

## ATIVIDADES SOBRE A SEGUNDA E TERCEIRA LEIS DA TERMODINÂMICA, ENERGIA LIVRE E POTENCIAL QUÍMICO

### METAS

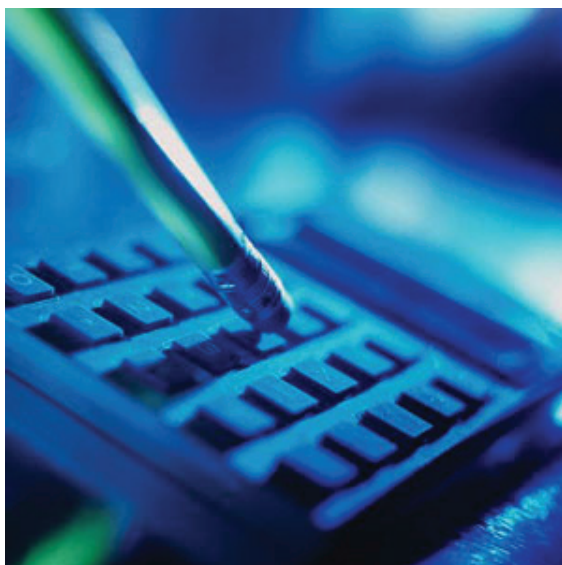
Apresentar os conceitos relacionados à segunda e terceira leis;  
Apresentar as aplicações conjuntas do primeiro e do segundo princípio;  
apresentar as equações fundamentais da termodinâmica.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
compreender os conceitos relacionados com a segunda e terceira leis;  
saber realizar cálculos sobre segunda e terceira leis, máquinas térmicas, energia livre e potencial químico.

### PRÉ-REQUISITOS

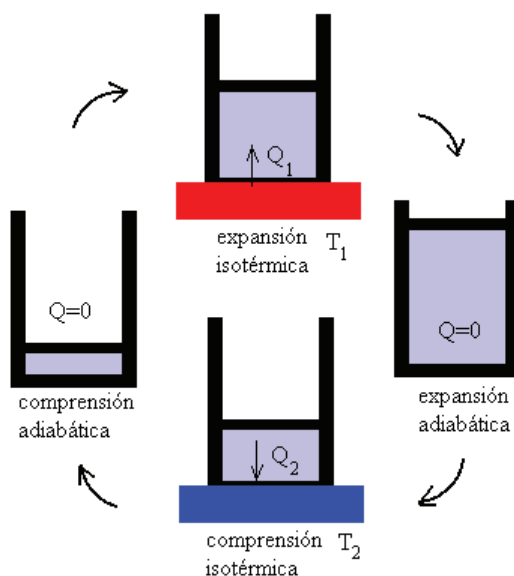
Compreender as leis da termodinâmica;  
discernir a respeito da espontaneidade de uma transformação.



(Fonte: <http://www.resultson.com.br>)

## INTRODUÇÃO

Nesta aula vamos aplicar alguns dos assuntos vistos nas aulas anteriores. Nas aulas anteriores temos estudado sobre as leis da termodinâmica, seus alcances e limitações. Nesta aula tratamos a respeito da energia livre e das equações fundamentais da termodinâmica, fundamentos essenciais à compreensão do equilíbrio químico. Sendo assim, vamos detalhar estes assuntos da termodinâmica através da resolução de exercícios.



Representação do ciclo de Carnot – ciclo executado pela Máquina de Carnot, idealizada pelo engenheiro francês Carnot e que tem funcionamento apenas teórico (ainda não foi possível criar uma Máquina de Carnot). Trata-se de um processo cíclico reversível que utiliza um gás perfeito, funcionando entre duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas, alternadamente. Dessa forma, ele permitiria menor perda de energia (calor) para o meio externo (fonte fria).

(Fonte: <http://dvf.mfc.uclv.edu.cu>)

## ATIVIDADES

Calcule a variação de entropia,  $\Delta S_{\text{vap}}$ , a 100 °C quando 1 mol de água for convertido em 1 mol de vapor a 1 atm de pressão. Dados que:  $\Delta H_{\text{vap}} = 40,67 \text{ kJ/mol}$  e  $T_e = 373 \text{ K}$ .



## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A variação da entropia de vaporização poderá ser calculada pela seguinte expressão:

$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_e}$ , substituindo-se os valores temos:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_e} = (1\text{mol}) \left( \frac{40,67 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} \right) (1.000 \text{ J/1kJ}) = 109,0 \text{ J/K}$$

O resultado mostra que a variação de entropia é positiva; Isto é porque as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  têm mais desordem que as de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

Um mol de gás ideal expande-se isotermicamente, a 30°C, tendo sua pressão variando de 2 bar a 1 bar durante a expansão. Determinar a quantidade de calor fornecida ao gás, o trabalho por ele realizado e a variação de entropia do gás, supondo: a) o gás expande-se por processo quase-estático e b) o gás expande-se por processo irreversível: expande-se contra pressão externa constante e igual a 1 bar.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Qualquer que seja a forma de expansão deste gás (quase-estática ou não), ele partirá do mesmo estado inicial ( $p_i = 2 \text{ bar}$ ,  $T_i = 30 \text{ °C}$  e  $V_i = RT_i/p_i = 8,31 \times 30^3 / 2 \times 10^5 = 12,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) e alcançará o mesmo estado final ( $p_f = 1 \text{ bar}$ ,  $T_f = T_i = 30 \text{ °C}$  e  $V_f = RT_f/p_f = 8,31 \times 30^3 / 1 \times 10^5 = 25,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ). A entropia do gás, por ser função de estado, terá a mesma variação em ambas as expansões. Já o calor e o trabalho, por dependerem da natureza do processo, diferirão de uma forma de expansão a outra. Logo,

a) Expansão quase-estática:

Sendo o processo isotérmico com gás ideal,  $\Delta U = 0$ , logo,  $q = w = \int p dV$ , onde  $p$ , a pressão externa, em virtude da condição de processo reversível, confunde-se com a pressão do gás, dada por:  $p = RT/V$ .

Portanto:  $q = w = RT \int dV/V$ , ou, integrando e substituindo os valores,  $q = w = RT \ln(V_f/V_i) = 8,31 \times 30^3 \ln(25,2 \times 10^{-3} / 12,6 \times 10^{-3}) = 1,74 \times 10^3 \text{ J/mol}$ .

A variação de entropia virá da seguinte equação diferencial, válida para 1 mol de gás ideal:

$dS = C_v dT/T + R dV/V$ , que em processo isotérmico resume-se a:

$dS = R dV/V$ , cuja forma integrada e substituída, produz:

$$\Delta S = R \ln(V_f/V_i) = 8,31 \ln(25,2 \times 10^{-3} / 12,6 \times 10^{-3}) = 5,76 \text{ J/mol.}$$

b) Expansão contra pressão externa constante (processo irreversível): Também neste caso a energia interna do gás ideal não se altera, pois o processo permanece isotérmico,

$\Delta U = 0$ ,  $q = w = \int p dV$ , onde, agora, a pressão externa  $p$  é constante.

Logo,  $q = w = p(V_f - V_i) = 1 \times 10^5 (25,2 \times 10^{-3} - 12,6 \times 10^{-3}) = 1,26 \times 10^3 \text{ J/mol.}$

Para a entropia, com os mesmos estados inicial e final do gás, resulta a mesma variação:

$$\Delta S = 5,76 \text{ J/mol.}$$

Cem gramas de hidrogênio, a  $0^\circ\text{C}$ , expandem-se adiabaticamente no vácuo, até que sua pressão se reduza a um centésimo do valor inicial. Determinar as variações de energia interna ( $U$ ), de entalpia ( $H$ ), de entropia ( $S$ ), da energia livre de Helmholtz ( $A$ ) e energia livre de Gibbs ( $G$ ) do hidrogênio, nesta expansão. Admitir comportamento de gás ideal.

## COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Por ser o processo adiabático, nele não haverá calor envolvido; pelo fato da pressão externa ser nula (expansão no vácuo), o trabalho de expansão também será igual a zero. Consequentemente, a variação de energia interna do gás também será igual a zero, pois,  $\Delta U = q - w$ ,  $q = 0$  e  $w = 0$ ,  $\Delta U = 0$ .

Sendo o gás ideal, cuja energia interna é função apenas da temperatura, processo em que sua energia interna permanecer constante será necessariamente processo isotérmico. A  $T$  constante também não haverá variação da função entalpia,  $\Delta H = 0$ .

