

QUÍMICA-FÍSICA

(2 º ano da Licenciatura em Bioquímica)

Relatório do Programa, Conteúdo e Métodos de Ensino da
Unidade Curricular

Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares

Vila Real, 2020

Relatório incluindo o programa, o conteúdo e os métodos de ensino teórico e prático, a que se refere a alínea d) do artigo 4º do Regulamento 657/2016 referente às Provas de Agregação da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, na Área de Ciências Químicas e Biológicas.

1. Considerações gerais	1
2. O desenvolvimento da Química-Física	2
3. O 1º ciclo em Bioquímica	4
3.1 Objetivos do 1º ciclo em Bioquímica	4
3.2 Estrutura Curricular	5
3.3 Condições de Acesso	5
3.4 Plano de estudos	6
4. A Unidade Curricular de Química-Física	8
4.1 Metodologia de ensino	9
4.1.1 Aulas teóricas	9
4.1.2 Aulas práticas	10
4.2 A Ficha da Unidade Curricular (FUC)	11
4.3 Exemplo de uma programação temporal	14
5. Programa detalhado	15
5.1 Programa das aulas teóricas	15
5.1.1 Cronograma das aulas teóricas	18
5.1.2 Discussão do conteúdo do programa das aulas teóricas	18
5.2 Programa das aulas práticas e respetiva discussão	22
5.2.1 Cronograma das aulas práticas	24
5.3 Programa das aulas teórico-práticas e respetiva discussão	25
5.3.1 Cronograma das aulas teórico-práticas	25
6.1 Bibliografia sugerida aos alunos	26
ANEXOS	28
Apontamentos de Química-Física	29
Fichas teórico-práticas	162
Trabalhos práticos laboratoriais	184
Exemplos de frequências e exames	231

1. Considerações gerais

A Química-Física constitui um elo entre a Química e a Física. Os seus problemas são igualmente tratados por físicos e por químicos. Tal como em outras áreas da Química, a Química-Física lida com materiais e síntese de substâncias, tentando compreender a sua estrutura, a sua estabilidade e a sua reatividade utilizando metodologias que vai buscar à Física. Serve-se de modelos teóricos e de métodos práticos laboratoriais relacionando qualitativamente e quantitativamente as grandezas. Desta forma, a Matemática é a sua linguagem.

Hoje em dia, as fronteiras entre a Química-Física, a Química Inorgânica e a Química Orgânica estão muito diluídas. Habitualmente, a Química Geral aborda de uma forma equitativa estas três disciplinas não substituindo, no entanto, nenhuma delas, antes preparando os alunos para os estudos mais avançados que se seguirão.

Relativamente aos aspetos relacionados com a investigação, estas três áreas estão ainda mais intimamente ligadas, principalmente na área da espectroscopia.

2. O desenvolvimento da Química-Física

É habitualmente atribuído ao ano de 1887 o nascimento da Química-Física como disciplina autónoma. Tal facto deve-se ao início da publicação da revista “*Zeitschrift für Physikalische Chemie*”, com artigos de autores como *Arrhenius*, *Van't Hoff* ou *Ostwald*. Quase simultaneamente, na Inglaterra, foi fundada a “*Faraday Society*” como a sociedade de Química-Física. No entanto, os primeiros conhecimentos científicos que hoje são atribuídos à área da Química-Física podem ser encontrados no século 17, com *Robert Boyle* (1664) e *Edmé Mariotte* (1676). *Daniel Gabriel Fahrenheit* foi o primeiro a construir termómetros de líquidos, tendo *Anders Celsius*, em 1742, recomendado a substituição das escalas utilizadas. *Antoine Lavoisier*, em 1774, publicou a lei da conservação da massa total e, em 1780, os estudos sobre calores específicos e de reação. A designação “thermo-dynamic” foi introduzida, em 1849, por *William Thomson*, posteriormente *Baron Kelvin of Largs*, após os trabalhos de *Julius Robert Mayer* (1842) e de *James Prescott Joule* (1843), tendo *Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz* formulado o primeiro princípio da termodinâmica. Em 1850, *Rudolf Clausius* apresenta o segundo princípio da termodinâmica, introduzindo, em 1854, o conceito de entropia. A termodinâmica ficou definitivamente marcada nos anos sessenta do século XIX após os trabalhos de *Josiah Willard Gibbs*, entre os quais se destaca a entalpia como função de estado, a formulação do potencial químico e a célebre regra das fases. O teorema do calor de *Nernst* é formulado em 1906.

Outra área clássica da Química-Física, a eletroquímica, desponta a partir da eletrólise da água em 1800, com *William Nicholson* e *Sir Anthony Carlisle*. Mas é *Michael Faraday* que em 1833 formula as leis fundamentais da eletrólise.

O estudo da inversão da sacarose por *Ludwig Ferdinand Wilhelmy*, em 1850, é considerado como o primeiro a abordar a velocidade da reação. Em 1889, *Arrhenius* estabeleceu empiricamente a dependência das constantes de velocidade das reações em relação à temperatura, introduzindo o conceito de energia de ativação. O tratamento mais teórico das velocidades de reação foi efetuado por *Henry Eyring* e *Michael Polany*, em 1931-32, através da formulação da teoria do estado de transição.

Os primeiros resultados espectroscópicos são atribuídos a *Gustav Kirchhoff* e *Robert Bunsen*, em 1860. *James Clerk Maxwell* apresentou a teoria eletromagnética da luz em 1873. *Wilhelm Conrad Röntgen* descobriu os raios X em 1895. *Max Planck* em 1900, ao apresentar a sua fórmula para a radiação do corpo negro, lança as bases da teoria quântica. Em 1912, *Max*

von Lue descobre a interferência dos raios X difratados na rede cristalina. *Niels Bohr* apresenta, em 1913, a teoria da estrutura atômica.

Todas estas e muito mais descobertas lançaram as bases da Química-Física atual, ocorrendo naturalmente uma subdivisão de áreas. Hoje em dia, a Química-Física divide-se, habitualmente, nas áreas da Termodinâmica Química, Termodinâmica Estatística, Fenómenos de Transporte, Estrutura da Matéria (Química Quântica, Espectroscopia e Ligação Química), Cinética Química e Eletroquímica. Esta divisão é, no entanto, bastante discutível, sendo ainda mais polémica a ordem com que é apresentada aos alunos. Num aspeto, porém, os autores estão de acordo: é necessário assegurar que os alunos possuam as bases matemáticas necessárias. Deste modo, nem sempre é pacífica a existência de uma única Unidade Curricular (U.C.) de Química-Física, devido às limitações que isso implica em termos de conteúdos programáticos. A sua inclusão como U.C. do 2º ano do 1º ciclo de Bioquímica deve ser feita no 2º semestre, permitindo aos alunos consolidarem os seus conhecimentos de Matemática no 1º semestre, em particular, do cálculo integral e diferencial. A U.C. de Química-Física preparará, por sua vez, as bases das U.C. do 3º ano do curso, em particular, Enzimologia e as opções de Stresse Oxidativo e Patologias e de Biomateriais.

Referências consultadas

Gerd Wedler (2001) “Manual de Química Física”, *Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa, ISBN 972-31-0918-2.

Keith J. Laidler (1995) “The World of Physical Chemistry”, *Oxford University Press*, ISBN 0-19-855919-4

Peter Atkins and Julio de Paula (2006) “Physical Chemistry for Life Sciences” Oxford University Press, ISBN: 0-1992-8095-9

Zhou Xia (2003) “Thinking towards teaching Physical Chemistry in China: How to increase the learning interest in this course”, *The China Papers*, July, p.25-27.

3. O 1º ciclo em Bioquímica

A Bioquímica é uma ciência multidisciplinar que utiliza métodos e estratégias das diferentes Ciências Exatas e Naturais e que permite aos seus licenciados apresentar uma sólida formação básica, de modo a compreender melhor os sistemas biológicos. A relevância desta área tem assumido um interesse acrescido na sociedade contemporânea, dado que os problemas do ambiente e da saúde são, muitas das vezes, explicados com base numa forte interação entre a bioquímica e as outras áreas do conhecimento científico. A Bioquímica relaciona-se diretamente com as Ciências da Vida e, portanto, tem contribuído, de um modo significativo, para o desenvolvimento tecnológico em áreas diversificadas, como a da Saúde, do Ambiente, da Biotecnologia e da Agroindústria.

A Licenciatura em Bioquímica na UTAD é um curso de 1.º ciclo com a duração de 6 semestres e 180 ETS. O plano de estudos foi publicado em Diário da República, 2.ª série, N.º 240 de 13 de dezembro de 2018. A estrutura curricular inclui U.C.'s de seis áreas científicas: Química (42 ETS), Ciências da Vida (54 ETS), Biologia e Bioquímica (60 ETS), Matemática (6 ETS), Física (6 ETS) e Estatística (6 ETS)¹.

3.1 Objetivos do 1º ciclo em Bioquímica

A Licenciatura em Bioquímica da UTAD tem como principal objetivo a formação de profissionais com um elevado conhecimento da estrutura, organização e funcionamento da matéria viva, desde as suas bases moleculares até à integração no indivíduo. Os licenciados em Bioquímica deverão possuir uma sólida e abrangente formação de base no domínio das ciências biológicas, química e bioquímica, de modo a que estes venham a intervir de forma eficiente na investigação, na inovação, no desenvolvimento e acompanhamento de assuntos de diversos domínios, nomeadamente, aqueles que estão ligados à área da saúde. Os licenciados deverão ser capazes de participar na inovação no âmbito de diferentes Tecnologias. Espera-se que tenham, de igual modo, uma formação na área das Ciências Empresariais, de modo a terem sensibilidade adequada para este domínio. Adicionalmente, pretende-se que os estudantes adquiram competências para:

¹ Todo este tópico 3 é extraído do Diário da República, 2.ª série, N.º 240 de 13 de dezembro de 2018, pp33524-33527.

1 — Desenvolver a capacidade de recolher e interpretar informação científica relevante e produzir julgamentos a partir de uma reflexão baseada em aspetos científicos e éticos e de transmissão de informação, ideias, problemas e soluções a audiências informadas;

2 — Integrar conhecimentos adquiridos e ter uma visão global dos fenómenos que decorrem nos sistemas vivos, de forma a interpretar/prever as suas modificações em função das características inerentes aos próprios sistemas e à variabilidade dos fatores externos;

3 — Desenvolver, através da experiência laboratorial adquirida, competências práticas, que lhes permitam a integração em laboratórios de controlo de qualidade e investigação;

4 — Desenvolver competências que lhes permitam acesso ao mercado de trabalho, para intervir de forma eficiente no acompanhamento, desenvolvimento e investigação em diversos domínios;

5 — A prossecução de estudos num segundo ciclo em áreas complementares à sua formação, nomeadamente em Bioquímica, Ciências da Saúde, Ciências dos Alimentos, Biotecnologia, Química e Biologia, entre outras.

3.2 Estrutura Curricular

O curso está estruturado de acordo com o Sistema Europeu de Transferência e Acumulação de Créditos (ETS) nos termos do Decreto-Lei n.º 42/2005, de 22 de fevereiro.

O curso, organizado em 6 semestres ao longo de 3 anos, inclui U.C.'s de formação básica (Matemática, Física, Química e Biologia) e U.C.'s de nível médio e médio/avançado nas áreas de Bioquímica e Ciências da Vida. Finalmente o Estágio, a realizar no 2º semestre do 3º ano, destina-se a proporcionar um contato direto e prolongado com as condições reais de trabalho e/ou investigação laboratorial ou industrial.

3.3 Condições de Acesso

As candidaturas e as condições de admissão processam-se nos termos das disposições legais em vigor sobre a matéria, designadamente através:

- a) Concurso nacional de acesso e ingresso;
- b) Concursos especiais de acesso e ingresso;
- c) Regimes especiais de acesso e ingresso;
- d) Regime de mudança de par Instituição/curso e reingresso.

Provas de Ingresso: Uma das seguintes provas: 02 Biologia e Geologia; 07 Física e Química; 16 Matemática

Nota do Último Aluno Colocado na 1ª Fase

2019: 123,6

Cálculo da Nota de Acesso

Média do Secundário: 65%

Provas de Ingresso: 35%

3.4 Plano de estudos

Tabela 1- Plano de estudos da Licenciatura em Bioquímica da UTAD em vigor no letivo de 2019/20.

1º Ano – 1º semestre	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Biomatemática	6	Mat	30	30		4,5
Física	6	Fís		60		4,5
Fundamentos de Química	6	Quí	30	30		4,5
Técnicas Laboratoriais em Bioquímica	6	BB		15	45	4,5
Biologia Celular	6	CV	30		30	4,5
1º Ano – 2º semestre	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Bioestatística	6	Est	30	30		4,5
Complementos de Química	6	Quí	30	7,5	30	
Biofísica	6	CV	30	30		4,5
Fundamentos de Química Orgânica	6	Quí	30		30	4,5
Embriologia e Histologia Animal	6	CV	30		30	4,5
2º Ano – 1º semestre	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Bioquímica Estrutural	6	BB	30		30	4,5
Complementos de Química Orgânica	6	Quí	30		30	4,5
Química Bioinorgânica	6	BB	30		30	4,5
Química Analítica	6	Quí	30		30	4,5
Microbiologia	6	CV	30		30	4,5
2º Ano – 2º semestre	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Fisiologia Vegetal	6	CV	30		30	4,5
Bioquímica e Metabolismo	6	BB	30		30	4,5
Química-Física	6	Quí	30		30	4,5
Métodos Instrumentais de Análise	6	Quí	30		30	4,5
Genética Molecular	6	CV	30		30	4,5
3º Ano – 1º semestre	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Fisiologia Animal	6	Qui	30		30	4,5
Enzimologia	6	Qui	30		30	4,5
Bioquímica Analítica	6	Qui	30		30	4,5
Regulação e Expressão Génica	6	Qui	30		30	4,5
Opção*	6	CV,BB	30		30	4,5

3º Ano – 2º semestre	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Fisiologia Celular	6	Qui	30		30	4,5
Imunologia	6	Qui	30		30	4,5
Bioquímica das Anomalias Celulares e Metabólicas	6	Qui	30		30	4,5
Estágio	12	Qui				45

Opções*	ETS	Área	T	TP	PL	OT
Stress Oxidativo e Patologias	6	BB	30		30	4,5
Toxicologia	6	CV	30		30	4,5
Cultura <i>in vivo</i> de Células Vegetais	6	CV	30		30	4,5
Biotecnologia	6	BB	30	30		4,5
Biomateriais	6	CV	30		30	4,5
Bioética e Biossegurança	6	CV		45		9,5
Microbiologia Ambiental	6	CV	30		30	4,5

4. A Unidade Curricular de Química-Física

A U.C. de Química-Física da Licenciatura em Bioquímica é uma disciplina obrigatória, localizada no segundo semestre do 2º ano do curso (Tabela 1). Possui 30 horas de contacto em tipologia teórica (T), 30 horas de contacto em tipologia de prática laboratorial (PL) e 4,5 horas de contacto em tipologia tutorial (OT). A estas 64,5 horas de contacto (40%) acrescem 97,5 horas de trabalho (60%), num total de 162 horas que o aluno deverá dedicar à U.C., o que está de acordo com os 6 ETS atribuídos. Este número de horas parece equilibrado, sendo adequada a uma Química-Física mais geral. No entanto, seria desejável a existência de horas com a tipologia teórico-prática (TP), permitindo aos alunos exercitar a aplicação dos conhecimentos teóricos na resolução de problemas.

A situação no plano de estudos também parece apropriada, aparecendo após as disciplinas de Fundamentos de Química Geral, Técnicas Laboratoriais em Bioquímica, Biomatemática, Física, Biofísica, Complementos de Química e Química Analítica. Por outro lado, as U.C.'s dos semestres subsequentes, Enzimologia e as opções de Stresse Oxidativo e Patologias e Biomateriais necessitam que os alunos possuam as bases obtidas em Química-Física.

4.1 Metodologia de ensino

4.1.1 Aulas teóricas

A parte teórica da disciplina de Química-Física é ministrada em aulas de 2 horas de duração (110 minutos efetivos). O número de aulas previstas é de 15, podendo diminuir de 1 a 2 aulas no caso de ocorrerem feriados (por exemplo 25 de abril ou 1 de maio). Desta forma, o plano apresentado está previsto para 13 aulas teóricas (mais uma de revisões), permitindo ajustar ao calendário escolar efetivo em cada ano letivo.

A distribuição do tempo de lecionação das aulas teóricas é feita de acordo com os seguintes temas do programa:

	Introdução à disciplina de Química-Física Noções fundamentais em Química-Física	1 aula
Capítulo 1	O Estado Gasoso – equações de estado	2 aulas
Capítulo 2	Termodinâmica Química - A Primeira Lei da Termodinâmica	2 aulas
Capítulo 3	Termodinâmica Química – A Entropia	2 aulas
Capítulo 4	Equilíbrio de Fases	3 aulas
Capítulo 5	Cinética Química	3 aulas
	Revisões	1 aula

As aulas teóricas são de caráter expositivo, com os conhecimentos a serem transmitidos oralmente e por escrito com recurso ao quadro. São igualmente utilizados meios audiovisuais, de forma a apresentar esquemas, figuras e gráficos que ilustrem as matérias lecionadas, bem como alguns filmes. A exposição é habitualmente iniciada com uma breve revisão do assunto já exposto anteriormente, ou, no caso de assuntos novos, com uma introdução e respetivo enquadramento científico. É frequentemente encorajada a participação dos alunos sob a forma de discussão, nomeadamente aquando da interpretação e aplicação dos conceitos teóricos às situações do dia-a-dia. Nestas aulas, são também resolvidos alguns problemas de aplicação das matérias lecionadas, para que os alunos verifiquem a aplicabilidade dos modelos estudados e se inteirem das principais dificuldades na resolução dos problemas.

4.1.2 Aulas práticas

As práticas da disciplina de Química-Física são ministradas em aulas de 2 horas de duração (110 minutos efetivos). O número de aulas previstas é de 15 (15 semanas), podendo diminuir de 1 a 2 aulas no caso de ocorrerem feriados. Estas aulas são divididas por aulas práticas laboratoriais (7 aulas) e aulas de resolução de problemas (7 aulas, incluindo uma de revisões).

Na primeira aula prática (1ª semana) efetua-se uma visita ao laboratório, distribuem-se os grupos (idealmente 2 alunos por grupo), indicam-se as bancadas onde se realiza cada trabalho e reveem-se as principais regras de segurança. São indicadas as normas de funcionamento, o registo dos resultados laboratoriais e o sistema de avaliação das aulas práticas. Nesta primeira aula, são também revistos alguns conceitos de estatística, com aplicação nas aulas de Química-Física.

Nas restantes 6 aulas práticas laboratoriais, os alunos realizam 6 trabalhos práticos. Os registos laboratoriais devem ser efetuados durante a aula, no caderno de laboratório. Neste caderno, os alunos devem registar toda a preparação prévia do trabalho e todos os cálculos, tabelas e gráficos efetuados durante e após a realização da atividade prática, com vista a concluir os objetivos da experiência. Este caderno de laboratório é objeto de uma avaliação intermédia e outra no final do semestre. A parte prática da disciplina encerra com um exame escrito com perguntas sobre os temas abordados nos trabalhos.

Para além das aulas práticas laboratoriais, são lecionadas 8 aulas de carácter teórico-prático. Estas aulas têm como objetivo a aplicação das noções ministradas nas aulas teóricas em problemas numéricos concretos. É dada particular importância ao manuseamento e conversão de unidades e à aplicação das equações de um modelo à situação concreta exposta no problema.

As fichas teórico-práticas são fornecidas no início do ano letivo, sendo constituídas por um conjunto de problemas para resolver em sala de aula, e outro conjunto para os alunos resolverem em casa. Os alunos são incentivados a iniciarem, em casa, a resolução de cada ficha rentabilizando, desta forma, o tempo de aula. No entanto, em sala de aula, o docente deve analisar cuidadosamente os comportamentos verbais e não-verbais dos alunos (habitualmente tímidos) com vista a detetar as suas principais dificuldades.

4.2 A Ficha da Unidade Curricular (FUC)

FICHA DA UNIDADE CURRICULAR						
1. Identificação e alocação da Unidade Curricular						
Escola		Escola de Ciências da Vida e do Ambiente				
Departamento		Química				
Código do curso		15				
Designação do curso		Lic. em Bioquímica				
Código da Unidade Curricular		14278				
Designação da Unidade Curricular		Química-Física				
2. Informações Gerais						
Carga letiva/horas de contacto/ECTS						
Trabalho autónomo (horas)		Distribuição das horas de contacto			Total (horas)	ECTS
97.5	OT	PL	T	162	6	
	4.5	30.00	30.00			

3. Objetivos, conteúdos programáticos e métodos de ensino

Objetivos da Unidade Curricular e competências a desenvolver (máximo 1000 caracteres)

Compreender as transformações químicas e físicas, aplicando métodos e conceitos da física. Abordar problemas qualitativos e quantitativos, experimentais e teóricos, respeitantes aos princípios do comportamento da matéria, particularmente as transformações químicas e físicas, quer sob o ponto de vista termodinâmico quer sob o ponto de vista cinético. Aumentar as capacidades de planeamento experimental com vista à obtenção de medições capazes de caracterizar substâncias e reações químicas.

Conteúdos programáticos (máximo 1000 caracteres)

1 - Introdução à disciplina de Química-Física

Importância da Química-Física. Definições. Lei zero da termodinâmica. Propriedades dos gases. Equações de estado para gases reais.

2 - As três leis da Termodinâmica

Cálculos associados a processos isocóricos, isotérmicos e isobáricos. Capacidades caloríficas. Termoquímica.

Definições e cálculos de variações de Entalpia, Entropia e Energias de *Gibbs* e de *Helmholtz*.

3 - Equilíbrio de Fases

Equações de *Clapeyron* e *Clausius-Clapeyron*.

Sistemas ideais e não ideais de um e de dois componentes. Lei de *Raoult*. Sistemas azeótropicos.

Diagramas de fase sólido-líquido e líquido-vapor. Interpretação de destilações e de cristalizações.

4 - Cinética química

Análise de resultados cinéticos. Métodos diferencial e integral (ordem zero, um e dois). Cinética molecular. Modelos de *Arrhenius* e de *Eyring*.

Mecanismos de Reações. Mecanismos elementares e mecanismos complexos. Exemplos de mecanismos via radicais livres, catalíticos homogéneos e heterogéneos.

Catálise Enzimática: Mecanismo de *Michaelis-Menten*. Linearizações.

Demonstração da coerência dos conteúdos programáticos com os objetivos da Unidade Curricular (máximo 1000 caracteres)

As substâncias podem sofrer transformações químicas ou físicas. Sendo necessário entender e prever essas transformações recorre-se a modelos desenvolvidos no âmbito da física (termodinâmica) e no âmbito da química (cinética).

O programa da UC inicia-se com a modelização do comportamento do estado gasoso (cap.1), incluindo a previsão da liquefação dos gases.

Pelas leis da termodinâmica, abordam-se transformações físicas e químicas envolvendo calor e/ou trabalho, ou a espontaneidade de uma transformação. São introduzidas as noções de entalpia, variação de energia de *Gibbs* ou de *Helmholtz*.

Nas transformações físicas das substâncias, a modelização pode ser efetuada pelas equações de *Clausius* e *Clausius-Clapeyron*. É útil dispor de diagramas que, de uma forma rápida, prevejam ou simulem as destilações.

No capítulo da cinética química, são tratadas as transformações químicas em termos das velocidades de reação e mecanismos reacionais.

Metodologias de ensino/aprendizagem utilizadas (métodos de trabalho, funcionamento da UC, recursos necessários, etc.) (máximo 1000 caracteres)

1) Metodologias de ensino

- Exposição de conteúdos com recurso ao desenvolvimento de equações;
- Aplicação das equações a situações concretas com recurso a diagramas e gráficos;
- Resolução de problemas numéricos de aplicação de conceitos específicos;
- Resolução de problemas de aplicação de conceitos alargados que necessitam da integração de diversos conhecimentos específicos;
- Preparação de montagens laboratoriais;
- Recolha de dados experimentais em montagens laboratoriais
- Interpretação dos dados experimentais recolhidos de acordo com os modelos estudados e obtenção de conclusões;

Demonstração da coerência das metodologias de ensino com os objetivos da Unidade Curricular (máximo 3000 caracteres)

Uma metodologia expositiva é necessária para o desenvolvimento de modelos matemáticos, baseados nos princípios da física e na interpretação das transformações físicas e químicas. Posteriormente, o professor guiará o aluno na interpretação de diagramas termodinâmicos que resumem o comportamento das transformações físicas. Em paralelo, o planeamento de trabalhos laboratoriais, a sua execução e a obtenção de dados experimentais é absolutamente fundamental para a compreensão das transformações físicas e químicas da matéria. Finalmente, é essencial o tratamento de dados experimentais para a compreensão das referidas transformações.

4. Metodologia de avaliação

Modos de avaliação, necessidade de inscrição prévia a provas e condições de transição entre modos

A avaliação decorre em várias etapas com pesos próprios para a avaliação final, sendo cada etapa avaliada de 0 a 20 valores:

- Componente P: avaliação contínua, através da assiduidade (10%), do caderno laboratorial (40%) e da resolução de uma prova prática escrita (50%); Nota mínima nesta componente é de $P \geq 8.5$ valores;

-Componente T: A avaliação contínua decorre ainda da resolução de problemas propostos para resolver em casa ou na aula sob a forma de mini-testes (20%), e de uma ou duas provas de frequência escrita (80%). A nota mínima desta componente é de $T \geq 8.5$ valores;

- A nota final por avaliação contínua é de $NOTA\ FINAL = 0.3 \times P + 0.7 \times T$

- Avaliação alternativa por exame (E) em época normal ou época de recurso conduz à classificação final de acordo com a fórmula $NOTA\ FINAL = 0.3 \times P + 0.7 \times E$;

- O aluno é aprovado se a $NOTA\ FINAL \geq 9.5$ valores. As inscrições prévias são obrigatórias.

Critérios mínimos de admissão a exame

A avaliação ponderada das seguintes componentes deve conduzir a uma nota não inferior a 8.5/20 valores: Avaliação da assiduidade (10%)

Avaliação do caderno laboratorial (40%);

Avaliação de teste escrito sobre a componente laboratorial (50%)

Os alunos admitidos a exame no ano anterior conservam a nota de admissão.

Os alunos admitidos a exame em anos anteriores a 2017/18 devem realizar o teste prático escrito para obterem admissão a exame.

Descrição dos modos de avaliação, respeitando o artigo 13º do capítulo IV do regulamento pedagógico da UTAD (incluindo calendarização e fórmula de cálculo).

- A avaliação contínua é realizada através da assiduidade (10%), do caderno laboratorial (40%) e da resolução de uma prova prática escrita (50%). A nota mínima nesta componente é de $P \geq 8.5$ valores;

A avaliação contínua decorre ainda da resolução de problemas propostos para casa ou aula (20%), e de uma ou duas provas de frequência escrita (80%). A nota mínima desta componente é de $T \geq 8.5$ valores;

- A nota final por avaliação contínua é de $NOTA\ FINAL = 0.3 \times P + 0.7 \times T$

Avaliação por exame final

- Avaliação prática (30%), nos moldes anteriores.

- Avaliação por exame final (70%).

5. Bibliografia

Recomendada

1. Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry, 9th Ed., W. H. Freeman and Company, ISBN 978-1-429-21812-2
2. C.A. Trapp, M.P. Cady, C. Giunta, Instructor's Solutions, Atkins' PHYSICAL CHEMISTRY, 9th Ed. Oxford University Press, ISBN 978-0-19-958396-6
3. Keith Laidler, John Meiser, Bryan Sanctuary, Physical Chemistry, 4th Ed., ISBN 978-0-61-812341-4

Complementar

1. João Sotomayor, Cinética Química, Lidel (2003), ISBN 978-97-2757251-9
2. Silbey, Alberty and Bawendi, Physical Chemistry, 4th Ed, ISBN 978-0471215042
3. Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry for the Life Sciences, 2nd Ed. ISBN 978-0199564286

4.3 Exemplo de uma programação temporal

Química Física

Programação temporal
2019-2020

	FEVEREIRO	MARÇO	ABRIL	MAIO	JUNHO	JULHO	
SEGUNDA		2 Trab 1, 2, 3			1 Ficha revisões		EP RECURSO
TERÇA		3			2		
QUARTA		4	1		3		
QUINTA		5 Trab 1, 2, 3	2 Trab 4		4 Ficha revisões		
SEXTA		6 Eq. Estado (3+4)	3 Miniteste 1 Termodinâmica (5+6)	1 FERIADO	5 Cinética (7+8) e/ou Revisões		PAUSA
SÁBADO		7	4	2	6		
DOMINGO		8	5	3	7		
SEGUNDA		9 Trab 1, 2, 3	6	4 Trab 5, 6	8		
TERÇA		10	7	5	9 Miniteste 3 cinética		PAUSA
QUARTA		11	8	6	10 FERIADO		
QUINTA		12 Trab 1, 2, 3	9	7 Trab 5, 6	11 (Corpo de Deus) F		
SEXTA		13 Termodinâmica (1+2)	10 6ª FEIRA SANTA	8 Equil. Fases (5+6)	12		
SÁBADO		14	11	9	13		EP RECURSO
DOMINGO		15	12 PÁSCOA	10	14		
SEGUNDA		16 Ficha TP1	13	11 Ficha TP3	15		
TERÇA		17	14	12	16		
QUARTA		18	15	13	17		EP RECURSO
QUINTA		19 Ficha TP1	16 Revisões	14 Ficha TP3	18		
SEXTA		20 Dia da UTAD	17 Termodinâmica (7+8)	15 Cinética (1+2)	19		
SÁBADO		21	18	16	20		
DOMINGO		22	19	17	21		EP RECURSO
SEGUNDA	17 Int. aos trab. práticos	23 Ficha TP2 (parte I)	20 Ficha TP2 (parte II)	18 Ficha TP 4	22		
TERÇA	18	24	21	19	23		
QUARTA	19	25	22	20	24		
QUINTA	20 Int. aos trab. práticos	26 Ficha TP2 (parte I)	23 Ficha TP2 (parte II)	21 Ficha TP4 QF Teste prático	25		EP RECURSO
SEXTA	21 Ap+Normas+Int a QF	27 Termodinâmica (3+4) ENEBioq	24 Equil. Fases (1+2) QF 1ª freq	22 Miniteste 2 Cinética (3+4)	26		
SÁBADO	22	28	25	23	27		
DOMINGO	23	29	26	24	28		
SEGUNDA	24 Trab 1, 2, 3	30 Trab 4	27 Trab 5, 6 Semana Académ.	25 Ficha TP5	29		EP RECURSO
TERÇA	25 Carnaval	31	28	26	30		
QUARTA	26		29	27 QF 2ª freq.	31		
QUINTA	27 Trab 1, 2, 3		30 Trab 5, 6	28 Ficha TP5			
SEXTA	28 Eq. Estado (1+2)		31 Equil. Fases (3+4)	29 Cinética (5+6)			EP RECURSO
SÁBADO	29			30			
DOMINGO	30						

5. Programa detalhado

5.1 Programa das aulas teóricas

Noções fundamentais em Química-Física

- Cálculo integral
- Equações diferenciais
- Definições importantes em Química Física
- Lei zero da Termodinâmica
- Equações de estado
- Pressão
- Medição de pressões
- Pressão exercida por uma coluna de líquido
- Manómetros de tubo em U

1 - As propriedades dos gases

- Leis de *Boyle* e de *Charles* (*Gay-Lussac*). Princípio de *Avogadro*.
- Equação de estado de um gás ideal.
- Misturas de gases. Lei de *Dalton*. Noção de fração molar.
- Lei da distribuição barométrica de pressões e densidades de um gás.
- Gases reais.
 - Representações gráficas P vs V_m de isotérmicas para um gás real - isotérmicas do CO_2 .
 - Ponto crítico. Fluido supercrítico. Isotérmica crítica.
 - Definição matemática do ponto crítico.
 - Utilização industrial de fluidos supercríticos.
 - Fator de compressibilidade.
 - Equações de estado para gases reais:
 - Equação do virial.
 - Temperatura de *Boyle*.
 - Propriedades reduzidas.
 - Princípio dos estados correspondentes.
 - Equação de *Van der Waals*.
 - Significado das constantes de *Van der Waals*.
 - Obtenção das constantes de *Van der Waals* a partir das propriedades críticas.
 - Interpretação das isotérmicas de *Van der Waals* abaixo da temperatura crítica.
 - Volumes molares da fase gasosa e da fase líquida.
 - Equação de *Van der Waals* em propriedades reduzidas.
 - Outras equações de estado.
 - Equação de *Berthelot*.
 - Equação de *Dieterici*.
 - Equação de *Redlich – Kwong*.

2 - Termodinâmica Química – A Primeira Lei

- Funções de estado. Processos reversíveis e irreversíveis.

Noções de energia interna, trabalho e calor.

Trabalho realizado por um pistão em deslocamento num cilindro

Formulação matemática da Primeira Lei da Termodinâmica.

Aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica a processos isocóricos, isotérmicos e isobáricos.

Noção de entalpia. Processos exotérmicos e endotérmicos.

Capacidade calorífica a volume constante, c_v , e a pressão constante, c_p .

Relação entre c_p e c_v para gases perfeitos.

Variação de c_p com a temperatura: expressões do tipo $c_p(T) = a + bT + c/T^2 + dT^2$.

Calor necessário para aquecimento a pressão constante ou a volume constante, com ou sem transformações de fase.

Compressões adiabáticas reversíveis. Equação aplicada a gases perfeitos.

Fator $\gamma = c_p/c_v$.

Valores de γ para gases ideais monoatômicos e diatômicos.

Interpretação gráfica num diagrama $P-V$.

Termoquímica.

Entalpia de combustão.

Entalpias padrão de combustão superior e inferior de hidrocarbonetos.

Variação da entalpias de reação com a temperatura (lei de Kirchhoff).

Temperatura teórica de chama, modelo de chama adiabática.

Combustões não estequiométricas. Cálculos com excesso de ar.

Impacto na Biologia – A alimentação e as reservas de energia.

3 - Termodinâmica Química – A Entropia

Segunda lei da Termodinâmica.

Definição de Entropia.

Entropia de transição de fase.

Entropia de transformações isotérmicas, isobáricas e isocóricas.

Entropia de mistura de gases ideais.

O ciclo de *Carnot*.

Cálculo da eficiência de um ciclo de *Carnot*.

Teorema de *Carnot*.

Teorema de calor de *Nernst*. Terceira lei da Termodinâmica.

Definição da condição de equilíbrio termodinâmico baseada na não variação da entropia total.

Aplicação na situação de temperatura e pressão constantes; definição de energia de *Gibbs*.

Aplicação na situação de temperatura e volume constantes; definição de energia de *Helmholtz*.

4 – Equilíbrio de fases

Fundamentos

Variação de G com T e P

Relações de Maxwell.

Equação de *Clapeyron*.

Equação de *Clausius-Clapeyron*.

Equação de Antoine.

Modelo empírico para determinação da variação da entalpia de vaporização com a temperatura.

Diagramas de fase

Regra das fases de *Gibbs*.

Diagramas de fase de um componente.

O diagrama de fases da água – ponto crítico e ponto triplo. Aplicação da regra das fases de *Gibbs* ao diagrama de fases da água.

Diagramas de fases do CO₂ e do hélio.

Diagramas de fase com dois componentes.

Diagramas de fase sólido – líquido com 2 componentes.

Solubilidade em fase sólida: regras de *Hume-Rothery*.

Soluções sólidas substitucionais e intersticiais.

Sistema isomorfos.

Sistemas com eutéticos, peritéticos e eutectóides.

Diagramas de fases característicos.

Interpretação de arrefecimentos lentos a partir da fase líquida.

Regra dos segmentos opostos na interpretação dos diagramas de fases.

Sistemas Líquido – Vapor com 2 componentes

Soluções ideais – lei de *Raoult*. Sistema benzeno – tolueno.

Desvios à lei de *Raoult*. Sistemas que formam azeótropos.

Diagramas de fase líquido – vapor, Temperatura – composição (*T-x*).

Destilação fracionada. Colunas de destilação fracionada e interpretação da destilação fracionada pelo respectivo diagrama de fases.

Destilações em contínuo em colunas de pratos.

5 - Cinética química.

Definição de velocidade de reação.

Equações de velocidade empíricas. Ordens parciais de velocidade e ordem total.

Análise de resultados cinéticos.

Método diferencial (ou das velocidades iniciais).

Método integral (ordem zero, um e dois).

Representações gráficas para obtenção dos parâmetros cinéticos.

Tempo de meia vida de uma reação.

Relação entre o tempo de meia vida e a constante de velocidade.

Aplicação às reações de fissão nuclear.

Cinética molecular.

O modelo de *Arrhenius*.

Parâmetros de *Arrhenius*: energia de ativação e fator pré-exponencial.

Obtenção dos parâmetros de *Arrhenius* a partir de dados cinéticos experimentais.

Interpretação da energia de ativação.

Teoria da formação do complexo ativado – Teoria de *Henry Eyring*.

Energia de *Gibbs* de ativação. Entalpia e entropia de ativação. Significado físico.

Mecanismos compostos.

Tipos de mecanismos compostos.

Equações de velocidade para mecanismos compostos.

Tratamento de estado estacionário.

Análise de mecanismos reacionais pelo tratamento de estado estacionário. Mecanismo de radicais livres e mecanismos catalíticos (homogêneos e heterogêneos).

Análise de cinéticas enzimáticas.

Mecanismo de *Michaelis-Menten*.

Determinação dos parâmetros cinéticos por linearizações.

5.1.1 Cronograma das aulas teóricas

Nº aula → Cap. ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Int.														
1														
2														
3														
4														
5														
Revisões														

5.1.2 Discussão do conteúdo do programa das aulas teóricas

Introdução à disciplina de Química-Física (2 horas)

Com este capítulo, pretende-se enquadrar a Química-Física na estrutura curricular do curso de Bioquímica e, de uma forma mais lata, na Ciência em geral, com aplicações à interpretação de fenómenos correntes. Pretende-se ainda, através da revisão de alguns conceitos, consolidar algum vocabulário técnico, importante ao longo da leção desta U.C.

Discutem-se quais os temas mais importantes da Química-Física, nomeadamente aqueles que já foram alvo de uma primeira abordagem na Química Geral, como a Termodinâmica Química, o Equilíbrio Físico e Químico e a Cinética Química. Partindo destes temas, apresentam-se o programa da U.C. e a bibliografia principal. Referem-se as U.C.'s futuras do curso que terão a Química-Física como base de suporte. Apresentam-se alguns casos do dia-a-dia cuja interpretação será compreendida durante o estudo da U.C., como o funcionamento de uma panela de pressão, o cálculo da potência de uma caldeira de gás, ou a obtenção da altitude de um avião através da medida de pressão.

Definem-se algumas noções importantes na Química-Física, como a noção de sistema, vizinhança, universo, propriedades intensivas e extensivas. Reveem-se os conceitos de sistemas abertos, fechados, isolados, isotérmicos, isocóricos, adiabáticos e isobáricos.

Enuncia-se a lei zero da termodinâmica e estabelece-se a sua relação com a medição de temperaturas.

Tendo como ponto de partida a medição manométrica de pressões, reveem-se as diferentes unidades de pressão e efetuam-se alguns exercícios de conversão de unidades. A aplicação destes conceitos em situações conhecidas é efetuada recorrendo ao cálculo das pressões envolvidas no mergulho subaquático.

Debatem-se e estabelecem-se as normas de funcionamento e os critérios de avaliação da U.C.

Capítulo 1 - As propriedades dos gases (4 horas)

Neste capítulo, apresentam-se os diversos modelos que preveem o comportamento da fase gasosa, em termos das relações entre as propriedades termodinâmicas P , V e T . As previsões destes modelos são comparadas graficamente com os resultados medidos em gases reais, sendo estabelecidas limitações à aplicabilidade de cada modelo.

Partindo das relações mais simples obtidas por *Boyle* e *Gay-Lussac* e do princípio de *Avogadro*, estabelece-se a equação de estado de um gás ideal, ao mesmo tempo que se infere a necessidade de uma escala absoluta de temperaturas. Este modelo é aplicado à previsão da distribuição barométrica de pressões e densidades de um gás. A aplicação destes conceitos em situações conhecidas é efetuada com recurso à previsão da pressão de Vila Real (400 m de altitude), do teor de oxigénio à medida que um alpinista sobe o monte Everest, e da correção que os pilotos de aviões devem efetuar para calcular corretamente a altitude de um avião.

A representação das isotérmicas de um gás real, o CO_2 , num diagrama P - V e a sua comparação com as isotérmicas previstas pela equação de gás ideal, leva à necessidade de modelos que possam prever a existência da fase líquida, bem como do ponto crítico. Este estudo é iniciado com a definição de fator de compressibilidade, das propriedades reduzidas, do princípio dos estados correspondentes e da equação do virial. Seguidamente são introduzidos os fatores corretivos da não idealidade à pressão e ao volume, sendo apresentada a equação de *Van der Waals*. Esta equação é explorada no sentido da previsão do ponto crítico, da liquefação dos gases e do respetivo volume molar da fase líquida e da fase gasosa em equilíbrio. Este estudo termina com a exploração de outras equações de estado, nomeadamente a equação de *Berthelot*, a equação de *Dieterici* e a equação de *Redlich – Kwong*.

Capítulo 2 – Termodinâmica Química – Primeira Lei (4 horas)

Neste capítulo, enfatizam-se os processos que conduzem um sistema de um estado para outro. A primeira lei da termodinâmica, muitas vezes referida como a lei da conservação da energia, leva à definição de novas funções termodinâmicas, como a energia interna e a entalpia. A Termoquímica, ao lidar com o calor produzido por uma transformação química, aparece como uma aplicação importante da primeira lei.

O estudo inicia-se definindo conceitos como função de estado, trabalho, calor, processos reversíveis e irreversíveis. A primeira lei da termodinâmica é enunciada sob a forma diferencial, explicando as diferenças entre diferenciais exatas e inexatas. As primeiras aplicações aparecem sob a forma de transformações físicas (isocóricas, isotérmicas e isobáricas). Após a introdução de noções como entalpia e capacidade calorífica, são aplicados os conceitos ao cálculo de calores necessários ao aquecimento em diversas situações. Definindo estado padrão e entalpias padrão de transformações químicas e físicas, a primeira lei da termodinâmica é aplicada, entre outras situações, à determinação experimental de calores de combustão, ou ao cálculo da temperatura teórica de chama adiabática com misturas estequiométricas e não estequiométricas de ar.

Capítulo 3 – Termodinâmica Química – Segunda e Terceira Leis (4 horas)

Este capítulo pretende introduzir a noção de irreversibilidade de processos e a grandeza associada: a entropia.

A abordagem seguida é bastante clássica, recorrendo ao ciclo de *Carnot* generalizado, para introduzir a noção de entropia. São depois efetuadas diversas aplicações de cálculo de variações de entropia em diferentes transformações.

É introduzida a condição de equilíbrio termodinâmico baseada na não variação da entropia total. São definidas as energias de *Gibbs* e de *Helmholtz*. É deduzida uma relação de *Maxwell* sendo sumariamente apresentadas as restantes.

Capítulo 4 – Fases e soluções (6 horas)

Neste capítulo, pretende-se que os alunos saibam interpretar, utilizar e construir diagramas de fase pressão-temperatura-composição em sistemas de um componente e diagramas temperatura-composição ou pressão-composição em sistemas de dois componentes.

Partindo do diagrama de fases da água e da regra das fases de *Gibbs*, são identificados os graus de liberdade de cada zona, linha ou ponto do diagrama. A regra das fases de *Gibbs* é

correlacionada com a necessidade de escrever relações de equilíbrio entre as energias de *Gibbs* das diversas fases. São igualmente interpretados os diagramas de fase do dióxido de carbono e do hélio. Em busca dos fundamentos teóricos subjacentes a estes diagramas, recorre-se às relações de *Maxwell*, nomeadamente as que relacionam a energia de *Gibbs* com a pressão e a temperatura, deduzindo a equação de *Clapeyron*. A aplicação desta equação a um equilíbrio sólido-vapor ou a um equilíbrio líquido-vapor, conduz à demonstração da equação de *Clausius-Clapeyron*. É discutida a validade desta equação em termos do comportamento ideal da fase gasosa e da não variação da entalpia de vaporização (ou sublimação).

Partindo do diagrama de fases, a pressão constante, do sistema benzeno-tolueno, a regra das fases de *Gibbs* é aplicada a um sistema de dois componentes. É definida solução ideal a partir das forças relativas das atrações moleculares entre as moléculas da solução, sendo enunciada a lei de *Raoult*. Recorrendo a diagramas pressão-composição são interpretados os desvios à lei de *Raoult*, bem como a obtenção de sistemas que formam azeótropos. São igualmente apresentados e interpretados os correspondentes diagramas temperatura-composição. O processo de destilação (simples e fracionada) é interpretado com recurso aos diagramas de fase temperatura-composição.

Relativamente a diagramas de fase do tipo sólido-líquido são referidas as soluções sólidas substitucionais e intersticiais, sendo apresentados exemplos concretos de cada (sistemas Cu-Ni e Fe-C, respetivamente). Entrando em sistemas com solubilidade limite, são apresentados diagramas temperatura-composição com pontos invariantes (eutéticos, peritéticos e eutectóides) sendo discutidas as respetivas reações de transformação. São interpretados arrefecimentos lentos a partir da fase líquida com escrita de equações indicativas das transformações existentes, respetivas temperaturas e composições das fases. A regra dos segmentos opostos é aplicada com vista a calcular a quantidade relativa de cada fase.

Capítulo 5 – Cinética química (6 horas)

O principal objetivo deste capítulo consiste na exploração dos métodos experimentais necessários à obtenção dos diversos parâmetros cinéticos, desde a ordem da reação, constante de velocidade, parâmetros de *Arrhenius* e de *Eyring*, até à dedução do mecanismo composto da reação.

O estudo é iniciado com a definição de velocidade de uma reação, tendo em conta os coeficientes estequiométricos das espécies intervenientes. Em seguida, apresentam-se as equações empíricas de velocidade, discutindo-se o conceito de ordem de uma reação. Dá-se particular relevo à forma de tratamento dos resultados experimentais obtidos em laboratório,

através da aplicação do método diferencial (ou das velocidades iniciais), ou através do método integral (de tentativa e erro), na obtenção da ordem da reação e da constante cinética. São realçadas as vantagens, os inconvenientes e as limitações da aplicabilidade de cada método de análise. Uma atenção especial é dedicada às reações de primeira ordem (por exemplo, as reações de fissão nuclear), nomeadamente à relação entre a constante de velocidade e o tempo de meia vida.

Na abordagem à cinética molecular, deduzem-se os modelos de *Arrhenius* e de *Eyring*, explicando o significado dos respetivos parâmetros. São efetuados diversos exercícios que demonstram o processo de obtenção desses parâmetros a partir de dados laboratoriais.

Apresentam-se exemplos de processos reativos que decorrem por etapas, através da formação de complexos intermediários. Partindo do tratamento matemático rigoroso para um processo reativo em duas etapas, com formação de uma espécie intermédia, demonstra-se graficamente a evolução temporal da concentração dessa espécie, introduzindo a noção de estado estacionário. O tratamento de estado estacionário é aplicado na resolução simplificada de alguns mecanismos compostos: complexo ativado, *Michaelis-Menten*, catalítico, radicais livres, e em mecanismos com reações na superfície de um sólido (p.e. *Langmuir-Hinshelwood*).

5.2 Programa das aulas práticas e respetiva discussão

Um curso de Química-Física deve ser acompanhado por um programa de trabalho experimental que desenvolva nos alunos atitudes críticas face aos resultados obtidos, forneça experiência no campo de medições e fomente atitudes de pesquisa. A realização de trabalhos práticos é indispensável para a correta compreensão dos temas teóricos abordados, permitindo ao aluno tomar conhecimento com o desenvolvimento de técnicas experimentais baseadas em princípios teóricos.

São propostos 6 trabalhos práticos:

Trabalho prático nº 1

Determinação do peso molecular de um líquido volátil pelo método da densidade de vapor

Após a evaporação de um líquido orgânico (clorofórmio, acetona ou metanol) dentro de um recipiente parcialmente fechado, procede-se à condensação do vapor contido no recipiente. A determinação do peso de condensado e a aplicação da equação dos gases perfeitos permite estimar o peso molecular do líquido utilizado. Os resultados são comparados com os obtidos

utilizando a equação de *Van der Waals*. São discutidos erros sistemáticos, aleatórios e ocasionais inerentes à técnica utilizada. A pressão atmosférica, no dia da experiência, é estimada recorrendo à pressão atmosférica do dia para o nível do mar e corrigida à altitude de Vila Real, através do modelo de distribuição barométrica das pressões.

Trabalho prático nº 2

Determinação do calor de neutralização

Através da adição de soluções diluídas de NaOH e de HCl (ou de CH₃COOH) dentro de um vaso isotérmico e registando as temperaturas das soluções, pretende-se calcular as entalpias da reação de neutralização e da reação de ionização do ácido acético. Discutem-se os erros associados à subtração de grandezas com valores próximos.

Trabalho prático nº 3

Determinação do diagrama *T-x* para o sistema H₂O-NaCl

Ao efetuar a mistura de gelo picado com NaCl dentro de um copo isolado, o sistema atinge uma temperatura de equilíbrio que é função da composição. A representação da temperatura de equilíbrio em função da composição permite representar o diagrama de fases do sistema, embora limitado à zona até ao ponto eutético.

Trabalho prático nº 4

Determinação da tensão superficial de alguns líquidos

Através da medida da ascensão capilar e da densidade de diversos líquidos pelo método do picnómetro, são determinadas as respetivas tensões superficiais. Os resultados obtidos são comparados com os publicados na literatura e discutidos em termos da pureza das substâncias utilizadas.

Trabalho prático nº 5

Cinética Química I - Determinação da ordem de uma reação: método integral

Os dados cinéticos experimentais são obtidos através da reação de saponificação entre uma solução de NaOH e o cloreto de *t*-butilo, a temperatura constante. Estes dados são analisados, recorrendo ao método integral, com o objetivo de obter a ordem da reação relativamente ao cloreto de *t*-butilo. Os resultados obtidos são discutidos em termos do mecanismo provável da reação.

Trabalho prático nº 6**Cinética Química II****Determinação da ordem de uma reação pelo método diferencial****Estudo do efeito da temperatura na constante de velocidade da reação**

Os dados cinéticos experimentais são obtidos através da oxidação do ião iodeto a triiodeto por ação do ião peróxidissulfato, na presença do tiossulfato e do amido. Após o consumo de todo o tiossulfato, o iodo formado reage com o amido originando uma forte coloração azul. O objetivo do trabalho consiste em determinar a ordem da reação entre o iodeto e o peróxidissulfato pelo método diferencial (ou das velocidades iniciais), bem como aplicar os modelos de cinética molecular de *Arrhenius* e de *Eyring* na interpretação da dependência da velocidade da reação com a temperatura.

5.2.1 Cronograma das aulas práticas

Para uma boa gestão dos meios disponíveis para as aulas práticas, designadamente os aparelhos de medição (balanças, termómetros digitais) e do equipamento acessório (placas de aquecimento/agitação, banhos-maria e *hottes*), optou-se por realizar os trabalhos de uma forma rotativa entre os alunos. Deste modo, ocorrem duas rotações ao longo do semestre: a primeira entre os trabalhos um a três e a segunda entre os trabalhos cinco e seis. O trabalho quatro é realizado simultaneamente por todos os alunos (cf. Tabela 3).

Tabela 3 – Sequência prevista para a realização dos trabalhos práticos

Semana	1	2	3	4	5	6	7	8
Grupo 1	Int. aos trabalhos	Trab 1	Trab2	Trab 3	Trab 4	Trab 5	Trab. 6	Exame Prático Escrito
Grupo 2	Int. aos trabalhos	Trab 1	Trab2	Trab 3	Trab 4	Trab 5	Trab. 6	Exame Prático Escrito
Grupo 3	Int. aos trabalhos	Trab 2	Trab 3	Trab 1	Trab 4	Trab 5	Trab. 6	Exame Prático Escrito
Grupo 4	Int. aos trabalhos	Trab 2	Trab 3	Trab 1	Trab 4	Trab 6	Trab 5	Exame Prático Escrito
Grupo 5	Int. aos trabalhos	Trab 3	Trab 1	Trab 2	Trab 4	Trab 6	Trab 5	Exame Prático Escrito
Grupo 6	Int. aos trabalhos	Trab 3	Trab 1	Trab 2	Trab 4	Trab 6	Trab 5	Exame Prático Escrito

5.3. Programa das aulas teórico-práticas e respetiva discussão

Nas aulas teórico-práticas, são propostos problemas numéricos de aplicação dos conceitos lecionados nas aulas teóricas. Os alunos têm acesso prévio às respetivas fichas de enunciados, para que, em casa, possam efetuar uma leitura atenta do problema em questão. Na aula, o professor enquadra o problema nos conceitos teóricos estudados propondo uma forma de resolução. Em seguida, os alunos apresentam a resolução que efetuaram em casa, ou completam a resolução, podendo trocar informações entre si e solicitando ajuda pontual ao professor. Após algum tempo, que o docente considere razoável, o problema é resolvido no quadro. Sempre que possível, e que o tempo de aula o permite, é chamado um aluno para esse efeito.

As fichas teórico-práticas são complementadas com uma ficha de revisões. Esta ficha contém problemas que já foram utilizados em avaliações (frequências ou exames), o que lhes permite um treino particular – em casa ou nas aulas tutoriais - para as avaliações que irão ter.

5.3.1 Cronograma das aulas teórico-práticas

Nº da aula→	1	2	3	4	5	6	7	8*
Ficha nº1 – Manómetros e Gases ideais								
Ficha nº2 – Termodinâmica (parte I)								
Ficha nº2 – Termodinâmica (parte II)								
Ficha nº3 – Entropia e ciclo de <i>Carnot</i>								
Ficha nº4 – Fases e soluções								
Ficha nº5 – Cinética Química								
Ficha nº 6 - Revisões								

* poderá ocorrer numa aula do tipo tutorial (OT)

6. Bibliografia sugerida aos alunos

Para além dos materiais fornecidos aos alunos (apontamentos de Química-Física, fichas teórico-práticas, trabalhos práticos), é fundamental que o aluno se habitue a complementar o seu estudo recorrendo a livros de referência sobre a U.C.

Hoje em dia, com o rápido recurso à internet, o aluno poderá ainda ler documentação na *WWW* (desde que tenha qualidade científica) ou assistir a vídeos de demonstração.

6.1 Bibliografia fundamental e recomendada

1. Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry, 9th Ed., W. H. Freeman and Company, ISBN 978-1-429-21812-2
2. C.A. Trapp, M.P. Cady, C. Giunta, Instructor's Solutions, Atkins' PHYSICAL CHEMISTRY, 9th Ed. Oxford University Press, ISBN 978-0-19-958396-6
3. Keith Laidler, John Meiser, Bryan Sanctuary, Physical Chemistry, 4th Ed., ISBN 978-0-61-812341-4

6.2 Bibliografia complementar

4. João Sotomayor, Cinética Química, Lidel (2003), ISBN 978-97-2757251-9
5. Silbey, Alberty and Bawendi, Physical Chemistry, 4th Ed, ISBN 978-0471215042
6. Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry for the Life Sciences, 2nd Ed. ISBN 978-0199564286
7. P. W. Atkins (1999) “Físico-Química”, *LTC Livros Técnicos e Científicos Editora*, 6^a ed., Volumes 1, 2 e 3, ISBN 85-216-1161-7, 85-216-1162-5, 85-216-1163-3.
8. Silbey, Alberty and Bawendi (2005) “Physical Chemistry”, *John Wiley & Sons*, 4th ed., ISBN 0-471-65897-9
9. Gerd Wedler, Manual de Química-Física, Fundação Calouste Gulbenkian, Tradução da 4^a edição (1997) do original alemão, ISBN 972-31-0918-2
10. William F. Smith (1996) “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, McGraw-Hill, 3^a ed., ISBN 972-8298-68-4.
11. Peter Atkins, Julio de Paula (2005) “Physical Chemistry for the Life Sciences”, Bedford, Freeman, & Worth Publishing Group (co-published with Oxford University Press) ISBN 0-7167-8628-1
12. Edmundo Gomes de Azevedo (2000) “Termodinâmica Aplicada”, *Escolar Editora*, 2^a ed., ISBN 972-592-117-8.
13. Ana Maria Segadães (1987) “Diagramas de Fases” Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo.
14. Walter J. Moore, *Química-Física*, Urmo, S.A. de Ediciones, 2^a edición (1978).
15. David Shoemaker, Carl Garland, Joseph Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill International Editions, Chemistry Series, 8th edition (2011), ISBN 978-0072828429.

Notas:

Considera-se que as referências 1 e 3 são de superior qualidade, tanto a nível científico como a nível pedagógico, estando, no entanto, escritas em inglês. A referência 2 possui os problemas resolvidos propostos na referência 1. Em alternativa, e para quem tem dificuldade no inglês, a referência 7 está escrita em português (tradução brasileira), estando, no entanto, os conteúdos expostos neste livro de uma forma menos inteligível para os alunos. A referência 4 apenas aborda o capítulo da cinética química, mas está em português e não é dispendiosa. As referências 10 e 13 destinam-se ao capítulo dos diagramas de fase sólido-líquido. A referência 15 é dirigida, essencialmente, para os trabalhos práticos.

ANEXOS

Departamento de Química

LICENCIATURA EM BIOQUÍMICA

APONTAMENTOS DE QUÍMICA - FÍSICA



Pedro Bandeira Tavares
Professor Associado

Este é um documento em permanente mudança e atualização. Deve ser usado pelos alunos como documento para acompanhamento das matérias lecionadas e não como ÚNICA fonte de aprendizagem.

Agradeço antecipadamente qualquer sugestão de correção ou de melhoria do texto.

O autor

Pedro B. Tavares

ÍNDICE

Noções fundamentais em Química-Física	32
1 – O estado gasoso	40
2 – Termodinâmica química – a primeira lei	61
3 – Termodinâmica química – a entropia	81
4 – Equilíbrio de fases	91
5 – Cinética química	124

NOÇÕES FUNDAMENTAIS EM QUÍMICA-FÍSICA

Na Química-Física aplicam-se métodos e conhecimentos de física aos problemas da química. Incluem-se estudos qualitativos e quantitativos, experimentais e teóricos na determinação do comportamento da matéria, nomeadamente em transformações de substâncias.

A principal ferramenta da Química-Física é a Matemática, sendo fundamental o cálculo diferencial e integral, bem como a representação de funções.

O aluno deverá fazer uma revisão das regras de derivação e integração. Pela sua importância para a Química-Física, fica aqui um registo dos aspetos mais relevantes.

1– Cálculo integral

A integração de uma função pode ser definida ou indefinida. Os integrais indefinidos são representados como:

$$\int f(x)dx$$

Os integrais definidos calculam a área sob a curva do intervalo (soma de *Rieman*), em que a e b são designados como os limites de integração:

$$Área = \int_a^b f(x)dx$$

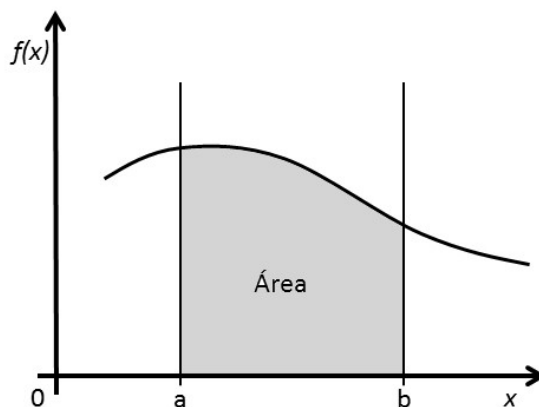


Figura 1 – Cálculo da área sob uma curva como o integral definido de uma função.

Algumas regras de integração (para integrais indefinidos):

- 1) Regra da homogeneidade: $\int a \cdot f(x)dx = a \int f(x)dx + C$
- 2) Regra da aditividade: $\int [f(x) + g(x)]dx = \int f(x)dx + \int g(x)dx + C$
- 3) $\int dx = x + C$
- 4) $\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C, \quad n \neq -1$
- 5) $\int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C$

$$6) \int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C, \quad a > 0, a \neq 1$$

$$7) \int e^x dx = e^x + C$$

Nos integrais indefinidos aparece uma constante de integração (C), uma vez que a derivada de uma constante é zero. Esta constante de integração é determinada para os integrais definidos, aplicando os limites de integração (também designados como condições fronteira). As regras de integração escritas acima podem ser reescritas para integrais definidos, resultando em:

$$3) \int_a^b dx = b - a$$

$$4) \int_a^b x^n dx = \frac{1}{n+1} (b^{n+1} - a^{n+1}), \quad n \neq -1$$

$$5) \int_a^b \frac{dx}{x} = \ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a}$$

2- Equações diferenciais

A melhor notação para resolver equações diferenciais consiste na utilização da simbologia $\frac{dy}{dx}$. Uma equação diferencial ordinária com variáveis separáveis (as que mais vezes iremos utilizar) pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x)}{g(y)}$$

Esta notação permite resolver a equação diferencial da seguinte forma:

$$g(y)dy = f(x)dx$$

O que integrando dará:

$$\int g(y)dy = \int f(x)dx$$

Um exemplo típico em Química-Física será o cálculo da entalpia de aquecimento de uma substância de massa m e calor específico c_p desde a temperatura T_1 à temperatura T_2 (ver capítulo 2), cuja equação diferencial é:

$$dH = mc_p dT, \quad \text{com} \quad c_p = a + bT + cT^{-2}$$

A equação é de variáveis separáveis, pelo que se pode integrar de imediato:

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} m(a + bT + cT^{-2})dT$$

Aplicando as regras de integração resultará:

$$\Delta H = m \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Problemas para resolver:

Assinale a resposta correta:

$\int_{373}^{273} \frac{1}{T} dT =$
☐ = 0,732 ☐ = -100 ☐ = -0,732 ☐ = -0,312 ☐ = 0,312
$\int_{298}^{400} \frac{dT}{T} =$
☐ = 4,62 ☐ = -7,06 ☐ = -8,56x10 ⁻⁴ ☐ = 0,294 ☐ = 102
$\int_{150}^{350} \frac{dT}{T^3} =$
☐ = 7,256x10 ⁻⁶ ☐ = 1,814x10 ⁻⁵ ☐ = 5,265x10 ⁻¹¹ ☐ = 7,256x10 ⁻⁵ ☐ = 2,902x10 ⁻⁵
$\int_{273}^{400} T^{-2} dT =$
☐ = 1,01x10 ⁻⁷ ☐ = 1,16x10 ⁻³ ☐ = 0,382 ☐ = 1,43x10 ⁻⁵ ☐ = 7,87x10 ⁻³
$\int_{273}^{373} 4,18(1 + 0,0015T) dT =$
☐ = 148,45 ☐ = 418 ☐ = 215,479 ☐ = 620,521 ☐ = 823,042

3 – Definições importantes em Química-Física

É importante recordar diversas noções que irão ser aplicadas ao longo deste estudo.

Sistema – objeto de estudo que pode estar em qualquer fase da matéria (sólida, líquida gasosa, plasma)

Vizinhança – tudo o que não pertence ao sistema

Sistema aberto – ocorrem trocas de matéria e de calor

Sistema fechado – não ocorrem trocas de matéria, mas ocorrem trocas de calor

Sistema fechado isolado – não ocorrem trocas de matéria nem de calor

Propriedades intensivas – O valor da propriedade não varia com a quantidade de matéria presente. Ex: pressão (P), temperatura (T), índice de refração (n_D^{20}), capacidade calorífica específica a pressão constante (c_p).

Propriedades extensivas – O valor da propriedade varia com a quantidade de matéria presente. Ex: volume (V), massa (m), quantidade de substância (n), capacidade calorífica de um sistema a pressão constante (C_p).

A razão entre duas propriedades extensivas é uma propriedade intensiva: Ex: $\rho = \frac{m}{V}$;

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

Equilíbrio – Um sistema diz-se em equilíbrio se as variáveis macroscópicas que especificam o seu estado não variarem ao longo do tempo. Essas variáveis são propriedades (macroscópicas) como P , T , V ou n . Chama-se a atenção de que microscopicamente o equilíbrio é um sistema dinâmico.

4 - Lei zero da Termodinâmica

A lei zero da termodinâmica afirma que "Se dois sistemas termodinâmicos estão cada um deles em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, então os três sistemas estão em equilíbrio térmico entre si". Esta lei permite a definição de escalas de temperatura, como por exemplo, as escalas de temperatura *Celsius*, *Fahrenheit*, *Kelvin*, ou *Rankine*.

Outra formulação desta lei é:

Se um corpo A estiver em equilíbrio térmico com um corpo B

Se o corpo B estiver em equilíbrio térmico com um corpo C

Então o corpo A está em equilíbrio térmico com o corpo C.

As escalas de temperatura são convertíveis entre si. Algumas relações importantes são:

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$$

$$T(Ra)^1 = T(^{\circ}F) + 459,67$$

$$T(^{\circ}F) = 9/5 T(^{\circ}C) + 32$$

$$T(^{\circ}C) = 5/9 (T(^{\circ}F) - 32)$$

5 - Equação de estado

Para determinar a condição de estado de um sistema macroscópico é necessário conhecer um número mínimo de propriedades. Para um sistema gasoso é possível descrever o estado

¹ Tal como para a escala *Celsius* há a escala *Kelvin* de temperaturas absolutas, para a escala *Fahrenheit* existe a escala *Rankine* de temperaturas absolutas.

através das propriedades P , T e n . A quarta propriedade, V , é fixada por uma equação de estado que reúne essas quatro propriedades.

6 - Pressão

A pressão é definida como uma força por unidade de área:

$$P = \frac{F}{A}$$

As unidades SI da pressão são $\text{Nm}^{-2} \equiv \text{Pa}$

É importante conhecer alguns fatores de conversão de unidades de pressão:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9869 \text{ atm}$$

$$1 \text{ lbin}^{-2} = 1 \text{ psi} = 6,894 \text{ kPa}$$

CNATP – Condições Normais Ambientais de Temperatura e Pressão

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

$$T = 273,15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

Nota: os dados termodinâmicos para o **estado padrão** estão tabelados nas **CNATP**.

7 – Medição de pressões

Existem vários métodos para medir a pressão de um sistema. Um dos mais antigos métodos deve-se a *Evangelista Torricelli*, conhecido pela invenção do barómetro. Esta invenção resultou de um problema colocado pelo Duque da Toscana que queria elevar água a uma altura de 12 metros, mas não o conseguia fazer a mais de 10 m, usando uma bomba de vácuo. Em 1643 *Torricelli* criou um tubo com um metro de comprimento, fechado na ponta, que encheu de mercúrio e mergulhou numa tina de mercúrio. Este caiu até 76 cm aproximadamente, ficando vácuo na parte superior. Esta descoberta perpetuou o seu nome, e a unidade *Torr* é atualmente usada em medidas de vácuo, não sendo, no entanto, uma unidade S.I..

8 - Pressão exercida por uma coluna de líquido:

Assumindo que temos um fluido **incompressível**, isto é que a sua densidade não depende da pressão, podemos obter uma expressão simples que relaciona o desnível com a pressão:

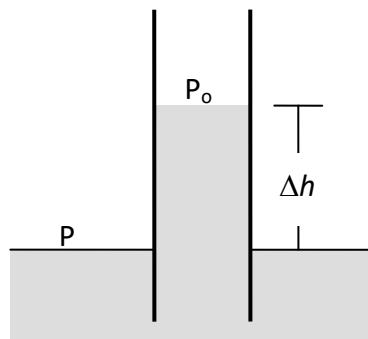


Figura 2 – Pressão exercida por uma coluna de líquido.

$$P = \frac{F}{A} \quad F = mg \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{A\Delta h}$$

$$F = \rho A \Delta h g$$

A pressão originada pelo desnível é de

$$\Delta P = \rho g \Delta h$$

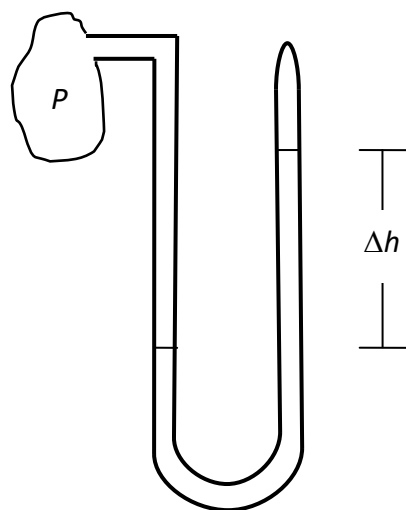
Pelo que a pressão na base é de:

$$P = P_o + \rho g \Delta h$$

Este resultado é independente da forma e da área da secção do tubo.

9 – Manómetros de tubo em U

Uma maneira prática de medir a pressão de um sistema consiste em utilizar manómetros de tubo em U, no qual se usa um líquido **incompressível**, por exemplo água ou mercúrio. Podem ser utilizados manómetros de tubo fechado e de tubo aberto.

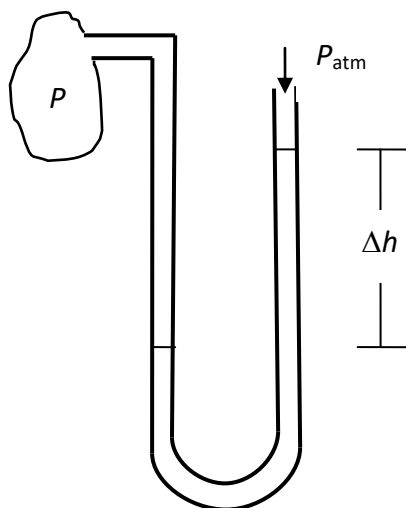


Tubo fechado

$$P = \rho g \Delta h$$

Se o líquido for o Hg, com ρ (0°C) = 13,596 gcm⁻³ = 13596 kgm⁻³, para um Δh = 760 mm teremos:

$$P = 13596 \times 9,806 \times 0,760 = 101325 \text{ Pa}$$



Tubo aberto

$$P = P_{atm} + \rho g \Delta h$$

Figura 3 – Manómetros em U de tubo fechado e de tubo aberto.

Problema 1:

O mergulho amador está autorizado até aos 60 m de profundidade com garrafas de ar comprimido. Calcule a pressão a que o mergulhador está sujeito nestas condições.

$$P = P_{atm} + \rho g \Delta h$$

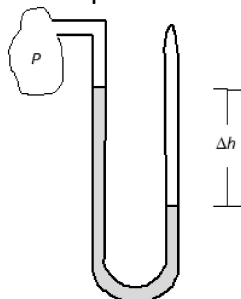
$\rho \approx 1000 \text{ kg m}^{-3}$ (aqui a água é considerada como um fluído incompressível)

R:

$$P = 101325 + 1000 \times 9,8 \times 60 = 689\,325 \text{ Pa} = 6,89 \text{ bar} = 6,80 \text{ atm}$$

Problema 2:

Um manómetro consiste num tubo em U contendo água. Um dos lados do manómetro está ligado a um recipiente fechado, enquanto o outro lado está aberto para a atmosfera. Verifica-se que a altura da água do lado aberto é 10,0 cm mais baixa do que o lado ligado ao recipiente. A temperatura da água é de 25°C. Qual é a pressão do recipiente?



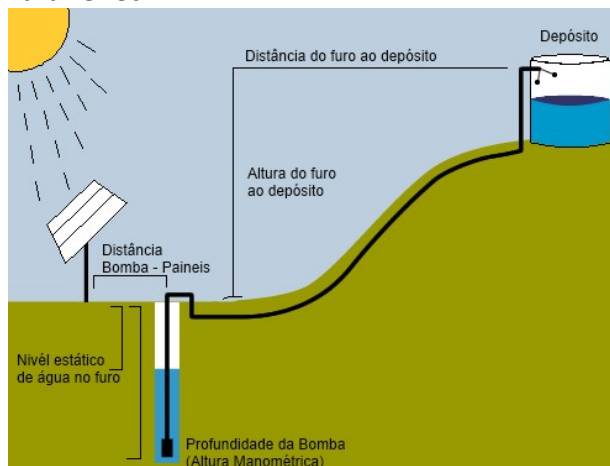
$$P = P_o - \rho g \Delta h$$

$\rho(25^\circ\text{C}) = 997,05 \text{ kg m}^{-3}$ (fluído incompressível)

R:

$$P = 101325 - 997,05 \times 9,806 \times 0,10 = 100347 \text{ Pa}$$

Para refletir:



Por que motivo as bombas, para extrair água dos furos artesianos, são colocadas dentro da água, e não no depósito?

1 – O ESTADO GASOSO

1 – Teoria Cinética dos Gases

1.1 - Lei empíricas (resultantes de observações experimentais):

Lei de Boyle:

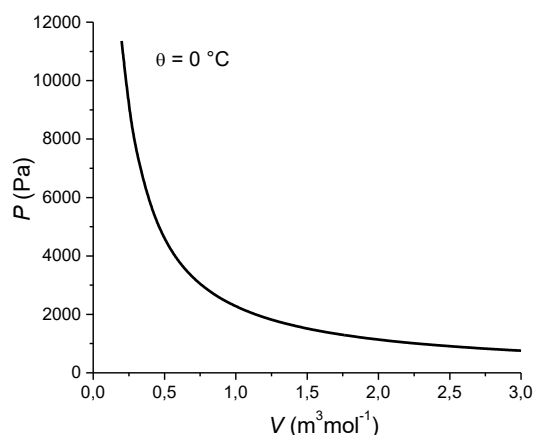


Fig. 1.1 – Representação gráfica da lei de Boyle

Para sistemas a temperatura constante:

$$PV = \text{constante} \quad (1.1)$$

Verificou-se que esta lei era válida a baixas pressões.

Lei de Charles e Gay-Lussac:

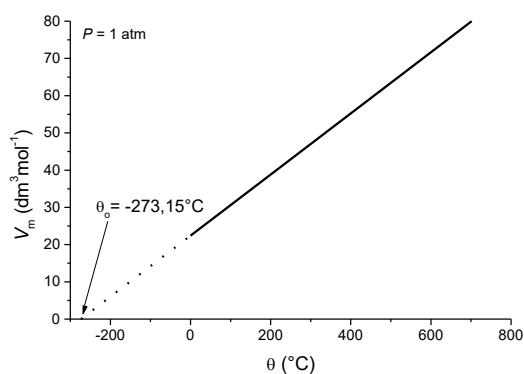


Fig. 1.2 – Representação gráfica da lei de Charles e Gay-Lussac

Para sistemas a pressão constante:

$$V \propto (\theta + \theta_0) \quad (1.2)$$

O volume é proporcional à temperatura na escala *Celsius* (letra θ) corrigida por um fator de 273,15

Verificou-se que esta lei era válida para moléculas pequenas.

Princípio de Avogadro:

Volumes iguais de gases nas mesmas condições de temperatura e pressão contêm o mesmo número de moléculas. Ou seja, o volume molar de um gás (nas mesmas condições de temperatura e pressão) é independente da sua natureza.

