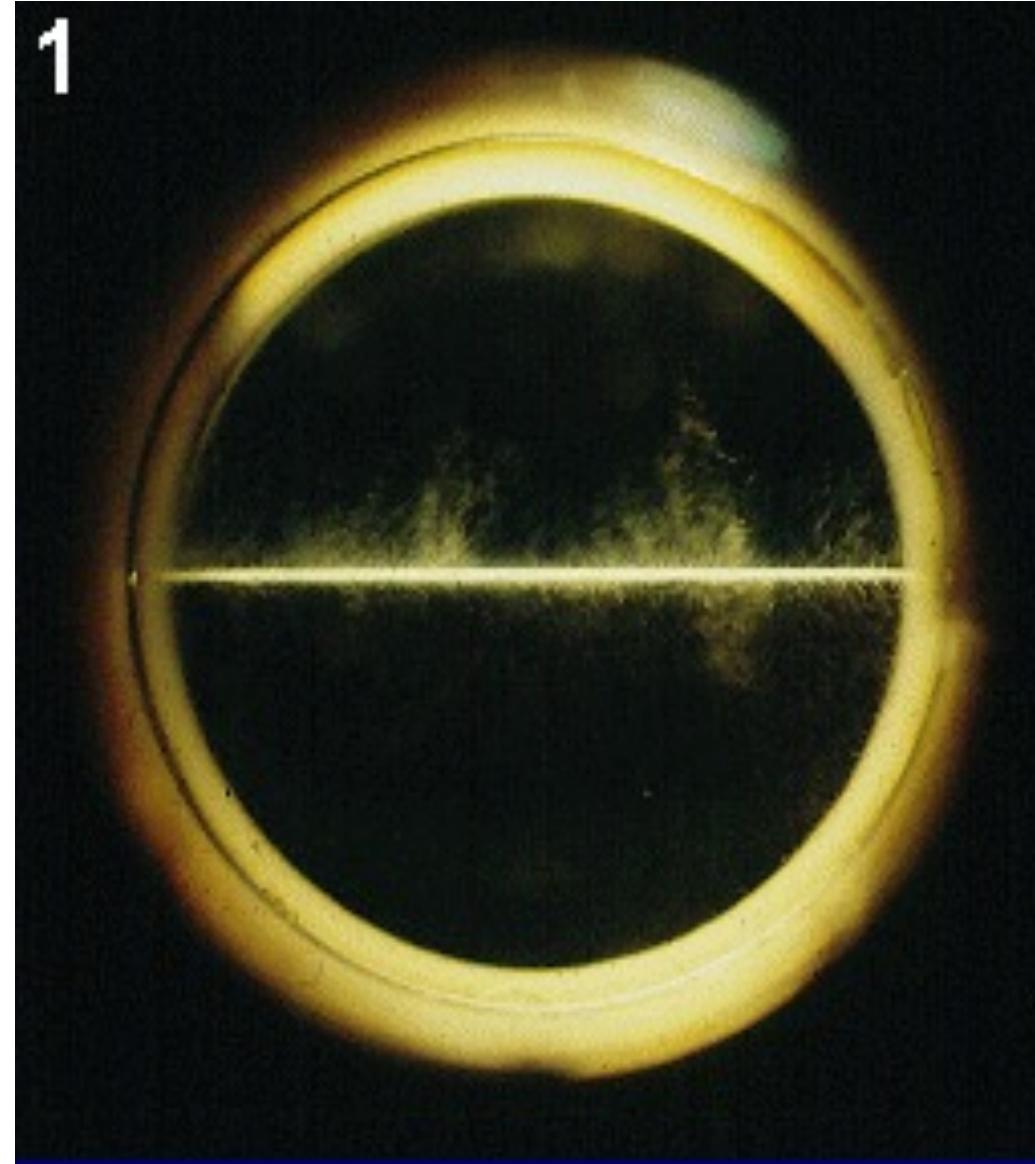


Diagrama de fases p-V