A variação de entropia do gás não será nula, pois no vácuo qualquer gás há de expandir-se espontaneamente e, cumulativamente, o processo expansivo é tido como adiabático; estas duas condições (espontâneo e adiabático), pela implicação da segunda lei da termodinâmica, impõem que a variação de entropia do gás seja maior que zero.

O cálculo da variação da entropia do gás poderá resultar da aplicação da equação:

$$dS = nC_p dT/T - nR dp/p,$$

válida para gás ideal e que, por ser o processo isotérmico, resume-se, no caso a:

$$dS = -nR dp/p, \text{ cuja forma integrada é a seguinte:}$$

$$\Delta S = -nR \ln(p_f/p_i).$$

Como  $p_f = p_i/100$  e  $n = 100/2,02 = 49,5$  moles, temos:

$$\Delta S = -49,5 \times 8,31 \ln(1/100) = 1,89 \times 10^3 \text{ J/K, resultado que é positivo, como deve ser.}$$

As variações de A e G resultarão das relações:

$A = U - TS$  e  $G = H - TS$ , que, em processo isotérmico com gás ideal, produzem:

$$\Delta A = \Delta G = -T \Delta S.$$

Portanto,

$$\Delta A = \Delta G = -273 \times 1,89 \times 10^3 = -516 \times 10^3 \text{ J.}$$

## CICLO DE CARNOT

### ATIVIDADES

O ciclo de Carnot, realizado com um mol de gás ideal, é constituído das seguintes etapas quase estáticas: 1-2 expansão isotérmica; 2-3 expansão adiabática; 3-4 compressão isotérmica; 4-1 compressão adiabática. Determinar o calor e o trabalho envolvidos em cada etapa do ciclo e as correspondentes variações das funções U e H do gás. Determinar o rendimento do ciclo. Dados: temperatura da fonte fria: 80°C; temperatura da fonte quente: 500°C; entropia absoluta do gás na expansão adiabática: 151 J/mol.K; entropia absoluta do gás na compressão adiabática: 112 J/mol.K; capacidade calorífica do gás:  $C_p = 29,3 \text{ J/mol.K}$ .



### COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

O ciclo de Carnot é o de operação de uma hipotética máquina térmica, cujo funcionamento se dá em razão dos seguintes processos: 1) um manancial isotérmico de calor (a fonte quente) cede calor ao gás, que se expande na temperatura constante dessa fonte de calor; 2) a seguir o gás é isolado termicamente do exterior e expande-se adiabaticamente; 3) na etapa que se segue o gás é comprimido isotermicamente, cedendo calor a um reservatório isotérmico (fonte fria) que se encontra na mesma

temperatura do gás; 4) por último o gás é comprimido adiabaticamente e retorna ao estado do início do ciclo. Todas as etapas do ciclo são admitidas como sendo processos quase-estáticos e o gás é considerado gás ideal. A temperatura do gás varia apenas nas etapas adiabáticas e sua entropia só se modifica nas etapas isotérmicas, pois as adiabáticas sendo reversíveis são também isentrópicas. Assim, o gás em questão expande-se isotermicamente na temperatura de 500°C e, nesta expansão, sua entropia varia de 112 J/mol.K a 151 J/mol.K; na expansão adiabática que se segue a entropia do gás se mantém em 151 J/mol.K, enquanto sua temperatura diminui de 500°C para 80°C; a seguir o gás é comprimido a T constante e igual a 80°C, tendo sua entropia variando de 151 J/mol.K para 112 J/mol.K; por último o gás é submetido à compressão adiabática, com S constante e igual a 112 J/mol.K e com T variando de 80°C a 500°C e o gás retornando ao início do ciclo. A seguir determinam-se o calor e o trabalho envolvidos nas etapas do ciclo e as correspondentes variações da energia interna e da entalpia do gás. Os dados necessários aos cálculos são apenas as temperaturas, as entropias e as capacidades caloríficas do gás, com os seguintes valores:

$$S_2 = S_3 = 151 \text{ J/mol.K}, S_1 = S_4 = 112 \text{ J/mol.K}, \\ T_1 = T_2 = 500^\circ\text{C} = 773 \text{ K}, T_3 = T_4 = 80^\circ\text{C} = 353 \text{ K}, \\ C_p = 29,3 \text{ J/mol.K e } C_v = 29,3 - 8,31 = 21,0 \text{ J/mol.K}.$$

