



UNICAMP

Instituto de Química da UNICAMP

Gases Ideais e Reais

Candidato: Raphael Nagao

Estrutura da Aula

Termodinâmica

A) Gases: equações de estado

A1) Gás ideal;

A2) Gás real;

B) Obtenção da capacidades caloríficas

B1) Capacidade calorífica à volume constante (C_V);

B2) Capacidade calorífica à pressão constante (C_P);

B3) Comparação entre as capacidade caloríficas;

B3.1) Gás Ideal

B3.2) Gás Real

B4) Processo adiabático;

B4.1) Gás Ideal

B4.2) Gás Real

B5) Cálculo da capacidade calorífica entre fases;

C) Obtenção do potencial químico

C1) Atividade;

C2) Fugacidade;

D) Instabilidade e transições de fase

D1) Teoria de estabilidade de Gibbs e flutuações;

Cinética

E) Teoria do estado de transição

E1) Convencional;

E2) Formulação termodinâmica;

E3) Premissas e limitações;

E4) Extensões: abordagem Variacional e Quântica;

F) Pontos importantes da aula

Bibliografia

A) Livro texto

1. KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
2. LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. New York: Harper & Row Publishers, 1987.

B) Livros complementares

3. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.
4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.

C) Livros auxiliares

5. MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper & Row, 1976.
6. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Wiley, 1985.
7. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. New York and London: McGraw-Hill, 1923.

A) Gases: equações de estado

A1) Gás ideal

Equação de estado para um Gás Ideal

$$PV = NRT$$

Características

- *Mecânica Estatística Clássica: Maxwell-Boltzmann;*
- *Aparece na isoterma P-V quando: $V \rightarrow \infty$ e $P \rightarrow 0$;*
- *Partículas indistinguíveis, sem interações e $V_{sis} \gg V_{ind}$;*
- *Efeitos relativísticos e quânticos desprezados;*
- *Movimento randômico com colisões perfeitamente elásticas (conservação de energia);*

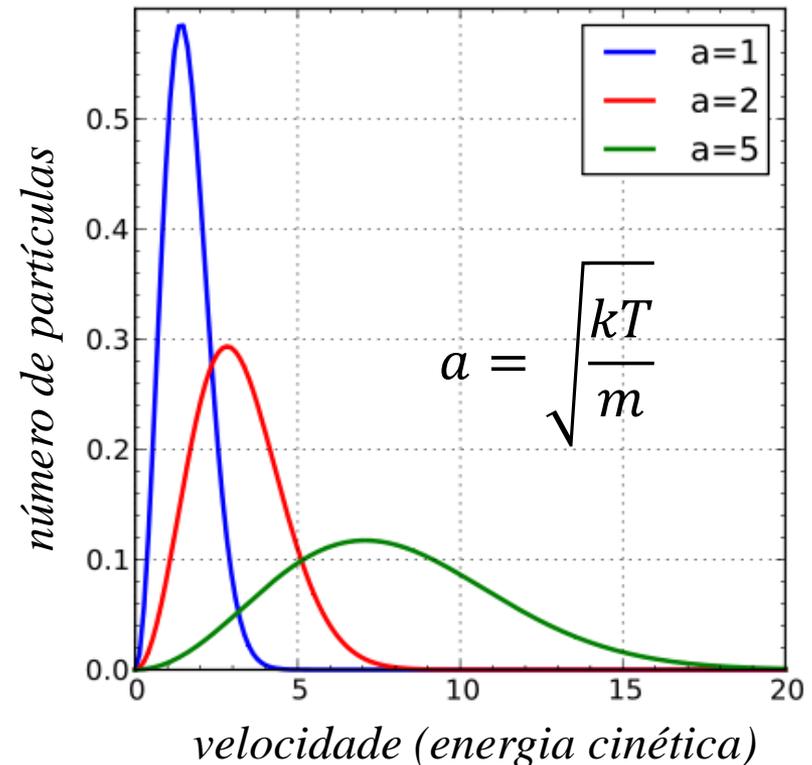
Distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$