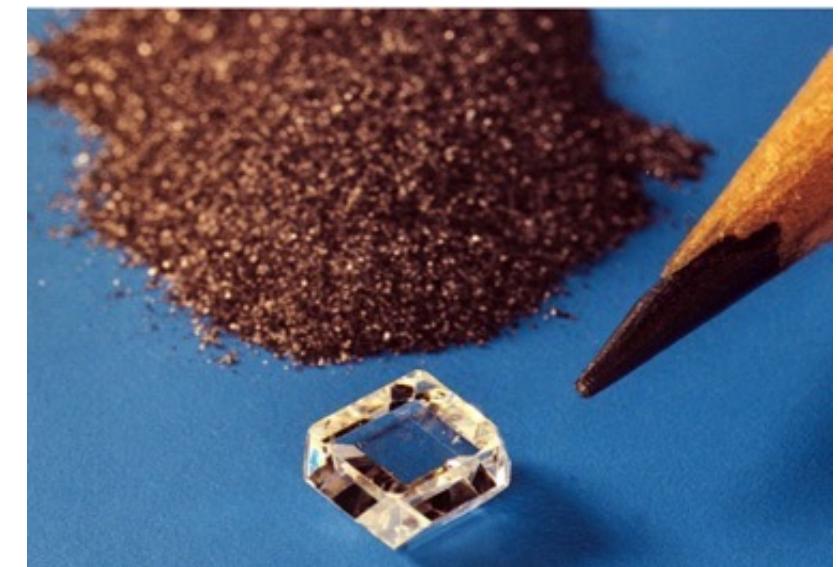
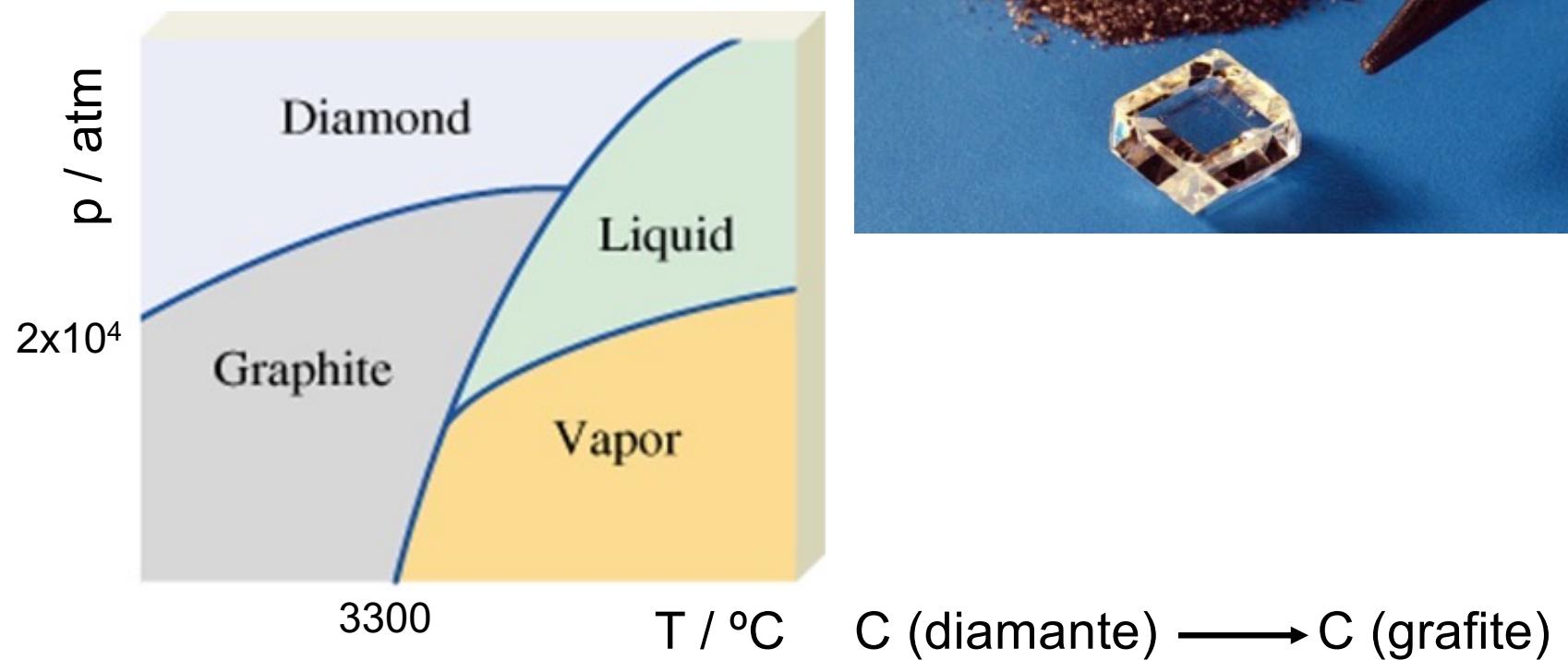
1