1.2 – Equação de estado de um gás ideal:

Reunindo as três condições anteriores numa só equação:

$$PV = nRT \quad (1.3)$$

Esta equação será aplicável a sistemas com pressões baixas e moléculas de pequena dimensão.

A temperatura T será uma nova escala de temperaturas (escala absoluta de temperaturas em kelvin) definida como $T = (\theta + \theta_0)$, com $\theta_0 = 273,15$. Desta forma a temperatura de $\theta = 0^\circ\text{C}$ corresponderá à temperatura de $T = 273,15\text{ K}$.

R é definido como a constante de proporcionalidade, necessária de acordo com a lei de *Charles* e *Gay-Lussac*.

O valor de R pode ser definido em diversas unidades:

$$\begin{aligned} R &= 8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \equiv 8,31451 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0,082057 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 1,98719 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

A partir da equação (1.3) e aplicando as definições de densidade $\rho = \frac{m}{V}$ e de massa molar

$M = \frac{m}{n}$ é possível deduzir a relação entre a densidade de um gás e a sua temperatura e pressão:

$$\boxed{\rho = \frac{PM}{RT}} \quad (1.4)$$

1.3 – Aplicações importantes:

1) Os gases são muito menos densos que os líquidos. Enquanto a água líquida a 4°C e 1 atm tem uma densidade de $1,000 \text{ g cm}^{-3} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, o ar a 0°C tem uma densidade que pode ser calculada através da equação (1.4):

Cálculo da massa molar do ar (79% de azoto e 21% de oxigénio):

$$M_{\text{ar}} = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} = 0,79 \times 28,0 + 0,21 \times 32,0 = 28,84 \text{ g mol}^{-1} = 28,84 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$\rho_{\text{ar}} = \frac{101325 \times 28,84 \times 10^{-3}}{8,3145 \times 273,15} = 1,287 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2) É importante tomar conhecimento dos volumes molares dos gases. O volume molar do gás ideal é independente da natureza do gás. As duas condições que ocorrem mais frequentemente citadas na literatura são:

a) **CNTP** – Condições Normais de Temperatura e Pressão

$$T = 273,15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,3145 \times 273,15}{101325} = 2,241 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 22,41 \text{ L mol}^{-1}$$

b) **CNATP** – Condições Normais Ambientais de Temperatura e Pressão

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,3145 \times 298,15}{10^5} = 2,479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 24,79 \text{ L mol}^{-1}$$

1.4 – Misturas de gases

Numa mistura qualquer (de gases ou outra) com k componentes, a fração molar de cada componente (i) é dada pela razão

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (1.5)$$

Lei de Dalton

A pressão exercida por uma mistura de gases ideais é a soma das pressões parciais dos gases:

$$P = p_A + p_B + \dots + p_i = \sum_{i=1}^k p_i \quad (1.6)$$

As pressões parciais podem ser obtidas por aplicação da equação dos gases ideais (3) a cada um dos gases:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1.7)$$

Desta forma a pressão parcial do componente i pode ser calculada por

$$p_i = x_i P \quad (1.8)$$

1.5 – Lei da distribuição barométrica

Já verificamos que para um fluido incompressível (a densidade não varia com a pressão aplicada), a diferença de pressão entre dois pontos do fluido era dada pela equação

$$\Delta P = \rho g \Delta h \quad (1.9)$$

Para experiências laboratoriais onde Δh é pequeno, ou para líquidos (fluidos razoavelmente incompressíveis) aquela expressão representa relativamente bem a realidade. No entanto para sistemas em larga escala tais como a atmosfera, a variação da densidade do ar com a pressão deverá ser tomada em conta. Para tal a equação (1.9) deverá ser reescrita como uma diferencial tendo em conta a seguinte figura:

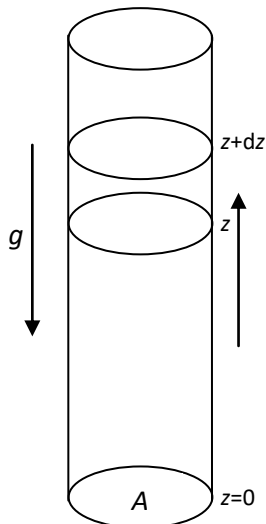


Fig. 1.3 – Coluna de fluido para dedução da lei da distribuição barométrica.

No nível z , a força devido ao peso do fluido acima é F_z . No nível $z+dz$ a força é F_{z+dz}

Assim:

$$F_z = dF + F_{z+dz}$$

Relacionando a força com a pressão:

$$F_z = PA$$

$$F_{z+dz} = (P+dP)A$$

Resultando

$$AdP = -dF$$

E pela primeira lei de Newton: $F = mg$

$$m = \rho V \Rightarrow dF = \rho dVg = \rho Adz g$$

Vem finalmente

$$AdP = -\rho Adz g$$

Ou seja

$$dP = -\rho g dz \quad (1.10)$$

Se a equação (1.10) for aplicada a um fluido incompressível (por exemplo líquidos), pode ser integrada diretamente:

$$\int_{P_o}^P dP = -\rho g \int_0^z dz$$

$$P - P_o = -\rho g z \quad (1.11)$$

o que resulta numa equação equivalente à equação (1.9)².

Se a equação (1.10) for aplicada a um **fluido compressível** como o ar, é necessário ter em conta a variação da densidade com a pressão

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

pelo que a equação (1.10) virá: $dP = -\frac{PM}{RT} g dz$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad (1.12)$$

Para poder integrar facilmente a equação (12) é ainda necessário considerar que a aceleração da gravidade g e a temperatura do fluido³, T , não dependem de z . Aplicando as condições fronteira $P=P_o$ quando $z=0$ obtém-se:

² A diferença está no sinal “-” estabelecido pelos referenciais “ g ” e “ z ” da figura 1.3

³ Os pilotos de aviação sabem que na realidade a temperatura do ar diminui cerca de 6.5°C por cada km de altitude (até cerca dos 12 km), função que se pode escrever como

$$T = T_o - \frac{6,5}{1000} z$$

Nestas condições deduza a nova relação entre a altitude e a pressão.

$$\int_{P_o}^P \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^z dz \quad (1.13)$$

$$P = P_o \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \quad (1.14)$$

A equação (1.14) também se aplica às pressões parciais dos componentes individuais de um gás. Como para uma dada temperatura um gás com maior massa molar deverá ter um maior decréscimo da pressão parcial (à medida que z aumenta) do que um gás com menor massa molar, então os gases com maior massa molar deverão acumular-se nas camadas inferiores da atmosfera. Vejamos o caso do ar, que ao nível do mar pode ser considerado como uma mistura de azoto e oxigénio com $x_{N_2} = 0,79$ e $x_{O_2} = 0,21$.

Aplicando a cada um destes gases individualmente a equação (1.14)⁴, a soma das pressões parciais resulta na pressão total do ar para cada altura (equação 1.6).

A fração molar de oxigénio, para cada altura, pode depois ser calculada pela equação (1.8). O resultado do cálculo é demonstrado graficamente na figura 4.

Nota: recomenda-se que o aluno utilize uma folha de cálculo para efetuar esta simulação, estando, deste modo, a verificar a aplicação dos seus conhecimentos nesta disciplina e de outras disciplinas.

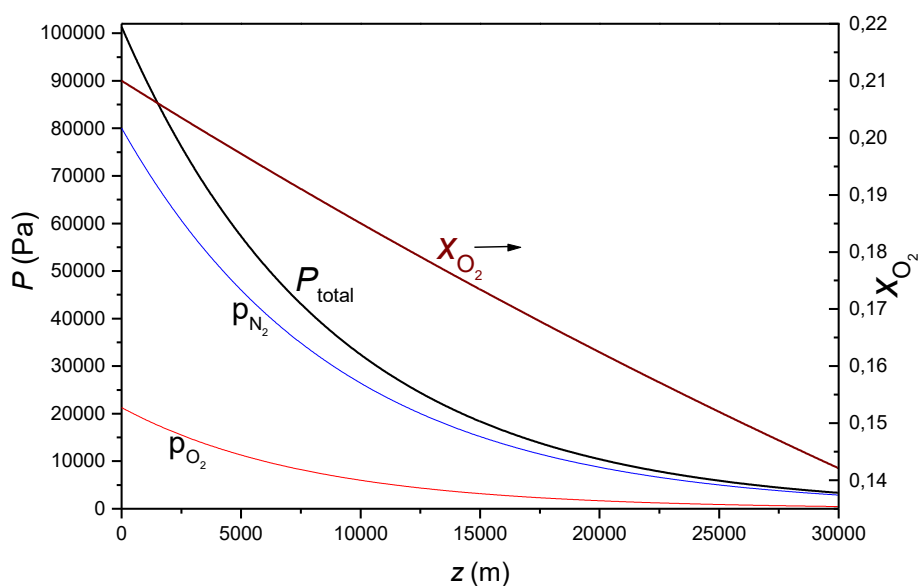


Fig. 1.4 – Resultado gráfico da aplicação ao ar das equações (6), (8) e (14).

Neste gráfico verifica-se que a pressão parcial de oxigénio (maior massa molar que o azoto) é maior ao nível do mar do que nas elevadas alturas.

Este facto também explica porque é impraticável extrair o hélio a partir do ar. Devido à baixa massa molar do hélio, este tende a acumular-se a altitudes muito elevadas.

⁴ Considerando a temperatura constante de 25°C (298,15K)

1.6 Gases reais

As anteriores leis dos gases apenas representam uma aproximação ao comportamento dos gases reais sob condições limitadas de temperatura e pressão.

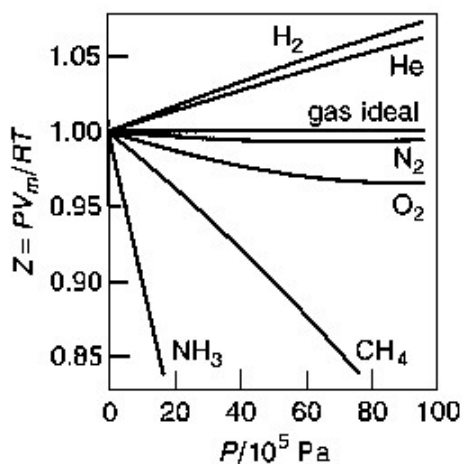


Fig. 1.5 - Fator de compressibilidade z para vários gases a 273 K.

Uma forma fácil de exprimir o desvio da idealidade consiste em definir um **fator de compressibilidade, z** , da forma

$$z = \frac{PV_m}{RT} \quad (1.15)$$

que pode ser representado, para cada temperatura, em função da pressão ou do volume molar.

Para um gás ideal, $z=1$. As diferentes interações entre as moléculas de um gás, atrativas ou repulsivas, condicionam o valor observado para z . Valores de $z < 1$ indicam predominância de forças atrativas. Valores de $z > 1$ indicam predominância de forças repulsivas entre moléculas. A pressões suficientemente elevadas todos os gases apresentam $z > 1$ dado que as forças repulsivas predominam. A pressões suficientemente baixas $z=1$.

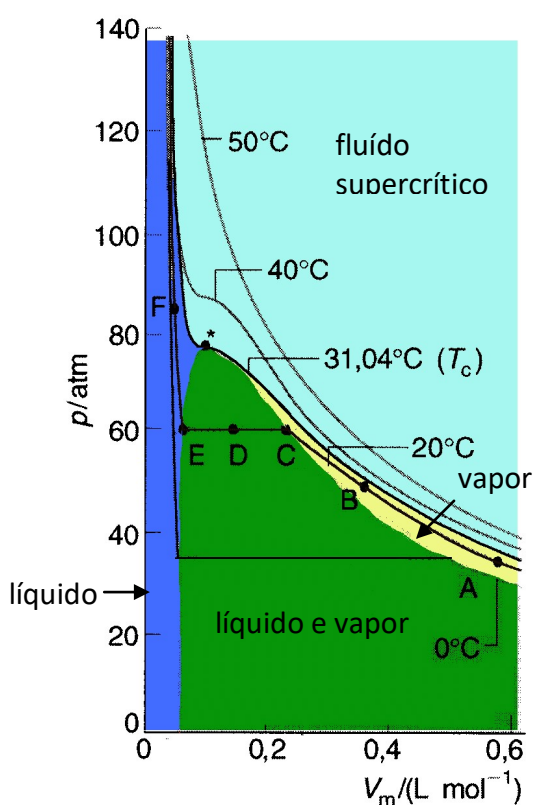


Fig. 1.6 - Isotérmicas para o CO_2

O CO_2 , um dos gases mais fáceis de estudar experimentalmente (Thomas Andrews 1813-1885), revela um comportamento interessante. Embora seja um gás que é possível liquefazer à temperatura ambiente (25°C) por aplicação de pressões na ordem das 60 atm, verifica-se que acima dos $31,04^\circ\text{C}$ tal não é possível.

Esta evidência levou Andrews a sugerir que acima desta **temperatura crítica, T_c** , não é possível liquefazer um gás qualquer que seja a pressão aplicada.

Para as temperaturas mais elevadas ($>50^\circ\text{C}$) as isotérmicas são do tipo hiperbólico, tais como as previstas pela equação dos gases perfeitos.

Abaixo de T_c (por exemplo a isotérmica a 20°C) o comportamento é muito diferente do previsto pela equação de gás perfeito. A linha horizontal EDC é designada por **tie line (linha de equilíbrio)**. Esta linha está situada numa região onde coexiste um equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor (zona sombreada). A pressão do sistema correspondente à tie line representa a pressão de vapor saturado do líquido. O ponto C representa o volume molar da fase gasosa; o ponto E representa o volume molar da fase líquida.

O ponto crítico (*) de coordenadas P_c , T_c e V_{mc} é um ponto de inflexão da isotérmica a T_c , pelo que é possível definir esse ponto a partir dos zeros da primeira e segunda derivadas, tais como:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1.16)$$

Dado que acima de T_c não há qualquer distinção entre líquido e vapor, em vez destes termos é usado o termo fluido supercrítico. Os fluidos supercríticos são usados para dissolver moléculas não voláteis. A maior aplicação industrial reside no uso do CO_2 supercrítico para remover a cafeína dos grãos de café, evitando o uso de solventes orgânicos potencialmente perigosos para a saúde e para o ambiente.

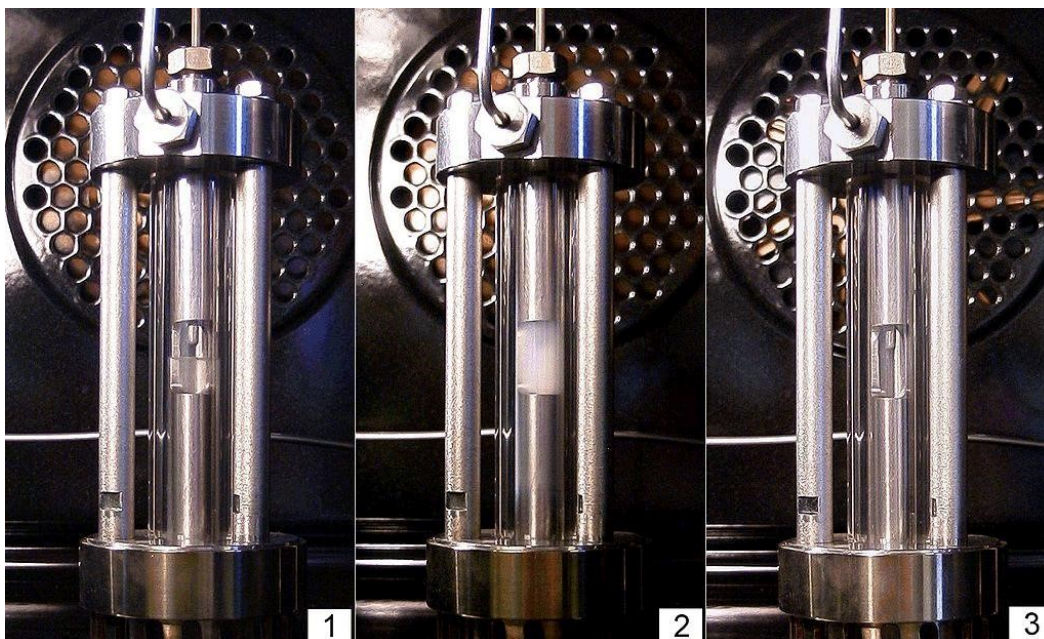


Fig. 1.7 - 1. Etano subcrítico, coexistência de líquido e gás 2. Ponto crítico (32,17 °C, 48,72 bar), opalescência 3. Etano supercrítico, fluido.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Critical_point_%28thermodynamics%29]

1.7 Equação do Virial

Segundo uma proposta de *Kamerlingh Onnes*, uma das formas mais simples de calcular o

valor de $z = \frac{PV_m}{RT}$ é através da expansão em série de potências de uma variável (P ou V_m).

A forma geral para a série de potências de z como função de P é:

$$z(P, T) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (1.17)$$

Esta equação, contudo, não representa os dados experimentais tão bem como a expansão de potências dependentes de V_m :

$$z(P, T) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad (1.18)$$

Os coeficientes $B(T)$, $C(T)$ são denominados segundo e terceiro coeficiente do virial, respetivamente, e a notação indica que são função da temperatura (ver figura 9). O primeiro coeficiente do virial é 1.

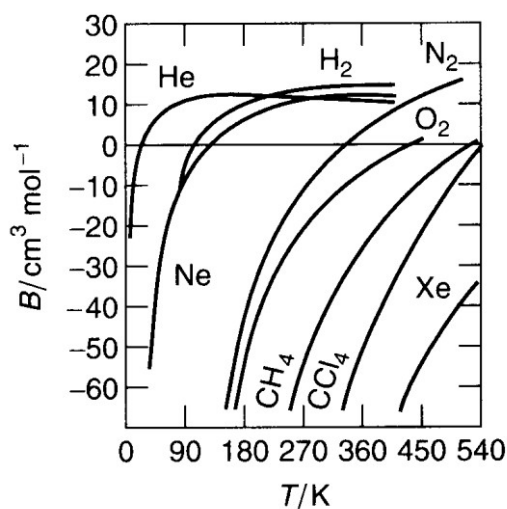


Fig. 1.7- Segundo coeficiente do virial para diversos gases em função da temperatura

Nota:

Uma das formas de determinar experimentalmente o segundo e o terceiro coeficientes do virial consiste em reescrever a equação (1.18) sob a forma de densidade

molar, $\rho_m = \frac{1}{V_m}$, isto é:

$$\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{P}{\rho_m RT} - 1 \right) = B(T) + C(T)\rho_m \quad (1.19)$$

Representando graficamente (para uma dada temperatura) $\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{P}{\rho_m RT} - 1 \right)$ versus ρ_m o declive fornece o valor de $C(T)$ enquanto que a ordenada na origem fornece o valor de $B(T)$.

1.7.1 Temperatura de Boyle

Os gases apresentam uma temperatura para a qual o segundo coeficiente do virial se anula (cf. Fig. 1.9), isto é $B(T) = 0$. Essa temperatura é definida como a *temperatura de Boyle*, sendo representada por T_B . Representa a temperatura para a qual o comportamento do gás real em causa mais se aproxima do comportamento de gás perfeito ($z=1$)

Matematicamente a *temperatura de Boyle* pode ser determinada através da derivada:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = 0 \quad (1.20)$$

1.8 Propriedades reduzidas

É possível representar o comportamento de todos os gases simultaneamente através da normalização das propriedades do gás, usando, para tal, as propriedades reduzidas.

Desta forma definem-se

Pressão reduzida	Temperatura reduzida	Volume molar reduzido	(1.21) , (1.22) e (1.23)
$P_r = \frac{P}{P_c}$	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$V_{mr} = \frac{V_m}{RT_c}$	
		$\frac{P_c}{P_c}$	

A representação gráfica de $z(P,T) = \frac{PV_m}{RT}$ versus P_r para diversas temperaturas reduzidas, T_r , e diversos gases resulta na figura 1.10. Nesta figura não se verifica diferenças de

comportamento resultantes da natureza do gás. Este comportamento é expresso no **princípio dos estados correspondentes**:

Gases reais diferentes em estados com o mesmo volume reduzido, na mesma temperatura reduzida, apresentam a mesma pressão reduzida.

Substância	Temperatura crítica	Pressão crítica (absoluta)
Argon	-122,4 °C (150,8 K)	48,1 atm (4 870 kPa)
Amónia	132,4 °C (405,5 K)	111,3 atm (11 280 kPa)
Cloro	143,8 °C (416,9 K)	76,0 atm (7 700 kPa)
Fluor	-128,85 °C (144,30 K)	51,5 atm (5 220 kPa)
Hélio	-267,96 °C (5,19 K)	2,24 atm (227 kPa)
Hidrogénio	-239,95 °C (33,20 K)	12,8 atm (1 300 kPa)
CH ₄ (metano)	-82,3 °C (190,8 K)	45,79 atm (4 640 kPa)
Néon	-228,75 °C (44,40 K)	27,2 atm (2 760 kPa)
Azoto	-146,9 °C (126,2 K)	33,5 atm (3 390 kPa)
Oxigénio	-118,6 °C (154,6 K)	49,8 atm (5 050 kPa)
CO ₂	31,04 °C (304,19 K)	72,8 atm (7 380 kPa)
N ₂ O	36,4 °C (309,5 K)	71,5 atm (7 240 kPa)
Água	373,946 °C (647,096 K)	217,7 atm (22,06 MPa)

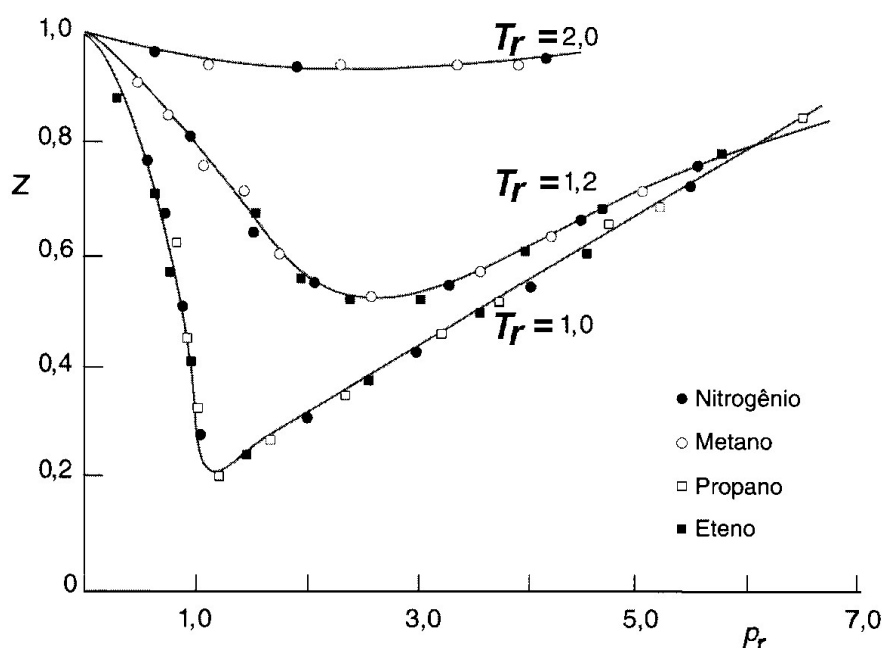


Fig. 1.8 - Fator de compressibilidade para quatro gases em função da pressão e temperaturas reduzidas, mostrando o princípio dos estados correspondentes.

Nota: verifica-se graficamente que para $p_r=1$ e $T_r=1$, ou seja no ponto crítico, $z_c=3/8$.

1.9 Equação de Van der Waals

O físico *Johannes Van der Waals* verificou que com duas correções à equação dos gases perfeitos era possível prever a liquefação dos gases, bem como a existência de um ponto crítico. Essas correções traduzem:

1ª - as moléculas realmente ocupam volume; o volume ideal deve ser menor que o real:

$$V_{m,ideal} = V_{m,real} - b \quad (1.24)$$

2ª - há forças interativas entre as moléculas do tipo atrativo; estas forças explicam a liquefação dos gases quando estes estão suficientemente arrefecidos; a força atrativa é inversamente proporcional à sétima potência da distância entre partículas $\left(\frac{1}{d^7}\right)$, resultando aproximadamente proporcional ao

quadrado da densidade molar $\rho_m = \frac{1}{V_m}$; a correção a efetuar será do tipo:

$$P_{ideal} = P_{real} + \frac{a}{V_m^2} \quad (1.25)$$

A conjugação destas duas correções resulta na equação de *Van der Waals*:

Em volume molar:
$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.26)$$

Ou em volume absoluto

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.27)$$

As constantes a e b designam-se por constantes de *Van der Waals* e são constantes empíricas, isto é o seu valor é escolhido de forma a fornecerem a melhor concordância entre os valores experimentais e os calculados pela equação de *Van der Waals*, nomeadamente no ponto crítico.

Tabela 2 – Constantes de *Van der Waals* para diversos gases [Laidler & Meiser]

Substância	a (Pa m ⁶ mol ⁻²)	b (m ³ mol ⁻¹)
H ₂	0,0248	2,66 x10 ⁻⁵
He	0,0034	2,37 x10 ⁻⁵
N ₂	0,1408	3,91 x10 ⁻⁵
O ₂	0,1378	3,18 x10 ⁻⁵
Cl ₂	0,6579	5,62 x10 ⁻⁵
Ar	0,1355	3,22 x10 ⁻⁵
Kr	0,2349	3,98 x10 ⁻⁵
CO	0,1505	3,99 x10 ⁻⁵
NO	0,1358	2,79 x10 ⁻⁵
CO ₂	0,3640	4,27 x10 ⁻⁵
HCl	0,3716	4,08 x10 ⁻⁵
SO ₂	0,6803	5,64 x10 ⁻⁵
H ₂ O	0,5536	3,05 x10 ⁻⁵
NH ₃	0,4225	3,71 x10 ⁻⁵
CH ₄	0,2283	4,28 x10 ⁻⁵
CCl ₂ F ₂	0,1066	9,73 x10 ⁻⁵

A equação de *Van der Waals* é uma equação cúbica em potências de V , o que pode ser constatado reescrevendo-a na forma:

$$PV^3 - (nbP + nRT)V^2 + n^2aV - n^3ab = 0 \quad (1.28)$$

ou em termos de volume molar, dividindo a equação (1.28) por n^3 :

$$PV_m^3 - (bP + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0 \quad (1.29)$$

matematicamente uma equação cúbica possui 3 raízes:

uma raiz real mais duas raízes complexas	Solução encontrada a $T > T_c$
3 raízes reais iguais	Solução encontrada a $T = T_c$
3 raízes reais diferentes	Solução encontrada a $T < T_c$

Qual o significado físico das 3 raízes reais diferentes a $T < T_c$?

Vejamos o seguinte exemplo:

Problema:

- 1) Represente isotérmicas de *Van der Waals* para a água acima e abaixo da temperatura crítica.
- 2) Estime o volume molar da água líquida e do vapor de água a 200°C e 15 atm.
- 3) Interprete os resultados.

R:

Cálculo dos valores a representar graficamente (efetuado em Microsoft Excel):

H ₂ O		$a =$	$b =$	$R =$	5,536 atm dm ⁶ mol ⁻²	3,0490E-02 dm ³ mol ⁻¹	8,2058E-02 atm dm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
V_m (dm ³ mol ⁻¹)	T (K)	T (K)	T (K)	T_c (K)	T (K)	T (K)	T (K)
	973,15	873,15	773,15	647,15	573,15	473,15	373,15
	P (atm)	P (atm)	P (atm)	P (atm)	P (atm)	P (atm)	P (atm)
0,0100						1661,0	473,4
0,0374							
0,0411				1715,4	1145,2	374,7	-395,8
0,0453				893,6	482,3	-73,5	-629,3
0,0498	1905,7	1480,3	1054,9	518,9	204,1	-221,3	-646,7
0,0548	1444,3	1106,1	768,0	341,9	91,7	-246,4	-584,6
0,0602	1158,9	883,0	607,1	259,5	55,4	-220,5	-496,4
0,0663	971,6	742,2	512,7	223,7	53,9	-175,5	-405,0
0,0729	841,5	647,9	454,4	210,5	67,2	-126,3	-319,9
0,0802	746,0	580,9	415,7	207,6	85,4	-79,8	-245,0
0,0882	672,2	530,0	387,7	208,5	103,3	-38,9	-181,1
0,0970	612,2	488,9	365,5	210,1	118,8	-4,6	-128,0
0,1067	561,5	453,9	346,2	210,5	130,9	23,2	-84,5
0,1174	517,2	422,8	328,4	209,4	139,5	45,0	-49,4
0,1291	477,6	394,4	311,2	206,4	144,8	61,6	-21,6
0,1420	441,5	367,9	294,4	201,7	147,2	73,7	0,1
0,1562	408,3	343,0	277,7	195,5	147,2	82,0	16,7
0,1719	377,4	319,4	261,3	188,2	145,3	87,2	29,2
0,1890	348,7	297,0	245,2	180,0	141,7	90,0	38,2
0,2079	322,0	275,7	229,5	171,2	137,0	90,8	44,5
0,2287	297,0	255,6	214,2	162,1	131,4	90,0	48,6
0,2516	273,7	236,6	199,5	152,7	125,3	88,1	51,0
0,2768	252,0	218,7	185,3	143,4	118,7	85,4	52,1
0,3044	231,8	201,8	171,9	134,1	111,9	82,0	52,0
0,3349	213,0	186,0	159,1	125,1	105,1	78,2	51,2
0,3684	195,5	171,3	147,0	116,4	98,4	74,1	49,8
0,4052	179,4	157,5	135,6	108,0	91,8	69,9	48,0
0,4457	164,4	144,7	124,9	100,0	85,4	65,6	45,9
0,4903	150,6	132,8	114,9	92,5	79,3	61,4	43,6
0,5393	137,9	121,8	105,6	85,3	73,4	57,3	41,1
0,5933	126,2	111,6	97,0	78,6	67,8	53,3	38,7
0,6526	115,4	102,2	89,0	72,4	62,6	49,4	36,2
0,7179	105,4	93,5	81,6	66,5	57,7	45,7	33,8
0,7897	96,3	85,5	74,7	61,1	53,1	42,3	31,5
0,8686	87,9	78,1	68,4	56,0	48,8	39,0	29,2
0,9555	80,3	71,4	62,5	51,3	44,8	35,9	27,0
1,0510	73,2	65,2	57,2	47,0	41,1	33,0	25,0
1,1561	66,8	59,5	52,2	43,0	37,6	30,4	23,1
1,2717	60,9	54,3	47,7	39,4	34,5	27,9	21,2

1,3989	55,5	49,5	43,5	36,0	31,5	25,5	19,5
1,5388	50,6	45,2	39,7	32,9	28,8	23,4	18,0
1,6927	46,1	41,2	36,2	30,0	26,4	21,4	16,5
1,8620	42,0	37,5	33,0	27,4	24,1	19,6	15,1
2,0482	38,3	34,2	30,1	25,0	22,0	17,9	13,9
2,2530	34,8	31,1	27,5	22,8	20,1	16,4	12,7
2,4783	31,7	28,4	25,0	20,8	18,3	15,0	11,6
2,7261	28,9	25,8	22,8	19,0	16,7	13,7	10,6
2,9987	26,3	23,5	20,8	17,3	15,2	12,5	9,7
3,2986	23,9	21,4	18,9	15,7	13,9	11,4	8,9
3,6284	21,8	19,5	17,2	14,3	12,7	10,4	8,1
3,9913	19,8	17,7	15,7	13,1	11,5	9,5	7,4
4,3904	18,0	16,1	14,3	11,9	10,5	8,6	6,7
4,8295	16,4	14,7	13,0	10,8	9,6	7,9	6,1
5,3124	14,9	13,4	11,8	9,9	8,7	7,2	5,6
5,8436	13,6	12,2	10,8	9,0	7,9	6,5	5,1

b) Representação gráfica

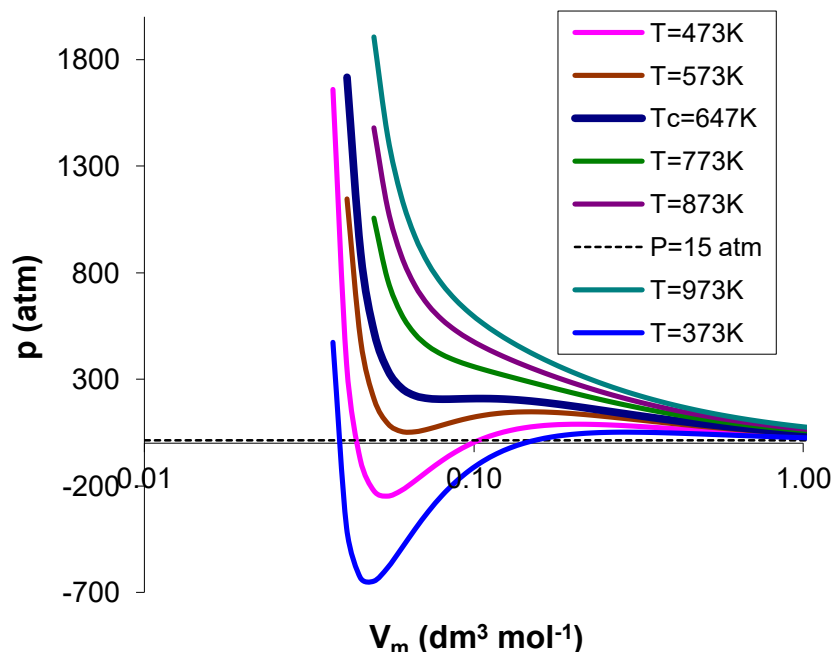


Fig. 1.9 – Representação gráfica das isotérmicas de Van der Waals.
Nota: a escala das abscissas é logarítmica para mais fácil visualização dos resultados.

c) A isotérmica a 473.15 K passa 3 vezes pela pressão 15 atm.
A solução da equação:

$$V_m^3 - (b+RT/P)V_m^2 + a/P V_m - ab/P = 0 \quad (1.30)$$

origina 3 raízes reais*:

$$V_{m1} = 0,044 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m2} = 2,47 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m3} = 0,104 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Estes valores podem ser confirmados no gráfico e na tabela respetiva

d) Interpretação:

A primeira solução corresponde ao volume molar da água líquida

A segunda solução corresponde ao volume molar da água gasosa a 15 atm

A terceira solução não tem significado

e) Valores reais do volume molar da água a 15 atm, para comparação

$$V_m \text{ Líq} = 0,0208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m \text{ gás} = 2,295 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Conclusão:

Os volumes molares previstos pela equação de *Van der Waals* são da mesma ordem de grandeza dos volumes molares reais, pelo que se conclui que esta equação permite prever o comportamento dos gases abaixo do ponto crítico, nomeadamente a sua liquefação, mas ainda com um elevado erro relativo.

* As máquinas de calcular gráficas têm a possibilidade de resolver analiticamente as equações do 3º grau.

1.9.1 Obtenção das constantes de *Van der Waals*

Já verificamos anteriormente (eq. 1.16) que o ponto crítico é um ponto de inflexão da isotérmica a T_c . Neste ponto a solução da equação cúbica de *Van der Waals* origina três raízes reais iguais. O desenvolvimento matemático desta condição implica a equação:

$$(V_m - V_c)^3 = 0 \quad (1.31)$$

ou seja

$$V_m^3 - 3V_c V_m^2 + 3V_c^2 V_m - V_c^3 = 0 \quad (1.32)$$

que igualmente possui três raízes reais iguais a V_c .

Comparando esta equação com a equação (1.30) aplicada nas condições P_c e T_c , resulta que:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c}, \quad 3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad \text{e} \quad V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (1.33)$$

As constantes de *Van der Waals* são agora facilmente calculáveis pelas equações

$$a = 3P_c V_c^2 \quad \text{e} \quad b = \frac{V_c}{3} \quad (1.34)$$

É ainda possível constatar que

$$R = \frac{8P_c V_c}{3T_c} \quad (1.35)$$

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad ; \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

o que está de acordo com o facto de $z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$ resultado verificado graficamente na figura 1.10 (cf. nota).

Finalmente é importante reescrever a equação de *Van der Waals* na forma reduzida, porque aplicando as equações (1.35) na equação (1.30) obtém-se

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (1.36)$$

1.10 Outras equações de estado

Há diversas equações de estado propostas por outros tantos investigadores. Muitas são designadas por “equações de estado cúbicas” porque podem ser reescritas como funções cúbicas de V_m .

Algumas das mais frequentemente citadas são:

Designação	Equação	Relação entre constantes e propriedades críticas		
Berthelot	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c}$	$b = \frac{RT_c}{8P_c}$	(1.37)
Redlich-Kwong	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)}$	$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}$	$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$	(1.38)
Dietrici	$P = \frac{RT}{V_m - b} e^{-a/RTV_m}$	$a = \frac{4R^2 T_c^2}{e^2 P_c}$	$b = \frac{RT_c}{e^2 P_c}$	(1.39)

Outras equações de estado são as de *Beattie-Bridgman* ou a *BWR*.

Para conhecer estas e outras equações pode consultar a versão portuguesa da Wikipédia em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Equações_de_estado

Ou a versão em inglês em:

http://en.wikipedia.org/wiki/Equation_of_state

1.11 Problemas de aplicação

1 – Como comprovar, a partir de resultados experimentais em condições isotérmicas, que um gás se comporta como gás perfeito?

R1: Uma forma consiste em calcular os valores de z (fator de compressibilidade) e verificar se estão ou não próximos de 1.

R2: Uma vez que pretendemos provar que a equação $PV_m = RT$ é válida (ou não) nas condições termodinâmicas da experiência, podemos rescrever a equação na forma

$$P = RT \frac{1}{V_m}$$

efetuando posteriormente a respetiva representação gráfica, verificando (ou não) tratar-se de uma reta.

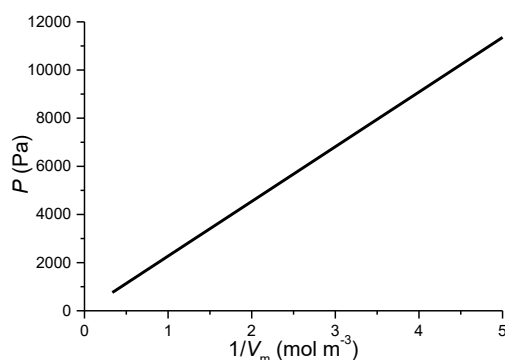


Figura 1.10 – Representação gráfica para verificação do comportamento de gás perfeito.

2 – Como determinar experimentalmente uma estimativa do zero absoluto?

A partir da equação (4) $\rho = \frac{PM}{RT}$ e sendo $T = \theta + \theta_o$ em que θ representa a temperatura na escala

Celsius e θ_o será a temperatura do zero absoluto nessa escala, uma estimativa de θ_o pode ser obtida determinando a densidade de um gás para diversas temperaturas. Trabalhando a equação obtém-se:

$$R1: \rho = \frac{PM}{R(\theta + \theta_o)} \Rightarrow (\theta + \theta_o) = \frac{PM}{R} \cdot \frac{1}{\rho} \Rightarrow \theta = \frac{PM}{R} \cdot \frac{1}{\rho} - \theta_o$$

Deste modo, a representação gráfica da temperatura na escala Celsius, θ , em função do inverso da densidade $1/\rho$, deverá conduzir a uma linha reta (se o comportamento do gás for perfeito), cujo declive é PM/R , e cuja ordenada na origem é $-\theta_o$.

R2: Em alternativa poderá fazer:

$$\rho = \frac{PM}{R(\theta + \theta_o)} \Rightarrow \frac{1}{\rho} = \frac{R}{PM} \cdot (\theta + \theta_o)$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{R}{PM} \cdot \theta_o + \frac{R}{PM} \cdot \theta$$

Deste modo a representação gráfica do inverso da densidade $1/\rho$ em função da temperatura na escala Celsius, θ , deverá conduzir a uma linha reta (se o comportamento do gás for perfeito), cujo declive é $\frac{PM}{R}$. Neste caso a “abscissa na origem”, isto é o valor de θ quando $1/\rho=0$, dá-nos o valor do zero absoluto:

$$\frac{1}{\rho} = 0 \Rightarrow \theta = -\theta_o$$

Problema 1:

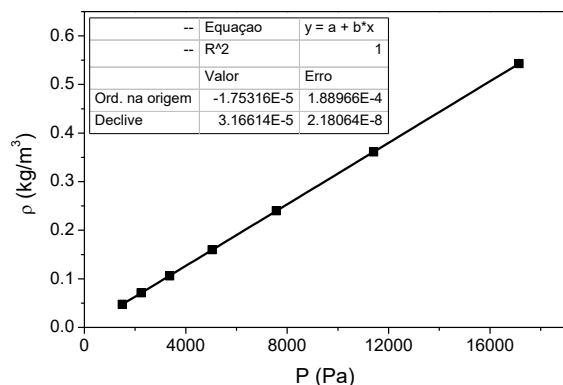
Numa dada experiência, encheu-se um recipiente com diferentes quantidades de um composto aromático gasoso, sendo este depois fechado. Para a temperatura de 350 K do recipiente obtiveram-se os dados da tabela 1 (verifique a conversão para S.I.). Com estes dados:

- Prove que o composto se comporta como gás perfeito, fundamentando a decisão.
- Identifique qual o composto aromático utilizado (Contém apenas C e H).

Tabela 1	T=350 K
P (mmHg)	ρ (g/cm ³)
128,6	5,43E-04
85,6	3,61E-04
56,8	2,40E-04
37,8	1,60E-04
25,2	1,06E-04
16,8	7,10E-05
11,2	4,73E-05

P (Pa)	ρ (kg/m ³)
1,715E+04	5,43E-01
1,141E+04	3,61E-01
7,574E+03	2,40E-01
5,041E+03	1,60E-01
3,362E+03	1,06E-01
2,242E+03	7,10E-02
1,495E+03	4,73E-02

R: A equação (1.4) diz-nos que a representação gráfica da densidade (em kg/m³) versus a pressão (em Pa) dá uma linha reta (comportamento de gás perfeito) com declive M/RT.



Problema 2:

Calcule o volume molar do árgon a 800°C e 100 bar assumindo 3 modelos:

- gás ideal

$$V_m = \frac{8,314 \times 1073,15}{100 \times 10^6} = 8,922 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

- modelo de Van der Waals

Constantes de *Van der Waals* para o árgon:

$$a = 0,1355 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$$

$$b = 3,201 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$PV^3 - (nbP + nRT)V^2 + n^2aV - n^3ab = 0$$

$$10^7 V_m^3 - (3,201 \times 10^{-5} \times 10^7 + 8,314 \times 1073,15) V_m^2 + 0,1355 V_m - (0,1355 \times 3,201 \times 10^{-5}) = 0$$

A solução desta equação cúbica resulta em duas raízes complexas conjugadas e uma raiz real:

$$V_m = 9,099 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

- modelo de Redlich-Kwong

A partir das propriedades críticas para o árgon, $T_c = 150,8 \text{ K}$ e $P_c = 4,874 \times 10^6 \text{ Pa}$, obtém-se as constantes de *Redlich-Kwong* (eq. 1.38):

$$a = 1,693 \text{ Pa m}^6 \text{ K}^{1/2}/\text{mol}^2$$

$$b = 2,2287 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Aplicando a equação 1.38 e resolvendo o problema numericamente obtém-se a solução:

$$V_m = 9,091 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Problema 3:

Os balões são bastante usados para monitorizar a meteorologia. Suponha que pretende usar um balão esférico com 3.0 m de diâmetro, lançando-o a partir de Vila Real ($T=20^{\circ}\text{C}$; $P=725\text{mmHg}$).

- Qual a quantidade (em moles) de He que é necessário para encher o balão?
- Qual a massa que o balão poderá levantar?
- Qual o diâmetro do balão quando este atingir 3000 m de altura?

R: número de moles de He no balão:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{96659 \times 14,137}{8,314 \times 293,15} = 560,66 \text{ mol}$$

No equilíbrio, a força de impulsão (relacionada com o peso de ar deslocado pelo balão), $I = m_{\text{Ar}}g$, deve igualar o peso do Hélio mais o peso transportado pelo balão:

$$I = P + P_{\text{He}}, \text{ ou seja } m_{\text{Ar}}g = mg + m_{\text{He}}g$$

Para um gás perfeito:

$$m = \frac{MPV}{RT}$$

Logo:

$$m = (M_{\text{Ar}} - M_{\text{He}}) \frac{PV}{RT} = (28,84 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3}) \frac{96659 \times 14,137}{8,314 \times 293,15} = 13,927 \text{ kg}$$

A pressão a 3000 m de altura pode ser calculada pela equação (1.14):

$$P = 96659 \exp\left(-\frac{28,84 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3} \times 9,806 \times (3000 - 400)}{8,314 \times 293,15}\right) = 71486 \text{ Pa}$$

A esta pressão, 560,66 mol de He (gás perfeito) ocupam:

$$V = \frac{560,66 \times 8,314 \times 293,15}{71486} = 19,115 \text{ m}^3$$

Considerando que o volume é uma esfera, esta teria o diâmetro de

$$D = 2\sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 3,317 \text{ m}$$

Problema 4:

- 1) Represente isotérmicas de **Redlich-Kwong** para a água acima e abaixo da temperatura crítica.
- 2) Estime o volume molar da água líquida e do vapor de água a 200°C e 15 atm.
- 3) Interprete os resultados.

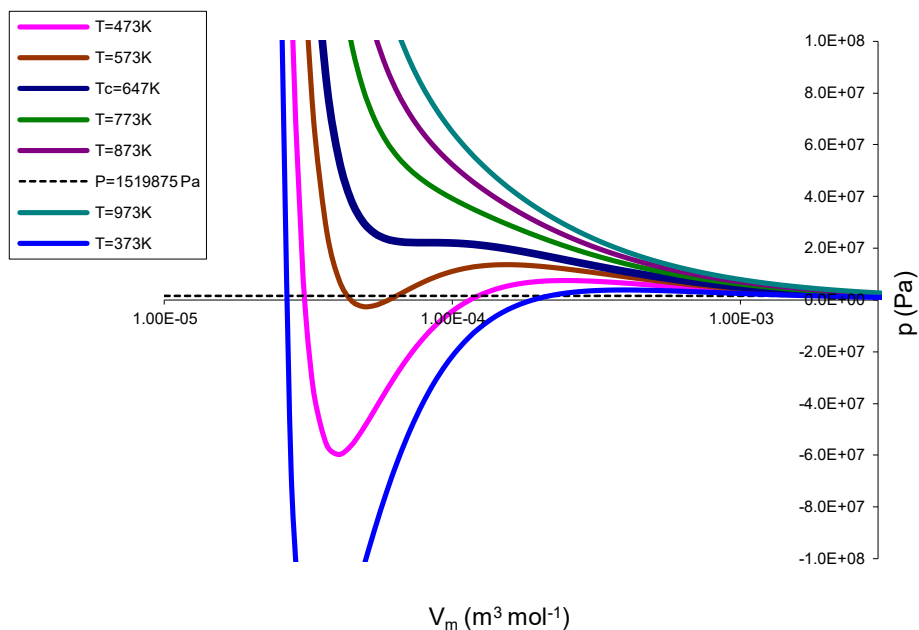
R: Cálculo dos valores a representar graficamente (efetuado em Microsoft Excel); desta vez usando o sistema internacional de unidades.

Tc=	647.096	K	a=	1.43E+01	Pa ² m ⁶ mol ⁻²		
Pc=	2.21E+07	Pa	b=	2.1131E-05	m ³ mol ⁻¹		
			R=	8.3144621	Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹		
	T (K)	T (K)	T (K)	Tc (K)	T (K)	T (K)	T (K)
	973.15	873.15	773.15	647.15	573.15	473.15	373.15
V _m (m ³ mol ⁻¹)	p (Pa)	p (Pa)	p (Pa)	p (Pa)	p (Pa)	p (Pa)	p (Pa)
1.00E-05							1.52E+06
2.50E-05							1.52E+06
2.75E-05	9.28E+08	7.79E+08	6.26E+08	4.25E+08	3.03E+08	1.27E+08	-6.52E+07
3.03E-05	5.93E+08	4.85E+08	3.75E+08	2.29E+08	1.39E+08	9.34E+06	-1.35E+08
3.04E-05	5.81E+08	4.75E+08	3.66E+08	2.22E+08	1.34E+08	5.63E+06	-1.37E+08
3.058E-05	5.67E+08	4.63E+08	3.56E+08	2.15E+08	1.27E+08	1.52E+06	-1.39E+08
3.064E-05	5.63E+08	4.59E+08	3.52E+08	2.12E+08	1.25E+08	1.55E+05	-1.39E+08
3.07E-05	5.58E+08	4.55E+08	3.49E+08	2.10E+08	1.23E+08	-1.27E+06	-1.40E+08
3.10E-05	5.36E+08	4.36E+08	3.33E+08	1.98E+08	1.14E+08	-7.55E+06	-1.43E+08
3.13E-05	5.15E+08	4.18E+08	3.18E+08	1.87E+08	1.05E+08	-1.33E+07	-1.45E+08
3.16E-05	4.96E+08	4.02E+08	3.05E+08	1.76E+08	9.66E+07	-1.85E+07	-1.47E+08
3.33E-05	4.14E+08	3.31E+08	2.46E+08	1.33E+08	6.32E+07	-3.84E+07	-1.53E+08
3.66E-05	3.07E+08	2.41E+08	1.73E+08	8.23E+07	2.60E+07	-5.62E+07	-1.49E+08
4.03E-05	2.38E+08	1.84E+08	1.28E+08	5.43E+07	7.96E+06	-5.98E+07	-1.37E+08
4.43E-05	1.92E+08	1.47E+08	1.00E+08	3.88E+07	6.46E+04	-5.65E+07	-1.21E+08
4.87E-05	1.59E+08	1.21E+08	8.22E+07	3.02E+07	-2.41E+06	-5.02E+07	-1.05E+08
5.36E-05	1.35E+08	1.03E+08	6.99E+07	2.57E+07	-2.03E+06	-4.26E+07	-8.89E+07
5.89E-05	1.17E+08	8.97E+07	6.13E+07	2.35E+07	-2.51E+05	-3.49E+07	-7.44E+07
6.48E-05	1.03E+08	7.95E+07	5.50E+07	2.25E+07	2.10E+06	-2.77E+07	-6.15E+07
7.13E-05	9.18E+07	7.14E+07	5.02E+07	2.21E+07	4.56E+06	-2.11E+07	-5.02E+07
7.85E-05	8.26E+07	6.48E+07	4.65E+07	2.21E+07	6.85E+06	-1.53E+07	-4.04E+07
8.63E-05	7.48E+07	5.93E+07	4.33E+07	2.21E+07	8.84E+06	-1.04E+07	-3.21E+07
9.49E-05	6.81E+07	5.45E+07	4.05E+07	2.20E+07	1.05E+07	-6.23E+06	-2.50E+07
1.04E-04	6.22E+07	5.03E+07	3.80E+07	2.18E+07	1.18E+07	-2.80E+06	-1.91E+07
1.15E-04	5.70E+07	4.65E+07	3.57E+07	2.15E+07	1.27E+07	-2.23E+04	-1.42E+07
1.22E-04	5.38E+07	4.42E+07	3.43E+07	2.12E+07	1.31E+07	1.52E+06	-1.14E+07
1.35E-04	4.95E+07	4.09E+07	3.22E+07	2.07E+07	1.36E+07	3.39E+06	-7.87E+06
1.48E-04	4.55E+07	3.79E+07	3.01E+07	2.00E+07	1.38E+07	4.82E+06	-5.02E+06
1.63E-04	4.18E+07	3.51E+07	2.82E+07	1.92E+07	1.37E+07	5.87E+06	-2.74E+06
1.79E-04	3.84E+07	3.25E+07	2.64E+07	1.84E+07	1.35E+07	6.62E+06	-9.41E+05
1.97E-04	3.53E+07	3.00E+07	2.46E+07	1.75E+07	1.32E+07	7.11E+06	4.65E+05
2.17E-04	3.25E+07	2.77E+07	2.29E+07	1.66E+07	1.28E+07	7.39E+06	1.54E+06
2.39E-04	2.98E+07	2.56E+07	2.13E+07	1.57E+07	1.23E+07	7.50E+06	2.35E+06
2.62E-04	2.74E+07	2.36E+07	1.97E+07	1.48E+07	1.17E+07	7.49E+06	2.93E+06
2.89E-04	2.51E+07	2.17E+07	1.83E+07	1.38E+07	1.11E+07	7.37E+06	3.34E+06
3.18E-04	2.30E+07	2.00E+07	1.69E+07	1.29E+07	1.05E+07	7.17E+06	3.60E+06
3.49E-04	2.11E+07	1.84E+07	1.56E+07	1.21E+07	9.91E+06	6.92E+06	3.75E+06
3.84E-04	1.93E+07	1.69E+07	1.44E+07	1.12E+07	9.30E+06	6.62E+06	3.80E+06
4.23E-04	1.77E+07	1.55E+07	1.33E+07	1.04E+07	8.69E+06	6.30E+06	3.79E+06
4.65E-04	1.62E+07	1.42E+07	1.22E+07	9.64E+06	8.10E+06	5.96E+06	3.72E+06
5.12E-04	1.48E+07	1.30E+07	1.12E+07	8.91E+06	7.53E+06	5.61E+06	3.62E+06
5.63E-04	1.35E+07	1.19E+07	1.03E+07	8.23E+06	6.99E+06	5.27E+06	3.48E+06
6.19E-04	1.24E+07	1.09E+07	9.46E+06	7.58E+06	6.47E+06	4.92E+06	3.33E+06
6.81E-04	1.13E+07	9.99E+06	8.67E+06	6.98E+06	5.98E+06	4.59E+06	3.16E+06
7.49E-04	1.03E+07	9.14E+06	7.94E+06	6.42E+06	5.51E+06	4.27E+06	2.98E+06
8.24E-04	9.42E+06	8.35E+06	7.27E+06	5.90E+06	5.08E+06	3.96E+06	2.80E+06
9.06E-04	8.60E+06	7.63E+06	6.65E+06	5.41E+06	4.67E+06	3.66E+06	2.63E+06
9.97E-04	7.84E+06	6.96E+06	6.08E+06	4.96E+06	4.30E+06	3.39E+06	2.45E+06
1.10E-03	7.15E+06	6.36E+06	5.56E+06	4.55E+06	3.95E+06	3.12E+06	2.28E+06
1.21E-03	6.52E+06	5.80E+06	5.08E+06	4.16E+06	3.62E+06	2.88E+06	2.12E+06
1.33E-03	5.94E+06	5.29E+06	4.64E+06	3.81E+06	3.32E+06	2.65E+06	1.96E+06
1.46E-03	5.41E+06	4.82E+06	4.23E+06	3.48E+06	3.04E+06	2.43E+06	1.82E+06
1.61E-03	4.93E+06	4.40E+06	3.86E+06	3.18E+06	2.78E+06	2.23E+06	1.68E+06
1.77E-03	4.49E+06	4.01E+06	3.52E+06	2.91E+06	2.54E+06	2.05E+06	1.54E+06
1.94E-03	4.09E+06	3.65E+06	3.21E+06	2.65E+06	2.32E+06	1.88E+06	1.42E+06
2.14E-03	3.73E+06	3.33E+06	2.93E+06	2.42E+06	2.12E+06	1.72E+06	1.31E+06
2.35E-03	3.39E+06	3.03E+06	2.67E+06	2.21E+06	1.94E+06	1.57E+06	1.20E+06
2.43E-03	3.28E+06	2.93E+06	2.58E+06	2.14E+06	1.88E+06	1.52E+06	1.16E+06
2.68E-03	2.98E+06	2.67E+06	2.35E+06	1.95E+06	1.71E+06	1.39E+06	1.07E+06
2.94E-03	2.72E+06	2.43E+06	2.14E+06	1.78E+06	1.56E+06	1.27E+06	9.77E+05
3.24E-03	2.47E+06	2.21E+06	1.95E+06	1.62E+06	1.42E+06	1.16E+06	8.94E+05
3.56E-03	2.25E+06	2.01E+06	1.78E+06	1.48E+06	1.30E+06	1.06E+06	8.18E+05

1ª solução

2ª solução

3ª solução



A isotérmica a 473.15 K passa 3 vezes pela pressão 15 atm=1,52x10⁶ Pa.

A solução da equação:

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v_m(v_m + b)}$$

origina 3 raízes reais:

$V_{m1} =$	3,06E-05	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$V_{m2} =$	1,22E-04	$\text{m}^3 \text{mol}^{-2}$
$V_{m3} =$	2,43E-03	$\text{m}^3 \text{mol}^{-3}$

Interpretação:

volume molar do líquido
sem significado
volume molar do gás

Estes valores podem ser confirmados no gráfico e na tabela respetiva

Valores reais do volume molar da água a 15 atm=1,52x10⁶ Pa

$V_{m \text{ Liq}} =$	2,08E-05	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$V_{m \text{ gas}} =$	2,30E-03	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

Conclusão:

A equação de *Redlich-Kwong* permite prever o comportamento dos gases abaixo do ponto crítico, com um erro relativo menor que a equação de *Van der Waals*

2 - TERMODINÂMICA QUÍMICA – A PRIMEIRA LEI

Primeira lei da Termodinâmica

A energia não pode ser criada nem destruída, apenas se converte noutras formas.

Noções:

Trabalho (w) – há trabalho quando um corpo é deslocado contra uma força que se opõe ao deslocamento (trabalho mecânico). Um exemplo é a expansão de um gás num cilindro, cujo embolo se desloca contra a pressão atmosférica (neste caso a força exercida consiste no produto da pressão exterior pela área do embolo – eq. (2.1)).

$$w = F.l = P.A.l \quad (2.1)$$

Calor (q) – a energia de um sistema pode ser modificada de uma forma que não envolve trabalho. Quando a energia de um sistema se altera como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança, a energia transferiu-se sob a forma de **calor**.

Energia interna (U) – Energia total de m sistema – soma das energias cinéticas e potencial das moléculas que compõem o sistema. A variação de energia interna (ΔU) é uma função de estado; o seu valor só depende do estado final e do estado inicial do sistema. É uma propriedade extensiva.

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (2.2)$$

A primeira lei da termodinâmica aparece muitas vezes escrita nos livros sob a forma:

$$\boxed{\Delta U = q + w} \quad (2.3)$$

em que

ΔU = Variação da energia interna do sistema

q = calor absorvido **pelo** sistema

w = trabalho realizado **sobre** o sistema

Nesta definição a convenção de sinais e significado é importante.

Tenha em atenção que sempre que a energia deixa o sistema sob a forma de trabalho, então w é negativo. Se a energia entrar no sistema sob a forma de trabalho, então w é positivo.

Em virtude do calor (q) e do trabalho (w) não serem funções de estado, isto é o seu valor depende do caminho que o sistema seguiu para passar do estado (1) para o estado (2), em termos reais a utilidade da equação (2.3) é muito reduzida.

Um determinado sistema é caracterizado pelas propriedades termodinâmicas diretamente mensuráveis (P , V , T , n), pelo que a primeira lei da termodinâmica deverá ser descrita matematicamente por uma equação que permita posteriormente aplicar equações de estado (por exemplo a equação dos gases perfeitos). A aplicação de uma equação de estado permitirá calcular o trabalho (w) e o calor (q) a partir das condições termodinâmicas (P , V , T e n) iniciais, finais e do percurso que estas seguem ao longo da transformação.

Desta forma uma expressão matemática da primeira lei da termodinâmica, muito mais útil em termos práticos consiste na seguinte equação diferencial:

$$\boxed{dU = d\dot{q} + d\dot{w}} \quad (2.4)$$

As diferenciais cortadas indicam diferenciais inexatas, isto é que o seu cálculo depende do caminho (termodinâmico) percorrido pelo sistema entre os limites de integração⁵.

Alguns exemplos de cálculos de trabalho realizado:

2.1 – Trabalho realizado por um pistão em deslocamento num cilindro

Trabalho de compressão

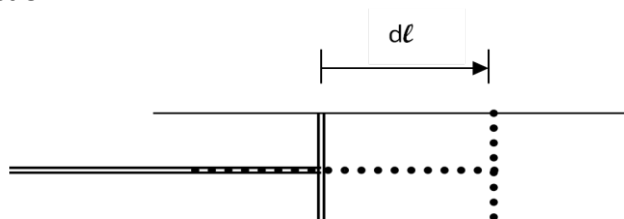


Fig. 2.1 – Pistão que se desloca num cilindro

De acordo com a equação (2.1)

$$dw = P \cdot A \cdot dl \quad (2.5)$$

Sendo uma compressão, o volume final é menor que o inicial $V_2 < V_1$, pelo que

$$dV = -A \cdot l \quad (2.6)$$

ou seja

$$dw = -PdV \quad (2.7)$$

Para calcular **o trabalho realizado sobre o sistema na compressão** é necessário efetuar a integração da equação (2.7)

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.8)$$

⁵ A noção de que uma variável é ou não uma “função de estado”, pode ser facilmente compreendida se imaginarmos que um aluno sai da sua carteira, vai à casa de banho no andar de baixo, regressando à sua carteira. Enquanto a “função de estado” *deslocamento* é zero, uma vez que a sua posição inicial e final é a mesma, o trabalho realizado não é, dependendo do caminho que o aluno percorre. Como resultado o deslocamento é uma função de estado, e no seu cálculo basta conhecer a posição inicial e final:

$$\Delta x = \int_{x_0}^{x_1} dx = x_1 - x_0$$

Já o trabalho realizado não é uma função de estado, e o seu cálculo só pode ser realizado conhecendo o caminho percorrido, por exemplo sabendo como a pressão do sistema evolui à medida que se varia o volume:

$$w = \int dw = - \int_{V_0}^{V_1} PdV$$

De salientar que numa compressão há trabalho realizado sobre o sistema pelo que deverá ser $w_{rev} > 0$.

O trabalho assim calculado é designado por **trabalho reversível**, uma vez que a compressão é efetuada de uma forma infinitesimalmente lenta, ou seja ocorre por sucessivos estágios de equilíbrio.

A equação (2.8) é igualmente válida em **expansões reversíveis**, uma vez que nestas $V_2 > V_1$. Nestes casos resulta que $w_{rev} < 0$.

Conclusão: se do cálculo da equação (2.8) resultar $w_{rev} > 0$ então o trabalho foi realizado sobre o sistema. Se resultar que $w_{rev} < 0$ então o sistema realizou trabalho sobre a vizinhança.

Interpretação gráfica

A interpretação gráfica da equação (2.8) é fácil de efetuar utilizando um diagrama P-V.

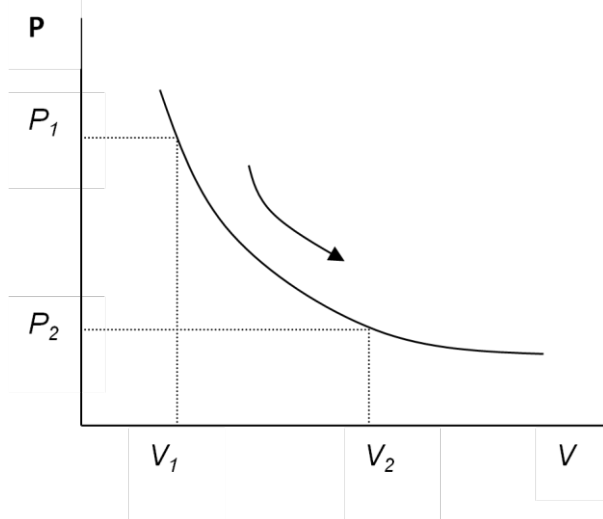


Fig. 2.2 – Expansão deste P_1-V_1 até P_2-V_2

O integral a que se refere a equação (2.8) é traduzido graficamente pela área da curva entre (P_1, V_1) e (P_2, V_2) .

O trabalho reversível de expansão representa o máximo trabalho que o sistema pode fazer.

Trabalho de expansão (ou compressão) irreversível

Quando a expansão (ou compressão) forem efetuadas muito rapidamente, sobre a pressão P_2 , neste caso

$$w_{irrev} = -P_2(V_2 - V_1) \quad (2.9)$$

Problema:

A água em ebulição é mantida num cilindro com um pistão, em equilíbrio, à pressão de 1 atm. Ao reduzir a pressão externa infinitesimalmente (processo reversível) o pistão desloca-se, aumentando o volume do cilindro em 2,00 dm³.

- Qual o trabalho realizado **sobre** o sistema?
- Qual o trabalho realizado **pelo** sistema?

R:

a) 1 atm = 101325 Pa

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \text{ e sendo } P \text{ constante:}$$

$$= -P(V_2 - V_1)$$

$$= -101325 \times 2 \times 10^{-3} = -202,65 \text{ Pa m}^3 = -202,65 \text{ J}$$

b) O trabalho realizado **pelo** sistema é simétrico do anterior, sendo assim de +202,65 J.

Problema:

O ato de respirar exige a realização de trabalho, uma vez que o ar tem de ser expelido dos pulmões. Para efetuar a medição do trabalho realizado, adapta-se um bocal a um tubo que termina num vaso com um pistão. Este pistão deverá deslocar-se contra a pressão atmosférica (101 kPa), verificando-se uma variação de volume de 0,5L. Qual o trabalho realizado pelos pulmões?

Compare o resultado com o trabalho necessário para levantar uma carga de 7,0 kg desde o chão para cima de uma secretária (altura de 0,75 m).

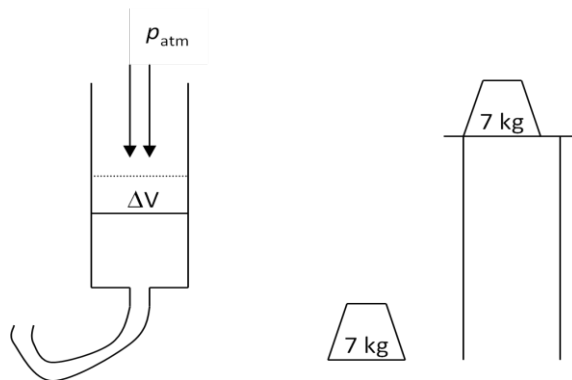


Fig. 2.3 – Situação explicativa do problema

R:

Da equação (2.9) resulta que o trabalho realizado pelos pulmões é de

$$w = -p_{atm} \Delta V = -101 \times 10^3 (\text{Pa}) \times 0,5 \times 10^{-3} (\text{m}^3) = -50,5 \text{ J}$$

Por comparação, o levantamento do peso:

$$w = -7,0 (\text{kg}) \times 9,806 (\text{ms}^{-2}) \times 0,75 (\text{m}) = -51,5 \text{ J}$$

Fig.

Situações particulares de aplicação da 1ª lei (caminhos)

Não sendo o calor e o trabalho funções de estado, é necessário definir o caminho da transformação para poder calcular estas grandezas. Alguns desses caminhos são as transformações isocóricas, isobáricas, ou isotérmicas.

Vejamos os seguintes casos:

2.2 Processos a volume constante (isocóricos)

Neste caso como $dV=0$ vem que $dw=0$, logo:

$$\begin{aligned} dU &= dq_V \\ \text{ou seja} \qquad \qquad \qquad \Delta U &= q_V \end{aligned} \qquad (2.10)$$

Esta é uma situação importante em termos laboratoriais, uma vez que é fácil de conseguir obter um sistema a volume constante. Nesta situação, todo o calor fornecido ao sistema é utilizado para aumentar a sua energia interna.

2.3 Processos a temperatura constante (isotérmicos)

Num processo isotérmico não há variação da energia interna de um sistema, o que se traduz pela equação

$$(\Delta U)_T = 0 \qquad (2.11)$$

Pela aplicação da primeira lei resulta que:

$$q_T = -w_T \qquad (2.12)$$

As transformações a temperatura constante são tipificadas por sistemas com transformações muito lentas, dando tempo ao sistema de trocar calor com o exterior. As transformações muito lentas caracterizam-se por poderem ser reversíveis, isto é quando pela aplicação de trabalho o sistema regressa ao seu estado inicial.

Se pretendermos calcular o trabalho realizado numa transformação isotérmica reversível entre os volumes V_1 e V_2 (seja expansão ou compressão), utilizamos a equação:

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \qquad (2.13)$$

O desenvolvimento do cálculo associado à equação (2.13) depende da equação de estado que relaciona P com V . Se essa relação for a equação dos gases perfeitos⁶ ($PV=nRT$)⁷, então por substituição simples

⁶ Claro que poderíamos usar qualquer outra equação de estado, por exemplo a equação de *Van der Waals*.

⁷ Igualmente, poderíamos escrever estas equações usando o volume molar V_m e omitindo o número de moles n .

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.14)$$

Para o cálculo do calor, basta ter em conta a equação (2.12) e trocar o sinal à equação (2.14):

$$q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.15)$$

Problema:

Num sistema, 6 moles de um gás ideal a 25°C expandem-se isotermicamente e reversivelmente de 5 para 15 dm³.

a) Qual o trabalho realizado sobre o sistema

$$R: w_{rev} = -6 \times 8.3145 \times 298,15 \ln \frac{15}{5} = -16340 \text{ J} = -16,34 \text{ kJ}$$

b) Qual o trabalho realizado pelo sistema

$$R: w = -w_{rev} = +16340 \text{ J}$$

c) Qual o calor absorvido pelo sistema

$$R: q_T = -w_{rev} = +16340 \text{ J}$$

Nota: numa expansão reversível o sistema absorve calor do exterior, motivo pelo qual o calor é positivo.

2.4 Processos a pressão constante (isobáricos)

Múltiplas vezes, estamos a realizar processos em sistemas abertos que se mantêm à pressão atmosférica (constante), motivo pelo qual é importante estudar estas transformações. Se o trabalho puder ser expresso por $dw = -PdV$, então pela aplicação da primeira lei

$$dq_p = dU + PdV \quad (2.16)$$

Por integração desta equação

$$\int_{q_1}^{q_2} dq_p = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.17)$$

resulta

$$\begin{aligned} q_p &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 \\ q_p &= \Delta H \end{aligned} \quad (2.18)$$

O facto do valor numérico do calor, numa transformação isobárica, depender apenas do estado final (2) e do estado inicial (1) do sistema, indica-nos que, neste caso, estamos perante uma **função de estado** a que, habitualmente, designamos por **entalpia**, ou **variação de entalpia**.

A variação de entalpia é numericamente igual ao calor absorvido pelo sistema, a pressão constante, se este apenas realizar trabalho mecânico (designado por trabalho pv).

Num processo endotérmico, o sistema absorve calor ($q_p > 0$) pelo que $\Delta H > 0$.

Num processo exotérmico, o sistema liberta calor ($q_p < 0$) pelo que $\Delta H < 0$.

2.5 Capacidade calorífica

A capacidade calorífica de um sistema define-se genericamente pela derivada do calor em ordem à temperatura⁸

$$c = \frac{\delta q}{\partial T} \quad (2.19)$$

Nota 1 – A capacidade calorífica não é uma função de estado, uma vez que o calor também não o é.

Nota 2 – A capacidade calorífica pode ser definida de uma forma extensiva (C) ou intensiva (c). No caso de ser definida de uma forma extensiva, as suas unidades SI são de JK⁻¹; para a respetiva propriedade intensiva temos que dividir pela massa do sistema (Jkg⁻¹K⁻¹) ou pela quantidade de substância do sistema (Jmol⁻¹K⁻¹).

Em termos práticos restringe-se a utilização da capacidade calorífica às transformações isobáricas (c_p) e às transformações isocóricas (c_v), definindo, desta forma, o caminho termodinâmico.

Pela aplicação da definição (2.19) na equação (2.10) verifica-se que

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.20)$$

De igual modo, se a definição de capacidade calorífica for aplicada a pressão constante (eq. (2.18), logo

$$c_p = \left(\frac{dH}{\partial T} \right)_p \quad (2.21)$$

2.6 Cálculo da quantidade de calor necessário para elevar a temperatura de um sistema.

Este cálculo é efetuado aplicando as equações (2.20) ou (2.21) conforme o aquecimento se efetue a volume constante (típico dos sistemas fechados) ou a pressão constante (típico dos sistemas abertos).

Calor necessário para aquecimento a volume constante:

Da equação (2.20) resulta que

⁸ Comparar esta definição com a aprendida anteriormente: “calor necessário para elevar a temperatura de um corpo de 1°C”.

$$q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (2.22)$$

Calor necessário para aquecimento a pressão constante:

Da equação (2.21) resulta

$$q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT \quad (2.23)$$

Valores de c_P

Para efetuar o cálculo inerente às equações (2.22) e (2.23) é necessário conhecer a dependência de c_V e de c_P com a temperatura. Para a maior parte dos gases, essa dependência está tabelada sob funções do tipo

$$c_P = a + bT + cT^{-2} \quad (2.24)$$

Um exemplo dos coeficientes para os principais gases está na tabela 1, bem como a respetiva representação gráfica na figura 2.4.

Tabela 2.1 – Parâmetros da equação (2.24) para o cálculo da capacidade calorífica (válidos para $T < 2000$ K)

Substância	Estado	a (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	b (Jmol ⁻¹ K ⁻²)	c (JKmol ⁻¹)
He, Ne, Ar, Kr, Xe	Vapor	20,79	0	0
H ₂	Vapor	27,28	$3,26 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^4$
O ₂	Vapor	29,96	$4,18 \times 10^{-3}$	$-1,67 \times 10^5$
N ₂	Vapor	28,58	$3,76 \times 10^{-3}$	$-5,0 \times 10^4$
CO ₂	Vapor	44,22	$8,79 \times 10^{-3}$	$-8,62 \times 10^5$
H ₂ O	Vapor	30,5	$10,29 \times 10^{-3}$	0
H ₂ O	Líquido	75,48	0	0

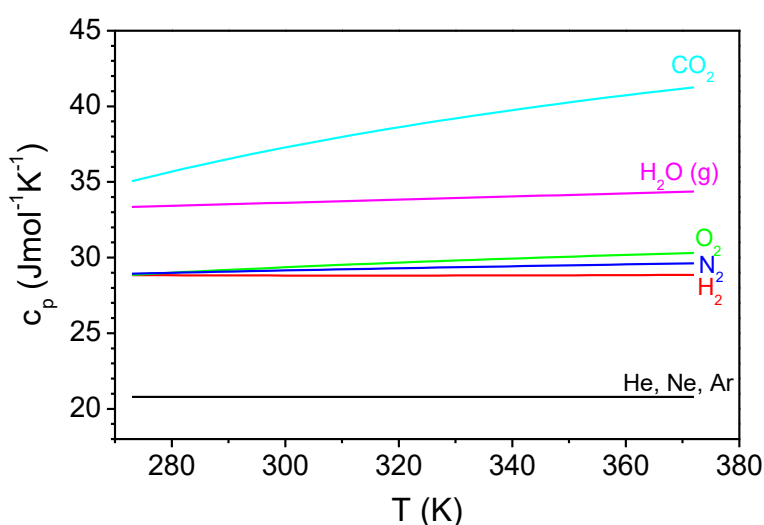


Fig. 2.4 - Dependência de c_P com a temperatura para vários gases⁹.

⁹ Como valores muito aproximados podemos indicar que os gases monoatômicos apresentam $c_P \approx 5$ calmol⁻¹K⁻¹, os diatômicos $c_P \approx 7$ calmol⁻¹K⁻¹ e os triatômicos $c_P \approx 9$ calmol⁻¹K⁻¹. O fator de conversão é 1 cal = 4,18 J.