Distribuição de Maxwell

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



A) Gases: equações de estado

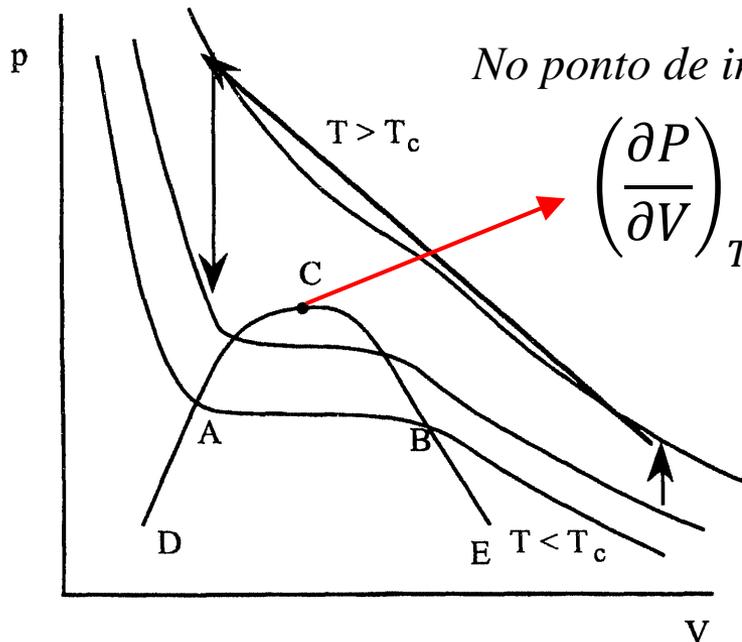
A2) Gás real

Equação de van der Waals

$$P + \left[a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = NRT$$

Equação de Virial

$$P = RT \left(\frac{N}{V} \right) \left[1 + B(T) \left(\frac{N}{V} \right) + C(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]$$



No ponto de inflexão,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_{m,c}$$

$$b = \frac{1}{3} V_{m,c}$$

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

Lei dos Estados Correspondentes

B) Obtenção das capacidades caloríficas

B1) Capacidade calorífica à volume constante (C_V)

Diferencial total da função de estado: $U \equiv U(T, V, N_k)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

Capacidade calorífica à volume constante (i.e. $dV = 0$),

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N_k} \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

B2) Capacidade calorífica à pressão constante (C_P)

Pela diferenciação total, temos:

$$dQ - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV$$

Coloca-se dV em evidência,

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} + P \right] dV$$

Deriva-se os dois lados da equação por $(\partial/\partial T)_{P,N}$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{P,N_k} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_k} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

Capacidade calorífica à pressão constante,

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

B3) Comparação entre as capacidade caloríficas

B3.1) Gás Ideal

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k} \Leftrightarrow C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

Para um gás ideal, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} = 0$ e sabendo-se que, $V = \frac{RT}{P}; N = 1$

Finalmente obtemos,

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k} = P \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right)_{P,N_k} \Leftrightarrow C_P - C_V = R$$

A equação de Helmholtz satisfaz a relação:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ?$$

Pela diferenciação total, temos:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{P}{T} dV$$

Pode-se facilmente escrever:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] dV$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}$$

Pode-se escrever,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]$$

Logo,

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)$$

Finalmente podemos concluir que,

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V$$

Equação de Helmholtz

B3.2) Gás Real

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)$$

Equação de Helmholtz

$$U_r(T, V, N) = U_r(T, V_0, N) + \int_{V_0}^V T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

Para um gás ideal, temos que $V \rightarrow \infty$, logo,

$$U_r(T, V, N) = U_i(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

Utilizando a equação de estado de van der Waals,

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{(V - Nb)} - \frac{a}{T} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) = \frac{a}{T^2} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

Substituindo na expressão,

$$U_r(T, V, N) = U_i(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left[\frac{a}{T^2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] dV$$