Etapa 1-2: expansão isotérmica reversível.

$$\Delta U_{1-2} = 0 \text{ e } \Delta H_{1-2} = 0, \\ w_{1-2} = q_{1-2} = T_1(S_2 - S_1) = 773(151 - 112) = 30,1 \times 10^3 \text{ J/mol};$$

Etapa 2-3: expansão adiabática reversível:

$$q_{2-3} = 0 \text{ e } w_{2-3} = -\Delta U_{2-3} = -C_v(T_3 - T_2), = -21,0(353 - 773) = 8,82 \times 10^3 \\ \text{ J/mol}; \\ \Delta H_{2-3} = C_p(T_3 - T_2) = 29,3(353 - 773) = -12,3 \times 10^3 \text{ J/mol};$$

Etapa 3-4: compressão isotérmica reversível:

$$\Delta U_{3-4} = 0 \text{ e } \Delta H_{3-4} = 0, \\ w_{3-4} = q_{3-4} = T_3(S_4 - S_3) = 353(112 - 151) = -13,8 \times 10^3 \text{ J/mol};$$

Etapa 4-1: compressão adiabática reversível:

$$q_{4-1} = 0 \text{ e } w_{4-1} = -\Delta U_{4-1} = -C_v(T_1 - T_4) = -21,0(773 - 353) = -8,82 \times 10^3 \\ \text{ J/mol}, \\ \Delta H_{4-1} = C_p(T_1 - T_4) = 29,3(773 - 353) = 12,3 \times 10^3 \text{ J/mol}.$$

O rendimento do ciclo define-se pelo cociente do trabalho líquido pelo calor que se fornece ao gás em cada ciclo completo,  $\eta = (w_{\text{ciclo}} / q_{\text{fornecido}}) \times 100$ .

Como  $w_{\text{ciclo}} = q_{\text{ciclo}}$ , e o calor do ciclo é a soma dos calores das etapas do ciclo,

$$q_{\text{ciclo}} = T_1(S_2 - S_1) + T_3(S_4 - S_3)$$

e  $S_4 = S_1$ ,  $S_3 = S_2$ ,  $w_{\text{ciclo}} = q_{\text{ciclo}} = T_1(S_2 - S_1) + T_3(S_4 - S_3) = (T_1 - T_3)(S_2 - S_1)$ .

Calor é fornecido ao gás apenas na etapa de expansão isotérmica,

$$q_{\text{fornecido}} = T_1(S_2 - S_1).$$

Tem-se, então, para o rendimento do ciclo de Carnot:

$$R = 100 \times [(T_1 - T_3)(S_2 - S_1)] / T_1(S_2 - S_1) = 100 \times (T_1 - T_3) / T_1.$$

Com as temperaturas do ciclo,

$$R = 100 \times (773 - 353) / 773 = 54,3\%.$$

## EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA

### ATIVIDADES

O álcool metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sofre a transformação seguinte:

O ponto de ebulição do  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 1 atm é igual a 64 °C e seu calor de vaporização é igual a 260 cal/g. Calcular  $\Delta H$  e  $\Delta G$  para o processo.



### COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Na resolução dessa questão, precisamos rever alguns conceitos já estudados, a fim de melhor fixá-los. O primeiro deles diz respeito ao calor de vaporização.

O calor de vaporização representa o calor que deve ser fornecido a 1 g de líquido para transformá-lo em vapor, no caso específico do metanol, a 64 °C e pressão de 1 atm. Observando as condições nas quais a mudança de estado se processa, concluímos que ela deve ser operada em duas etapas:

a) A primeira etapa esta relacionada ao conceito de calor de vaporização e é representada a seguir:



Ela ocorre à pressão constante, condição que nos permite afirmar que o calor de vaporização é igual à variação de entalpia ( $\Delta H = Q_p$ ) quando um grama de  $\text{CH}_3\text{OH}$  passa do estado líquido ao estado de vapor a 64 °C e 1 atm de pressão. Assim podemos calcular a variação de entalpia associada a etapa (a), a partir da equação:

$$\Delta \bar{H}_a = m \cdot \Delta H_{\text{vap}}$$

Nessa equação,  $\Delta H_a$  representa a variação de entalpia,  $m$  representa a massa de um mol de metanol e  $\Delta H_{vap}$ , a sua entalpia de vaporização. Assim,

$$\Delta \bar{H}_a = 32 \frac{g}{mol} \cdot 260 \frac{cal}{g} = 8320 \frac{cal}{mol}$$