Valores de c_v

Os valores de c_v não estão tabelados habitualmente. No entanto, considerando comportamento de gás perfeito, é fácil de deduzir uma relação entre c_p e c_v :

A primeira lei pode ser reescrita da forma:

$$dH = dU + pdV \quad (2.25)$$

e aplicando a equação dos gases perfeitos na forma diferencial

$$pdV = RdT$$

resulta:

$$dH = dU + RdT \quad (2.26)$$

que dividindo por dT

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R \frac{dT}{dT} \quad (2.27)$$

ou seja

$$\boxed{c_p = c_v + R} \quad (2.28)$$

2.7 Entalpia de transição de fase

A conversão de uma fase de uma substância noutra fase da mesma substância é designada por **transição de fase**. Nas transições de fase ocorrem fenómenos físicos e não reações químicas. Exemplos de transição de fase são as equações:



As duas primeiras designam-se por vaporização e fusão respetivamente. As designações para as mudanças de fase entre o sólido, o vapor e o líquido estão representadas na figura 5.

As transformações representadas pelas equações (2.31) e (2.32) designam-se por transformações alotrópicas.

A vaporização de um líquido, tal como a conversão de água líquida em vapor de água, é um processo endotérmico ($\Delta H > 0$). Uma das estratégias que o corpo humano utiliza para manter a temperatura corporal a 36-37°C consiste em produzir suor (água) cuja vaporização necessita de energia. Esta energia é retirada da pele, arrefecendo o corpo.

A energia que tem de ser fornecida para promover a passagem de uma mole de água do estado líquido para o estado vapor, à pressão constante de um bar, é designada por entalpia padrão de vaporização da água, e é representada por $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$.

A energia que tem de ser fornecida para promover a passagem de uma mole de água do estado sólido para o estado líquido, à pressão constante de um bar, é designada por entalpia padrão de fusão da água, e é representada por $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$.

De igual modo se designa a entalpia de sublimação por $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus$.

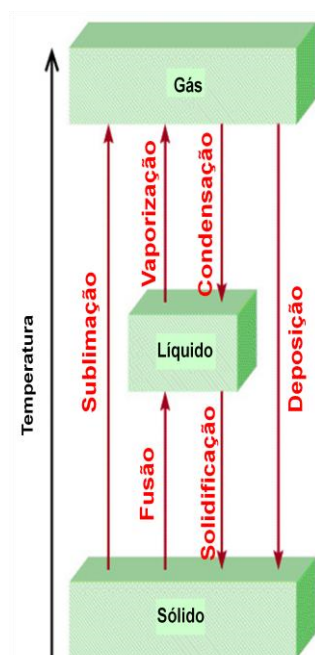


Tabela 2.2 – Entalpia padrão de transição (na respetiva temperatura de transição)¹¹

Substância	Ponto de fusão (K)	$\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ (kJmol ⁻¹)	Ponto de ebulição (K)	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ (kJmol ⁻¹)
Amoníaco NH ₃	195,3	5,65	239,7	23,4
Argon, Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
Etanol, CH ₃ CH ₂ OH	158,7	4,60	351,5	43,5
Metano, CH ₄	90,7	0,94	111,7	8,2
Acetona, CH ₃ COCH ₃	177,8	5,72	329,4	29,1
Água, H ₂ O	273,15	6,01	373,15	40,7

Figura 2.5 - Designações para as mudanças de fase entre o sólido, vapor e líquido¹⁰.

¹⁰ Há alguma discussão relativamente à correta designação da passagem do estado gasoso para o estado sólido. Muitos livros designam essa transformação como sublimação, o que, a meu ver, é uma designação incorreta, uma vez que sublimação é a passagem de sólido para gasoso. A investigação e a indústria de fabrico de filmes finos a partir da fase vapor, quer por métodos físicos (*Physical Vapor Deposition*), quer por métodos químicos (*Chemical Vapor Deposition*) dá-nos a designação que, quanto a mim é a mais correta: deposição.

¹¹ O estado padrão de uma substância é o da substância pura a exatamente 1 bar.

Representa-se o estado padrão pelo superscripto $^\ominus$ no símbolo da propriedade, por exemplo $P^\ominus$ representa a pressão padrão de 1 bar.

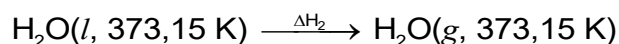
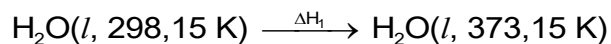
Por exemplo, o estado padrão do gás hidrogénio é o de gás puro a 1 bar. O estado padrão do carbonato de cálcio é o do sólido puro a 1 bar, quer seja na forma de aragonite quer na forma de calcite. O estado físico necessita de ser especificado, porque podemos falar em estados padrão de sólidos, líquidos ou vapores. Para a água podemos indicar estados padrão de água pura sólida, líquida ou de vapor de água.

Para o estado padrão não é necessário definir a temperatura, isto é, a temperatura não faz parte da definição do estado padrão. No entanto, a temperatura a que uma dada propriedade padrão é tabelada deve ser referida. Por exemplo, podemos referir o estado padrão do vapor de água a 150 K, 273,15 K, 300 K, 373,15 K ou a qualquer outra temperatura escolhida. Convencionalmente, as tabelas de propriedades estão referidas à temperatura de 25,00°C (298,15 K). Finalmente um estado padrão não necessita de ser um estado estável termodinamicamente, ou realizável na prática.

Problema 1: Calcule a quantidade de energia necessária para aquecer uma mole de água líquida de 298,15 K a 400 K, com transformação de fase a 373,15 K.

R: Para a solução deste problema é necessário, em primeiro lugar, compreender que a variação de entalpia é uma função de estado, isto é que para calcular aquela energia não importa qual o caminho escolhido, apenas importa o estado final e o inicial.

Desta forma podemos recorrer aos dados das tabelas 1 e 2 e usar o seguinte caminho de cálculo:



A quantidade de energia necessária para aquecer uma mole de água líquida de 298,15 K a 400 K será dada pela soma daquelas três parcelas:

$$\Delta H_{\text{Total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Vamos agora calcular as várias parcelas:

A primeira parcela, ΔH_1 , resulta do aquecimento da água líquida de 298,15 K até 373,15 K. Para este cálculo, usamos as equações (2.23), (2.24) e os dados da tabela 1.

$$\Delta H_1 = \int_{298,15}^{373,15} c_{p, \text{H}_2\text{O}(l)} dT = \int_{298,15}^{373,15} 75,48 dT = 75,48 \times (373,15 - 298,15) = 5661 \text{ Jmol}^{-1}$$

A segunda parcela consiste na passagem da água líquida para a fase vapor, sendo calculada utilizando os dados da tabela 2:

$$\Delta H_2 = 40,7 \text{ kJmol}^{-1} = 40700 \text{ Jmol}^{-1}$$

A terceira parcela resulta do aquecimento do vapor de água de 373,15 K até 400 K. Para este cálculo, voltamos a usar as equações (2.23), (2.24) e os dados da tabela 2.1.

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \int_{373,15}^{400} c_{p, \text{H}_2\text{O}(g)} dT = \int_{373,15}^{400} (30,5 + 10,29 \times 10^{-3} T) dT = \\ &= 30,5 \times (400 - 373,15) + \frac{10,29 \times 10^{-3}}{2} (400^2 - 373,15^2) = 818,9 + 106,8 = 925,7 \text{ Jmol}^{-1} \end{aligned}$$

A variação de entalpia total pode agora ser facilmente calculada.

$$\Delta H_{\text{total}} = 5661 + 40700 + 926 = 47287 \text{ Jmol}^{-1}$$

Neste cálculo, vê-se claramente que a maior parcela de calor consiste na energia necessária para vaporizar a água. Não será de estranhar, portanto, que quando colocamos água a aquecer no fogão, ela demore pouco tempo para entrar em ebulição, mas depois, mantendo a mesma potência de aquecimento, demore bastante tempo a vaporizar completamente.

Problema 2:

De acordo com os dados do problema anterior, se a potência do fogão fosse de 1500 W, poderíamos calcular quanto tempo demoraria a aquecer um litro de água líquida (parcela 1) e quanto tempo demoraria a evaporar um litro de água (parcela 2):

$$1 \text{ L de água a } 25^{\circ}\text{C} \approx 998 \text{ g}$$

$$n = 998 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 55,44 \text{ mol}$$

Para a primeira parcela (aquecer água):

$$\Delta H_1 = 55,44 \text{ mol} \times 5661 \text{ J mol}^{-1} = 313\,846 \text{ J}$$

$$\text{Potência} = 1500 \text{ W} = 1500 \text{ Js}^{-1}$$

$$t = 313846 \text{ J} / 1500 \text{ Js}^{-1} = 209 \text{ s} \approx 3,5 \text{ min}$$

Para a segunda parcela (vaporização):

$$\Delta H_2 = 55,44 \text{ mol} \times 40700 \text{ J mol}^{-1} = 2\,256\,408 \text{ J}$$

$$t = 2\,256\,408 \text{ J} / 1500 \text{ Js}^{-1} = 1504 \text{ s} \approx 25,1 \text{ min}$$

Não se esqueça da água ao lume, 1 L de água evapora-se ao fim de menos de meia hora!

2.8 Compressão adiabática reversível

Numa compressão adiabática não há transferência de calor ($dq=0$) pelo que primeira lei se transforma em

$$dU_{adiab} = -pdV \quad (2.33)$$

e recorrendo à equação (2.22)

$$c_v dT + pdV = 0 \quad (2.34)$$

Aplicando a esta equação a equação dos gases perfeitos

$$c_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

ou seja (2.35)

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

Para a integração desta equação é necessário saber como c_v depende da temperatura.

A situação mais simples é a de considerar que c_v não depende da temperatura, para o intervalo de temperaturas consideradas. Neste caso

$$c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.36)$$

que resolvendo

$$c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (2.37)$$

Uma equação mais útil na prática pode ser obtida considerando a relação entre c_p e c_v para gases perfeitos (eq. (2.28),

$$c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + (c_p - c_v) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (2.38)$$

ou seja

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (2.39)$$

a razão c_p/c_v é muitas vezes designada por γ , coeficiente de compressão adiabático

$$\boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}} \quad (2.40)$$

resultando a expressão

$$\boxed{\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0} \quad (2.41)$$

ou ainda

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (2.42)$$

e sendo

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{RT_1}{RT_2} \quad (2.43)$$

também

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \quad (2.44)$$

e finalmente

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (2.45)$$

A interpretação gráfica de uma transformação adiabática pode ser efetuada facilmente recorrendo a um diagrama P - V . Na figura 6 representa-se uma expansão adiabática de uma mol de gás perfeito diatômico, entre as condições $P_1=10^6$ Pa; $V_1=0.005$ m³ mol⁻¹; $T_1=601.4$ K e $T_2=275,5$ K.

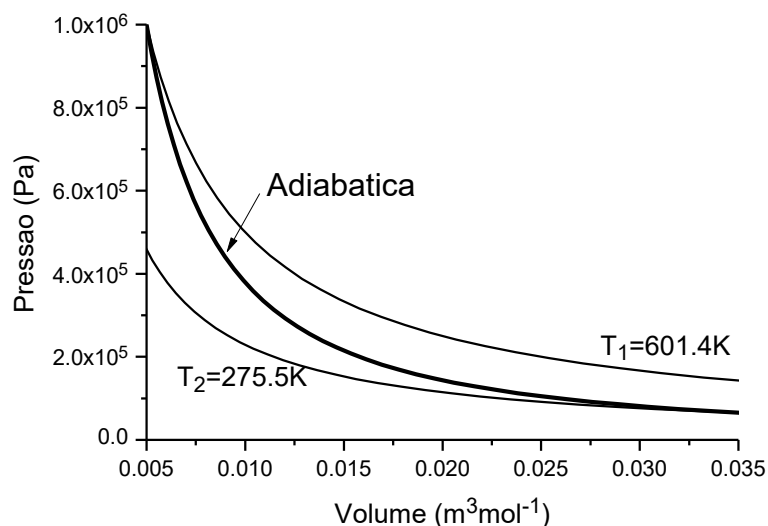


Fig. 6 – Caminho adiabático de expansão num diagrama P - V . De salientar que numa expansão adiabática o sistema sofre um arrefecimento ($T_2 < T_1$).

Tabela 2.3 – Valores de γ para diversos gases

(wikipédia: https://pt.wikipedia.org/wiki/Coefficiente_de_expansão_adiabática)

Razão entre as capacidades caloríficas cp/cv para diversos gases								
Temp.	Gas	γ	Temp.	Gas	γ	Temp.	Gas	γ
-181°C	H ₂	1.597	200°C	Dry Air	1.398	20°C	NO	1.400
-76°C		1.453	400°C		1.393	20°C	N ₂ O	1.310
20°C		1.410	1000°C		1.365	-181°C	N ₂	1.470
100°C		1.404	2000°C		1.088	15°C		1.404
400°C		1.387	0°C	CO ₂	1.310	20°C	Cl ₂	1.340
1000°C		1.358	20°C		1.300	-115°C	CH ₄	1.410
2000°C		1.318	100°C		1.281	-74°C		1.350
20°C	He	1.660	400°C		1.235	20°C		1.320
20°C	H ₂ O	1.330	1000°C		1.195	15°C	NH ₃	1.310
100°C		1.324	20°C	CO	1.400	19°C	Ne	1.640
200°C		1.310	-181°C	O ₂	1.450	19°C	Xe	1.660
-180°C	Ar	1.760	-76°C		1.415	19°C	Kr	1.680
20°C		1.670	20°C		1.400	15°C	SO ₂	1.290
0°C	Dry Air	1.403	100°C		1.399	360°C	Hg	1.670
20°C		1.400	200°C		1.397	15°C	C ₂ H ₆	1.220
100°C		1.401	400°C		1.394	16°C	C ₃ H ₈	1.130

Problema: usando uma folha de cálculo, tente reproduzir o gráfico da fig. 6. Utilize o valor de $\gamma=1.6$ na equação 2.45

2.9 Trabalho numa transformação adiabática

Por aplicação da primeira lei, e sendo $dq=0$

$$dw_{adiab} = dU = c_v dT \quad (2.46)$$

integrando

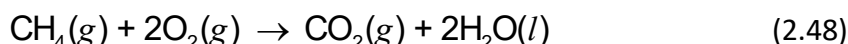
$$w_{adiab} = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (2.47)$$

2.10 Termoquímica

É sabido que a fotossíntese e a oxidação de moléculas orgânicas são os processos mais importantes de fornecimento de energia aos organismos. Para começar este estudo vamos analisar o processo de combustão de hidrocarbonetos.

Entalpia de combustão

Um exemplo simples de combustão consiste na queima de gás natural numa caldeira. O gás natural é constituído essencialmente por metano.



A entalpia padrão desta reação, $\Delta_{\text{comb}}H^\ominus$, designa-se por entalpia padrão de combustão superior¹², podendo ser calculada a partir das entalpias padrão de formação dos reagentes e dos produtos de reação¹³.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{comb}}H^\ominus &= 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta_f H_{\text{CO}_2} - \Delta_f H_{\text{CH}_4} \\ &= 2 \times (-285.84) + (-393.51) - (-74.81) = \\ &= -890.38 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Outros valores de entalpias de combustão superior são apresentados na seguinte tabela:

¹² Quando no produto da reacção for $\text{H}_2\text{O}(l)$ designa-se por entalpia padrão de combustão superior. Quando for $\text{H}_2\text{O}(g)$ designa-se por entalpia padrão de combustão inferior. Por exemplo, para a reação $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ $\Delta_c H^\ominus = -802.37 \text{ kJmol}^{-1}$

¹³ Ou seja a equação genérica $\Delta_c H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus(\text{produtos}) - \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus(\text{reagentes})$

As entalpias padrão de formação encontram-se tabeladas em qualquer livro de Química-Física. Em alternativa, poderá consultar a internet, nomeadamente o site do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), <http://www.nist.gov> e <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
Um resumo é apresentado nas tabelas 2.4 e 2.5.

Tabela 2.4 – Entalpias padrão de combustão superior de algumas substâncias

Substância	Fórmula química	$\Delta_c H^\ominus$ (kJmol ⁻¹)
Carbono (grafite)	C(s)	-394
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-1368
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808
Glicina	CH ₂ NHCOOH (s)	-969
Hidrogénio	H ₂ (g)	-286
Metano	CH ₄ (g)	-890
Metanol	CH ₃ OH (l)	-726
Propano	C ₃ H ₈ (g)	-2200
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-5645
Ureia	NH ₂ CONH ₂ (s)	-632

Tabela 2.5 - Entalpias padrão de formação de algumas substâncias inorgânicas

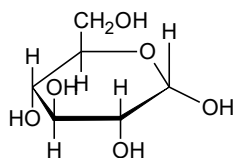
Substância	Fórmula química	$\Delta_f H^\ominus$ (kJmol ⁻¹)
Amoníaco	NH ₃ (g)	-46,11
Monóxido de carbono	CO (g)	-110,53
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	-393,51
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S (g)	-20,63
Dióxido de azoto	NO ₂ (g)	+33,18
Monóxido de azoto	NO (g)	+90,25
Cloreto de sódio	NaCl (s)	-411,15
Água	H ₂ O (l)	-285,83
Água	H ₂ O (g)	-241,82

Tabela 2.6 - Entalpias padrão de formação de algumas substâncias orgânicas

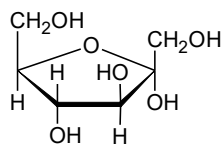
Substância	Fórmula química	$\Delta_f H^\ominus$ (kJmol ⁻¹)
Adenina	C ₅ H ₅ N ₅ (s)	+96,9
Alanina	CH ₃ CH(NH ₂)COOH	-604,0
Benzeno	C ₆ H ₆ (l)	+49,0
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-84,68
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-277,69
α-D-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268
Guanina	C ₅ H ₅ N ₅ O (s)	-183,9
Glicina	CH ₂ (NH ₂)COOH (s)	-528,5
Metano	CH ₄ (g)	-74,81
Metanol	CH ₃ OH (l)	-238,86
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2222
Ureia	(NH ₂) ₂ CO (s)	-333,1

A glucose e a frutose são carboidratos simples com a fórmula molecular C₆H₁₂O₆. A sacarose é um carboidrato mais complexo, com a fórmula molecular C₁₂H₂₂O₁₁ e consiste numa unidade de glucose ligada covalentemente a uma unidade de frutose¹⁴. Nesta reação, é libertada uma molécula de água.

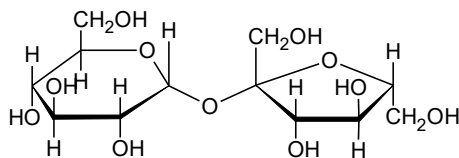
¹⁴ Ver, por exemplo, <https://pt.wikipedia.org/wiki/Sacarose>



α -D-Glucose



α -D-Fructofuranose

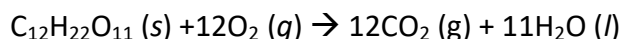


sacarose

Problema:

Estime a entalpia padrão de combustão superior da sacarose.

R: A reação de combustão da sacarose é



Podemos então escrever

$$\begin{aligned}\Delta_c H_{\text{sacarose}} &= 12\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(g)} + 11\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \Delta_f H^\circ_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(s)} \\ &= 12 \times (-393,51) + 11 \times (-285,83) - (-2222) = -5644 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

Variação da entalpias de reação com a temperatura (lei de Kirchhoff)

Para o cálculo das entalpias de reação podemos utilizar o mesmo processo que usamos para o cálculo das entalpias de combustão, isto é

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ (\text{produtos}) - \sum \nu_i \Delta_f H^\circ (\text{reagentes}) \quad (2.50)$$

Na hipótese de querermos calcular a entalpia de reação a outra temperatura que não a 25°C (por exemplo a 37°C), teremos de recordar que a entalpia padrão de uma substância depende da temperatura de acordo com

$$dH^\circ = c_p^\circ dT \quad (2.51)$$

A integração da equação (2.51) permite saber qual a variação da entalpia padrão associada à mudança de temperatura. Por exemplo a entalpia padrão de formação à nova temperatura T_2 pode ser calculada a partir da entalpia padrão de formação à temperatura T_1 por

$$\Delta_f H^\circ (T_2) = \Delta_f H^\circ (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p^\circ dT \quad (2.52)$$

Se aplicarmos a equação (2.52) para todos os produtos e reagentes de uma reação química, podemos calcular a nova entalpia padrão de reação através da equação (2.50).

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p^\circ dT$$

em que

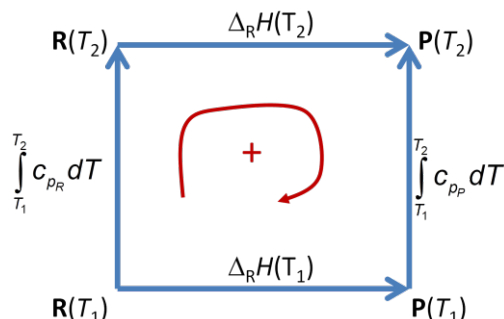
(2.53)

$$\Delta_r c_p^\circ = \sum \nu_i \Delta c_p^\circ(\text{produtos}) - \sum \nu_i \Delta c_p^\circ(\text{reagentes})$$

Esta é designada por **Lei de Kirchhoff**.

Demonstração:

Podemos demonstrar a equação 2.53 aplicando um ciclo termodinâmico a uma hipotética reação do tipo **R**→**P**, ou seja reagente a dar produto:



Sendo a entalpia uma função de estado, a soma das entalpias de um ciclo fechado deverá ser zero, portanto:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_{pR} dT + \Delta_R H(T_2) - \int_{T_1}^{T_2} c_{pP} dT - \Delta_R H(T_1) = 0$$

$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_{pP} dT - \int_{T_1}^{T_2} c_{pR} dT$$

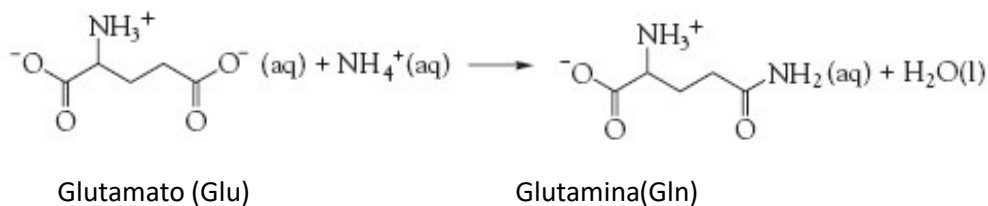
$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R c_p dT$$

A equação (2.53) pode ser simplificada no caso de se considerarem as capacidades caloríficas molares independentes da temperatura, sendo nesse caso:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r c_p^\circ (T_2 - T_1) \quad (2.54)$$

Problema:

Para a seguinte reação está tabelada uma entalpia padrão de +21,8 kJmol⁻¹ a 25°C. Estime a entalpia padrão de reação a 60°C.



Dados:

$$c_p^\ominus (\text{Glutamato, aq}) = 177,0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$c_p^\ominus (\text{Glutamina, aq}) = 187,0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$c_p^\ominus (\text{H}_2\text{O, l}) = 75,3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$c_p^\ominus (\text{NH}_4^+, \text{l}) = 79,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

R:

$$\Delta_r c_p^\ominus = (187,0 + 75,3) - (177,0 + 79,9) = 5,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus (333 \text{ K}) = \Delta_r H^\ominus (298 \text{ K}) + \Delta_r c_p^\ominus (333 - 298)$$

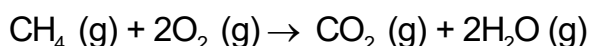
$$\Delta_r H^\ominus (333 \text{ K}) = 21,8 \times 10^3 + 5,4 \times 35 = 22\,000 \text{ Jmol}^{-1} = 22 \text{ kJmol}^{-1}$$

2.11 - Temperatura teórica de chama, modelo de chama adiabática

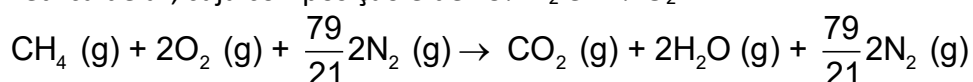
Uma das aplicações mais importantes em termoquímica é a previsão da temperatura de chama, usando um modelo de chama adiabática. Poderá parecer um contrassenso, mas não se deve confundir uma elevada temperatura com a transferência de calor. Na verdade, o modelo de chama adiabática pressupõe que todo o calor gerado na combustão de um hidrocarboneto é utilizado para elevar a temperatura dos produtos da combustão, desde a temperatura de referência (25°C) até à temperatura de chama, não havendo libertação de calor para o exterior. A entalpia da reação (combustão) a utilizar é a tabelada a 25°C, em particular a entalpia de combustão inferior, uma vez que se considera que a água gerada está em fase vapor.

Vejamos um exemplo em que o metano é queimado com um excesso de 20% de ar, ou seja uma quantidade não estequiométrica. Como calcular a respetiva temperatura de chama adiabática?

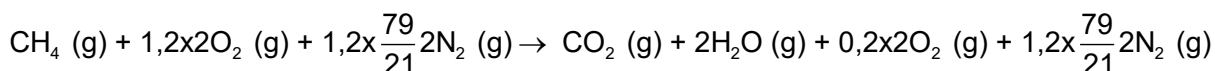
Passo 1) Equação de combustão do metano utilizando uma quantidade estequiométrica de oxigénio:



Passo 2) Equação de combustão do metano, utilizando uma quantidade estequiométrica de ar, cuja composição é de 79%N₂ e 21%O₂:



Passo 3) Equação de combustão do metano, utilizando um excesso de 20% de ar:



Passo 4) Escrever o balanço de entalpia:

$$\Delta_{\text{comb}} H_{\text{CH}_4}^\circ + \int_{298}^T c_{p_{\text{CO}_2}} dT + 2 \int_{298}^T c_{p_{\text{H}_2\text{O}}} dT + 0,2 \times 2 \int_{298}^T c_{p_{\text{O}_2}} dT + 1,2 \times \frac{79}{21} 2 \int_{298}^T c_{p_{\text{N}_2}} dT = 0$$

Passo 5) Resolver a equação anterior em ordem a T (temperatura de chama adiabática, usando as equações que traduzem a variação de c_p com a temperatura, tabela 2.1.

2.12 – Impacto na Biologia – A alimentação e as reservas de energia.

Um homem típico de 18-20 anos de idade requer cerca de 12 MJ/dia; uma mulher da mesma idade precisa de cerca de 9 MJ/dia. Se a totalidade do consumo estiver sob a forma de glucose (que tem uma entalpia específica de 16 kJg^{-1}), exigiria o consumo de 750 g de glucose por um homem e 560 g para uma mulher.

Os carboidratos digestíveis têm uma entalpia específica ligeiramente superior (17 kJg^{-1}) à da glucose. Uma dieta de hidratos de carbonos será menos difícil do que uma dieta de glucose pura, e mais adequada devido à fibra, a celulose indigestível que ajuda a mover os produtos de digestão através do intestino.

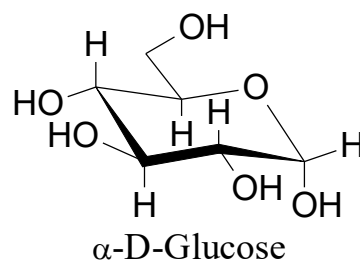
A entalpia específica de gorduras (cerca de 38 kJg^{-1}), que são ésteres de cadeia longa como triestearina (gordura de bovino), é muito maior do que a dos hidratos de carbono. Este valor é ligeiramente menor do que o dos óleos de hidrocarbonetos utilizados como combustíveis (48 kJ g^{-1}). As gorduras são geralmente utilizadas como uma energia para ser usada somente quando os carboidratos mais acessíveis escasseiam.

Em espécies do Ártico, a gordura armazenada também atua como uma camada de isolamento; no deserto, em algumas espécies (tais como o camelo), a gordura é também uma fonte de água, um dos seus produtos de oxidação.

As proteínas também podem ser utilizadas como uma fonte de energia, mas os seus componentes, os aminoácidos, são frequentemente muito valiosos para desperdiçar deste modo, e são usados para construir outras proteínas em vez disso. Quando as proteínas são oxidadas (a ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), a entalpia obtida é comparável à dos hidratos de carbono.

O calor libertado pela oxidação de alimentos tem de ser libertado para manter a temperatura corporal dentro da sua gama típica de $35,6\text{-}37,8^\circ\text{C}$. Uma variedade de mecanismos contribuem para este aspeto da homeostase, a capacidade de um organismo combater mudanças ambientais com respostas fisiológicas. A uniformidade geral de temperatura ao longo do corpo é mantida em grande medida pelo fluxo de sangue. Quando o calor deve ser dissipado rapidamente, o sangue quente é deixado fluir através dos capilares da pele, de modo a produzir rubor. A radiação é um dos meios de descartar calor; um outro é a entalpia de vaporização da água. A evaporação remove cerca de $2,4 \text{ kJ}$ por grama de água transpirada. Quando o exercício vigoroso promove a transpiração (através da influência de seletores de calor no hipotálamo), são produzidos $1\text{-}2 \text{ dm}^3$ de água por hora, o que corresponde a uma perda de calor de $2,4\text{-}5,0 \text{ MJh}^{-1}$.

[Adaptado de Peter Atkins & Julio de Paula, (2006) "ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY", 8th Edition, W.H. Freeman and Company, New York, ISBN: 0-7167-8759-8]



Propriedades	
Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Massa molar	$180,16 \text{ g/mol}$
Aparência	Cristalina
Densidade	$1,562 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ponto de fusão	α -D-glucose: 146°C β -D-glucose: 150°C
Solub. em água	470 gL^{-1} a 20°C
Termoquímica	
Entalpia padrão de formação $\Delta_f H_{298}^\circ$	-1271 kJ/mol
Entalpia padrão de combustão $\Delta_c H_{298}^\circ$	-2805 kJ/mol

3 - TERMODINÂMICA QUÍMICA – A ENTROPIA

Segunda lei da Termodinâmica

Algumas coisas ocorrem, outras não. Dois gases misturam-se espontaneamente, mas depois não se separam da mesma forma. A segunda lei lida com o facto de um fenómeno físico ou químico ocorrer ou não espontaneamente.

É impossível a uma máquina realizar trabalho por arrefecimento de uma porção de matéria a uma temperatura inferior à parte mais fria da vizinhança.

Não é possível um processo que tenha como único resultado a absorção de calor de um reservatório térmico e a sua completa conversão em trabalho.

Numa transformação espontânea a entropia total (sistema + vizinhança) aumenta.

Definição

Num processo reversível do estado A para o estado B, com quantidades infinitesimais de calor absorvidas a cada etapa, dq_{rev} , a variação de entropia é definida por

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.1)$$

Interpretação molecular da entropia

A entropia é uma medida de desordem; um aumento de entropia de um sistema significa um aumento de desordem.

Esta interpretação leva imediatamente a algumas previsões:

- A entropia deve aumentar com o aumento da temperatura
- A entropia deverá aumentar em processos de fusão ou de vaporização
- Numa reação, há aumento de entropia se ocorrer um aumento do número de moléculas, por exemplo na reação $2\text{NH}_3(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$

3.1 - Cálculos simples de variações de entropia

3.1.1 - Entropia de transição de fase

Uma transição de fase ocorre a temperatura constante, sendo o calor representado pela respetiva entalpia de transição.

Para uma fusão, a equação (3.1) fica simplesmente

$$\Delta_{fus} S = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}} \quad (3.2)$$

Por exemplo para fusão do gelo teremos simplesmente

$$\Delta_{fus} S_{(H_2O)}^{\circ} = \frac{6020}{273,15} = 22,0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

E para a vaporização da água

$$\Delta_{vap} S_{(H_2O)}^{\circ} = \frac{40600}{373,15} = 108,8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

De acordo com a interpretação molecular da entropia, a vaporização da água conduz a uma maior variação de entropia do que a fusão, uma vez que no estado gasoso a desordem é bastante superior.

3.1.2 - Entropia de expansão isotérmica e reversível de um gás ideal

Sendo igualmente uma transformação isotérmica cujo calor foi definido na equação (2.15) como $q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, a entropia será simplesmente

$$\Delta S_T = \frac{q_T}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.3)$$

3.1.3 - Entropia numa expansão reversível de um gás ideal (não isotérmica)

De acordo com a primeira lei

$$dq = dU + PdV$$

e

$$dU = c_v dT$$

logo

$$dS = \frac{dq}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (3.4)$$

A equação (3.4) pode ser facilmente integrada

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} \quad (3.5)$$

Problema:

Calcule a variação de entropia quando se aquece uma mole de $H_2(g)$ de 300 K até 1000 K a volume constante.

Considere que $c_p(H_2(g), Jmol^{-1}K^{-1}) = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T + 5 \times 10^{-4} T^{-2}$

R:

Sendo o volume constante

$$\Delta S = \int_{300}^{1000} c_v \frac{dT}{T}$$

e assumindo comportamento de gás perfeito $c_v = c_p - R$, logo

$$c_v(H_2(g), Jmol^{-1}K^{-1}) = (27,28 - 8,314) + 3,26 \times 10^{-3} T + 5 \times 10^{-4} T^{-2} = 18,97 + 3,26 \times 10^{-3} T + 5 \times 10^{-4} T^{-2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{300}^{1000} \left(\frac{18,97}{T} + 3,26 \times 10^{-3} + \frac{5,0 \times 10^{-4}}{T^3} \right) dT = \\ &= 18,9 \ln \frac{1000}{300} + 3,26 \times 10^{-3} (1000 - 300) - \frac{1}{2} 5,0 \times 10^{-4} \times \left(\frac{1}{1000^2} - \frac{1}{300^2} \right) = \\ &= 22,84 + 2,28 + 0,25 = 25,37 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1} \end{aligned}$$

3.1.4 - Entropia em transformações isobáricas e isocóricas

Numa transformação isobárica (pressão constante) o calor designa-se por entalpia, sendo calculado, em termos diferenciais, por

$$dH = c_p dT$$

Deste modo, o cálculo da variação de entropia efectua-se, simplesmente, através de:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} \quad (3.6)$$

De igual modo, numa transformação isocórica (a volume constante), o calor é igual à variação de energia interna, pelo que o cálculo da variação de entropia efectua-se, simplesmente, através de

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} \quad (3.7)$$

Problema:

Duas moles de água a 50°C são colocadas num frigorífico (à temperatura constante de 5°C). Considere $c_p(\text{H}_2\text{O}(l)) = 75,3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Despreze o copo.

Calcule:

- A variação de entropia da água.
- A variação de entropia do frigorífico.
- A variação total de entropia (do frigorífico mais a água).

R:

a) Como estamos perante um líquido temos que $c_v \approx c_p$

Podemos ainda desprezar a variação de volume na equação (3.5). Logo, sendo c_v constante e independente da temperatura

$$\Delta S_{(\text{água})} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times 75,3 \ln \frac{278,15}{323,15} = -22,59 \text{ JK}^{-1}$$

b) Para calcular a variação de entropia do frigorífico precisamos de verificar que o calor absorvido pelo frigorífico é idêntico ao libertado pela água, ou seja são numericamente simétricos. Para além disso o frigorífico é um sistema isotérmico, pelo que pode ser utilizada a equação

$$\Delta S_{(\text{frig})} = \frac{q_{(\text{frig})}}{T_{(\text{frig})}}$$

Para o cálculo do calor podemos utilizar c_v (para ΔU) ou c_p (para ΔH) uma vês que são aproximadamente iguais:

$$q_{(\text{frig})} = -q_{(\text{água})} = -nc_v(T_2 - T_1) = -2 \times 75,3 \times (278,15 - 323,15) = 6777 \text{ J}$$

$$\Delta S_{(\text{frig})} = \frac{q_{(\text{frig})}}{T} = \frac{6777}{278,15} = 24,38 \text{ JK}^{-1}$$

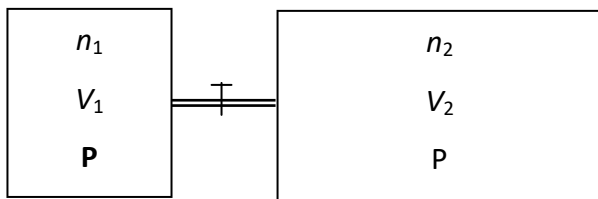
c) A variação de entropia total é calculada somando as duas entropias anteriores:

$$\Delta S_T = \Delta S_{(\text{água})} + \Delta S_{(\text{frig})} = -22,59 + 24,38 = 1,79 \text{ JK}^{-1}$$

Nota: seria de esperar que esta variação de entropia total fosse positiva? Como comparar este resultado com a teoria do aumento da entropia do Universo?

3.1.5 - Entropia numa mistura de gases ideais (ou soluções ideais)

Se tivermos gases separados (mas à mesma pressão) e abrirmos a válvula, os gases misturam-se sem variação de temperatura.



Como a entropia é uma função de estado, podemos calcular a variação de entropia total como a soma da entropia sofrida pelo gás 1 ao expandir, com a sofrida pelo gás 2:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S_T = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Esta equação pode ser reescrita se considerarmos a definição de fração molar:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\Delta S_T = n_1 R \ln \frac{1}{x_1} + n_2 R \ln \frac{1}{x_2}$$

$$\Delta S_T = (n_1 + n_2) x_1 R \ln \frac{1}{x_1} + (n_1 + n_2) x_2 R \ln \frac{1}{x_2}$$

$$\frac{\Delta S_T}{(n_1 + n_2)} = x_1 R \ln \frac{1}{x_1} + x_2 R \ln \frac{1}{x_2} \quad (3.8)$$

Genericamente podemos reescrever a equação (3.8) como

$$\frac{\Delta S_T}{\sum_{i=1}^n n_i} = -R \sum_{i=1}^n (x_i \ln x_i) \quad (3.9)$$

Sendo a variação de entropia reportada ao somatório do número de moles do sistema.

Problema:

Um litro de uma solução 0,100 M de uma substância A é adicionado a 3,00 L de uma solução B 0,050 M. Assumindo comportamento ideal calcule a entropia de mistura.

R:

$$\Delta S_T = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} =$$

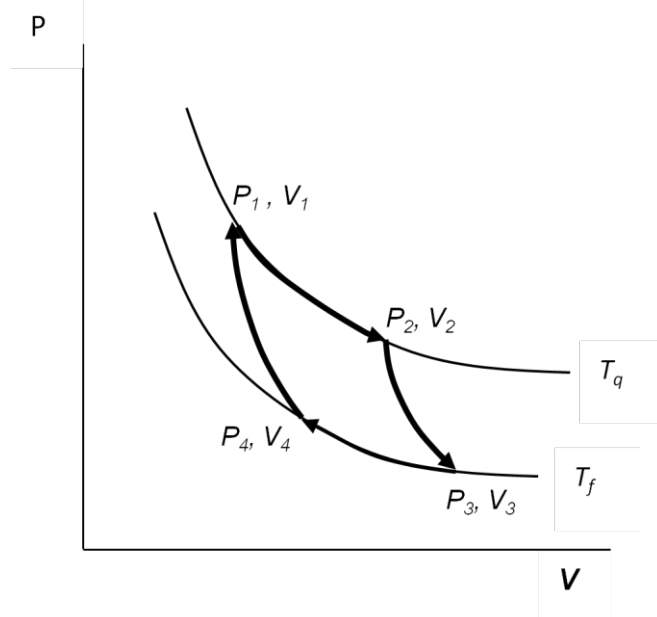
$$= 0,100 \times 8,3145 \times \ln \frac{1+3}{1} + 0,150 \times 8,3145 \times \ln \frac{1+3}{3} =$$

$$= 1,153 + 0,359 = 1,512 \text{ JK}^{-1}$$

3.2 – O ciclo de Carnot

Como se compreende o comportamento energético dos animais? Porquê a necessidade de se alimentarem. Sabemos que é para dar energia, mas para que serve essa energia? Será para se aquecerem? Será para se poderem movimentar? As plantas aquecem-se ou movimentam-se?

Vamos idealizar uma máquina hipotética que funciona por compressão e expansão de um gás ideal da seguinte forma:



- 1- Primeiro ocorre uma expansão reversível isotérmica (à temperatura T_q – designada por temperatura da fonte quente) entre as condições (1) e (2).
- 2- Depois ocorre uma expansão reversível adiabática entre as condições (2) e (3).
- 3- Depois ocorre uma compressão reversível isotérmica (à temperatura T_f – designada por temperatura da fonte fria) entre as condições (3) e (4).
- 4- Finalmente ocorre uma compressão reversível adiabática entre as condições (4) e (1).

De salientar que o sistema retorna exatamente às condições termodinâmicas do ponto (1), isto é P_1 e V_1 . Quais as grandezas termodinâmicas envolvidas nas várias transformações e quais as variações totais? Vamos elaborar o seguinte quadro:

Tabela 6 – Equações a aplicar no cálculo de um ciclo de Carnot

	ΔU	q_{rev}	w_{rev}
(1)→(2)	0	$RT_q \ln(V_2/V_1)$	$RT_q \ln(V_1/V_2)$
(2)→(3)	$c_v(T_f - T_q)$	0	$c_v(T_f - T_q)$
(3)→(4)	0	$RT_f \ln(V_4/V_3)$	$RT_f \ln(V_3/V_4)$
(4)→(1)	$c_v(T_q - T_f)$	0	$c_v(T_q - T_f)$
Total*	0	$R(T_q - T_f) \ln(V_2/V_1)$	$R(T_q - T_f) \ln(V_1/V_2)$

* Nota 1: repare que $V_1/V_2 = V_4/V_3$

Nota 2: repare que $q_{total} > 0$ e que $w_{total} < 0$ pelo que o sistema absorve calor e realiza trabalho.

A eficiência desta máquina hipotética pode ser calculada pela relação:

$$\eta = \frac{\text{trabalho realizado pelo sistema}}{\text{trabalho possível de realizar pelo sistema se todo o calor fosse convertido em trabalho}} \quad (3.10)$$

E aplicando as equações da tabela 6:

$$\eta = \frac{w_{tot,rev}}{-q_{q,rev}} = \frac{R(T_q - T_f) \ln \frac{V_1}{V_2}}{-RT_q \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

ou seja

$$\eta = \frac{(T_q - T_f)}{T_q} \quad (3.11)$$

O que nos leva a concluir que, nesta máquina ideal, o rendimento apenas depende das temperaturas da fonte quente (T_q) e da fonte fria (T_f). Para aumentar o rendimento podemos aumentar a temperatura da fonte quente, ou então diminuir a temperatura da fonte fria.

Para um sistema que funcione entre as temperaturas de 600 K e de 300 K o rendimento será de 50%, ou seja, apenas 50% do calor disponível será transformado em trabalho; o restante terá de ser libertado para a vizinhança.

3.3 – Terceira lei da Termodinâmica

Teorema de calor de *Nernst*

“As variações de entropia tornam-se nulas no zero absoluto desde que os estados do sistema sejam de equilíbrio termodinâmico.”

ou

“As entropias de todas as substâncias perfeitamente cristalinas devem ser as mesmas no zero absoluto.”

Sendo a entropia uma função de estado, as entropias passam a ser tabeladas de uma forma absoluta (em S° e não em ΔS°), uma vez que para $T=0 \rightarrow S=0$.

Tabela 7 – Entropias absolutas

Substância	Estado	S° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹) 25°C, 1 bar
Água, H ₂ O	(l)	69,91
Etanol, CH ₃ CH ₂ OH	(l)	160,70

3.4 – Condições de equilíbrio termodinâmico

A 2ª lei diz-nos que num processo espontâneo há um aumento de entropia. Num sistema em equilíbrio não há mudanças espontâneas, logo:

$$dS_{total} = dS_{sist} + dS_{viz} = 0 \quad (3.12)$$

Parece óbvio que, para o sistema estar em equilíbrio, a temperatura do sistema e da vizinhança deverão ser iguais, logo

$$T_{sist} = T_{viz} \quad (3.13)$$

e sendo qualquer calor transferido, do sistema para a vizinhança, igual e de sinal contrário

$$dq_{viz} = -dq_{sist} \quad (3.14)$$

Aplicando a definição de entropia, resulta

$$dS_{viz} = \frac{dq_{viz}}{T_{viz}} = -\frac{dq_{sist}}{T_{sist}} \quad (3.15)$$

Podemos agora inserir este resultado na equação (3.12), ou seja numa situação de equilíbrio deverá ser:

$$dS_{total} = dS_{sist} - \frac{dq_{sist}}{T_{sist}} = 0 \quad (3.16)$$

Esta equação é reescrita como simplesmente:

$$\boxed{dq - TdS = 0} \quad (3.17)$$

A aplicação desta equação pressupõe duas situações diferentes¹⁵:

3.4.1 – Temperatura e pressão constantes

Já antes vimos que numa situação de equilíbrio a temperatura do sistema e da vizinhança deverão se a mesma (equação (3.13)) mas podemos ainda impor a condição de pressão constante. Já antes vimos que nesta situação:

$$dq_p = dH \quad (3.18)$$

Deste modo a condição de equilíbrio expressa na equação (3.17) fica

¹⁵ Relembre que dq não é uma função de estado.

$$dH - TdS = 0 \quad (3.19)$$

O que nos leva a definir uma nova grandeza termodinâmica designada por **Energia de Gibbs** como

$$G \equiv H - TS \quad (3.20)$$

A condição de equilíbrio termodinâmico, a temperatura e pressão constante, fica definida como

$$\boxed{dG_{T,P} = dH - TdS = 0} \quad (3.21)$$

Se $dG < 0$ o processo é espontâneo no sentido direto. Se $dG > 0$ o processo será espontâneo no sentido reverso.

3.4.2 – Temperatura e volume constantes

Para processos a volume constante

$$dq_V = dU \quad (3.22)$$

resultando que

$$dU - TdS = 0 \quad (3.23)$$

Definindo uma nova grandeza termodinâmica designada por **Energia de Helmholtz** como

$$A \equiv U - TS \quad (3.24)$$

A condição de equilíbrio termodinâmico a temperatura e volume constante é

$$\boxed{dA_{T,V} = dU - TdS = 0} \quad (3.25)$$

Se $dA < 0$ o processo é espontâneo no sentido direto. Se $dA > 0$ o processo será espontâneo no sentido reverso.

Problema:

A água líquida a 100°C está em equilíbrio com o vapor a 1 atm.

- Se a variação de entalpia associada à vaporização da água líquida a 100°C for de 40,60 kJmol⁻¹, qual o valor de $\Delta_{\text{vap}}G$ e de $\Delta_{\text{vap}}S$?
- Suponha que a água a 100°C estava em contacto com o vapor a 0,900 atm. Para esta nova situação qual o valor de $\Delta_{\text{vap}}G$ e de $\Delta_{\text{vap}}S$?

R:

a) Esta situação é de equilíbrio, pelo que $\Delta G=0$

Como estamos numa situação isotérmica é fácil calcular a variação de entropia por:

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} = \frac{40600}{373,1} = 108,803 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

b) Podemos começar por calcular o aumento da entropia para esta situação. Assim à variação de entropia calculada na alínea anterior teremos de somar a variação de entropia associada à expansão do vapor de 1 atm até 0,900 atm:

$$\Delta_{\text{exp}}S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,3145 \times \ln \frac{1,00}{0,900} = 0,876 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

o aumento total de entropia será de

$$\Delta_{\text{total}}S = \Delta_{\text{vap}}S + \Delta_{\text{exp}}S = 108,03 + 0,876 = 109,68 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

a variação de energia de *Gibbs* para este processo será de

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 40600 - 373,15 \times 109,68 = -326,9 \text{ Jmol}^{-1}$$

que sendo um valor negativo nos indica que, nesta situação, a vaporização da água será um processo espontâneo.

4 - EQUILÍBRIO DE FASES

Introdução

As transições de fase implicam fenómenos físicos, ou seja mudanças de fase sem que ocorram mudanças em composições químicas. São exemplos a ebulição, a congelação, a conversão de grafite em diamante, etc. Muitas transições ocorrem no nosso dia-a-dia como a fusão do gelo, a evaporação da água da transpiração ou até a conversão de uma fase de uma membrana em outra fase.

Em todas as transformações, a Energia de *Gibbs* estará no centro das atenções pois será ela que determinará se a transformação poderá ou não ocorrer.

4.1 Fundamentos

A Energia de *Gibbs* molar é uma propriedade intensiva que depende da fase em que a substância se apresenta. Por exemplo, a energia de *Gibbs* molar da água líquida é, em geral, diferente da energia de *Gibbs* molar do vapor de água à mesma temperatura e pressão:

$$G_{m_{H_2O(l)}}(T, p) \neq G_{m_{H_2O(g)}}(T, p) \quad (4.1)$$

Quando uma mole de água líquida transita para o estado vapor, a energia de *Gibbs* associada a essa transição será

$$\Delta G = G_{m_{H_2O(g)}} - G_{m_{H_2O(l)}} \quad (4.2)$$

Já sabemos do capítulo anterior que essa transformação será espontânea apenas se $\Delta G < 0$. Por outras palavras, uma substância tem uma tendência espontânea para se transformar na fase com a menor energia de *Gibbs*.

Se a uma dada temperatura e pressão uma fase tiver menor energia de *Gibbs* que outra, então diz-se que a primeira fase é mais estável que a outra.

Muitas vezes, é possível traçar curvas de energia de *Gibbs* em função da temperatura (a pressão constante).

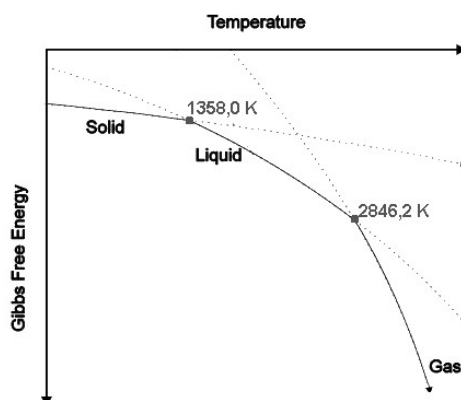


Figura 4.1 – Determinação da fase mais estável por minimização da energia de *Gibbs* ¹⁶.

¹⁶ Simulação para o cobre obtida com o programa FactSage: www.factsage.com

Os pontos de intersecção das curvas serão situações de equilíbrio entre as duas fases em causa. Por exemplo para a pressão de 1 atm $G_s=G_l$ para a temperatura de 273,15 K, e $G_l=G_g$ para 373,15 K.

4.1.1 Variação de G com T e p

Há várias hipóteses de demonstração desta dependência¹⁷, mas talvez a de mais fácil compreensão seja a partir da própria definição de G , dada no capítulo anterior:

$$G = H - TS \quad (4.3)$$

Se àquela energia de *Gibbs* acrescentarmos um aumento infinitesimal, as outras grandezas serão também afetadas de um aumento infinitesimal, isto é

$$\begin{aligned} G + dG &= (H + dH) - ((T + dT)(S + dS)) \\ &= H - TS + dH - TdS - SdT - dTdS \\ &= G + dH - TdS - SdT \end{aligned} \quad (4.4)$$

ou seja a diferencial dG será:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (4.5)$$

Aplicando o mesmo raciocínio à definição de entalpia ($H=U+pV$), a diferencial dH será

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (4.6)$$

e para o cálculo de dU podemos usar a primeira lei

$$dU = dq - pdV \quad (4.7)$$

Se as transformações forem reversíveis

¹⁷ Habitualmente, é necessário passar algum tempo a deduzir as relações de *Maxwell*, uma vez que estas são a base teórica deste capítulo. Contudo, a sua dedução é morosa e muitas vezes não acrescenta conhecimento prático ao aluno. Os alunos mais interessados poderão recorrer ao livro Laidler & Meiser, capítulo 3.8, p. 130-133 para verificar algumas dessas equações. As quatro primeiras relações de *Maxwell* são

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

$$dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow dq = TdS \quad (4.8)$$

e substituindo em (4.7) fica

$$dU = TdS - pdV \quad (4.9)$$

resultado que pode ser substituído em (4.6)

$$\begin{aligned} dH &= TdS - pdV + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp \end{aligned} \quad (4.10)$$

e este por sua vez substituído em (4.5)

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT \quad (4.11)$$

ou seja finalmente

$$\boxed{dG = Vdp - SdT} \quad (4.12)$$

4.2 Equação de Clapeyron

Vamos aplicar a equação (4.12) numa situação em que temos equilíbrio entre duas fases, por exemplo a fase vapor (*v*) e a fase líquida (*l*).

A equação (4.1) diz-nos que

$$dG_v = dG_l \quad (4.13)$$

e aplicando a ambos os membros o resultado da equação (4.12), resulta que

$$V_v dp - S_v dT = V_l dp - S_l dT \quad (4.14)$$

ou seja

$$(V_v - V_l) dp = (S_v - S_l) dT \quad (4.15)$$

ou ainda

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (4.16)$$

e sendo transformações isotérmicas

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (4.17)$$

Finalmente a designada EQUAÇÃO de *CLAPEYRON*

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}} \quad (4.18)$$

Problema:

Qual será a temperatura de ebulição da água a 740 torr (98,7 kPa)?

Dados a 373,15 e 1 atm:

$$\Delta_{\text{vap}}H = 40,6 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O(l)}} = 18,78 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O(g)}} = 30,199 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$\text{R: } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{40600}{373,15 \cdot (30,199 \times 10^{-3} - 18,78 \times 10^{-6})} = 3611 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1} = 3611 \text{ PaK}^{-1}$$

Considerando que estamos perante variações pequenas de pressão e de temperatura podemos fazer a hipótese de que

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx 3611 \text{ Pa/K}$$

invertendo

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{1}{3611} = 2,769 \times 10^{-4} \text{ K/Pa}$$

$$\Delta p = 101325 - 98700 = 2625 \text{ Pa}$$

$$\Delta T = 2,769 \times 10^{-4} \times \Delta p = 0,73 \text{ K}$$

$$T_{\text{ebul}} = 373,15 - 0,73 = 372,42 \text{ K}$$

4.3 Equação de *Clausius-Clapeyron*

Clausius introduziu uma modificação que torna a equação (4.18) muito mais fácil de usar na prática. Considerou três aproximações:

1ª - Se uma das fases em causa for a fase vapor, então o volume molar dessa fase é muito superior ao volume molar da outra fase (líquida ou sólida), isto é:

$$\Delta V = V_v - V_l \approx V_v \quad (4.19)$$

2ª - Por outro lado, se a fase vapor se comportar como gás ideal, então

$$V_v = \frac{RT}{p} \quad (4.20)$$

Substituindo estes dois resultados na equação de *Clapeyron* (4.18), fica (no caso de estarmos perante uma vaporização):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (4.21)$$

Separando variáveis e integrando:

$$\int_{p_o}^p \frac{dp}{p} = \int_{T_o}^T \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT \quad (4.22)$$

3ª – Para poder integrar esta equação considera-se que $\Delta_{vap}H$ não varia com a temperatura, resultando, finalmente, a equação de *Clausius-Clapeyron*:

$$\ln \frac{p}{p_o} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (4.23)$$

Esta equação pode ser muito facilmente aplicada para calcular a dependência da temperatura de ebulição com a pressão. Esta equação prevê que essa dependência seja linear entre o logaritmo da pressão e o inverso da temperatura¹⁸, com declive igual a $-\Delta_{vap}H/R$.

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (4.24)$$

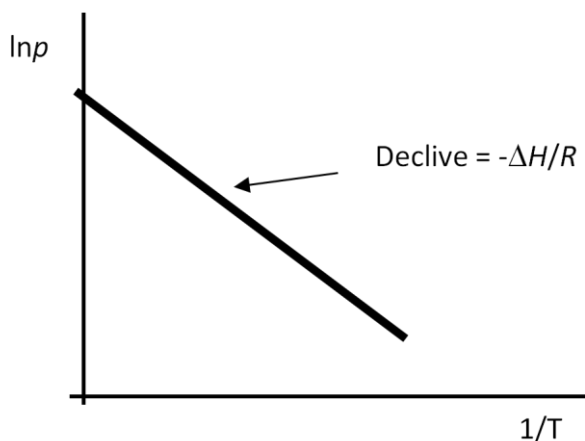


Figura 4.2 – Determinação da entalpia de vaporização de uma substância através do modelo de *Clausius-Clapeyron*.

¹⁸ Será talvez mais fácil demonstrar esta linearidade se a equação (4.22) for integrada sem limites de integração (ou sem condições fronteira), numa integração indefinida, isto é

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

em que a constante C é designada por constante de integração. Facilmente se reconhece que esta é uma função linear com declive igual a $-\Delta H/R$.

Problema:

O benzeno a 760 Torr tem um ponto de ebulição de 80.1°C com uma entalpia de vaporização de 30.76 kJmol⁻¹. Pretende-se evaporar o benzeno, num evaporador rotativo, a uma temperatura que não ultrapasse os 30.0°C Qual a pressão máxima que pode ser utilizada?

R:

$$\ln \frac{P}{760} = -\frac{30760}{8,3145} \left(\frac{1}{303,15} - \frac{1}{353,25} \right)$$

$$P = 134,6 \text{ Torr}$$

Problema:

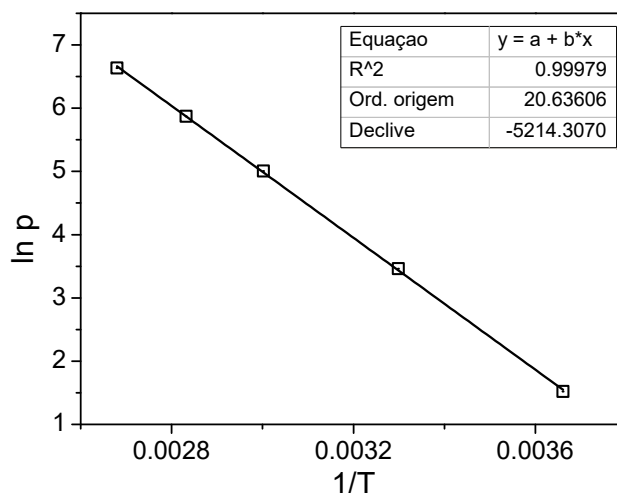
A relação entre a pressão de vapor e a temperatura da água está representada na tabela seguinte:

T(K)	273,15	303,15	333,15	353,15	373,15
p (mmHg)	4,58	31,82	149,4	355,1	760,0

Determine a entalpia de vaporização da água no intervalo entre 273 e 373 K.

R: Aplicando a equação (4.24) numa representação gráfica equivalente à da figura 4.2 obtemos a seguinte tabela e gráfico:

1/T(K)	3,661x10 ⁻³	3,299x10 ⁻³	3,002x10 ⁻³	2,832x10 ⁻³	2,680x10 ⁻³
ln p (mmHg)	1,5217	3,4601	5,0066	5,8724	6,6333



Obtemos um conjunto de pontos experimentais que validam o modelo de *Clausius-Clapeyron*, uma vez que traduzem uma dependência linear ($R^2=0,9998$).

O declive ($=-\Delta_{\text{vap}}H/R$) obtido pelo ajuste dos mínimos quadrados é de -5214,3 K.

Assim resulta que:

$$\Delta_{\text{vap}}H = -\text{declive} \times R = 5214,3 \times 8,314 = 43352 \text{ J/mol}$$

4.4 – Equação de Antoine

A equação de *Clausius-Clapeyron* assenta em três simplificações:

1ª) $V_v \gg V_l$;

2ª) a fase vapor tem comportamento de gás perfeito;

3ª) $\Delta_{\text{vap}}H$ não varia com a temperatura.

A utilização desta equação pode provocar erros superiores a 10% no cálculo da pressão de vapor de uma substância. Na realidade a entalpia de vaporização varia substancialmente com a temperatura, uma vez que as capacidades caloríficas da fase vapor e líquida são substancialmente diferentes.

A equação de *Antoine* (4.25) é o modelo mais utilizado para prever a pressão de vapor de uma substância em função da temperatura, e deriva da equação de *Clausius-Clapeyron*, com a introdução de um termo adicional para compensar a curvatura.

$$\log_{10} p(\text{bar}) = A - \frac{B}{C + T(K)} \quad (4.25)$$

Os parâmetros A, B e C são específicos para cada substância e podem ser obtidos na base de dados do NIST em <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Usualmente com apenas um conjunto de parâmetros não é possível descrever corretamente o comportamento desde o ponto triplo até ao ponto crítico, sendo usados dois ou mais conjuntos. Tipicamente há um conjunto de parâmetros válido desde o ponto triplo ao ponto de ebulição normal, e outro conjunto desde o ponto de ebulição normal até ao ponto crítico (tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Parâmetros de *Antoine* para diversas substâncias (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

Substância	T _{triplo} (K)	T _{fus} (K)	T _{eb} (K) a (1 atm)	T _c (K)	A	B	C	Validade
Água			373,17	647	3,55959	643,748	-198,043	379, - 573,
					5,40221	1838,675	-31,737	273, - 303,
					5,20389	1733,926	-39,485	304, - 333,
					5,0768	1659,793	-45,854	334, - 363,
					5,08354	1663,125	-45,622	344, - 373,
					6,20963	2354,731	7,559	293, - 343,
					4,6543	1435,264	-64,848	255,9 - 373,
Etanol	150	158,8	351,5	514	4,92531	1432,526	-61,819	364,8 - 513,91
					5,24677	1598,673	-46,424	292,77-366,63
					5,37229	1670,409	-40,191	273, - 351,70
Benzeno	278,5	278,64	353,3	562,0	0,14591	39,165	-261,236	297,9-318
					4,01814	1203,835	-53,226	287,70-354,07
					4,72583	1660,652	-1,461	333,4-373,5
					4,60362	1701,073	20,806	421,56-554,8

4.5 – Modelo empírico para determinação da variação da entalpia de vaporização com a temperatura

De acordo com o NIST, a entalpia de vaporização de uma substância varia com a temperatura de acordo com a seguinte equação empírica (T_r=temperatura reduzida):

$$\Delta_{\text{vap}}H = A \exp(-\alpha T_r) (1 - T_r)^\beta \quad (4.26)$$

Tabela 4.2 – Parâmetros da equação (4.26) para algumas substâncias.

	Metanol	Etanol	Benzeno
Validade de T (K)	298 - 477	298, - 469,	293, - 469,
A (kJ/mol)	45,3	50,43	47,41
α	-0,31	-0,4475	0,1231
β	0,4241	0,4989	0,3602
T_c (K)	512,6	513,9	562,1

Problema:

De acordo com o site da NIST alguns valores para o etanol são:

$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ/mol)	Temperatura (K)
38,56	351,5

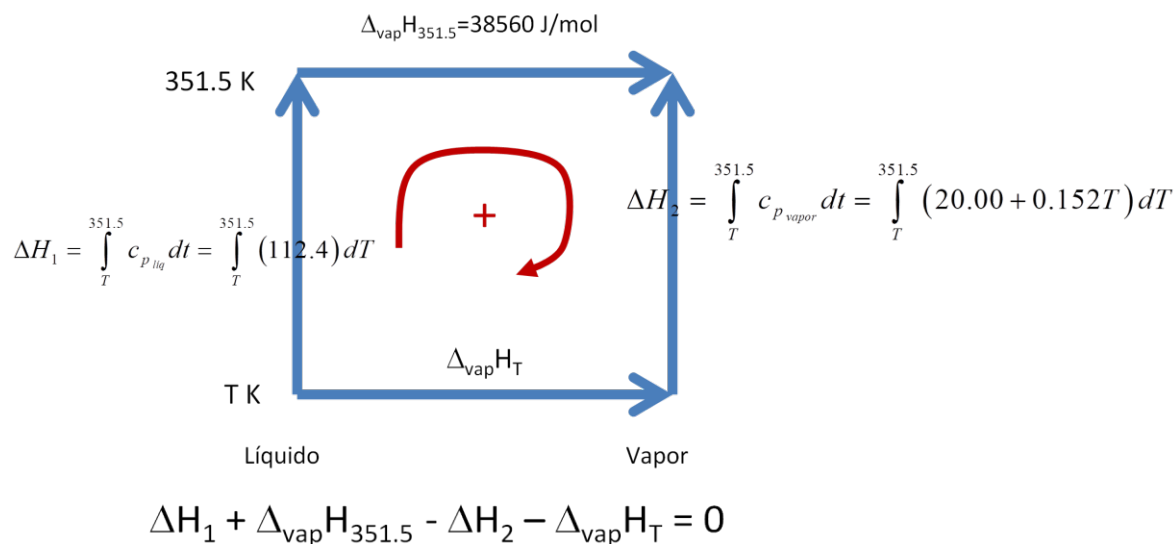
$$c_p \text{ EtOH (l)} = 112,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$c_p \text{ EtOH (g)} (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 20,00 + 0,152T \text{ (válida para } 298 < T < 500 \text{ K)}$$

- a) Elabore uma tabela e um gráfico onde represente a entalpia de vaporização do etanol em função da temperatura (de 298 a 351 K);
 b) Compare os valores obtidos na alínea anterior, com o modelo da equação (4.26).

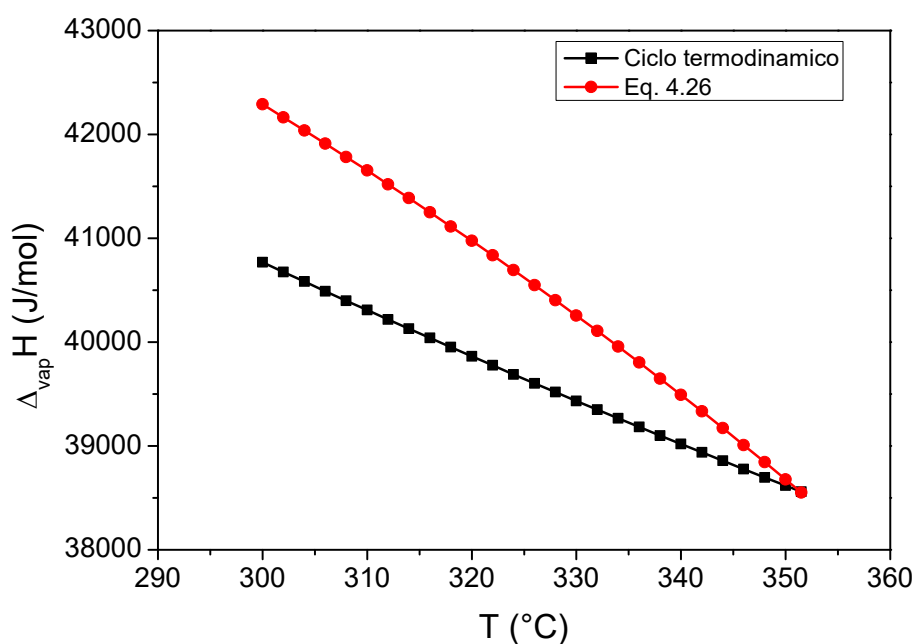
R: Para a resolução da alínea a) podemos usar um ciclo termodinâmico, uma vez que a entalpia é uma função de estado:

Ciclo termodinâmico para o cálculo de $\Delta_{\text{vap}}H_T$ do etanol



A utilização de uma folha de cálculo permite obter os valores da entalpia de vaporização em função da temperatura, quer no caso do ciclo termodinâmico quer para a utilização da equação (4.26).

Método do ciclo termodinâmico				Eq. (4.26)		Dados			
T	ΔH_1	ΔH_2	$\Delta \text{vap}H_T$	T_R	$\Delta \text{vap}H_T$	$\Delta \text{vap}H_{351,5}$	38560	J/mol	
K	J/mol	J/mol	J/mol	(adim.)	J/mol				
300	5788,6	3580,0	40769	0,584	42289				
302	5563,8	3448,5	40675	0,588	42165				
304	5339,0	3316,4	40583	0,592	42039	A=	50430	J/mol	
306	5114,2	3183,6	40491	0,595	41911	α =	-0,4475		
308	4889,4	3050,3	40399	0,599	41782	β =	0,4989		
310	4664,6	2916,4	40308	0,603	41652	T_c =	513,9	K	
312	4439,8	2781,8	40218	0,607	41520				
314	4215,0	2646,7	40128	0,611	41386				
316	3990,2	2510,9	40039	0,615	41251				
318	3765,4	2374,5	39951	0,619	41114				
320	3540,6	2237,6	39863	0,623	40975				
322	3315,8	2100,0	39776	0,627	40835				
324	3091,0	1961,8	39689	0,630	40693				
326	2866,2	1823,0	39603	0,634	40549				
328	2641,4	1683,6	39518	0,638	40403				
330	2416,6	1543,6	39433	0,642	40256				
332	2191,8	1402,9	39349	0,646	40107				
334	1967,0	1261,7	39265	0,650	39956				
336	1742,2	1119,9	39182	0,654	39803				
338	1517,4	977,4	39100	0,658	39648				
340	1292,6	834,4	39018	0,662	39491				
342	1067,8	690,7	38937	0,665	39332				
344	843,0	546,4	38857	0,669	39171				
346	618,2	401,6	38777	0,673	39009				
348	393,4	256,1	38697	0,677	38844				
350	168,6	110,0	38619	0,681	38677				
351.5	0,0	0,0	38560	0,684	38550				



Para refletir: qual será o principal motivo da diferença de valores encontrado? Dica: Quais os valores de c_p utilizados?

4.6 – Diagramas de fase

4.6.1 - Regra das fases de Gibbs

A equação (4.18) diz-nos que para sistemas constituídos por um componente podemos escrever uma equação que nos relaciona a energia de Gibbs entre duas fases. Posteriormente, obtivemos uma equação a 2 variáveis (T e P) que nos relaciona uma com outra, isto é precisamos de impor uma delas para ficarmos a conhecer a outra. Dizemos que temos 1 grau de liberdade. Se por hipótese o nosso sistema fosse constituído por 2 componentes, poderíamos escrever 2 equações (1 para cada componente) que nos relacionava as energias de Gibbs entre as duas fases em equilíbrio. No entanto, neste caso, haveria mais uma grandeza a definir, a fração molar x de uma das fases. Como consequência ficaríamos com 2 graus de liberdade a escolher de entre (T , P ou x).

Caso não haja uma situação de equilíbrio entre fases, ou seja se tivermos apenas 1 fase, então não será possível escrever nenhuma equação e teremos de somar 1 ao número de graus de liberdade definidas anteriormente. A equação genérica que nos indica o número de graus de liberdade de um dado sistema é

$$F = C - P + 2 \quad (4.27)$$

em que

F = número de graus de liberdade (*Freedom*)

C = número de componentes (*Components*)

P = número de fases (*Phases*)

4.6.2 – Diagramas de fase de um componente

Em sistemas de um componente, temos as variáveis P - V - T relacionadas por uma função de estado, o que significa que existindo 3 variáveis e uma equação, teremos, no máximo 2 graus de liberdade.

No capítulo 1, já tínhamos analisado os diagramas P - V , onde se representavam as isotérmicas. Há, no entanto, formas alternativas de apresentar a relação entre as fases.

A figura 4.3 dá-nos um exemplo de um diagrama genérico P - V - T representado em 3D.

A figura 4.4. representa o diagrama de fases 3D para a água. Neste diagrama são ainda representadas as projeções P - V , V - T e P - T .

A forma mais habitual de representar um diagrama de fases de um componente consiste em utilizar as projeções P - T . Neste tipo de diagrama aparecem linhas de equilíbrio entre as diversas fases, nomeadamente as linhas líquido-vapor e sólido-vapor (que podem ser simuladas pela equação de *Clausius-Clapeyron*¹⁹), e a linha sólido-líquido.

Podemos analisar um diagrama de fases comum, o diagrama de fases da água (figuras 4.5 e 4.6).

¹⁹ A linha de equilíbrio líquido-vapor é mais corretamente simulada pela equação de *Antoine* que será abordada mais à frente.

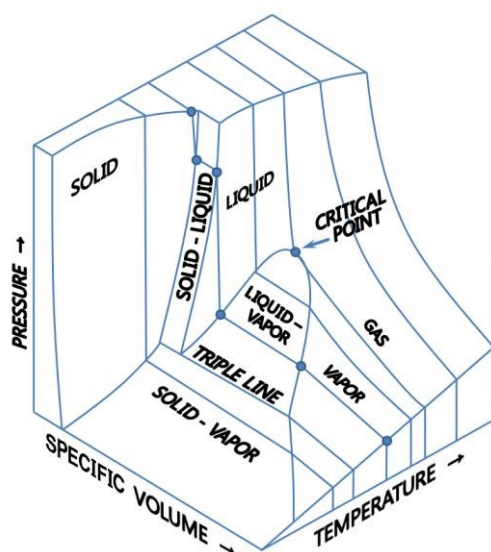


Figura 4.3 – Diagrama genérico P - V - T para um componente, numa representação 3D.

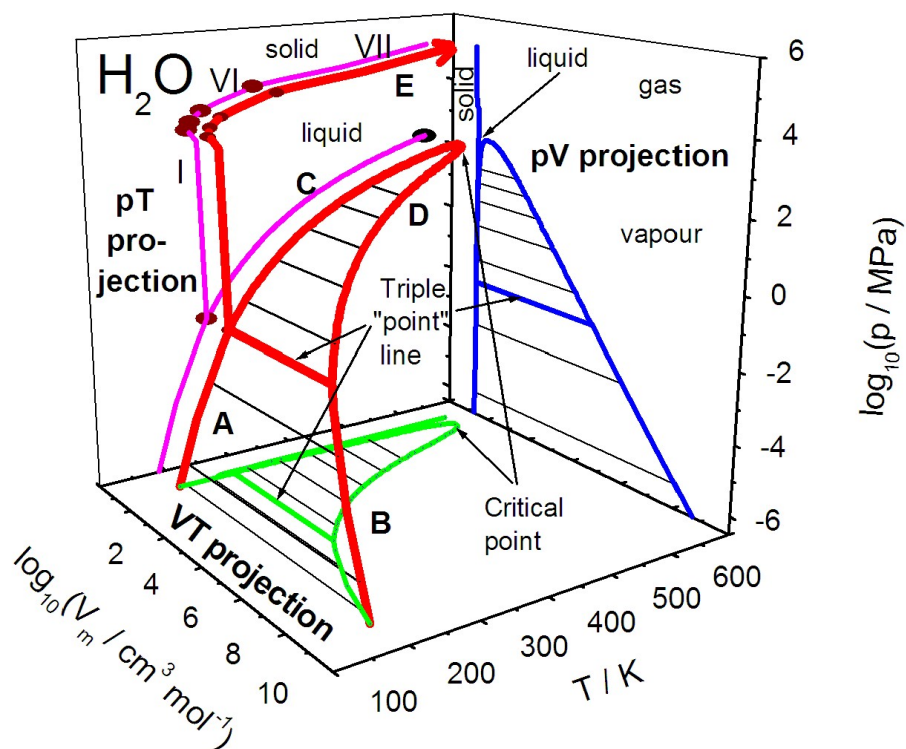


Figura 4.4 – Diagrama de fases P - V - T para a água, incluindo as projeções P - T , V - T e P - V .