Finalmente,

$$U_r = U_i - a \left(\frac{N}{V}\right)^2 V$$

“devido às forças intermoleculares: $U_{real} > U_{ideal}$ ”

Pode-se, portanto, calcular C_V

$$\left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

Pode-se escrever,

$$C_{V,r} = C_{V,i} + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) dV$$

Pela relação entre C_V e C_P calcula-se $C_{P,r}$

$$C_{P,r} - C_{V,r} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_k}$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

*expansão
volumétrica*

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

*compressibilidade
isotérmica*

Escrevendo a eq. de Helmholtz,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right) = T^2 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T}\right) - T^2 \left(\frac{P}{T^2}\right) \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Sabendo-se que: $P \equiv P(T, V)$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa}$$

Relembrando das expressões,

$$C_{P,r} - C_{V,r} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N_k}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Finalmente, pode-se escrever,

$$C_{P,r} - C_{V,r} = \left[\frac{T\alpha}{\kappa} \right] V\alpha = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

B4) Processo Adiabático

B4.1) Gás Ideal

Pela diferenciação total, temos:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} + P \right] dV$$

Em um processo adiabático (i.e. $dQ = 0$),

$$0 = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \Leftrightarrow C_V dT + (C_P - C_V) T \frac{dV}{V} = 0$$

Dividindo a expressão por T e C_V

$$\frac{dT}{T} + \frac{(C_P - C_V)}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \Leftrightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Considerando, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ Podemos escrever: $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = 0$

Logo, $TV^{(\gamma-1)} = cte$ $PV^\gamma = cte$

B4.2) Gás Real

$$0 = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \Leftrightarrow C_V dT + \frac{T\alpha}{\kappa} dV = 0$$

Pode-se escrever,

$$C_V dT + \frac{C_P - C_V}{V_m \alpha} dV = 0 \Leftrightarrow \alpha dT + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0; N = 1$$

Podemos escrever: $\int \alpha dT + (\gamma - 1) \ln V = 0$ Logo, $e^{\int \alpha dT} V^{(\gamma-1)} = cte$

C) Obtenção do potencial químico

Definição de Energia Livre de Gibbs (G),

$$G \equiv H - TS$$

C1) Atividade

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{P,T} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} + G \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right)_{P,N_k}$$

Pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} - \frac{G}{T^2} \iff \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} - G}{T^2}$$

Podemos escrever,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{-ST - G}{T^2} \iff \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Equação de Gibbs-Helmholtz}$$

Logo,

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial N_k} \left(-\frac{H}{T^2} \right) \iff \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2}$$

Para uma dada pressão P_0 e temperatura T_0

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{\mu(P_0, T)}{T} = \frac{\mu(P_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT}$$

Definição de Energia Interna (U):

$$\boxed{U \equiv TS - PV + \sum_k \mu_k N_k}$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k N_k d\mu_k$$

Condições de P , T e μ constantes,

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad \Rightarrow \quad \boxed{SdT - VdP + \sum_k N_k d\mu_k = 0}$$

Equação de Gibbs-Duhem

Pode-se escrever,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Assim temos a expressão geral,

$$\mu(P, T) = \underbrace{\left(\frac{T}{T_0}\right) \mu(P_0, T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT}_{\mu(P_0, T)} + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Finalmente,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Para um gás ideal,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP \quad \Leftrightarrow \quad \mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Atividade

$$a = \frac{P}{P_0}$$

Segundo a notação de Lewis: $\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln a$

C) Obtenção do potencial químico

C2) Fugacidade

Considere a energia livre de Gibbs,

$$G(T, P, N) = G(T, P_0, N) + \int_{P_0}^P V dP$$

A relação entre um gás real e ideal pode ser escrita,

$$G_r(T, P, N) - G_i(T, P, N) = G_r(T, P_0, N) - G_i(T, P_0, N) + \int_{P_0}^P (V_r - V_i) dP$$

Sabendo-se que,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} G_r(T, P_0, N) - G_i(T, P_0, N) = 0$$

