

Físico-Química II

Glauber Silva Godoi
Kleber Bergamaski



São Cristóvão/SE
2013

Físico-Química II

Elaboração de Conteúdo

Glauber Silva Godoi

Kleber Bergamaski

Projeto Gráfico e Capa

Neverton Correia da Silva

Nycolas Menezes Melo

Diagramação

Nycolas Menezes Melo

Ilustração

Glauber Silva Godoi

Presidente da República
Dilma Vana Rousseff

Ministro da Educação
Aloizio Mercadante Oliva

Diretor de Educação a Distância
João Carlos Teatini Souza Clímaco

Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Vice-Reitor
André Maurício Conceição de Souza

Chefe de Gabinete
Marcionilo de Melo Lopes Neto

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Antônio Ponciano Bezerra

Coordenador-adjunto da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Djalma Andrade

Diretoria Pedagógica
Clotildes Farias de Sousa (Diretora)

Diretoria Administrativa e Financeira
Pedro Henrique Dantas Dias (Diretor)
Sylvia Helena de Almeida Soares
Valter Siqueira Alves

Coordenação de Cursos
Djalma Andrade(Coordenadora)

Núcleo de Formação Continuada
Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Núcleo de Avaliação
Hérica dos Santos Matos (Coordenadora)

Núcleo de Tecnologia da Informação
Hermeson Menezes (Coordenador)
Raimundo Araujo de Almeida Júnior
Marcel da Conceição Souza

Assessoria de Comunicação
Guilherme Borba Gouy

Coordenadores de Curso
Denis Menezes (Letras Português)
Eduardo Farias (Administração)
Paulo Souza Rabelo (Matemática)
Hélio Mario Araújo (Geografia)
Lourival Santana (História)
Marcelo Macedo (Física)
Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria
Edvan dos Santos Sousa (Física)
Raquel Rosário Matos (Matemática)
Ayslan Jorge Santos da Araujo (Administração)
Carolina Nunes Goes (História)
Viviane Costa Felicíssimo (Química)
Gleise Campos Pinto Santana (Geografia)
Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)
Laura Camila Braz de Almeida (Letras Português)
Lívia Carvalho Santos (Presencial)
Adriana Andrade da Silva (Presencial)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)
Marcio Roberto de Oliveira Mendonça

Neverton Correia da Silva
Nycolas Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1	
Transformações físicas de substâncias puras	07
AULA 2	
Diagramas de fase de substâncias puras.....	15
AULA 3	
Descrição termodinâmica de misturas	31
AULA 4	
Propriedades Coligativas.....	51
AULA 5	
Diagrama de fases de misturas.....	59
AULA 6	
Equilíbrio químico	75
AULA 7	
Equilíbrio eletroquímico.....	89
AULA 8	
Físico-Química de Superfícies	107
AULA 9	
Físico-Química de Superfícies. Parte 2: Processos em eletrodos.....	125
AULA 10	
Exercícios de revisão.	135

Aula 1

TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS

META

Transmitir para o aluno os conceitos relativos aos fenômenos envolvendo as transformações físicas, capacitando-o a identificar e compreender seus conceitos principais.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
aprender os aspectos termodinâmicos relacionados com as transformações físicas.

PRÉ-REQUISITOS

Fundamentos de Físico-Química

Glauber Silva Godoi

INTRODUÇÃO

Caro aluno, iniciaremos o nosso curso por um assunto muito importante e que está relacionado com vários fenômenos de nosso dia-a-dia, as transformações físicas. Fenômenos como a ebulição e o congelamento são exemplos de transições de fase, isto é, mudanças que ocorrem na matéria sem envolver necessariamente variação da composição química. Este tipo de mudança pode resultar em uma modificação do estado físico da substância, como ocorre quando o gelo funde, ou na conservação de estado físico, como é o caso da mudança de fase de grafite para diamante, em que ambos estão no estado sólido. Este conceito é importante em diversas áreas do conhecimento humano tais como: engenharias, geologia, química, entre outras áreas. Você irá inicialmente aprender sobre a condição de estabilidade de um determinado sistema e, posteriormente, a análise da variação da função energia de Gibbs com a pressão e com a temperatura.