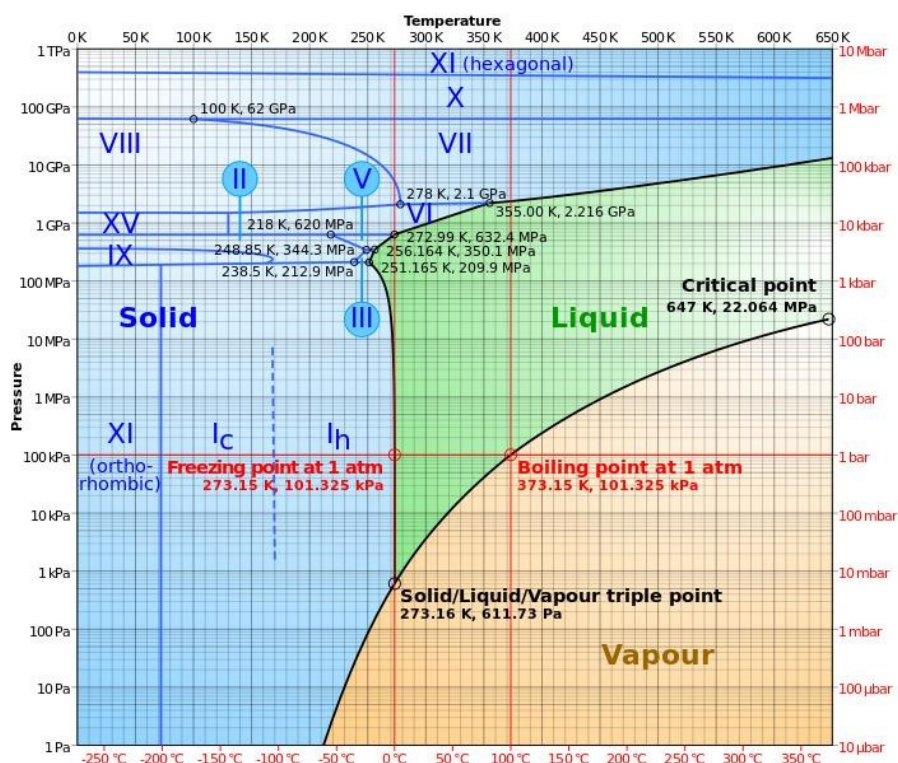


Figura 4.5 – Diagrama de fases P-T para a água numa escala log-linear (fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_diagram)

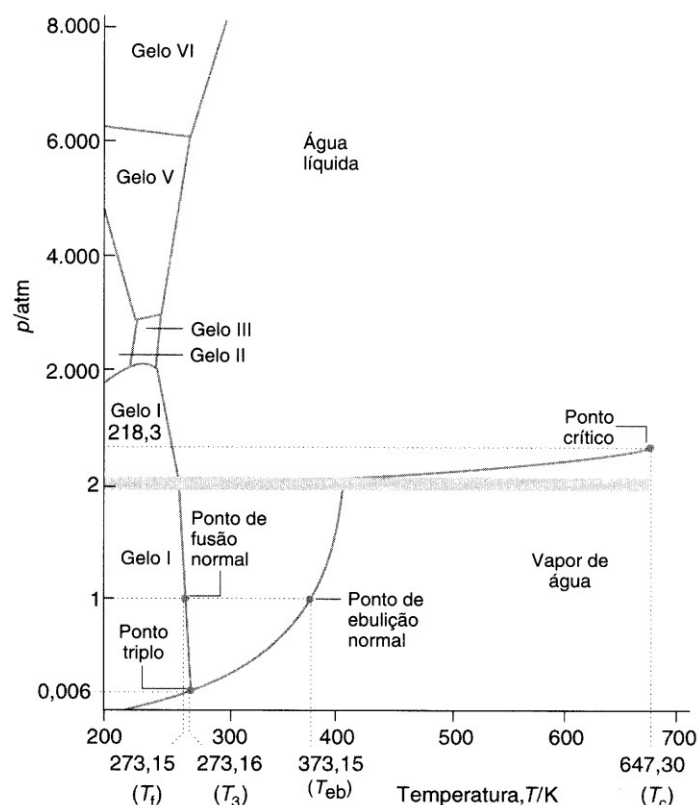


Figura 4.6 – Diagrama de fases P-T para a água numa escala linear-linear. Para melhor visualização há uma mudança de escala a 2 atm.

Nas diversas zonas, linhas e pontos do diagrama existem diversos graus de liberdade. Vejamos os seguintes pontos da figura 4.7:

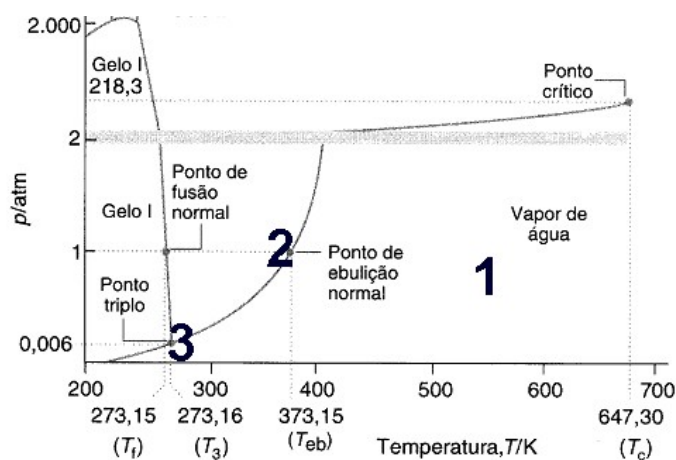


Figura 4.7 – Diagrama de fases da água

No ponto 1 deste diagrama há apenas uma fase, a fase vapor pelo que a aplicação da regra das fases resulta:

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

Temos 2 graus de liberdade, isto é, podemos variar independentemente a pressão e a temperatura sem que o sistema transite de fase.

No ponto 2 deste diagrama há uma linha de equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida pelo que a aplicação da regra das fases resulta que:

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

Temos 1 grau de liberdade, isto é se definirmos a pressão, para manter o sistema em equilíbrio entre as duas fases, a temperatura fica automaticamente definida. É o que acontece quando, num sistema aberto, à pressão atmosférica, elevamos a temperatura da água até à ebulição. Uma vez que definimos a pressão de 1 atm, a temperatura de ebulição da água fica automaticamente definida, sendo de 373,15 K (figura 4.7). A equação de *Clausius-Clapeyron* (4.23) traduz essa dependência.

No ponto 3 deste diagrama há um equilíbrio entre a fase vapor, a fase líquida e a fase sólida, motivo pelo qual este ponto se designa por ponto triplo, pelo que a aplicação da regra das fases resulta que:

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

No ponto triplo não há qualquer grau de liberdade. Este ponto só existe a uma pressão (0,006 atm) e temperatura (373,16 K) bem determinadas (figura 4.4).

Um diagrama de fases da água mais completo foi apresentado nas figuras 4.5 e 4.6. Nestes diagramas podemos constatar que existem várias fases sólidas designadas por Gelo I, II, III, V e VI. Curioso reparar que não existe Gelo IV, uma vez que se provou que esta fase não era termodinamicamente estável. As diferentes fases sólidas da água correspondem a

diferentes formas cristalinas do gelo. Apesar de habitualmente se referir o ponto triplo como o ponto de equilíbrio entre a fase Gelo I, líquida e vapor, qualquer outro ponto onde coexistam 3 fases em equilíbrio é um ponto triplo. De salientar ainda a localização do ponto crítico (que já aparecia nos diagramas de fase P-V).

Um dos aspetos mais interessantes, e que faz com que a água seja um líquido único, tem a ver com o facto da linha sólido-líquido ter um declive negativo. Tal facto permite à água fundir sob o efeito do aumento da pressão e está também associado à menor densidade que o gelo apresenta relativamente à água líquida²⁰. Este aspeto, tem como consequência mais útil o facto de nos lagos e rios a água congelar de cima para baixo, permitindo a sobrevivência dos peixes. Apenas o Hélio (figura 4.8) possui um comportamento equivalente.

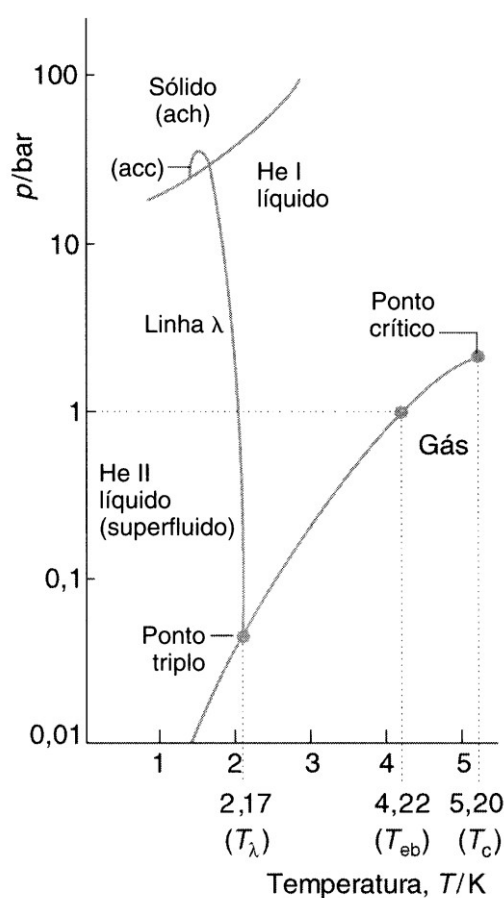


Figura 4.8 – Diagrama de fases do hélio (⁴He). A linha λ assinala o equilíbrio entre as duas fases líquidas do hélio. Legenda: ach = agrupamento hexagonal compacto; acc = agrupamento cúbico compacto.

²⁰ A maior densidade da água $\rho=1,000 \text{ gcm}^{-3}$ regista-se à temperatura de 4°C.

Conforme já verificamos no capítulo 1, outro composto que tem um diagrama de fases interessante é o CO_2 (figura 4.7). Neste caso verifica-se que o ponto triplo tem as coordenadas de 5,11 atm (5.18 bar) e 216,8 K²¹. O ponto crítico situa-se a 72,9 atm (73,8 bar) e 304,2 K.

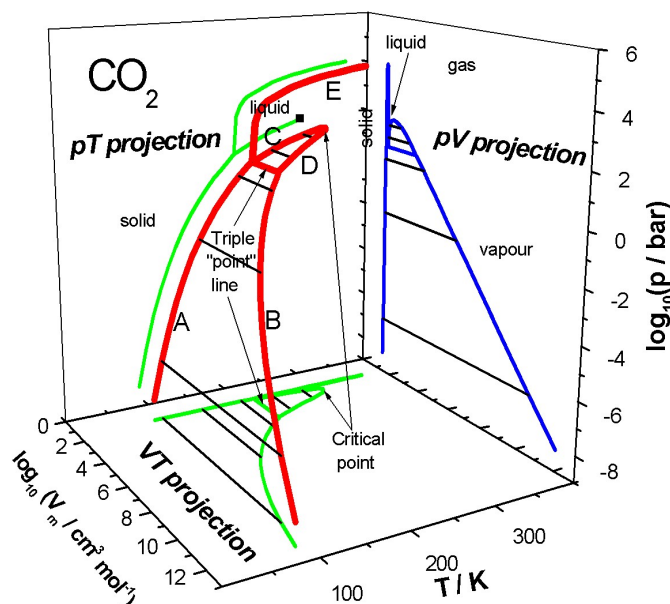


Figura 4.9 – Diagrama de fases P - V - T para o CO_2 , incluindo as projeções P - T , V - T e P - V .

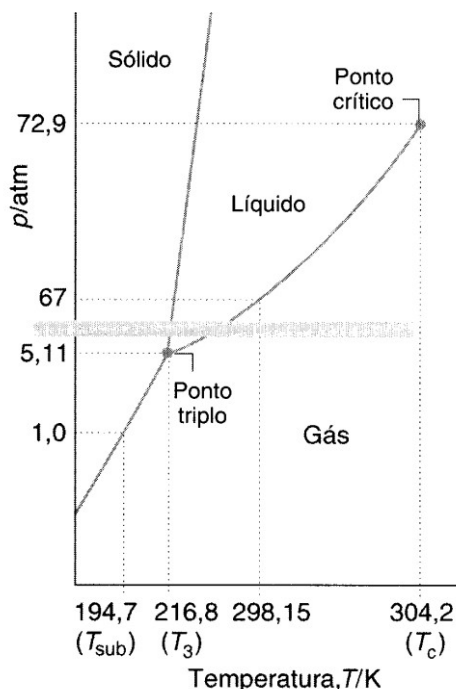


Figura 4.10 – Diagrama de fases P - T do CO_2 . O ponto triplo ocorre a uma pressão superior à atmosférica, não ocorrendo fase líquida nas condições normais.

²¹ O CO_2 sólido designa-se por gelo seco porque à pressão atmosférica passa diretamente a vapor sem transitar pela fase líquida (sublima). Mais informações em http://pt.wikipedia.org/wiki/Gelo_seco

4.7 – Diagramas de fase de 2 componentes

Ao introduzirmos mais um componente num sistema estamos a aumentar a sua complexidade. Em termos de diagramas de fase temos de introduzir apenas mais uma variável, a da fração molar (ou mássica) de um dos componentes, uma vez que a soma das duas frações molares é unitária:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (4.28)$$

Mais uma vez precisamos de um diagrama 3D para poder representar as variáveis P - T - x (figura 4.11).

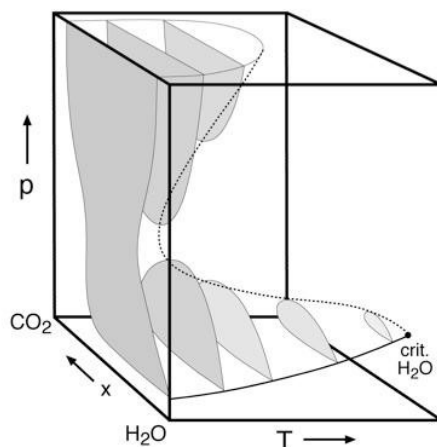


Figura 4.11 – Representação do sistema binário CO_2 - H_2O num diagrama P - T - x .

Claro que este tipo de representação não é prático, pelo que habitualmente se preferem representações 2D em diagramas T - x a pressão constante, ou diagramas P - x a temperatura constante.

Habitualmente, ocorrem na literatura dois tipos de diagramas com dois componentes: 1) **diagramas líquido-vapor**, quer P - x , cuja maior aplicação é a simulação de evaporadores rotativos, quer T - x , cuja aplicação é a simulação de destilações descontínuas e contínuas; 2) **diagramas sólido líquido**, maioritariamente T - x a pressão atmosférica, com aplicações típicas na indústria metalúrgica e na indústria cerâmica.

4.8 Sistemas Líquido – Vapor com 2 componentes

4.8.1 - Lei de Raoult e desvios à Lei de Raoult

Perante a dificuldade de representar no papel as variáveis P - T - x para um sistema líquido-vapor com 2 componentes, deve-se optar por manter uma das variáveis constante (P ou T) fazendo as representações gráficas P - x (a T constante) ou em alternativa T - x (a P constante). A lei de Raoult assume um comportamento de mistura ideal, indicando que as forças intermoleculares entre espécies diferentes são idênticas às forças intermoleculares entre moléculas da mesma espécie. Deste modo, a pressão parcial de vapor de cada componente, p_i , numa mistura ideal, é dada pelo produto da fração molar desse componente, x_i , pela pressão de vapor do componente puro P_i^o , equação 4.29.

$$p_i = x_i P_i^o \quad (4.29)$$

Numa mistura binária ideal (2 componentes), a pressão total será dada pela soma das pressões parciais de cada componente, obtidas pela lei de *Raoult*:

$$P_T = x_1 P_1^o + (1 - x_1) P_2^o \quad (4.30)$$

As equações 4.29 e 4.30 estão representadas graficamente na figura 4.11. A lei de *Raoult* verifica-se quando os dois componentes são muito semelhantes, como é o caso do tolueno e do benzeno (figura 4.13).

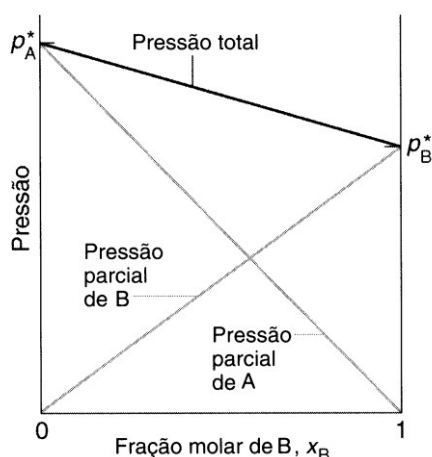


Figura 4.12 – Lei de Raoult: a pressão total de vapor e as duas pressões parciais de vapor de uma mistura binária ideal dependem linearmente das frações molares dos componentes.

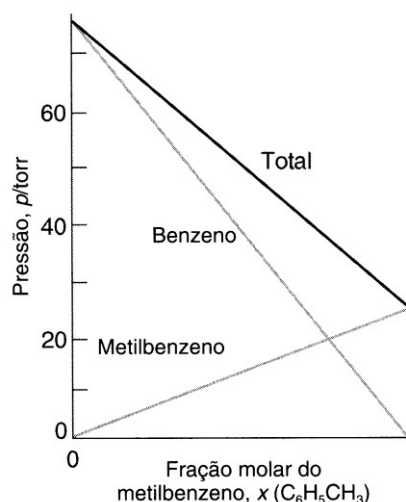


Figura 4.13 - Dois líquidos semelhantes, benzeno e metilbenzeno (tolueno), comportam-se quase idealmente.

Se a pressão de vapor de uma mistura é inferior à esperada pela lei de *Raoult*, diz-se que apresenta um desvio negativo. Este facto é uma evidência de que as forças de adesão entre espécies diferentes são superiores às forças de adesão entre moléculas da mesma espécie. Este é o caso do sistema acetona – clorofórmio (figura 4.14), em que há a formação de novas pontes de hidrogénio, o que estabiliza a mistura na fase líquida, fazendo diminuir a sua pressão de vapor.

No caso do sistema acetona – sulfureto de carbono, figura 4.15, a diferença entre a polaridade das duas substâncias diminui as forças intermoleculares na fase líquida, originando uma maior pressão de vapor do que a prevista pela lei de *Raoult*.

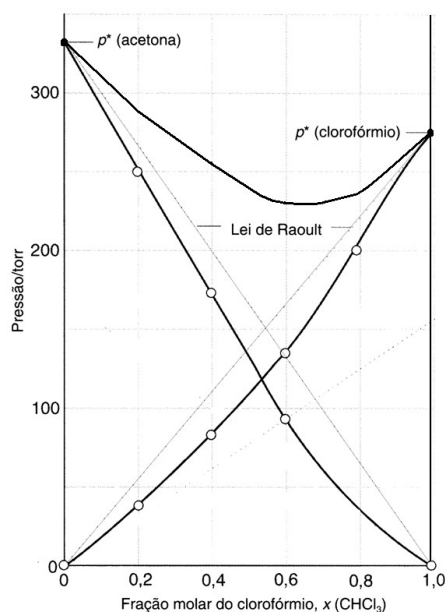


Figura 4.14 - Neste caso as pressões de vapor da acetona e do clorofórmio são inferiores às pressões previstas pela lei de *Raoult*, significando que as forças intermoleculares entre as moléculas de acetona e do clorofórmio são maiores que as forças intermoleculares entre moléculas iguais.

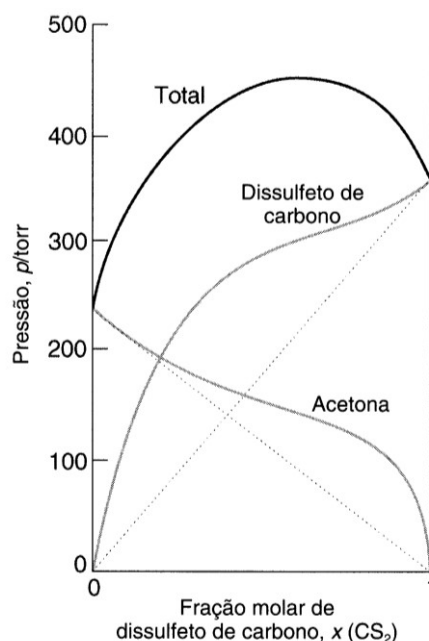


Figura 4.15 - Soluções de líquidos quimicamente diferentes exibem desvios em relação à idealidade (lei de *Raoult*). Neste caso as pressões de vapor do CS_2 e da acetona são superiores às pressões previstas pela lei de *Raoult*, significando que as forças intermoleculares entre as moléculas de CS_2 e da acetona são menores que as forças intermoleculares entre moléculas iguais.

4.8.2 – Diagramas de fase líquido – vapor, Temperatura – composição (T - x)

Em termos práticos, os diagramas de fase líquido-vapor mais úteis são os do tipo temperatura-composição (a pressão constante de 1 atm). Com estes diagramas é possível interpretar destilações descontínuas (*batch*), comuns em laboratório, e projetar sistemas de destilação em contínuo, muito aplicados na indústria petroquímica, ou na destilação de aguardentes vínicas. Neste caso os diagramas resultantes de espécies que se comportam aproximadamente de acordo com a lei de *Raoult* têm o aspeto típico apresentado na figura 4.16.

Nestes diagramas aparecem duas linhas, a de ebulição e a de orvalho. A construção apresentada na figura 4.17 diz-nos que uma composição tolueno-benzeno, com $x_{\text{B}}^{\text{líq}}=35\%$ de benzeno, têm um ponto de ebulição a 96°C . A composição do vapor em equilíbrio é de $y_{\text{B}}^{\text{vap}}=58\%$ de benzeno.

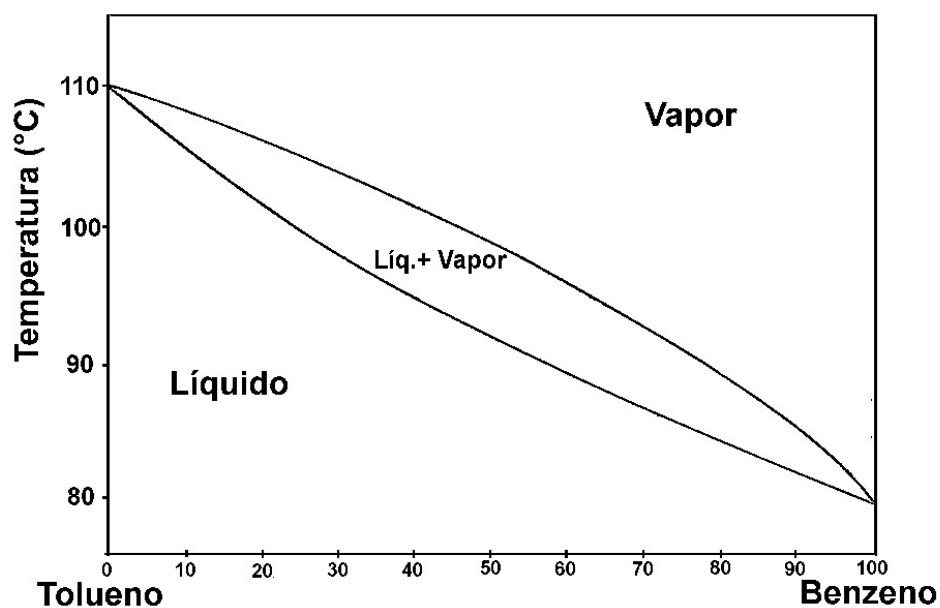


Figura 4.16 – Diagrama de fases temperatura – composição para o sistema Tolueno – Benzeno.

No caso de se pretender destilar, num destilador laboratorial descontínuo (fig. 4.18), uma composição tolueno-benzeno, com $x_{B\text{líq}}=35\%$ de benzeno, a composição do vapor condensado, no início do processo, teria $y_{B\text{vap}}=58\%$ de benzeno.

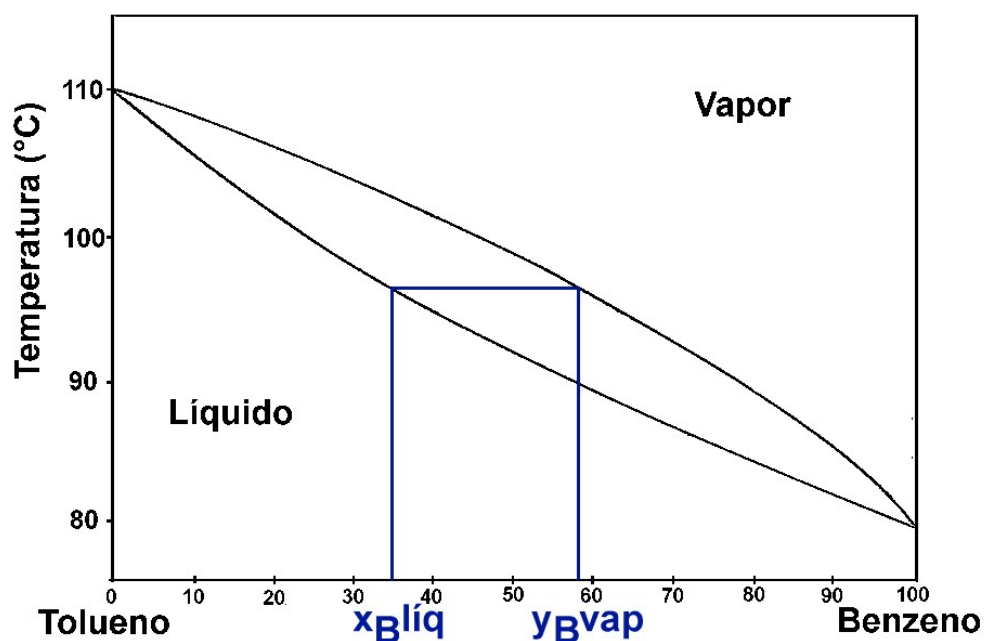


Figura 4.17 – Determinação da composição do vapor condensado numa destilação descontínua.

Uma vez que o sistema é descontínuo e estamos a retirar do líquido mais benzeno do que tolueno, ao prosseguir a destilação, o teor em tolueno irá aumentar, bem como a respetiva

temperatura de ebulição da mistura. A composição do líquido residual irá tender para tolueno puro, cuja temperatura de ebulição é de $110,6^{\circ}\text{C}$.

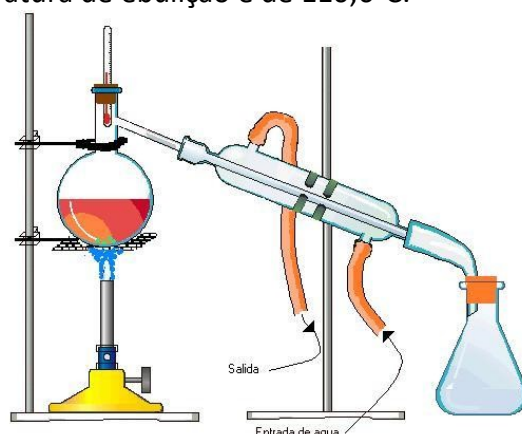


Figura 4.18 – Destilador laboratorial em descontinuo.

Como poderíamos obter em laboratório o benzeno puro? Para isso teríamos de montar um destilador fracionado, como o da figura 4.19. Nos destiladores fracionados ocorrem diversos equilíbrios líquido-vapor ao longo da coluna de fracionamento. O número de equilíbrios depende da dimensão da coluna e do tipo de enchimento. Se esse número for suficientemente elevado (neste caso pelo menos superior a 6 – fig.4.20), o vapor condensado será de benzeno.

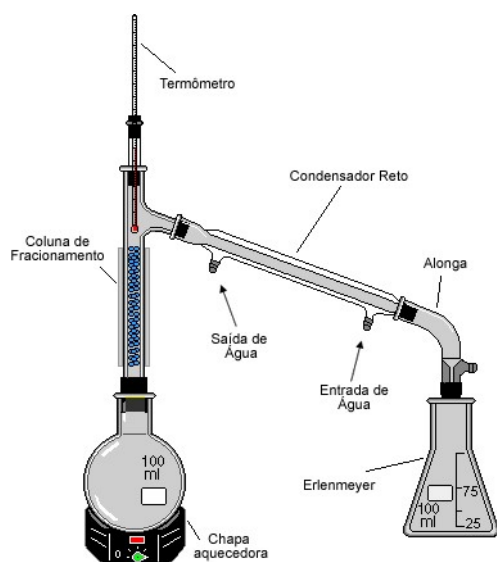


Figura 4.19 – Sistema laboratorial de destilação fracionada

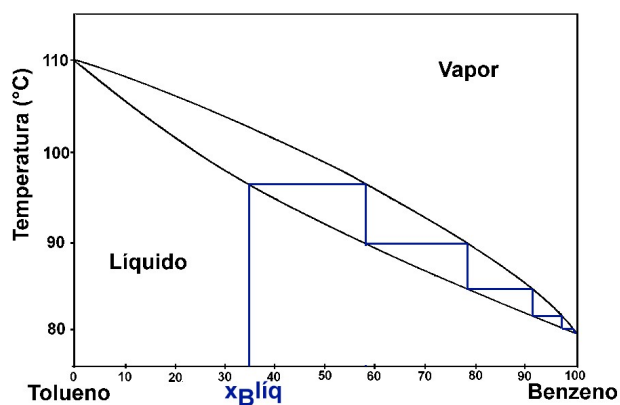


Figura 4.20 – Interpretação gráfica de uma destilação fracionada.

Nos sistemas binários que não se comportam de acordo com a lei de *Raoult*, as representações gráficas de T vs x podem apresentar um mínimo ou um máximo, que se denomina de azeótropo (fig. 4.21).

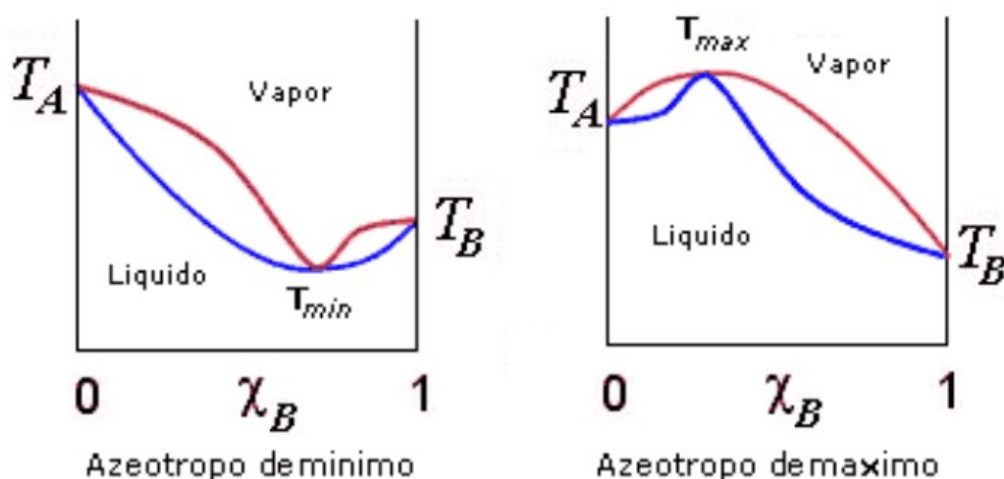


Figura 4.21 – Representação típica de azeótropos de temperatura mínima e de temperatura máxima.

É importante salientar que um azeótropo de temperatura mínima, deverá equivaler a um azeótropo de pressão máxima, conforme se verifica no exemplo da figura 4.22.

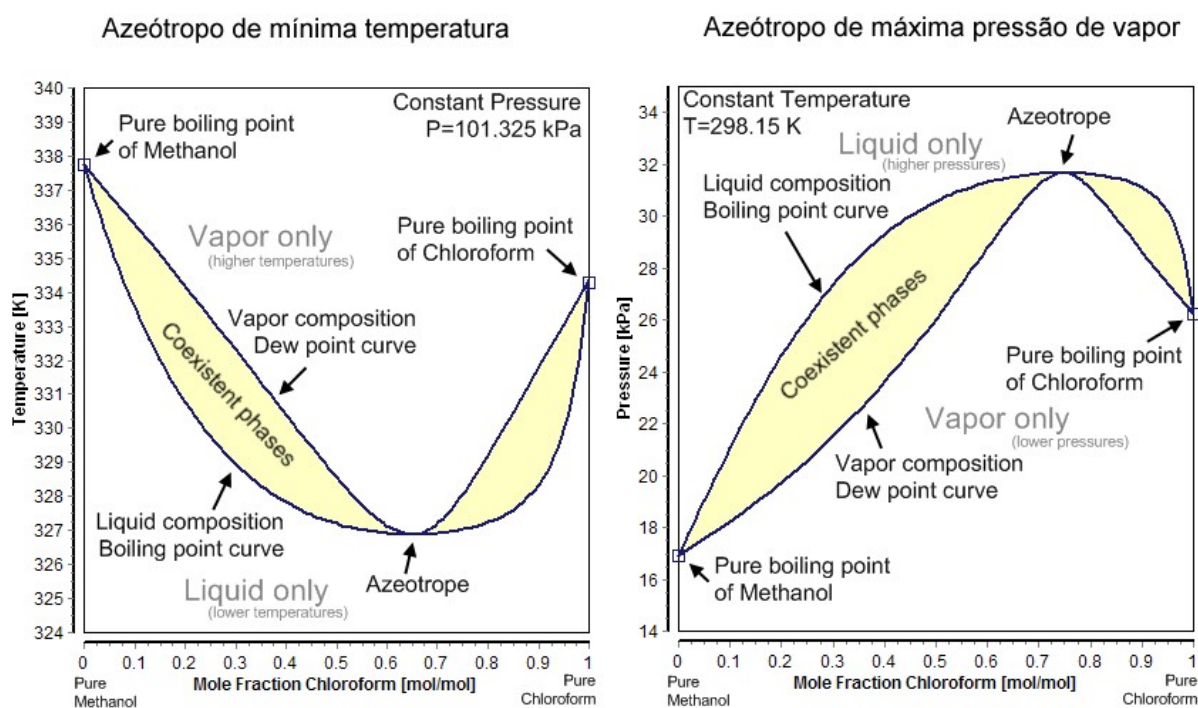


Figura 4.22 – Diagrama de fases líquido vapor para o sistema metanol – clorofórmio: a) Diagrama T - x ; b) Diagrama P - x .

Da mesma forma, um azeótropo de temperatura máxima, deverá equivaler a um azeótropo de pressão mínima, conforme se verifica no exemplo da figura 4.23.

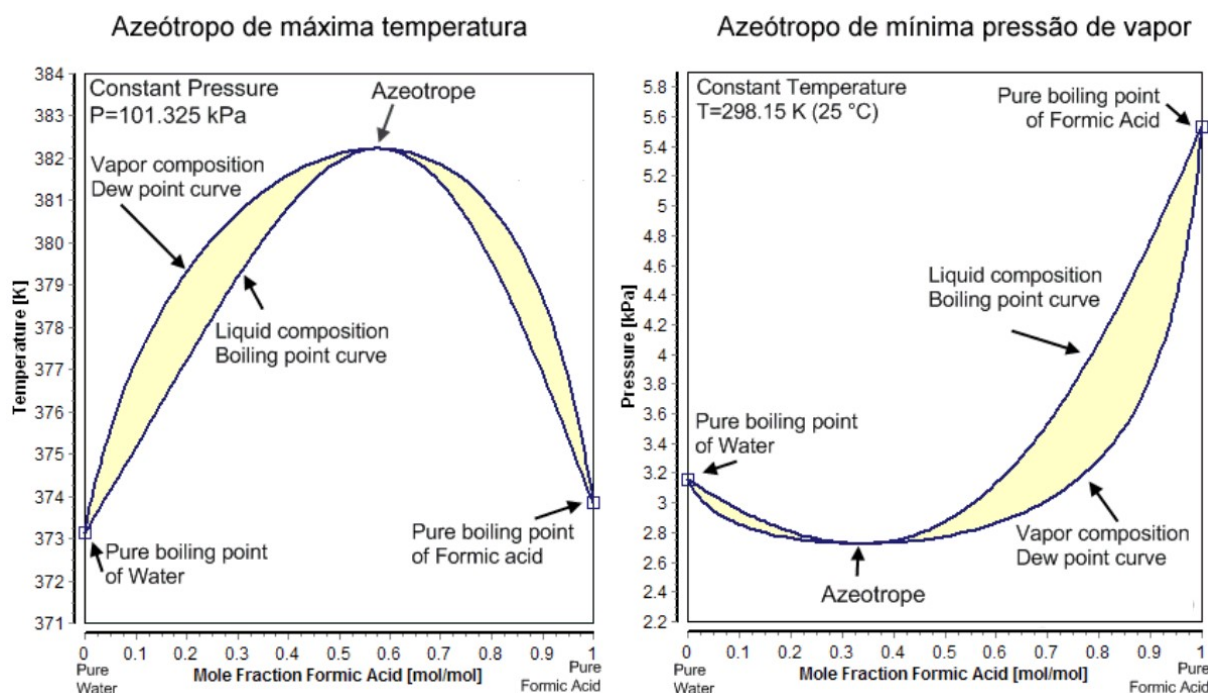


Figura 4.23 – Diagrama de fases líquido vapor para o sistema água – ácido fórmico: a) Diagrama T-x; b) Diagrama P-x.

Um dos sistemas mais importantes é o diagrama de fases líquido – vapor água-etanol, representado pelo diagrama T-x da figura 4.24. Neste sistema verifica-se um azeótropo de temperatura mínima a 96% de etanol. Por este motivo, não é possível purificar uma mistura água – etanol por destilação, acima de 96%, por maior que seja a coluna de destilação.

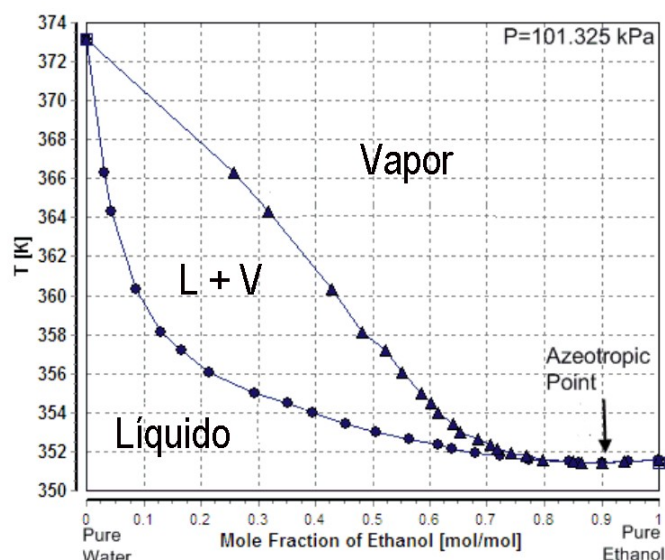


Figura 4.24 – Diagrama T-x para o sistema água - etanol.

No fabrico de aguardente vínica (50-70% etanol) a partir do vinho (8-13% etanol) utilizam-se colunas de pratos a funcionar em contínuo (figuras 4.25 a 4.27).

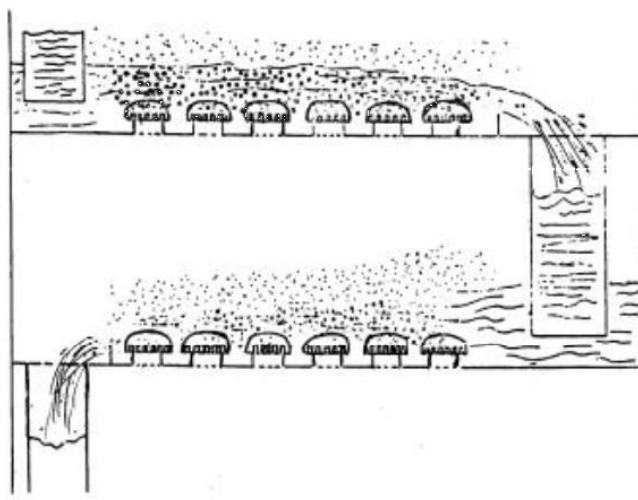
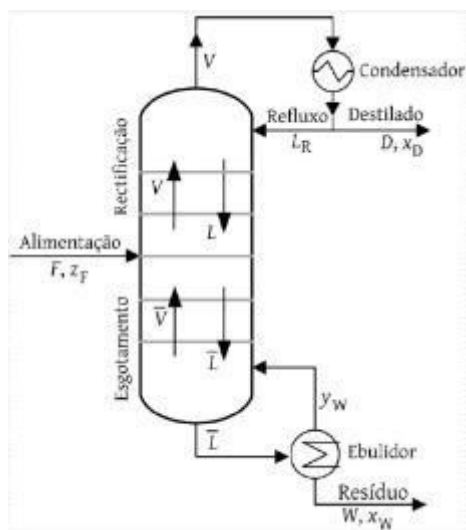


Figura 4.25 – Esquema de uma coluna de pratos.

Figura 4.26 – Circulação do líquido e do vapor através dos pratos de uma coluna.

A alimentação da coluna é efetuada a meio desta. O líquido desce por gravidade e entra em contato íntimo com o vapor que sobe da parte inferior da coluna, em cada um dos pratos. O vapor vem do fundo da coluna. O líquido residual efluente deste equipamento é o produto de fundo ou resíduo. O líquido que entra pelo topo da coluna, chamado de refluxo, é gerado por um permutador de calor (o condensador), que usa um fluido de arrefecimento (normalmente água ou ar) para a condensação do vapor efluente do topo da coluna. A outra parte do produto do condensador, aquela que não retorna para a coluna é chamada de condensado destilado.

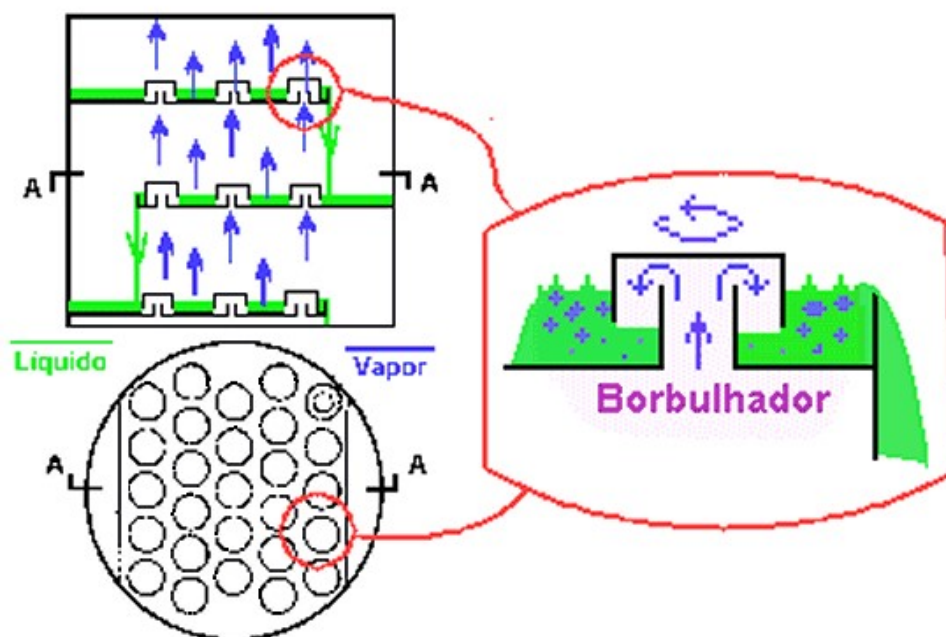


Figura 4.27 – Detalhe dos estágios e pratos numa coluna de destilação

As colunas de destilação de pratos podem atingir dimensões gigantescas, como as que verificam na indústria de refinamento do petróleo. No processo de refinação do petróleo, uma primeira coluna faz a separação em grandes grupos de hidrocarbonetos: asfaltos, parafinas, naftas, diesel, fuel, gasolinas e gases (figura 4.28). Por sua vez, cada um destes grupos é posteriormente separado em mais componentes, em outras colunas, dando origem a centenas de produtos diferentes. Por este motivo, numa indústria de refinação, vêem-se muitas dezenas de colunas de destilação (figura 4.29).

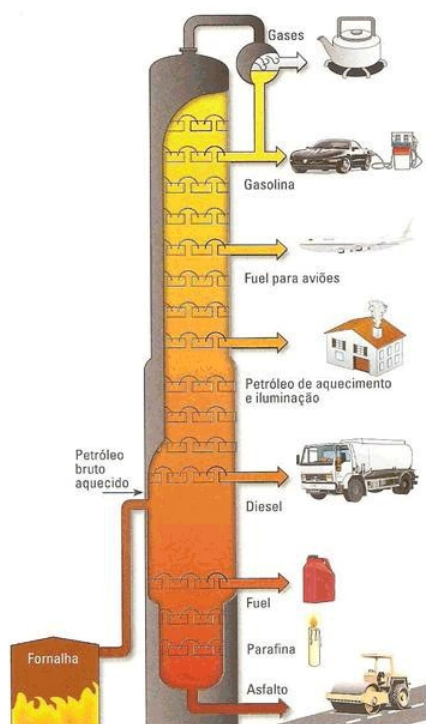


Figura 4.28 – Esquema de uma coluna de fracionamento usada na refinação de petróleo.



Figura 4.29 – Colunas de fracionamento numa empresa petrolífera.

4.9 - Diagramas de fase sólido – líquido com 2 componentes

Para compreendermos estes diagramas, precisamos de saber algumas regras de solubilidade em fase sólida. Em alguns sistemas binários, os dois componentes são completamente solúveis um no outro, quer em fase líquida (p.e. a água e o etanol), quer em fase sólida (p. e. o cobre e o níquel são completamente solúveis em solução sólida, sendo designados por *sistemas isomorfos*). Noutros sistemas há miscibilidade em fase líquida, mas imiscibilidade total em fase sólida (p.e. no sistema água – cloreto de sódio apresentado na figura 4.30). Também conhecemos sistemas imiscíveis em fase líquida, p.e. a água e o óleo.

Para que dois elementos (da tabela periódica) formem soluções sólidas substitucionais²², têm de verificar-se as seguintes condições formuladas por *Hume-Rothery*:

- 1- A estrutura cristalina dos dois elementos da solução sólida deve ser a mesma;
- 2- Os tamanhos dos átomos de cada um dos dois elementos não devem diferir mais do que 15%;
- 3- Os elementos devem ter a mesma eletronegatividade; no caso dos elementos terem eletronegatividades diferentes tenderão a formar-se compostos;
- 4- Os elementos devem ter a mesma valência.

Vejamos a seguinte tabela de solubilidades para o estado sólido, à pressão atmosférica:

Tabela 4.1 – Previsões da solubilidade em fase sólida

Sistema	Diferença de raios atómicos (%)	Diferença de eletronegatividades	Previsão de solubilidade em fase sólida	Solubilidade máxima observada em fase sólida (%)
Cu-Zn	+3,9	0,1	Alta	38,3
Cu-Pb	+36,7	0,2	Muito baixa	0,1
Cu-Si	-8,6	0	Moderada	11,2
Cu-Ni	-2,3	0	Muito alta	100
Cu-Al	+11,7	0,3	Moderada	19,6
Cu-Be	-10,9	0,3	Moderada	16,4

Já foi referido que o sistema Cu-Ni é isomorfo devido à completa solubilidade em fase sólida. Na figura 4.30 apresenta-se o diagrama de fases *T-x* para esse sistema.

²² Uma solução sólida é um sólido constituído por dois ou mais elementos dispersos a nível atómico numa única fase. Existem dois tipos de soluções sólidas: as substitucionais e as intersticiais. Nas soluções sólidas substitucionais formadas por dois elementos, os átomos do soluto podem substituir os átomos do solvente na rede cristalina deste (p.e. no sistema Cu-Ni). Nas soluções sólidas intersticiais, os átomos do soluto ocupam os espaços entre os átomos do solvente (p.e. no sistema Fe-C); nestas soluções sólidas não se aplicam as regras de Hume-Rothery.

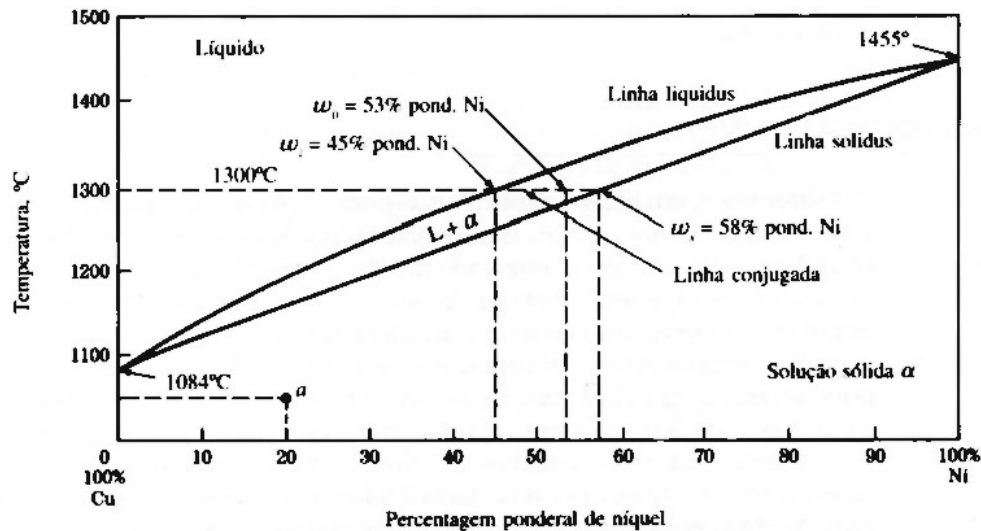


Figura 4.30 – Diagrama de fases cobre-níquel. O cobre e o níquel têm solubilidade total no estado líquido e no estado sólido.

Neste diagrama, identificam-se duas linhas: a **linha liquidus**, acima da qual apenas existe fase líquida; a **linha solidus**, abaixo da qual apenas existe fase sólida.

Vamos interpretar este diagrama. Em primeiro lugar, podemos saber que o ponto de fusão do cobre é de 1084°C e o do níquel de 1455°C. Se aquecermos uma liga com 20% de Ni (% ponderal, ou seja em peso) a uma temperatura de 1050°C, o sistema permanece em fase sólida, designada por solução sólida α . A letra grega é utilizada para indicar uma solução sólida, também designada por liga sólida, uma vez que já não temos um composto puro. O entanto, se observarmos a microestrutura utilizando um microscópio ótico, apenas visualizaremos os limites de grão, ou seja uma microestrutura idêntica à do Cu puro.

Se uma composição com 53% de Ni for aquecida a 1300°C, existirá uma parte do sistema em fase líquida, com a composição de 45% de Ni, e uma parte do sistema ficará em fase sólida com composição de 58% Ni. A isotérmica a 1300°C é uma linha horizontal que um ponto da linha *liquidus* com um ponto da linha *solidus*.

Se aplicarmos a regra das fases de *Gibbs* à zona entre estas duas linhas verificamos o seguinte resultado:

Número de componentes $C=2$

Número de fases $P=2$

Número de graus de liberdade $F = C - P + 2 = 2$

No entanto, o diagrama foi construído à pressão atmosférica, pelo que um dos graus de liberdade é a pressão. Resta, portanto, um grau de liberdade apenas, o que significa que se definirmos a composição, a temperatura de fusão fica automaticamente estabelecida.

Para as ligas não há, na verdade, uma temperatura de fusão, antes um intervalo de temperaturas de fusão. Se pretendermos construir o diagrama da figura 4.30 a partir de resultados experimentais, podemos registar a temperatura de arrefecimento para diversas composições (figura 4.31). Para os componentes puros verifica-se que, numa temperatura bem definida, esta se mantém constante. Para as diversas composições da liga há uma temperatura de início de solidificação e uma temperatura de fim de solidificação, correspondendo à linha *liquidus* e *solidus* respetivamente.

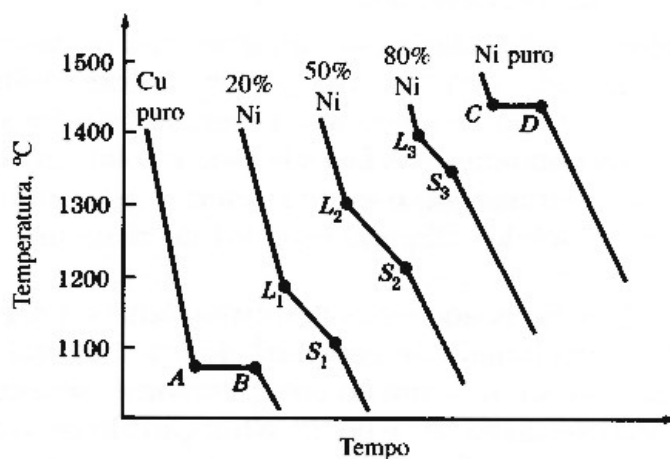


Figura 4.31 – Construção do diagrama de fases do sistema Cu-Ni a partir de curvas de arrefecimento líquido-sólido.

4.9.1 Regra da alavanca ou dos segmentos opostos.

Em qualquer região bifásica de um diagrama de fases binário, as percentagens ponderais de cada uma das fases (não confundir com as composições) podem ser determinadas utilizando a regra dos segmentos opostos (figura 4.32).

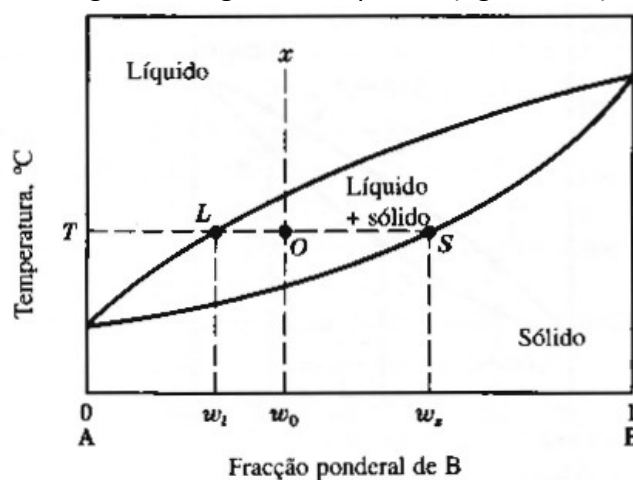


Figura 4.32 – Diagrama de fases de dois componentes A e B e esquema para deduzir a regra dos segmentos opostos.

A fração ponderal de fase líquida é dada por:

$$Liq = \frac{\omega_s - \omega_o}{\omega_s - \omega_l} \quad (4.31)$$

A fração ponderal de fase sólida é dada por:

$$Sól = \frac{\omega_o - \omega_l}{\omega_s - \omega_l} \quad (4.32)$$

É evidente que a soma destas duas quantidades dará 1.

$$Liq + Sól = 1 \quad (4.33)$$

Problema

Determine a fração ponderal de sólido e líquido que existe numa liga de Cu/Ni com 53% de Ni a 1300°C (ver figura 4.32).

R:

A partir dos dados da figura, a fração de líquido é

$$Liq = \frac{58 - 53}{58 - 45} = 0,38$$

E a fração de sólido é $Sól = 1 - Liq = 0,62$

4.9.2 Sistemas binários eutéticos

Em muitos sistemas binários apenas ocorre miscibilidade parcial como, por exemplo, no sistema chumbo-estanho (figura 4.33). Este diagrama caracteriza-se por apresentar soluções sólidas terminais (α e β) com solubilidade limitada no estado sólido. A fase α é uma solução sólida em que o chumbo (solvente) pode dissolver, no máximo, 19.2% em peso de estanho (soluto). A fase β é uma solução sólida em que o estanho, no máximo, pode dissolver 2.5% em peso de chumbo. A solubilidade máxima ocorre a uma temperatura de 183°C. A temperaturas inferiores, a solubilidade é menor, seguindo a linha *solidus*.

Neste sistema existe uma composição específica, conhecida como composição eutética, que solidifica a uma temperatura inferior à de qualquer outra composição. Esta composição também se caracteriza pelo facto de a linha *liquidus* se encontrar com a linha *solidus*. Neste sistema verifica-se que a composição eutética é de 61,9% Sn à temperatura de 183°C, determinando um ponto no diagrama designado por ponto eutético.

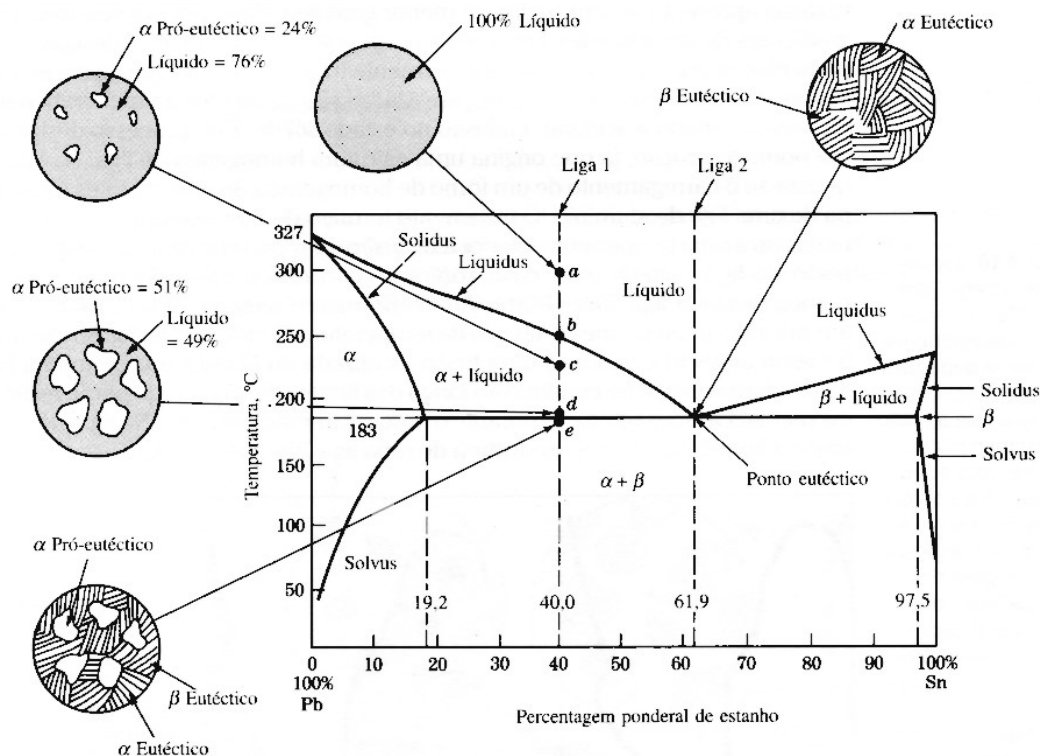
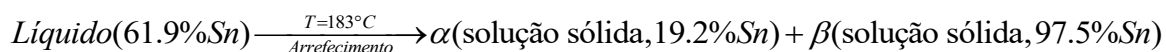


Figura 4.33 – Diagrama de fases chumbo-estanho.

A transformação física que ocorre no ponto eutético pode ser escrita sob a forma de arrefecimento, partindo da fase líquida. Assim para o diagrama de fases Pb/Sn o ponto eutético é traduzido na seguinte reação eutética:



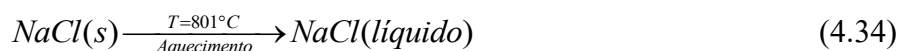
De acordo com a regra das fases de Gibbs (eq. 4.24), o número de graus de liberdade neste ponto é de:

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

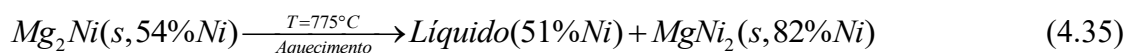
O grau de liberdade obtido é na realidade a pressão, pelo que se definirmos que $P=1$ atm ficamos com $F=0$.

4.9.3 Sistemas binários peritéticos

Quando a diferença de eletronegatividades entre dois elementos é superior a 0,15 há a possibilidade desses elementos formarem compostos binários. Em termos de fusão, esses compostos podem comportar-se como um elemento puro. Nesse caso, ao fundirem, originam diretamente uma fase líquida. Por exemplo quando o elemento Sódio forma um sistema binário com o elemento Cloro, forma-se o composto binário NaCl. Este composto tem uma **fusão congruente**, isto é, ao fundir o NaCl(s) (a 801°C à pressão de 1 atm) origina-se diretamente NaCl (líq):



No entanto, nem todos os compostos possuem este comportamento. Por exemplo para o composto binário Mg_2Ni (fig. 4.34) verifica-se o seguinte:



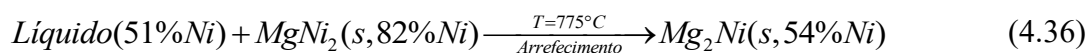
Significa isto que o composto Mg_2Ni ao fundir origina outro composto mais uma fase líquida. Diz-se que esta **fusão é incongruente** (fig. 4.34).

Também aqui estão 3 fases em equilíbrio pelo que obtemos:

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Ou seja $F=0$ se definirmos que $P=1$ atm. Desta forma o local onde se verifica aquele equilíbrio é um ponto invariante denominado **ponto peritético**.

A reação peritética é habitualmente escrita sob a forma de arrefecimento, sendo a reação inversa da fusão incongruente:



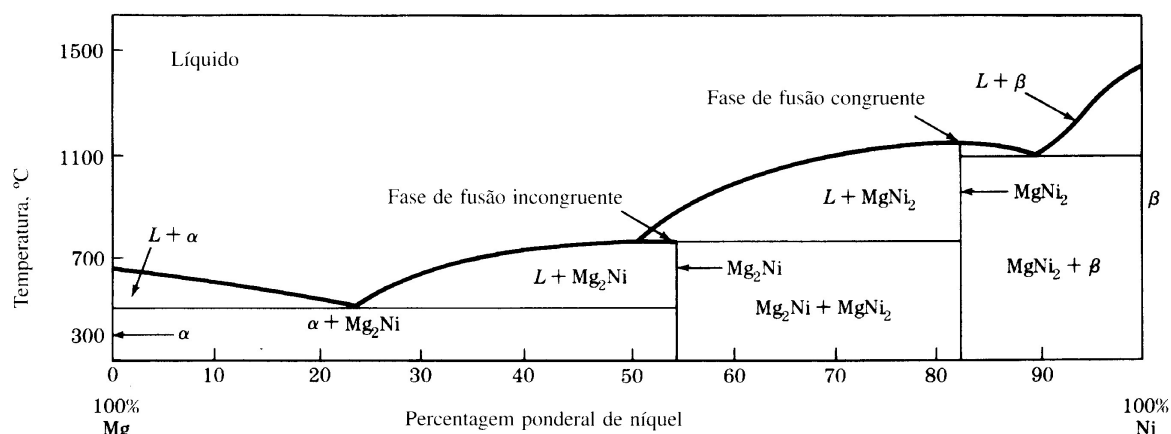
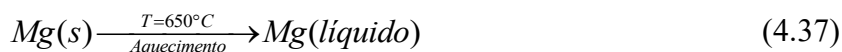
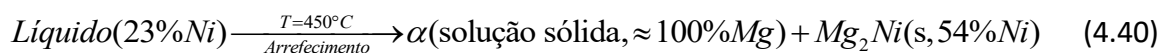


Fig. 4.34 – Diagrama de fases Mg/Ni mostrando dois pontos eutéticos e um ponto peritético.

Neste diagrama, há ainda que salientar três fusões congruentes:



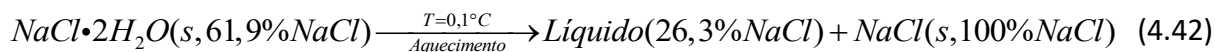
E dois pontos eutéticos:



Um tipo de compostos que possuem diversas decomposições peritéticas são os cloretos e os nitratos hidratados.

Um exemplo deste comportamento está representado no diagrama de fases água – NaCl à pressão atmosférica da figura 4.35.

Para este sistema verifica-se a decomposição peritética do composto hidratado NaCl·2H₂O:



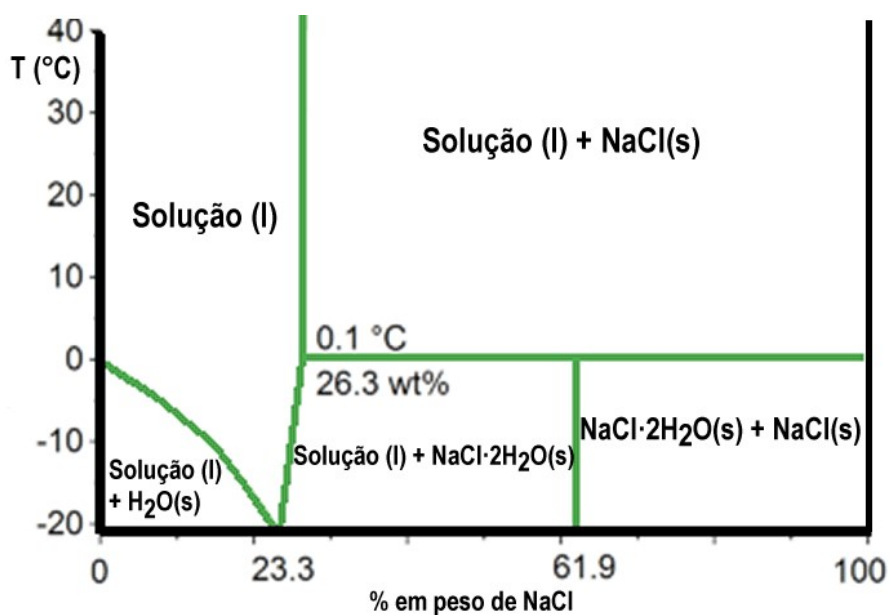


Figura 4.35 - Diagrama de fases T - x do sistema água-cloreto de sódio à pressão atmosférica.

Outro exemplo deste comportamento está representado no diagrama de fases água- CaCl_2 da figura 4.36. Neste diagrama é visível, por exemplo, a decomposição do $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a seguinte reação peritética:

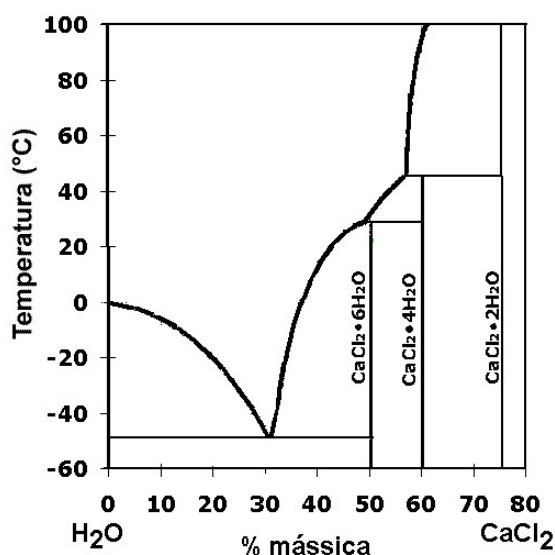
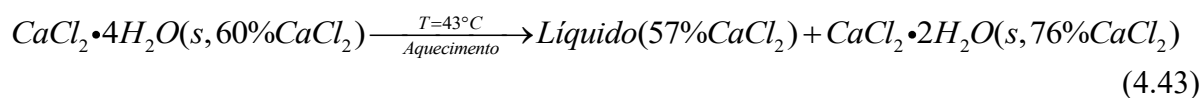


Fig. 4.36 – Diagrama de fases água- CaCl_2 mostrando a decomposição peritética dos diversos compostos hidratados, $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4.9.4 Eutectóide

Um dos diagramas de fase tecnologicamente mais importantes para a sociedade contemporânea é o sistema Fe-C, representado na figura 4.37, sob duas formas. A representação está limitada a 6,67% em massa de C, composição da fase cementite, Fe₃C.

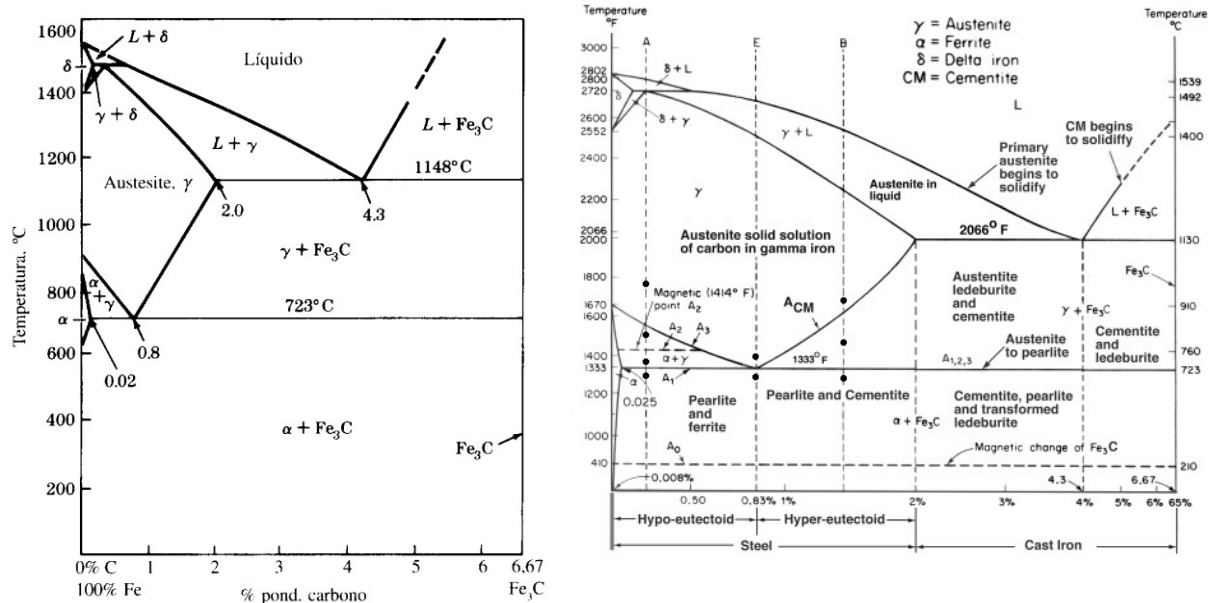
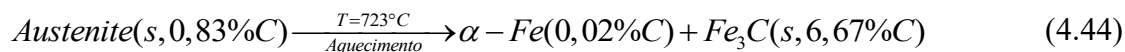


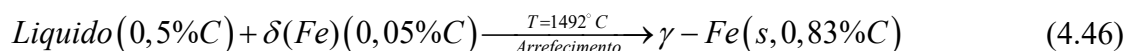
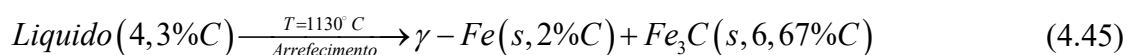
Fig. 4.37 – Duas formas de representar o diagrama de fases Fe/C mostrando um ponto eutético (a 4,3%C), um ponto peritético (fusão peritética da austenite a 1492°C) e um ponto eutectóide (a 0,8%C).

Num material Fe-C, se a composição em carbono for inferior a 2% em massa denomina-se aço (*steel*). Os aços com teores de carbono inferiores a 0,83% denominam-se hipo-eutectóides. Se tiverem entre 0,83% e 2% denominam-se hiper-eutectóides. As composições entre 2 e 6,67% denominam-se “ferro fundido” (cast iron). Esta separação deve-se a uma solução sólida, do tipo intersticial, denominada “austenite” ou γ -ferro. O limite de solubilidade da austenite é de 2% C, composição que separa os aços dos ferros fundidos. Ao arrefecer muito lentamente, a austenite com 0,83%C sofre uma transformação do tipo eutectóide, representada pela seguinte equação:



Esta equação é praticamente idêntica a uma equação eutética, com a diferença que parte de um sólido em vez de um líquido.

O diagrama Fe-C possui outros pontos invariantes como o ponto eutético a 4,3%C e 1130°C, equação 4.45 e o ponto peritético (resultante da fusão incongruente da austenite) a 1492°C, equação 4.46.



Apesar das ligas ferrosas (aço e ferro fundido) serem geralmente definidas em função do teor de dois elementos (Fe e C), na prática não são ligas binárias (2 componentes), ocorrendo a presença de outros elementos químicos, nomeadamente silício. No caso dos aços inoxidáveis a composição pode mesmo ser bastante complexa, com a adição de Crómio, Níquel, Molibdénio, Vanádio ou outros, conforme as propriedades que se pretende do material.

No seguinte quadro efetua-se uma classificação geral das ligas metálicas ferrosas.

Ligas metálicas ferrosas	Aços (Fe-C-X) Conteúdo de carbono entre 0,008 e 2,11%	Aço-carbono – Liga Fe-C-X com conteúdo de carbono tipicamente inferior a 1%. O teor de outros elementos (X) é sempre baixo.
		Aço-liga – Liga Fe-C-X com conteúdo de carbono entre 0,008 e 2,11%. São adicionados outros elementos (X) com o objetivo de conferir propriedades especiais.
	Ferros fundidos (Fe-C-X) Conteúdo de carbono entre 2,11 e 6,67%	Cinzento – apresenta elevado teor de Si com uma microestrutura rica em grafite lamelar.
		Branco – apresenta baixo teor de Si com uma microestrutura rica em cementite (Fe ₃ C).
		Maleável – obtido a partir do ferro fundido branco através de um tratamento térmico de maleabilização, com transformação da cementite em grafite.
		Nodular – obtido a partir do ferro fundido cinzento, através de um tratamento no estado líquido, resultando em grafite esferoidal.

5 - CINÉTICA QUÍMICA

Definição de velocidade de uma reação:

Para a reação genérica



a velocidade da reação pode definir-se relativamente a qualquer espécie, tendo em atenção os respetivos coeficientes estequiométricos

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dC_Y}{dt} = \frac{1}{z} \frac{dC_Z}{dt} \quad (5.2)$$

ou seja genericamente

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (5.3)$$

Em que ν_i representa o coeficiente estequiométrico da espécie i ; para os reagentes ν_i é negativo; para os produtos ν_i é positivo.

5.1 Equações de velocidade empíricas

As equações de velocidade empíricas são genericamente representadas pela equação

$$v = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (5.4)$$

α é designado com a ordem parcial da reação relativamente ao reagente A

β é designado com a ordem parcial da reação relativamente ao reagente B

$\alpha + \beta$ é designado com a ordem total da reação

Apenas nas reações simples a ordem da reação está relacionada com o número de partículas que colidem por forma a ocorrer a reação.

A colisão entre três partículas simultaneamente é muito pouco provável. Por este motivo não há praticamente reações de terceira ordem, sendo mais favorável ocorrerem mecanismos compostos de reação, envolvendo diversas etapas.

5.2 Análise de resultados cinéticos

A maneira habitual de determinar a lei cinética de uma reação assenta, em primeiro lugar, num planeamento experimental com a correspondente realização de ensaios laboratoriais. Após esta etapa analisam-se os resultados experimentais usando, essencialmente, dois métodos:

- i) o método diferencial
- ii) o método integral

5.2.1 O método diferencial

Para uma reação do tipo $A \rightarrow \text{produtos}$, o método diferencial (ou método das velocidades iniciais) tem por base a equação

$$v = kC_A^n \quad (5.5)$$

Esta equação pode ser linearizada por aplicação de logaritmos

$$\ln v = \ln k + n \ln C_A \quad (5.6)$$

Para aplicar esta técnica a um conjunto de resultados experimentais, será necessário calcular a velocidade da reação numa dada etapa (frequentemente no início da reação). A representação gráfica de $\ln v$ em função de $\ln C_A$ deverá conduzir a uma linha reta cujo declive será n , a ordem da reação relativamente à espécie A. A ordenada na origem representará $\ln k$.