Podemos escrever,

$$G_r(T, P, N) - G_i(T, P, N) = \int_{P_0}^P (V_r - V_i) dP$$

Logo,

$$\mu_r(T, P) - \mu_i(T, P) = \int_{P_0}^P (V_{m,r} - V_{m,i}) dP$$

Definindo o fator de compressibilidade (Z),

$$\boxed{Z \equiv \frac{PV}{NRT}} \Leftrightarrow V_m = \frac{ZRT}{P}$$

Portanto, pode-se escrever,

$$\mu_r(T, P) - \mu_i(T, P) = \int_{P_0}^P (V_{m,r} - V_{m,i}) dP = \int_{P_0}^P \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Segundo a notação de Lewis:

$$\boxed{\mu_r(T, P) = \mu_i(T, P) + RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)} \Rightarrow \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \int_{P_0}^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP$$

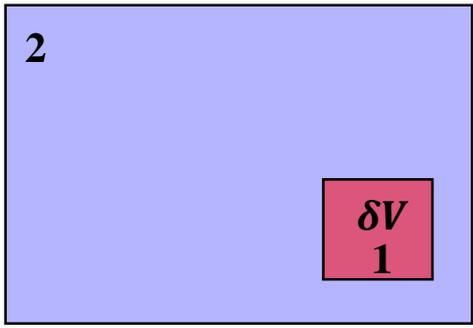
Finalmente temos,

Fugacidade

$$\boxed{f = P e^{\int_{P_0}^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP}}$$

Gás ideal ($P \rightarrow 0$), logo $f = P$

$V_2 \gg V_1$



D) Instabilidades e transições de fase

D1) Teoria de estabilidade de Gibbs

Expansão em série de Taylor, $S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$

Uma flutuação mecânica pode ser escrita na forma,

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} (\delta V)^2$$

1ª e 2ª Leis da Termodinâmica

Relações termodinâmicas:

$$T dS = dU + P dV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dU, temos,

$$T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} dN_k + P dV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pode-se escrever,

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N_k} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N_k} + P \right] dV + \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} dN_k - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dS , sabendo-se que $S = S(T, V, N_k)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} + P \right]$$

Pode-se escrever,

$$\Delta S = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial V_1} \frac{P_1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{P_2}{T_2} \right) (\delta V)^2$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V = 0 \iff \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \implies \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T}$$

Reescrevendo a condição de estabilidade,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial P}{\partial V_1} \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial V_1} \left(\frac{1}{T} \right) P + \frac{\partial P}{\partial V_2} \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial V_2} \left(\frac{1}{T} \right) P \right] (\delta V)^2 < 0$$

Logo,

$$\delta^2 S = \left(\frac{\partial P}{\partial V_1} \frac{1}{T} + \frac{\partial P}{\partial V_2} \frac{1}{T} \right) (\delta V)^2 < 0$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

$$\delta^2 S = \left(-\frac{1}{\kappa T V_1} - \frac{1}{\kappa T V_2} \right) (\delta V)^2 = -\frac{(\delta V)^2}{\kappa T} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) < 0$$