A CONDIÇÃO DE ESTABILIDADE

A energia de Gibbs de uma amostra de uma substância, G , é uma propriedade extensiva e por isso depende da quantidade da substância presente $G = nG_m$, onde n é o número de mol da substância e G_m é a sua energia molar (propriedade intensiva). Este valor de energia molar depende também da fase em que a substância se encontra, ou seja, para uma mesma temperatura e pressão, o gelo e a água líquida apresentam valores distintos de energia de Gibbs. Além disso, com base nos critérios termodinâmicos que veremos, a fase que apresentar menor valor de energia de Gibbs será a mais estável, ou seja, o sistema irá sofrer uma mudança na direção de formação desta fase, para certa condição de pressão e temperatura em que o sistema se encontre.

Para tornar mais claro esta afirmação, vamos considerar um sistema composto por duas fases. Por exemplo, um sistema contendo água líquida e água sólida (gelo). Consideremos que um número de mol n de água líquida, $G_m(1)$, se converta em gelo, $G_m(2)$, de maneira espontânea ($T < 0^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$). Com base na equação 1.1, qual é o estado físico da água que possui maior energia de Gibbs para temperaturas abaixo de 0°C à 1 atm ?

$$\Delta G = nG_m(2) - nG_m(1) = n\{G_m(2) - G_m(1)\} \quad (1.1)$$

Se você respondeu a água líquida você acertou! Como consideramos que o sistema sofreu uma transformação espontânea, a variação de energia de Gibbs é negativa ($\Delta G < 0$). Isto nos permite concluir que o gelo possui menor energia de Gibbs molar, $G_m(2)$, já que o termo entre chaves da equação 1.1 deve ser negativo. Lembre-se que isto depende da condição de temperatura e pressão que o sistema se encontra.

Para poder compreender melhor esta dependência da energia de Gibbs com P e T vamos agora passar para a próxima parte de nossa aula.

A VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS COM A PRESSÃO

Podemos expressar a variação da energia de Gibbs em termos de P e T, como mostra a equação 2:

$$dG_m = V_m dp - S_m dT \quad (1.2)$$

É importante ressaltar que esta equação é um exemplo de equação diferencial e que está escrita em termos de propriedades molares, onde G_m , V_m e S_m são, respectivamente, a energia de Gibbs molar, o volume molar e a entropia molar da substância em questão.

Considerando uma mudança isotérmica, $dT=0$, podemos escrever:

$$dG_m = V_m dp \quad (1.3)$$

Esta equação nos indica que o incremento da pressão ($dp > 0$) resulta em aumento da energia de Gibbs ($dG_m > 0$), tendo em vista que o volume molar é sempre positivo. Podemos notar também que esta variação é proporcional ao volume da substância, ou seja, para um sistema composto por duas ou mais fases, aquela que possuir maior volume molar irá sofrer uma maior variação da energia de Gibbs para certa variação de pressão sofrida pelo sistema. Outro detalhe importante é que isto irá definir também o coeficiente angular da curva de G_m contra p como pode ser visto na figura 1.1.

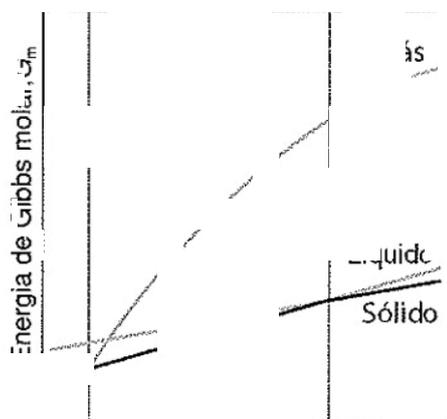


Figura 1.1: Variação da energia de Gibbs molar com a pressão.

A partir da análise do gráfico podemos observar, por exemplo, que em altas pressões a fase sólida será aquela com menor valor de G_m , e consequentemente será a mais estável do sistema. No gráfico da fig. 1.1 a curva em preto ilustra qual a fase mais estável (menor energia de Gibbs) para cada faixa de pressão.

Analisando em termos quantitativos, podemos realizar a integração da equação 1.3 e obter duas formas integradas distintas: uma para fase condensada (substância incompressível) e a outra para fase gasosa (substância compressível), como podemos observar, respectivamente nas equações 1.4 e 1.5.