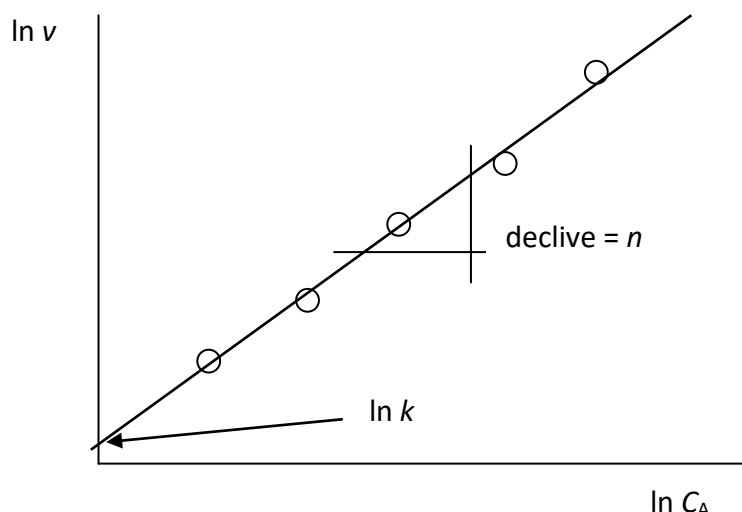
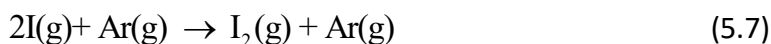


Figura 5.1 – Representação gráfica da aplicação do método diferencial (ou das velocidades iniciais) aos dados cinéticos experimentais.

Se a reação em causa tiver duas (ou mais) espécies reagentes será conveniente variar apenas a concentração de uma espécie, mantendo as outras concentrações constantes.

Um exemplo deste processo é dado pela reação de recombinação dos átomos de iodo, em fase gasosa, na presença de árgon:



Os resultados obtidos experimentalmente foram os seguintes (velocidades iniciais em função das concentrações iniciais utilizadas):

$\downarrow I^o \text{ (M)} \setminus Ar^o \text{ (M)} \rightarrow$	$v^o \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$		
	1×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-2}
1×10^{-5}	$8,7 \times 10^{-4}$	0,00435	0,00869
2×10^{-5}	0,00348	0,0174	0,0347
4×10^{-5}	0,0139	0,0696	0,138
6×10^{-5}	0,0313	0,157	0,313

Pretende-se determinar a ordem da reação relativamente ao I e ao Ar, bem como a constante de velocidade.

Efetuada um gráfico de $\log v$ versus $\log C_I$, mantendo C_{Ar} constante, determina-se um declive de aproximadamente 2, indicando que a reação é de segunda ordem relativamente ao I (Nota: em termos de representação gráfica com o programa Microcal Origin, é mais visual usar escalas em logaritmos decimais que em logaritmos neperianos).

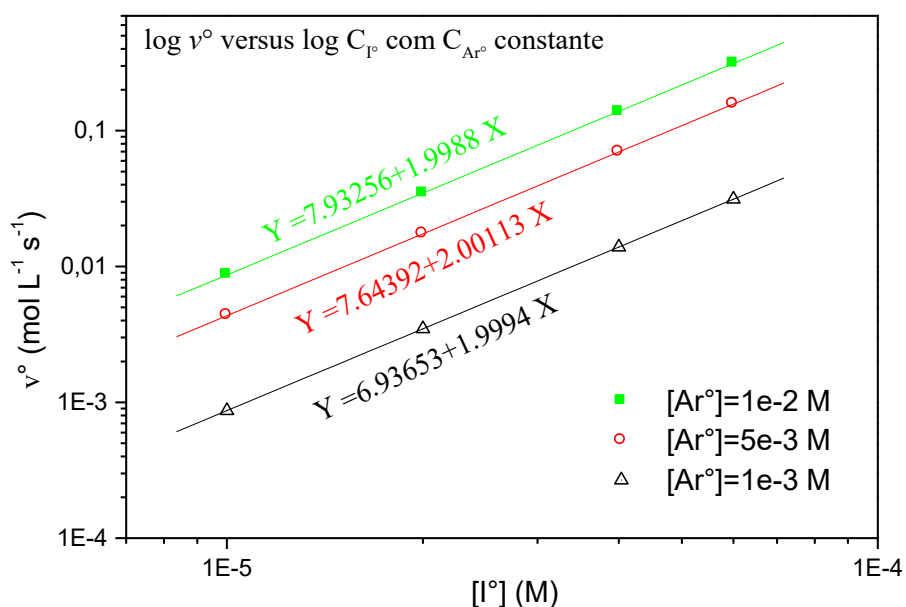


Fig. 5.2 – Representação gráfica $\log v$ versus $\log C_I$, mantendo C_{Ar} constante, para obtenção da ordem parcial da reação relativamente a I.

Efetuada agora um gráfico de $\log v$ versus $\log C_{Ar}$, mantendo C_I constante, determina-se um declive de aproximadamente 1, indicando que a reação é de primeira ordem relativamente ao Ar.

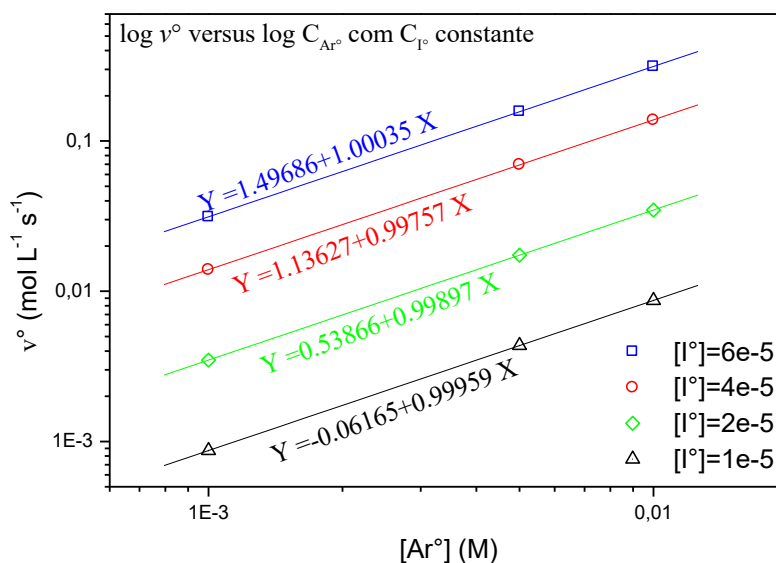


Fig. 5.3 – Representação gráfica log v versus log C_{Ar} , mantendo C_I constante, para obtenção da ordem parcial da reação relativamente ao Ar.

Temos então uma equação cinética do tipo

$$v = k C_I^2 C_{Ar}^1 \quad (5.8)$$

ou seja

$$\log v = \log k + \log C_I^2 C_{Ar}^1 \quad (5.9)$$

A representação gráfica de log v versus log $C_I^2 C_{Ar}$ possui declive unitário e a ordenada na origem fornece o valor de log k .

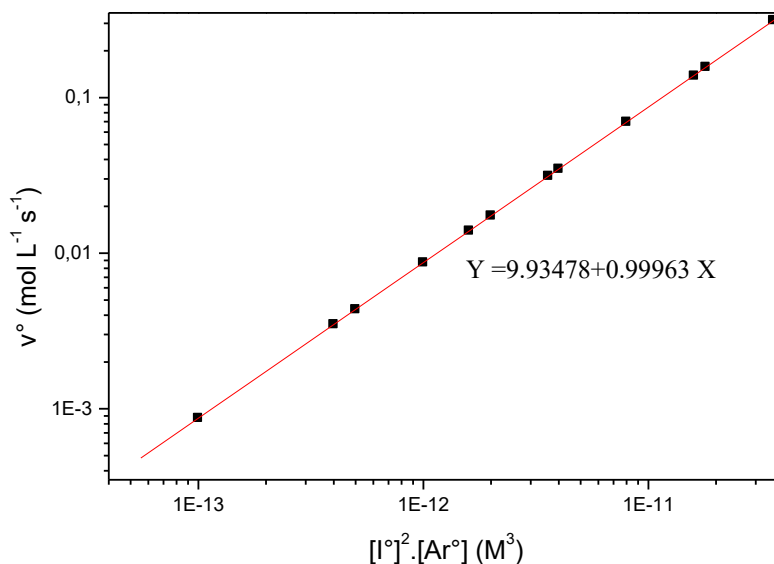


Fig. 5.4 – Representação gráfica log v versus log $C_I^2 C_{Ar}$, para obtenção da constante cinética k .

Desta forma log $k = 9,935$ ou seja $k = 8,61 \times 10^9 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.

Chama-se a atenção de que as unidades da constante cinética k dependem da ordem da reação. Assim, de acordo com a equação (5.8):

$$v \left[\frac{\text{mol}}{\text{Ls}} \right] = k \left[\frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}} \right] C_I^2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]^2 C_{Ar}^1 \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

5.2.2 O método integral

Para as reações químicas do tipo



o método integral tem por base a equação

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (5.10)$$

obtida a partir das equações (5.3) e (5.5).

A equação (5.10) é integrada considerando as hipóteses de $n=0$, $n=1$ e $n=2$, ou seja reações de ordem zero, um e dois, respetivamente.

Reações de ordem zero ($n=0$)

A integração da equação (5.10) aplicada a este caso conduz a

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} dC_A = -k \int_0^t dt \quad (5.11)$$

cuja resolução é

$$C_A = C_{A_0} - kt \quad (5.12)$$

A equação (5.12) prevê que a representação gráfica dos dados experimentais da concentração em função do tempo origine uma linha reta cujo declive seja $-k$.

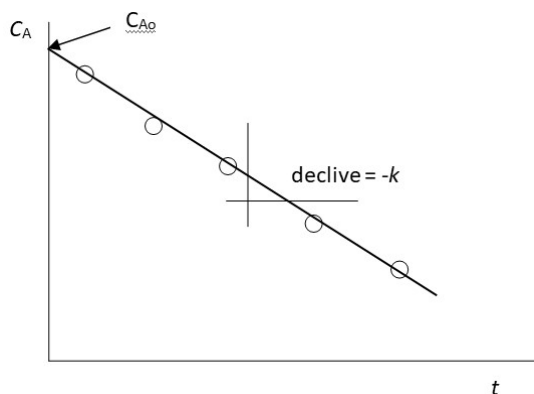


Fig. 5.5 – Representação gráfica para cinética de ordem zero

Reações de ordem um ($n=1$)

A integração da equação (5.10) aplicada a este caso conduz a

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt \quad (5.13)$$

cujas resoluções é

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - kt \quad (5.14)$$

Ou também

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \exp(-kt) \quad (5.15)$$

A equação (5.14) prevê que a representação gráfica dos dados experimentais do logaritmo da concentração em função do tempo, origine uma linha reta cujo declive seja $-k$.

A equação (5.15) mostra que a concentração do reagente A, normalizada pela concentração inicial, decai exponencialmente no tempo.

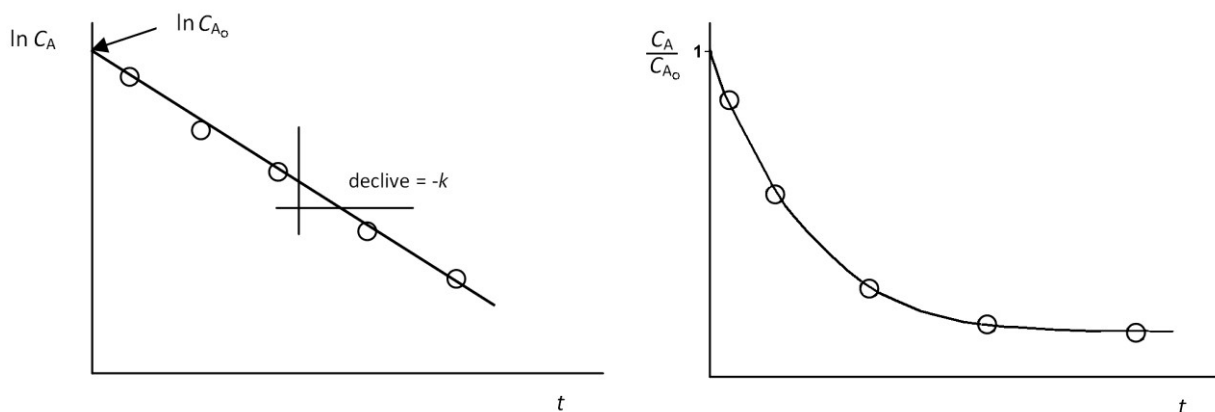


Fig. 5.6 – Representações gráficas para cinética de ordem um.

Reações de ordem dois ($n=2$)

A integração da equação (5.11) aplicada a este caso conduz a

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k \int_0^t dt \quad (5.16)$$

cujas resoluções é

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt \quad (5.17)$$

A equação (5.17) prevê que a representação gráfica dos dados experimentais do inverso da concentração em função do tempo origine uma linha reta cujo declive seja $+k$.

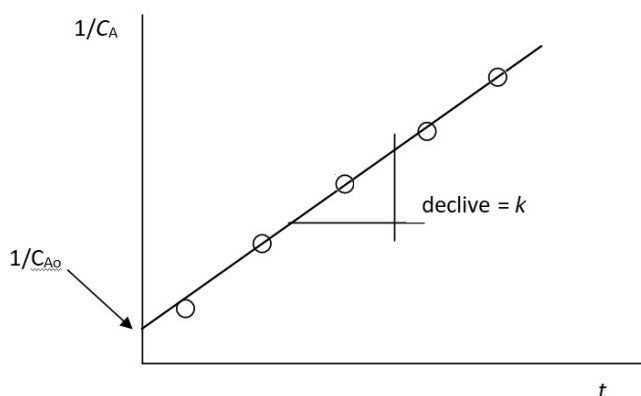
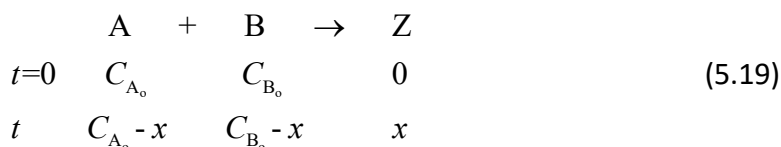


Fig. 5.7 – Representação gráfica para cinética de ordem dois

Equações do tipo



Para este tipo de equações é mais cómodo escrever a equação cinética relativamente à velocidade de formação do produto Z. Tendo em conta a estequiometria da reação podemos escrever o seguinte balanço



No caso da cinética ser de primeira ordem relativamente a cada reagente (segunda ordem global), podemos escrever a equação

$$v = \frac{dx}{dt} = k(C_{A_0} - x)(C_{B_0} - x) \quad (5.20)$$

e integrando

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{A_0} - x)(C_{B_0} - x)} = k \int_0^t dt \quad (2.21)$$

resulta

$$\frac{1}{(C_{A_0} - C_{B_0})} \ln \frac{C_{B_0}(C_{A_0} - x)}{C_{A_0}(C_{B_0} - x)} = kt \quad (5.22)$$

prevendo uma linha reta que passa na origem e cujo declive é k .

Nota: o método integral é um método de tentativa e erro, podendo, desse modo, ser mais moroso que o método diferencial. Muitas vezes também não é conclusivo relativamente à ordem da reação. No entanto conduz a valores da constante cinética k mais rigorosos que o método diferencial.

5.3 Tempo de meia vida

O tempo de meia vida é o tempo requerido para a concentração de um reagente passar para metade do valor inicial. É uma grandeza muito aplicada em reações de primeira ordem, principalmente para as reações nucleares.

Para este tipo de cinética, a integração da equação (5.11) é feita da forma

$$\int_{C_{A_0}}^{C_{A_0}/2} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^{t_{1/2}} dt \quad (5.23)$$

conduzindo ao resultado

$$\ln \frac{C_{A_0}}{2} - \ln C_{A_0} = -kt_{1/2} \quad (5.24)$$

ou seja

$$\ln 2 = kt_{1/2} \quad (5.25)$$

existindo, portanto, uma relação direta entre o tempo de meia vida e a constante cinética. Desta forma, para as reações de primeira ordem (por exemplo as reações nucleares) indicar o tempo de meia vida equivale a indicar o valor da constante cinética (e vice-versa).

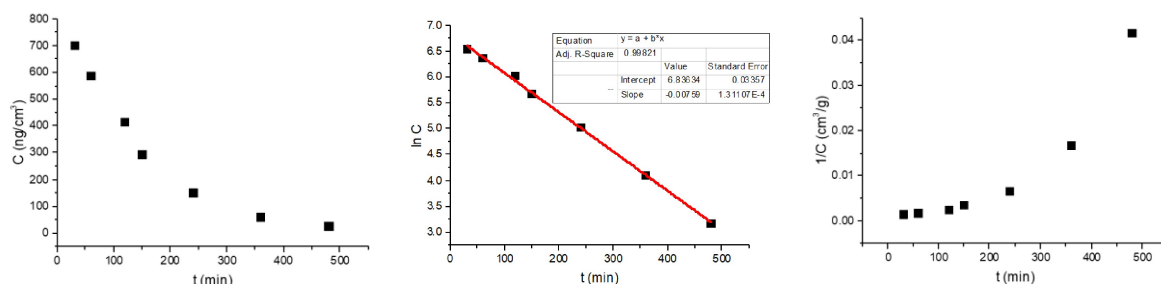
Exemplo de aplicação 1

Após uma administração intravenosa de um fármaco, o plasma sanguíneo foi analisado para determinar a concentração remanente, obtendo-se os seguintes resultados:

t (min)	30	60	120	150	240	360	480
C (ng cm ⁻³)	699	585	413	292	152	60	24

Indique qual a ordem cinética mais provável para o processo de remoção do fármaco do organismo. Indique o valor da constante cinética.

R: É necessário efetuar as três representações gráficas, para ordem zero, ordem um e ordem dois:



Neste caso, a representação gráfica de $\ln C$ vs t conduz a uma reta, pelo que a decomposição deste fármaco segue uma cinética de primeira ordem. O declive fornece o valor da constante cinética: $k = 0,00759 \text{ min}^{-1}$.

Exemplo de aplicação 2

O tempo de meia vida do $^{226}_{88}\text{Ra}$ é de 1600 anos. Quantas desintegrações por segundo são produzidas por 1 g de $^{226}_{88}\text{Ra}$?

R:

Cálculo do tempo de meia vida:

$$t_{1/2} = 1600 \text{anos} \times \frac{365,25 \text{dias}}{1 \text{ano}} \times \frac{24 \text{horas}}{\text{dia}} \times \frac{3600 \text{s}}{\text{hora}} = 5,0492 \times 10^{10} \text{s}$$

Cálculo da constante cinética (correspondente ao número de desintegrações por segundo de um núcleo de $^{226}_{88}\text{Ra}$):

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5,0492 \times 10^{10}} = 1,3728 \times 10^{-11} \text{s}^{-1}$$

Cálculo do número de núcleos de $^{226}_{88}\text{Ra}$ em 1 g de substância:

$$n^{\circ} \text{ de núcleos} = \frac{N}{M} = \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{226 \text{ g mol}^{-1}} = 2,666 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$$

Cálculo do número de desintegrações por segundo produzidas por 1 g de $^{226}_{88}\text{Ra}$:

$$n^{\circ} \text{ desintegrações} = 1,3728 \times 10^{-11} \times 2,666 \times 10^{21} = 3,66 \times 10^{10} \text{ g}^{-1} \text{s}^{-1}$$

5.4 Cinética molecular

Um aspeto importante da cinética química está relacionado com a dependência da velocidade das reações com a temperatura.

5.4.1 Modelo de Arrhenius

Para uma reação onde se verifique uma situação de equilíbrio entre a concentração do reagente e do produto, existe, na verdade, uma reação direta e uma inversa, habitualmente traduzida na seguinte reação:



Se as cinéticas da reação direta e da reação inversa forem de primeira ordem, a velocidade de formação do produto pode ser escrita pela equação:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A_0} - x) - k_{-1}x \quad (5.27)$$

No equilíbrio, a velocidade de formação de X é nula, pelo que a equação (5.27) deverá vir igual a zero

$$k_1(C_{A_0} - x_{eq}) - k_{-1}x_{eq} = 0 \quad (5.28)$$

resultando que a razão entre as duas constantes cinéticas é igual à constante de equilíbrio da reação:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_{eq}}{C_{A_0} - x_{eq}} = K_c \quad (5.29)$$

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura foi derivada a partir da equação de *Gibbs-Helmholtz* na forma

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (5.30)$$

e aplicando o resultado da equação (5.29)

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_{-1}}}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (5.31)$$

Separando ΔU^0 numa energia da reação direta e numa energia da reação inversa

$$\Delta U^0 = E_1 - E_{-1} \quad (5.32)$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2} \quad (5.33)$$

Separando os termos referentes à reação direta dos referentes à reação inversa

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} &= \frac{E_1}{RT^2} + \text{constante} \\ \frac{d \ln k_{-1}}{dT} &= \frac{E_{-1}}{RT^2} + \text{constante} \end{aligned} \quad (5.34)$$

Arrhenius e van't Hoff argumentaram que as constantes deverão ser próximas de zero, pelo que, neste modelo, a integração pode ser feita facilmente, considerando condições fronteira adequadas. Para a reação direta:

$$\int_{\ln k_o}^{\ln k} d \ln k_1 = \int_{\infty}^T \frac{E_1}{RT^2} dT \quad (5.35)$$

Nas condições fronteira assumidas em (5.35), considerou-se que a função exponencial resultante tenderá assintoticamente para k_o quando a temperatura tende para infinito. Resolvendo a equação (5.35) obtém-se

$$k_1 = k_{o1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (5.36)$$

e para a reação inversa

$$k_{-1} = k_{o-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right) \quad (5.37)$$

Habitualmente E_1 e E_{-1} são designadas por energias de ativação (E_A) da reação direta e da reação inversa, respetivamente. Por sua vez, k_o é designado fator pré-exponencial.

A representação gráfica da equação (5.36) é habitualmente efetuada na sua forma linearizada, aplicando logaritmos neperianos, em que o declive da reta equivale a $-E_A/R$, e $\ln k_o$ representa a ordenada na origem:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E_A}{RT} \quad (5.38)$$

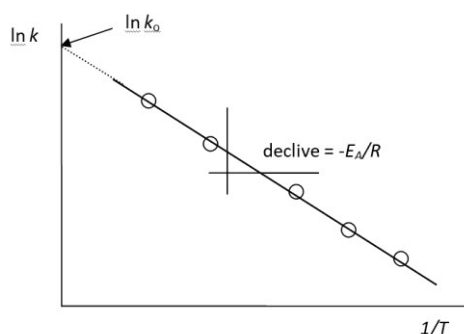


Fig. 5.8 – Representação gráfica de Arrhenius

Exemplo de aplicação

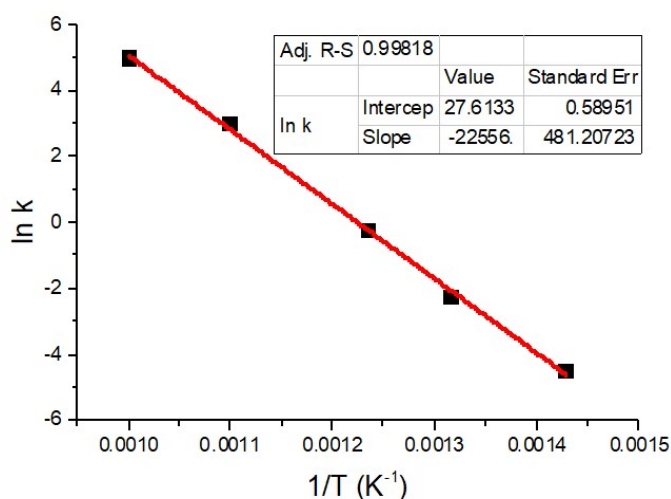
O acetaldeído (CH_3CHO) decompõe-se segundo uma cinética de 2ª ordem. A constante cinética desta decomposição foi medida a diversas temperaturas, obtendo-se os valores da seguinte tabela:

T (K)	700	760	810	910	1000
k ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	0.011	0.105	0.789	20.0	145

Determine a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

R:

É necessário efetuar a representação gráfica de $\ln k$ vs $1/T(\text{K})$:



Declive = $-E_A/R = -22556 \text{ K}^{-1} \Rightarrow E_A = 187530 \text{ Jmol}^{-1}$

Ordenada na origem = $\ln k_o = 27,6133 \Rightarrow k_o = 9,824 \times 10^{11} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$

5.4.2 Modelo de Eyring (Teoria do estado transitório)

Na teoria do estado transitório (ou teoria do complexo ativado), admite-se a existência de uma reação inicial onde ocorre a formação de uma espécie $X^\ddagger$, designada por complexo ativado, que está em equilíbrio com os reagentes A e B:



Por analogia com a aproximação de van't Hoff, a relação entre a constante de equilíbrio termodinâmica, K_c , e a temperatura é dada pela equação:

$$\ln K_c^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (5.40)$$

e podemos dividir a equação (5.40) nos termos da reação direta e da reação inversa, uma vez que

$$\Delta G^o = \Delta^\ddagger G_1^o - \Delta^\ddagger G_{-1}^o \quad (5.41)$$

logo

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = -\frac{\Delta^\ddagger G_1^o}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger G_{-1}^o}{RT} \quad (5.42)$$

Para separar a equação (5.42) em duas equações (cada uma referente a uma reação), é necessário introduzir uma constante (aqui designada por “lnC”):

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln C - \frac{\Delta^\ddagger G_1^o}{RT} \\ \ln k_{-1} &= \ln C - \frac{\Delta^\ddagger G_{-1}^o}{RT} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Eyring demonstrou que a constante *C* pode ser dada por

$$C = \frac{k_B T}{h} \quad (5.44)$$

em que k_B é a constante de *Boltzman* e h a constante de *Planck*.

Deste modo, a **Equação de Eyring** é genericamente escrita na forma

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^o}{RT}\right) \quad (5.45)$$

Recorrendo à relação entre a energia de *Gibbs*, a entalpia e a entropia

$$\Delta^\ddagger G^o = \Delta^\ddagger H^o - T\Delta^\ddagger S^o \quad (5.46)$$

A equação (5.45) fica

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^o}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^o}{R}\right) \quad (5.47)$$

Em que $\Delta^\ddagger H^o$ e $\Delta^\ddagger S^o$ são designados por entalpia e entropia de ativação, respetivamente.

Esta equação pode ser representada graficamente como

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta^\ddagger S^o}{R}\right) \right] - \frac{\Delta^\ddagger H^o}{R} \frac{1}{T} \quad (5.48)$$

E, deste modo, uma representação gráfica de $\ln(k/T)$ em função de $(1/T)$ deverá conduzir a uma reta. A partir do declive e da ordenada na origem desta reta, podem-se calcular os valores da entalpia de ativação e da entropia de ativação.

Exemplo de aplicação

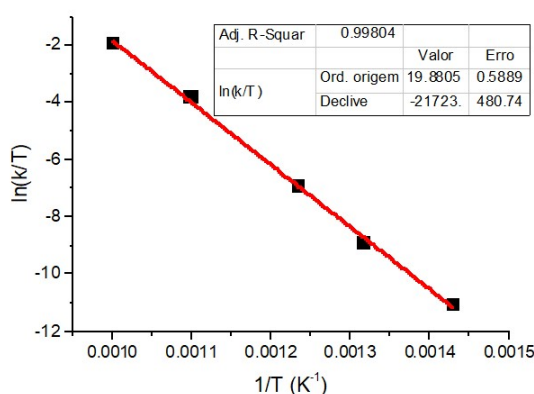
Vamos aplicar o modelo de *Eyring* aos mesmos dados do exemplo anterior sobre a decomposição do acetaldeído (CH_3CHO):

T (K)	700	760	810	910	1000
k ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	0.011	0.105	0.789	20.0	145

Determine a entalpia de ativação $\Delta^\ddagger H^\circ$, a entropia de ativação $\Delta^\ddagger S^\circ$ e a energia de Gibbs de ativação a 25°C , $\Delta^\ddagger G^\circ$

R:

É necessário efetuar a representação gráfica de $\ln(k/T)$ vs $1/T(\text{K})$:



$$\text{Declive} = -\Delta^\ddagger H^\circ / R = -21723 \text{ K}^{-1} \Rightarrow \Delta^\ddagger H^\circ = 180605 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\text{Ordenada na origem} = \left[\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \right] = 19.88$$

$$\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) = \ln\left(\frac{1,3806 \times 10^{-23}}{6,6261 \times 10^{-34}}\right) = 23,76 \Rightarrow \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R} = 3,88 \Rightarrow \Delta^\ddagger S^\circ = -32,26 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ = 180605 - 298 \times (-32,26) = 190218 \text{ Jmol}^{-1}$$

5.5 Mecanismos Compostos

5.5.1 Introdução

A maioria das reações que é necessário estudar não ocorre por mecanismos elementares, antes ocorrem segundo duas ou mais etapas elementares.

Em alguns mecanismos há formação de espécies intermédias relativamente estáveis, noutros as espécies intermédias são de vida extremamente curta.

Exemplo 1:

Um primeiro exemplo pode ser visto na reação:

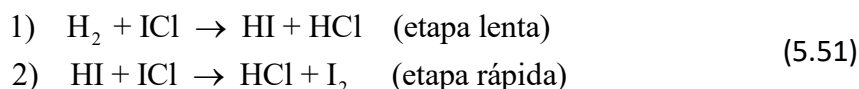


Que se verifica experimentalmente estar de acordo com uma cinética de segunda ordem:

$$v = kC_{\text{H}_2}C_{\text{ICl}} \quad (5.50)$$

Como justificar este facto?

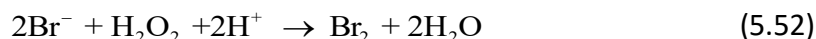
Considerando que ocorre um mecanismo em duas etapas:



A adição destas duas equações resulta na equação global (5.49). O HI produzido pela primeira reação é rapidamente removido à medida que é formado, pelo que a sua concentração é muito baixa. A velocidade da segunda reação (rápida) não afeta a velocidade global, sendo a primeira reação a *determinante da velocidade*.

Exemplo 2:

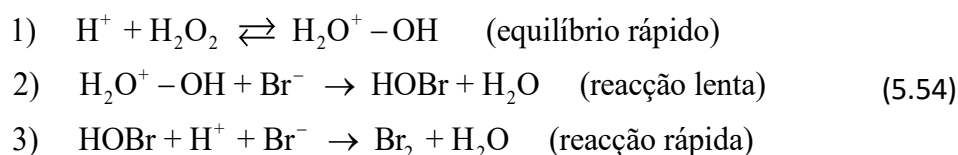
Um segundo exemplo envolvendo espécies intermédias de fraca estabilidade é dado pela reação global:



em que a equação cinética determinada experimentalmente é

$$v = kC_{\text{H}_2\text{O}_2}C_{\text{H}^+}C_{\text{Br}^-} \quad (5.53)$$

resultado que é explicado pelo mecanismo:



Muitas vezes os mecanismos propostos assentam na formação de uma espécie intermédia (conhecida ou não).

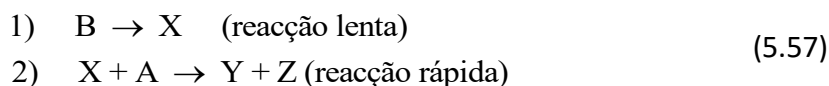
Por exemplo, como explicar que a reação



tenha uma cinética de primeira ordem do tipo

$$v = kC_B \quad (5.56)$$

De entre múltiplos mecanismos possíveis, surge como possibilidade um mecanismo simples onde ocorre a formação da espécie intermédia X:



5.5.2 Evidências e tipos de mecanismos compostos

O químico experimentalista na procura de explicações para os resultados experimentais, deverá tomar em conta os seguintes aspetos evidenciadores da ocorrência de mecanismos complexos:

- 1) A equação cinética experimental não corresponde aos coeficientes estequiométricos.
- 2) Uma interpretação simplificada necessitaria de choques entre mais de três partículas.
- 3) Verificação experimental de equações cinéticas com expressões matemáticas mais complicadas que as habituais ordens cinéticas 1, 2 ou 3, com expoentes não inteiros, ou com concentrações em denominadores.
- 4) Detecção experimental de espécies intermédias.

Como vimos anteriormente, os mecanismos compostos podem ser traduzidos por reações elementares onde as respetivas cinéticas estão de acordo com a estequiometria da reação.

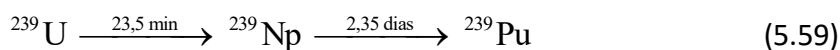
Vejamos os principais tipos de mecanismos compostos:

Reações consecutivas

Algumas reações decorrem através da formação de uma espécie intermediária, numa sequência de reações unimoleculares consecutivas:



Um exemplo ocorre com o decaimento de uma família radioativa,



Nota: nestas reações nucleares a cinética é sempre de primeira ordem, sendo indicados os tempos de meia vida das espécies.

Obtém-se a equação cinética global a partir do mecanismo da reação (5.58) escrevendo

i) a velocidade da reação relativamente à espécie A:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (5.60)$$

e integrando entre as condições fronteira habituais:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 \int_0^t dt \quad (5.61)$$

origina

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k_1 t) \quad (5.62)$$

ii) a velocidade da reação relativamente à espécie X:

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_X \quad (5.63)$$

iii) substituindo a equação (5.62) na equação (5.63) e resolvendo a equação diferencial resultante:

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_{A_0} \exp(-k_1 t) - k_2 C_X \quad (5.64)$$

ou seja

$$\frac{dC_X}{dt} + k_2 C_X = k_1 C_{A_0} \exp(-k_1 t) \quad (5.65)$$

A solução da equação diferencial (5.65) considerando a condição fronteira $t=0 \Rightarrow C_X=0$ é (o aluno deverá consultar as tabelas de integrais):

$$C_X = C_{A_0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.66)$$

iv) a variação da concentração de Z com o tempo pode ser obtido a partir das equações (5.62) e (5.66) Efetuando previamente um balanço material:

$$C_{A_0} = C_A + C_X + C_Z \quad (5.67)$$

resultando então que

$$C_Z = \frac{C_{A_0}}{k_2 - k_1} [k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})] \quad (5.68)$$

A representação gráfica da dependência das concentrações com o tempo pode ser vista na figura 5.1 para o caso em que $k_1=1$ e $k_2=10$, ou seja a segunda cinética é dez vezes mais rápida que a primeira.

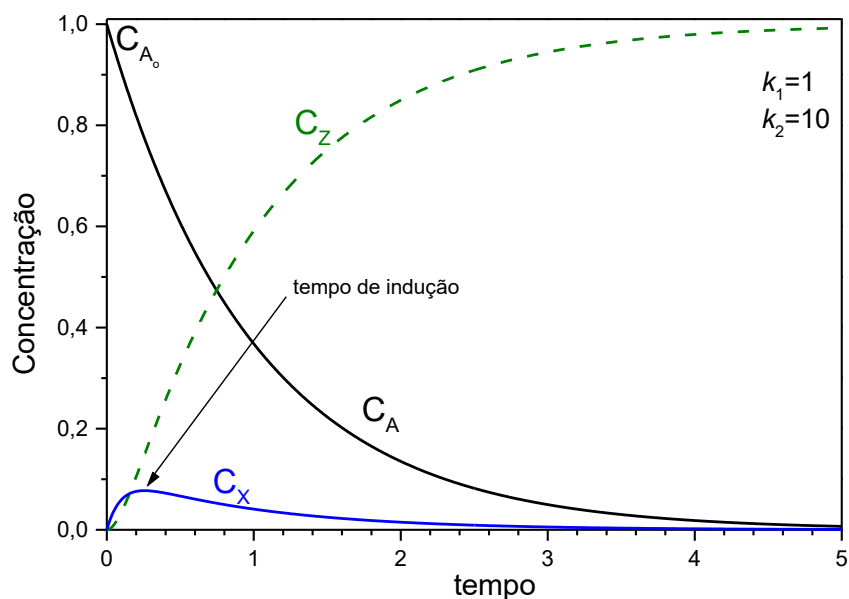


Figura 5.9 – Representação gráfica da variação das concentrações das espécies A, X e Z em função do tempo para uma cinética de reações consecutivas do tipo da equação (5.58).

Outros tipos de mecanismos compostos são:

Reações simultâneas

Quando duas reações ocorrem em paralelo, tal como



ou quando há competição, como em



Reações opostas

Reações que ocorrem no sentido direto e no sentido reverso, tal como



Modelos compartimentais em epidemiologia²²

Em epidemiologia, usam-se modelos compartimentais para simular a propagação de doenças infecciosas. Este é o caso da disseminação do SARS-CoV-2 e da doença associada a COVID-19.

A população é dividida em compartimentos com etiquetas - por exemplo, S, I ou R (Suscetível, Infecioso ou Recuperado). As pessoas podem progredir entre compartimentos. A ordem dos rótulos geralmente mostra os padrões de fluxo entre os compartimentos; por exemplo, SEIS significa suscetível, exposto, infeccioso e depois suscetível novamente.

A origem destes modelos ocorre no início do século 20, com os trabalhos de *Kermack* e *McKendrick*²² em 1927. [1]

Os modelos geralmente são executados com equações diferenciais ordinárias (que são determinísticas), mas também podem ser usadas com uma estrutura estocástica (aleatória), que é mais realista, mas muito mais complicada de analisar.

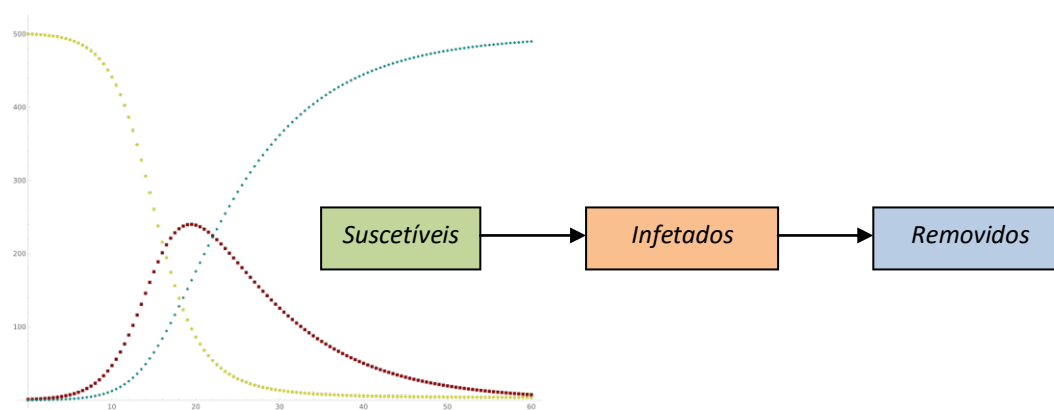
Os modelos tentam prever coisas como a propagação de uma doença, o número total de infetados ou a duração de uma epidemia e estimar vários parâmetros epidemiológicos, como o número reprodutivo. Tais modelos pretendem mostrar como diferentes intervenções de saúde pública afetam o resultado da epidemia, por exemplo, qual é a técnica mais eficiente para emitir um número limitado de vacinas em uma dada população.

Modelo SIR

Provavelmente o modelo mais simples é o modelo SIR, do qual derivam modelos mais complexos. Este modelo consiste em três compartimentos: *S*, para o número de **suscetíveis**, *I*, para o número de **infetados** e *R*, para o número de **recuperados** (resistentes ou removidos, incluindo mortos e imunes). Estes três números variam no tempo, ou seja, são funções $S(t)$, $I(t)$ e $R(t)$, o que permite tornar dinâmico este modelo.

A importância desse aspeto dinâmico é mais óbvia numa doença endémica com um curto período infeccioso, como o sarampo, antes da introdução de uma vacina. Tais doenças tendem a ocorrer em ciclos de surtos devido à variação no número de *suscetíveis* $S(t)$ ao longo do tempo. Durante uma epidemia, o número de indivíduos suscetíveis diminui rapidamente à medida que mais deles são infetados e, assim, entram nos compartimentos *infecciosos* e *removidos*. A doença não pode surgir novamente até que o número de suscetíveis tenha recuperado, por exemplo, como resultado de nascimentos de bebés que entram para o compartimento *suscetíveis*.

Cada membro da população geralmente progride de suscetível para infeccioso e de seguida para removido. Isso pode ser mostrado como um diagrama de fluxo no qual as caixas representam os diferentes compartimentos e as setas a transição entre os compartimentos.



Para os interessados, recomenda-se a leitura da wikipedia e das respetivas referências²³

²³ Extraído e adaptado de: https://en.wikipedia.org/wiki/Compartmental_models_in_epidemiology
Kermack, W. O.; McKendrick, A. G. (1927). "A Contribution to the Mathematical Theory of Epidemics". *Proceedings of the Royal Society A*. 115 (772): 700–721. doi:10.1098/rspa.1927.0118

5.5.3 Tratamento de estado estacionário

O tipo de análise matemática efetuado ao mecanismo de reações consecutivas (equações (5.62) a (5.68)) pode tornar-se muito complicado se os mecanismos reacionais envolverem diversas etapas. Os cálculos completos apenas são possíveis por métodos numéricos.

Sendo $k_2 \gg k_1$ a equação (5.66) simplifica-se a

$$C_X = C_{A_0} \frac{k_1}{k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.72)$$

e o máximo desta função verifica-se quando a diferença entre as duas exponenciais é quase unitária

$$(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \approx 1 \quad (5.73)$$

Sendo o correspondente tempo resultante designado por tempo de indução, geralmente muito curto quando comparado com o tempo da reação²⁴.

Observando o gráfico 1, constata-se que a espécie intermediária X, após uma etapa inicial curta, mantém a sua concentração bastante baixa e muito aproximadamente constante. Esta condição pode ser expressa matematicamente através de

$$\frac{dC_X}{dt} = 0 \quad (5.74)$$

Esta expressão designa-se por “condição de estado estacionário” e permite simplificar a dedução da lei cinética prevista por um mecanismo reacional.

No entanto, para aplicar o “método de estado estacionário” é necessário considerar que:

- 1- O método de estado estacionário não pode ser empregue em reações com espécies intermédias presentes em quantidade significativas;
- 2- Não pode ser aplicado durante o período de indução;
- 3- A condição de estado estacionário é apenas aplicada a espécies intermédias, não podendo ser aplicada a reagente e a produtos;
- 4- Não pode ser aplicada a situações de indução “explosiva”;
- 5- Não pode ser aplicado a reações autocatalíticas, onde os produtos aceleram a velocidade da reação; nesta situação as concentrações das espécies intermédias são oscilantes.

Vejamos a aplicação do princípio exposto na equação (5.74) a alguns mecanismos:

²⁴ Na verdade o tempo de indução é tanto mais curto quanto maior for a razão k_2/k_1 .

Mecanismo 1



As equações de velocidade associadas a este mecanismo são
Para os reagentes A e B

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_X \quad (5.76)$$

Para a espécie intermediária X

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_X - k_2 C_X \quad (5.77)$$

E para o produto da reação Z

$$\frac{dC_Z}{dt} = k_2 C_X \quad (5.78)$$

Aplicando o tratamento de estado estacionário, não haverá variação da concentração da espécie intermédia X

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_X - k_2 C_X = 0 \quad (5.79)$$

resultando que

$$C_X = \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2} \quad (5.80)$$

e aplicando este resultado à equação (5.78)

$$v = \frac{dC_Z}{dt} = k_2 \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2} \quad (5.81)$$

Dependendo dos valores relativos de k_{-1} e de k_2 a equação (5.81) pode ser simplificada.

Deste modo, se $k_2 \gg k_{-1}$

$$v = \frac{dC_Z}{dt} = k_2 \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2} \approx k_1 C_A C_B \quad (5.82)$$

ou se $k_2 \ll k_{-1}$

$$v = \frac{dC_Z}{dt} = k_2 \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2} \approx k_2 \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1}} \approx k_2 K_{eq} C_A C_B \quad (5.83)$$

resultando em cinéticas de segunda ordem (primeira ordem relativamente a cada reagente).

Mecanismo 2 (catálise enzimática – mecanismo de *Michaelis Menten*)

As enzimas (E) são proteínas que funcionam como catalisadores biológicos. Um caso simples ocorre quando há apenas um substrato (S), por exemplo na hidrólise de um ester.

O seguinte mecanismo foi proposto em 1913 por *Leonor Michaelis* e por *Maud Menten*:



Para analisar este mecanismo pelo método do estado estacionário deve escrever-se que a concentração da espécie intermédia (ES) não varia com o tempo

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} = 0 \quad (5.85)$$

O número de variáveis da equação (5.85) pode ser reduzido se se aplicar um balanço material à enzima

$$C_{E_0} = C_E + C_{ES} \quad (5.86)$$

resultando que

$$C_{ES} = \frac{k_1 C_{E_0} C_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_S} \quad (5.87)$$

resultado que pode ser substituído na equação de velocidade

$$v = k_2 C_{ES} = k_2 \frac{k_1 C_{E_0} C_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_S} = \frac{k_2 C_{E_0} C_S}{\left[\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right] + C_S} \quad (5.88)$$

sendo este resultado vulgarmente escrito como

$$v = \frac{VC_S}{k_m + C_S} \quad (5.89)$$

k_m é designado habitualmente por constante de *Michaelis*.

A equação (5.89) pode ser aplicada em dois casos particulares:

i) no caso de $C_S \gg k_m$ resulta simplesmente

$$v = V \quad (5.90)$$

sendo esta equação representativa de uma cinética de ordem zero (ou como por vezes se designa “pseudo-ordem zero”). Neste caso a quebra de ligação enzima-substrato é o passo limitante da reação.

ii) no caso de $C_S \ll k_m$ resulta

$$v = \frac{V}{k_m} C_S \quad (5.91)$$

sendo esta equação representativa de uma cinética de ordem um (ou como por vezes se designa “pseudo-ordem um”).

A representação gráfica da cinética de *Michaelis-Menten* está feita na figura 5.2.

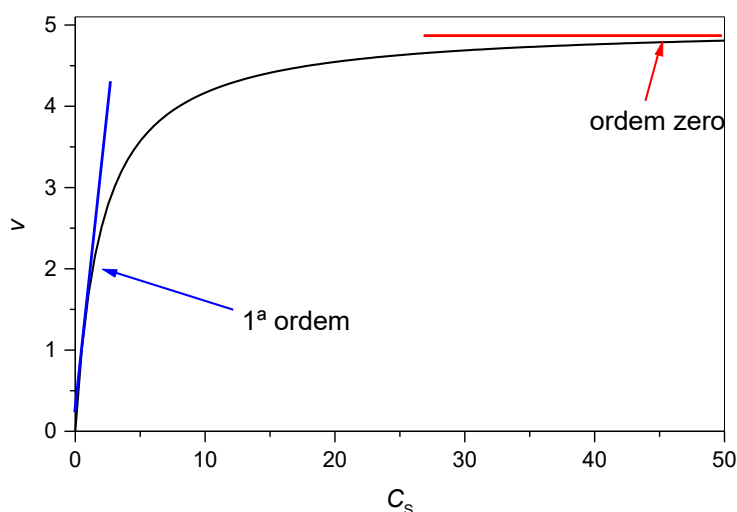


Figura 5.10 – Representação gráfica da equação (5.89) para o caso de $V=5$ e $k_m=2$. Para valores de C_S baixos (<1) verifica-se uma cinética de pseudo primeira ordem. Para valores de C_S elevados (>20) verifica-se uma cinética de pseudo-ordem zero.

Os valores dos parâmetros variam muito entre diferentes enzimas.

Enzima	k_m (M)	k_{cat} (s^{-1})	k_{cat}/k_m ($M^{-1}s^{-1}$)
Quimotripsina	$1,5 \times 10^{-2}$	0,14	9,3
Pepsina	$3,0 \times 10^{-4}$	0,50	$1,7 \times 10^3$
T-RNA synthetase	$9,0 \times 10^{-4}$	7,6	$8,4 \times 10^3$
Ribonuclease	$7,9 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^2$	$1,0 \times 10^5$
Anidrase carbónica	$2,6 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^5$	$1,5 \times 10^7$
Fumarase	$5,0 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^2$	$1,6 \times 10^8$

A constante k_{cat}/k_m (eficiência catalítica) é uma medida da eficiência com que uma enzima converte um substrato num produto. As enzimas com difusão limitada, como a fumarase, funcionam no limite superior teórico de $10^8 - 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, limitadas pela difusão do substrato no centro ativo.

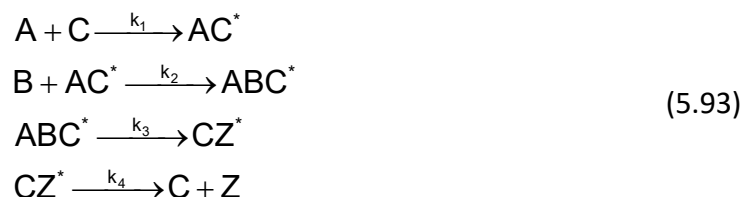
Mecanismo 3 (catálise)

Num mecanismo catalítico típico, o catalisador reage com um ou mais reagentes para formar espécies intermédias. Estas, por sua vez, originam o produto final da reação, regenerando o catalisador.

Um mecanismo típico em que C representa o catalisador, A e B os reagentes e Z o produto final da reação, a reação global seria:



E um possível mecanismo:



Neste mecanismo as espécies intermédias estão assinaladas com *.

A análise deste mecanismo pelo método de estado estacionário, conduz às seguintes equações:

Velocidade da reação:

$$v = k_4 C_{CZ^*} \quad (5.94)$$

Condição de estado estacionário para as espécies intermédias:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CZ^*}}{dt} &= k_3 C_{ABC^*} - k_4 C_{CZ^*} = 0 \\ \frac{dC_{ABC^*}}{dt} &= k_2 C_{AC^*} C_B - k_3 C_{ABC^*} = 0 \\ \frac{dC_{AC^*}}{dt} &= k_1 C_A C_C - k_2 C_{AC^*} C_B = 0 \end{aligned} \quad (5.95)$$

Dado que precisamos de explicitar C_{CZ^*} podemos somar estas três equações e obter:

$$k_1 C_A C_C - k_4 C_{CZ^*} = 0 \quad (5.96)$$

Ou seja

$$C_{CZ^*} = \frac{k_1 C_A C_C}{k_4} \quad (5.97)$$

E substituindo na equação de velocidade (5.94) resulta em:

$$v = k_4 C_{CZ^*} = k_4 \frac{k_1 C_A C_C}{k_4} = k_1 C_A C_C \quad (5.98)$$

Conclui-se que a concentração do catalisador aparece na equação de velocidade, cujo passo limitante é a primeira reação (k_1). A equação de velocidade prevista por este mecanismo é

de segunda ordem. No entanto, como a concentração de catalisador permanece constante durante a reação, muitas vezes determina-se uma cinética de pseudo primeira ordem:

$$v = k_{obs} C_A \quad \text{em que } k_{obs} = k_1 C_C \quad (5.99)$$

Mecanismo 4 (formação de radicais livres)

Os iões são poucos importantes nas reações em fase gasosa, dado que os radicais livres são mais facilmente formados. Por outro lado os radicais livres são intermediários importantes nas reações.

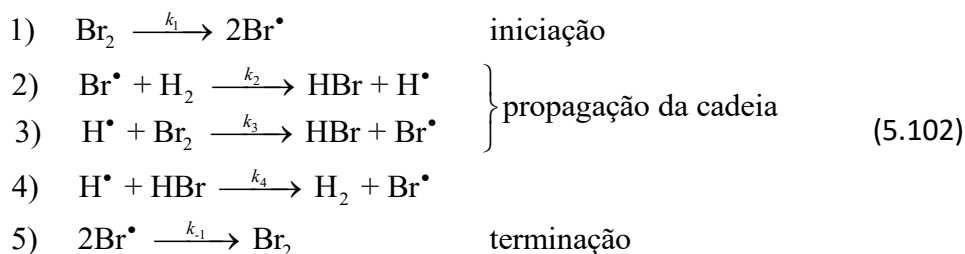
Por exemplo na reação entre o hidrogénio e o bromo



a velocidade da reação é dada por

$$v = \frac{k C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + \frac{1}{m} \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}} \quad (5.101)$$

O mecanismo proposto para explicar esta equação cinética é



A primeira reação, a produção de átomos de bromo é designada por reação de iniciação, dado que inicia todo o processo. As reações 2 e 3 são designadas por etapas de propagação da cadeia. Os átomos de Bromo desaparecem na reação 2 e reaparecem na reação 3; os átomos de hidrogénio desaparecem na reação 3 e reaparecem na reação 2. A reação 4 deriva do facto de na equação de velocidade o HBr aparecer em denominador; o HBr reduz a velocidade removendo átomos de H. A reação 5 é a inversa de reação 1.

Uma reação deste tipo é designada por reação em cadeia. Um dos aspetos essenciais é que é uma reação em ciclo fechado, e as espécies intermediárias são consumidas numa etapa e regeneradas noutra. Estas espécies intermédias podem ser átomos, radicais ou iões.

A lei cinética geral pode ser deduzida a partir do mecanismo da equação (5.102):

Na primeira etapa escreve-se a equação de velocidade de formação do HBr:

$$v = k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} + k_3 C_{H^\bullet} C_{Br_2} - k_4 C_{H^\bullet} C_{HBr} \quad (5.103)$$

O método do estado estacionário pode ser aplicado relativamente às espécies intermédias H^* e Br^* , resultando as equações:

$$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_{Br} C_{H_2} - k_3 C_{H^*} C_{Br_2} - k_4 C_{H^*} C_{HBr} = 0 \quad (5.104)$$

e

$$\frac{dC_{Br}}{dt} = k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br} C_{H_2} + k_3 C_{H^*} C_{Br_2} + k_4 C_{H^*} C_{HBr} - k_{-1} C_{Br^*}^2 = 0 \quad (5.105)$$

Obtêm-se, assim duas equações com duas incógnitas, C_H e C_{Br} . A solução para C_{Br} é fácil de obter adicionando as equações (5.104) e (5.105):

$$k_1 C_{Br_2} - k_{-1} C_{Br^*}^2 = 0 \quad (5.106)$$

ou seja

$$C_{Br^*} = \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) C_{Br_2}} \quad (5.107)$$

Inserindo este resultado na equação (5.104) obtém-se

$$k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} C_{Br_2}^{1/2} C_{H_2} - k_3 C_{H^*} C_{Br_2} - k_4 C_{H^*} C_{HBr} = 0 \quad (5.108)$$

e

$$C_{H^*} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} C_{Br_2}^{1/2} C_{H_2}}{k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}} \quad (5.109)$$

A forma mais simples de substituir os resultados das equações (5.107) e (5.109) consiste em voltar às equações (5.103) e (5.104) que são muito parecidas. Substituindo o resultado da equação (5.104) na equação (5.103) obtém-se simplesmente

$$v_{HBr} = 2k_3 C_H C_{Br_2} \quad (5.110)$$

e aplicando o resultado da equação (5.109) fica

$$v_{HBr} = \frac{2k_2 k_3 \left(k_1/k_{-1}\right)^{1/2} C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}}{k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}} = \frac{2k_2 \left(k_1/k_{-1}\right)^{1/2} C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + (k_4/k_3) (C_{HBr}/C_{Br_2})} \quad (5.111)$$

Esta equação tem a mesma forma da equação empírica (5.101) com

$$k = 2k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} \quad \text{e} \quad m = k_3/k_4 \quad (5.112)$$

A razão porque o termo $C_{\text{HBr}}/C_{\text{Br}_2}$ aparece em denominador deve-se ao facto de HBr inibir a reacção (através da reacção 4), mas o Br_2 reduz a quantidade de inibidor, uma vez que nas reacções 3 e 4 o Br_2 e o HBr competem pelos átomos de H.

Mecanismo 5 (reacções na superfície de um sólido)²⁵

Reacções nas superfícies são reacções nas quais pelo menos uma das etapas do mecanismo de reacção é a adsorção de um ou mais reagentes. Os mecanismos para essas reacções e as equações de velocidade são de extrema importância para a catálise heterogénea.

Geralmente propõem-se dois mecanismos:

Decomposição simples

No mecanismo de reacção simples o reagente A é adsorvido na superfície do catalisador S, decompondo-se em seguida. Este mecanismo pode ser representado pelas equações:



Para resolver este mecanismo pelo método de estado estacionário, é necessário definir a fração de superfície total do catalisador ocupado pelo reagente A adsorvido:

$$\theta_A = \frac{C_{AS}}{C_S} \quad (5.114)$$

A velocidade da reacção é definida através da segunda equação:

$$v = k_2 C_{AS} = k_2 C_S \theta_A \quad (5.115)$$

A condição de estado estacionário é:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_S^* - k_2 C_{AS} - k_{-1} C_{AS} = 0 \quad (5.116)$$

Em que C_S^* é a concentração de S em estado estacionário,

$$C_S^* = C_S(1 - \theta_A) \quad (5.117)$$

uma vez que parte da superfície está já ocupada pela espécie A adsorvida, AS. Assim, utilizando as equações (5.114) e (5.117), a equação (5.116) fica:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_S(1 - \theta_A) - k_2 C_S \theta_A - k_{-1} C_S \theta_A = 0 \quad (5.118)$$

O que resulta em:

²⁵ https://en.wikipedia.org/wiki/Reactions_on_surfaces

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (5.119)$$

E substituindo na equação (5.115):

$$v = \frac{k_1 k_2 C_A C_S}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (5.120)$$

Esta equação é idêntica à equação (5.88) do mecanismo de Michaelis-Menten, uma vez que o mecanismo (5.113) é idêntico ao mecanismo (5.84).

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Nesse mecanismo, sugerido por *Irving Langmuir* em 1921 e desenvolvido por *Cyril Hinshelwood* em 1926, duas moléculas adsorvem em locais vizinhos e as moléculas adsorvidas sofrem uma reação biomolecular:



Tal como anteriormente definem-se as frações de superfície total do catalisador ocupado pelos reagentes A e B adsorvidos, bem como a fração livre, θ_E :

$$\theta_A = \frac{C_{AS}}{C_S} ; \quad \theta_B = \frac{C_{BS}}{C_S} ; \quad \theta_A + \theta_B + \theta_E = 1 \quad (5.122)$$

A velocidade da reação é definida através da terceira equação do mecanismo (5.121):

$$v = k_3 C_{AS} C_{BS} = k_3 \theta_A C_S \theta_B C_S = k_3 \theta_A \theta_B C_S^2 \quad (5.123)$$

Para a condição de estado estacionário é necessário escrever duas equações referentes às espécies adsorvidas AS e BS, tomando ainda em consideração que no estado estacionário:

$$C_S^* = C_S \theta_E \quad (5.124)$$

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_S^* - k_{-1} C_{AS} - k_3 C_{AS} C_{BS} = 0 \quad (5.125)$$

$$\frac{dC_{BS}}{dt} = k_2 C_B C_S^* - k_{-2} C_{BS} - k_3 C_{AS} C_{BS} = 0 \quad (5.126)$$

Aplicando as equações (5.122) e (5.124) resulta em:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_S \theta_E - k_{-1} C_S \theta_A - k_3 C_S \theta_A C_S \theta_B = 0 \quad (5.127)$$

$$\frac{dC_{BS}}{dt} = k_2 C_B C_S \theta_E - k_{-2} C_S \theta_B - k_3 C_S \theta_A C_S \theta_B = 0 \quad (5.128)$$

Resolvendo as duas equações:

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A \theta_E}{k_{-1} + k_3 C_S \theta_B} \quad \text{e} \quad \theta_B = \frac{k_2 C_B \theta_E}{k_{-2} + k_3 C_S \theta_A} \quad (5.129)$$

Para simplificar o modelo é razoável admitir que a reação 3 é uma etapa limitante da velocidade o que é fácil de entender: a probabilidade de duas moléculas adsorvidas poderem colidir é baixa. Assim, se o valor de k_3 for muito baixo as equações (5.129) podem ser simplificadas:

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A \theta_E}{k_{-1}} = K_1 C_A \theta_E \quad \text{e} \quad \theta_B = \frac{k_2 C_B \theta_E}{k_{-2}} = K_2 C_B \theta_E \quad (5.130)$$

Em que K_1 e K_2 representam as constantes de equilíbrio da primeira e segunda reações respetivamente.

Agora aplicando na equação (5.123) e considerando que o catalisador não se consome ou seja C_S é constante (ver 5.99):

$$v = k_3 K_1 C_A \theta_E K_2 C_B \theta_E C_S^2 = k C_A C_B \quad (5.131)$$

Concluindo-se que este mecanismo prevê uma ordem global 2 e ordem parcial de 1 relativamente a cada reagente.

No entanto se A tiver uma adsorção muito elevada a simplificação (5.130) não é válida. Neste caso a equação cinética resulta em:

$$v = k_3 C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A)^2} = \frac{k C_A C_B}{(1 + K_1 C_A)^2} \quad (5.132)$$

O que prevê ordem 1 relativamente a B (espécie menos adsorvida). Relativamente a A duas situações limite podem ocorrer:

- para concentrações baixas de A:

$$v = k_3 C_S^2 K_1 K_2 C_A C_B = k C_A C_B \quad (5.133)$$

Resultando uma cinética idêntica à equação (5.131).

- para concentrações elevadas de A:

$$v = k_3 C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_B}{K_1 C_A} = k \frac{C_B}{C_A} \quad (5.134)$$

Neste caso a ordem da reação é de -1 relativamente a A, significando que elevadas concentrações de A inibem a reação.

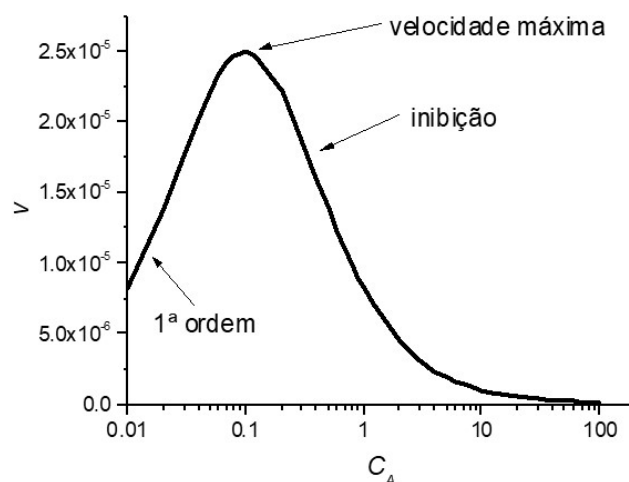


Fig. 5.11 - Representação da equação (5.132) nas seguintes condições: $k=0,1$; $C_B=0,01$; $K_1=10$. Esta representação mostra de a concentração de A faz aumentar a velocidade da reação (ordem 1) até uma determinada concentração limite, a partir do qual passa a inibir a reação.

5.6. Análise de Cinéticas Enzimáticas

O efeito da concentração do substrato na velocidade da reação

5.6.1 Introdução

O termo “cinética enzimática” implica o estudo da velocidade de uma reação catalisada por uma enzima e dos vários fatores que afetam essa velocidade, como a concentração do substrato da enzima. Para facilitar este estudo considera-se que a enzima em questão não possui características especiais, e que a conversão de um substrato dá apenas origem a um produto. Este aspeto poderá parecer pouco realista, dado que poucas enzimas têm apenas um substrato, mas fornecerá as bases necessárias para um posterior alargamento a sistemas mais complexos.

O estudo das propriedades de uma enzima inicia-se com a determinação da velocidade da reação em função da concentração do substrato, resultando habitualmente num gráfico como o da figura 3

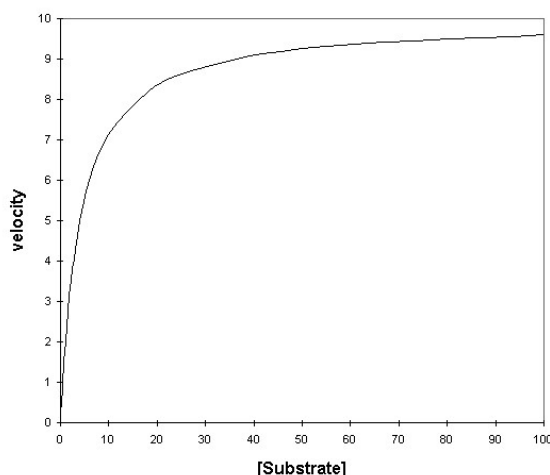


Figura 5.12 - Velocidade da reação em função da concentração do substrato

Obviamente que a dependência verificada na figura não é do tipo linear. É escrita matematicamente como sendo hiperbólica. A fundamentação teórica da equação que prevê o comportamento descrito na figura 3 já foi efetuada anteriormente (Mecanismo 2 – *Michaelis Menten*).

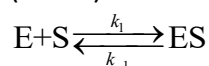
$$v = \frac{VC_s}{k_m + C_s} \quad (5.135)$$

As duas variáveis nesta equação são a velocidade da reação (v) e a concentração do substrato (C_s). As duas constantes V e k_m são interpretadas como:

V = velocidade máxima (ou velocidade limitante) da reação, muitas vezes escrita como $V_{m\acute{a}x}$. É a velocidade da reação para concentrações infinitas de substrato (aproximação assintótica). Esta velocidade nunca pode ser medida diretamente. Para estas elevadas

concentrações de substrato a velocidade está limitada pela conversão do complexo enzima-substrato no complexo enzima-produto.

k_m ou constante de *Michaelis*, é definida como a concentração do substrato que dá origem a uma velocidade igual a metade da velocidade máxima (figura 4). Esta parece ser uma definição muito simples, mas porque é tão interessante? A enzima liga-se ao substrato através de ligações químicas fracas que se quebram facilmente. Nesta reação estão em equilíbrio as espécies enzima (E), substrato (S) e complexo enzima-substrato (ES) como descrito anteriormente na equação (5.128):



Se examinássemos todas as moléculas de enzima individualmente num determinado instante, veríamos que parte delas existiria sob a forma livre (E), enquanto a outra parte existiria na forma combinada (ES). A posição deste equilíbrio é determinada pela concentração de substrato (C_s). Mais substrato desloca o equilíbrio para a direita. Na condição em que metade das moléculas de enzima estão livres (e a outra metade ligada) a velocidade é aproximadamente metade de $V_{m\acute{a}x}$. Valores de k_m elevados significam que foi necessário um valor elevado de concentração de substrato para que metade das moléculas de enzima se ligassem, o que significa que a força de ligação da enzima ao substrato é fraca. Pelo contrário, se as forças de ligação E-S forem fortes o equilíbrio é deslocado para a direita e os 50% de saturação serão obtidos com concentrações baixas de substrato.

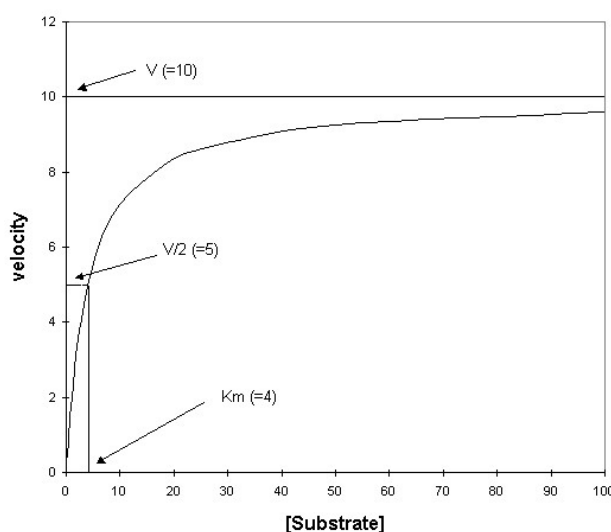


Figura 5.13 – Determinação aproximada de $V_{m\acute{a}x}$ e de k_m .

5.6.2 O efeito da concentração da enzima

Numa primeira análise da equação seríamos levados a dizer que a velocidade v era independente da concentração da enzima C_E , mas tal não é verdade. Na realidade analisando a equação 5.135 verificamos que a “constante” V é

$$V = k_2 C_{E_0} \quad (5.136)$$

Pelo que uma duplicação da concentração inicial da enzima C_{E0} deverá duplicar a velocidade máxima V .

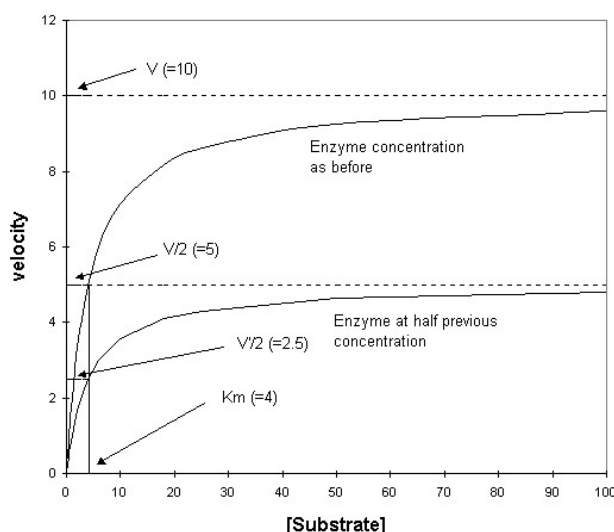


Figura 5.14 – Efeito da concentração da enzima em V

De salientar que a enzima, como qualquer catalisador, não se consome na reação, pelo que a sua quantidade total (livre mais a combinada) deverá ser constante, situação que é traduzida pela equação (5.137):

$$C_{E_0} = C_E + C_{ES} \quad (5.137)$$

É importante realçar também que o valor de k_m não se altera com a variação da concentração total de enzima.

5.6.3 Determinação dos parâmetros cinéticos

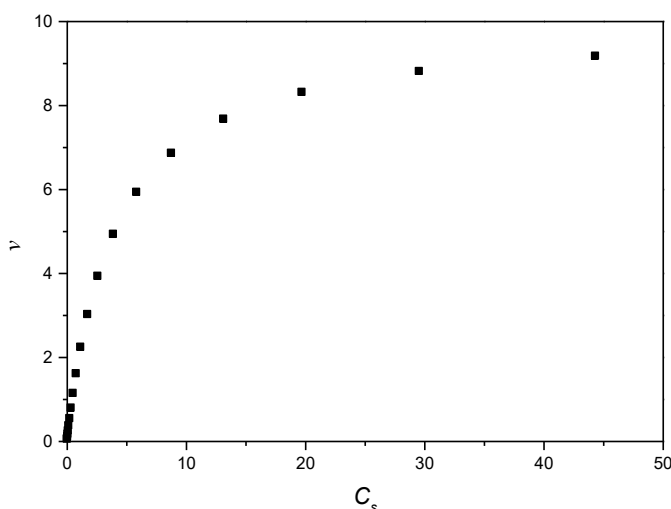
Com a breve explicação anterior deverá ser agora aparente a importância da correta determinação de V e de k_m para um enzimologista (bioquímico?). Há vários processos para obter esses valores, mas todos são baseados em dados laboratoriais experimentais da determinação da velocidade da reação para cada concentração de substrato (mantendo a concentração de enzima constante).

5.6.3.1 Uma enzima hipotética

Para podermos estudar os métodos para a determinação de V e de k_m precisamos de “inventar” uma enzima, isto é vamos começar por imaginar uma enzima hipotética cujos valores são $V = 10$ e $k_m = 4$. Para já não importa as unidades, uma vez que estamos lidar matematicamente com a situação e não fisicamente.

Recorrendo a uma folha de cálculo, podemos então calcular os pontos experimentais que obteríamos em laboratório e efetuar a respetiva representação gráfica:

C_s	v
0.02	0.05
0.03	0.07
0.05	0.11
0.07	0.17
0.10	0.25
0.15	0.37
0.23	0.54
0.34	0.79
0.51	1.14
0.77	1.61
1.15	2.24
1.73	3.02
2.59	3.93
3.89	4.93
5.84	5.93
8.76	6.86
13.14	7.67
19.71	8.31
29.56	8.81
44.34	9.17


 Figura 5.15 - Curva $v(C_s)$

5.6.3.2 Determinação dos parâmetros V e k_m por análise da curva $v(C_s)$

A análise visual da figura 6 permite-nos estimar que V deverá ter um valor superior a 9 e que k_m (lido a $V/2$) deverá ser próximo de 3.5 a 4.

Claro que desta forma apenas podemos obter uma estimativa grosseira dos valores de V e k_m .

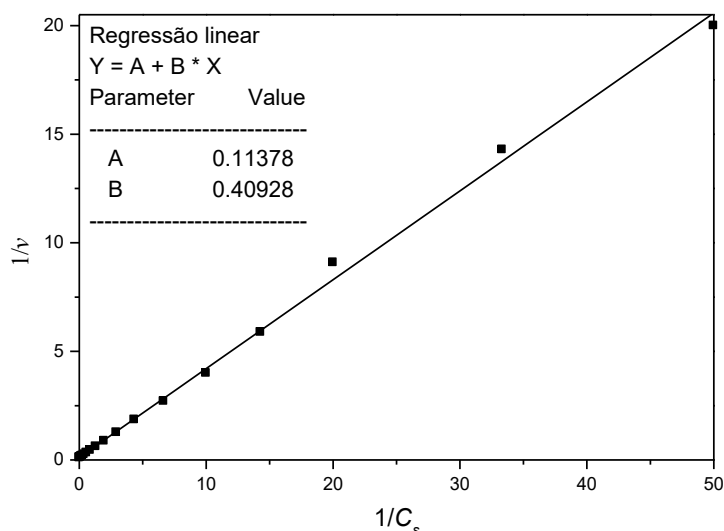
Os valores mais rigorosos apenas podem ser obtidos com os métodos matemáticos e computacionais que passamos a descrever. Qualquer máquina de calcular gráfica ou folha de cálculo (Excel) poderá ser usada como a ferramenta de trabalho para o efeito.

5.6.3.3 O método de *Lineweaver-Burk*

Este é um dos métodos mais populares, sendo também designado pelo método do duplo recíproco. O método deriva de uma simples conversão matemática da equação de *Michaelis-Menten* para:

$$\frac{1}{v} = \frac{k_m}{V} \frac{1}{C_s} + \frac{1}{V} \quad (5.138)$$

Esta equação representa uma reta num gráfico de $1/v$ em função de $1/C_s$. A determinação do declive e da ordenada na origem permitem-nos obter os valores de V e k_m .


 Figura 5.16 – Linearização pelo método de *Lineweaver-Burk*

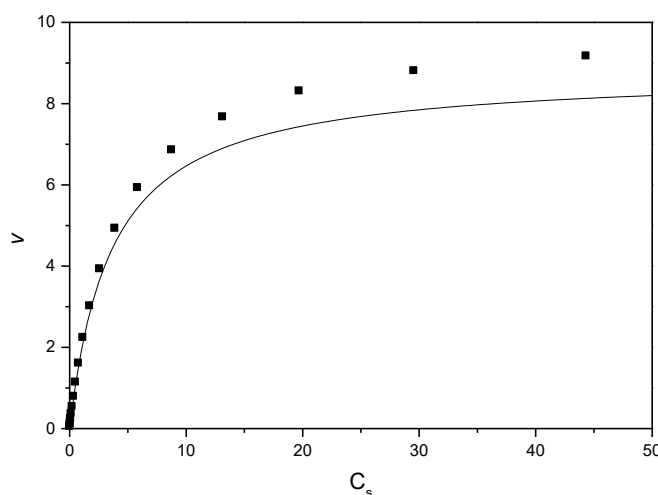
Comparando a equação (5.138) com os resultados obtidos graficamente, conclui-se que:

$$\frac{k_m}{V} = 0.40928 \quad \frac{1}{V} = 0.11378$$

$$V = 8.789 \quad k_m = 3.597$$

Comentários:

Se fosse possível obter dados experimentais sem erros associados, o método de *Lineweaver-Burk* seria ótimo para determinar os parâmetros cinéticos. Contudo o mundo não é perfeito, há sempre erros experimentais e este modelo não lida bem com esses erros. A representação gráfica dos resultados obtidos é dada na figura seguinte, sendo bem representativa de que os valores obtidos de k_m e de V não são os mais corretos.