$$V_1 \ll V_2$$

Concluindo,

Estável

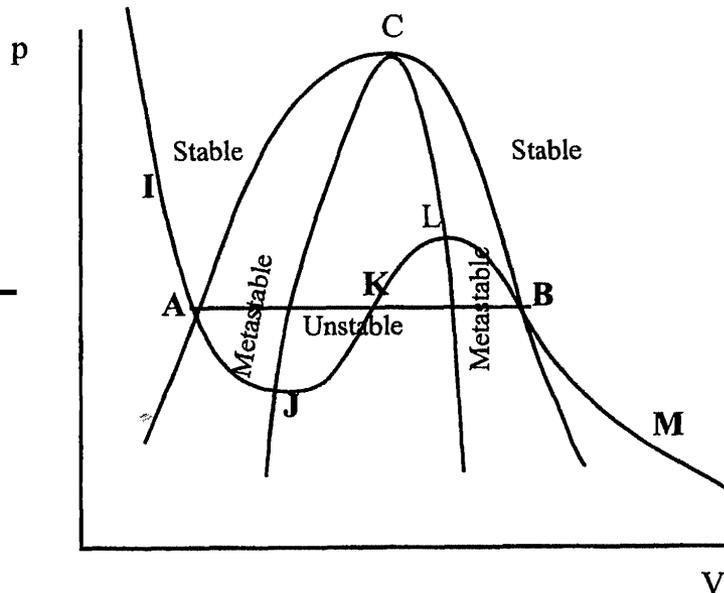
Instável

$$\delta^2 S = -\frac{(\delta V)^2}{\kappa T V_1} < 0$$

$$\kappa > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

$$\kappa < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

Transição de Fase: Gás-Líquido



Metaestabilidade

- Líquido superaquecido → Líquido
- Gás supersaturado → Gás

E) Teoria do estado de transição

E1) CONVENCIONAL

- **Proposta de Eyring-Polanyi.** Esta teoria visa superar as limitações da Teoria Cinética de Colisões;
- **Abordagem dinâmica:** diagrama de energia potencial;
- **Interpretação estatística das espécies:** adere maior complexidade;

Premissas

a) Uma vez atingido o cume da barreira de potencial, o sistema não poderá voltar ao estado energético dos reagentes;

b) Embora o sistema não esteja em equilíbrio, pode-se relacionar a $[X^\ddagger]$ com os reagentes mediante um equilíbrio químico. Nesta condição, adota-se a distribuição de Maxwell-Boltzmann;

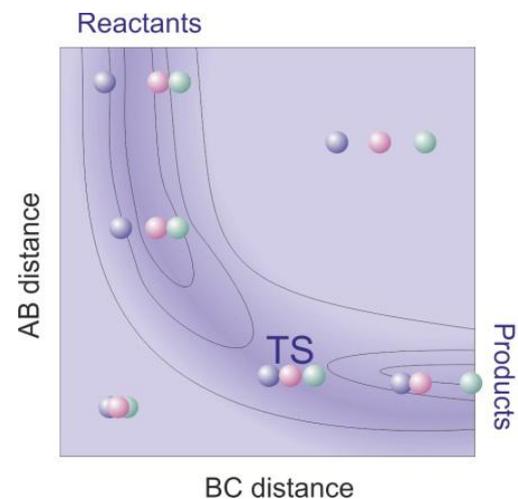
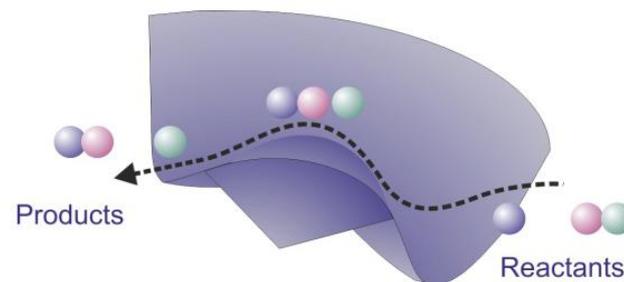
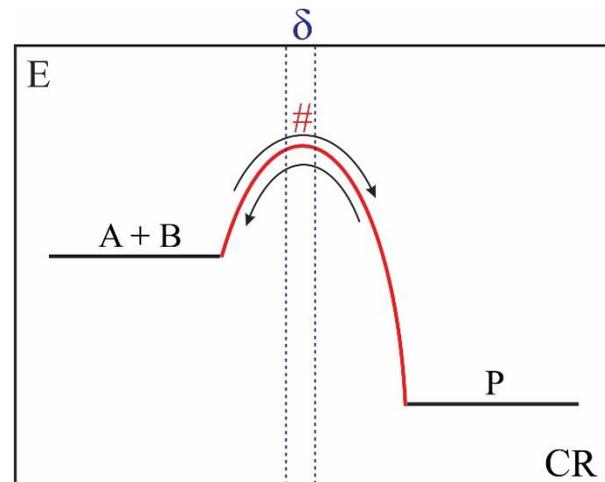
c) É possível separar as contribuições energéticas do complexo ativado no cume;

d) Descreve a dinâmica via um tratamento clássico das forças envolvidas ($\vec{F} = -\nabla V$). Despreza-se efeitos quânticos e relativísticos;

Considerando a hipótese de quasi-equilíbrio,

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \Leftrightarrow \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

em que, E_0 é a energia de ativação hipotética no zero absoluto.