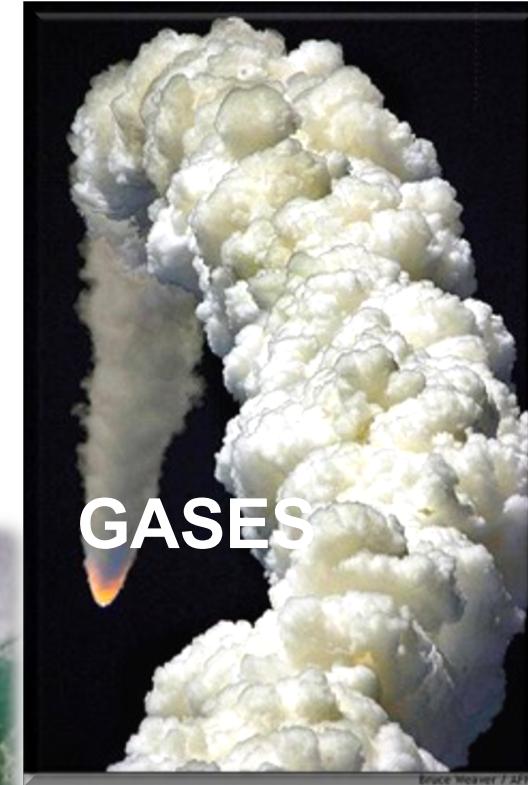
Below the critical parameters,
two distinct phases exist



Diagrama de fases do carbono



$$\Delta G^0 = -2.87 \text{ kJ}$$



Revisão de alguns conceitos:

- sistemas;
- trabalho;
- energia;
- calor.

Tipo de trabalho	w	Comentários	Unidades
Expansão	$-p_{ext} \cdot \Delta V$	p_{ext} é a pressão exterior ΔV é a variação de volume	Pa m^3
Extensão	$f \cdot \Delta l$	f é a tensão Δl é a variação do comprimento	N m
Elevar um peso	$m \cdot g \cdot \Delta h$	m é a massa g é a aceleração da gravidade Δh é a variação de altura	Kg $m \cdot s^{-2}$ m
Eléctrico	$\phi \cdot \Delta q$	ϕ é o potencial eléctrico Δq é a carga	V C
Expansão superficial	$\gamma \cdot \Delta A$	γ é a tensão superficial ΔA é a variação de área	$N \cdot m^{-1}$ m^2

Qual o trabalho realizado na expansão de um gás para o vácuo?

$$w = 0$$

Cálculo do trabalho numa expansão isotérmica reversível

$$dw = - p_{ext} \cdot dV$$

$$dw = - p \cdot dV$$

$$dw = - n R T \cdot \frac{dV}{V}$$

$$w = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} n R T \frac{dV}{V}$$

$$= - n R T \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}$$

Calor

É a transferência de energia que ocorre como resultado de uma diferença de temperatura.