 Figura 5.17 – Simulação comparando os resultados experimentais com os valores de V e k_m obtidos

5.6.3.4 O método de *Eadie-Hofstee*

Tal como no método anterior a equação (5.135) é reescrita como:

$$v = -k_m \frac{v}{C_s} + V \quad (5.139)$$

Sendo necessário efetuar a seguinte representação gráfica:

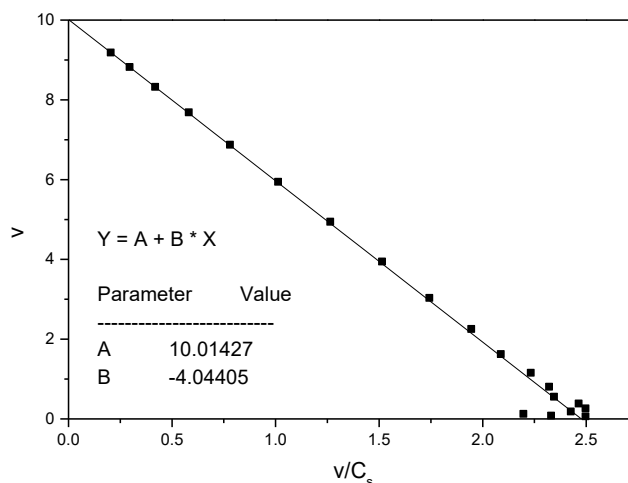


Figura 5.18 – Linearização pelo método de *Eadie-Hofstee*

Comparando a equação (5.157) com os resultados obtidos graficamente obtém-se que:

$$V = 10.014 \quad k_m = 4.044$$

Comentários:

Este método fornece habitualmente melhores resultados que o método anterior, o que pode ser confirmado na seguinte representação gráfica. No entanto está muito dependente da determinação correta da velocidade, uma vez que esta aparece representada nos dois eixos.

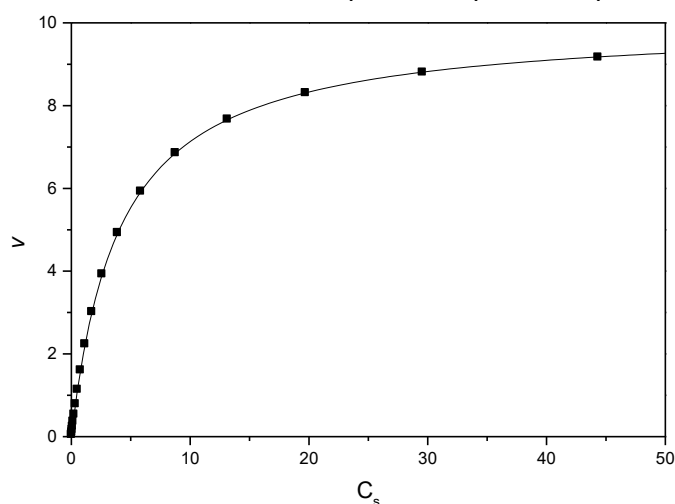


Figura 5.19 – Simulação comparando os resultados experimentais com os valores de V e k_m obtidos

5.6.3.5 O método de *Hanes*

Tal como no método anterior a equação (5.135) é reescrita como:

$$\frac{C_s}{v} = \frac{1}{V} C_s + \frac{k_m}{V} \quad (5.140)$$

Sendo necessário efetuar a seguinte representação gráfica:

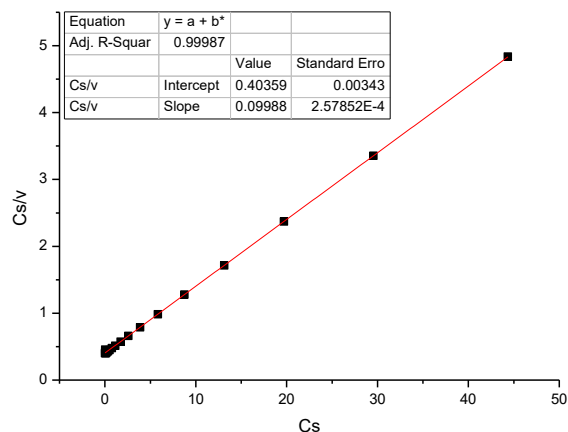


Figura 5.20 – Linearização pelo método de Hanes

$$1/V = 0.09988 \Rightarrow V = 10.01$$

$$K_m/V = 0.40359 \Rightarrow k_m = 4.04$$

5.6.3.6 O método computacional

Hoje em dia, há diversas aplicações que permitem obter diretamente os valores de k_m e V a partir da equação (5.135). No programa *Microcal Origin*, por exemplo, é muito fácil obter o seguinte resultado:

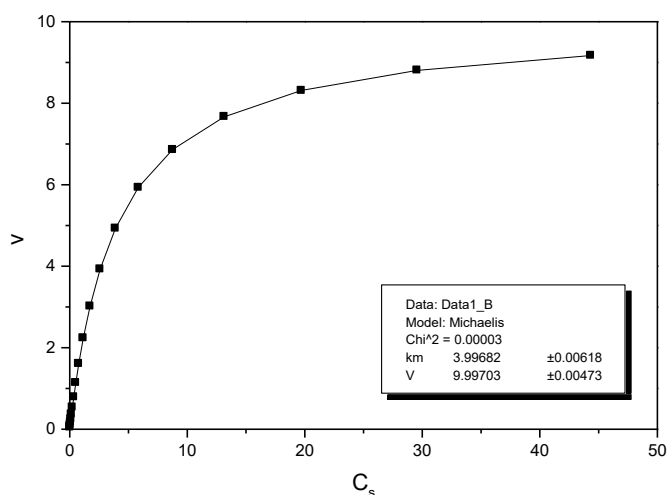


Figura 5.21 – Resultados obtidos por otimização não linear utilizando o *Microcal Origin*

Comentários: este método está naturalmente dependente da utilização de um computador ou de uma máquina gráfica mais poderosa. No entanto fornece resultados de k_m e de V muito bons.

Nota extra:

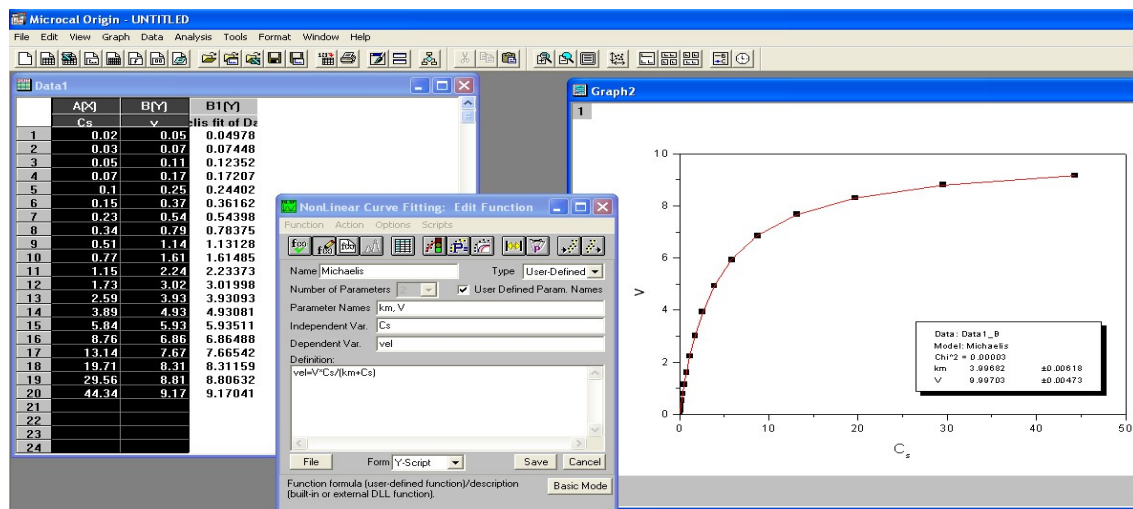


Fig 5.22 - Dados “experimentais”, modelo de ajuste de *Michaelis-Menten* e respetiva representação gráfica no programa *Microcal Origin*.

Departamento de Química

LICENCIATURA EM BIOQUÍMICA

**FICHAS TEÓRICO-PRÁTICAS DE
QUÍMICA-FÍSICA**



Pedro Bandeira Tavares
Professor Associado

Introdução

Para que os conhecimentos lecionados pelo professor possam contribuir para aprofundar o conhecimento científico dos alunos, caberá a estes desempenhar uma papel muito relevante, habitualmente designado por ESTUDO.

A primeira parte do ESTUDO deverá ser uma revisão dos conteúdos lecionados, utilizando os apontamentos fornecidos, realizando as atividades sugeridas, complementado com o livro recomendado, acompanhando os problemas resolvidos de aplicação.

A segunda parte do ESTUDO são estas fichas de problemas propostos.

Os problemas destas fichas destinam-se à aplicação prática dos conceitos lecionados nas aulas teóricas. As fichas 1 a 5 estão organizadas para que o aluno vá aplicando os conhecimentos de uma forma gradual, habituando-se às equações, às conversões de unidades e à relação entre os diversos conteúdos ministrados. Os primeiros problemas de cada ficha são resolvidos nas aulas de caráter teórico-prático, com o auxílio do professor. Os alunos devem ganhar autonomia na sua resolução e, para o efeito, devem tentar a sua resolução prévia em casa, antes da respetiva aula. Durante as aulas são resolvidos alguns problemas. Não há tempo para os resolver todos. Alguns problemas são iniciados na aula e completados em casa. A segunda parte das fichas 1 a 5 é constituída por problemas de consolidação de conhecimentos. Estes problemas devem ser resolvidos pelo aluno em casa, eventualmente com os colegas, numa discussão salutar sobre a matéria. As aulas tutoriais (OT) podem ser aproveitadas para esclarecimento das dúvidas que estes problemas levantaram.

A terceira parte do ESTUDO será a ficha 6 - Revisões. Nesta ficha, o aluno encontra problemas típicos de exame. As dúvidas suscitadas pela ficha são respondidas nas últimas aulas da UC, designadas por revisões ou aulas tutoriais.

O docente está sempre disponível para, no horário indicado no SIDE, e após marcação prévia por um aluno ou grupos de alunos, responder às questões colocadas.

A utilização da MÁQUINA DE CALCULAR gráfica é indispensável para todas as aulas práticas e teórico-práticas. Nesta U.C. a máquina de calcular é uma ferramenta de trabalho, tal como um lápis ou um caderno.

Pedro Tavares

Ficha de trabalho nº1 – Manómetros e Gases

- Os contadores de gás natural estão calibrados em m^3 (PTN). Calcule o número de moles/s de gás natural equivalentes a um consumo de $1 \text{ m}^3/\text{hora}$. R: $0,0124 \text{ mol/s}$
- A Fossa das Marianas (Oceano Pacífico) tem 11328 m de profundidade. Calcule a pressão a que um submarino está sujeito a essa profundidade. Converta o valor obtido em bar. A densidade da água do mar, sob o efeito da salinidade, varia entre $1,020$ e $1,029 \text{ g cm}^{-3}$. Nas profundezas do oceano atinge um valor próximo de $1,050 \text{ g cm}^{-3}$. R: 1139 bar
- Um dos problemas com que os automobilistas se deparam quando vão ajustar a pressão dos pneus consiste nas unidades dos sistemas. Alguns estão em bar, outros em psi (lbin^{-2}). Felizmente há muitos sistemas que apresentam ambas as unidades (ver figura). A pressão típica de um pneu de automóvel ronda os $2,5$ bares. Converta esse valor em psi. R: $36,3 \text{ psi}$
- Um caminhante saiu de Vila Real (400 m) onde registou uma pressão de 726 Torr . Depois de subir às antenas do Marão, verifica uma pressão de 675 Torr .
 - A que altitude se localizam as antenas? Considere o ar a uma temperatura média de 20°C . R: 1028 m
 - Refaça o cálculo anterior considerando que a temperatura do ar baixa $6,5^\circ\text{C}$ por cada 1000 m de altura e que em Vila Real estão 25°C . Utilize a equação: $T = T_0 - 6,5 \times 10^{-3} h$
- Pretende-se calcular o volume de uma linha de vácuo. Para o efeito a linha de vácuo foi colocada a $10,4 \text{ mTorr}$ e um frasco com uma capacidade de $0,251 \text{ dm}^3$ e à pressão de 697 Torr foi ligado à linha. Após a abertura da válvula separadora o conjunto alcançou o equilíbrio à pressão de 287 Torr . Assumindo condições isotérmicas qual será o volume da linha de vácuo. R: $0,359 \text{ dm}^3$
- Pretende-se dimensionar um balão de hélio capaz de elevar cargas de 1000 kg . Assumindo uma temperatura de 290 K e uma pressão de $0,940 \text{ atm}$, calcule o volume necessário para o balão. Assuma que o ar é constituído por 80% de N_2 e 20% de O_2 . R: 1021 m^3
- A decomposição do KClO_3 num frasco fechado produz $27,8 \text{ cm}^3$ de O_2 que são recolhidos no frasco, por cima da água, à temperatura de $27,5^\circ\text{C}$. A pressão de vapor da água a esta temperatura é de $27,5 \text{ Torr}$. Se a pressão no frasco for de $751,4 \text{ Torr}$, calcule o volume que o gás seco ocuparia a $25,0^\circ\text{C}$ e $1,00 \text{ bar}$. R: $26,6 \text{ cm}^3$
- Para determinar uma estimativa do zero absoluto a densidade do ar foi medida a -85°C ($1,877 \text{ g L}^{-1}$) a 0°C ($1,294 \text{ g L}^{-1}$) e a 100°C ($0,946 \text{ g L}^{-1}$). Com estes dados determine uma estimativa do zero absoluto de temperatura em graus Celsius. R: $-272,8^\circ\text{C}$
- As constantes de Van der Waals para o C_2H_6 são $a = 5,49 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ e $b = 0,0638 \text{ L mol}^{-1}$; Calcule estes valores para o Sistema Internacional de unidades.
- Os cilindros de gás comprimido são cheios até à pressão de 200 bar . Qual o volume molar do oxigénio nestas condições à temperatura de 25°C , com base em a) comportamento de gás perfeito R: $1,239 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$; b) comportamento de Van der Waals R: $1,108 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$. Dados: constantes de Van der Waals para o O_2 : $a = 1,382 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ e $b = 0,03186 \text{ L mol}^{-1}$. Para a resolução deste problema recomenda-se a verificação de que a máquina de calcular gráfica permite a resolução algébrica de equações do 3º grau.
- As propriedades críticas para o Cl_2 são $T_c = 417 \text{ K}$ e $P_c = 77,1 \text{ bar}$.
 - Calcule os coeficientes de Van der Waals para o Cl_2 . $a = 0,6577 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 5,621 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
 - Calcule o volume molar do cloro a 300 K e 200 atm com i) a equação dos gases perfeitos R: $1,231 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$; ii) com a equação de Van der Waals R: $7,365 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.
 - Elabore um gráfico P vs V_m com a isotérmica de Van der Waals a 300 K .
- (aula → casa) As trocas gasosas entre uma bolha de gás que ascende e a água são de grande importância na Natureza. Dentro dos fenômenos naturais estão as fontes de água mineral (p.e. Pedras Salgadas), a fotossíntese subaquática, ou o arejamento de águas em sistemas de tratamento de efluentes.
 - Imagine que um mergulhador subaquático está a 50 m de profundidade e origina a formação de uma bolha de ar de $0,3 \text{ cm}$ de diâmetro (àquela profundidade). Qual o diâmetro da bolha no momento em que ascende à superfície.
 - Elabore um gráfico (ou dois) em que represente o diâmetro e a área superficial dessa bolha em função da profundidade.
- (aula → casa) Marte é o quarto planeta a partir do sol, e possui uma atmosfera muito diferente da atmosfera terrestre. Em comparação com a Terra, a atmosfera de Marte é muito rarefeita. A pressão atmosférica na superfície varia entre um mínimo de 30 Pa no Monte Olimpo para mais de 1155 Pa em Hellas Planitia, com uma pressão média ao nível da superfície de 600 Pa . A atmosfera de Marte é composta por cerca de $95,7\%$ de dióxido de carbono, $1,6\%$ de argon e $2,7\%$ de azoto, juntamente com traços de oxigénio e água. A atmosfera é muito empoeirada, contendo partículas de

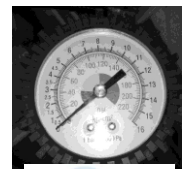


Imagem das bolhas ascendentes na região central da coluna com água

cerca de 1,5 µm de diâmetro que dão ao céu marciano uma cor opaca quando vista da superfície. A temperatura média da superfície é de -63°, variando desde um mínimo de -143°C até um máximo de 35°C.

Localize em termos de altura relativa o Olympus Mons e as depressões de Hellas Planitia. Indique claramente as aproximações de cálculo que efetuar. R: 32414 m ; -7086 m

14. (Em casa) Numa dada experiência, encheu-se um recipiente com diferentes quantidades de tolueno gasoso, sendo este depois fechado. Para duas temperaturas do recipiente obtiveram-se os dados da tabela 1. Com estes dados:

a) Verifique se o tolueno se comporta como gás perfeito, nas duas temperaturas, pelos dois processos sugeridos; justifique as suas interpretações dos resultados:

- Calcule o fator de compressibilidade e represente graficamente este em função da pressão;
- Represente graficamente a pressão em função do inverso do volume molar;

V (m³/mol)	T=350 K	T=400 K
	P (Pa)	P (Pa)
0.171	1.715E+04	1.944E+04
0.256	1.141E+04	1.299E+04
0.384	7.574E+03	8.641E+03
0.577	5.041E+03	5.762E+03
0.865	3.362E+03	3.842E+03
1.297	2.242E+03	2.562E+03
1.946	1.495E+03	1.708E+03

b) Represente numa tabela e num gráfico como é que a densidade experimental do tolueno variou com a pressão, à temperatura de 400 K. Nota: não utilize a equação dos gases perfeitos. Use os dados da tabela e a massa molar do tolueno.

c) Utilizando a equação de Van der Waals preveja a relação entre o volume molar (valores da tabela) e a pressão do tolueno para a temperatura de 350 K. Constantes de Van der Waals para o tolueno: $a=24,38 \text{ L}^2\text{bar/mol}^2$; $b=0,1463 \text{ L/mol}$

15. (Em casa) Os altímetros, como por exemplo os existentes em aviões, têm uma calibração que converte pressão em altitude. No entanto, para que o valor da altitude seja correcto, devem ser corrigidos relativamente à pressão atmosférica local ao nível do mar.

a) Se um avião sair de Lisboa, onde se regista uma pressão atmosférica de 750 mmHg, e chegar a Nova Iorque, com uma pressão atmosférica de 775 mmHg, qual é o erro que o altímetro apresenta em altitude, antes de ser corrigido.

b) Considerando que a temperatura do ar é constante entre Vila Real (400 m) e o Marão (1400 m), elabore uma tabela e um gráfico que mostre como a densidade do ar varia com a altitude. Use as aproximações que considerar convenientes, indicando-as claramente.

16. (Em casa) Ao consultar o site da wikipédia (http://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas) aparece-me o seguinte texto:

The Redlich–Kwong equation is another two-parameter equation that is used to model real gases. It is almost always more accurate than the van der Waals equation, and often more accurate than some equations with more than two parameters. The equation is:

$$RT = P(V_m - b) + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{\frac{1}{2}}}(V_m - b)$$

where a and b two empirical parameters that are **not** the same parameters as in the van der Waals equation. These parameters can be determined:

$$a = 0.4275 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} ; \quad b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c}$$

a) Para a água, calcule as constantes de Redlich–Kwong a e b (em unidades S.I.)

b) Represente isotérmicas de Redlich–Kwong acima e abaixo da temperatura crítica.

c) Determine o volume molar da água a 15 atm e 200°C, comparando os valores obtidos com os reais e com os obtidos pela equação de van der Waals.

Outras sugestões de problemas para resolver:

- ATKINS & PAULA, Physical Chemistry for Life Sciences, pp. 23-24, exercícios F11 a F27

- ATKINS' Physical Chemistry, 8th edition, W.H.Freeman and Company (2006) ISBN 0-7167-8759-8, pp. 24-27,

- LAIDLER & MEISER, Physical Chemistry, Houghton Mifflin Company, (1999) pp. 3-17, exercícios 1.1 a 1.26.

Ficha de trabalho nº2 (parte 1)

- As densidades do gelo e da água a 0°C são respectivamente de 0,9168 e 0,9998 g cm⁻³. Qual a variação de energia interna ΔU e qual o trabalho realizado sobre o sistema ao fundir à pressão de 1 bar.
- As capacidades caloríficas molares da água líquida e do gelo são de 75,3 e 37,7 Jmol⁻¹K⁻¹ respectivamente (aprox. constantes).
 - Calcule a variação de entalpia associada ao congelamento da água sobrearrefecida a -10°C.
 - (em casa) Usando uma folha de cálculo, repita os cálculos anteriores elaborando uma tabela e um gráfico com a entalpia de fusão da água entre -20 e 0°C, a intervalos de 1°C.
- Num recipiente aberto a 25°C e 1 bar, 100 g de zinco reagem com H₂SO₄ diluído, produzindo hidrogénio gasoso. Calcule o trabalho realizado pelo gás libertado, assumindo que este tem comportamento ideal. Qual o trabalho que seria realizado se a reacção se processasse num recipiente fechado.
- Um *barman* coloca gelo numa bebida. Um cubo de gelo a 0°C com 100 g é colocado em 1 kg de água a 20°C.
 - Calcule a temperatura final do conjunto;
 - Qual a maior quantidade de gelo que o *barman* poderá adicionar por forma a que no final não reste fase sólida. Nota: assumo sistema adiabático; despreze a capacidade calorífica do copo.
- A capacidade calorífica do ar é muito menor que a da água, sendo este o motivo porque as regiões desérticas aquecem muito durante o dia e arrefecem à noite. Considerando que a capacidade calorífica do ar é aproximadamente constante e igual a 21 Jmol⁻¹K⁻¹ calcule:
 - a energia necessária para aquecer um compartimento com 5,5 m x 6,5 m x 3,0 m de 10°C até 20°C;
 - o tempo necessário para que um sistema de aquecimento de 1,5 kW efectue esse aumento de temperatura (despreze as perdas e o aquecimento dos objectos).
 - (em casa) Repita os cálculos anteriores efectuando considerações sobre o aquecimento das paredes em betão e do aquecimento dos objectos em madeira. Consulte tabelas adequadas com as capacidades caloríficas necessárias. Efectue uma representação gráfica da evolução da temperatura do compartimento com o tempo. Recomendação: utilize uma folha de cálculo.
- Um habitante da Lapónia (onde se regista a temperatura de -20°C) pretende ferver água para cozinhar peixe. Para tal cortou um bloco de gelo aproximadamente cúbico com 10 cm de aresta e colocou-o num tacho.
 - Calcule o número de moles de água dentro do tacho. Considere que $\rho_{\text{gelo}(-20^\circ\text{C})}=0,993 \text{ g cm}^{-3}$.
 - Calcule a quantidade de calor que deverá fornecer ao tacho para que a água entre em ebulição. Considere uma situação idealizada em que não há perdas de calor para o exterior. A capacidade calorífica do tacho é de 0,90 Jg⁻¹K⁻¹ e o tacho pesa 1,5 kg. As capacidades caloríficas molares da água líquida e do gelo são de 75,3 e 37,7 Jmol⁻¹K⁻¹ respectivamente (aproximadamente constantes).
 - Calcule a potência que deve ser fornecida ao sistema se pretender atingir a fervura em 10 minutos.
 - (em casa) Considere que a capacidade calorífica da água (líquida e gelo) varia com a temperatura. Repita os cálculos de b) nessa condição.
- A densidade da água líquida a 100°C é de 0,9584 g cm⁻³ e a densidade do vapor de água à mesma temperatura é de 0,000596 g cm⁻³. Se a entalpia padrão de evaporação da água à pressão de 1 bar for de 40630 Jmol⁻¹,
 - qual a variação de energia interna;
 - qual o trabalho realizado sobre o sistema durante a evaporação. R: $\Delta U=37612 \text{ J mol}^{-1}$; $w = -3018 \text{ J mol}^{-1}$.
- Pretende-se calcular a capacidade calorífica específica da pedra calcária (mármore).
 - Numa primeira experiência colocaram-se 499 g de água dentro de um copo de vidro e aqueceu-se o conjunto a 61,50°C, tendo isolado o sistema com esferovite. Verteram-se 296 g de água a 18,71°C dentro do copo, esperou-se 2 minutos e mediu-se a temperatura de equilíbrio como sendo de 46,12°C.
 - Numa segunda experiência pegou-se numa pedra calcária com 404 g a 20,00°C e colocou-se esta dentro da água (498 g) que estava no copo a 58,08°C, ficando a pedra completamente imersa. Desta vez a temperatura de equilíbrio obtida foi de 49,41°C.
 - Qual a capacidade calorífica do copo de vidro?
 - Qual a capacidade calorífica da pedra calcária?
 - Qual a capacidade calorífica específica da pedra calcária?
- (em casa) Um homem pesa 70 kg produzindo 10460 kJ de calor por dia.
 - Considere o homem um sistema isolado, com $c_p=4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$; se num dado instante a sua temperatura for de 37°C qual seria a sua temperatura 24 horas depois. R: 72,7°C
 - O homem é na realidade um sistema aberto, sendo o principal mecanismo de manutenção da temperatura a constante evaporação da água. Se a entalpia de vaporização da água a 37°C for de 43400 J mol⁻¹, qual a quantidade de água que é necessário evaporar por dia para manter a temperatura constante. R: 4,34 kg.

Problemas suplementares (para resolver em casa):

10. (em casa) Considere um sistema constituído por uma mole de gás perfeito ($c_v=3/2R$) que sofre as seguintes transformações: *i*) transformação isobárica, do ponto 1 (1,00 atm e 22.44 dm³) até ao ponto 2 (1,00 atm e 44,88 dm³); *ii*) transformação isocórica do ponto 2 ao ponto 3 (0,50 atm e 44,88 dm³); *iii*) transformação isotérmica do ponto 3 ao ponto 1.

- Determine as temperaturas dos três pontos;
- Calcule q , w , ΔU e ΔH para cada transformação;
- Calcule q , w , ΔU e ΔH para o ciclo completo.

11. (em casa) De acordo com o site da NIST (<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=ethanol&Units=SI>) alguns valores para o etanol são:

$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ/mol)	Temperatura (K)
38,56	351,5

$$c_p \text{ EtOH (l)} = 112,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$c_p \text{ EtOH (g)} (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 20,00 + 0,152T \text{ (válida para } 298 < T < 500 \text{ K)}$$

1.1 – Determine a entalpia de vaporização do etanol (EtOH) a 300 K.

1.2 – Elabore uma tabela e um gráfico onde represente a entalpia de vaporização do etanol em função da temperatura (de 298 a 351 K)

1.3 Compare os valores obtidos na alínea anterior, com o modelo seguinte.

A entalpia de vaporização de uma substância varia com a temperatura de acordo com a seguinte equação empírica (T_r =temperatura reduzida):

$$\Delta_{\text{vap}}H = A \exp(-\alpha T_r) (1 - T_r)^\beta$$

em que para o etanol:

Temperatura (K)	298 - 469
A (kJ/mol)	50,43
α	-0,4475
β	0,4989
T_c (K)	513,9

----- //

Dados suplementares:

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{água}} = 40630 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 100^\circ\text{C e } 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{água}} = 6025 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C e } 1 \text{ bar}$$

$$c_{p_{\text{gelo}}} (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 2,1 + 0,131 T$$

$$c_{p_{\text{água(l)}}} = 75,48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Sugestões de outros problemas para resolver:

ATKINS & PAULA, Physical Chemistry for Life Sciences, pp. 72-75, exercícios 1.10 a 1.28

ATKINS' Physical Chemistry, 8th edition, W.H.Freman and Company (2006) ISBN 0-7167-8759-8, pp. 73-75,

LAIDLER/MAISER, Physical Chemistry, 3rd ed, pp.51-83 e resolver os problemas pp. 89-93.

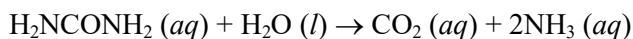
Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Química-Física, 1º ciclo de Bioquímica
Ficha de trabalho nº2 (parte 2)

1- Na tabela são apresentados os calores de combustão superior da α -D-Glucose e da Maltose a 298 K:

		$\Delta_c H$ (kJ mol ⁻¹)
α -D-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (c)	-2809,1
Maltose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (c)	-5645,5

Calcule a variação de entalpia associada à conversão de 1 mol de glucose cristalina em maltose.

2- Calcule a variação de entalpia associada à hidrólise da urea de acordo com a reacção:



Dados:

$$\Delta_f H_{\text{urea}} = -317,77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O} (l)} = -285,85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

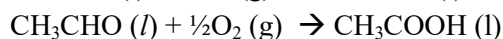
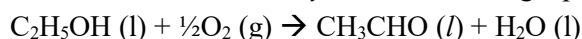
$$\Delta_f H_{\text{CO}_2 (aq)} = -413,80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{NH}_3 (aq)} = -80,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3- A entalpia padrão de formação do metano é de -74,81 kJ mol⁻¹ e do etano é de -84,68 kJ mol⁻¹. A entalpia padrão de sublimação da grafite é de 716,7 kJ mol⁻¹ e a de dissociação do hidrogénio é de 218,0 kJ mol⁻¹. Calcule

- 4.1 A entalpia de atomização do metano.
- 4.2 A entalpia de atomização do etano.
- 4.3 A entalpia da quebra da ligação C-H.
- 4.4 A entalpia da quebra da ligação C-C.

4- A bactéria *Acetobacter suboxydans* obtém energia pela oxidação do etanol de acordo com as reacções:



Sabendo que as entalpias de formação do etanol, acetaldeído e ácido acético são de -1370,7 kJ mol⁻¹, -1167,3 kJ mol⁻¹ e -876,1 kJ mol⁻¹ respetivamente, calcule $\Delta_r H^\circ$ daquelas duas reacções.

5- Estime a entalpia de vaporização da água a 37°C a partir do seu valor a 100°C (40,63 kJ mol⁻¹). Considere os valores médios das capacidades caloríficas da água líquida e do vapor de 75,29 JK⁻¹ mol⁻¹ e 33,9 JK⁻¹ mol⁻¹ respetivamente.

b) Repita os cálculos considerando que c_p é função da temperatura.

6- (aula→casa) Os bicos de Bunsen do laboratório funcionam com gás propano. Calcule a temperatura teórica de chama adiabática, para estes bicos, considerando um excesso de 50% de ar (21% O₂ e 79%N₂).

7 – (aula→ casa) Segundo o site da NIST as entalpias de formação e de combustão do metanol são as seguintes.

Quantidade	Valor	Unidades
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-205,0 ± 0.10	kJ/mol
$\Delta_c H^\circ_{\text{gas}}$	-763,68 ± 0.20	kJ/mol

7.1 – Aquelas duas quantidades são coerentes entre si? Justifique.

8 – (casa) De acordo com o site da NIST alguns valores para o metanol são:

1- Entalpia de vaporização <table border="1" data-bbox="140 226 528 309"> <tr> <th>$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ/mol)</th><th>Temperatura (K)</th></tr> <tr> <td>35,21</td><td>337,7</td></tr> </table> $c_p \text{ MeOH (l)} = 81,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $c_p \text{ MeOH (g)} (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 20,773 + 0,0777T$ (válida para $300 < T < 500 \text{ K}$)	$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ/mol)	Temperatura (K)	35,21	337,7	2 - A entalpia de vaporização de uma substância varia com a temperatura de acordo com a seguinte equação empírica (T_r=temperatura reduzida): $\Delta_{\text{vap}}H = A \exp(-\alpha T_r) (1 - T_r)^\beta$ em que para o metanol: <table border="1" data-bbox="799 349 1177 551"> <tr> <td>Temperatura (K)</td><td>298 - 477</td></tr> <tr> <td>A (kJ/mol)</td><td>45,3</td></tr> <tr> <td>α</td><td>-0,31</td></tr> <tr> <td>β</td><td>0,4241</td></tr> <tr> <td>T_c (K)</td><td>512,6</td></tr> </table>	Temperatura (K)	298 - 477	A (kJ/mol)	45,3	α	-0,31	β	0,4241	T_c (K)	512,6
$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ/mol)	Temperatura (K)														
35,21	337,7														
Temperatura (K)	298 - 477														
A (kJ/mol)	45,3														
α	-0,31														
β	0,4241														
T_c (K)	512,6														

Outras propriedades do metanol

Fórmula molecular	CH ₃ OH
Massa molar	32,04 g mol ⁻¹
Densidade	0,7918 g/cm ³
Ponto de fusão	-97,6 °C
Ponto de ebulição	64,7°C

- Determine a quantidade de calor necessária para passar 25 litros de metanol líquido a 25°C para vapor a 100°C. Considere duas situações: a) num recipiente aberto; b) num recipiente fechado.
- Utilizando os dados (1) calcule e represente a variação da entalpia de vaporização com a temperatura.
- Compare os resultados anteriores com os obtidos pelo modelo descrito em (2).

----- //

Dados:	$\Delta_f H_{\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})} = -103,85 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})} = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$c_p \text{ CO}_2 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 44,22 + 8,79 \times 10^{-3} T$
	$c_p \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 30,54 + 10,29 \times 10^{-3} T$
	$c_p \text{ N}_2 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 28,58 + 3,76 \times 10^{-3} T$
	$c_p \text{ O}_2 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 29,86 + 4,18 \times 10^{-3} T$

Sugestões de estudo e de outros problemas para resolver:

ATKINS & PAULA, Physical Chemistry for Life Sciences, pp. 72-75, exercícios 1.28 a 1.37

ATKINS' Physical Chemistry, 8th edition, W.H.Freman and Company (2006) ISBN 0-7167-8759-8, pp. 73-75

LAIDLER/MAISER, Physical Chemistry, 3rd ed, pp.90-91 e exercícios 2.12 a 2.33.

Ficha de trabalho nº 3 - Cálculos de entropia e ciclo de Carnot.

1 - Água líquida a 100°C está em equilíbrio com vapor a 1 atm. $\Delta_{\text{vap}}H=40600 \text{ J mol}^{-1}$.

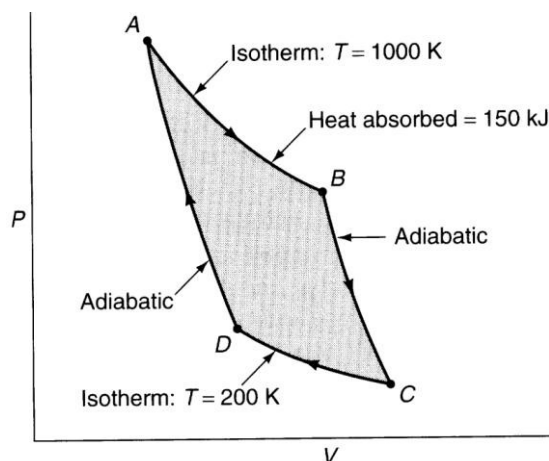
a) Calcule ΔG e ΔS .

b) Se a água a 100°C estiver em contacto com vapor a 0,90 atm qual será ΔG e ΔS . Conclua acerca da espontaneidade do processo.

2 - Calcule a variação de entropia quando 1 mole de gelo é aquecido de 250 K para 300 K (com fusão a 273,15 K).

Dados: $c_v(l)=75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $c_v(s)=37,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e independentes da temperatura; $\Delta_{\text{fus}}H=6020 \text{ J mol}^{-1}$.

3 - O seguinte diagrama representa um ciclo de Carnot reversível para um gás ideal.



a) Qual a eficiência termodinâmica do processo?

b) Qual a quantidade de calor rejeitado a baixa temperatura durante o processo isotérmico?

c) Qual a variação de entropia durante a compressão isotérmica de 200 K?

d) Qual a variação total de entropia para o ciclo?

4 - Uma mole de um gás ideal ($c_v=3/2 R$) é aquecida de 298 K até 353 K. Calcule ΔS para o sistema no caso de a) aquecimento a pressão constante; b) aquecimento a volume constante.

5 - Uma mole de N_2 , uma mole de O_2 e meia mole de H_2 a 25°C e 1 atm são misturadas isotermicamente. Calcule ΔS , assumindo comportamento de gás perfeito.

6 - Uma mole de gás ideal a 25°C é expandida desde 1 dm³ até 10 dm³.

a) se a expansão for isotérmica e reversível qual o ΔS para o gás e para a vizinhança?

b) se a expansão for adiabática e irreversível, qual a temperatura final do gás?

7 - Uma mole de hidrogénio gasoso é aquecida de 300 K a 1000 K a volume constante. O gás pode ser considerado ideal, com $c_p (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T + 5,0 \times 10^{-4}/T^2$. Calcule a variação de entropia do processo.

8 - A entropia absoluta do azoto no seu ponto de vaporização a 77,32 K e 1 bar é de $151,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Usando a expressão $c_p (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 28,58 + 3,76 \times 10^{-3} T - 5,0 \times 10^{-4}/T^2$ calcule a entropia do gás a 800,0 K e 1 bar. (R: $217,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

9 - (Em casa) Uma mole de água líquida a 0°C e 1 atm é transformada em vapor a 100°C e 1 atm pelos dois processos seguintes:

A - Aquecida a pressão constante até 100°C e vaporizada a esta temperatura ($\Delta_{\text{vap}}H=40,67 \text{ kJ mol}^{-1}$).

B - Redução da pressão a 0,00602 atm e vaporizada a 0°C ($\Delta_{\text{vap}}H=44,92 \text{ kJ mol}^{-1}$), aquecida a pressão constante até 100°C e comprimida até 1 atm.

9.1 - Calcule a variação de entropia ao longo de cada processo. As capacidades caloríficas da água líquida e do vapor podem ser encontradas no livro recomendado. (R: $\Delta S= 132,59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e independente do caminho percorrido).

10. (Em casa) Num ciclo de Carnot operam 1,00 moles de um gás perfeito monoatômico. A primeira fase do ciclo consiste numa expansão isotérmica desde 10,0 atm e 600 K (ponto 1) até 1,00 atm (ponto 2) (processo 1→2), seguida de uma expansão adiabática até à temperatura de 300 K (processo 2→3). Seguidamente ocorre uma compressão isotérmica (processo 3→4) e depois uma compressão adiabática (processo 4→1), regressando o sistema ao estado inicial.

10.1– Complete numericamente a seguinte tabela.

	1	2	3	4
p (atm)				
V (dm ³)				
T (K)				

10.2 – Preencha numericamente a seguinte tabela

	Processo 1→2	Processo 2→3	Processo 3→4	Processo 4→1	Total do ciclo
q					
w					
ΔU					
ΔH					
ΔS					

10.3 – Calcule o rendimento do ciclo.

Os conhecimentos sobre esta matéria devem ser adquiridos pelo aluno estudando os livros recomendados:

ATKINS & PAULA, Physical Chemistry for Life Sciences, pp. 76-100, exercícios 2.6 a 2.22

ATKINS, Físico-Química, LTC, Vol.1 pp.77-92, e resolvendo igualmente os problemas propostos pelo autor, pp. 93-96.

Pela superior qualidade na exposição dos conceitos teóricos, é igualmente aconselhado o estudo do capítulo 3 do livro LAIDLER/MEISER, Physical Chemistry, 3rd edition, pp.95-146, e resolução dos respectivos problemas 3.1 a 3.34 nas pp.147-149.

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Química-Física, 1º ciclo de Bioquímica
Ficha de trabalho nº 4 - Fases e soluções

1– Usando a equação de Clausius-Clayperon determine o calor de vaporização da água, sabendo que a 25°C a sua pressão de vapor é de 3170 Pa.

2– A pressão de vapor do ácido nítrico varia com a temperatura de acordo com a seguinte tabela:

θ (°C)	0	20	40	50	70	80	90	100
p (torr)	14,4	47,9	133	208	467	670	937	1282

Determine a entalpia de vaporização deste ácido e estime a sua temperatura de ebulição normal.

3 – De acordo com o NIST os parâmetros de Antoine para o clorofórmio são os seguintes:

$$\log_{10} P(\text{bar}) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

Temperatura (K)	A	B	C
215 – 334.4	4,20772	1233,129	-40,953
334.4 - 527	4,56992	1486,455	-8,612

3.1 – Represente num gráfico a pressão de vapor do clorofórmio em função da temperatura.

3.2 – Utilizando os dados acima, determine como varia a entalpia de vaporização do clorofórmio em função da temperatura.

4– O benzeno e o tolueno formam soluções quase ideais. A 300 K a pressão de vapor do benzeno puro é de 9657 Pa e a do tolueno puro é de 3572 Pa. Calcule a pressão de vapor de uma solução com $x_{\text{tolueno}} = 0,60$ e calcule a fracção molar de tolueno no vapor, y_{tolueno} .

b) Complete e represente o diagrama y - x_{Tolueno} para o sistema a 300 K.

5– A 90°C a pressão de vapor do tolueno puro é de 400 torr e a do xileno puro é de 150 torr. Qual a composição da solução líquida que entre em ebulição a 90°C à pressão de 0,50 atm. Qual a composição do correspondente vapor em equilíbrio.

6 – Os dados seguintes referem-se a uma mistura de Octano (O) e Metilbenzeno (M) a 1.00 atm, em que x representa a fração molar do líquido e y a fração molar no vapor em equilíbrio:

θ /°C	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	121,1	123,0
x_M	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
y_M	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

A temperatura de ebulição é de 110,6°C e 125,6°C para M e O, respetivamente.

6.1 – Represente o respetivo diagrama temperatura – composição para a mistura.

6.2 – Qual a composição do vapor em equilíbrio com um líquido de composição:

(a) $x_M = 0,250$ e (b) $x_O = 0,250$?

7 – (Casa) Obteve na literatura os seguintes os parâmetros de Antoine para o ciclohexano e para o metilciclohexano. Estes parâmetros são válidos entre a temperatura indicada e a respetiva temperatura de ebulição do composto (T_{eb}).

$$\log_{10} P(\text{kPa}) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

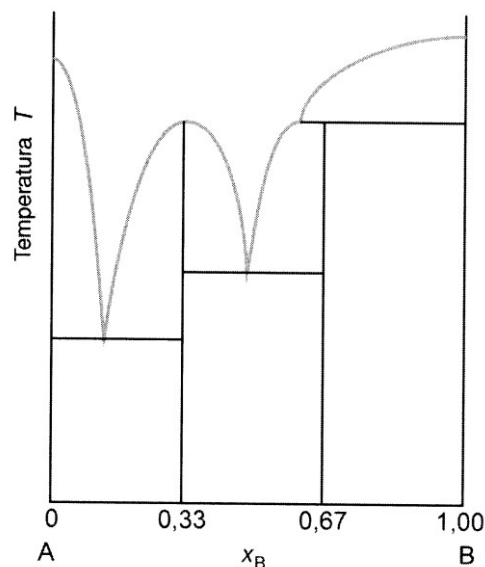
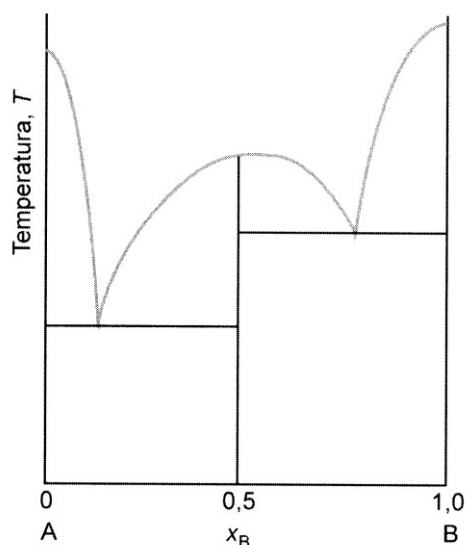
	Temperatura (K)	A	B	C
Ciclohexano	300 – T_{eb} C ₆ H ₁₂	5.9655598	1200.428	-50.6773
Metilciclohexano	315 – T_{eb} C ₇ H ₁₄	5.9140199	1250.905	-54.0054

7.1 – Qual a temperatura de ebulição normal prevista para o ciclohexano e para o metilciclohexano?

7.2 – Determine a pressão de vapor de cada composto para a temperatura de 60°C.

7.3 – Aqueles dois compostos foram utilizados como solventes numa extração, obtendo-se uma solução com $X_{C_7H_{14}} = 30\%$ de metilciclohexano. Um aluno preocupado com as questões da reciclagem propôs ao Professor que se efetuasse a reciclagem dos solventes efetuando uma separação por destilação utilizando um evaporador rotativo. A temperatura do banho seria de 60°C. Preveja qual seria a composição do condensado, $Y_{C_7H_{14}}$.

8- Atente nos seguintes diagramas temperatura - composição. Identifique as regiões dos diagramas de fases, indicando as substâncias presentes em cada região (se forem compostos indique a respectiva fórmula). Indique se os compostos presentes têm fusão congruente ou incongruente. Identifique pontos invariantes do sistema, indicando igualmente a respectiva reacção (em arrefecimento). Não se esqueça de indicar as composição aproximadas de cada uma das fases intervenientes.



9 – O diagrama da figura representa o sistema água-etanol. Indique:

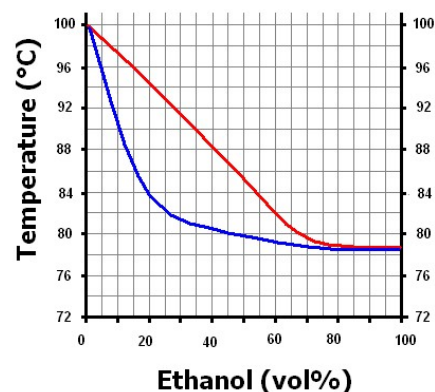
9.1 - Numa destilação em contínuo, introduzindo uma mistura com 10% de etanol, numa coluna de 12 pratos, obtém-se:

no topo da coluna:

☐ Água ☐ 10% Etanol ☐ 38% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ 100% Etanol

no fundo da coluna:

☐ Água ☐ 10% Etanol ☐ 38% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ 100% Etanol



9.2- Numa destilação simples em descontínuo, introduzindo uma mistura com 10% de etanol, obtém-se nos instantes iniciais:

no vapor condensado: ☐ Água ☐ 10% Etanol ☐ 38% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ 100% Etanol

no resíduo do balão: ☐ Água ☐ 10% Etanol ☐ 38% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ 100% Etanol

9.3 - Numa destilação simples em descontínuo, introduzindo uma mistura com 10% de etanol, obtém-se após 30 minutos de destilação:

no vapor condensado: ☐ Água ☐ 10% Etanol ☐ 38% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ 100% Etanol

no resíduo do balão: ☐ Água ☐ 10% Etanol ☐ 38% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ 100% Etanol

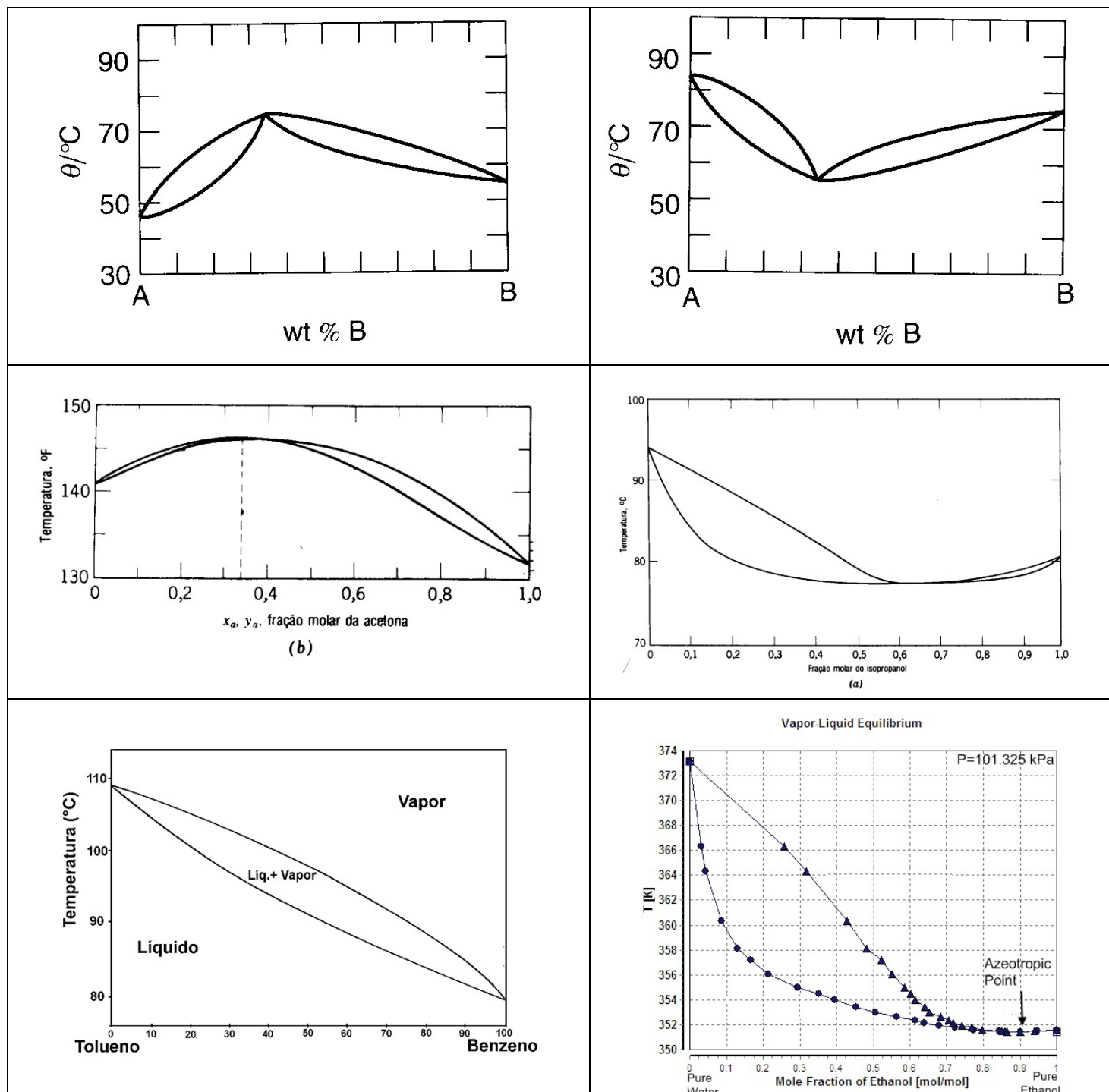
10 – Analise os seguintes diagramas líquido – vapor.

10.1 - Indique os casos em que o comportamento se aproxima do ideal.

10.2 - Identifique os diagramas com comportamento azeotrópico.

10.3 - Preveja o comportamento de sistemas de destilação batch com diferentes composições;

10.4 – Preveja o comportamento de colunas de destilação em contínuo com diversos pratos de equilíbrio.



11 – Analise os seguintes diagramas sólido – líquido.

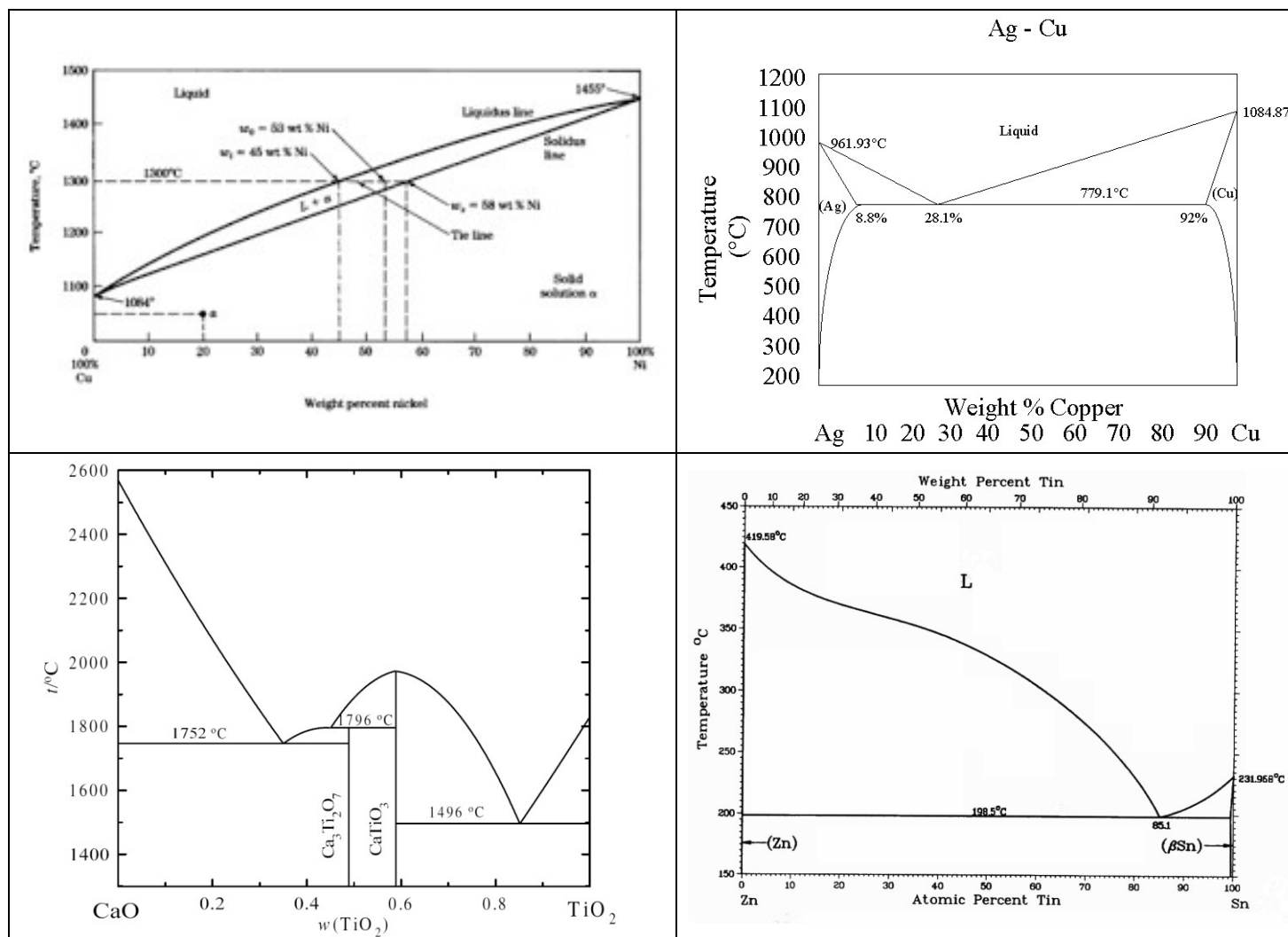
11.1 – Indique os casos em que há miscibilidade total em fase sólida;

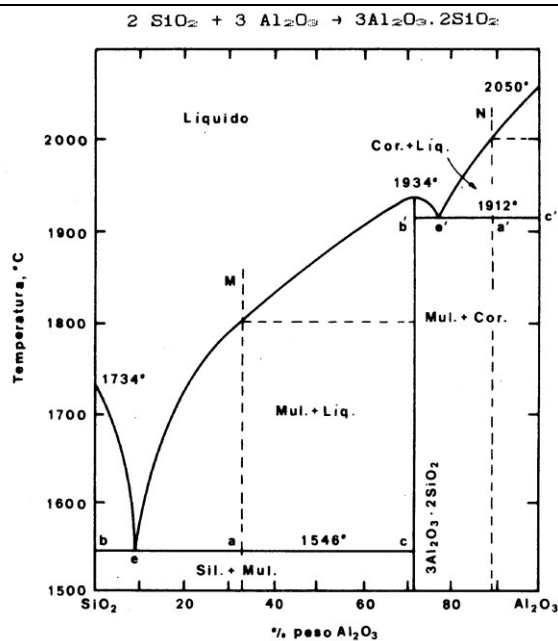
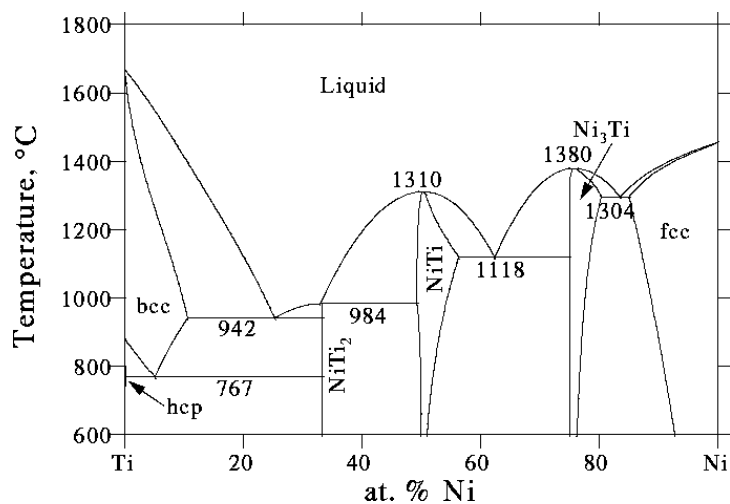
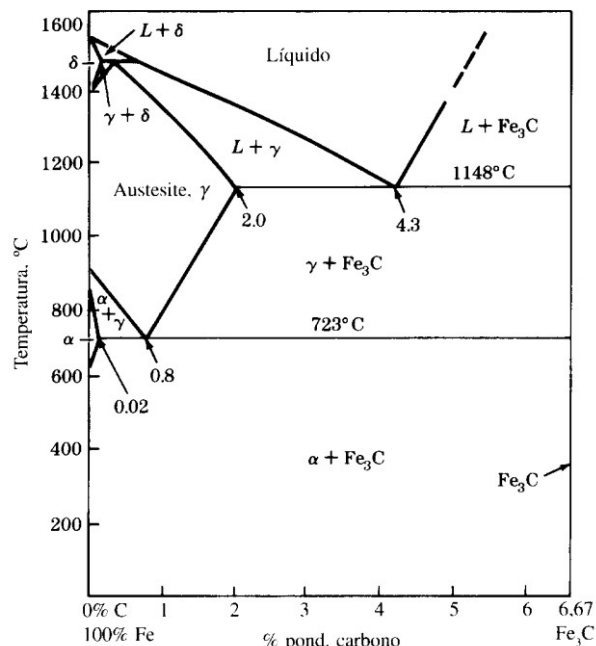
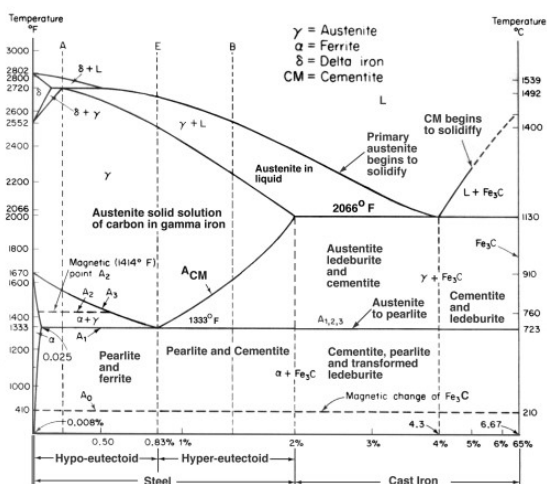
11.2 - Indique os casos em que há miscibilidade parcial em fase sólida, indicando os limites de solubilidade;

11.3 – Identifique os casos em que há a formação de compostos intermédios e indique se têm fusão congruente ou incongruente;

11.4 – Indique os casos em que há formação de pontos eutéticos e peritéticos; escreva as respetivas reações (em arrefecimento);

11.5 – Para o sistema Fe-C indique: a) o que é um aço austenítico?; b) o que é a cementite?; c) qual é a diferença entre α -Fe; γ -Fe e δ -Fe? Sugestão: consulte um diagrama P-T para o Ferro.





Capítulos recomendados e respetivas páginas de estudo:

ATKINS' Physical Chemistry, 8th edition, W.H. Freman and Company (2006) ISBN 0-7167-8759-8, Capítulo 6 e problemas pp. 195-199

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Química-Física, 1º ciclo de Bioquímica
Ficha de trabalho nº5 – Cinética Química

- 1- Uma reação com a estequiometria $A + 2B \leftrightarrow 2Z$ foi estudada experimentalmente. As velocidades de formação de Z, com várias concentrações de A e B são:

C_A (mol dm ⁻³)	C_B (mol dm ⁻³)	v_Z (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
$3,5 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-7}$
$7,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-6}$
$7,0 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-6}$

Na lei cinética $v = k C_A^\alpha C_B^\beta$ quais os valores de α e β e qual o valor de k ?

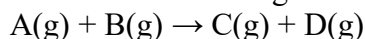
- 2- Uma substância decompõe-se a 600K com uma constante de velocidade de $3,72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- a) Calcule o tempo de meia-vida da reação.
- b) Que fração permanece por decompor se a substância for aquecida a 600K durante 3 horas.
- 3- O isótopo ^{90}Sr emite radiação por um processo de primeira ordem, com tempo de meia-vida de 28,1 anos. Quando ingerido por mamíferos incorpora-se nos tecidos ósseos. Se 1 µg for absorvido no nascimento, quanto deste isótopo permanecerá após 25, 50 e 75 anos?

- 4- As seguintes contagens por minuto foram obtidas para o isótopo $^{35}_{16}\text{S}$ a vários tempos

t (dias)	0	1	2	3	4	5	10	15
Cont./min	4280	4245	4212	4179	4146	4113	3952	3798

Determine o tempo de meia-vida (em dias) e a constante de decaimento (s^{-1}). Quantas contagens por minuto seriam esperadas após 60 dias?

- 5- A constante de velocidade da reação de 2ª ordem em fase gasosa



foi medida no intervalo de temperaturas de 700 a 1000 K, tendo-se obtido os seguintes resultados:

T (K)	700	730	760	790	810	840	910	1000
k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

5.1 – Calcule a energia de ativação da reação e o fator pré-exponencial

5.2 – Calcule a energia de Gibbs de ativação a 25°C, a entropia de ativação e a entalpia de ativação.

- 6 - No estudo da reação $2 \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$ foram efetuadas diversas experiências variando a concentração inicial dos reagentes e medindo a respetiva velocidade de reação.

Com os dados obtidos elaborou-se a seguinte tabela:

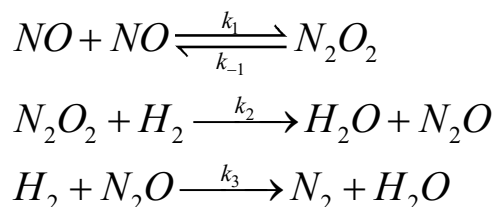
Nº da experiência	Concentração inicial		Velocidade de formação do $\text{N}_2(g)$ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
	[NO] (mol/L)	[H ₂] (mol/L)	
1	0,0060	0,0010	$1,8 \times 10^{-4}$
2	0,0060	0,0020	$3,6 \times 10^{-4}$
3	0,0010	0,0060	$0,30 \times 10^{-4}$
4	0,0020	0,0060	$1,2 \times 10^{-4}$

- 6.1- Determine a ordem da reação relativamente a cada um dos reagentes, NO e H₂, justificando.

6.2- Calcule o valor da constante cinética, indicando as suas unidades corretamente.

6.3- Para a experiência nº 2, calcule a concentração de NO remanente quando se verificar que apenas metade da quantidade original de H₂ estiver presente.

7 – Para justificar os resultados experimentais anteriores (questão 9), alguém propôs o seguinte mecanismo reacional



7.1– Discuta se este mecanismo é compatível com os resultados experimentais.

8 - (em casa) Foi relatada uma experiência de dimerização do 1-3-butadieno sob constante volume a 326°C

<i>t</i> (min)	0	3,25	12,18	24,55	42,50	68,05
<i>p</i> (torr)	632,0	618,5	584,2	546,8	509,3	474,6

8.1 - Determine a ordem da reação e a constante de velocidade.

9 - (em casa) Os dados seguintes referem-se a uma decomposição segundo uma cinética de primeira ordem em solução aquosa.

θ (°C)	0	20	40	60
<i>k</i> (min ⁻¹)	2,46 x10 ⁻⁵	43,5 x10 ⁻⁵	576 x10 ⁻⁵	5480 x10 ⁻⁵

9.1 - Determine a respetiva energia de ativação e o fator pré-exponencial.

9.2 - Calcule a energia de Gibbs de ativação a 25°C, a entropia de ativação e a entalpia de ativação.

Capítulos recomendados e respetivas páginas de estudo:

ATKINS' Physical Chemistry, 8th edition, W.H.Freman and Company (2006) ISBN 0-7167-8759-8, Capítulo 22 e problemas pp. 825-829

1.– Assinale ☒ as respostas verdadeiras.

1.1 – Para o volume molar do azoto gasoso, em CNATP, a equação dos gases perfeitos prevê o valor de

- ☐ 24,46 L mol⁻¹ ☐ 24,79 L mol⁻¹ ☐ 22,71 L mol⁻¹ ☐ 22,41 L mol⁻¹ ☐ - nenhuma das respostas anteriores

1.2 – A densidade da acetona líquida, CH₃COCH₃, a 20°C é de 0,7908 g cm⁻³. O seu volume molar é de

- ☐ 73,44 cm³ mol⁻¹ ☐ 0,0136 cm³ mol⁻¹ ☐ 79,08 cm³ mol⁻¹ ☐ 1,264 cm³ mol⁻¹ ☐ - nenhuma das respostas anteriores

1.3 – Das propriedades ΔH , z (altura), w (trabalho), ΔG , q (calor) e T , as que são funções de estado são

- ☐ Todas ☐ ΔH , z , w , ΔG ☐ q , w ☐ ΔH , z , ΔG , T ☐ - Nenhuma

1.4 – Das propriedades T , P , c_p , V , ρ e n (nº de moles) as que são propriedades extensivas são

- ☐ Todas ☐ V , n ☐ c_p , V , n ☐ T , P , c_p ☐ - Nenhuma

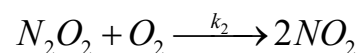
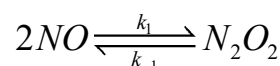
1.5 – A tabela de pressões dos pneus de um carro indica que estes devem estar à pressão de 30 psi. Ao deslocar-me a uma bomba para encher os pneus, verifiquei que o compressor apenas indicava a unidade “bar”. Desta forma devo encher os pneus até ao valor de

- ☐ 1,1 bar ☐ 4,1 bar ☐ 101325 bar ☐ 2,1 bar ☐ 0,041 bar

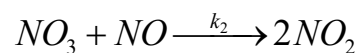
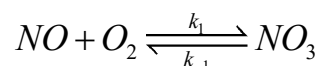
Conversões: 1 psi = 1 lbin⁻²; 1 lb = 0,453 kg; 1 in = 2,54 cm

2. – Para a reação $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ verifica-se experimentalmente uma dependência de 2ª ordem relativamente à concentração de NO e de 1ª ordem relativamente à concentração de O₂. Para interpretar estes dados experimentais propuseram-se os seguintes mecanismos alternativos A e B:

Mecanismo A



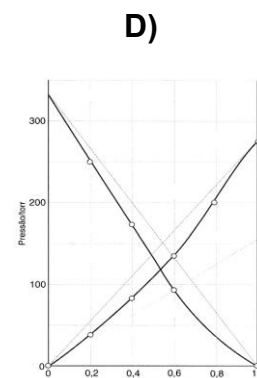
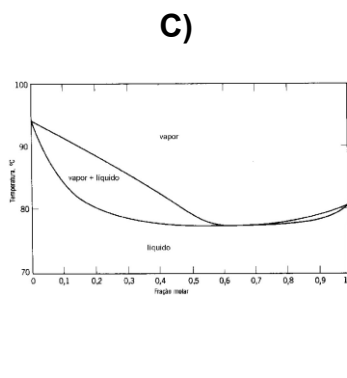
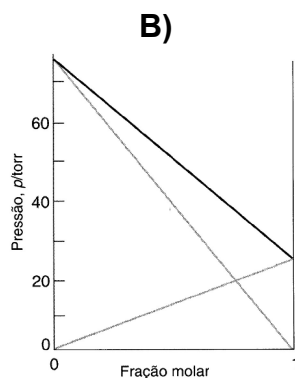
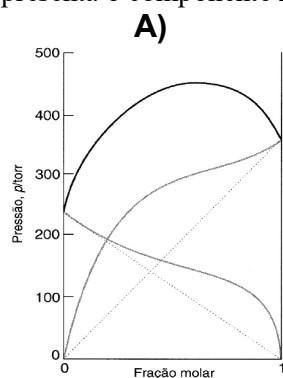
Mecanismo B



2.1 – Para cada mecanismo e aplicando o método do estado estacionário, determine a lei de velocidade de reação:

2.2 – Em que condições é que os mecanismos propostos estão de acordo com a lei experimental.

3 – Nas figuras seguintes estão representados vários diagramas de fase de sistemas binários. A fração molar indicada representa o componente 2.



4.1 – Assinale as respostas verdadeiras (pode haver mais do que uma).

4.1.1 – Os sistemas que obedecem à lei de Raoult são

- ☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ nenhum

4.1.2 – Os sistemas azeotrópicos são

- ☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ nenhum

4.1.3 – O diagrama C pode corresponder à mesma substância do diagrama

- ☐ A ☐ B ☐ D ☐ todos ☐ nenhum

4.1.4 – Para os componentes do diagrama A, as forças intermoleculares entre os componentes 1 e 2 são _____ que as forças intermoleculares entre as moléculas da mesma espécie.

- ☐ iguais ☐ mais fracas ☐ mais fortes ☐ não faço a mínima ideia ☐ não é possível saber

4.1.5 – O componente 2 é o componente mais volátil nos diagramas

☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ nenhum

4.2 – Preencha os espaços:

4.2.1 - No diagrama C), para um líquido com 20% do componente 2 a temperatura de ebulição é de cerca de _____ °C

4.2.2 - No diagrama C) a zona vapor+líquido apresenta _____ graus de liberdade que são a _____ e a zona vapor apresenta _____ graus de liberdade que são a _____.

4.2.3 - Numa destilação fracionada contínua do sistema C) introduzindo uma mistura com 20% do componente 2 a meio da coluna, obtém-se _____ no topo da coluna e _____ no resíduo do balão.

4.2.4 - Para o sistema A a destilação de um líquido com 60% do componente 2 dará um vapor com _____ % do componente 2

4.2.5 - Para o sistema B a destilação de um líquido com 40% do componente 2 dará um vapor com _____ % do componente 2

4.2.6 - Para o sistema C a destilação de um líquido com 10% do componente 2 dará um vapor com _____ % do componente 2

4.2.7 - Para o sistema D a destilação de um líquido com 20% do componente 2 dará um vapor com _____ % do componente 2

5 – A densidade de um hidrocarboneto gasoso foi medida a diversas temperaturas tendo-se registado os dados da tabela 1. A pressão utilizada na medida foi de 0,985 atm.

θ (°C)	0	30	60	90
ρ (g dm ⁻³)	1,336	1,204	1,097	1,004

5.1 – Com estes dados e considerando que o hidrocarboneto se comporta como um gás perfeito, determine uma estimativa do zero absoluto de temperatura em graus Celsius.

5.2 – Calcule a massa molar do hidrocarboneto.

6 – A variação do volume molar do hidrogénio com a pressão está representada na seguinte tabela, para a temperatura de 0°C

P (bar)	50,7	101,3	202,6	303,9
V_m (L mol ⁻¹)	0,4634	0,2386	0,1271	0,09004

6.1 – Demonstre graficamente que nestas condições o hidrogénio **NÃO TEM** comportamento de gás ideal.

6.2 – Estime um valor para o segundo coeficiente do virial do hidrogénio a 0°C.

7 – O metano é o principal constituinte do gás natural. Num bico de fogão o metano é habitualmente queimado com ar em excesso (chama oxidante).

7.1 – Qual a entalpia de combustão do metano a 25°C e 1 bar? (nota: determine a entalpia de combustão inferior).

7.2 – Qual a potência (em Watts e em kcal/hr) de uma caldeira de gás natural que queime 1 m³ (PTN) de metano por hora.

7.3 – Calcule a temperatura teórica de chama adiabática do metano, quando este arde com um excesso de 20% de ar relativamente à quantidade estequiometricamente necessária.

8 – Num ciclo de Carnot operam 5,00 moles de um gás perfeito monoatômico. A primeira fase do ciclo consiste numa expansão isotérmica desde 35,0 atm e 750 K (ponto 1) até 5,00 atm (ponto 2) (processo 1→2), seguida de uma expansão adiabática até à temperatura de 350 K (processo 2→3). Seguidamente ocorre uma compressão isotérmica (processo 3→4) e depois uma compressão adiabática (processo 4→1), regressando o sistema ao estado inicial.

8.1 – Complete numericamente a seguinte tabela.

	1	2	3	4
p (atm)				
V (dm ³)				
T (K)				

8.2 – Preencha numericamente a seguinte tabela

	Processo 1→2	Processo 2→3	Processo 3→4	Processo 4→1	Total do ciclo
q					
w					
ΔU					
ΔH					
ΔS					

9 – Para diversas temperaturas foram medidas as constantes cinéticas da reação entre o oxigénio atómico e o benzeno. Foram obtidos os seguintes resultados:

T (K)	300,3	341,2	392,2
k ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$1,44 \times 10^7$	$3,03 \times 10^7$	$6,9 \times 10^7$

9.1 – Indique a ordem da reação

9.2 – Aplicando o modelo de Arrhenius, determine a energia de ativação da reação e o respetivo fator pré-exponencial.

9.3 – Aplicando o modelo de Eyring, determine a entalpia, a entropia e a energia de Gibbs de ativação a 300 K.

10 – A relação entre a pressão de vapor e a temperatura da água está representada na tabela seguinte:

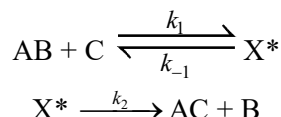
T (K)	273,15	303,15	333,15	353,15	373,15
p (mmHg)	4,58	31,82	149,4	355,1	760,0

10.1 – Determine a entalpia de vaporização da água no intervalo entre 273 e 373 K:

10.2 – Estime a pressão de trabalho de uma “panela de pressão” quando coze alimentos a 140°C.

10.3 – Sabendo que o orifício de saída de vapor da “panela de pressão” tem um diâmetro de 3 mm, calcule o peso que deverá ser colocado em cima do orifício.

11- Para a reação $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$ propõe-se o seguinte mecanismo em duas etapas:



11.1 – Escreva a equação diferencial associada à velocidade de formação/decomposição do intermediário X.

