Semana 11 - Termofísica (30/11/20)

Otaviano Cruz

Problem 5.54. Calculate the *Helmholtz* free energy of a van der Waals fluid, up to an undetermined function of temperature as in equation 5.56. Using reduced variables, carefully plot the Helmholtz free energy (in units of NkT_c) as a function of volume for $T/T_c = 0.8$. Identify the two points on the graph corresponding to the liquid and gas at the vapor pressure. (If you haven't worked the preceding problem, just read the appropriate values off Figure 5.23.) Then prove that the Helmholtz free energy of a *combination* of these two states (part liquid, part gas) can be represented by a straight line connecting these two points on the graph. Explain why the combination is more stable, at a given volume, than the homogeneous state represented by the original curve, and describe how you could have determined the two transition volumes directly from the graph of F.

Sabemos que $F = G - PV$ (1). Como para o gás de Van der Walls

$$G = -Nk_BT\ln(V-Nb) + \frac{N^2k_BTb}{(V-Nb)} - \frac{2aN^2}{V} + C(T) \quad (2)$$

Substituindo (1) em (2)

$$F = -Nk_BT\ln(V-Nb) + \frac{N^2k_BTb}{(V-Nb)} - \frac{2aN^2}{V} - PV + C(T) \quad (3)$$

A equação de Van der Walls é

$$P = \frac{Nk_BT}{(V-Nb)} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (4)$$

Substituindo em (4) em (3) temos,

$$F = -Nk_BT\ln(V-Nb) + \frac{N^2k_BTb}{(V-Nb)} - \frac{2aN^2}{V} - V\left[\frac{Nk_BT}{(V-Nb)} - \frac{aN^2}{V^2}\right]$$

$$+ c(T)$$

$$= -Nk_BT\ln(V-Nb) + \frac{Nk_BT(V-Nb)}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V} + c(T)$$

$$= -Nk_BT\ln(V-Nb) - \frac{aN^2}{V} + Nk_BT + c(T)$$

$$= -Nk_BT\ln(V-Nb) - \frac{aN^2}{V} + \gamma(T)$$

Fazendo $t = T/T_c$, $v = V/V_c$ e dividindo por Nk_BT_c, temos,

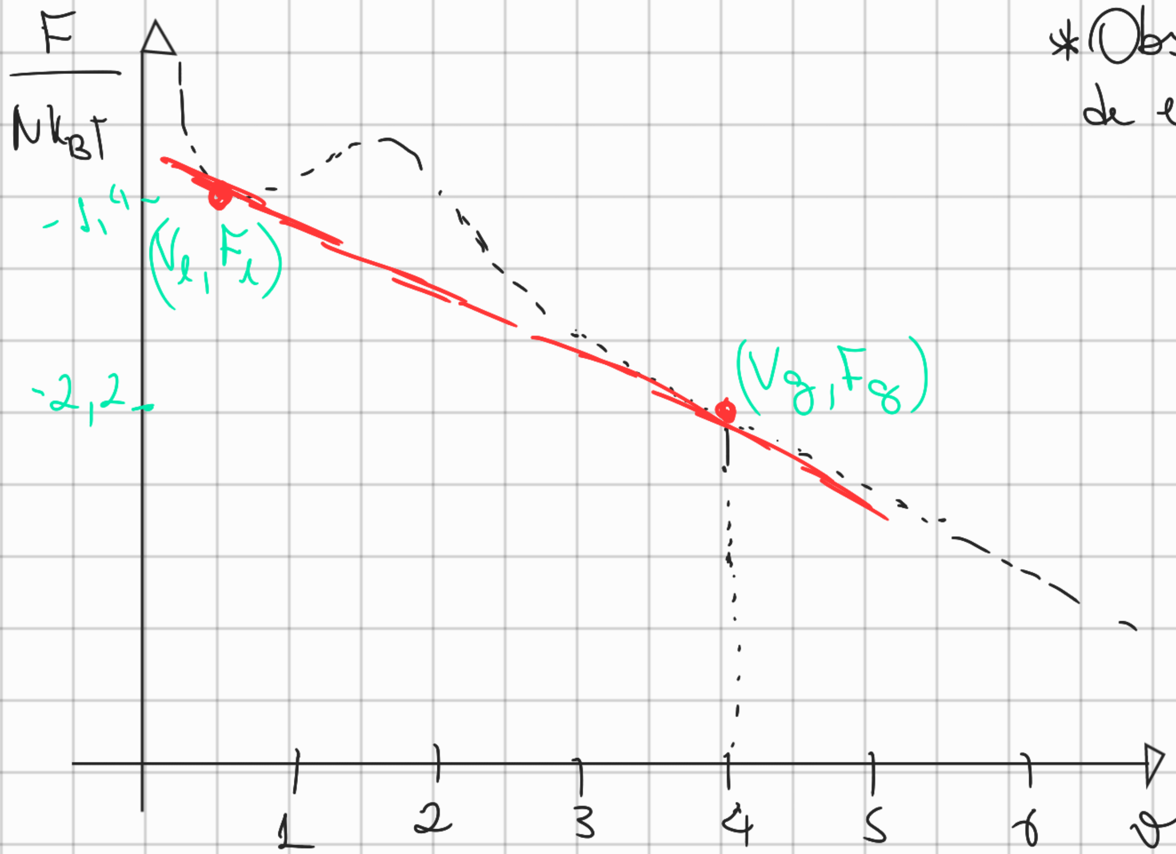
$$\frac{F}{Nk_BT_c} = t\ln(vV_c - Nb) - \frac{aN^2}{Nk_BT_c vV_c} + \gamma(T)$$