Quando a transferência de energia se dá apenas na forma de calor

$$\Delta U = q$$

A medida do calor

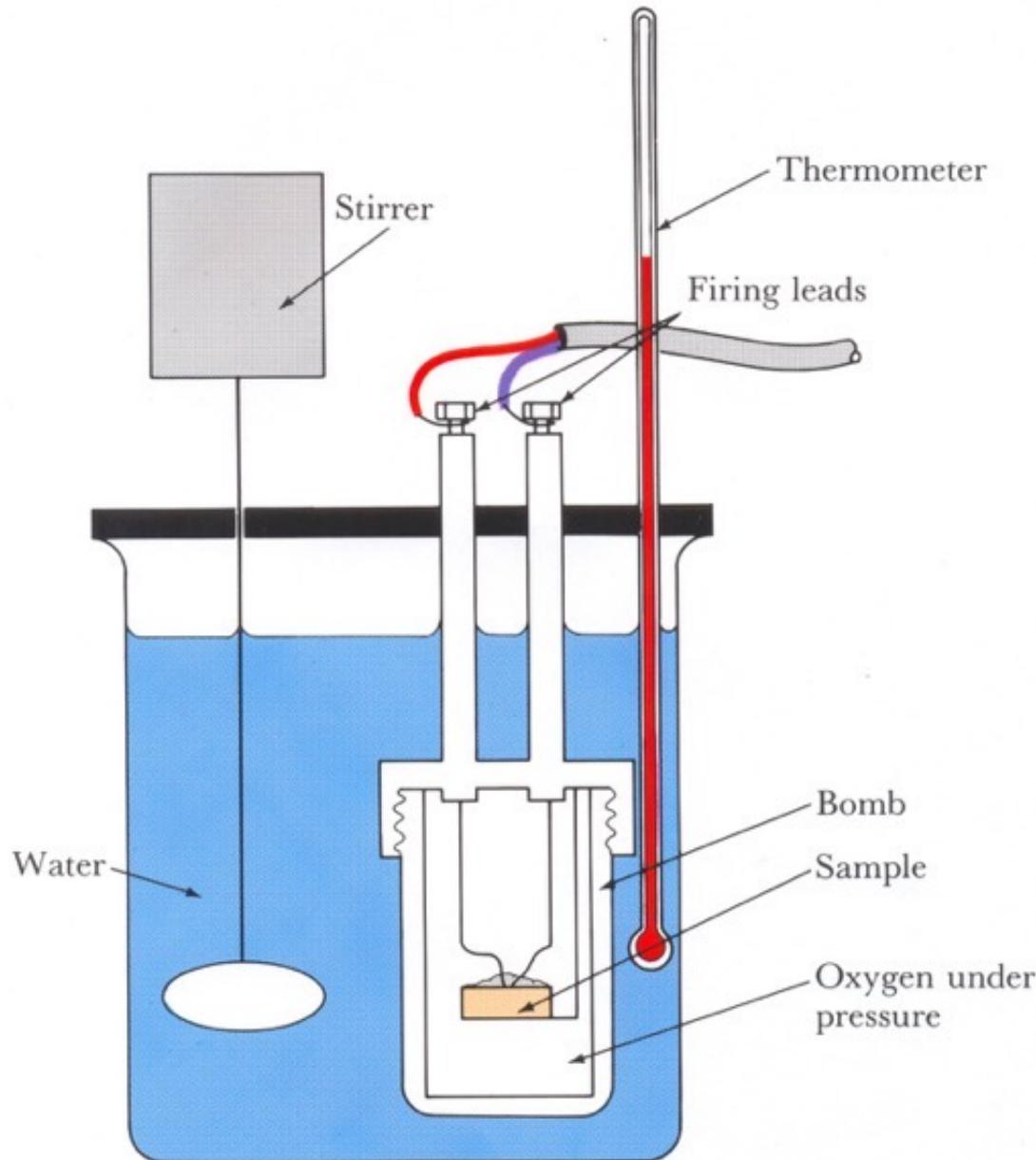
$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

m massa do corpo

c calor específico

ΔT variação da temperatura

Calorímetro



T-38
FIGURE 6.8

Atkins/Beran
GENERAL CHEMISTRY, Second Edition
© 1992, Scientific American Books

1^a lei da Termodinâmica

$$\Delta U = q + w$$

A energia interna de um sistema isolado é constante

Função de estado

O valor de uma função de estado depende apenas da situação actual do sistema. A variação na função de estado entre dois estados inicial e final é independente do trajecto com que se deu a transformação entre os dois estados.

