

Propriedades termodinâmicas e a temperatura

Miguel Almeida



1 Introdução

Algo que se percebe no estudo da termodinâmica é que todas as propriedades dependem da temperatura em que o sistema analisado se encontra. Isto é fácil de se perceber pois é evidente que em diferentes temperaturas as moléculas se comportam de forma diferente e assim interagem entre si e com outras moléculas de forma diferente também. Quanto maior a temperatura do sistema maior se torna a energia interna, a entalpia, a entropia e a energia livre, por motivos que já foram mostrados em materiais anteriores. É possível com base nos valores tabelados se encontrar essas variações das propriedades com a temperatura. Uma

reação em uma temperatura X terá diferentes valores para as propriedades termodinâmicas, que a mesma reação numa temperatura Y. Essas diferenças podem ser calculadas com base em algumas fórmulas que podem ser provadas sem muito esforço matemático como veremos a seguir.

Baseando-se num processo ocorrendo em uma temperatura T_1 pode se calcular uma nova variação de uma propriedade de estado em uma temperatura T_2 da seguinte forma:

$$\Delta X_{T_2} = \Delta X_{T_1} + \Delta X_{T_2-T_1}$$

Desta forma podemos particularizar a seguinte expressão pra algumas propriedades que conhecemos. Veja a seguir:

1.1 Energia Interna

Temos então que:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta U_{T_2-T_1}$$

Todavia é fato que:

$$\Delta U_{T_2-T_1} = n\Delta C_v\Delta T$$

(Lembre-se que calor específico é constante apenas para uma certa faixa de temperatura. Se haverá uma variação de temperatura haverá uma variação de calor específico)

Substituindo obtemos que:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + n\Delta C_v\Delta T$$

Como $n=1$ (número de mols da reação) finalmente obtemos:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v\Delta T$$

1.2 Entalpia

A fórmula para a entalpia tem demonstração análoga a demonstração para a energia interna. Então temos que:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p\Delta T$$

1.3 Entropia

A situação é análoga novamente, todavia, a forma como calculamos entropia é diferente logo a forma tem um formato levemente diferenciado.

Neste caso temos dois vieses que devem ser tratados, o processo ocorrendo em pressão constante ou volume constante. Desta forma obteremos duas expressões diferentes veja:

$$\Delta S_{T_2-T_1} = \Delta c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ou

$$\Delta S_{T_2-T_1} = \Delta c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Substituindo temos:

- **Para sistemas isocóricos:** $\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$
- **Para sistemas isobáricos:** $\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

1.4 Energia Livre de G

Para se chegar na expressão da variação da energia livre de uma reação é necessário fazer-se a demonstração da variação da energia livre para uma espécie qualquer gasosa. Veja a seguir:

Sabemos que:

$$G = H - TS$$

Derivando temos que:

$$dG = dH - d(TS)$$

Abrindo a expressão temos:

$$dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS$$

E assim:

$$dG = dq_{rev} - PdV + PdV + VdP - SdT - TdS$$

Como sabemos que:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

E assim:

$$TdS = dq_{rev}$$

Logo obtemos a seguinte expressão:

$$dG = VdP - SdT$$

Mas como estamos em condições temperatura constante $dT = 0$:

$$dG = VdP$$

Como tratamos de processos com gases ideais tem-se que:

$$dG = nRT \frac{dP}{P}$$

Desta forma integrando a expressão para a variação de certo gás 'i' qualquer:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

Dessa forma temos:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Abrindo a expressão:

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

E assim:

$$G_2 = G_1 + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Se admitirmos que $G_2 = G$, $G_1 = G^\circ$, $P_2 = P$ e $P_1 = P^\circ$ temos então que:

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Sendo que podemos escrever apenas isso:

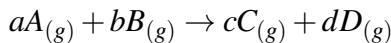
$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

Devido ao fato de que $P^\circ = 1$.

Em vista de que essa expressão remete a energia livre de uma espécie qualquer podemos agora utilizá-la para demonstrar a energia livre de uma reação em diferentes temperaturas utilizando a idéia da variação de uma propriedade de estado

$$\Delta G_{Rea} = \sum G_{fProd}^\circ - \sum G_{fReag}^\circ$$

Para uma reação do tipo:



Temos que a variação da energia da reação será expressa da seguinte forma:

$$\Delta G_{Rea} = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$$

Abrindo a expressão temos que:

$$\Delta G_{Rea} = cG_C^\circ + cRT \ln P_C + dG_D^\circ + dRT \ln P_D - aG_A^\circ - aRT \ln P_A - bG_B^\circ - bRT \ln P_B$$

Colocando em evidência temos:

$$\Delta G_{Rea} = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ + RT \ln (P_C)^c + RT \ln (P_D)^d - RT \ln (P_A)^a - RT \ln (P_B)^b$$

E assim:

$$\Delta G_{Rea} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

Chamamos essa razão produtos\reagentes dos valores adimensionais das pressões das espécies gasosas presentes na reação de quociente reacional, representado pela letra Q.

$$\Delta G_{Rea} = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$