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp = V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = V_m \Delta p \quad (1.4)$$

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} \quad (1.5)$$

Na equação 1.5 é considerado, para efeito de simplificação, um gás perfeito e uma transformação a temperatura constante.

Considerando que $\Delta G_m = G_m(p_f) - G_m(p_i)$, onde p_i e p_f são os respectivos valores de pressão inicial e final do gás, podemos escrever:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (1.6)$$

A equação 1.6 nos mostra que a energia de Gibbs aumenta logarithmicamente com a pressão ($\ln p_f/p_i$) como mostra a figura 1.2.

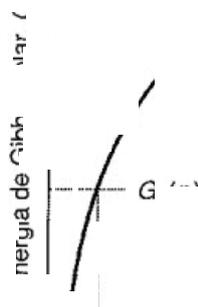


Figura 1.2: Variação da energia de Gibbs molar de um gás perfeito com a pressão.

A VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS COM A TEMPERATURA

Para esta análise iremos partir também da eq. 1.2, porém agora vamos considerar uma condição em que a pressão é constante. Deste modo a equação resultante pode ser escrita sob a forma da eq. 1.7:

$$dG_m = - S_m dT \quad (1.7)$$

Esta expressão nos mostra que, como a entropia molar é positiva, um aumento na temperatura ($dT > 0$) resulta em uma diminuição de G ($dG_m < 0$). Além disso, temos que a variação no valor de G é proporcional à entropia molar da substância. Portanto é de se esperar que em um diagrama de G contra T , a curva da substância no estado gasoso apresentará o maior valor do coeficiente angular, seguido pelo coeficiente angular da curva do estado líquido e por último do estado sólido ($S_{m \text{ gás}} > S_{m \text{ líq}} > S_{m \text{ sól}}$).

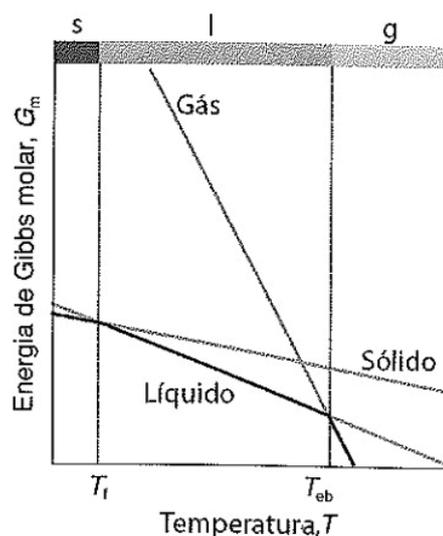


Figura 1.3: Variação da energia de Gibbs molar com a temperatura.

Este tipo de gráfico nos mostra como a energia de Gibbs é responsável pelas mudanças de fase que observamos nas substâncias. De maneira semelhante ao que foi discutido na fig.1.2, podemos observar na fig. 1.3 a curva mais escura, em preto, composta por trechos das curvas do sólido, do líquido e do gás, que apresentam para uma determinada faixa de temperatura o menor valor de energia de Gibbs. Em outras palavras, para temperaturas abaixo da temperatura de fusão (T_f), a curva que apresenta os menores valores de G_m é a da fase sólida. De mesmo modo, para a região intermediária entre a temperatura de fusão e a temperatura de ebulição (T_{eb}) a curva que apresenta os menores valores de G_m é a da fase líquida. E por último, para temperaturas acima da temperatura de ebulição é a fase gasosa que apresenta os menores valores G_m , e por isso é a fase mais estável.

Este tipo de dependência nos permite também entender o fenômeno da sublimação. Para isso considere a seguinte situação em que a pressão de um determinado sistema é reduzida gradualmente. Com base na eq. 1.3 podemos concluir que o valor de G_m da fase gasosa é o que sofre a menor diminuição e por conta disso existe uma determinada pressão, suficientemente baixa, em que a curva de G_m contra T do gás passa a se localizar abaixo da curva do líquido, de modo que a transição sólido-gás (sublimação) passa a ocorrer. Isto equivale a dizer que à medida que a pressão é reduzida gradualmente, o intervalo de temperatura entre a temperatura de fusão e a temperatura de ebulição se torna cada vez menor até que deixa de existir. Nesta situação a curva do gás intercepta a do sólido definindo neste ponto a temperatura de sublimação da substância para uma determinada pressão.