Por sua vez, em se tratando da vaporização do metanol devemos ter em mente que ao atingir o ponto de ebulição (64 °C e 1 atm), o líquido (estado inicial) se encontra em equilíbrio com o vapor (estado final), o que nos permite concluir que:

$$\Delta \bar{G}_a = 0$$

b) A segunda etapa envolve a evolução representada a seguir:



Observando as variáveis de estado envolvidas na evolução do sistema, (p, T), verificamos que a pressão do sistema se mantém constante. A definição de entalpia nos permite prever  $H = H(T, p)$ . Se admitirmos que o metanol se comporta como um gás ideal, a entalpia passa a ser função somente da temperatura,  $H = H(T)$ . Como nessa etapa a evolução se dá a temperatura constante, 64 °C, então concluímos que:

A partir da equação fundamental da termodinâmica que expressa  $G = G(T, p)$ , podemos facilmente calcular a variação de energia livre de Gibbs do sistema. Como sabemos que:

$$\Delta \bar{H} = 0$$

$d\bar{G} = -\bar{S} \cdot dT + \bar{V} \cdot dp$ . E que a evolução do sistema se dá a temperatura constante, temos que:

Para um gás ideal,  $\frac{V}{n} = \bar{V} = \frac{R \cdot T}{p}$ , para um mol de metanol teremos:

$$\int_i^f d\bar{G} = \bar{V} \cdot \int_i^f dp = R \cdot T \int_i^f \frac{dp}{p} \quad \therefore$$

$$\bar{G}_f - \bar{G}_i = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_f}{p_i} \quad \therefore \quad \Delta \bar{G} = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 337 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,5 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}$$

$$\therefore \quad \Delta \bar{G} = -464 \frac{cal}{mol}$$



$$\Delta \bar{H}_T = \Delta \bar{H}_a + \Delta \bar{H} = 8.320 + 0 = 8.320 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \bar{G}_T = \Delta \bar{G}_a + \Delta \bar{G} = 0 + (-464) = -464 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

O valor de  $\Delta \bar{G} < 0$  é um indicativo de que a evolução física do sistema se processa no sentido indicado.

## ENERGIA LIVRE DE GIBBS E HELMHOLTZ

### ATIVIDADES

Um (1,0) mol de hidrogênio contido em cilindro de êmbolo móvel sofreu uma expansão isotérmica, a 25 °C, desde 0,5 l até 5,0 litros. Quais as variações de A e de G? Calcule o trabalho máximo decorrente da evolução. O que se pode concluir a respeito dos valores de  $\Delta A$  e  $\Delta G$  calculados?



## POTENCIAL QUÍMICO

### ATIVIDADES

O potencial químico de um certo gás, a 300 K, é expresso por:  $\mu = \mu_0 + 2,49 \times 10^3 \ln p - 4,01(p - 1) + 7,40 \times 10^{-3}(p^2 - 1)$ , em J/mol e p em bar. Qual o significado do termo  $\mu_0$ ?



## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O significado do termo  $\mu_0$  pode ser revelado investigando-se a própria expressão de que ele consta,  $\mu = \mu_0 + 2,49 \times 10^3 \ln p - 4,01(p - 1) + 7,40 \times 10^{-3}(p^2 - 1)$ .

Se nesta equação a pressão p do gás for feita igual a 1 bar, resultará:  $\mu = \mu_0$ .  $\mu_0$ , portanto, é o potencial químico do gás sob pressão de 1,0 bar. É o que se denomina de potencial químico padrão e o estado padrão desse gás fica assim definido: é o estado do gás sob pressão de 1,0 bar.

$\mu_0$ , por se referir a um valor fixo da pressão, é função apenas da temperatura;  $\mu_0$  decrescerá quando a temperatura crescer, pois,  $(d\mu^0/dT)_p = -S_0 < 0$ .

## CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nesta aula mostraram as aplicações da segunda e terceira leis da termodinâmica, energia interna e potencial químico.



## PRÓXIMA AULA

Estudaremos o equilíbrio químico.

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.