11.2 – Escreva a equação de estado estacionário da espécie intermédia X e justifique essa equação.

11.3 - Aplicando a teoria do estado estacionário prove quais as condições em que uma cinética de 2ª ordem está de acordo com aquele mecanismo reacional em duas etapas.

11.4 – Partido de uma quantidade equimolar de AB e C, esboce um diagrama que indique como a concentração das várias espécies existentes evolui no tempo.

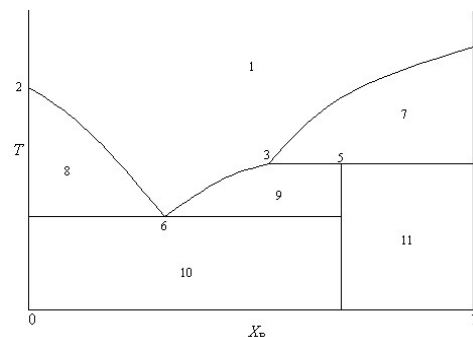
12 - Na figura apresenta-se um diagrama de fases do sistema A-B:

12.1 - Indique o significado de todos os números que aparecem no diagrama.

12.2 - Indique se há pontos invariantes neste diagrama, escrevendo igualmente a reação respetiva:

12.3 - Indique, através de equações apropriadas, as fusões congruentes que observa neste diagrama

12.4 - Indique, através de equações apropriadas, as fusões incongruentes que observa neste diagrama.



13 – Ao pretender utilizar um evaporador rotativo para remover a baixa temperatura o solvente etanol, lembrei-me de consultar o site do National Institute of Standards and Technology (NIST): <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Neste, obtive a seguinte informação para o etanol:

Entalpia de vaporização: $\Delta_{\text{vap}}H = 38.56$ (kJ/mol); Temperatura de ebulição: 351.5 K a 1 atm.

13.1 - Sabendo que disponho de dois sistemas de vácuo (jacto de água que fornece 300 mbar; bomba de vácuo que fornece 12 mbar) recomende se algum deles (ou os dois) poderá ser utilizado para o efeito.

Nota: a temperatura mínima a utilizar será a temperatura ambiente.

14 – Uma mole de gelo de água a -20°C e 1 atm é aquecida e transformada em vapor a 300°C e 15 atm. Calcule:

	ΔH	ΔS
$\text{H}_2\text{O} (s, -20^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (s, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		
$\text{H}_2\text{O} (s, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (l, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		
$\text{H}_2\text{O} (l, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (l, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		
$\text{H}_2\text{O} (l, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (g, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		
$\text{H}_2\text{O} (g, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (g, 300^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		
$\text{H}_2\text{O} (g, 300^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (g, 300^\circ\text{C}, 15 \text{ atm})$		
Total		

15 – Numa cinética enzimática foram determinados os seguintes valores de velocidade em função da concentração do substrato. Determine os valores de V e de k_M .

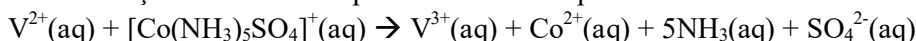
Concentração do substrato (μM)	Velocidade experimental ($\mu\text{M}/\text{min}$)
0.50	0.990
1.00	1.702
2.00	3.120
4.00	4.825
6.00	6.139
10.00	7.007

16. – Em solução ácida é fácil a hidrólise da sacarose em glicose e frutose. Numa experiência de hidrólise da sacarose a 25°C com HCl 0,50 M, obtiveram-se os seguintes resultados:

[sacarose] (molL^{-1})	0,308	0,287	0,264	0,247	0,225
v ($\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$) $\times 10^5$	114	104	95,9	89,4	82,5

16.1 – Determine a ordem cinética da reação de hidrólise bem como a respetiva constante cinética.

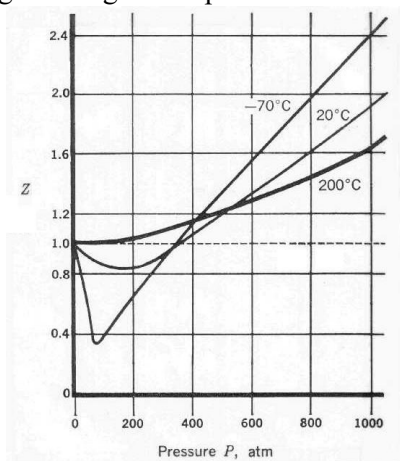
17 – A constante cinética da reação tem uma dependência da temperatura de acordo com os seguintes dados experimentais:



T ($^\circ\text{C}$)	15	25	35	45	50
k ($\text{mol}^{-1}\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$)	12.1	25.9	50.3	95.8	125

Determine: 17.1- A Energia de ativação e o fator pré-exponencial; 17.2 - A Entalpia e a Entropia de ativação

18 - O diagrama seguinte representa o fator de compressibilidade para o CH_4 a diferentes temperaturas e pressões:



18.1 – Explique o que entende por fator de compressibilidade?

18.2 – Para 600 atm, preencha a seguinte tabela com os valores de z :

T ($^\circ\text{C}$)	z
-70°C	
20°C	
200°C	

18.3 – Compare a densidade do metano a 600 atm e 20°C , prevista pela equação dos gases perfeitos, com o valor real da densidade.

18.4 – Justifique as diferenças obtidas na alínea anterior.

19 - Consultando o Dortmund Data Bank, obtém-se para o sistema Benzeno – p-Xileno à pressão de 101.33 kPa:

Vapor-Liquid Equilibrium Data

Components				
No.	Formula	Molar Mass	CAS Registry Number	Name
1	C_6H_6	78.114	71-43-2	Benzene
2	C_8H_{10}	106.167	106-42-3	p-Xylene

(T - temperature, x - liquid mole fraction, y - vapor mole fraction)

T [K]	x_1 [mol/mol]	y_1 [mol/mol]
402.15	0.086	0.285
398.15	0.124	0.382
397.85	0.131	0.396
393.35	0.179	0.497
388.25	0.238	0.602
384.95	0.287	0.660
380.25	0.362	0.743
378.15	0.402	0.770
374.25	0.466	0.816
366.95	0.596	0.888
362.55	0.718	0.934
359.55	0.802	0.960
356.75	0.886	0.979

19.1 – Represente o diagrama x-y do sistema

19.2 – Represente o diagrama temperatura composição do sistema

19.3 – Preveja o número de pratos mínimo de uma coluna que consiga separar completamente um composição com 50% de benzeno.

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Química-Física, 1º ciclo de Bioquímica

Conversões: $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar} = 760 \text{ torr}$ $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ Constantes: $R = 0,08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_B = R/N = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Densidades: $\rho_{\text{gelo}} (-20^\circ\text{C}) = 0,9935 \text{ g cm}^{-3}$ $\rho_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ\text{C}) = 0,998234 \text{ g cm}^{-3}$	Dados termodinâmicos: $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{H}_2\text{O}} = 40630 \text{ J mol}^{-1}$ a 100°C e 1 atm $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{H}_2\text{O}} = 6025 \text{ J mol}^{-1}$ a 0°C e 1 atm $c_p \text{ H}_2\text{O} (l) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 111,09 - 0,22216 T + 34,41 \times 10^{-5} T^2$ $c_p \text{ H}_2\text{O} (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 30,54 + 1,03 \times 10^{-2} T$ $c_p \text{ H}_2\text{O} (s) = 37,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $c_p \text{ CO}_2 (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 44,22 + 8,79 \times 10^{-3} T$ $c_p \text{ O}_2 (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 29,96 + 4,18 \times 10^{-3} T$ $c_p \text{ N}_2 (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 28,58 + 3,77 \times 10^{-3} T$ $c_p \text{ Alumínio} (s) = 0,896 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Para gases ideais monoatômicos (por exemplo o He): $c_p = 5/2 R = 20,786 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\gamma = 1,67$
--	--

Entalpias padrão e energias de Gibbs de formação (estado padrão a 25°C e 1 bar)

Composto	Fórmula	Estado	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$
Água	H ₂ O	(g)	-241,82	-228,57
Água	H ₂ O	(l)	-285,85	-237,13
Dióxido de carbono	CO ₂	(g)	-393,51	-394,36
Metano	CH ₄	(g)	-74,81	-50,72
Etino (acetileno)	C ₂ H ₂	(g)	226,73	209,20
Etano	C ₂ H ₆	(g)	-84,68	-32,82

Departamento de Química

LICENCIATURA EM BIOQUÍMICA

**TRABALHOS PRÁTICOS DE
QUÍMICA-FÍSICA**



Pedro Bandeira Tavares
Professor Associado

Agradecimentos

Ao longo dos anos em que esta disciplina foi lecionada por mim, na UTAD, múltiplas alterações foram sendo efetuadas. Recentemente, devido às alterações curriculares determinadas pelo protocolo de Bolonha, e pelo facto destes trabalhos passarem a serem exclusivos da Licenciatura em Bioquímica, alguns deles foram retirados, sendo substituídos por outros. Nesta versão, apresentam-se 6 trabalhos práticos que aplicam os principais conceitos lecionados nas aulas teóricas. Devido às limitações orçamentais e à necessidade de usar reagentes ambientalmente inócuos, os trabalhos práticos de Química-Física utilizam sobretudo água, acetona e etanol.

Ao longo dos anos, várias pessoas contribuíram com sugestões, revisões e até versões de trabalhos práticos. A todos o meu agradecimento. Quero agradecer em particular a:

Prof. Dr. José Isidro Féria Seita

Prof^a Dr^a Verónica Zea Bermudez

Prof. Dr. Fernando Lencart e Silva

Prof. Dr. José Manuel Ribeiro de Sousa

Eng^a Ana Cristina Pardal

Algumas centenas de alunos que frequentaram estas aulas práticas, muitos deles com espírito suficientemente crítico para questionar o(s) professor(es).

A todos o meu agradecimento pela colaboração prestada.

Pedro Tavares



1 - INTRODUÇÃO ÀS AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA-FÍSICA

A Química-Física lida com princípios físicos subjacentes às propriedades das substâncias químicas. Para aprender Química-Física é necessário tomar conhecimento das técnicas experimentais baseadas em princípios teóricos. Por esta razão, um curso de Química-Física deve ser acompanhado por um programa de trabalho experimental que desenvolva nos alunos atitudes de pesquisa, fornecendo experiência no campo das medições.

O aluno deverá ter sempre presente a importância de compreender porque é que uma experiência é executada de determinada forma. Este treino é essencial no futuro planeamento de experiências mais avançadas. Para além disso, é aconselhável desenvolver a capacidade de aplicação de teorias diferentes para o mesmo trabalho.



1.1 - PREPARAÇÃO PARA UMA EXPERIÊNCIA

Os trabalhos experimentais vão ser efectuados por um grupo de dois alunos, quer por uma questão de espaço, quer para permitir a discussão.

Antes dos alunos se apresentarem no laboratório para efectuar uma determinada experiência é essencial que haja um estudo prévio, com ênfase no método, aparelhagem e procedimento. Não será permitida a realização do trabalho aos alunos que se apresentarem com uma deficiente preparação teórica. Quaisquer questões relacionadas com aspetos teóricos deverão ser esclarecidas com o assistente, antes do início da aula. Os problemas relacionados com os aspectos práticos serão discutidos no início da aula.

O equipamento necessário para as experiências é normalmente caro e muitas vezes não pode ser imediatamente substituído. Cada grupo deve aceitar a responsabilidade do equipamento colocado à sua disposição, devendo verificá-lo cuidadosamente antes de iniciar a experiência.



1.2 - SEGURANÇA

Muitos aspectos de segurança no laboratório poderiam ser apontados. Os principais são:

- o aluno não está autorizado a efectuar experiências fora do programado. Qualquer mudança deverá ser imediatamente comunicada ao assistente;
- o aluno deverá estar consciente dos procedimentos em que deverá ter especial atenção, revendo sempre os procedimentos de segurança do equipamento;
- o aluno deverá conhecer a localização e o modo de emprego do equipamento de emergência;
- o aluno deverá comunicar imediatamente qualquer observação que tenha efectuado sobre segurança;
- o aluno não deverá pipetar com a boca. Deve usar pompete adequada.

- o aluno não deverá trabalhar sozinho no laboratório.



1.3 - REGISTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

Um livro de laboratório é uma ligação essencial entre o laboratório e o mundo exterior. O seu uso, na aula prática de Química-Física é obrigatório. Nele deverá ser registado tudo o que seja relevante:

- dados
- cálculos
- notas
- comentários
- referências bibliográficas
- gráficos e tabelas
- conclusões do trabalho

Cada grupo de dois alunos, munidos de um caderno de laboratório, deverá, durante o trabalho experimental ou no fim do mesmo, apontar as observações experimentais e responder ao restante questionário proposto. No final da aula o docente rubricará as páginas utilizadas no caderno laboratorial, validando os resultados experimentais obtidos, não sendo autorizado a sua substituição ou alteração. Em casa, o grupo completará o trabalho, calculando as grandezas pedidas e escrevendo as conclusões do trabalho. No fim dos cinco primeiros trabalhos, os alunos entregarão o caderno ao docente para correcção e avaliação, o mesmo acontecendo após a conclusão de todos os restantes trabalhos. O trabalho só será considerado válido se dele decorrer a elaboração de um pequeno relatório experimental que será classificado de acordo com critérios que serão alvo de discussão com os alunos.

As páginas deste livro devem ser numeradas. É conveniente o uso de folhas quadriculadas (facilitam a construção de gráficos e tabelas) e o caderno deve ser de um tipo que permita estar aberto em cima da mesa de trabalho. Não use folhas soltas para registar dados aparentemente simples como pesos ou temperaturas com a ideia de posteriormente os copiar para o livro. Não remova páginas deste livro nem apague o que está registado.

O registo de uma experiência deverá iniciar-se com uma breve descrição da mesma.

Para cada substância química registre o nome, a fórmula, a fonte, a pureza e a concentração.

A principal regra na utilização do livro de registo é "NÃO SE FIE NA MEMÓRIA!"

O caderno de laboratório deve estar bem organizado, legível, permitindo seguir, a alguém não familiar com a experiência, toda a sequência de trabalhos, obtendo uma ideia clara do que foi feito e que resultados foram obtidos. Nesse sentido o trabalho deverá culminar numa pequena conclusão que em 5-10 linhas expõe **o que foi feito, como foi feito** e que **principais resultados** (numéricos) se obtiveram.



1.4 - APRESENTAÇÃO DE GRÁFICOS

Por um gráfico entende-se a representação de valores numéricos ou funções pela posição de pontos e linhas numa superfície bidimensional.

Um gráfico revela a tendência dos dados ou funções tais como linearidade, não linearidade, máximos, mínimos, pontos de inflexão, etc.

Os gráficos a apresentar deverão ser elaborados em papel adequado (milimétrico, semilogarítmico ou logarítmico) ou em computador.



1.5 - TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

O objectivo usual das experiências em Química-Física é a obtenção de um ou mais resultados numéricos. Entre o registo e o relatório dos resultados numéricos há processos aritméticos, por exemplo médias, fórmulas, correlações, etc. Uma vez obtido um resultado para uma grandeza coloca-se a questão: "Que confiança poderei ter neste resultado?". Sem responder a esta pergunta o resultado experimental será praticamente nulo.

Relacionada com esta, outra pergunta já deverá ter sido respondida no início do trabalho: "Que precisão deverá ter o resultado?". Dependendo da resposta a esta pergunta deverá ser seleccionado o equipamento adequado, sem nunca esquecer que para medições mais rigorosas o equipamento é muito mais dispendioso.

A resposta à primeira pergunta poderá ser dada com base nos conhecimentos de:

- erros sistemáticos
- erros aleatórios
- erros ocasionais

1.5.1 - Erros sistemáticos

Este tipo de erros não pode ser eliminado ou reduzido aumentando o número de medições, sendo inerente ao método, à instrumentação ou à interpretação dos dados. Exemplos de erros sistemáticos são a calibração de um instrumento (erro no acerto do zero), graduação inadequada, desalinhamento da escala, secagem incompleta de reagentes, arbitrariedade na rejeição de valores, etc. Tais erros são comuns no aluno que busca desesperadamente "bons resultados experimentais" para obter boa nota no trabalho.

Estes erros são possíveis de diminuir, mas difíceis de quantificar.

1.5.2 - Erros aleatórios

Constituem um tipo de erros que o observador não pode controlar, mas que, aumentando o número de medições, pode quantificar e reduzir. Um exemplo consiste na leitura de uma escala graduada sujeita a variações ambientais, temperatura, pressão, ruído eléctrico, vibrações mecânicas, etc.

Face a este tipo de erros, o observador efectua várias medições de uma dada grandeza física, calculando a média como um valor mais realista que uma simples medição.

Nota: o aluno deverá consultar um livro de estatística para obter expressões para a média, mediana, moda, desvio padrão e variância bem como o seu uso e significado.

1.5.3 - Erros ocasionais

São exemplos deste tipo de erros as leituras mal efectuadas, confusão de números, erros no cálculo de um valor, etc. A duplicação de leituras não é efectuada, como muitos julgam, para diminuir os erros aleatórios (para tal seriam necessárias pelo menos quatro leituras), mas para prevenir eventuais erros ocasionais.

1.5.4 - Rejeição de dados discordantes: teste Q

Quando se efectuam várias medições ocorre, ocasionalmente, que um valor difere dos outros consideravelmente. Será que este valor deve ser rejeitado antes de efectuar a média?

O primeiro passo deve ser sempre a verificação de um erro determinante (pipeta errada, reagente errado, valor mal registado, etc). Se nenhum destes casos for detectado, o valor deve ser incluído a menos que sejam apresentados argumentos estatísticos que demonstrem que a ocorrência daquele valor seja altamente improvável.

Quando um valor, de uma série de 3 a 10 medições, se desviar da média mais do que parece razoável, pode-se calcular a quantidade Q definida por:

$$Q = \frac{|(\text{valor suspeito}) - (\text{valor mais próximo do suspeito})|}{(\text{maior valor}) - (\text{menor valor})}$$

O valor obtido nesta equação deve ser comparado com o valor de Q_c (crítico) da tabela seguinte (N = número de medições independentes):

N	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_c (90%)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

Se Q for igual ou maior que Q_c o valor suspeito pode ser rejeitado com uma confiança de 90% (isto é pelo menos 90% das vezes estaremos a proceder correctamente). Se Q for menor que Q_c a medição deve ser mantida.

Exemplo: foram efectuadas 5 determinações de uma grandeza, obtendo-se os resultados de 0.32 ; 0.38 ; 0.21 ; 0.35 ; 0.34. Será que o valor de 0.21 poderá ser rejeitado?

$$Q = (0.32 - 0.21) / (0.38 - 0.21) = 0.65 > Q_c (N=5) = 0.64$$

pelo que o valor de 0.21 poderá ser rejeitado.

De notar que apenas um valor poderá ser rejeitado. Se houver mais do que um valor discordante isso significa que os dados têm uma grande variância.

1.5.5 - Intervalos de confiança

É conveniente usar uma tabela de distribuição t de *Student* para determinar os limites de confiança da média.

Valores críticos de t (Nota: v representa o número de graus de liberdade)

$v \downarrow P \rightarrow$	0.50	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99	0.999
1	1.00	3.08	6.31	12.7	31.8	63.7	637.0
2	0.816	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92	31.6
3	0.765	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84	12.9
4	0.741	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60	8.61
5	0.727	1.48	2.01	2.57	3.36	4.03	6.86
6	0.718	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71	5.96
7	0.711	1.42	1.89	2.36	3.00	3.50	5.40
8	0.706	1.40	1.86	2.31	2.90	3.36	5.04
9	0.703	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25	4.78
10	0.700	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17	4.59
15	0.691	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95	4.07
20	0.687	1.32	1.72	2.09	2.53	2.85	3.85
30	0.683	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75	3.65
∞	0.674	1.28	1.64	1.96	2.33	2.58	3.29

A aplicação desta tabela ao cálculo da incerteza de uma média de valores, Δ , é feita do seguinte modo:

- calcula-se a raiz quadrada da variância (estimativa do desvio padrão) por

$$S = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

- o valor de Δ pode ser calculado por

$$\Delta = t_c \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Exemplo: na determinação da rotação óptica por intermédio de um polarímetro, obteve-se $N=10$, $\alpha=20.049^\circ$ e $S=0.020^\circ$

Da tabela de valores de t_c obtém-se $t_c(\nu=9, 95\%)=2.26$

$$\Delta = 2.26 \times 0.020 / \sqrt{10} = 0.014^\circ$$

$$\alpha = 20.049^\circ \pm 0.014^\circ$$

Deve-se salientar que o tratamento estatístico pode não significar absolutamente nada face a erros sistemáticos, servindo apenas para indicar a precisão do método de medição.

1.5.3 - Propagação de erros

Foi efectuada uma experiência: foram feitas leituras directas (pesos, volumes, temperaturas, etc) e foram estimadas incertezas em todas elas, quer por dados estatísticos, quer por experiência anterior. Com o recurso a equações é calculado um resultado final F . Qual a incerteza neste resultado?

Considerem-se $x, y, z, \dots$ as grandezas directamente medidas e independentes. As suas incertezas, na forma de intervalos de confiança de 95%, são designadas respectivamente por $\Delta(x), \Delta(y), \Delta(z), \dots$

Sendo $F = f(x, y, z, \dots)$ e considerando que os erros nas variáveis independentes se distribuem aleatoriamente é conveniente usar a seguinte equação para estimar a incerteza da variável dependente em termos do intervalo de confiança:

$$\Delta^2(F) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \Delta^2(x) + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \Delta^2(y) + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 \Delta^2(z)$$

Alguns exemplos em equações habituais:

1. $F = ax \pm by \pm cz$

$$\Delta^2(F) = a^2\Delta^2(x) + b^2\Delta^2(y) + c^2\Delta^2(z)$$

2. $F = xyz$ (ou axy/z ou ax/yz ou a/xyz)

$$\frac{\Delta^2(F)}{F^2} = \frac{\Delta^2(x)}{x^2} + \frac{\Delta^2(y)}{y^2} + \frac{\Delta^2(z)}{z^2}$$

3. $F = ax^n$

$$\frac{\Delta^2(F)}{F^2} = n^2 \cdot \frac{\Delta^2(x)}{x^2}$$

EXEMPLO:

Para a equação $F = \frac{V}{L \cdot m} \alpha$

e respectiva tabela de valores e incertezas

	$V(\text{cm}^3)$	$L \text{ (dm)}$	$m \text{ (g)}$	$\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$
valor	25.00	2.000	1.7160	20.950
incerteza Δ	0.02	0.002	0.0003	0.016

$$F = 25.00 / (2.000 \times 1.7160) \times 20.950 = 152.61 \text{ }^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}^{-1}$$

$$\frac{\Delta^2(F)}{F^2} = \frac{\Delta^2(V)}{V^2} + \frac{\Delta^2(L)}{L^2} + \frac{\Delta^2(m)}{m^2} + \frac{\Delta^2(\alpha)}{\alpha^2}$$

$$\frac{\Delta^2(F)}{152.61^2} = \frac{0.02^2}{25.00^2} + \frac{0.002^2}{2.000^2} + \frac{0.0003^2}{1.7160^2} + \frac{0.016^2}{20.950^2}$$

$$\Delta^2(F) = 0.0524 \Rightarrow \Delta(F) = 0.23 \text{ }^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}^{-1}$$

$$F = 152.61 \pm 0.23 \text{ }^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}^{-1}$$



1.6 - UMA PEQUENA HISTÓRIA

Um professor recebeu uma amostra de um produto orgânico cristalino necessário para uma determinada experiência. Este composto era opticamente activo (dextrógiro). Sentindo necessidade de garantir que o produto não estava contaminado com isómeros ópticos (levógiros), o que diminuiria o poder rotatório, decidiu chamar um aluno e pediu-lhe que determinasse o poder rotatório específico a 25°C, e com luz D de sódio, com o polarímetro mais preciso que havia no laboratório.

No dia seguinte regressou o aluno com os resultados no seu livro de registos. Neste anotara que tinha ajustado o banho termostático (entre 24.8 e 25.3 °C), seguidamente pesara 1.5220 g da amostra (que tinha ficado num exsiccador durante a noite) e dissolvera-a em água destilada, tendo acertado cuidadosamente o volume da solução a 25.00 mL num balão volumétrico (teve até o cuidado de efectuar o acerto do traço do balão à temperatura de 20°C).

Seguidamente encheu com cuidado o tubo do polarímetro (20.00 cm), obtendo os seguintes valores para a rotação óptica (teve o cuidado de obter a extinção com aproximação por ambos os lados):

α (°)	desvio
+20.04	-0.004
+20.07	+0.026
+20.05	+0.006
(+20.09)	rejeitado
+20.04	-0.004
+20.02	-0.024
+20.04	-0.004
+20.03	-0.014
+20.06	+0.016
+20.05	+0.006

$$\alpha = +20.044^\circ \quad \sum \text{desvios}^2 = 0.001824$$

$$S = \sqrt{\frac{0.001824}{9-1}} = 0.015^\circ$$

O valor de *t* de *student* a 95% e oito graus de liberdade é de 2.31

$$\Delta = 2.31 \times 0.015 / \sqrt{9} = 0.012^\circ$$

Este valor significa que se o aluno repetisse a experiência muitas vezes, o valor médio de α não diferia de 20.044° mais do que 0.012° em 95% das vezes.

Usando a fórmula para o poder rotatório específico:

$$[\alpha] = \frac{V}{L.m} \alpha$$

em que V é o volume de solução (cm^3), L o comprimento do tubo do polarímetro (dm), m é a massa do soluto (g).

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 25.00 / (2.000 \times 1.5220) \times (+20.044) = +164.62 \text{ }^\circ\text{dm}^{-1} (\text{g cm}^{-3})^{-1}$$

Pela teoria de propagação dos erros o aluno determinou que a incerteza no valor de $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ era de $\pm 0.22 \text{ }^\circ\text{dm}^{-1} (\text{g cm}^{-3})^{-1}$

Quando o professor viu o resultado apresentado pelo aluno de $+164.62 \pm 0.22$ deu um salto da cadeira! Este valor excedia o mencionado na literatura (+152.70) em 11.92 ou seja 50 vezes o erro experimental. Este valor ridículo apenas poderia significar que um grave erro experimental tinha ocorrido (a menos que o valor da literatura estivesse errado, o que era pouco de acreditar).

Após ter verificado os cálculos (que estavam correctos) o professor perguntou porque motivo tinha sido desprezado o valor de +20.09. "Porque me pareceu distanciado dos

outros" - respondeu o aluno. Verificaram, então, que recorrendo ao teste Q aquele valor não podia ser rejeitado (verifique).

Deslocaram-se ao laboratório e o professor verificou que na balança analítica os números estavam um pouco apagados principalmente o 6. Será que o aluno ao pesar 1.5220 g não terá cometido um erro e que na realidade não seriam 1.6220 g? O aluno não soube responder.

O professor pediu, então, ao aluno que descrevesse todo o procedimento experimental. A dada altura disse -"Alto, então não se liga também a bomba de circulação?" - "Qual bomba de circulação?"- perguntou o aluno. Concluíram que apesar do banho termostático estar a 25°C a solução dentro do polarímetro não estava. "E o aparelho foi acertado no zero com água destilada?"- voltou a perguntar o professor. -"Para quê?"- admirou-se o aluno.

Conclusão: depois de tantas dúvidas sobre o resultado experimental tão "cuidadosamente" obtido pelo aluno seria necessário voltar a repetir toda a experiência ☹, mas procedendo correctamente.

Exercício

- Elabore uma lista dos erros cometidos pelo aluno classificando-os.



BIBLIOGRAFIA

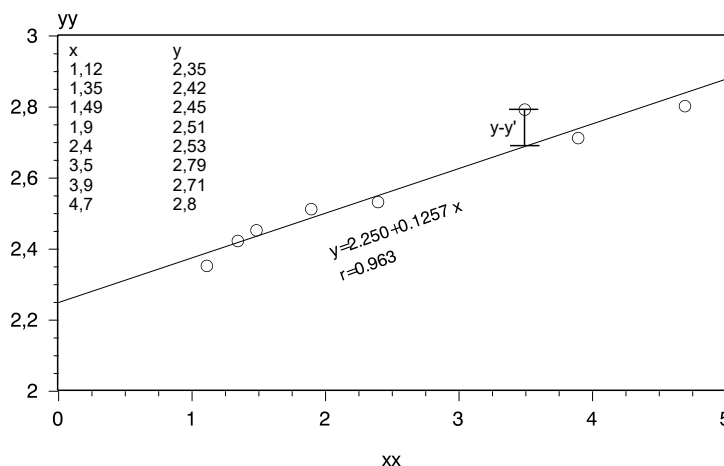
SHOEMAKER, D.P., et al, (1989) in *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Chemistry Series, 5ª edição.

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

1.7 - AJUSTE DE UM CONJUNTO DE PONTOS EXPERIMENTAIS POR UMA RECTA: O método dos mínimos quadrados.

Será necessário frequentemente calcular a equação da recta que estatisticamente melhor representa um determinado conjunto x_i, y_i de valores experimentais. Nessa recta, genericamente designada pela equação $y = a + bx$, os coeficientes a (ordenada na origem) e b (declive) são determinados segundo um processo matemático denominado *método dos mínimos quadrados*.

A origem do nome deve-se ao facto da função objectivo consistir na *minimização do somatório do quadrado dos resíduos entre os valores experimentais e os calculados pela equação de ajuste*. Esta definição é melhor compreendida graficamente:



A tradução matemática da função objectivo pode ser:

$$S(a,b) = \min \left[\sum_{i=1}^n (a + bx_i - y_i)^2 \right]$$

O mínimo de uma função é normalmente obtido derivando e igualando a zero. Como S é uma função de a e b devem-se aplicar derivadas parciais:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 0$$

Obtém-se um sistema de duas equações a duas incógnitas (a e b) que pode ser resolvido. A solução é:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

Pode ainda ser calculada uma outra grandeza, denominada *coeficiente de correlação*, que fornece uma indicação sobre a validade do ajuste efectuado. O seu valor absoluto deverá estar próximo de 1.

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}}$$



Os cálculos manuais dos valores de a, b e r são demorados e trabalhosos. Felizmente muitas máquinas de calcular e programas de computador (EXCEL e Microcal Origin) estão preparados para o seu cálculo.

Exercício: Aplique as equações na situação do gráfico anterior, tentando obter os resultados apresentados.

1.8 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA DENSIDADE DE UM LÍQUIDO

Ao longo das aulas práticas de química-física, por várias vezes, será necessário determinar experimentalmente a densidade de um líquido. Para tal é conveniente o recurso a um picnómetro de líquidos. Este deverá ser escrupulosamente limpo, passado por acetona e seco, após o que é pesado (p_o). A seguir é completamente cheio de água destilada e colocado num banho termostático à temperatura pretendida durante 10-15 minutos. É limpo por fora cuidadosamente e pesado na mesma balança (p_1). Por fim é cheio com o líquido em estudo e colocado no banho termostático, sendo pesado no final (p_2).

A densidade do líquido será dada pela equação (demonstre):

$$\rho_{liq} = \frac{p_2 - p_o}{p_1 - p_o} \cdot \rho_{H_2O}$$

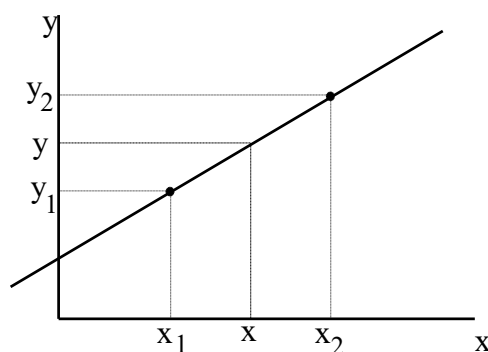
A densidade da água, ρ_{H_2O} , à temperatura desejada poderá ser vista numa tabela (ver na última página), ou no Handbook of Chemistry and Physics.

1.9 INTERPOLAÇÕES

São normalmente referidas várias formas de efectuar interpolações, principalmente no caso de interpolações lineares. Todas estas, porém, se baseiam na bem conhecida equação da recta definida por dois pontos:

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1)$$

A interpretação gráfica aplicada às interpolações é extremamente simples:



TRABALHO PRÁTICO Nº 1

DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR DE UM LÍQUIDO VOLÁTIL PELO MÉTODO DA DENSIDADE DE VAPOR

1. INTRODUÇÃO

Para um gás perfeito, é válida a relação:

$$P V = n R T \quad (1)$$

e como

$$n = m / M \quad (2)$$

em que m é a massa do gás e M o seu peso molecular, resulta a equação:

$$M = m R T / P V \quad (3)$$

Esta expressão permite-nos, através de uma experiência muito simples, determinar o peso molecular de um líquido que se volatiliza dentro de um recipiente de volume conhecido, e a uma dada temperatura e pressão.

Para líquidos mais voláteis que a água é conveniente usar um banho de água destilada em ebulição, permitindo assim uma temperatura estável. A pressão a usar na experiência é a pressão atmosférica do local.

Trabalho prévio:

Antes de iniciar o trabalho verifique a pressão atmosférica consultando o site: <http://www.meteoprog.com.pt/pt/weather/VilaReal/>

Atenção que esta pressão está reportada para o nível médio da água do mar pelo que deve recalcular para a altitude de 400 m, utilizando a equação da distribuição barométrica de pressões com a altitude

2. MATERIAL

1 pipeta graduada de 5 cm³

1 Erlenmeyer de 125 cm³ com boca esmerilada e respectiva rolha

1 copo de 800 a 1 000 cm³

vários elásticos

3 folhas de papel de alumínio (aprox. 7 x 7 cm)

1 termómetro 0-200 °C ± 1 °C

balança de laboratório sensível ao miligrama

1 suporte com 2 garras

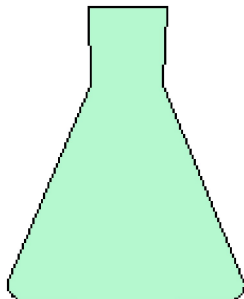
1 banho maria

líquidos voláteis para estudo (por exemplo metanol, acetona ou clorofórmio) ou amostra desconhecida (cuidado com a proximidade de chamas) .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Parte 1 – Determinação do volume do Erlenmeyer

1 - Limpe e seque muito bem o Erlenmeyer; pese-o numa balança sensível ao miligrama. Repita o procedimento até obter valores concordantes. Registe o valor como m_o .



2 - Determine o seu volume: para o efeito encha-o completamente com água, acertando o nível desta pela parte superior do Erlenmeyer, e volte a pesar. Registe a temperatura da água. Recorrendo a uma tabela de densidades da água calcule o volume do Erlenmeyer. Retire um pouco de água, volte a acertar pela parte superior e pese novamente. Repita o ensaio 6 vezes. Calcule a média dos volumes obtidos e o intervalo de confiança a 95%.

3 - Entretanto, encha o banho-maria e ligue-o dentro da Hotte. Com o auxílio de uma garra própria, ajuste o termómetro de forma a facilitar a leitura.

Parte 2 – Deve realizar esta etapa numa Hotte com extração.

4 - Volte a secar bem o Erlenmeyer; neste coloque 4 cm³ do líquido em estudo (sugiro começar com o clorofórmio), cubra com a folha de alumínio e nesta faça um pequeno furo (quase invisível) - porquê?; ate com o elástico. Segure o conjunto com a segunda garra.

5 - Quando a água do banho estiver em quase em ebulição ⏰, imerja o Erlenmeyer até ao colo. Verifique a saída de um gás pelo orifício do papel de alumínio que termina quando todo o líquido vaporizar.

6 - Aguarde cerca de 1 minuto e remova o Erlenmeyer (nesse momento registe a temperatura da água).e coloque-o a arrefecer em banho de gelo. Ao fim de 2-3 minutos verifique a existência de condensado no fundo do Erlenmeyer. Se usou clorofórmio, verifique se se formaram duas fases. Em caso afirmativo o ensaio falhou devido a ter entrado água.

7 - Remova a linha e o papel de alumínio e tape o Erlenmeyer com a rolha. Seque-o bem (por fora) e pese-o. No final volte a secar o Erlenmeyer e tare-o juntamente com a rolha até ter resultados concordantes.

8 - Repita o ensaio com a mesma substância (pelo menos três vezes, se possível) até obter resultados concordantes.

9 De acordo com o tempo que dispõe, repita os ensaios com outras substâncias voláteis, pr exemplo acetona ou etanol.

Parte 3 - Cálculos

9 - Através da equação (3), determine o peso molecular da substância em estudo. Atenção às unidades que irá usar.

10 - Calcule a incerteza no valor do peso molecular determinado a partir da incerteza nos valores de m , T , P , e V , de acordo com a teoria da propagação de erros (consulte o professor em caso de dúvida).

4. QUESTIONÁRIO

Perguntas para responder no caderno antes de realizar o trabalho:

1 - Porque motivo se devem efectuar pelo menos três ensaios? Qual a vantagem que poderá haver em efectuar mais ensaios?

2 – Identifique os erros experimentais poderá cometer na execução do trabalho e faça um pequeno planeamento de como os evitar.

3 – Pesquise na Internet qual a pressão barométrica da cidade de Vila Real (se possível do dia da experiência ou da véspera).

Verifique se esta pressão está indicada para o nível do mar ou para a altitude de Vila Real (400 m). Usando a lei da distribuição barométrica de pressões e densidades de um gás ideal recalcule a pressão para a outra condição (Altitude zero, ou Vila Real)..

Questionário complementar:

4 - Deduza a relação entre a pressão, p , e a densidade, ρ , de um gás perfeito de massa molar M . Confirme graficamente, com os seguintes dados, que o éter dimetilico a 25°C tem um comportamento de gás perfeito a pressões baixas e determine a sua massa molar, M . (sugestão: represente graficamente ρ vs p ; o declive desta representação gráfica relaciona-se com M – conforme a dedução feita anteriormente).

p (torr)	91.74	188.98	277.3	452.8	639.3	760.0
ρ (g dm ⁻³)	0.225	0.456	0.664	1.062	1.468	1.734

5. LEITURAS RECOMENDADAS

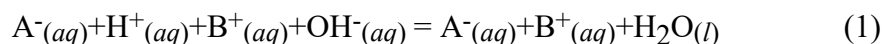
ATKINS, P. W.,(1999) *Físico-Química*, Vol.1, LTC, 6ª ed., pág.11-36

TRABALHO PRÁTICO Nº 2

DETERMINAÇÃO DO CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO

1. INTRODUÇÃO:

Em meio aquoso, os ácidos e as bases fortes estão totalmente dissociados. Nestes casos, a entalpia de reacção entre um ácido e uma base (calor de neutralização) é numericamente igual ao de formação da água, a partir dos seus iões:



Nesta equação, os reagentes efectivos são os iões H^{+} e OH^{-} e o produto efectivo da reacção é a água. Assim, podemos escrever apenas:



em que ΔH°_{298} representa o calor de neutralização à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atm.

Se numa reacção ácido-base, um dos reagentes (ou ambos) não estiver completamente dissociado - ácido ou base fraca - o calor de reacção medido é menor. A diferença representa o calor de dissociação do ou dos electrólitos fracos presentes.

Nesta experiência vamos usar um calorímetro (o que nos permite isolar termicamente o sistema a estudar) constituído por um vaso de *Dewar* rolhado (neste caso uma garrafa termos), provido de um termómetro.

Considerem-se duas soluções, uma de uma base (dentro do calorímetro e à temperatura T_1), outra de um ácido (à temperatura T_2) que se verte para dentro do calorímetro (à temperatura T_1). A solução resultante ficará a uma temperatura T_3 , devido ao calor libertado na reacção ácido-base. Como parte do calor de reacção é absorvido pelo calorímetro, é necessário conhecer a sua capacidade calorífica C_{cal} .

Como os calores de diluição são muito menores que os de neutralização, e porque vamos usar soluções pouco concentradas, podemos tomar como valor da capacidade calorífica das soluções o da água. Podemos assim determinar a capacidade calorífica do calorímetro, com base na própria definição de capacidade calorífica.

Parte 1 – Determinação da capacidade calorífica do calorímetro:

Se no calorímetro estiver uma massa m_1 de água, à temperatura T_1 , e sobre esta colocarmos uma massa m_2 de água, à temperatura T_2 , a determinação da temperatura final de

equilíbrio, T_3 , e um balanço entálpico permitem determinar a capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal} :

$$\int_{T_1}^{T_3} m_1 c_p dT + \int_{T_2}^{T_3} m_2 c_p dT + \int_{T_1}^{T_3} C_{cal} dT = 0 \quad (3)$$

em que c_p é a capacidade calorífica da água a pressão constante ($4184 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Uma vez que as variações de temperatura são pequenas, as capacidades caloríficas são aproximadamente constantes, resultando na equação integrada:

$$m_1 c_p (T_3 - T_1) + m_2 c_p (T_3 - T_2) + C_{cal} (T_3 - T_1) = 0 \quad (4)$$

Supõe-se também que C_{cal} não varia nos intervalos de temperatura usados.

Parte 2 – Determinação da entalpia da reação de neutralização

Se no calorímetro estiver uma massa m_1 de solução de hidróxido de sódio, à temperatura T_1 , e sobre esta colocarmos uma massa m_2 de solução de um ácido, à temperatura T_2 , a determinação da temperatura final de equilíbrio, T_3 , e um balanço entálpico permitem determinar a entalpia de reacção ΔH_r :

$$\int_{T_1}^{T_3} m_1 c_p dT + \int_{T_2}^{T_3} m_2 c_p dT + \int_{T_1}^{T_3} C_{cal} dT + \Delta H_r = 0 \quad (5)$$

Esta equação é essencialmente igual à equação (3), tendo-se adicionado o calor de reacção.

Nota: a entalpia de reacção obtida representa uma grandeza extensiva cuja unidade S.I. é “joule”. Para obter a correspondente propriedade intensiva (J/mol) será necessário calcular o número de moles que reagiram dentro do calorímetro.

Material necessário:

- . 1 frasco de Dewar com cerca de 600 mL
- . 1 termómetro de 0 a 50°C ($\pm 0.01^\circ\text{C}$) (de preferência digital) Nota: devido ao seu custo, só estará disponível um termómetro para os dois grupos de trabalho, sendo necessário a sua partilha.
- . 2 copos de 600 mL
- . 1 copo de 200 mL
- . 1 pipeta de Pasteur
- . gelo de água desionizada
- . balança de laboratório sensível ao decigrama
- . frasco de recolha de água destilada

Reagentes:

NaOH $\sim 0,2 \text{ M}$

HCl ~1,2 M

CH₃COOH ~1,2 M

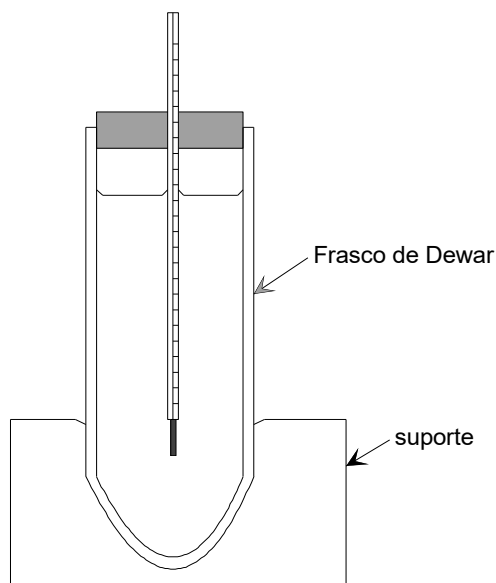


Fig. 1 - Frasco de *Dewar* para determinação de calores de reacção.

Nota: na prática, as variações de temperatura não são fáceis de determinar com precisão sendo necessário acompanhar a evolução dos seus valores a intervalos de tempo regulares. Após algum tempo, estabelece-se o equilíbrio térmico no sistema, não se verificando alterações da temperatura ao longo do tempo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os alunos devem gerir bem o tempo, de forma a conseguirem executar este trabalho dentro das 2 horas previstas. A parte 3 do trabalho pode ser executada paralelamente, evitando assim chegar ao fim da aula sem que essa parte seja realizada. É importante realizar previamente todos os cálculos necessários e apresentá-los ao professor.

Parte 1 - Determinação da capacidade calorífica do calorímetro

- 1 - Num copo de 500 mL coloque gelo e complete-o com água desionizada. Deixe arrefecer.
- 2 - Lave o frasco de *Dewar* e monte o calorímetro como indicado na figura 1. Pese 400,0 g de água destilada (à temperatura ambiente) e coloque-a dentro do calorímetro. Agite devagar e, de 30 em 30 segundos, efectue uma leitura no termómetro nele instalado. Registe o valor da temperatura após a estabilização (2 minutos sem variações).
- 3- Agite a mistura de água e gelo referida em 1, lave um copo de 200 mL com essa água e pese 100,0 g (sem gelo). Com o mesmo termómetro usado em 2, meça a temperatura da água fria e logo a seguir verta-a para o calorímetro.
- 4- Agite devagar e efectue uma leitura da temperatura a cada 30 s. Registe a temperatura quando esta estabiliza (2 minutos sem variações).
- 5- Vaze o calorímetro (para o frasco de recolha de água destilada) e repita as operações. Através da equação (4) calcule a capacidade calorífica do calorímetro. Se obtiver resultados

discordantes (diferença de C_{cal} superior a 30%) realize um terceiro ensaio (consulte o assistente).

Parte 2 - Determinação do calor de neutralização:

- 1- Escorra bem o calorímetro;
- 2- Verta neste 400,0 g da solução de hidróxido de sódio 0,2 M;
- 3- Agite com cuidado e vá lendo os valores da temperatura a cada minuto até obter um valor constante.
- 4- Entretanto pese 100,0 g da solução de HCl 1,2 M, e com o mesmo termómetro (lavado) determine a sua temperatura. Logo a seguir lance-a rapidamente (mas com cuidado!) no interior do calorímetro.
- 5- Tape-o, comece imediatamente uma agitação suave e uma série de leituras do valor da temperatura a intervalos de 30 s até estabilizar.
- 6- Vaze o calorímetro e repita as operações. Determine o calor de neutralização para os dois ensaios. Se os valores forem discordantes (diferença de ΔH superior a 5%) efectue um terceiro ensaio (consulte o assistente).
- 7- Depois de lavar muito bem o calorímetro, repita as operações usando, desta vez, a solução de ácido acético em vez da de ácido clorídrico. Determine o calor de reacção ácido-base (para os dois ensaios) e repita o procedimento se necessário (consulte o assistente).

Parte 3 – Determinação do reagente limitante

1- Os reagentes utilizados (NaOH, HCl e CH_3COOH) apenas podem ser preparados com molaridade aproximada. Para obter evitar erros sistemáticos, estas soluções deverão ser tituladas. A solução de NaOH pode ser padronizada com ftalato de potássio e hidrogénio (fig. 2).

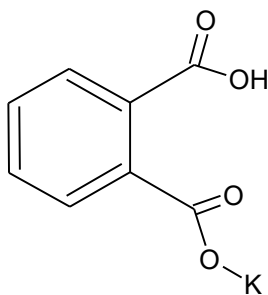


Fig. 2 – Fórmula de estrutura do ftalato de potássio e hidrogénio.

Material:

- ftalato de potássio e hidrogénio
- fenolftaleína
- 1 bureta
- 1 pipeta de 10 mL
- 1 pipeta de 5 mL
- 1 erlenmeyer
- 1 balão de 100 mL

- 1 copo de 50 mL

2 - Devem ser preparados 100 mL de solução de ftalato de potássio e hidrogénio, aproximadamente 0,2 M, mas de molaridade rigorosamente conhecida (apresente os cálculos ao professor).

3 - Meça 10,00 mL (pipeta volumétrica) da solução para um erlenmeyer, adicione 10 mL (proveta) de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína. Titule com a solução de NaOH até mudança de cor (com uma só gota). Registe as cores observadas e o volume gasto com a precisão adequada.

4 - Repita o procedimento até obter resultados concordantes. Calcule o título da solução de NaOH. Com a solução de NaOH, titule as soluções de HCl (use apenas 5,00 mL deste ácido) e CH₃COOH (use apenas 5,00 mL deste ácido). Apresente os resultados ao professor.

5 - Determine qual o reagente limitante e calcule os calores de reacção por mole. Compare os valores obtidos com o tabelado e comente possíveis causas de desvio.

Antes de iniciar o trabalho experimental, responda às seguintes questões:

1. ΔH é uma função de estado. O que são funções de estado? Dê exemplos de outras.
2. Porque motivo ΔH°_{298} (equação 2) é negativo?
3. Escreva a equação de formação de H₂O(l) a partir de H₂(g) e O₂(g) e consulte o livro recomendado para obter a respectiva entalpia de formação. Porque motivo difere do valor apresentado na equação (2)?
4. Defina capacidade calorífica a pressão constante, c_p , e a volume constante, c_v ?
5. Qual o peso molecular do ftalato de potássio e hidrogénio.
6. Quanto terá de pesar de ftalato de potássio e hidrogénio para preparar 100 mL de solução a 0,200 M?

Complete o trabalho respondendo à seguinte questão:

Um habitante da Lapónia pretende cozinhar peixe. Pegou num tacho de alumínio de 0,96 kg e encheu-o com 2,13 kg de gelo a -15°C. Qual a quantidade de calor necessária para levar a água à ebulição. Qual a potência necessária se pretender demorar 8 minutos para ferver a água.

Sugestão: consulte os livros recomendados para obter as expressões das capacidades caloríficas do gelo, da água líquida e do alumínio. Obtenha igualmente a entalpia de fusão da água.

3. BIBLIOGRAFIA:

BUENO, W.A. e Degreève, Leo, *Manual de Laboratório de Química-Física*.

SHOEMAKER, D. P., *et al*, (1989) *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Chemistry Series, 5ª edição.

4. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P. W., (1999) *Físico-Química*, Vol 1, LTC, 6ª ed., pág.52-64

TRABALHO PRÁTICO Nº 3

ESBOÇO DO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$

1. INTRODUÇÃO

Denomina-se sistema binário a uma mistura de duas substâncias puras em quaisquer proporções. Num sistema destes, qualquer mistura tem ponto de fusão menor, pelo menos, que o ponto de fusão mais alto das substâncias puras que o compõem. Variando as proporções das substâncias puras pode atingir-se uma dada mistura a que corresponda o valor mínimo de todos os pontos de fusão do sistema. Se, para esta mistura, o ponto de degelo e o ponto de fusão forem iguais, como se de uma substância pura se tratasse, ela é uma mistura *eutética* (do grego *eu* (bem) e *tekein* (fundir), que funde bem).

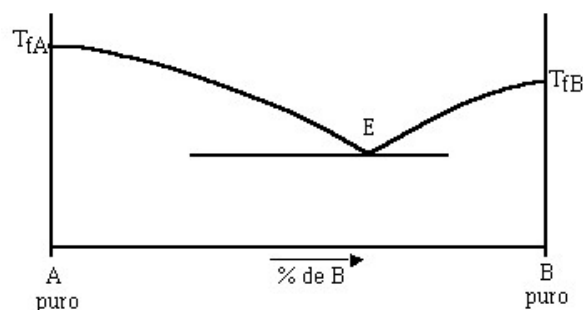


Figura 1

Se, para um sistema deste tipo, constituirmos uma série de misturas em proporções diferentes das substâncias puras A e B, e determinarmos as temperaturas de degelo e de fusão de cada uma delas, poderemos estabelecer um gráfico do tipo do da figura 2, denominado diagrama de equilíbrio de estado sólido-líquido de um sistema binário. Neste diagrama, T_{fA} é a temperatura de fusão da substância A pura, T_{fB} a temperatura de fusão da substância B pura e as coordenadas do ponto E dão-nos a temperatura de fusão da mistura eutética (T_{fE}) (a ordenada) e o teor de substância B nessa mistura (a abcissa).

O diagrama de fases das soluções de cloreto de sódio/água

O diagrama esquemático das soluções de cloreto de sódio com água está representado na figura 2. As áreas assinaladas neste diagrama mostram o que se observaria se uma mistura particular estivesse a uma dada temperatura.

Para temperaturas inferiores a -21.1°C apenas é possível observar uma fase sólida constituída por uma mistura de água e cloreto de sódio. Nunca se observa qualquer líquido independentemente das proporções de água e cloreto de sódio.

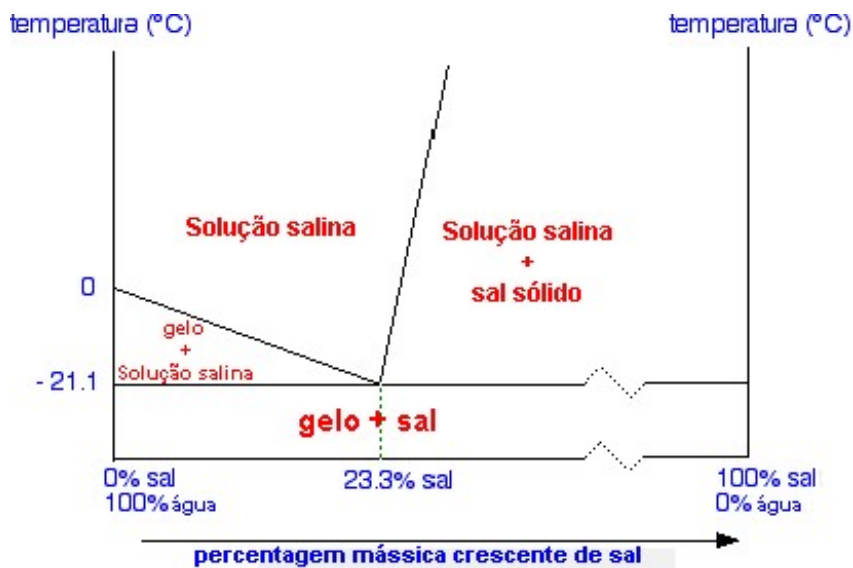


Figura 2

Para temperaturas superiores a -21.1°C o que se observa depende das condições particulares em que está a amostra (designadas condições termodinâmicas), neste caso temperatura e composição (nota: a pressão também é uma condição termodinâmica, mas neste caso é sempre considerada como 1 bar). No caso da figura 3, a amostra com uma composição de 20% em massa de sal, à temperatura de 15°C , apresenta apenas uma fase (líquida) constituída por uma solução salina.

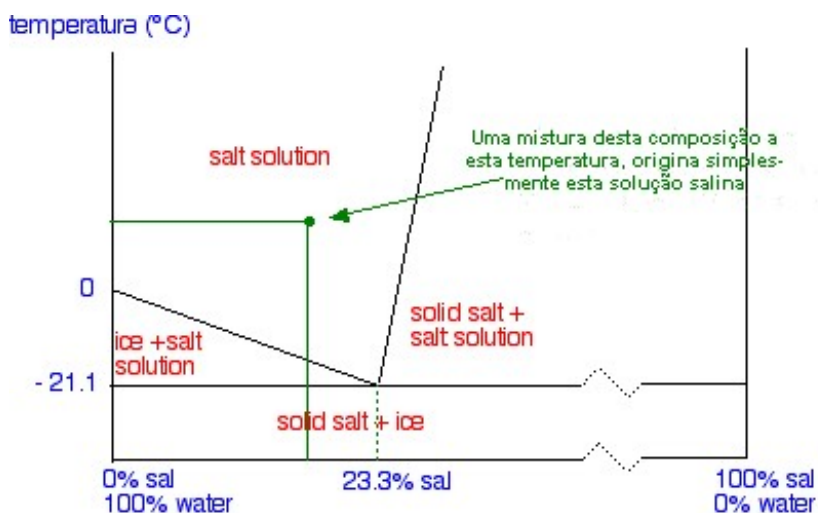


Figura 3

A linha assinalada a verde na figura 4 representa o efeito que o teor de cloreto de sódio tem sobre o ponto de fusão da água. Até 23.3% em massa de cloreto de sódio na mistura, quanto mais sal se adicionar mais baixo será o ponto de fusão da mistura.

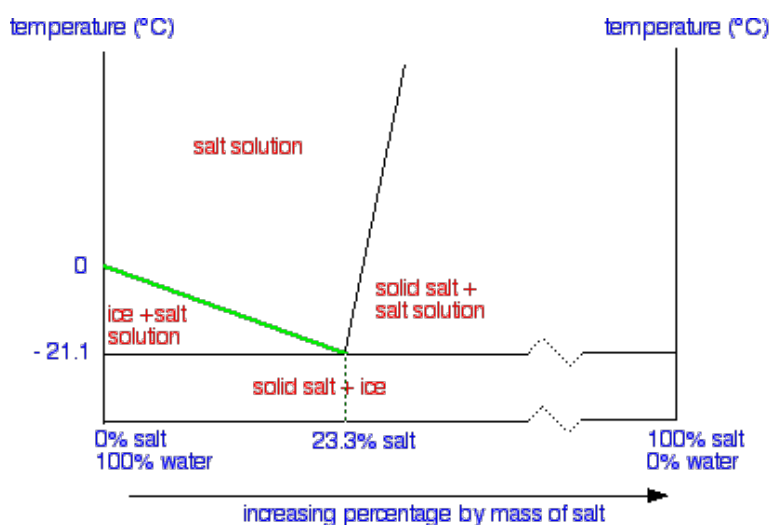


Figura 4

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material e Reagentes

Gelo picado (o mais fino possível)

Cloreto de sódio (em pó)

3 Copos de 250 mL

Isolamento de esferovite para os três copos

Termómetro digital (-30 a 100°C ± 0.1°C)

Balança de laboratório sensível às décimas de grama.

2.2 Execução

Para cada copo efetue as seguintes misturas (copie a tabela para o seu caderno de laboratório):

	Gelo picado (g)	Cloreto de sódio (g)	T (°C)	T _{corrigido} (°C)
Copo 1	100.00	0		0
Copo 2	97.5	2.5		
Copo 3	95.0	5.00		
Copo 4	90.00	10.00		
Copo 5	85.00	15.00		
Copo 6	76.70	23.30		

Nota1: execute as primeiras 3 experiências, depois as outras 3.

Nota 2: utilize a medição da temperatura do gelo para obter o erro sistemático do termómetro utilizado

Após pesagem das 3 primeiras composições, misture bem e anote a evolução das temperaturas com o tempo (durante 10 minutos) agitando sempre com a vareta. Tenha o cuidado de obter uma mistura muito homogénea. Registe a temperatura mais baixa medida em cada experiência.

Repita com as outras 3 composições.

3. CÁLCULOS

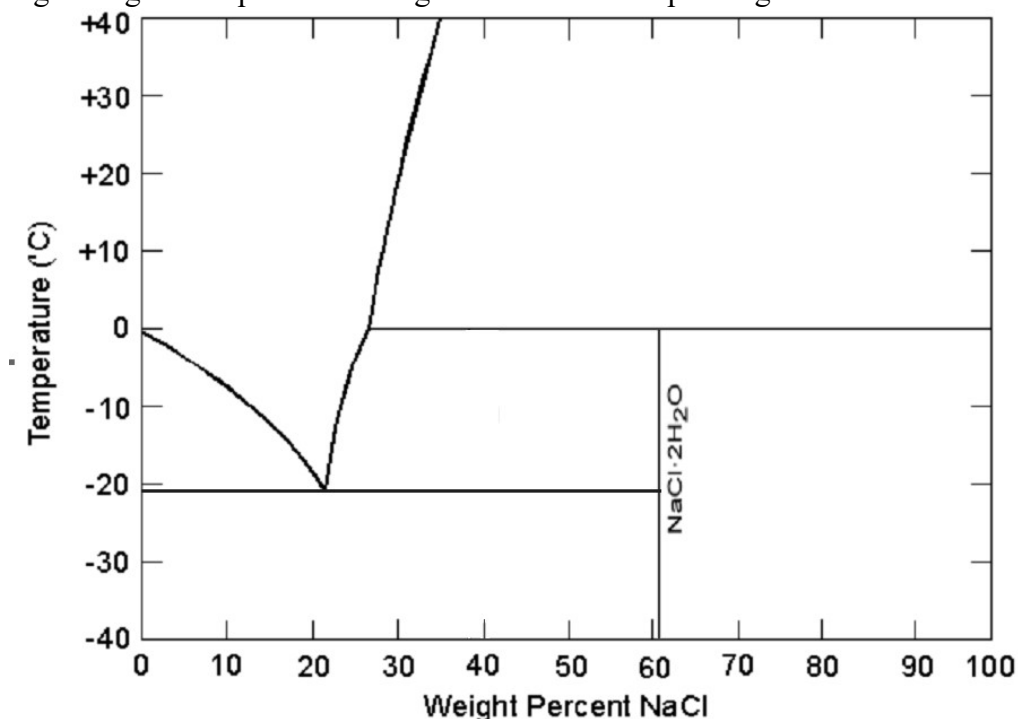
Efectue uma representação gráfica da temperatura obtida em função da composição, equivalente à da figura 2.

Interprete o gráfico construído, assinalando a composição que ocorre nas diversas áreas.

Registe as principais conclusões desta experiência.

4. QUESTIONÁRIO

4.1 – A figura seguinte representa o diagrama de fases completo água-cloreto de sódio.



Responda às seguintes questões

4.1 – Indique a linha *solidus* (a verde) e a linha *liquidus* (a vermelho).

4.2 – Para cada zona do diagrama, indique as fases presentes.

4.3 - Assinale e classifique todos os pontos invariantes; marque os pontos eutéticos como E, os pontos peritéticos como P e as fusões como F. Escreva todas essas reações invariantes, indicando a composição de cada fase.

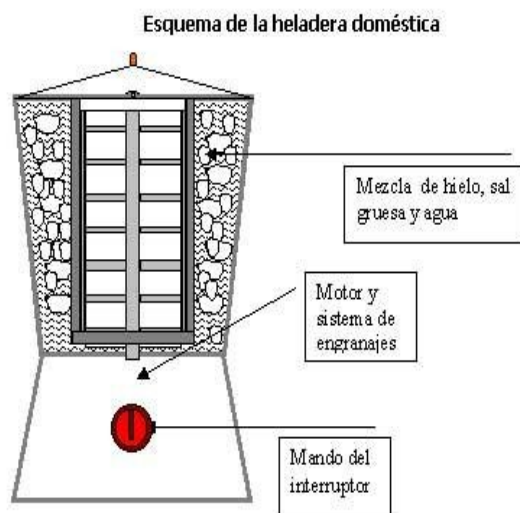
4.4 – Explique o que poderá acontecer quando se deixa cloreto de sódio num local húmido ($T=20^{\circ}\text{C}$). Depois o que acontecerá se esse local arrefecer muito (inverno a $T = -5^{\circ}\text{C}$).

4.5 - Explique o porquê de se deitar sal sobre o gelo ou neve das estradas

4.6 - Explique os princípios da técnica “tradicional” de fazer gelados:

A matéria-prima era muito simples: uma base de leite, à qual se adicionava gordura, nata por exemplo, e algum aroma, que se deitava dentro de um recipiente cilíndrico de metal ao qual se acoplava uma paleta. Colocava-se o conjunto numa tina de madeira na qual se vertia gelo triturado e sal. Ajustava-se a manivela e davam-se voltas manualmente. Os mais velhos explicavam às crianças que a adição de sal e gelo “tornavam o gelar mais forte”.

Actualmente existe no mercado uma versão pós-moderna da geladeira tradicional. O recipiente cilíndrico é agora de plástico e a manivela é accionada por um motor eléctrico e inclusive avisa quando o gelado está pronto, de resto o processo é o mesmo.



4.7 - Procure na Internet o diagrama de fases do sistema água/cloreto de cálcio, represente-o no caderno e explique porque poderia utilizar este sistema para obter temperaturas ainda mais baixas.

4.8 – Leia e explique sucintamente o seguinte artigo:

Anticongelante Natural:

As rãs dos Bosques da América do Norte têm uma capacidade surpreendente de sobreviver ao rígido Inverno que lá se faz sentir. Estas rãs, chamadas de rã de madeira (*sylvatica rana*) devido à sua coloração castanha, podem sobreviver em temperaturas abaixo dos -6°C por prolongados períodos.

Quando a temperatura dos bosques começa a baixar, estas rãs escavam um buraco sob o solo ou sob a lama o fundo de lagoas, que será o local onde ocorrerá toda a transformação.

Enquanto umas espécies de seres vivos diminuem as suas funções vitais até ao limite para conseguir viver com o menor gasto de energia (hibernação), estas rãs, simplesmente, morrem. Esta afirmação parece irrisória, no entanto não se distancia da realidade. As espécies de anfíbios referidos convertem-se em “congeladores de células”.

Antes do vigoroso Inverno chegar, as rãs comem velozmente, armazenando no fígado amido. Durante o Inverno, as rãs conservam no fígado uma enorme reserva de hidratos de carbono, como o glicogénio, usando-o quando têm de levantar os seus níveis de açúcar no sangue para que permaneçam vivas quando congelam. O congelamento dos seus corpos faz com que o amido se converta noutros compostos, como é o caso da glucose ou açúcar ou glicerol no sangue, daí as rãs se tornarem, essencialmente diabéticas. Devido às baixas temperaturas, o amido que se encontra armazenado no fígado, é convertido em glucose (açúcar no sangue) ou glicerol. Se, após 3

horas, a temperatura descer a glucose é distribuída aos órgãos e aos músculos principais da rã. Após 24 horas, a glucose ou o glicerol que se encontra nos órgãos vitais da rã, como é o caso do coração, impede que eles congelem apesar de esses órgãos se encontrarem rodeados de gelo. Se estes congelassem, os cristais de gelo destruiriam todos os órgãos, matando a rã.

Passadas algumas semanas de congelamento a rã começa a perder a sua tolerância de congelar. Isto é devido ao facto de as enormes quantidades de glicerol e de glucose que necessita para proteger os seus órgãos vitais não durarem muito mais tempo. Há 2 -3 noites de actividade ruidosa e energética para que a rã descongele por inteiro. Umas fibras à volta do coração começam a carregar-se de electricidade electrostática e quando estão suficientemente carregadas dá um golpe, provocando o equivalente um electrochoque que faz com que o coração da rã volte novamente a funcionar. Isto origina a que o processo de congelamento se inverta, as células são descongeladas, uma a uma, e a rã seja, novamente, o único ser vivo com tais características.

As adaptações do anticongelamento da rã da madeira não são somente do interesse dos herpetologistas, também interessam aos médicos que procuram técnicas para conservar os órgãos que serão transplantados. Inspirando-se no facto de alguns animais conseguirem viver num estado de "vida suspensa" os cientistas criaram as bases da criobiologia, disponibilizando técnicas de congelação de células (espermatozóides, óvulos...) e de outras estruturas simples, mas até à data não foi possível congelar nenhum órgão humano ressuscitando-o de seguida.

5. LEITURAS RECOMENDADAS

<http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/saltsoln.html>

Peter Atkins, Julio de Paula (2005) "Physical Chemistry for the Life Sciences", Bedford, Freeman, & Worth Publishing Group, 1st ed. 2006, p.134-144.

TRABALHO PRÁTICO Nº 4**DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE ALGUNS LÍQUIDOS****I. INTRODUÇÃO TEÓRICA**

Os líquidos exibem múltiplas características que nos ajudam a entender a sua natureza fornecendo informações directas sobre as forças existentes entre as partículas que os constituem. Considere-se o vazamento de um pequeno volume de líquido sobre uma superfície sólida plana. Facilmente se observa que o líquido tende a depositar-se sob a forma de gotas. Esta propriedade resulta da desigualdade das forças intermoleculares que se estabelecem no seio e à superfície do líquido, verificando-se que, enquanto as moléculas do interior se encontram completamente rodeadas por outras moléculas, as situadas à superfície são apenas atraídas pelas moléculas que as cercam na superfície do líquido e no seu interior (ver Figura 1).

Uma molécula no interior do líquido está assim sujeita a forças intermoleculares cuja resultante é nula, pois o campo de forças é aproximadamente simétrico em todas as direcções. A resultante das forças que actuam numa molécula situada à superfície é dirigida para o interior, razão pela qual todas as superfícies líquidas na ausência de forças externas tendem a contrair-se para a área mínima. As gotas tendem assim a adoptar a forma esférica, uma vez que esta é a forma conducente a uma menor área superficial.

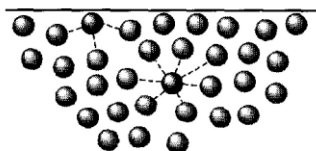


Figura 1 - Moléculas de um líquido no interior e à superfície deste

Tensão superficial

Em 1805 Thomas Young chegou à conclusão que as propriedades mecânicas da superfície de um líquido em contacto com o seu vapor se podem relacionar com as de uma membrana hipotética esticada à superfície. Verificou também que um aumento da área superficial exige a realização de trabalho para vencer as forças intermoleculares do líquido, dado que as moléculas são obrigadas a deslocar-se do interior para a superfície.

Deste modo a energia de Gibbs à superfície do líquido é maior do que no seu interior. O acréscimo de energia que as moléculas possuem por unidade de área designa-se por *energia superficial*, γ . Em termos dimensionais γ é uma tensão que actua paralelamente à superfície e se designa por **tensão superficial**. A tensão superficial de um líquido, γ_L , é pois a resistência que o líquido oferece ao aumento da sua área superficial.

Como seria de esperar, os líquidos possuindo forças intermoleculares relativamente elevadas, tais como os constituídos por moléculas polares, têm em geral tensões superficiais elevadas.

Tabela I - Tensão superficial de substâncias puras a 20 °C (Nm^{-1})
W. J. Moore, *Physical Chemistry*", 5th ed, Longman, London (1972)

isopentano	0,01372	iodeto de etilo	0,02990
éter etílico	0,01710	benzeno	0,02886
n-hexano	0,01843	tetracloreto de carbono	0,02666
brometo de etilo	0,02416	água	0,07275

Tensão interfacial

Num sistema constituído por duas fases, α e β , as moléculas pertencentes à zona de contacto interactuam com moléculas de ambas as fases. A região tridimensional de contacto toma o nome de *interfase* ou *região interfacial*. O termo *interface* refere-se à superfície geométrica bidimensional aparente que separa as duas fases.

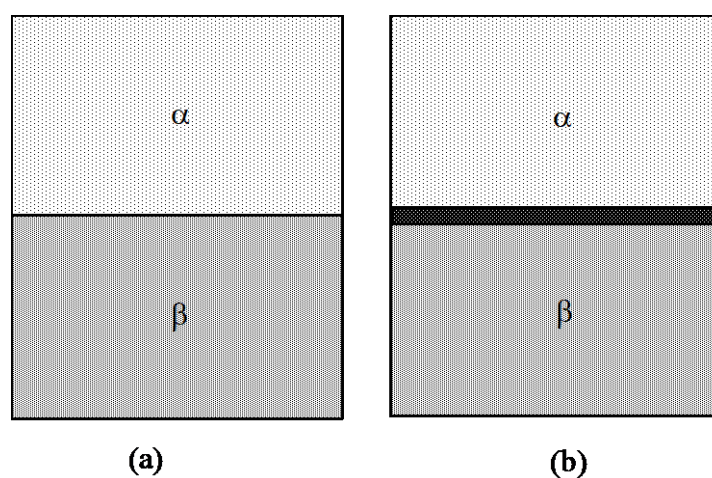


Figura 2 - Representação esquemática de um sistema bifásico
(a) sem interfase (b) com interfase

À interfase está associada uma tensão denominada **tensão interfacial**. O desequilíbrio de forças intermoleculares existente na interfase líquido-gás e na interfase sólido-gás é consideravelmente maior do que no caso de interfaces entre fases condensadas. Por conseguinte as tensões interfaciais para sistemas de dois líquidos ou de um sólido e um líquido são sempre menores que a maior das tensões superficiais.

A energia de adesão, $W_{\alpha\beta}$, entre duas fases α e β é expressa pela *equação de Dupré*:

$$W_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1)$$

γ_{α} - tensão superficial da fase α

γ_{β} - tensão superficial da fase β

$\gamma_{\alpha\beta}$ - tensão interfacial fase α -fase β

No caso particular de uma interfase sólido-líquido (Figura 3) a expressão (1) toma a forma:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2)$$

γ_S - tensão superficial do sólido

γ_L - tensão superficial do líquido

γ_{SL} - tensão interfacial sólido-líquido

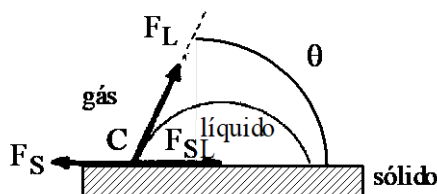


Figura 3 - Lamela de vidro na qual foi depositada uma gota de líquido de peso desprezável

Verifica-se que γ_L e γ_{SL} são muito difíceis de medir e que em geral $\gamma_S > \gamma_L$.

Como a condição de equilíbrio no ponto C é dada por

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (3)$$

e dado que $W_{LL} = 2\gamma_L$ obtém-se

$$W_{SL} = W_{LL} \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (4)$$

Dependendo do valor do ângulo θ , denominado *ângulo de contacto*, várias situações são possíveis (Figura 4):

$$\theta = 0^\circ$$

$$W_{SL} = W_{LL}$$

o líquido molha completamente o sólido

$0 < \theta < \pi/2$	$W_{LL}/2 < W_{SL} < W_{LL}$	<i>o líquido não molha totalmente o sólido</i>
$\pi/2 < \theta < \pi$	$0 < W_{SL} < W_{LL}/2$	<i>o sólido é dificilmente molhado pelo líquido</i>
$\theta = \pi$	$W_{SL} = 0$	<i>o líquido não molha o sólido</i>

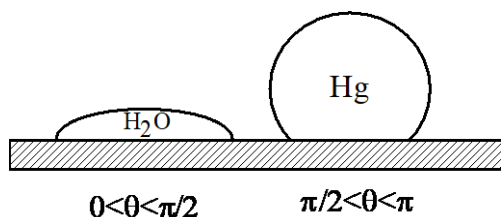


Figura 4 - Lamela de vidro na qual foram depositadas uma gota de água e uma gota de mercúrio

Equação de Laplace

As pequenas quantidades de um líquido depositam-se numa superfície plana sob a forma aproximada de calotes esféricas. Tal como foi referido, a existência da tensão superficial impede que o líquido se espalhe por toda a superfície plana num finíssimo filme, concentrando-se numa região limitada.

A hipótese de Young, segundo a qual o efeito da tensão superficial é equivalente ao de uma membrana esticada sobre a gota, corresponde à aplicação a todo o perímetro de assentamento da gota de uma força por unidade de comprimento igual à tensão superficial. Neste caso a tensão aplicada sobre a membrana que rodeia o líquido vai comprimir este contra a superfície plana, sendo a pressão exterior, P_{ext} , da gota menor do que a pressão no seu interior, P_{int} (Figura 5).