A figura 1.4 ilustra uma condição de pressão em que ocorre o fenômeno da sublimação. Nesta condição de pressão o líquido não é estável para nenhuma condição de temperatura.

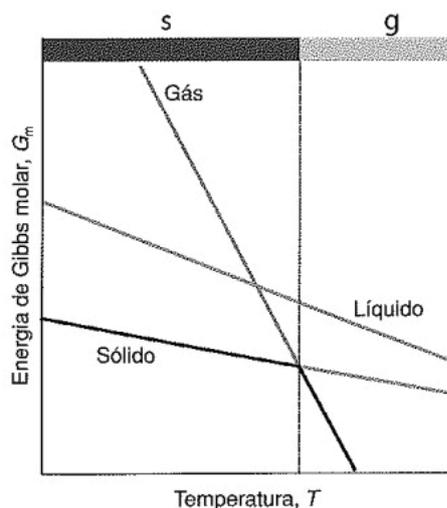


Figura 1.4: Exemplo de situação em que ocorre a sublimação do sólido.

A análise da figura 1.3 nos permite ainda definir o conceito de temperatura de transição. Esta temperatura é aquela em que cada fase coexistente apresenta o mesmo valor de energia de Gibbs, e sendo assim, contanto que esta temperatura seja mantida o sistema se encontrará em uma condição de equilíbrio de fases, isto é, a variação da energia de Gibbs é nula ($\Delta G = 0$). Em outras palavras isso significa que não existe fase preferencial, ou seja, que apresente um valor menor de energia de Gibbs. É importante ressaltar ainda que o fato de uma determinada fase ser termodinamicamente mais favorável (menor G_m) não implica na sua existência. Este aspecto nos chama a atenção para o fato de que a termodinâmica nos indica a tendência de uma determinada transformação ser espontânea ou não. No entanto, isto pode não resultar na transformação em si já que este aspecto está relacionado

com a velocidade em que isto ocorre. A velocidade de uma transformação pode ser tão lenta que em termos práticos ela pode ser desprezada. Estes aspectos dizem respeito à área conhecida como Cinética Química.

Outro exemplo de situação semelhante diz respeito à existência de fases metaestáveis. Estas fases existem mesmo não sendo aquelas com o menor valor de G_m . É como se o sistema estivesse em uma situação em que ele resiste à transformação de fase. Neste caso, o sistema pode ser levado para sua condição termodinâmica mais estável a partir de um determinado distúrbio provocado no sistema, como por exemplo, uma agitação brusca. Para tornar isto mais ilustrativo, talvez você já tenha se deparado com esta situação ao retirar uma garrafa contendo água do congelador em que esta última repentinamente se solidifica logo após o contato de sua mão com a garrafa. Como você explicaria isto em termos do gráfico da figura 1.3? Falaremos mais sobre isso em nossas discussões no fórum.

CONCLUSÃO

Agora que você já foi apresentado a alguns dos mais importantes aspectos relacionados ao fenômeno de mudança de fase, certamente a partir de agora você terá outra visão sobre a importância da energia de Gibbs neste contexto, e da sua dependência com a pressão e a temperatura.



RESUMO

Nesta aula você viu a importância do conceito associado à condição de equilíbrio de um sistema puro. Vale ressaltar que embora tenhamos apresentado isso para esta condição, o mesmo vale para sistemas compostos por mais de uma substância, como veremos na aula sobre misturas simples. É importante lembrar que a diminuição da energia de Gibbs de um sistema é a “força motriz” de uma transformação de estado. Vimos que a dependência da energia de Gibbs com a temperatura e a pressão nos permite entender os aspectos termodinâmicos que definem as temperaturas de transição (mesmo valor de energia de Gibbs molar) e fenômenos como a sublimação.



PRÓXIMA AULA

Na próxima você irá aprender sobre os diagramas de fase. Esses diagramas nos informam sobre a fase mais estável de um determinado sistema em termos das condições de pressão e temperatura. Eles podem ser obtidos tanto experimentalmente como a partir de dados termodinâmicos. A sua importância é fundamental para diversas áreas do conhecimento como a química, a física, a geologia, etc. Até a próxima aula!

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; **Físico-Química - Fundamentos**, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
- CASTELLAN, G.; **Fundamentos de físico-química**, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MOORE, W. J.; **Físico-química**, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.