Adota-se um grau de liberdade vibracional responsável pela condução do complexo ativado em produto, logo,

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \left[\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right] = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

No cume de energia, separa-se essa contribuição dos demais modos energéticos. Apenas este modo está livre para movimentar-se, assim,

$$q^\ddagger = q_\ddagger \frac{k_B T}{h\nu}$$

Pela relação de equilíbrio, temos:

$$\frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} \iff v[X^\ddagger] = [A][B] \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Finalmente, é possível escrever,

Equação de Eyring-Polanyi

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

E2) Formulação Termodinâmica

Utiliza-se da relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs,

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^0}{RT}}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^0}{RT}}$$

Para levarmos em conta E_a devemos considerar,

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger \right)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T}\right) = \frac{\Delta^\ddagger U^0}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger U^0}{RT^2} = \frac{RT + \Delta^\ddagger U^0}{RT^2}$$

A energia de ativação pode ser escrita como,

$$E_a = RT + \Delta^\ddagger U^0$$

Sabendo-se das relações,

$$\Delta^\ddagger H^0 = \Delta^\ddagger U^0 + P\Delta^\ddagger V$$

em que,

$$P\Delta^\ddagger V = \Delta^\ddagger nRT$$

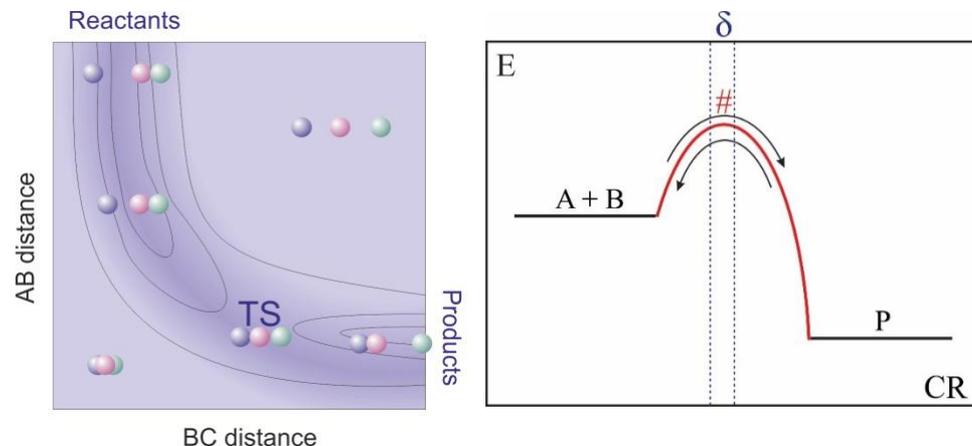
Substituindo, $E_a = RT + \Delta^\ddagger H^0 - \Delta^\ddagger nRT = \Delta^\ddagger H^0 + RT(1 - \Delta^\ddagger n)$

$$k = e^{(1-\Delta^\ddagger n)} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E3) Premissas e Limitações

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

“correção do fator pré-exponencial pela inclusão do coeficiente de transmissão (κ)”



Violação das premissas (a) e (b): a chegada ao cume de energia não garante que o complexo ativado resultará na formação de produtos, o que infringe o estado de quasi-equilíbrio (e.g. cruzamentos múltiplos no cume de energia com possível volta ao estado de energia dos reagentes).

Violação da premissa (c): a separabilidade dos movimentos sobre o cume de energia e apenas válida quando o valor teórico de δ seja em torno de 30 pm, segundo o comprimento de onda de de Broglie ($\lambda=h/p$). Experimentos com a reação $H + H_2$ indicam valores acima de 70 pm (e.g. o acoplamento entre os modos de energia, podem resultar em assimetrias nas bacias de atração entre reagentes e produtos).

Violação da premissa (d): existe uma possibilidade não nula de ocorrer tunelamento, o que resulta em uma E_a menor do que sobrepôr o cume de energia. Desvios obtidos na equação de Arrhenius podem ser observados neste caso.

E4) Extensões: abordagem Variacional e Quântica

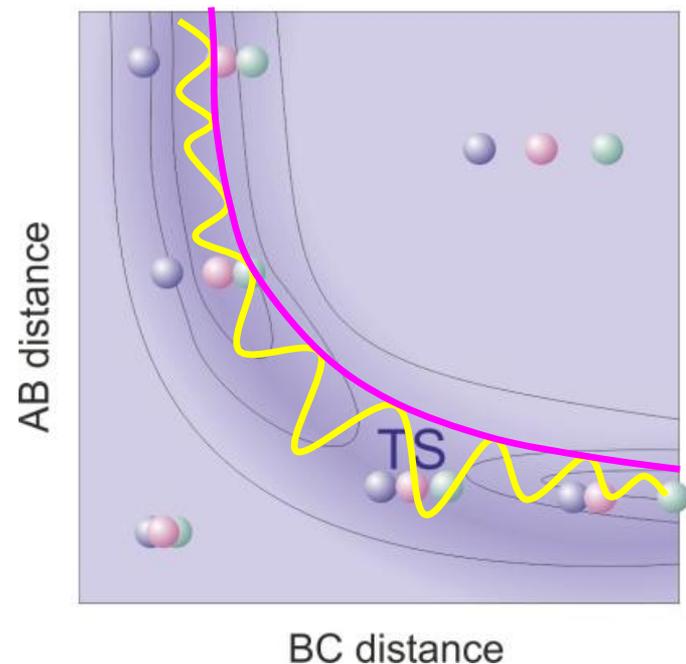
Teoria do Estado de Transição Variacional Microcanônica: devido ao cruzamento de caminhos múltiplos pelo cume de energia, pode-se obter k em diferentes posições em torno de δ , obtendo-se $k(E)$. O valor mínimo será o mais próximo do real.

Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica: dado os valores de $k(E)$, pode-se calcular sua distribuição em torno dos valores de energia pela estatística de Maxwell-Boltzmann. Neste caso, calcula-se uma dependência $k(T)$ e obtém-se $E = \Delta G$.

Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica Melhorada: considera-se o intervalo de integração a partir do valor crítico de energia (E_0) em que a reação procede.

Teoria do Estado de Transição Mecânico-Quântica: o efeito do tunelamento pode ser aproximado pelo cálculo da trajetória reacional conhecida como Marcus-Coltrin. Este caminho sofre intersecções com os pontos de inflexões mais externos da trajetória vibracional no nível zero de energia.

$$k(T) = \frac{1}{q_R(T)} \int_0^{\infty} \Phi_R(E) e^{-\frac{E}{RT}} k(E) dE$$



F) Pontos Importantes da Aula

- *Gás Ideal*: partículas pontuais, sem interações, segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann;
- *Gás Real*: partículas com volume, presença de interação intermolecular, equação de estado de van der Waals, Virial e etc;
- Propriedades termodinâmicas como ΔU , C , $\Delta\mu$ etc em *Gases Reais* são calculadas pela *comparação com o Gás Ideal*;
- Relação entre U e V: *experimento de Joule e equação de Helmholtz*;
- Potencial Químico: *equações de Gibbs-Helmholtz e Gibbs-Duhem*;
- Conceito de *fugacidade e atividade*;
- Teoria de Estabilidade de Gibbs em *transições de fase gás-líquido*;
- Teoria do estado de transição: leva em conta a complexidade: *funções de partição*. As premissas que sustentam a teoria são *facilmente violadas*: e.g. acoplamento entre níveis energéticos, tunelamento, etc;