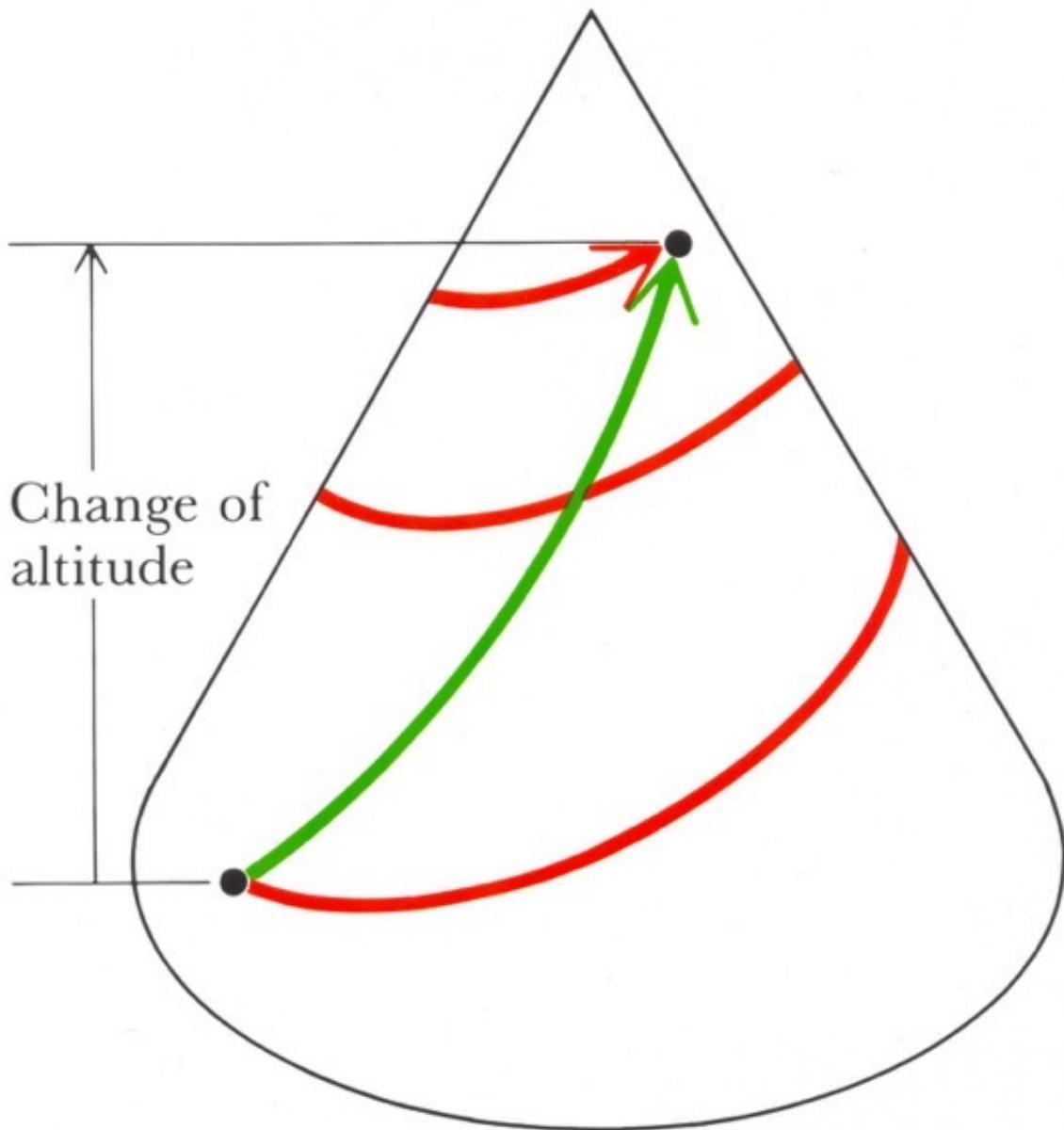
A energia interna é uma função de estado mas o trabalho e o calor não são.

The first law, also known as Law of Conservation of Energy, states that energy cannot be created or destroyed in an isolated system.

ΔU the change in internal energy when a system changes from an initial state i with internal energy U_i to a final state f of internal energy U_f :