Como $T_c = 3Nb$ e $kT_c = 8a/27b$ escrevemos

$$\frac{F}{Nk_BT_c} = -t\ln(3v-1) - t\ln(Nb) - \frac{aN^2\,27b}{Nv\,3Nb\,8a} + \gamma(T)$$

$$= -t\ln(3v-1) - \frac{9}{8v} + \beta(t)$$

O gráfico de F/Nk_BT_c é esboçado como



*Obs: gráfico fora de escala

A partir do esboço do gráfico observamos que (V_ℓ, F_ℓ) e (V_g, F_g) podem ser conectados por uma reta.

(V_ℓ, F_ℓ) e (V_g, F_g) são os pontos de líquido e gás, respectivamente, à pressão de vapor.

Para provar que a energia livre de Helmholtz da combinação é uma reta, escrevemos o volume total em função dos volumes direcionados a cada estado, dado um fator x de proporcionalidade,

$$V = xV_\ell + (1-x)V_g = V_g - x(V_g - V_\ell)$$

Da mesma forma a energia livre de Helmholtz é dada por

$$F = xF_\ell + (1-x)F_g$$

Isolando x na equação do volume e substituindo na energia livre, obtemos

$$F = F_g - \frac{(V_g - V)}{(V_g - V_\ell)}(F_g - F_\ell) = F(V)$$

Essa equação descreve um comportamento linear da energia livre de Helmholtz em função de V.

Problem 5.87. Sulfuric acid, H_2SO_4, readily dissociates into H^+ and HSO_4^- ions:

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-.$$

The hydrogen sulfate ion, in turn, can dissociate again:

$$HSO_4^- \longleftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}.$$

The equilibrium constants for these reactions, in aqueous solutions at 298 K, are approximately 10^2 and $10^{-1.9}$, respectively. (For dissociation of acids it is usually more convenient to look up K than ΔG°. By the way, the negative base-10 logarithm of K for such a reaction is called **pK**, in analogy to pH. So for the first reaction pK = −2, while for the second reaction pK = 1.9.)

(a) Argue that the first reaction tends so strongly to the right that we might as well consider it to have gone to completion, in any solution that could possibly be considered dilute. At what pH values would a significant fraction of the sulfuric acid *not* be dissociated?

(b) In industrialized regions where lots of coal is burned, the concentration of sulfate in rainwater is typically 5×10^{-5} mol/kg. The sulfate can take any of the chemical forms mentioned above. Show that, at this concentration, the second reaction will also have gone essentially to completion, so all the sulfate is in the form of SO_4^{2-}. What is the pH of this rainwater?

(c) Explain why you can neglect dissociation of water into H^+ and OH^- in answering the previous question.

(d) At what pH would dissolved sulfate be equally distributed between HSO_4^- and SO_4^{2-}?

a) Sabemos que a constante de equilíbrio é dado por, para a primeira reação,

$$K_1 = \frac{m_{H^+} \cdot m_{HSO_4^-}}{m_{H_2SO_4}}$$

Isolando $m_{HSO_4^-}$ e fazendo $m_{H^+} \approx m_{HSO_4^-}$.

$$m_{HSO_4^-} = \sqrt{K_1 m_{H_2SO_4}} = 10\sqrt{m_{H_2SO_4}}$$

Isso nos faz estipular que para $m_{H_2SO_4} = 1$

$m_{HSO_4^-} \simeq m_{H^+} = 10$, levando ao pH = 1.

Como o lado esquerdo da reação é muito ácido a reação tende à direita. Podendo o ácido sulfurico ser dissociado.

b) A constante de equilíbrio para a segunda reação

$$K_2 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{SO_4^{2-}}}{C_{HSO_4^-}}$$

C ≡ concentração

Que está relacionado ao pK como

$$10^{-pK_2} = \frac{C_{H^+} C_{SO_4^{-2}}}{C_{HSO_4^-}}$$

Sabemos que $C_{H^+} = 2 C_{SO_4^{-2}}$ o que nos faz escrever,

$$C_{HSO_4^-} = \frac{2C^2_{SO_4^{-2}}}{10^{-pK_2}}$$

Como $C_{SO_4^{-2}} = 5 \times 10^{-5}$ mol/kg escrevemos

a concentração de HSO_4^- como

$$C_{HSO_4^-} = \frac{2 \cdot 5 \times 10^{-5}}{10^{-1,9}} \simeq 3,97 \times 10^{-7} \text{ mol/kg}$$

Também sabemos a concentração de H^+ na solução,

$$C_{H^+} = 2C_{SO_4^{-2}} = 10^{-4}\,mol/kg$$

Então o pH da chuva é

$$pH = -\log_{10}(C_{H^+})$$
$$= -(-4) = 4$$

A chuva será ácida.

c) As aproximações feitas em relação à concentração de H^+ (C_{H^+}) ou à molalidade m_{H^+} podem ser realizadas devido aos coeficientes estequiométricos serem os mesmos.

Além disso conseguimos relacionar as concentrações de H^+ e OH^- por uma constante, ou seja,

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$$