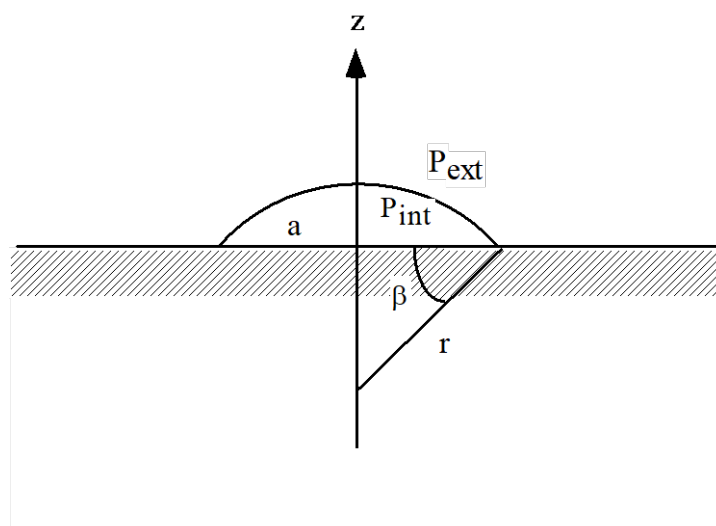


Figura 5 - Corte de uma gota depositada numa superfície plana

No equilíbrio a resultante, R_1 , das forças que se exercem devido à tensão superficial terá de ser igual à resultante, R_2 , devida à diferença de pressão $P_{int} - P_{ext}$.

$$R_1 = (2\pi a) \gamma \cos\beta = 2\pi \frac{a^2}{r} \gamma \quad (5)$$

$$R_2 = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) \pi a^2 \quad (6)$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

sendo r o raio da calote esférica. A equação (7), conhecida por *equação de Laplace*, explica o fenómeno da ascensão ou da depressão capilar, em que a diferença de pressão é compensada pela subida ou descida do líquido no capilar.

Ascensão capilar

Os líquidos polares exibem um fenómeno característico designado por **ascensão capilar** ou **capilaridade**. Corresponde à subida espontânea de um líquido pelo interior de um tubo estreito provocada pelo contacto entre a superfície do líquido e o sólido.

O efeito de capilaridade é produzido por dois tipos diferentes de forças intermoleculares: as *forças de coesão*, que se estabelecem entre as moléculas do líquido, e as *forças de adesão*, que têm lugar entre as moléculas do líquido e as do recipiente.

As forças de adesão estão presentes sempre que o recipiente com o qual o líquido está em contacto é constituído por uma substância possuindo ligações polares. A capacidade que a água tem de "molhar" o vidro deve-se a figurarem na constituição do vidro átomos de oxigénio possuindo uma carga parcial negativa que atrai o polo positivo das moléculas polares da água.

A água "sobe" nas paredes de um tubo capilar de vidro imediatamente após se estabelecer o contacto entre a superfície do líquido e a extremidade do tubo. A subida do líquido implica no entanto um aumento da área superficial da água, que é contrariado pelas forças coesivas, que tentam minimizar essa superfície. Devido a ser caracterizada pela existência de fortes forças coesivas e adesivas, a água sofre impulsão através do tubo capilar de vidro, subindo até atingir uma altura em que o peso da coluna de água contrabalança a tendência que esta tem de ser atraída pelas paredes do tubo. A forma côncava do menisco indica que na água as forças adesivas são superiores às forças coesivas. Isto significa que o ângulo de contacto varia na gama de 0 a 90° (ver Figura 6(a)).

Um líquido não polar conduz pelo contrário a um menisco convexo ($90 < \theta < 180^\circ$), em virtude das forças coesivas serem mais fortes que as forças de adesão (ver Figura 6(b)). É o caso do mercúrio, com um ângulo de contacto aproximadamente igual a 140° e que exhibe o fenómeno contrário, denominado **depressão capilar**.

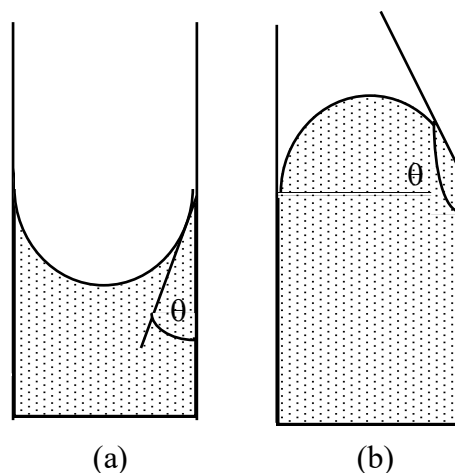


Figura 6 - Ângulos de contacto entre um líquido e um tubo capilar de vidro
(a) menisco côncavo; (b) menisco convexo

O fenómeno da ascensão capilar dá origem a um método estático de determinação experimental da tensão superficial. Consiste essencialmente em medir directa ou indirectamente a diferença de pressão existente entre as duas fases após se ter atingido o equilíbrio interfacial.

Considere-se um tubo capilar de raio r , suficientemente pequeno para o menisco poder ser considerado um segmento de uma esfera de raio R (Figura 7). Nestas condições verifica-se a seguinte relação:

$$\cos \theta = \frac{r}{R} \quad (8)$$

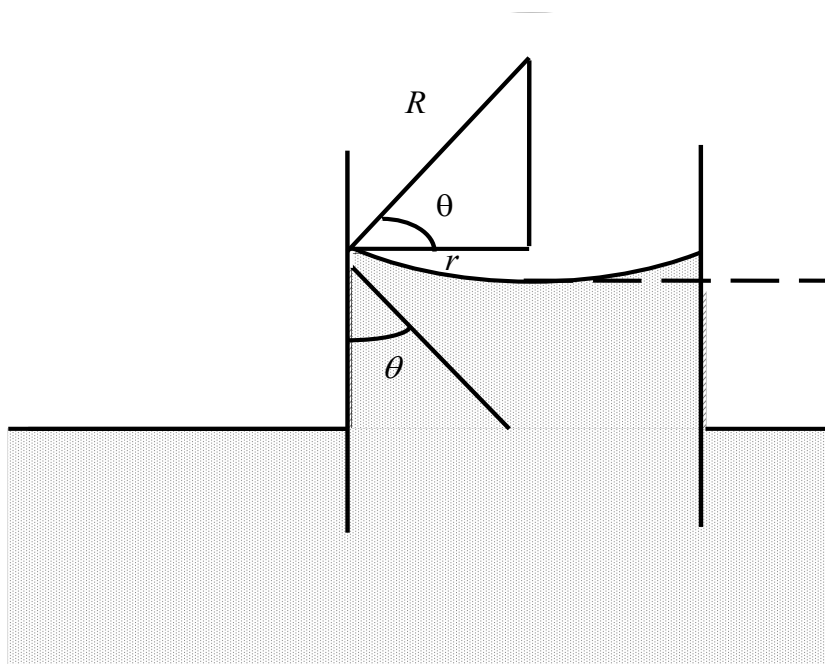


Figura 7 - Representação esquemática do fenómeno de ascensão capilar

A tensão superficial, que mantém o equilíbrio mecânico entre o líquido e o gás a pressões diferentes, está relacionada com o raio da esfera pela equação de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (9)$$

Se a altura da coluna de líquido for h , as massas específicas do líquido e do gás forem, respectivamente, ρ_L e ρ_G , e g for a aceleração da gravidade, então o peso da coluna será dado por:

$$\pi r^2(\rho_L - \rho_G)gh \quad (10)$$

pelo que a força por unidade de área que contrabalança a diferença de pressão é

$$(\rho_L - \rho_G)gh \quad (11)$$

a partir de (8), (9) e (11), obtém-se a expressão que permite calcular a tensão superficial:

$$\gamma = \frac{gh(\rho_L - \rho_G)r}{2 \cos \theta} \quad (12)$$

Esta expressão necessita uma correcção de modo a que o líquido acima da base do menisco seja igualmente tido em conta:

$$\gamma = \frac{g(\rho_L - \rho_G)r}{2 \cos \theta} \left(h + \frac{r}{3}\right) \quad (13)$$

Na maioria dos casos o ângulo de contacto é igual a 0° e o líquido molha completamente o vidro. Sendo o ângulo de contacto nulo e a interface de forma esférica, esta torna-se uma hemisfera e o raio R torna-se igual ao raio do tubo capilar, r .

Densidade e massa volúmica

A massa por unidade de volume designa-se por *massa volúmica*, representando-se por ρ e exprimindo-se em gcm^{-3} . Usam-se correntemente os sinónimos *massa específica* e *densidade absoluta*, sendo as unidades mais vulgarizadas gcm^{-3} e kgdm^{-3} .

Método do picnómetro

Trata-se de um método clássico bastante preciso, embora moroso, de medição da massa específica. O picnómetro é um frasco de vidro concebido de tal forma que o seu volume pode ser calculado com grande precisão.

O princípio do método é muito simples. Consiste em calcular em primeiro lugar o volume do picnómetro. Para tal pesa-se este cheio de ar e cheio de um líquido (em geral a água) de massa volúmica conhecida. Pesa-se em seguida o picnómetro cheio com o líquido cuja massa específica se pretende determinar.

Antes de efectuar as pesagens com a água e com o líquido de massa específica desconhecida deve termostatar-se o picnómetro. Previamente à termostatização este deve ser cheio quase até ao traço, mas só se deve acertar rigorosamente o volume no momento da pesagem.

É de realçar que nos cálculos inerentes a este método se admite que o volume do picnómetro é o mesmo com o líquido e com a água, o que só será verdade se as medidas forem realizadas à mesma temperatura. Admite-se igualmente que a tara permanece constante ao longo das pesagens e ainda que a massa volúmica do ar é também constante.

Caso seja necessário obter uma precisão elevada, deverá proceder-se com alguns cuidados. Uma das principais causas de erro é a variação da massa da água adsorvida na superfície do picnómetro. Este efeito da humidade atmosférica pode ser estabilizado secando o picnómetro com papel absorvente e esperando alguns minutos antes de cada pesagem, por forma a que se atinja o equilíbrio.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Material

- 1 tubo capilar com 7,5 cm de comprimento
- 1 tubo de ensaio de 10 cm de comprimento e de diâmetro interno igual a 18 mm, munido de régua graduada em milímetros
- 1 rolha de cortiça com dois orifícios
- 1 pipeta de Pasteur e respectiva borracha
- 1 pêra de borracha
- 1 pompette
- 1 copo de 500 ml
- 1 placa de aquecimento
- 1 termómetro com escala de 0-30 °C
- 1 suporte
- 2 garras

Reagentes

- água destilada, H_2O
- solução 1M de ácido nítrico, HNO_3
- acetona, CH_3COCH_3
- propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$

- metanol, CH_3OH
- etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Procedimento experimental:

Parte 1 - Limpeza:

Nota prévia: a obtenção de bons resultados depende da limpeza do material a utilizar. Em caso de necessidade utilize o seguinte método:

- Mergulhe durante alguns minutos todo o material de vidro a utilizar na solução 1M de ácido nítrico e lave-o em seguida copiosamente com água destilada ().
- Seque em estufa a aproximadamente 60°C o material de vidro que lavou.

Parte 2 - Calibração

- Deite água destilada até metade de um tubo de ensaio com 10 cm de altura;
- Posicione o tubo de ensaio no banho-maria a 25°C .
- Introduza o tubo capilar e a pipeta de Pasteur na rolha de cortiça e coloque esta no tubo de ensaio (NOTA: assegure-se de que o tubo capilar permanece na posição vertical e que cerca de 1 cm do seu comprimento se encontra mergulhado na água).
- Adapte à pipeta de Pasteur a pompette.
 - Prima a pompette a fim de permitir que o tubo capilar seja molhado pela água.
 - Deixe o líquido subir até atingir o equilíbrio.
 - Prima de novo a pompette e deixe o líquido repousar durante cerca de 10 minutos.
 - Com o auxílio da régua, determine a altura que o líquido atinge no tubo capilar (NOTA: esta medida deve ser realizada entre a superfície externa do líquido e o menisco), permitindo que o menisco atinja alternadamente a sua posição final desde cima e desde baixo. Para provocar a subida do líquido no tubo capilar, substitua a pompette pela borracha de Pasteur.
- Repita quatro vezes cada leitura.

Parte 3 – Medida do líquido em estudo

- Substitua a água destilada por um dos outros solventes fornecidos (acetona, propanol, metanol ou etanol), procedendo da mesma maneira, dentro dos limites de tempo da aula.

Parte 4 – Determinação da densidade do líquido em estudo

- Determine a densidade dos líquidos estudados pelo método do picnómetro.

III. QUESTIONÁRIO

1. A partir dos resultados obtidos na experiência realizada com a água, conclua acerca do raio do tubo capilar que utilizou nas experiências realizadas.
2. Calcule a tensão superficial de cada um dos outros líquidos estudados.
3. Faça a seguinte experiência (pode fazer em casa). Coloque uma gota de água sobre uma toalha de mesa em tecido. Coloque agora uma gota de água sobre uma toalha encerada.
 - a) Diga o que observa num caso e noutro.

- b) Apresente uma justificação para ambas as evidências experimentais.
4. Investigue porque a ascensão capilar é muito importante no mecanismo de fornecimento de água às folhas de uma planta ou árvore. Escreva um pequeno texto sobre o assunto.

IV. BIBLIOGRAFIA

- (1) C. A. Nieto de Castro, "Química-Física Molecular - Capítulo II: Química-Física de superfícies", Secção de Folhas da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico, 1979
- (2) D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, "Experiments in Physical Chemistry", 5th ed, Mc. Graw Hill, 1989
- (3) I. N. Levine, "Physical Chemistry", 3th ed, Mc. Graw Hill, 1988

V. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W.,(1999) *Físico-Química*, Vol. 1, LTC 6^a ed., pág. 119-123

TRABALHO PRÁTICO Nº 5 DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE UMA REACÇÃO: MÉTODO INTEGRAL

Introdução:

A velocidade, V , de uma reacção química é definida, basicamente, como sendo a variação da concentração de um dos componentes que toma parte na reacção em função do tempo. Para uma reacção do tipo



a velocidade da reacção é dada por:

$$V = \frac{1}{m} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[N]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (2)$$

Portanto, a velocidade corresponde geometricamente ao declive da tangente (em cada instante) à curva concentração *vs* tempo para reacção em estudo.

A lei de velocidade para a reacção genérica (1) é dada por:

$$V = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (3)$$

onde k é denominada constante de velocidade (independente da concentração mas dependente da temperatura), e os expoentes α e β são respectivamente as ordens parciais da reacção relativamente a A e a B.

Os expoentes α e β não podem ser previstos teoricamente, sendo habitualmente estabelecidos pela observação da dependência da velocidade em relação à concentração. A soma destes expoentes é denominada ordem global de reacção, ou simplesmente ordem de reacção. Quando a soma dos expoentes é 1 a reacção é denominada de primeira ordem, quando é 2 de segunda ordem e assim sucessivamente.

Nos estudos cinéticos a determinação da ordem da reacção é fundamental, uma vez que permite, em certos casos, obter informações sobre o mecanismo de reacção e conduz à determinação das energias envolvidas, das constantes de equilíbrio, etc.

No presente trabalho pretende-se determinar a ordem parcial da reacção de saponificação relativamente ao cloreto de ter-butilo:



A saponificação dá-se segundo o mecanismo:



sendo o passo determinante da reacção o primeiro passo.

A lei de velocidade para a reacção é dada por:

$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]}{dt} = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]^\alpha \quad (7)$$

onde α é a ordem da reacção.

Por separação de variáveis é possível integrar a equação (7) nos casos mais habituais em que $\alpha = 0, 1$ ou 2 . As respectivas formas diferenciais e integradas encontram-se na tabela seguinte.

Ordem de reacção	Forma diferencial	Forma integral	$t_{1/2}$
0	$-d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/dt = k_0$	$[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 - k_0 t$	$[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 / 2k_0$
1	$-d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/dt = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$	$\ln[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = \ln[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 - k_1 t$	$\ln 2 / k_1$
2	$-d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/dt = k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]^2$	$1/[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = 1/[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 + k_2 t$	$1/k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$

Ao adicionar-se o cloreto de ter-butilo num Erlenmeyer que contém uma solução de hidróxido de sódio, inicia-se a reacção de saponificação. Uma vez que, de acordo com a estequiometria da reacção, uma mole de OH^- reage com uma mole de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ é possível quantificar as quantidades que reagem ao longo do tempo através do uso de um indicador sensível à presença de OH^- , que neste caso é o azul de bromotimol. Este é um indicador ácido – base que apresenta a cor amarela em meio ácido e a cor azul em meio básico. Neste trabalho, o consumo de OH^- pela reacção de saponificação vai conduzir a uma mudança de azul para amarelo.

À medida que decorre a experiência, adiciona-se novas quantidades de OH^- que conduzem ao consumo do cloreto de ter-butilo. A diminuição da concentração deste origina que o tempo da reacção vá aumentando.

Atenção: todo o procedimento experimental deve ser conduzido à mesma temperatura ($\pm 0.2^\circ\text{C}$).

Material:

- 2 balões volumétricos de 100 cm^3
- 1 balões volumétricos de 50 cm^3
- 1 bureta
- 1 erlenmeyer de 250 cm^3
- 2 provetas de 50 cm^3
- 1 provetas de 10 cm^3
- cronómetro
- termómetro
- funil
- Medidor de pH (recomendado)

Reagentes (preparados pelo técnico):

- **solução 1:** – 100 cm³ de hidróxido de sódio 0,1 M em água/acetona (a 50%) (num balão de 100 cm³ adicionar 0,4 g de NaOH, 50 cm³ de acetona e completar a 100 cm³ com água).
- **solução 2:** – 100 cm³ de cloreto de ter-butilo 0,1 M em acetona (num balão de 100 cm³ adicionar 1,1 mL de cloreto de ter-butilo e perfazer com acetona).
- **solução 3:** – Solução de azul de bromotimol em acetona a 1 % (num balão volumétrico de 50 cm³ dissolver 0,5 g deste indicador em acetona).

Procedimento experimental:

- Encher uma bureta com solução de NaOH 0,1 M (água/acetona a 50%) – solução 1.
- Sob agitação constante colocar num erlenmeyer 50 cm³ de água destilada, 40 cm³ de acetona, 0,5 cm³ de NaOH 0,1 M (bureta) e 5 gotas da solução de azul de bromotimol em acetona a 1 % (Pode igualmente usar um medidor de pH).
- Medir numa proveta 10 cm³ do cloreto de ter-butilo 0,1 M em acetona – solução 2.
- Começar a reacção adicionando, para o erlenmeyer, 10 cm³ do cloreto de ter-butilo 0,1 M em acetona (destravar o cronómetro a meia adição). **Registe a temperatura da experiência que deverá ser sempre igual.**
- Quando se começar a verificar mudança de cor (de azul para amarelo) registar o tempo sem travar o cronómetro (se estiver a controlar o pH registe o valor lido no medidor).
- Adicionar imediatamente outro volume de 0,5 cm³ de NaOH da bureta e continuar a medir o tempo necessário para que a cor mude outra vez para amarelo (ou até ao mesmo valor de pH anterior).
- Repetir este procedimento até gastar 4 cm³ de NaOH da bureta (40% de conversão). *Não esquecer de registar a temperatura da experiência.*
- No final poderá titular o cloreto de ter-butilo usando o NaOH para o efeito (não se esqueça de retirar o medidor de pH). Para tal deverá aquecer a solução até perto dos 55-60°C e ir adicionando NaOH pouco a pouco até que a cor azul permaneça. Partindo do princípio que o NaOH está exactamente a 0,100 M poderá então calcular facilmente a concentração do cloreto de ter-butilo.

Complete a seguinte tabela com os resultados experimentais obtidos:

V _{NaOH} (cm ³)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	pH
0,00	0		
0,50			
1,00			

Tratamento dos dados experimentais:

A concentração de cloreto de ter-butilo no instante t pode ser calculada por:

$$[C_4H_9Cl]_t = \frac{n_{C_4H_9Cl}}{V_t^s} = \frac{n_{C_4H_9Cl}^o - V_{NaOH} \times 10^{-3} [NaOH]}{V_t^s}$$

em que

$$n_{C_4H_9Cl}^o = \text{número de moles inicial de cloreto de t-butilo} = V_{C_4H_9Cl} \times [C_4H_9Cl]_o$$

V_{NaOH} = volume total de NaOH adicionado no instante t

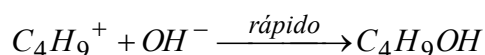
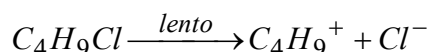
$$V_t^s = \text{volume total da solução no tempo } t = (V_{\text{inicial}} + V_{NaOH}) \times 10^{-3} \text{ (dm}^3\text{)}$$

Complete a seguinte tabela com os resultados calculados:

$t \text{ (s)}$	$[C_4H_9Cl]_t$	$\ln [C_4H_9Cl]_t$	$\frac{1}{[C_4H_9Cl]_t}$

- Determinar a ordem da reacção relativamente ao cloreto de ter-butilo através de estudos gráficos. Para isso, deverá efectuar os gráficos da concentração de $(CH_3)_3CCl$, do logaritmo e do inverso dessa concentração em função do tempo de reacção.
- Calcular a constante de velocidade da reacção química estudada.
- No caderno de laboratório deverá ainda constar:
 - Uma discussão do método integral para determinação da ordem da reacção;
 - A justificação dos estudos gráficos efectuados;
 - Uma discussão do mecanismo de saponificação do cloreto de ter-butilo que interprete (ou não) a ordem de reacção obtida experimentalmente, aplicando o método do estado estacionário.

Nota: um mecanismo provável é:



Bibliografia:

- Vogel A., "*Química Analítica Qualitativa*", Editora Mestre Jou, São Paulo (1981).
- Skoog D. A., West D. N., "*Fundamentos de Química Analítica*", Editorial Reverté S.A., New York (1974).
- Wilkinson F., "*Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*", International Student Edition (1980).

LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W., (1999) *Físico-Química*, Vol. 3, LTC 6ª ed., pág. 32-50

LAIDLER / MEISER (1999) *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, pág. 366-377

TRABALHO PRÁTICO Nº 6

DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE UMA REACÇÃO PELO MÉTODO DIFERENCIAL E ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REACÇÃO

Introdução:

Um dos métodos para determinar a ordem de uma reacção consiste em examinar qual é a relação entre a velocidade inicial e a concentração dos componentes (método da velocidade inicial). Se a velocidade é determinada antes que a reacção progrida apreciavelmente (cerca de 10%), para uma reacção do tipo:



a equação de velocidade pode ser escrita na forma:

$$v = k[A]_o^\alpha [B]_o^\beta$$

onde α e β são as ordens parciais relativamente ao reagente A e ao reagente B respectivamente, k é a constante de velocidade e $[A]_o$ e $[B]_o$, são respectivamente as concentrações iniciais de A e B.

Aplicando logaritmos à expressão anterior:

$$\ln v = \ln k + \alpha \ln [A]_o + \beta \ln [B]_o$$

o valor de α pode ser determinado mantendo-se $[B]_o$ constante e o valor de β conhecido se se mantiver $[A]_o$ constante.

No estudo da cinética química, um dos factores que mais influencia a velocidade das reacções químicas é a temperatura.

A maioria dos tratamentos apresentados sobre essa dependência baseia-se nos estudos de Arrhenius, segundo os quais a constante de velocidade de uma reacção está relacionada com a temperatura através da expressão:

$$k = k_0 \exp (-E_a/RT)$$

onde k_0 é uma constante (factor de frequência) e E_a é denominada energia de activação.

Esta análise de Arrhenius é geral. No entanto, a teoria de Eyring sobre a velocidade das reacções, sugere que a constante de velocidade relaciona-se com a temperatura através da expressão:

$$k = a T^m \exp (-E/RT)$$

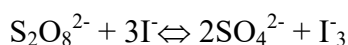
em que a e E são constantes e m pode ter valores inteiros ou fraccionários, positivos ou negativos.

A principal diferença entre as duas expressões anteriores reside no facto de a primeira apresentar o factor pré-exponencial como independente da temperatura, contrariamente à segunda expressão. Experimentalmente verifica-se, em grande parte dos casos estudados, essa independência em intervalos de temperatura apreciáveis. Este facto, deve-se, em parte, à forte dependência exponencial da temperatura, por parte da constante de velocidade, o que torna difícil o discernimento da dependência ou não da temperatura pelo factor pré-exponencial.

A teoria do complexo activado baseia o seu estudo da influência da temperatura na velocidade da reacção numa expressão idêntica à anterior. O seu estudo, em conjugação com a teoria de Arrhenius, permite um melhor conhecimento dos mecanismos e dos factores que influenciam a velocidade de uma reacção, tal como a forma dessa influência.

Com o presente trabalho pretende-se:

a) determinar a ordem da reacção:



neste caso a velocidade da reacção é dada pela relação:

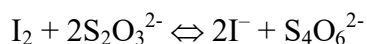
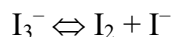
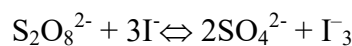
$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

e a ordem da reacção pode ser determinada através da obtenção dos valores de α e β

b) verificar a aplicabilidade das equações de Arrhenius e Eyring, através do estudo da influência da temperatura na reacção entre os iões persulfato e iodeto.

Nota:

Neste trabalho ocorrem simultaneamente as seguintes reacções:



Quando o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é consumido, o I_2 reage com o amido formando-se um complexo de cor azul. Assim, pela estequiometria da equação, 1 mole de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ equivale a 0,5 moles de I_2 , ou seja 0,5 moles de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, e 1,5 mol de I^- .

Procedimento experimental:

1) As seguintes soluções já foram preparadas pelo técnico do laboratório:

200 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M.

100 ml de uma solução aquosa de amido 0,2% (para preparar a solução a solução de amido deve misturar 0,2 g de amido solúvel numa pequena quantidade de água, e adicionar 100 cm³ de água fervente e ferver 5 minutos. Após o arrefecimento da solução, filtrar com algodão)

200 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 M em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M.

50 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M.

50 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05 M em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M.

250 ml de KI 0,2 M em KNO_3 0,2M.

200 ml de KI 0,1 M em KNO_3 0,2M.

50 ml de KI 0,05 M em KNO_3 0,2 M.

Nota: O $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pode ser substituído pelo $(\text{Na})_2\text{S}_2\text{O}_8$ em solução de Na_2SO_4 .

2) Execute os seguintes procedimentos:

- Estenda a protecção de plástico na bancada. Recomendamos que calce umas luvas.
- Prepare buretas com as soluções que achar necessário (consulte a tabela).
- Numere dez erlenmeyers de capacidade adequada e prepare as respectivas soluções com as quantidades indicadas nas colunas A, B, C, D e E da tabela apresentada a seguir.

Erlenmeyer	A KI 0,2 M	B KI 0,1 M	C KI 0,05 M	D Amido 0,2 %	E $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M	F $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 M	G $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M	H $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05 M	T °C
1	25	-	-	5	10	25	-	-	25
2	25	-	-	5	10	-	25	-	25
3	25	-	-	5	10	-	-	25	25
4	-	25	-	5	10	25	-	-	25
5	-	-	25	5	10	25	-	-	25
6	-	25	-	5	10	25	-	-	10
7	-	25	-	5	10	25	-	-	15
8	-	25	-	5	10	25	-	-	20
9	-	25	-	5	10	25	-	-	30
10	-	25	-	5	10	25	-	-	35

Nota : pode optar por escolher temperaturas diferentes das tabeladas. As diferentes temperaturas obtêm-se através de uma placa de aquecimento e de banhos de gelo.

- Depois de preparada a solução em cada Erlenmeyer, ajuste a temperatura para o valor desejado; utilize um agitador magnético.
- A reacção começará quando adicionar o peróxido. Adicione ao erlenmeyer 1 a quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ indicada nas colunas F, G e H da tabela, accionando ao mesmo tempo o

cronómetro, mantendo a agitação e medindo a temperatura. Quando a cor azul aparecer trave o cronómetro, registe o tempo e meça a temperatura. A temperatura que deverá registar será um valor médio das temperaturas em que decorreu a reacção (num intervalo de $\pm 1^\circ\text{C}$).

- Repita o processo para os restantes nove erlenmeyers.

Material:

1 bureta

10 erlenmeyers de 250 cm^3

provetas de 25 cm^3 , 10 cm^3

Placa de aquecimento com agitador magnético

Termómetro ($\pm 1^\circ\text{C}$)

1 protecção de plástico para a bancada

Reagentes:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou Na_2SO_4

KI

KNO_3

Amido

Tratamento dos dados experimentais:

- Represente as fórmulas de estrutura dos iões $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e SO_4^{2-} e indique os respectivos nomes IUPAC.

- Determine as ordens da reacção relativamente aos iões I^- e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

- Determine as constantes de velocidade para cada ensaio recorrendo à expressão:

$$-\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta$$

e estabeleça a lei de velocidade.

- Efectue os estudos gráficos dos logaritmos de k e kT^{-1} em função do inverso da temperatura. Discuta os significados e compare os valores das ordenadas na origem e dos declives desses gráficos,

- Determine os parâmetros de Arrhenius e a partir desses calcule a entropia e entalpia de activação a 25°C .

- Determine, a partir dos estudos da equação de Eyring, as entropia e entalpia de activação a 25°C . Compare os valores com os obtidos a partir da equação de Arrhenius.

- Determine a energia de Gibbs de activação a 25°C para a reacção em estudo.

- Apresente também no relatório:

- Uma explicação para os cuidados tidos na realização experimental.
- Uma breve exposição sobre as teorias envolvidas nos estudos do presente trabalho,
- Uma discussão do significado físico de todos os parâmetros de activação obtidos.

Bibliografia:

- Moews P. C. and Petrucci R. H., *J. Chem. Ed.* **41** (1964) 549.
- Vogel A., "Química Analítica Qualitativa", Editora Mestre Jou, São Paulo (1981).
- Skoog D. A., West D. N., "Fundamentos de Química Analítica", Editorial Reverté S.A., New York (1974).
- Wilkinson F., "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", International Student Edition (1980).

Notas suplementares:

Para os erlenmeyers 1, 2 e 3 a concentração de I^- inicial e final é igual.

Pela estequiometria das equações:

$$n(S_2O_3^{2-}) = C \times V = 0,01 \times 10 \times 10^{-3} = 0,0001 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I_2) = 1/2 n(S_2O_3^{2-}) = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(S_2O_8^{2-}) \text{ que reagiu até à formação do complexo de cor azul} = n(I_2) = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Exemplo de cálculo:

$$\begin{aligned} \text{Erlenmeyer 1} - \text{velocidade da reacção} &= \frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t_1} = \frac{n}{V} = \frac{0,5 \times 10^{-4}}{65 \times 10^{-3}} \\ &- \text{concentração real de } [S_2O_8^{2-}] = \frac{0,2 \times 25 \times 10^{-3}}{65 \times 10^{-3}} = 7,692 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

O aluno deverá efectuar cálculos idênticos para os outros erlenmeyers (2 e 3).

O declive da representação gráfica de $\ln v$ em função de $\ln [S_2O_8^{2-}]$ fornecerá a ordem parcial da reacção relativamente ao $S_2O_8^{2-}$.

Para os Erlenmeyers 1, 4 e 5 o que varia é $[I^-]$. Neste caso como a estequiometria indica que 2 moles de $S_2O_3^{2-}$ reagem com 3 moles de I^- , então 1×10^{-4} moles de $S_2O_3^{2-}$ correspondem a $1,5 \times 10^{-4}$ moles de I^- gastos até à formação do complexo azul.

Exemplo de cálculo:

$$\begin{aligned} \text{Erlenmeyer 1} - \text{velocidade da reacção} &= \frac{1}{3} \frac{\Delta[I^-]}{\Delta t_1} = \frac{n}{V} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1,5 \times 10^{-4}}{65 \times 10^{-3}} \\ &- \text{concentração real de } [I^-] = \frac{0,2 \times 25 \times 10^{-3}}{65 \times 10^{-3}} = 7,692 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

O aluno deverá efectuar cálculos idênticos para os outros erlenmeyers (4 e 5).

O declive da representação gráfica de $\ln v$ em função de $\ln [I^-]$ fornecerá a ordem parcial da reacção relativamente ao I^- .

Obtidas as ordens da reacção é agora possível calcular os coeficientes de velocidade, k , para todas as experiências efectuadas.

O aluno deverá efectuar a representação gráfica de Arrhenius ($\ln k$ versus $1/T$) e a de Eyring ($\ln k/T$ versus $1/T$) e extrair as conclusões pretendidas neste trabalho.

LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W., (1999) *Físico-Química*, Vol. 3, LTC 6ª ed., pág. 32-50.

LAIDLER / MEISER (1999) *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, pág. 371-409.

Departamento de Química

LICENCIATURA EM BIOQUÍMICA

EXEMPLOS DE FREQUÊNCIAS E EXAME FINAL



Pedro Bandeira Tavares
Professor Associado



UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO

LICENCIATURA EM BIOQUÍMICA
QUÍMICA-FÍSICA — Teste rápido nº1A

Vila Real, 5 de abril de 2019 Tempo de prova: 50 minutos

Nota: Há pelo menos uma resposta certa, mas pode haver mais do que uma.

Nº _____ Nome: _____ Classificação: _____

1. A solução dos integrais definidos

1.1 (1v) $\int_{373}^{273} \frac{1}{T} dT =$ ☐ = 0,732 ☐ = -100 ☐ = -0,732 ☐ = -0,312 ☐ = 0,312	1.2 (1v) $\int_{150}^{350} \frac{dT}{T^3} =$ ☐ = $7,256 \times 10^{-6}$ ☐ = $1,814 \times 10^{-5}$ ☐ = $5,265 \times 10^{-11}$ ☐ = $7,256 \times 10^{-5}$ ☐ = $2,902 \times 10^{-5}$
---	--

2. (1v) Assinale as propriedades extensivas:

☐ V ☐ m ☐ n ☐ T ☐ P

3. Foi utilizado um manómetro de tubo em U para medir a pressão num recipiente, de acordo com o desenho.

3.1 (1v) A pressão P do recipiente é de:

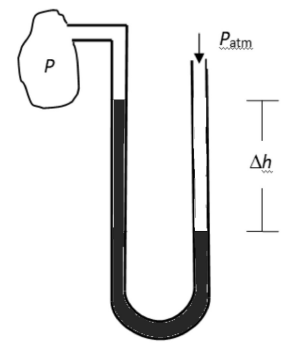
☐ $P = P_{atm} \exp\left(-\frac{Mg\Delta h}{RT}\right)$ ☐ $P = P_{atm} + \exp\left(-\frac{Mg\Delta h}{RT}\right)$
☐ $P = P_{atm} - \rho g \Delta h$ ☐ $P = P_{atm} + \rho g \Delta h$ ☐ $P = P_{atm} \exp(\rho g \Delta h)$

3.2 (1v.) Para um líquido como a água, a máxima altura Δh possível é de

☐ 10,35 m ☐ 10350 m ☐ 995,4 m ☐ 159,1 m ☐ 0,102 m

3.3 (1v) Se o líquido for a água, $P_{atm}=760$ Torr e $\Delta h=1$ m, então $P=$

☐ 759,9 Torr ☐ 687 Torr ☐ 833 Torr ☐ 651 Torr
☐ 101315 Pa ☐ 111114 Pa ☐ 91536 Pa ☐ 83412 Pa



4. (1v) Nas condições normais de temperatura e pressão (PTN) 5 moles de O₂ ocupam

☐ $1.223 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ☐ 0.1123 m^3 ☐ 0.1239 m^3 ☐ $1.106 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ☐ 0.1120 m^3

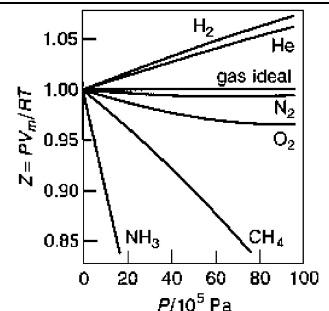
5. Tendo em atenção o gráfico da figura que representa o fator de compressibilidade z para vários gases a 273 K.:

5.1 (1v) O volume molar do metano a 70 bar e 273 K é de (em m³/mol):

☐ 2.76×10^{-4} ☐ 2.72×10^{-6} ☐ 27.6 ☐ 3.24×10^{-4} ☐ 0.272

5.2. (1v) A densidade do metano é de (em kg/m³):

☐ 2.72×10^{-3} ☐ 43.58 ☐ 4415.2 ☐ 435.8 ☐ 37.04



6 (1 v) Ao aproximar-se da pista de aterragem, o piloto de um avião solicita informação sobre a pressão atmosférica do aeroporto, sendo informado que é de 735 Torr. Qual a altura relativa do avião relativamente à pista, se a pressão registada pelo piloto for de 679 Torr e temperatura do ar de 10°C.

☐ 679 m ☐ 1 m ☐ 23,3 m ☐ 594 m ☐ 659 m

7. (0.5v) Numa transformação isotérmica:

☐ $\Delta U > 0$ ☐ $\partial q = 0$ ☐ $\Delta U = 0$ ☐ $\partial q > 0$ ☐ $\partial w = 0$

8. (0.5v) Numa transformação isocórica:

☐ $\Delta U > 0$ ☐ $\partial q = 0$ ☐ $\Delta U = 0$ ☐ $\partial q > 0$ ☐ $\partial w = 0$

9. (1.5v) Para aquecer num recipiente aberto 1 kg de água líquida de 25 a 100°C são necessários (assuma que não há perdas de calor e despreze a capacidade calorífica do recipiente):

- ☐ 731340 J ☐ 313525 J ☐ 278910 J ☐ 40630 J ☐ 55555 J

10. (1.5v) No entanto se eu fechar o recipiente, para aquecer o mesmo 1 kg de água líquida de 25 a 100°C são necessários (assuma que não há perdas de calor e despreze a capacidade calorífica do recipiente):

- ☐ 731340 J ☐ 313525 J ☐ 278910 J ☐ 40630 J ☐ 55555 J

11. (2v) Ao expandir adiabaticamente um gás perfeito diatômico desde 10 bar e 25°C até 1 bar, a sua temperatura final será de:

- ☐ 25°C ☐ -118.7°C ☐ -154.8°C ☐ -270.8°C ☐ 302.5°C

12. (2v) A entalpia de combustão padrão superior do etino (acetileno) a 25°C é de:

- ☐ -1299.6 kJ/mol ☐ -906.1 kJ/mol ☐ -923.6 kJ/mol ☐ -862.1 kJ/mol ☐ -1255.6 kJ/mol

13. (2v) A entalpia de vaporização da água a 25°C e 1 bar é de:

- ☐ 32432 J/mol ☐ 44247 J/mol ☐ 43730 J/mol ☐ 48828 J/mol ☐ 40630 J/mol

Dados:

Conversões:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar} = 760 \text{ torr}$$

Constantes:

$$R = 0,08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Aceleração da gravidade terrestre: } g = 9.806 \text{ ms}^{-2}$$

Dados termodinâmicos:

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 40630 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 100^\circ\text{C e } 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 6025 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C e } 1 \text{ bar}$$

Capacidades caloríficas

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (l) = 75,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 30,54 + 1,029 \times 10^{-2} T$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (s) = 37,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para gases ideais monoatômicos (por exemplo o He):

$$c_p \approx 5/2 R \approx 20,786 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\gamma \approx 1,67$$

Para gases ideais diatômicos (por exemplo o N₂):

$$c_p \approx 29,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\gamma \approx 1,4$$

Entalpias padrão de formação a 25°C (estado padrão 1 bar)

Composto	Fórmula	Estado	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
Água	H ₂ O	(g)	-241,82
Água	H ₂ O	(l)	-285,85
Dióxido de carbono	CO ₂	(g)	-393,51
Metano	CH ₄	(g)	-74,81
Etino (acetileno)	C ₂ H ₂	(g)	226,73

Densidades

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ\text{C}) = 0,998234 \text{ g cm}^{-3}$$

Massas molares (g mol⁻¹)

H = 1,00797	N = 14,0067	C = 12,0107	O = 15,9994
-------------	-------------	-------------	-------------



Nº _____ NOME: _____ CLASS: _____

1 (6 valores) – A decomposição térmica do cloreto de nitrilo é representada pela seguinte equação:



A cinética desta reação foi estudada através da medição da pressão parcial de cloreto de nitrilo. Duas formas diferentes foram utilizadas, cujos dados estão representados nas seguintes tabelas:

Tabela 1	
Velocidade inicial da reação (mmHg s^{-1})	P NO_2Cl inicial (mmHg)
9.60E-04	1.45
2.23E-03	3.39
4.06E-03	6.17
9.60E-03	15.1

Tabela 2	
t (s)	P NO_2Cl (mmHg)
0	19.9
300	16.3
900	10.9
1500	7.1
2000	5.1

1.1 – (3 v.) Usando os dados da tabela 1 determine a ordem da reação, bem como o valor da constante cinética.

Resposta:

Ordem da reação	
Constante cinética	

1.2 – (3 v.) Usando os dados da tabela 2, verifique se a constante cinética obtida nesta série de experiências é concordante com a anterior.

Resposta:

Constante cinética	
---------------------------	--

1.3 – (2 v.) Indique, justificando, qual dos dois valores obtidos para a constante cinética será o mais correto.

2 - (6 valores) – A constante cinética de uma reação de decomposição $A \rightarrow$ produtos tem a seguinte dependência da temperatura:

$T (^{\circ}\text{C})$	477	523	577	623
$k (\text{s}^{-1})$	0.00018	0.0027	0.030	0.26

Determine

2.1- (3 v.) A Energia de ativação e o fator pré-exponencial

Resposta:

Energia de ativação	
Fator pré-exponencial	

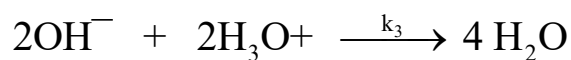
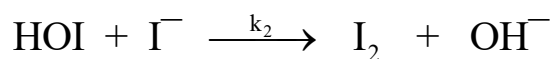
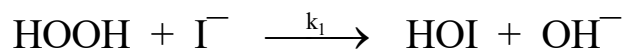
2.2- (3 v.) A Entalpia e a Entropia de ativação

Resposta:

Entalpia de ativação	
Entropia de ativação	

2. (6 valores) – Para uma dada reação propõe-se o seguinte mecanismo:

Mecanismo proposto:



2.1 – (1.5 v.) Escreva a reação global e identifique as espécies intermediárias.

2.2 – (3 v.) Aplicando o método do estado estacionário, deduza qual a lei de velocidade prevista por este mecanismo:

2.3 – (1.5 v.) Justifique qual das etapas elementares é a determinante para a velocidade da reação?

Dados:

Conversões:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Constantes:

$$R = 0,08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_B = R/N = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

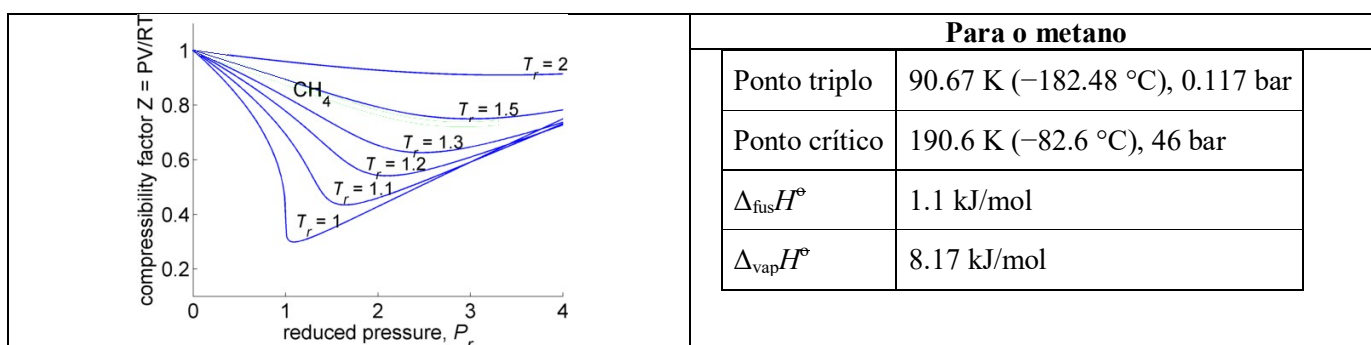
O docente, Pedro Tavares

Nº _____ NOME: _____ CLASSIF: _____

1 (2 valores) - Pretende-se calcular o volume de uma tubagem. Na impossibilidade de se usar uma forma direta de medida recorreu-se a uma técnica indireta. Para tal, a tubagem foi colocada sob vácuo a 108.8 mbar e um frasco com uma capacidade de 1 dm³ e à pressão atmosférica, foi ligado à tubagem, através de uma válvula separadora (fechada). Após a abertura da válvula separadora o conjunto alcançou o equilíbrio à pressão de 675 mbar. Assuma condições isotérmicas. Qual será o volume da tubagem?

☐ 0,597 dm³ ☐ 5,97 dm³ ☐ 177,8 dm³ ☐ 0,015 dm³ ☐ 0,150 dm³ ☐ 1,50 dm³

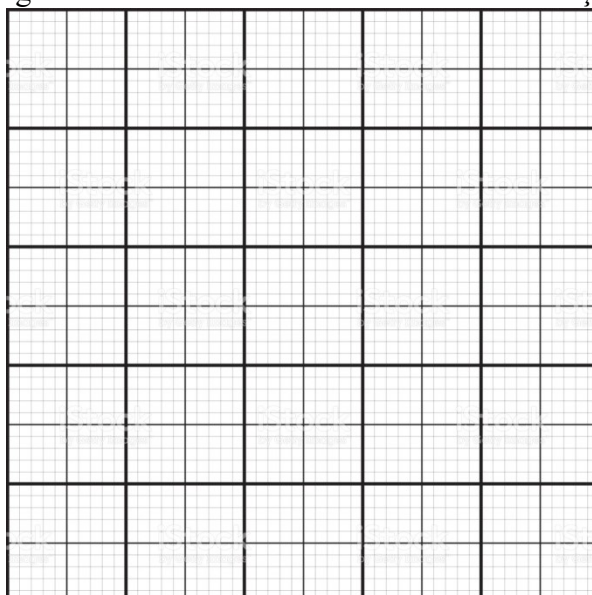
2 - Utilizando os dados da figura e a tabela das propriedades do metano, ...



2.1 - (2 valores) ...estime a densidade do metano em função da pressão para a temperatura de 13°C.

P (bar)	10	20	40	60	100	180
z						
ρ (kg/m ³)						

2.2 - (2 valores) ... represente graficamente a densidade do metano em função da pressão:



3. - A entalpia padrão de combustão superior do propano (C_3H_8) é de $-2220,0 \text{ kJ/mol}$. A entalpia padrão de formação da água líquida é de $-285,8 \text{ kJ/mol}$. A entalpia padrão de hidrogenação do propeno (a propano) é de $-124,0 \text{ kJ/mol}$.

3.1 Escreva as reações descritas anteriormente:

3.1.1 **(0.5 valores)** - Reação de combustão superior do propano

3.1.2 - **(0.5 valores)** Reação de formação da água líquida

3.1.3 - **(0.5 valores)** Reação de hidrogenação do propeno (a propano)

3.2 **(1.5 valores)** – Determine a entalpia padrão de combustão superior do propeno.

4 – Fui fazer turismo à Serra da Estrela e parei para jantar na Torre. Este nunca mais chegava e como a fome apertava virei-me para a dona e disse-lhe que já estava à espera há muito tempo. Ela retorquiu: “então não sabe que aqui a comida demora muito tempo a fazer-se?” É que estamos a 1980 m de altitude! Foi então que me lembrei das aulas de Química-Física. Peguei no meu “smartphone”, e verifiquei que a pressão padrão ao nível do mar era de 1015 mbar e que a temperatura do ar era de 12°C.

4.1 – (2 valores) Determine uma estimativa da pressão atmosférica na Torre.

Resposta:

Estimativa da pressão atmosférica na Torre	
--	--

4.2 – (2 valores) Foi então que eu disse à dona: “Porque não usa uma panela de pressão?” Poderá cozinhar a 145°C. A esta temperatura qual será a pressão dentro da panela?

Resposta:

Estimativa da pressão dentro da panela	
--	--

4.3 – (2 valores) Na situação anterior (4.2) ao levantar o peso do orifício da panela de pressão, verifiquei que o vapor escapava, mas qual a minha surpresa ao constatar que este vapor não era demasiado quente. Estime a temperatura do vapor de água que sai pelo orifício.

Resposta:

Estimativa da temperatura do vapor à saída da panela	
--	--

5 – Considere a respiração humana, onde um homem inspira cerca de 5 L de ar de cada vez. Considere o ar a 15°C e composto por 21% de O₂ e 79% de N₂.

5.1 – (1,5 valores) Se um homem inspirar 20 vezes por minuto, calcule a energia necessária para aquecer a totalidade do ar inspirado até à temperatura corporal de 36°C.

5.2 – (1,5 valores) Calcule a correspondente variação de entropia do ar inspirado.

6. – Obteve na literatura os seguintes os parâmetros de Antoine para o ciclohexano e para o metilciclohexano. Estes parâmetros são válidos entre a temperatura indicada e a respectiva temperatura de ebulição do composto (Teb).

$$\log_{10} P(kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

	Temperatura (K)	A	B	C
Ciclohexano	300 – Teb C ₆ H ₁₂	5.9655598	1200.428	-50.6773
Metilciclohexano	315 – Teb C ₇ H ₁₄	5.9140199	1250.905	-54.0054

6.1 – (1 valor) Qual a temperatura de ebulição normal prevista para o ciclohexano e para o metilciclohexano?

R: Ciclohexano
Teb C₆H₁₂=

R: Metilciclohexano
Teb C₇H₁₄=

6.2 – (1 valor) Determine a pressão de vapor de cada composto para a temperatura de 60°C.

R: Ciclohexano
P C₆H₁₂=

R: Metilciclohexano
P C₇H₁₄=

6.3 – (1 valor) Aqueles dois compostos foram utilizados como solventes numa extração, obtendo-se uma solução com X_{C₇H₁₄} = 30% de metilciclohexano. Um aluno preocupado com as questões da reciclagem propôs ao Professor que se efetuasse a reciclagem dos solventes efetuando uma separação por destilação utilizando um evaporador rotativo. A temperatura do banho seria de 60°C. Preveja qual seria a composição do condensado, Y_{C₇H₁₄}.

R:

Dados:**Conversões:**

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Constantes:

$$R = 0,08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_B = R/N = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Dados termodinâmicos:

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 40630 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 100^\circ\text{C e } 1 \text{ atm}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 6025 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C e } 1 \text{ atm}$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (l) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 75,48$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 30,54 + 1,03 \times 10^{-2} T$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (s) = 37,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p \text{ CO}_2 (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 44,22 + 8,79 \times 10^{-3} T - 8,62 \times 10^{-5} T^2$$

$$c_p \text{ O}_2 (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 29,96 + 4,18 \times 10^{-3} T - 1,67 \times 10^{-5} T^2$$

$$c_p \text{ N}_2 (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 28,58 + 3,76 \times 10^{-3} T - 5,0 \times 10^{-4} T^2$$

$$c_p \text{ Alumínio} (s) = 0,896 \text{ kJ K}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para gases ideais:

	Monoatômicos	Diatômicos	Triatômicos
c_p	$5/2 R$	$7/2 R$	$9/2 R$
c_v	$3/2 R$	$5/2 R$	$7/2 R$
γ	$5/3$	$7/5$	$9/7$

Entalpias padrão e energias de Gibbs de formação (estado padrão a 25°C e 1 bar)

Composto	Fórmula	Estado	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
Água	H ₂ O	(g)	-241,82	-228,57
Água	H ₂ O	(l)	-285,85	-237,13
Dióxido de carbono	CO ₂	(g)	-393,51	-394,36
Metano	CH ₄	(g)	-74,81	-50,72
Etino (acetileno)	C ₂ H ₂	(g)	226,73	209,20
Etano	C ₂ H ₆	(g)	-84,68	-32,82

Densidades:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ\text{C}) = 0,998234 \text{ g cm}^{-3}$$

Pesos atômicos (g mol⁻¹)

$$H = 1,00797$$

$$N = 14,0067$$

$$O = 15,9994$$

$$K = 39,102$$

$$\text{Na} = 22,9898$$

$$\text{Cl} = 35,453$$

O docente
Pedro Tavares

Nº _____ NOME: _____ CLASSIFICAÇÃO: _____

1- (4 valores) A densidade de uma mistura gasosa foi medida a 27°C e 740 Torr, registando o valor de 1,146 kg/m³.

1.1 - Determine a massa molar dessa mistura gasosa.

1.2 – Determine a composição dessa mistura considerando que é composta exclusivamente por azoto e oxigénio.

.

1.3 – Determine a composição dessa mistura considerando que é composta por azoto, oxigénio e 1% de árgon.

2 – (4 valores)

2.1) Numa experiência colocaram-se 499 g de água dentro de um copo de vidro e aqueceu-se o conjunto a $59,31^{\circ}\text{C}$, tendo isolado o sistema com esferovite. Verteram-se 302 g de água a $20,65^{\circ}\text{C}$ dentro do copo, esperou-se 2 minutos e mediu-se a temperatura de equilíbrio como sendo de $45,37^{\circ}\text{C}$. Qual a capacidade calorífica do copo de vidro?

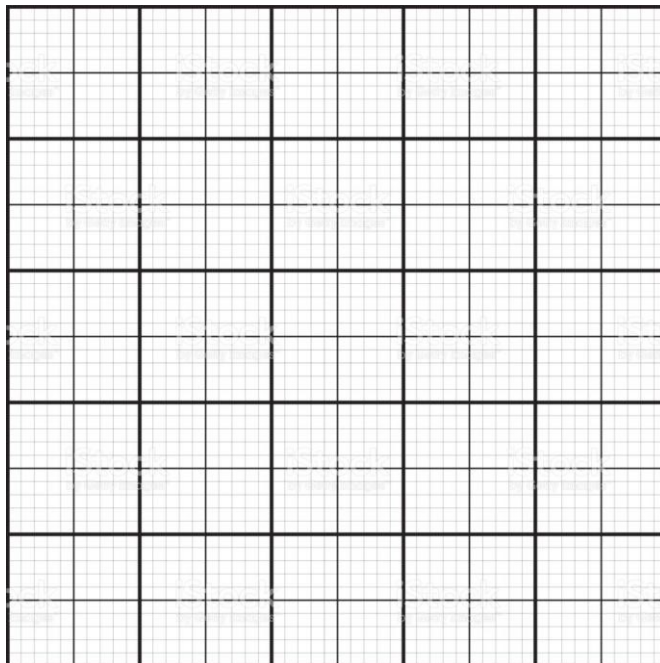
2.2) Numa segunda experiência pegou-se num bloco de ferro (2185 g) a $21,52^{\circ}\text{C}$ e colocou-se este dentro da água (503 g) que estava no copo referido na alínea anterior a $59,56^{\circ}\text{C}$, ficando o ferro completamente imerso. Desta vez a temperatura de equilíbrio obtida foi de $48,47^{\circ}\text{C}$. Qual a capacidade calorífica específica do ferro?

3 - (3 valores) Foi usado um capilar com 0,640 mm de diâmetro para determinar a tensão superficial da água a 30°C . Verificou-se que a água a essa temperatura tem uma ascensão no capilar de 4,55 cm. Considere que o ângulo de contacto entre a água e o vidro é próximo de zero graus.

3.1 – Qual a tensão superficial da água a 30°C ?

4- (3 valores) Com base nos seguintes dados, esboce o diagrama de fases do sistema A-B:
A e B são compostos completamente imiscíveis. A temperatura de fusão de A é de 470°C e a de B de 400°C.
Verificam-se dois pontos eutéticos:
E1: a 25% (molar) de B a 195°C;
E2: a 90% (molar) de B a 300°C.
Forma-se um composto de fórmula empírica AB₂ com fusão congruente a 350°C.

4.1 – Construa o respetivo diagrama de fases:



Com base no diagrama que representou, responda ao seguinte questionário:

- 4.2 – Trace a linha *liquidus* a vermelho e a linha *solidus* a azul.
- 4.3 – Complete o diagrama indicando em cada zona as fases presentes em equilíbrio.
- 4.4 – Escreva as transformações eutéticas sob a forma de equação em arrefecimento, indicando a respetiva temperatura e a composição de cada fase interveniente:

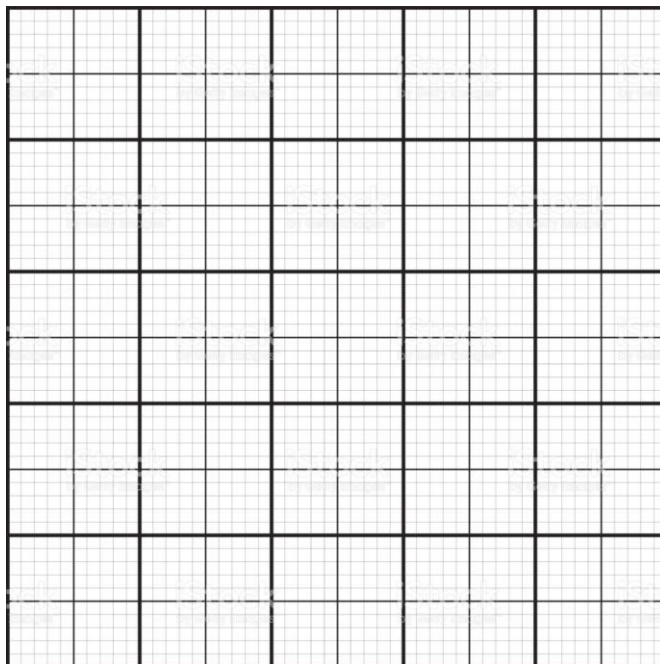
E1:

E2:

5 – (3 valores) Os seguintes dados foram obtidos na reação de hidrólise da sacarose em meio ácido, originando glucose e frutose.

t (min)	0	14	39	60	80	110	140	170	210
[sacarose] (mol/L)	0,316	0,300	0,274	0,256	0,238	0,211	0,190	0,170	0,146

5.1 – Usando aqueles dados, e utilizando o método integral, efetue uma representação gráfica que justifique que a reação é de primeira ordem.



5.2 - Obtenha o valor da constante cinética k àquela temperatura (atenção às unidades).

6 (3 valores) – No estudo da reação $X + Y \rightarrow \text{Produtos}$ efetuaram-se as seguintes experiências à mesma temperatura:

Nº da experiência	$[X]^0$ (molL ⁻¹)	$[Y]^0$ (molL ⁻¹)	Velocidade inicial (molL ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,0125	0,042	$1,5 \times 10^{-4}$
2	0,0125	0,084	$3,0 \times 10^{-4}$
3	0,0250	0,168	$2,4 \times 10^{-3}$

6.1 – Determine a ordem parcial da reação em relação a cada reagente, a ordem total e escreva a lei de velocidade.

6.2 – Determine o valor da constante cinética da reação (não se esqueça das unidades).

Dados:

Massas molares (g/mol)		Constantes	Conversões
N	14,007	$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $g = 9,806 \text{ ms}^{-2}$	1 atm = 101 325 Pa = 760 Torr = 1,01325 bar
O	15,9994		
Ar	39,948		

Propriedades da água:

Densidade da água		Capacidade calorífica da água	Tensão superficial da água
$T (^{\circ}\text{C})$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g cm}^{-3})$	$c_p \text{ água} = 4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ valor médio entre 14°C e 60°C	$\gamma_{\text{água}} (20^{\circ}\text{C}) = 0,07275 \text{ N/m}$
4	1,0000		
20	0,9982		
25	0,9971		
30	0,9956		



UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO

LICENCIATURA EM BIOQUÍMICA

QUÍMICA-FÍSICA — EXAME ÉPOCA NORMAL

Vila Real, 24 de junho de 2019 Tempo de prova: 150 minutos

Nota: Nas perguntas com escolha múltipla há pelo menos uma resposta certa, mas pode haver mais do que uma.

Nº _____ Nome: _____ Classificação: _____

1. A solução dos integrais definidos

1.1 (0.5v) $\int_{298}^{400} \frac{dT}{T} =$ ☐ = 4,62 ☐ = -7,06 ☐ = -8,56x10 ⁻⁴ ☐ = 0,294 ☐ = 102	1.2 (0.5v) $\int_{273}^{400} T^{-2} dT =$ ☐ = 1,01x10 ⁻⁷ ☐ = 1,16x10 ⁻³ ☐ = 0,382 ☐ = 1,43x10 ⁻⁵ ☐ = 7,87x10 ⁻³
--	---

2. (0.5v) Assinale as propriedades intensivas:

☐ V ☐ m ☐ ρ ☐ T ☐ P

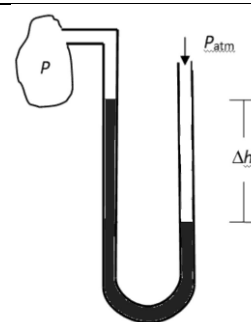
3. Foi utilizado um manómetro de tubo em U para medir a pressão num recipiente, de acordo com o desenho. O líquido é água a 20°C.

3.1 (0.5v) Para um Δh de 27,5 cm, a pressão P do recipiente é de:

☐ 101594 Pa ☐ 104017 Pa ☐ 269126 Pa
☐ 101056 Pa ☐ 98633 Pa

3.2 (0.5v.) A máxima altura Δh possível é de

☐ 10,35 m ☐ 10350 m ☐ 995,4 m ☐ 159,1 m ☐ 0,102 m



4. (0.5v) Se ao respirarmos ingerirmos 5 L de ar a 20°C, estamos a ingerir aproximadamente:

☐ 0,21 mol ☐ 0,0021 mol ☐ 17630 mol ☐ 14,18 mol ☐ 4,87 mol

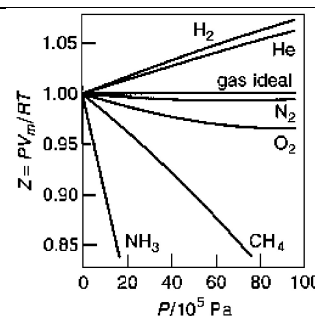
5. Tendo em atenção o gráfico da figura que representa o fator de compressibilidade z para vários gases a 273 K.:

5.1 (0.5v) O volume molar do metano a 70 bar e 273 K é de (em m³/mol):

☐ 2.76x10⁻⁴ ☐ 2.72x10⁻⁶ ☐ 27.6 ☐ 3.24x10⁻⁴ ☐ 0.272

5.2. (0.5v) A densidade do metano é de (em kg/m³):

☐ 2.72x10⁻³ ☐ 43.58 ☐ 58.05 ☐ 435.8 ☐ 37.04



6 (0.5 v) Ao aproximar-se da pista de aterragem, o piloto de um avião solicita informação sobre a pressão atmosférica do aeroporto, sendo informado que é de 735 Torr. Qual a altura relativa do avião relativamente à pista, se a pressão registada pelo piloto for de 679 Torr e temperatura do ar de 10°C.

☐ 679 m ☐ 1 m ☐ 23,3 m ☐ 594 m ☐ 659 m

7. (0.25v) Numa transformação isotérmica:

☐ ΔU > 0 ☐ ∂q = 0 ☐ ΔU = 0 ☐ ∂q > 0 ☐ ∂w = 0

8. (0.25v) Numa transformação isocórica:

☐ ΔU > 0 ☐ ∂q = 0 ☐ ΔU = 0 ☐ ∂q > 0 ☐ ∂w = 0

9. (1v) Para aquecer num recipiente aberto 1 kg de água líquida de 25 a 100°C são necessários (assuma que não há perdas de calor e despreze a capacidade calorífica do recipiente):

☐ 731340 J ☐ 313525 J ☐ 278910 J ☐ 40630 J ☐ 55555 J

10. (1v) O trabalho reversível realizado numa expansão isotérmica de um gás a 25°C, desde 10 bar até 1 bar é de
☐ 0 J/mol ☐ 24,5 J/mol ☐ 56,3 J/mol ☐ 2478 J/mol ☐ 5700 J/mol

11. (1v) Ao expandir adiabaticamente um gás perfeito diatômico desde 10 bar e 25°C até 1 bar, a sua temperatura final será de:
☐ 25°C ☐ -118.7°C ☐ -154.8°C ☐ -270.8°C ☐ 302.5°C

12. (1v) A entalpia de combustão padrão superior do etino (acetileno) a 25°C é de:
☐ -1299.6 kJ/mol ☐ -906.1 kJ/mol ☐ -923.6 kJ/mol ☐ -862.1 kJ/mol ☐ -1255.6 kJ/mol

13. (1v) A entalpia de vaporização da água a 25°C e 1 bar é de:
☐ 32432 J/mol ☐ 44247 J/mol ☐ 43730 J/mol ☐ 48828 J/mol ☐ 40630 J/mol

14 – De acordo com o NIST os parâmetros de Antoine para a substância X, válidos entre as temperaturas assinaladas, são os seguintes:

$$\log_{10} P(\text{bar}) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

14.1 – (0.5v) T° representa a temperatura de ebulição normal da substância X. O seu valor é de:

Temperatura (K)	A	B	C
215 – T°	4.20772	1233.129	-40.953
T° - 527	4.56992	1486.455	-8.612

☐ 252,5 K ☐ 293,5 K ☐ 373,15 K
☐ 354,9 K ☐ 334,4 K

14.2 – (0.5v) A substância X é frequentemente usada como solvente em extrações, sendo importante efetuar a sua recuperação num evaporador rotativo à temperatura de 30°C. Para o efeito preciso de uma bomba de vácuo que seja capaz de pressões pelo menos de:

☐ 105 Torr ☐ 202 Torr ☐ 225 Torr ☐ 239 Torr ☐ 250 Torr

14.3 – (0.6v) A entalpia de vaporização da substância X, à temperatura de T°, é de aproximadamente:

☐ 44000 J/mol ☐ 30000 J/mol ☐ 58000 J/mol ☐ 25000 J/mol ☐ 38000 J/mol

15– Para responder às seguintes perguntas consulte os diagramas da página seguinte. Caso seja necessário trace nos respetivos diagramas as linhas auxiliares que lhe permite responder à questão.

15.1 (0.2v) - A pressão crítica da água é de: ☐ 220.9 bar ☐ 760 mmHg ☐ 218 atm ☐ 73 atm ☐ 5.11 atm

15.2 - (0.2v) Os diagramas que representam comportamentos ideais são:

☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ E ☐ F ☐ G ☐ H

15.3 - (0.2v) No diagrama D a(s) substância(s) com fusão congruente é(são): ☐ Mg ☐ Mg₂Ni ☐ MgNi₂ ☐ Ni

15.4 - (0.2v) As substâncias mais voláteis no diagrama A) e C) são respetivamente: ☐ A ☐ B ; ☐ H₂O ☐ CH₃CH₂OH

15.5 - (0.2v) Os diagramas que apresentam azeótropos são: ☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ E ☐ F ☐ G ☐ H

15.6 - (0.2v) No diagrama D ocorrem:

☐ 0 eutéticos ☐ 1 eutético ☐ 2 eutéticos ☐ 0 peritéticos ☐ 1 peritético ☐ 2 peritéticos

15.7 - (0.2v) No diagrama H), para um líquido com 30% de tolueno a temperatura de ebulição da mistura é de

☐ 79°C ☐ 85°C ☐ 89°C ☐ 97°C ☐ 109°C

15.8 - (0.4v) Numa destilação em contínuo do sistema C), introduzindo uma mistura com 12% de etanol, numa coluna de 12 pratos, obtém-se:

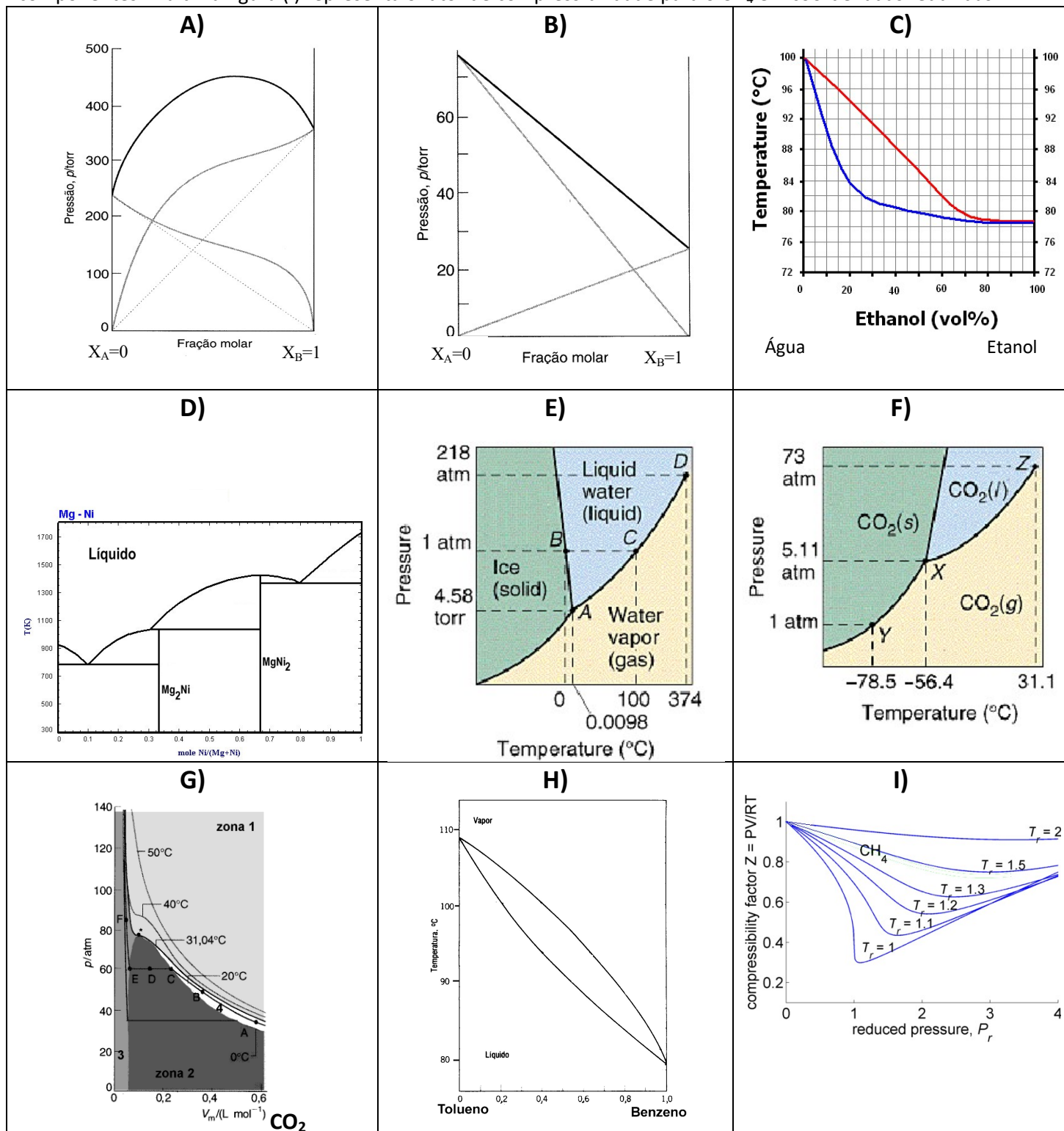
no topo da coluna: ☐ Água ☐ 45% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ Etanol

no fundo da coluna: ☐ Água ☐ 45% Etanol ☐ 95% Etanol ☐ Etanol.

15.9 - (0.6v) No sistema A) a destilação simples de um líquido com 60% do componente B dará um vapor com ____% do componente B.

☐ 33% ☐ 50% ☐ 60% ☐ 66%

15 (Figuras) - Nas figuras seguintes A) a H) estão representados 8 diagramas de fase de sistemas com um ou dois componentes. A última figura (I) representa o fator de compressibilidade para o CH_4 em coordenadas reduzidas.



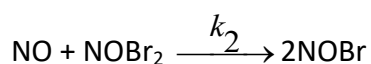
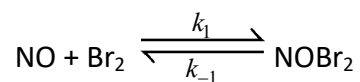
16 – Para a reação $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ obtiveram-se os seguintes dados cinéticos:

Nº da experiência	C_{NO} (M)	C_{Br_2} (M)	Velocidade inicial (M/s)
1	0.0829	0.103	0.0283
2	0.167	0.103	0.1151
3	0.334	0.206	0.919

16.1 – **(0.5v)** Escreva a lei cinética que se obtém a partir dos resultados experimentais.

16.2 – **(0.5v)** Determine a constante cinética k (atenção às unidades).

16.3 – Um dos possíveis mecanismos reacionais é dado pelas seguintes equações:



16.3.1 – **(0.6v)** Determine se este mecanismo é compatível com a lei experimental.

16.3.2 – **(0.4v)** Qual a etapa limitante da velocidade (justifique).

17– A decomposição térmica do cloreto de nitrilo obedece à seguinte estequiometria:



A cinética desta reação foi estudada de duas formas, cujos dados estão representados nas seguintes tabelas (a pressão indicada refere-se à pressão parcial do cloreto de nitrilo):

Tabela 1	
Velocidade inicial da reação (mmHg s^{-1})	P NO_2Cl inicial (mmHg)
9.60E-04	1.45
2.23E-03	3.39
4.06E-03	6.17
9.60E-03	15.9

Tabela 2	
t (s)	P NO_2Cl (mmHg)
0	19.9
300	16.3
900	10.9
1500	7.1
2000	5.1

17.1 – **(1v)** Usando os dados da **tabela 1** determine a ordem da reação, bem como o valor da constante cinética.

Resposta:

Ordem da reação	
Constante cinética	

17.2 – **(1v)** Usando os dados da **tabela 2**, verifique se a constante cinética obtida nesta série de experiências é concordante com a anterior.

Resposta:

Constante cinética	
---------------------------	--

18 – A constante cinética da reação de decomposição do acetaldeído tem a seguinte dependência da temperatura:

$T (^{\circ}\text{C})$	427	487	537	567	637
$k (\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$	0.011	0.105	0.789	2.17	20.0

Determine

18.1 - **(1v)** A Energia de ativação e o fator pré-exponencial

Resposta:

Energia de ativação	
Fator pré-exponencial	

18.2 - **(1v)** A Entalpia e a Entropia de ativação

Resposta:

Entalpia de ativação	
Entropia de ativação	

Dados:**Conversões:**

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar} = 760 \text{ torr}$$

Constantes:

$$R = 0,08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Aceleração da gravidade terrestre: } g = 9.806 \text{ ms}^{-2}$$

$$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\ln(k_B/h) = 23.76$$

Dados termodinâmicos:

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 40630 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 100^\circ\text{C e } 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 6025 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 0^\circ\text{C e } 1 \text{ bar}$$

Capacidades caloríficas

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (l) = 75,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (g) (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 30,54 + 1,029 \times 10^{-2} T$$

$$c_p \text{ H}_2\text{O} (s) = 37,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para gases ideais monoatômicos (por exemplo o He): $c_p \approx 5/2 R \approx 20,786 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\gamma = 1,67$	Para gases ideais diatômicos (por exemplo o N ₂): $c_p \approx 29,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\gamma \approx 1,4$
---	---

Entalpias padrão de formação a 25°C (estado padrão 1 bar)

Composto	Fórmula	Estado	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
Água	H ₂ O	(g)	-241,82
Água	H ₂ O	(l)	-285,85
Dióxido de carbono	CO ₂	(g)	-393,51
Metano	CH ₄	(g)	-74,81
Etino (acetileno)	C ₂ H ₂	(g)	226,73

Densidades

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ\text{C}) = 0,998234 \text{ g cm}^{-3}$$

Massas molares (g mol⁻¹)

H = 1,00797	N = 14,0067	C = 12,0107	O = 15,9994
-------------	-------------	-------------	-------------