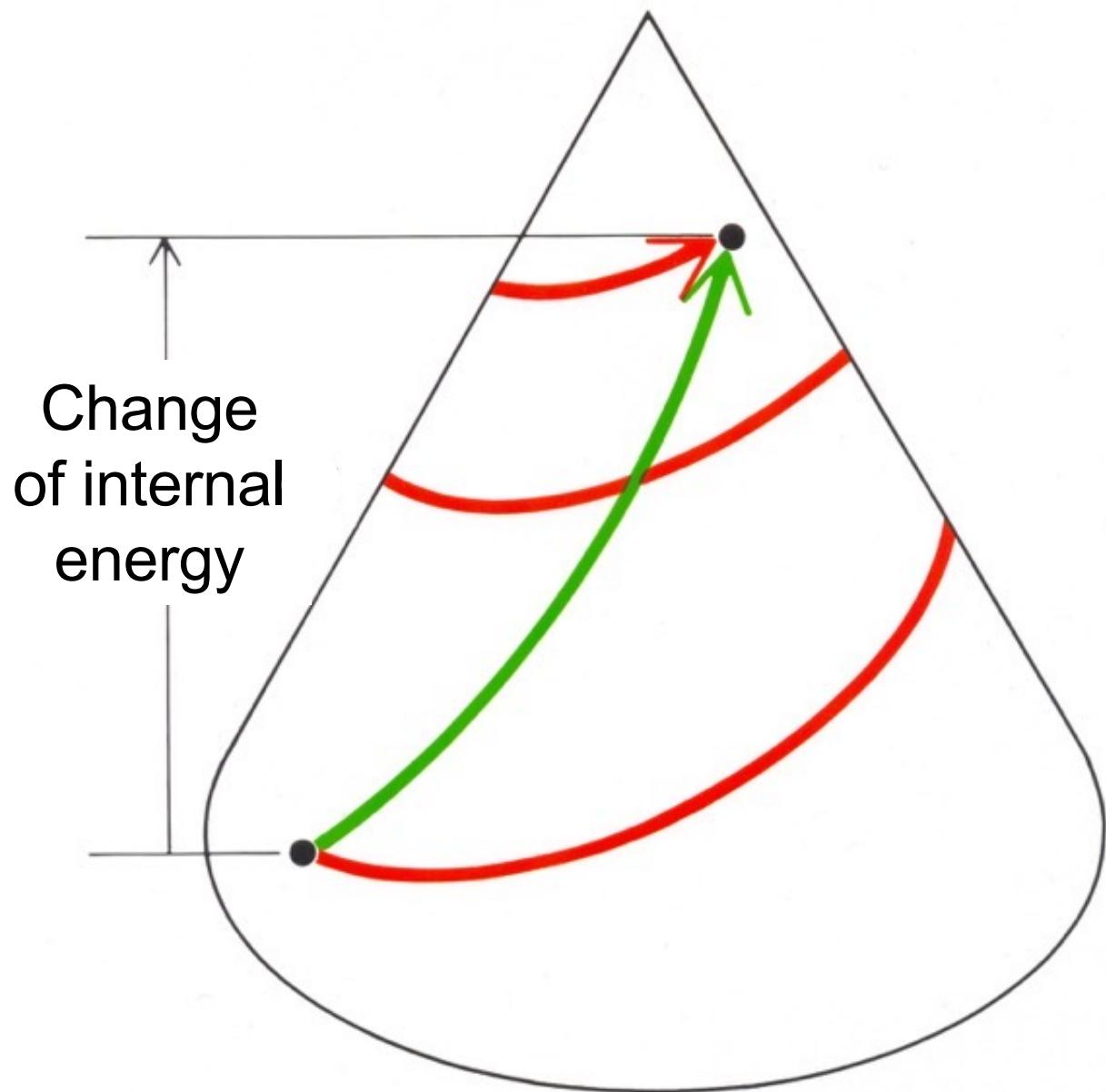
$$\Delta U = U_f - U_i$$

The internal energy is a **state function** in the sense that its value depends only on the current state of the system and is independent of how that state has been prepared.



T-41
FIGURE 6.12

Atkins/Beran
GENERAL CHEMISTRY, Second Edition
© 1992, Scientific American Books



T-41
FIGURE 6.12

Atkins/Beran
GENERAL CHEMISTRY, Second Edition
© 1992, Scientific American Books

The internal energy of a gas

A molecule has a certain number of degrees of freedom, such as the ability to translate (the motion of its centre of mass through space), rotate around its centre of mass, or vibrate (as its bond lengths and angles change).

Many physical and chemical properties depend on the energy associated with each of these modes of motion.

For example: a chemical bond might break if a lot of energy becomes concentrated in it.

the kinetic energy an atom of mass m as it moves through space is

$$E_K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

The equipartition theorem:

For a collection of particles at thermal equilibrium at a temperature T , *the average value of each quadratic contribution to the energy is the same and equal to $-(\frac{1}{2})kT$,* where k is Boltzmann's constant ($k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

Entalpia H

$$H = U + pV$$

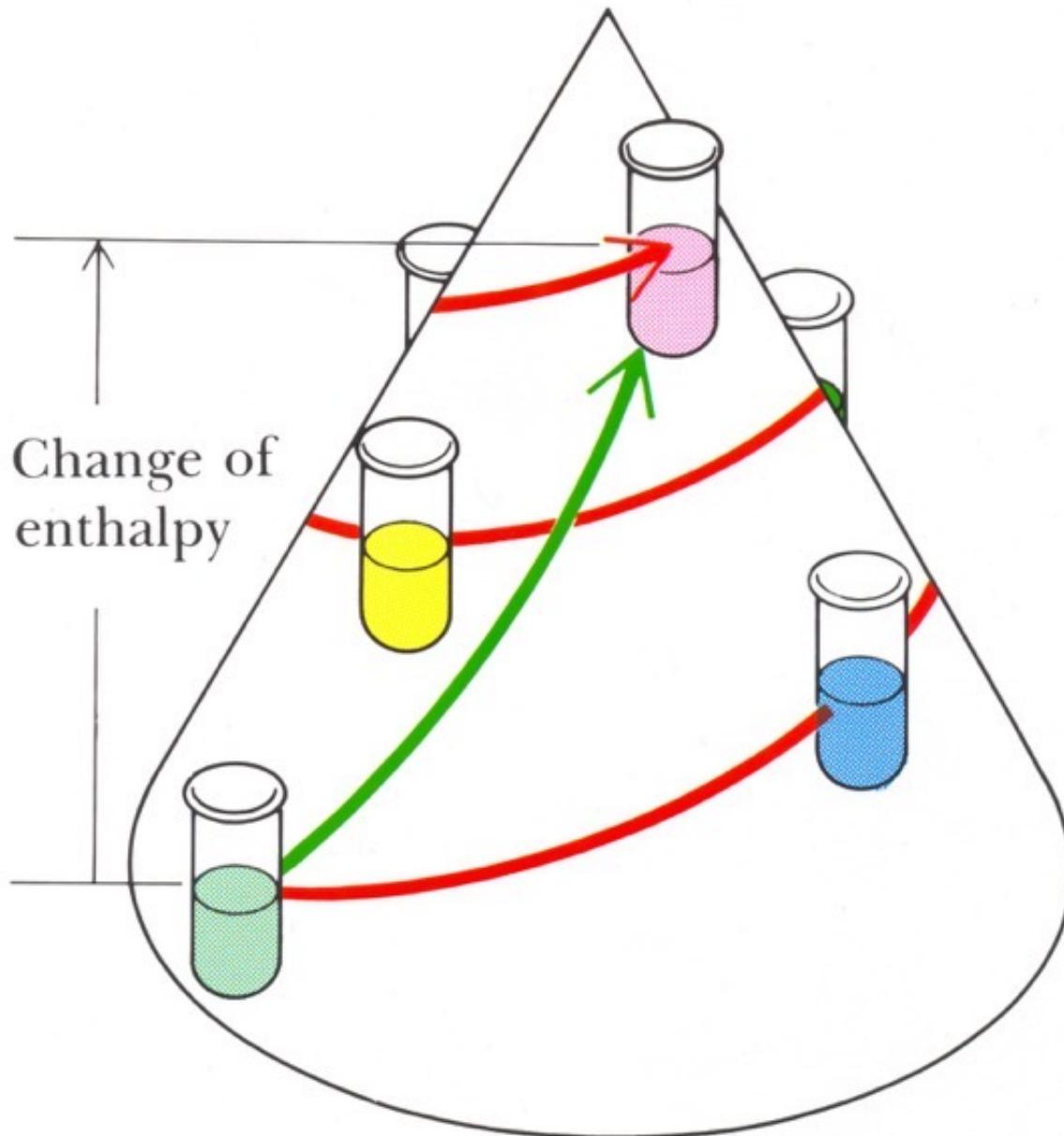
onde **U** é a energia interna, **p** a pressão e **V** o volume do sistema.

A variação de entalpia de um sistema é igual à transferência de energia a pressão constante.

Capacidades caloríficas a **volume** e **pressão** constantes

$$C_v = \Delta U / \Delta T$$

$$C_p = \Delta H / \Delta T$$



Calor específico

A volume constante

$$Cv = \left[\frac{dU}{dT} \right]_v$$

A pressão constante

$$Cp = \left[\frac{dH}{dT} \right]_p$$

$$Cp = Cv + nR$$

(demonstração feita na aula)

Entalpia de uma transformação física

Entalpia de vaporização

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

Entalpia de fusão

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

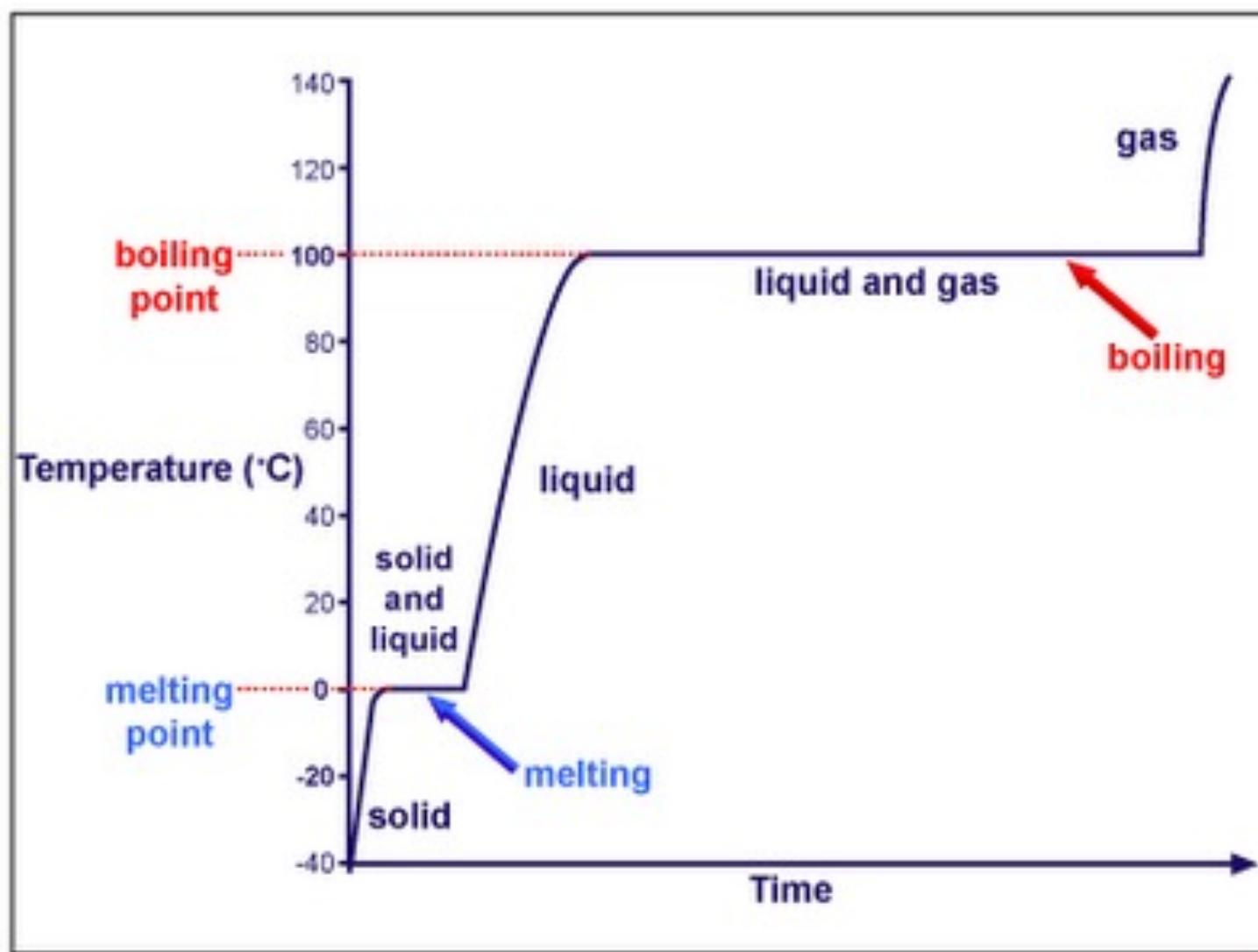
Entalpia de sublimação

$$\Delta H_{\text{sub}} = H_m(\text{vapor}) - H_m(\text{sólido})$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$$

$$\Delta H_{\text{processo directo}} = -\Delta H_{\text{processo inverso}}$$

Curva de aquecimento de uma substância pura



Entalpia de uma transformação química

Entalpias de reacção

Entalpias de reacção padrão

Lei de Hess

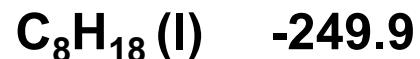
Entalpia de combustão padrão

Entalpia de formação padrão

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{produtos}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reagentes})$$

1. Utilize a tabela abaixo para resolver as questões seguintes:

$$\underline{\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}}$$



1.1. Escreva a equação de combustão do octano.

1.2. Calcule a entalpia padrão da combustão, $\Delta_c H^\circ$, do octano.

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

1.4. 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 °C? (Atenção: a temperatura do banho é escolhida por si e admita que não há perdas de calor)

Dados: $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ g.cm}^{-3}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

2. Calcule a entalpia da reacção de formação do cloreto de alumínio anidro



a partir dos seguintes dados:

