



instituto de química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Material didático sobre Termodinâmica para turmas IME - ITA

Wesley Cândido Do Nascimento

Projeto Final de Curso

Prof. Marciela Scarpellini, Pós Doutora, Professora
Associada

Junho/2022

MATERIAL DIDÁTICO SOBRE TERMODINÂMICA PARA TURMAS IME - ITA

Wesley Cândido Do Nascimento

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico/ Químico com Atribuições Tecnológicas/ Licenciado em Química.

Aprovado por:

Professora Doutora Marciela Scarpellini

Professor Doutor Roberto Salgado Amado

Professor Doutor Thiago Custodio dos Santos

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho/2022

Ficha catalográfica

NASCIMENTO, Wesley.

Material Didático sobre Termodinâmica para turmas IME – ITA/ Wesley Cândido Do Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2022.

vii, 58p; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2022.

Orientadora: Marciela Scarpellini.

1. Termodinâmica. 2. Material Didático. 3. IME - ITA 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/IQ). 5. Marciela Scarpellini I. Material Didático sobre Termodinâmica para turmas IME – ITA.

Dedicatória

Dedico este trabalho de conclusão de curso a
todos os filósofos e cientistas que
contribuíram para o desenvolvimento da
matemática, da física e da química.
“Eu quero entender as ideias de Deus a partir
da matemática, física e química”
CÂNDIDO, Wesley

AGRADECIMENTOS

Agradeço à matemática, à física e à química por nos ajudar a entender a natureza ao nosso redor. Agradeço a minha companheira Mirian Souza por estar sempre ao meu lado me apoiando e incentivando, sem você eu não teria conseguido. Agradeço aos meus pais por me ensinarem que a única coisa que não podemos perder é o nosso conhecimento. Agradeço ao meu tio Romero e minha tia Lúcia, se cheguei até aqui foi porque vocês me ajudaram. Agradeço aos meus avós pela ajuda durante a graduação. Agradeço aos amigos que sempre estiveram ao meu lado, em especial: Matheus Verdán, Gabriel Camurça, Yuri Lisboa. Agradeço aos grandes mestres Eduardo Campos, Eurico Dias, Nabuco, Grilo e Júlio. Agradeço a minha orientadora e professora Marciela Scarpellini por todo o conhecimento, orientação e paciência.

Resumo do Projeto Final apresentado ao Instituto de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química, Química – Atribuições Tecnológicas e Licenciatura em Química.

MATERIAL DIDÁTICO SOBRE TERMODINÂMICA PARA TURMAS IME - ITA

Wesley Cândido Do Nascimento

Maio, dois mil e vinte dois

Orientadora Responsável: Marciela Scarpellini, Pós – Doutora.

O material forjado neste projeto final de curso tem por finalidade fornecer ao estudante que deseja ingressar nas instituições do Instituto Militar de Engenharia e Instituto Tecnológico Aeronáutico, um conteúdo completo e nivelado. No material proposto conceitos fundamentais para se desenvolver a termodinâmica foram abordados, tais como Gases, Primeira Lei da termodinâmica, Segunda Lei da Termodinâmica e Terceira Lei da Termodinâmica.

1. Introdução	10
Capítulo I – Gases ideais, gases reais e Primeira Lei da Termodinâmica	11
I.1 – Gases ideais.....	11
I.2 – Leis experimentais.....	15
I.3 – Gases reais	28
I.4 – Primeira lei da termodinâmica	31
Capítulo II – 2°, 3° e lei zero da termodinâmica	47
II. 1 – Lei Zero da Termodinâmica.....	47
II. 2 – Segunda lei da termodinâmica	48
II. 2.1 – Entropia da Transformação de Fase	51
II. 2.2 Entropia de um Gás Ideal.....	52
II. 2.3 Terceira Lei da Termodinâmica	53
2. Considerações finais	58
Referências Bibliográficas	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Experimento de Evangelista Torricelli da coluna de mercúrio. O mercúrio é equilíbrio pela pressão atmosférica	12
Figura 2 - Transferência de calor.....	13
Figura 3 - Aparelhagem para se estudar as propriedades dos gases ideais	15
Figura 4 - Partícula de gás em uma caixa	16
Figura 5 - Aparelhagem utilizada para coleta de gases sob água	18
Figura 6 - Transformação isotérmica	20
Figura 7 - Gráfico das transformações gasosas isotérmica, isocóricas e isobáricas	21
Figura 8 - (a) gráfico $P - V$ de uma transformação isobárica; (b) gráfico $V - T$ de uma transformação isobárica	22
Figura 9 - (a) gráfico $P - V$ de uma transformação isocórica; (b) gráfico $P - T$ de uma transformação isocórica	22
Figura 10 - Gráfico de transformação gasosa sob temperatura, pressão e volume variável	23
Figura 11 - Diagrama de fases e Isotermas de Van der Walls	25
Figura 12 - Experimento de Joule	28
Figura 13 - Pressão realizada sobre o embolo de um cilindro	30
Figura 14 - Trabalho de uma transformação isotérmica	32
Figura 15 - Transformação isocórica ou isovolumétrica	34
Figura 16 - Transformação isobárica ocorre a pressão constante. Temos a	

realização de trabalho e a liberação ou absorção de calor	34
Figura 17 - Sistema com três corpos em equilíbrio térmico. (a) sistema A em equilíbrio térmico com C e sistema B em equilíbrio térmico com C. (b) sistema A em equilíbrio térmico com B	41
Figura 18 - Dois sistemas isolados se misturam e se estabilizam no equilíbrio em uma transformação irreversível	56
Figura 19 – Microestados para molécula de monóxido de carbono	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das constantes universal dos gases	9
Tabela 2 - Calores específicos de algumas substâncias a 298K	29
Tabela 3 - Entropia padrão a partir da Terceira Lei da Termodinâmica, a 298 K. ..	44

1. Introdução

Os concursos para engenheiros militares são de extrema dificuldade e exigem dos candidatos um grau elevado de conhecimento nas áreas das ciências exatas. O Instituto Militar de Engenharia (IME) e o Instituto Tecnológico Aeronáutico (ITA) são instituições prestigiadas e desejadas por grande parte dos jovens entre 18 e 22 anos. Os concursos consistem em duas fases, sendo a primeira uma prova objetiva e a segunda uma prova discursiva.

Por ser uma prova para cursos de engenharia militar, o conteúdo mais cobrado no ingresso, na parte de química, é a frente de físico-química. Em geral, a termodinâmica física e química quase sempre está presente no concurso. O nível de conhecimento cobrado é um tanto superior ao que se aprende no Ensino Médio, porém menor que no Ensino Superior. Os materiais disponíveis para estudo dessa área podem ser superficiais, não abordando o conteúdo com a profundidade necessária, ou podem ser aprofundados demais, colocando um peso sobre conteúdos que não são cobrados. Visando a esse fato, a confecção de um material sobre termodinâmica focado no que é cobrado no concurso direcionou este trabalho de conclusão de curso.

O trabalho tem foco no estudo dos Gases, fundamental para entender como a matéria reage a estímulos externos, como a pressão, volume, temperatura e número de mols. A Primeira Lei da Termodinâmica foca na conservação da energia e suas transformações. Já a Segunda Lei da Termodinâmica prevê o sentido espontâneo

de transformações físicas e químicas e, também, a Lei Zero da Termodinâmica foi confeccionada após a Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica e dialoga com a temperatura e sua interação com a matéria.

Capítulo I – Gases ideais, gases reais e Primeira Lei da Termodinâmica

I.1 – Gases ideais

O estudo dos gases tem considerável importância na nossa sociedade. Desde a Primeira Revolução Industrial, os fluidos são estudados e utilizados para melhorar o padrão de vida humano.

Em geral, os gases ideais podem ser simplificados a pequenas partículas que estão em constante movimento, colidem entre si e com a parede do recipiente com colisões perfeitamente elásticas, levando em consideração que o volume da própria partícula é desprezível. Os gases ocupam todo o volume do recipiente, no qual está contido e respondem a variações de pressão, volume, temperatura e quantidade de gás. A pressão e a temperatura são propriedades intensivas, não dependem da quantidade de matéria. Já volume e número de mols, são propriedades extensivas e dependem da quantidade de matéria. Cada uma dessas variáveis de estado será explorada adiante.

a) Pressão

A pressão pode ser escrita algebricamente como a força aplicada sobre uma determinada área (Equação 1).

$$P = \frac{F}{A} \text{ (Equação 1)}$$

Evangelista Torricelli, até então discípulo de Galileu Galilei, em seus estudos sobre o ar atmosférico, calculou o valor da pressão atmosférica, utilizando um recipiente cheio de mercúrio e um tubo reto. Para um fluido, o peso desse pode ser expressado algebricamente como o produto da densidade com a massa do próprio fluido, no caso o mercúrio. Diante disso, é possível chegar a seguinte equação:

$P = \frac{mg}{A} \rightarrow$ sendo que $m = d \times V$, como o tudo é cilíndrico, temos $m = d \times A \times h$; logo:

$$P = \frac{d \times A \times h \times g}{A} \rightarrow P = d \times h \times g \quad (\text{Equação 2})$$

m – massa

A – área

g – aceleração da gravidade

h - altura

Agora, munidos da equação da pressão em um fluido, é possível calcular o valor da pressão atmosférica:

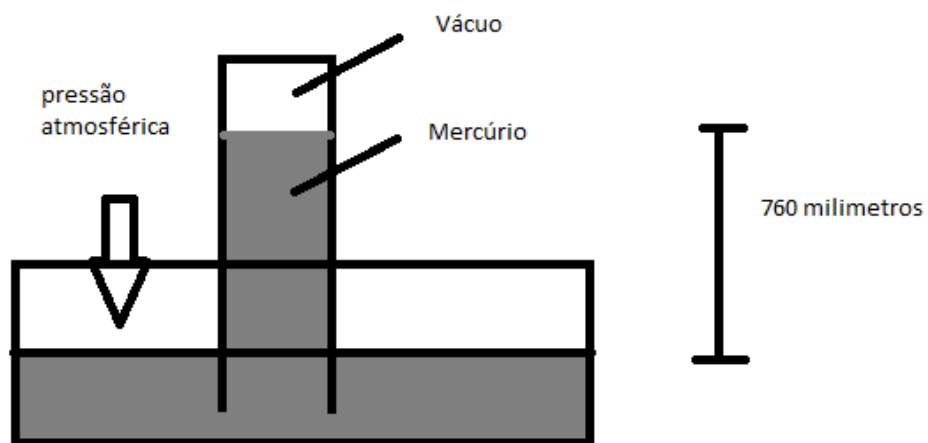


Figura 1 – Experimento de Evangelista Torricelli da coluna de mercúrio. O mercúrio é equilíbrio pela pressão atmosférica. (ATKINS, P., 2011, p. 135)

A coluna de mercúrio sempre atinha uma altura de 760 milímetros, a densidade do mercúrio é cerca de $13,6 \text{ g/cm}^3$ à temperatura de 25°C e a aceleração da gravidade sendo $9,81 \text{ m/s}^2$, pode-se calcular o valor da pressão atmosférica:

$$P = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Esse valor de pressão pode ser expresso em outras unidades, como uma atmosfera (1 atm), 760 Torr ou 1 bar. (BROWN, T., 2005, p. 337)

b) Volume

Os gases ocupam todo o volume do recipiente onde está confinado. Essa característica acontece devido ao movimento caótico de suas partículas, do qual vem o nome gás, da palavra “Khaos”. O gás é um fluído, muito mais disperso que os líquidos, por exemplo, em geral o volume de um gás é medido segundo o volume do próprio recipiente que o contém. As unidades de volume são ressaltadas abaixo:

$$1\text{dm}^3 = 1\text{L}$$

$$1\text{m}^3 = 1000\text{L}$$

$$1\text{cm}^3 = 1\text{mL}$$

c) Temperatura

A temperatura é uma medida microscópica do grau de agitação das partículas. Essa medida pode influenciar no mundo macroscópico, de forma que os termômetros podem refletir se um objeto está com as partículas muito ou pouco agitadas. Em geral, a transferência de calor pode ser quantificada pela diferença de temperatura entre dois corpos. A transferência de calor pode ou não acontecer, dependendo das fronteiras do sistema que se tem. Com paredes diatérmicas, o calor flui com facilidade entre os dois corpos. Com corpos isolados, o calor não flui para o outro corpo “teoricamente”, adiabáticas.

Em geral, o calor flui de um sistema de maior temperatura para outro de menor temperatura. A diferença de temperatura pode ser calculada usando os termômetros. A temperatura pode ser medida na escala Celsius, Kelvin, Fahrenheit e Rankine (ATKINS, P., 2008. p.7)

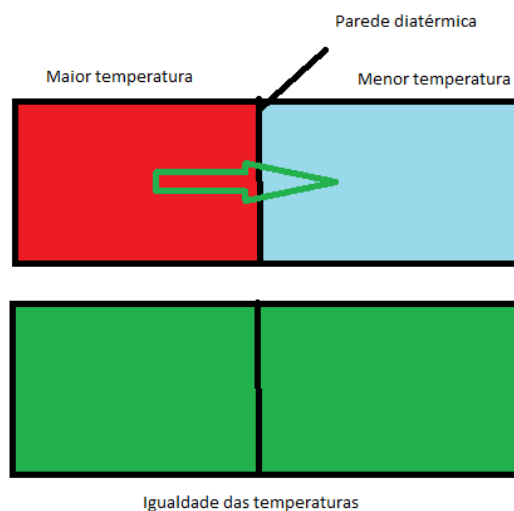


Figura 2 – Transferência de calor. (ATKINS, P., 2014, p.7)

As unidades podem ser transformadas, segundo a seguinte expressão física de conversão de unidades, conforme a Equação 1:

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\frac{T(^{\circ}\text{C})}{5} = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{9} \quad (\text{Equação 4})$$

d) Número de mol

As partículas gasosas confinadas em um certo volume podem ser calculadas pelo número de mols de partículas. Como as moléculas são entidades muito pequenas, acaba que, em um recipiente de volume razoável, tem-se uma grande quantidade de partículas.

1 mol, indica corresponde a $6,02 \cdot 10^{23}$ entidades. Essa quantidade pode ser relacionada com a massa molar do gás confinado. O número de mol pode ser calculado a partir da razão entre a massa pela massa molar (Equação 5). (ATKINS, P., 2011, p. F38)

$$n = \frac{m}{MM} = \frac{N}{N_a} \quad (\text{Equação 5})$$

n – número de mol

m – massa

MM – massa molar

N – número de partículas

N_a – número de avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

I.2 – Leis experimentais

Ao longo de vários anos, os gases foram estudados e conceitos relativos as propriedades dos gases foram propostas. Um dos primeiros a estudar as propriedades dos gases foi Robert Boyle. Boyle observou que, ao comprimir um gás, o produto da pressão pelo volume sempre resultava em uma constante. Em linguagem matemática, com número de mols e temperatura constante tem-se a seguinte Lei de Boyle:

$$P \times V = \text{constante} \quad (\text{Equação 6})$$

O segundo a estudar foi Charles, que, em seus estudos, também chegou a relações matemáticas com relação às propriedades gasosas. Charles observou que temperatura e volume estão relacionados da seguinte maneira: com número de mols e pressão constante.

$$V = \text{constante} \times T \quad (\text{Equação 7})$$

Gay-Lussac explorou as relações em pressão e temperatura, mantendo-se constante o volume do sistema.

$$P = \text{constante} \times T \quad (\text{Equação 8})$$

Finalmente, Amedeo Avogadro estabeleceu uma relação entre o volume de um gás e o número de mols, mantendo a pressão e a temperatura constantes (Equação 9):

$$V = \text{constante} \times n \quad (\text{Equação 9})$$

Reunindo todos esses estudos experimentais, Clayperon chegou a seguinte expressão empírica, definida como gases ideais ou perfeitos (Equação 10).

$$P \times V = n \times R \times T \quad (\text{Equação 10})$$

P – pressão

V – volume

n – número de mol

T - temperatura

Onde R é a constante universal dos gases. Os valores de R estão na tabela 1:

Valores de R	unidades
8,314	J/K.mol
0,082	atm.L/mol.K
1,987	cal/K.mol

Tabela 1 – Valores das constantes universal dos gases. (BROWN, 2005, p.344)

A equação 10 é de extrema importância, pois, a partir de três variáveis, é possível determinar a quarta variável. Por exemplo, se tiverem os valores de pressão, volume e temperatura, consegue-se determinar, com razoável precisão, o número de mol de gás.

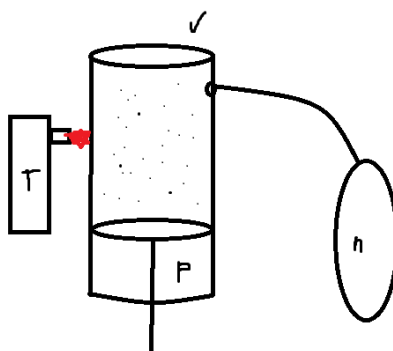


Figura 3 – Aparelhagem para se estudar as propriedades dos gases ideais. (YOUNG E FREEDMAN, 2016, p. 243)

Questão ITA:

Um vaso de pressão com volume interno de 250 cm^3 contem gás nitrogênio quimicamente puro, submetido a temperatura constante de 250°C e pressão total de 2 atm. Assumindo que o N_2 se comporta como gás ideal, assinale a opção correta que apresenta os respectivos valores numéricos do número de moléculas e da

massa específica, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, desse gás quando exposto as condições de pressão e temperatura apresentadas.

A () $3,7 \times 10^{21}$ e 1,1
D () $7,2 \times 10^{21}$ e 1,3

B () $4,2 \times 10^{21}$ e 1,4
E () $8,7 \times 10^{21}$ e 1,3

C () $5,9 \times 10^{21}$ e 1,4

a) Teoria cinética dos gases

Segundo Moysés (2014):

Em 1738, o físico suíço Daniel Bernoulli, em seu tratado “hidrodinâmica”, formulou um modelo microscópico de um gás, em que antecipava em cerca de um século desenvolvimentos futuros da teoria cinética dos gases e da própria termodinâmica. (MUSSENZVEIG, M., 2014, p.241)

A formulação da hipótese do gás ideal, obedece às seguintes hipóteses listadas a seguir:

- 1 – O gás é constituído de um número extremamente grande de moléculas idênticas. Basta lembrar o valor do número de Avogadro;
- 2 – O tamanho de uma molécula de gás é desprezível em relação à distância média entre as moléculas, ou seja, essas ocupam uma fração pequena do volume total ocupado pelo gás;
- 3 – As moléculas estão em movimento constante em todas as direções. O que explica a capacidade ilimitada de expansão de um gás;
- 4 – As forças de interação entre as moléculas são de curto alcance, atuando somente durante as colisões;
- 5 – Tanto as colisões entre as moléculas, quanto com as colisões com as paredes do recipiente, são perfeitamente elásticas, ou seja, a energia cinética total se conserva.

Considerando essa aproximação, pode-se revelar a equação dos gases ideais (Equação 10).

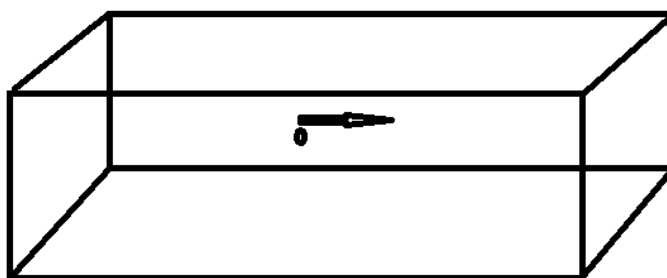


Figura 4 – Partícula de gás em uma caixa. (CASTELLAN, G., 1986. p. 54)

Começando com os postulados da teoria cinética molecular, pode-se chegar na equação dos gases ideais, considerando as várias moléculas do gás colidindo com a parede do recipiente como na figura 4. Essas colisões produzem uma pressão que é proporcional ao impulso e à taxa de colisão.

$P \propto \text{impulso} \times \text{taxa de colisão}$

Para uma molécula com velocidade V , o impulso depende do momento linear, isto é, depende do produto da massa pela velocidade, $m \times V$. A taxa de colisões é proporcional ao número de moléculas que existem por unidade de volume, n/V e a velocidade de colisão, assim a relação fica da seguinte maneira, conforme pode ser observado na equação:

$$P \propto m \times V \times \frac{n}{V} \times V \text{ (Equação 11)}$$

Sabendo-se que a energia cinética é descrita como $mV^2/2$, pode-se considerar que mV^2 é proporcional à temperatura e substituir na equação 11 (Equação 12):

$$P \propto (m \cdot V^2) \cdot \frac{n}{V} \text{ (Equação 12)}$$

Assim, tem-se que:

$$P \propto \frac{nT}{V}$$

Agora inserindo-se a constante de proporcionalidade, para produzir uma igualdade, chega-se novamente a relação já conhecida:

$$P = \frac{n \times R \times T}{V}$$

A lei dos gases ideais foi fundamental para se consolidar a teoria da efusão e difusão dos gases. Se um gás é mantido em um recipiente e nesse recipiente há um furo, o gás irá escapar por meio desse orifício e esse fenômeno é definido como difusão. Ao ocorrer a difusão, o gás tende a se misturar de maneira espontânea ($dG < 0$) com os gases do ambiente, isso definido como efusão. A taxa de difusão de um gás é proporcional ao inverso da sua massa molar, conforme pode ser observado

pela Equação 13.

$$v = \sqrt{\frac{3 \times R \times T}{MM}} \text{ (Equação 13)}$$

É possível comparar a velocidade de difusão de dois gases a mesma temperatura e conseqüentemente a relação fica da seguinte maneira:

$$\frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{MM_1}{MM_2}} \text{ (Equação 13)}$$

v – velocidade de efusão

MM – massa molar

Questão ITA:

Dois frascos, A e B, contem soluções aquosas concentradas em HCl e NH₃, respectivamente. Os frascos são mantidos aproximadamente a um metro de distancia entre si, a mesma temperatura ambiente. Abertos os frascos, observa – se a formação de um aerossol branco entre os mesmos.

Descreva o fenômeno e justifique por que o aerossol branco se forma em uma posição mais próxima a um dos fracos do que ao outro.

b) Estudo das Pressões Parciais – Lei de Dalton

Em uma mistura gasosa, a pressão total no recipiente é igual à soma das pressões parciais dos gases separados, considerando a mesma temperatura. Essa relação é chamada de lei das pressões parciais de Dalton, $P_t = P_1 + P_2 + \dots P_n$. A pressão parcial do gás pode ser calculada levando em consideração a relação entre a pressão total com a sua fração molar correspondente.

Define-se fração molar (X) como é a razão entre o número de mols do gás pela quantidade total de mols, conforme observado:

$$P_1 = X_1 \times p_{\text{total}} \text{ (Equação 14)}$$

P₁ – pressão parcial

X₁ – fração molar

P_{total} – pressão total

Questão ITA:

Um frasco fechado contém dois gases cujo comportamento é considerado ideal: hidrogênio molecular e monóxido de nitrogênio. Sabendo que a pressão parcial do monóxido de nitrogênio é igual a $\frac{3}{5}$ da pressão parcial do hidrogênio molecular, e que a massa total da mistura é de 20 g, assinale a alternativa que fornece a porcentagem em massa do hidrogênio molecular na mistura gasosa.

A () 4%

B () 6%

C () 8%

D () 10%

E () 12%

O estudo de John Dalton também pode ser analisada em laboratório, pois muitas das vezes são coletados os gases na presença de uma quantidade de água, segundo a aparelhagem a seguir:

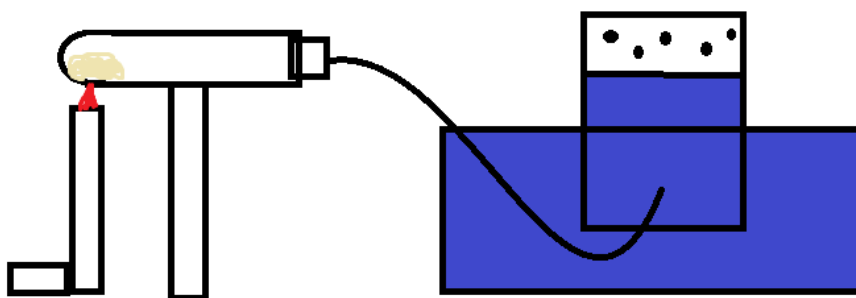


Figura 5 – Aparelhagem utilizada para coleta de gases sob água. (BROWN, 2005, p. 354)

A pressão verificada no recipiente de coleta é a soma da pressão parcial do gás resultante da reação química e da pressão parcial do vapor de água. A pressão de vapor de água é dependente da temperatura constante, sendo a pressão de vapor da água é tabelada e diante disso é possível o seu cálculo:

$$P_t = P_x + P_{\text{água}}$$

Questão IME:

Borbulha -se oxigênio através de uma coluna de água e, em seguida, coletam – se 100 cm^3 do gás umido a 23°C e $1,06 \text{ atm}$. Sabendo que a pressão de vapor da água a 23°C pode ser considerada igual a $0,03 \text{ atm}$, calcule o volume coletado de oxigênio seco, nas CNTP

c) Estudo da Densidade dos gases

Os gases, diferentemente dos sólidos e dos líquidos, têm densidade

dependente da pressão, temperatura e massa molar. Pode-se chegar a uma expressão algébrica para a densidade dos gases, usando a fórmula da densidade e a equação 10:

$$d = \frac{m}{V}$$
$$p \times V = n \times R \times T$$

Como o número de mol é a razão entre a massa e a massa molar, chega-se a:

$$p \times V = \frac{m}{MM} \times R \times T$$

Manipulando a equação, chega-se:

$$\frac{m}{V} = \frac{p}{RT} MM$$

Como a razão da massa e do volume é a densidade, chega-se a:

$$d = \frac{p}{RT} MM \text{ (Equação 15)}$$

Questão IME:

Um hidreto gasoso tem fórmula empírica XH_3 (massa molar de $X = 13 \text{ g/mol}$) e massa específica de 6 g/L numa dada condição de temperatura e pressão. Sabendo – se que, nas mesmas temperatura e pressão 1 L de O_2 gasoso tem massa de 3 g , pode – se afirmar que a fórmula molecular do hidreto é:

- (A) $X_{0,5}H_{1,5}$
- (B) XH_3
- (C) X_4H_{12}
- (D) X_2H_6
- (E) X_6H_{18}

A densidade dos gases é essencial para entender a flutuação de um fluido sobre o outro. A massa molar do ar atmosférico pode ser calculada utilizando a fração molar do ar atmosférico, 21% de oxigênio ($MM = 32 \text{ g/mol}$), e 79% de nitrogênio ($MM = 28 \text{ g/mol}$)

$$MM_{\text{ar}} = (0,21 \times 32 + 0,79 \times 28) = 28,8 \text{ g/mol}$$

Considerando a pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C, é possível calcular a densidade do ar atmosférico utilizando a equação 15 :

$$d = 28,8 \frac{1}{0,08206 \cdot 298} = 1,18 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

Questão ITA:

Considerando que o ar é composto aproximadamente de 21% de O₂ e 79% de N₂ em volume, tem – se que a razão molar ar/combustível da combustão completa de um determinado alcano é igual a 59,5. A partir desse dado, assinale a alternativa que corresponde a soma dos coeficientes estequiométricos de todas as substâncias presentes nessa reação

A () 30,5

C () 82,0

E () 124,5

B () 55,5

D () 112,0

d) Transformações Gasosas

As propriedades de um fluido caótico podem ser aferidas utilizando as variáveis de pressão, volume, temperatura e número de mols. Para um gás ideal, é possível fazer medições baseadas na equação 10.

- Transformação Isotérmica

A transformação isotérmica configura uma variação, na qual não há mudança de temperatura, sendo o recipiente fechado e a temperatura se mantendo constante. Apenas pressão e volume são alterados. Utilizando a equação dos gases ideais, chegamos na seguinte relação matemática, conforme pode ser observado na equação 16

$$p \times V = k \text{ ou } p = \frac{k}{V}. \text{ (Equação 16)}$$

Essa função corresponde a uma hipérbole equilátera rotacionada, apresentada de maneira gráfica a partir da seguinte:

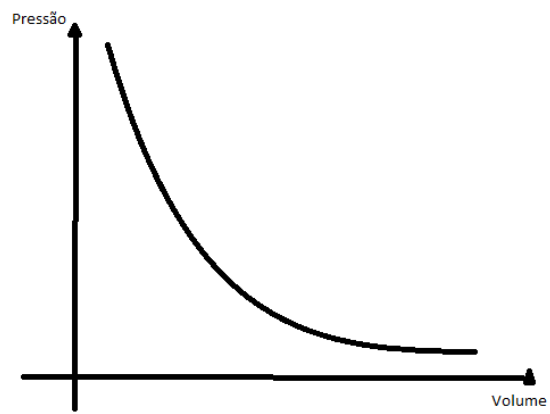


Figura 6 – Transformação isotérmica. (ATKINS, P., 2011, p. 138)

Cabe uma observação importante com relação à transformação isotérmica.

Uma transformação isotérmica requer duas restrições:

- i. a transformação gasosa deve ocorrer lentamente;
- ii. deve se ter um reservatório térmico, pois à medida que realiza o trabalho sobre o sistema, esse trabalho é convertido em calor, o calor deve ser absorvido pelo reservatório térmico para que $Q = W$.

O gráfico em três dimensões, resume essas relações.

Na figura 7, é possível observar a transformação a partir do diagrama P – V.

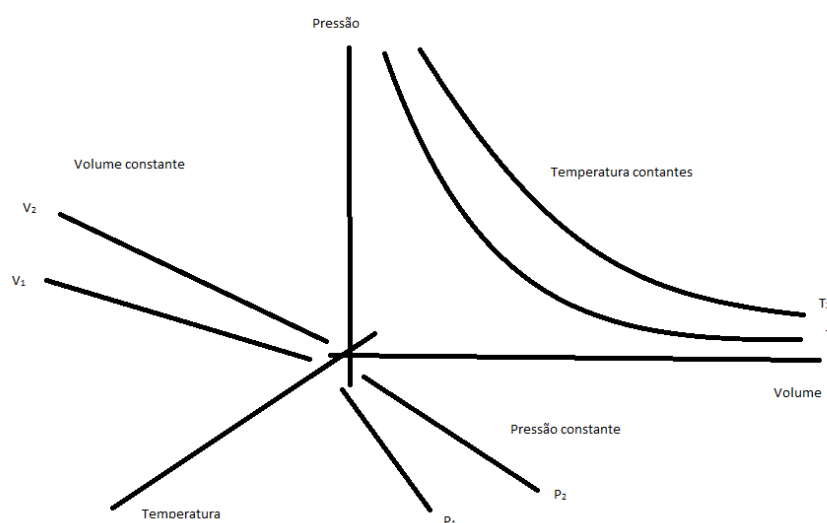


Figura 7 – Gráfico das transformações gasosas isotérmica, isocóricas e isobáricas. (YOUNG E FREEDMAN, 2016, p. 267)

No diagrama P – V da isoterma, quanto mais longe da origem, mais alta é a temperatura em que essa isoterma está ocorrendo.

- Transformação Isobárica

Numa transformação isobárica, a pressão e o número de mols de gás são constantes e há variação apenas do volume e da temperatura do sistema. Uma transformação isobárica obedece a seguinte lei matemática:

$$\frac{V}{T} = K \text{ (Equação 17)}$$

Pode-se visualizar essa transformação em um diagrama P – V e também no diagrama V – T, como ilustrado a seguir:

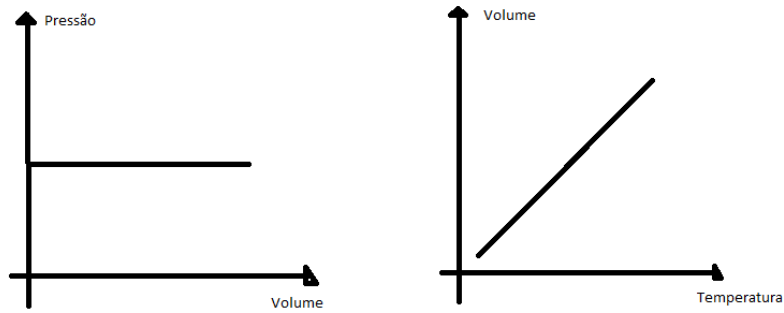


Figura 8 – (a) gráfico P – V de uma transformação isobárica; (b) gráfico V – T de uma transformação isobárica.
(ATKINS, P., 2012, p. 138 e 139.)

Tendo:

(a) Gráfico P – V

(b) Gráfico V - T

- Isocóricas ou isovolumétricas

As transformações isocóricas ocorrem ao volume e ao número de mols constante. Nesse tipo de transformação, apenas a temperatura e a pressão do sistema que variam. Matematicamente tem – se:

$$\frac{P}{T} = K \text{ (Equação 18)}$$

Os gráficos dessa transformação são os que seguem:

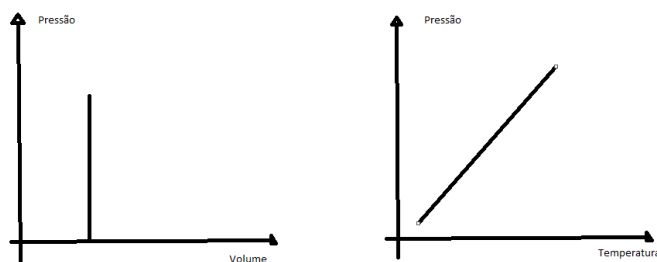


Figura 9 – (a) gráfico P – V de uma transformação isocórica; (b) gráfico P – T de uma transformação isocórica.
(ATKINS, P., 2012. p. 139 e 140)

Tendo:

(a) Gráfico P – V

(b) Gráfico P – T

Questão IME:

Um sistema fechado e sem fronteiras móveis contém uma determinada massa gasosa inerte. Sabe-se que, após aquecimento, o sistema registra um aumento de 5% na pressão e de 15°C na temperatura (considere que o gás se comporta idealmente). A respeito do valor da temperatura inicial, pode-se dizer que:

- A) é igual ou inferior a 30 °C.
- B) é superior a 30 °C e inferior a 300 °C.
- C) é igual ou superior a 300 °C.
- D) somente pode ser calculado conhecendo-se o volume e a massa de gás.
- E) somente pode ser calculado conhecendo-se o volume, a massa e a pressão inicial do gás.

- Outras transformações

Existem outras transformações gasosas que apresentam relações muito mais complexas. Como:

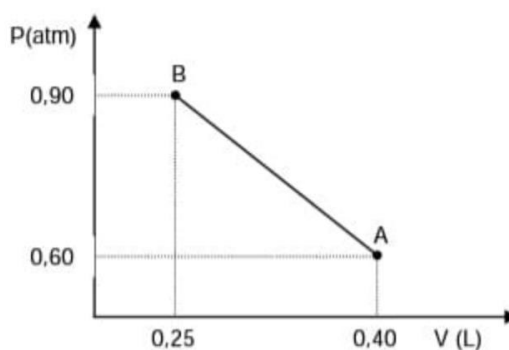


Figura 10 – Gráfico de transformação gasosa sob temperatura, pressão e volume variável. (Prova IME 2007/2008)

Nesse caso, a pressão e o volume guardam entre si uma relação linear. Utilizando dois pontos do gráfico, obtem a seguinte equação:

$$P = 1,4 - 2V$$

Utilizando a equação 10, pode-se determinar uma relação entre a temperatura e o volume:

$$T = \frac{1,4V}{nR} - \frac{2V^2}{nR}$$

Para determinar a temperatura máxima alcançada por essa transformação gasosa, pode-se utilizar o máximo da função quadrática.

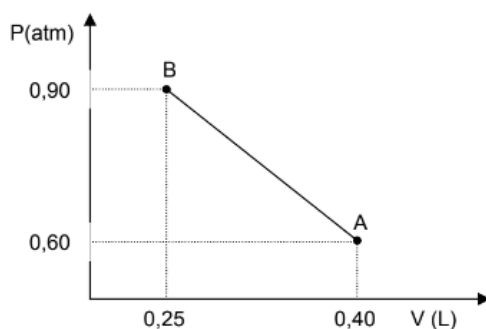
Uma outra transformação que vale citar é a transformação adiabática, que ocorre tão rapidamente que não há tempo para troca de calor. As transformações adiabáticas correspondem matematicamente a equações 19:

$$p \times V^\gamma = k \text{ ou ainda } T \times V^{\gamma-1} = K \text{ (Equação 19)}$$

A dedução da transformação adiabática será explorada mais adiante.

Questão IME:

Uma amostra de 0,512 g de uma liga metálica Al – Zn reage com HCl, recolhendo – se o gás formado. Após a total dissolução da amostra, o gás recolhido é seco, resfriado e submetido a um processo de compressão representado pela reta AB no diagrama P – V. Sabendo que a temperatura máxima ao longo do processo de compressão é 298 K, determine o teor de alumínio nesta amostra. Considere que o gás se comporta idealmente.



I.3 – Gases reais

O modelo do gás real descreve a natureza experimental dos gases para situações reais. Nesse modelo, tem duas correções. A primeira é a consideração do volume das partículas que compõe o gás, sendo assim, subtrai do volume total um termo proporcional ao volume das partículas e multiplicado pelo número de partículas, ficamos assim:

$$P \times (V-nb) = n \times R \times T \text{ (Equação 20)}$$

Considerando as interações entre as partículas do gás e entre as partículas e a parede do recipiente onde esse gás está contido, a energia de atração para uma partícula, pode ser expressa como:

$$u = -a \frac{n}{V}$$

Para n partículas, pode expressar a energia como:

$$U = u.n = -a \frac{n^2}{V}$$

A pressão varia segundo a variação da energia de atração dividido pelo volume, tomando a diferencial dessa equação, chega-se a:

$$\Delta p = -a \frac{n^2}{V^2}$$

Arrumando os termos em uma única equação, chega-se a famosa equação de Van Der Walls:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) \times (V - nb) = n \times R \times T \text{ (Equação 21)}$$

Essa equação é condizente com o comportamento observado pelos gases, pois, em baixas temperaturas e altas pressões, observamos a liquefação do gás, segundo a curva a seguir:

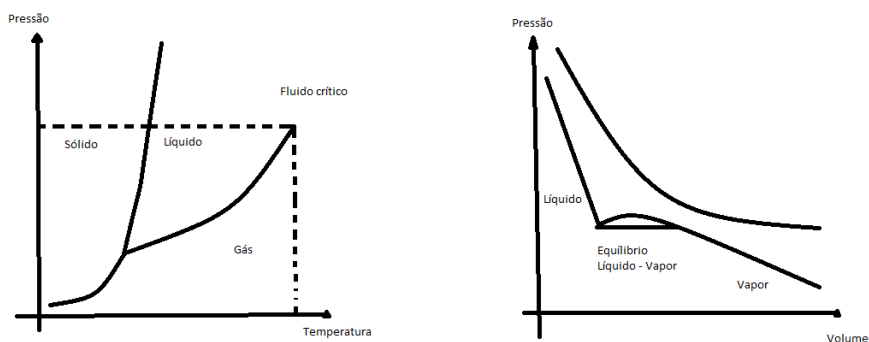


Figura 11 – Diagrama de fases e Isotermas de Van der Walls. (YOUNG E FREEDMAN, 2016, p. 248)

No gráfico da isoterma, observa-se que à medida que se aumenta a temperatura, o gás aproxima-se do comportamento ideal. Porém, quando se diminui a temperatura, observa-se um comportamento diferente. Nesse caso, a equação de Van Der Walls será útil para determinar os pontos desse gráfico.

Isolando V na equação 21, obtém-se a equação 22:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (\text{Equação 22})$$

Considerando que a equação é de terceiro grau, são necessárias três raízes para essa equação. Utiliza-se as relações de Girard para determinar essas raízes.

$$(V - V')(V - V'')(V - V''') = 0 \quad (\text{Equação 23})$$

Sendo que as raízes da equação são os volumes críticos. O volume crítico é relacionado à temperatura crítica e à pressão crítica. Todos esses parâmetros estão relacionados à temperatura máxima que um líquido pode coexistir com seu vapor.

Sendo $V' = V'' = V''' = V_c$, tem-se:

$$V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - 3V_c^3 = 0 \quad (\text{Equação 24})$$

Igualando as equações 23 e 24, é possível determinar os parâmetros críticos do gás real (CASTELLAN, G., 1986, p. 44):

$$V_c = 3b$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Questão IME:

O modelo dos gases ideais, ou perfeitos, descreve bem o comportamento para a maioria dos casos, no entanto, foi necessário desenvolver modelos mais precisos dentro os quais se destaca a equação de Van der Walls. Deduza a equação de Van der Walls, assumindo que o volume da partícula/molécula não seja desprezível e

existam interações entre as partículas/moléculas. Considere o seguinte:

- V é o volume do recipiente do gás;
- B é o volume total ocupado pelas moléculas do gás;
- As forças de atração são praticamente nulas no seio da mistura do gás; e
- Próximo às paredes do recipiente, as moléculas são atraídas ao centro com uma força proporcional ao quadrado da concentração do gás, o que reduz a intensidade dos impactos nas paredes do recipiente.

I.4 – Primeira lei da termodinâmica

No mundo, é possível observar transformações de energia o tempo todo. Quando um copo cai no chão e quebra, a energia potencial gravitacional acumulada por conta da altura que o copo está é convertida em energia cinética. Durante a queda e posteriormente quando o copo quebra, a energia é dissipada de forma que as ligações químicas quebrem dentro do copo e também se ouve a onda mecânica de dissipação de energia, que é o som do copo quebrando.

Estudar a primeira lei da termodinâmica é entender as transformações de energia que existem na natureza. A exemplo, numa cachoeira, a água cai de uma certa altura numa cascata, mas a energia tem que ser transformada, logo a energia potencial gravitacional é transformada em energia cinética, mas não só em energia cinética, se utilizar um termômetro para medir a temperatura da cachoeira na parte mais alta e na parte mais baixa, será encontrada uma ligeira diferença de temperatura. Ou seja, a energia potencial é transformada em energia cinética e energia térmica. Em termos matemáticos, pode-se escrever a primeira lei da termodinâmica como (LEVINE, I., 2009. p. 37) :

$$\Delta U = Q + W \text{ (Equação 25)}$$

Onde ΔU é a energia interna, Q é o calor e W é o trabalho.

a) Energia interna

A energia interna é inerente ao mundo microscópico, sendo ela a soma das energias cinética, potencial, eletrônica, nuclear e das ligações químicas. Um sistema que guarda uma grande energia interna é aquele que guarda muita energia em alguma dessas fontes citadas anteriormente.

$$U = E_c + E_p + E_e + E_n + E_{l,q}$$

Experimentos que Joule e Thomson (Lorde Kelvin) realizaram provam que a energia interna só depende da temperatura. Matematicamente, a energia interna pode ser expressa como (DABHI, B., 2019, p. 48):

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T \text{ (Equação 26)}$$

Questão IME:

Um sistema é composto por dois balões idênticos resistentes, porém não inquebráveis, A e B, os quais estão conectados por meio de um tubo, também resistente, no qual se encontra uma válvula, tipo torneira. Este sistema encontra – se perfeitamente isolado termicamente do universo. Inicialmente as condições do sistema são as seguintes: temperatura constante; a válvula encontra – se fechada; o balão A contem um mol de gás monoatômico ideal; e o balão B encontra – se perfeitamente evacuado. No tempo $t = 0$, a torneira é aberta repentinamente, permitindo que o gás ideal se expanda em direção ao balão B por um orifício pequeno. Indique qual das alternativas abaixo é a correta.

- (A) O balão **B** quebrar-se-á devido ao impacto do gás ideal, liberado bruscamente, contra sua parede.
- (B) O trabalho gerado pela expansão do gás aquecerá o sistema.
- (C) O gás em expansão absorverá calor da vizinhança fazendo o sistema se resfriar.
- (D) O valor da variação da energia interna ΔU da expansão será igual a zero.
- (E) Na expansão, a variação da energia interna ΔU do sistema será menor que zero.

b) Calor

O calor é a energia transferida de um corpo mais quente para um corpo mais frio. A transferência de energia pode ser calculada se conhecendo a capacidade calorífica de uma substância e determinando a diferença de temperatura entre o início da transferência de energia térmica e o final, que é o equilíbrio termodinâmico. Matematicamente, pode-se expressar:

$$Q = \frac{c}{\Delta T} \text{ (Equação 27)}$$

A capacidade calorífica é medida em J/K. As reações onde se tem troca de calor podem ocorrer sob pressão constante ou volume constante. Para que haja uma diferenciação usa-se C_p para capacidade calorífica à pressão constante e C_v para capacidade calorífica à volume constante.

Para quantificar com mais exatidão, tem-se que considerar a quantidade de matéria presente no calorímetro, então acrescentar uma nova variável que pode ser a massa ou o número de mol. Assim chega -se à equação 28:

$$Q = Cp\Delta T = nc_p\Delta T = mc_p\Delta T \text{ (Equação 28)}$$

O calor também tem seu equivalente mecânico, que pode ser calculado pelo experimento representado na figura 13:

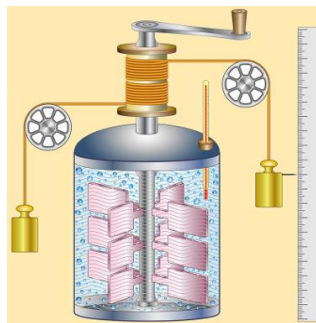


Figura 12 – Experimento de Joule. (<https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/james-prescott-joule.htm> Acesso em 01/06/2022)

Os pesos caem fazendo as hélices girarem e por conta do atrito das pás com a água, há um aumento de temperatura. Ao fazer os pesos caírem de certa altura, pode-se calcular a energia potencial. Considerando que toda a energia potencial será transformada em energia calorífica, pelo atrito das pás com a água, pode-se calcular o equivalente do mecânico do calor.

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Além dos calorímetros e do experimento de Joule, outra importante lei física a respeito do calor é a lei de Petit – Dulong. Os cientistas estimaram que a capacidade calorífica de sólidos estaria relacionada com a seguinte lei matemática

(Equação 29):

$$C = \frac{3R}{MM} \text{ (Equação 29)}$$

Onde C é a capacidade calorífica, R é a constante universal dos gases (8,31 J/K x mol ou 2 cal/K x mol) e MM é a massa molar do sólido. Essa lei é válida apenas para sólidos puros.

O estudo da transferência de calor abriu espaço para se analisar que substância conduz calor melhor ou pior. A lei de Fourier para condução de calor foi fundamental nesse estudo. Por exemplo, entre uma molécula de NO₂ ou de NO, como determinar qual terá maior calor específico. A resposta está integrada à complexidade da molécula, pois quanto mais complexa, mais difícil de vibrar as ligações químicas. Logo o NO₂ tem maior calor específico.

A Tabela 2 resume as propriedades de calor específico de algumas substâncias:

Substância	Calor específico (J/g x K)
N _{2(g)}	1,04
Al _(s)	0,90
Fe _(s)	0,45
Hg _(l)	0,14
H ₂ O _(l)	4,18
CH _{4(g)}	2,20
CO _{2(g)}	0,84

Tabela 2 – Calores específicos de algumas substâncias a 298K.(BROWN, 2005, p. 154)

Observa-se que os metais têm um valor de calor específico bem pequeno. Isso se deve à grande quantidade de elétrons livres que os metais tem, o que facilita a condução de calor, e por isso os metais esquentam fácil e esfriam fácil. (ATKINS, P.; JONES, L., 2011, p. 243)

Questão ITA

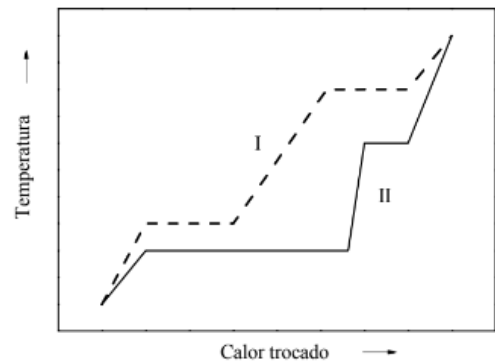
Amostras de massas iguais de duas substâncias, I e II, foram submetidas

independentemente a um processo de aquecimento em atmosfera inerte e a pressão constante. O gráfico abaixo mostra a variação da temperatura em função do calor trocado entre cada uma das amostras e a vizinhança.

Dados: ΔH_f e ΔH_v , representam as variações de entalpia de fusão e vaporização, respectivamente, e c_p é o calor específico.

Assinale a opção **ERRADA** em relação à comparação das grandezas termodinâmicas.

- A () $\Delta H_f(I) < \Delta H_f(II)$
- B () $\Delta H_v(I) < \Delta H_v(II)$
- C () $c_{p,I(s)} < c_{p,II(s)}$
- D () $c_{p,II(g)} < c_{p,I(g)}$
- E () $c_{p,II(l)} < c_{p,I(l)}$



c) Trabalho

Quando uma força é aplicada sobre um determinado objeto e o objeto sofre um deslocamento, diz-se que um trabalho foi aplicado sobre o objeto. Matematicamente, o trabalho pode ser expresso como:

$$W = F \times d \times \cos\theta \quad (\text{Equação 30})$$

W – trabalho

F – força

d – deslocamento

Em termodinâmica, é muito comum utilizar gases para estudar determinados sistemas e esses gases estão confinados, geralmente, em um cilindro provido de pistão. Pode-se determinar uma nova expressão para o trabalho.

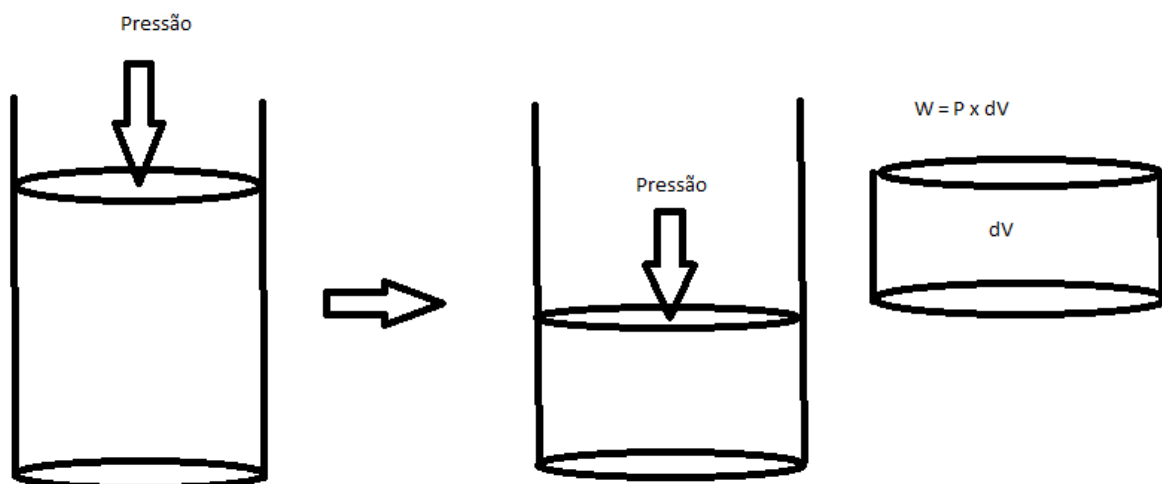


Figura 13 – Pressão realizada sobre o embolo de um cilindro. (BROWN, T., 2005, p. 149)

A pressão pode ser expressa como:

$$P = \frac{F}{A} \quad (\text{Equação 31})$$

Isolando a força na equação 31 e substituindo na equação 30, considerando que o deslocamento é vertical, chega-se à equação 32:

$$W = -P \times \Delta h \times A \times \cos\theta \quad (\text{Equação 32})$$

Como o deslocamento é no mesmo sentido da força, o termo $\cos\theta$ é igual a 1 (um). O deslocamento ocorre em um recipiente cilíndrico e o seu volume pode ser calculado pelo produto do deslocamento pela área percorrida. Chega-se, portanto, na equação 33:

$$W = -P \times \Delta V \quad (\text{Equação 33})$$

W – trabalho

P – pressão

ΔV – variação de volume

d) Transformações termodinâmicas

Tendo em vista os conceitos de energia interna, calor e trabalho, é possível desenvolver expressões matemáticas que caracterizem os estados dos sistemas, em cada uma das transformações apresentadas a seguir:

- Isotérmica

Em uma transformação isotérmica, a temperatura se mantém constante durante toda a transformação. Isso garante que a energia interna seja igual a zero, contanto que não haja reação química no sistema. Logo, pela primeira lei da termodinâmica, todo o trabalho é convertido em calor.

$$Q = W \text{ (Equação 34)}$$

A transformação isotérmica ocorre lentamente, quase como se fossem colocados grãos de areia sobre o pistão. Nesse caso, tem-se que formular, a partir da equação 33, uma nova expressão descrita pela Equação 35.

$$W = -P \times dV \text{ (Equação 35)}$$

Como o deslocamento é infinitesimal, escreve-se dV e, considerando que um gás ideal está confinado em um cilindro provido de pistão móvel, a pressão é função do volume. Substituindo a equação 10, na equação 34, tem:

$$W = -n \times R \times T \frac{dV}{V}$$

Integrando, tem a seguinte expressão:

$$W = -n \times R \times T \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

Chega -se finalmente a:

$$W = -n \times R \times T \times \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ (Equação 35)}$$

A equação 35 corresponde a equação de uma hipérbole equilátera transladada, como mostrado na figura 14:

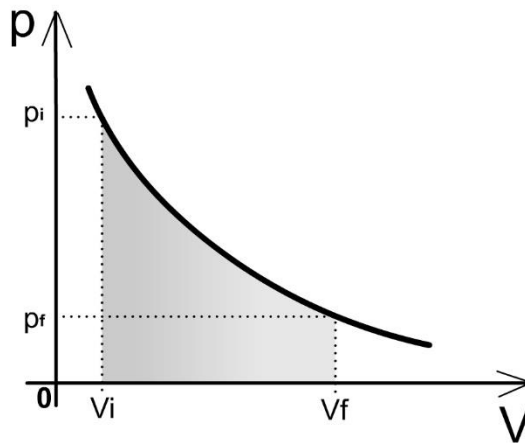


Figura 14 – Trabalho de uma transformação isotérmica. O trabalho é a área abaixo da curva.
<https://www.if.ufrgs.br/~dschulz/web/isotermica.htm> Acesso em 01/06/2022

O trabalho de uma transformação isotérmica é a área abaixo da curva, que pode ser calculada pela equação 35. (LEVINE, I., 2008, p. 11)

- Isocórica ou isovolumétrica

Na transformação isocórica, toda energia é transformada em calor, pois não há trabalho. Logo, a primeira lei da termodinâmica dá a seguinte relação (Equação 36):

$$\Delta U = Q_v \text{ (Equação 36)}$$

A energia interna pode ser calculada pelo produto do número de mols de gás contido no recipiente, capacidade calorífica a volume constante e a variação de temperatura (Equação 37). (PETRUCCI, G., 2016, p. 251)

$$\Delta U = n \times C_v \times \Delta T \text{ (Equação 37)}$$

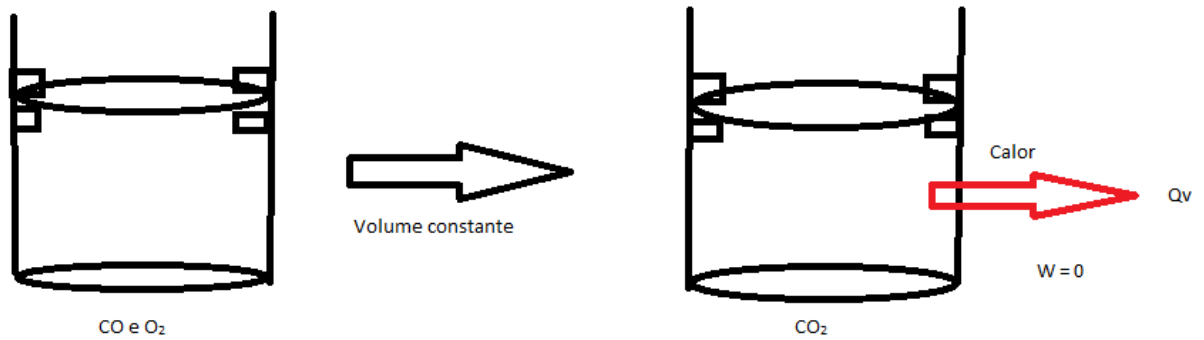


Figura 15 – Transformação isocórica ou isovolumétrica. (PETRUCCI, G., 2010, p. 265)

- Isobárica

Em uma transformação isobárica, parte da energia interna é convertida em trabalho e a outra parte é convertida em calor. Em uma transformação desse tipo, considerando-se a criação de um sistema do nada e para isso, é necessário empurrar o ar atmosférico. Além disso, deve-se considerar também a energia para formar o sistema. Nesse caso, a primeira lei da termodinâmica pode ser representada pela Equação 38. (PETRUCCI, G., 2016, p. 265)

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \text{ (Equação 38)}$$

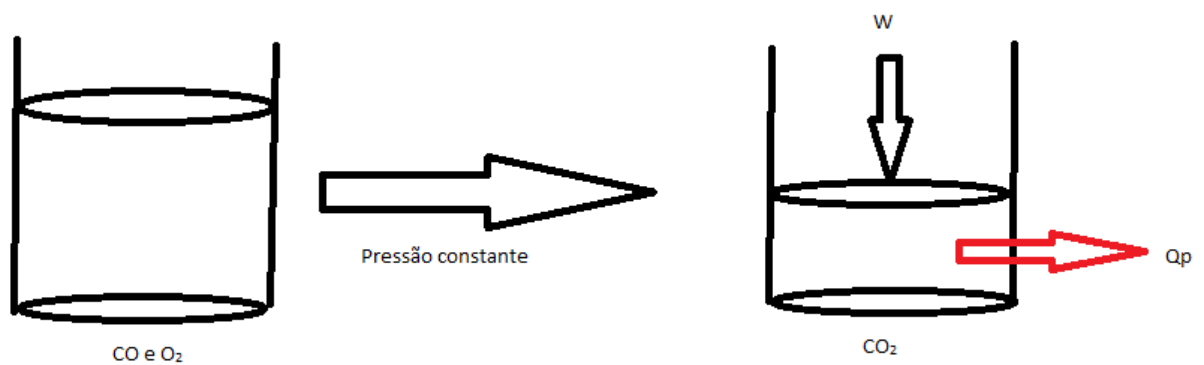


Figura 16 – Transformação isobárica ocorre a pressão constante. Temos a realização de trabalho e a liberação ou absorção de calor. (PETRUCCI, G., 2010, p. 265)

Pode-se explorar dois tipos de transformações: aquelas que liberam gases e que não liberam gases. Em uma reação que não há liberação de gás, a variação de volume durante a reação é ínfima, logo o segundo termo da equação se anula frente a energia interna e o calor. Para uma reação onde há liberação de gás, deve-se considerar o segundo termo da equação, pois ele irá interferir nos cálculos da energia interna e do calor.

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

Sendo que para um gás ideal, pode-se reescrever a equação para:

$$Q_p = \Delta U + \Delta nRT \text{ (Equação 39)}$$

É muito comum trabalhar em uma pressão constante em laboratório, logo é necessário desenvolver uma nova variável termodinâmica, a entalpia. A entalpia é o calor trocado à pressão constante.

$$\Delta H = Q_p \text{ (Equação 40)}$$

Reescrevendo as equações, tem a reação que não libera gás:

$$\Delta U = \Delta H \text{ (Equação 41)}$$

Reação que libera gás:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \text{ (Equação 42)}$$

- Adiabática (CASTELLAN, Fundamentos de Físico – Química. 1º edição)

Em uma transformação adiabática, tem uma transição tão rápida, que não dá tempo de trocar calor. Logo, pela primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = -W \text{ (Equação 43)}$$

Para chegar a uma expressão para o trabalho adiabático, precisa primeiro determinar como as transformações adiabáticas ocorrem em um gás ideal. Para tal, utilizaram-se as relações de energia interna e trabalho:

$$C_v dT = -PdV$$

Considerando gás ideal, é possível reescrever a equação:

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

Agora, isolando a variável T na outra parte da equação tem:

$$C_v \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

Integrando dos dois lados, no primeiro termo em relação à temperatura e no segundo termo em relação ao volume, tem:

$$\int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = \int_{V_i}^{V_f} -nR \frac{dV}{V}$$

Resolve-se, então, para:

$$C_v \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Uma relação termodinâmica que será útil é:

$$C_p = C_v + nR \text{ (Equação 44)}$$

Isolando R, tem:

$$C_p - C_v = nR$$

Dividindo os dois membros da equação por C_v , tem:

$$\frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{nR}{C_v}$$

Chamaremos C_p/C_v de γ , que é conhecido como coeficiente de Poisson. Então, chega-se à equação:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

Outra relação é possível, rearranjando a equação:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Agora, pode-se calcular o trabalho de uma transformação adiabática por:

$$W = -PdV$$

Sendo que

$$PV^\gamma = K \rightarrow P = \frac{K}{V^\gamma}$$

Substituindo, tem

:

$$W = -\frac{K}{V^\gamma} dV$$

Integrando, tem:

$$W = \int_1^2 -\frac{K}{V^\gamma} dV$$
$$W = \frac{K}{\gamma-1} (V_2^{\gamma+1} - V_1^{\gamma+1})$$

Sendo que:

$$K = P \times V$$

Substituindo:

$$W = \frac{\Delta(P \times V)}{\gamma-1} \text{ (Equação 45)}$$

Então, pela lei dos gases ideais:

$$W = \frac{nR\Delta T}{\gamma-1} \text{ (Equação 46)}$$

Questão ITA:

Um sistema em equilíbrio é composto por n_0 mol de um gás ideal a pressão P_0 , volume V_0 , temperatura T_0 e energia interna U_0 . Partindo sempre deste sistema em equilíbrio, são realizados isoladamente os seguintes processos:

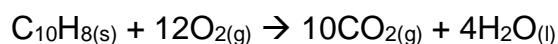
- I. Processo isobárico de T_0 até $T_0/2$.
- II. Processo isobárico de V_0 até $2V_0$.
- III. Processo isocórico de P_0 até $P_0/2$.
- IV. Processo isocórico de T_0 até $2T_0$.
- V. Processo isotérmico de P_0 até $P_0/2$.
- VI. Processo isotérmico de V_0 até $V_0/2$.

Admitindo que uma nova condição de equilíbrio para esse sistema seja atingida em cada processo x ($x = \text{I, II, III, IV, V e VI}$), assinale a opção que contém a informação ERRADA.

A () $U_V = U_{VI}/2$ **B** () $U_{VI} = U_0$ **C** () $P_{IV} = P_{VI}$ **D** () $T_{II} = 4T_{III}$ **E** () $V_I = V_V/4$

- Entalpia

A entalpia é uma função de estado muito utilizada para entender reações que ocorrem à pressão constante. Existem muitos modos de calcular a entalpia de uma reação, por exemplo, determinando a entalpia de combustão de um certo combustível, pela combustão em um calorímetro de volume constante, (Figura 17). Como, a reação de combustão da naftaleno descrita abaixo:



Em um calorímetro a volume constante, o calor liberado na reação é Q_v , sendo que Q_v é equivalente à energia interna ΔU .

A variação do número de mols de gás na reação é de Δn , sendo a constante universal dos gases R e a temperatura T , pode-se ter a seguinte relação:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \times R \times T \text{ (Equação 42)}$$

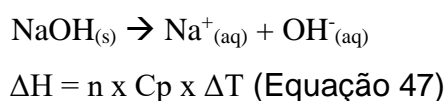
Com eses valores, calcula-se a entalpia da reação por mol de combustível queimado.

Questão IME:

O valor experimental para o calor liberado na queima de benzeno líquido a 25°C, com formação de dióxido de carbono e água líquida, é 780 kcal/mol. A combustão é feita em uma bomba calorimétrica a volume constante. Considerando comportamento ideal para os gases formados e $R = 2 \text{ cal/mol.K}$, determine:

- O calor padrão de combustão do benzeno a 25°C
- Se o calor calculado no item anterior é maior ou menor quando a água formada no estado gasoso. Justifique sua resposta.

Para reações que não se têm liberação de gás, como a dissolução de uma base forte em água, o calor liberado pode ser calculado como:



Onde n é o número de mol, C_p é o calor do meio à pressão constante e ΔT é a variação da temperatura.

Para líquidos, calcula-se a entalpia de vaporização do líquido, colocando uma resistência elétrica em contato com esse líquido. A potência elétrica pode ser igualada à potência calorífica à pressão constante.

$$\frac{Q_p}{t} = U \times i \text{ (Equação 48)}$$

O calor trocado a pressão constante foi deduzido como a entalpia da reação e portanto chega-se a seguinte equação, a partir da equação 40, quando se vaporiza um mol de líquido:

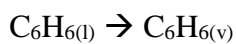
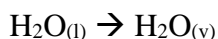
$$\Delta H = U \times i \times t \text{ (Equação 49)}$$

Questão ITA:

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético MX₄(l), o mesmo foi colocado num recipiente equipado com uma serpentina de aquecimento resistivo, a 80°C e sob pressão de 1 bar. Para a manutenção da temperatura, foi utilizada uma fonte de 30 V com passagem de corrente de 900 mA durante 30 s, tendo sido vaporizado 2g de MX₄(l). Sabendo que a massa molar desse composto é 200 g/mol, assinale a opção que apresenta a entalpia molar de vaporização em kJ/mol, a 80°C.

A () 4,1 B () 8,1 C () 81 D () 405 E () 810

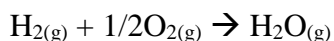
Se quiser calcular a energia interna do líquido, o que é importante para entender as forças intermoleculares que norteiam as interações que mantem o líquido coeso, pode utilizar os exemplos para a água e para o benzeno.



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

Como a água faz ligações de hidrogênio, espera-se que a energia interna da água seja maior que a energia interna do benzeno, que faz interações dipolo induzido – dipolo induzido. (CASTELLAN, G., 1986. p.143)

A entalpia é uma função de estado e, como tal, só depende dos estados finais e iniciais. Para se calcular a entalpia de reações mais complexas, é necessário se ter um padrão. O padrão adotado na termoquímica é a entalpia padrão de formação. A entalpia padrão é calculada a 298 K e 1 atm, partindo-se dos reagentes mais simples e dos alótropos mais estáveis. Como exemplo:



A entalpia padrão de substâncias simples é adotada como zero, logo a entalpia da reação coincide com a entalpia da água gasosa.

$$\Delta H = \Delta H_{f,H_2O}^\circ$$

Para reações mais complexas, pode-se usar a propriedade da entalpia ser uma função de estado e calcular a entalpia da reação, usando a seguinte equação:

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \text{ (Equação 50)}$$

Questão IME:

Calcule a variação de entalpia (em J) no processo de decomposição de 600 mg de nitroglicerina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$) que produz nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio gasosos, além de água líquida.

Dados:

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)) = -354 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -286 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) = -394 \text{ kJ/mol}.$$

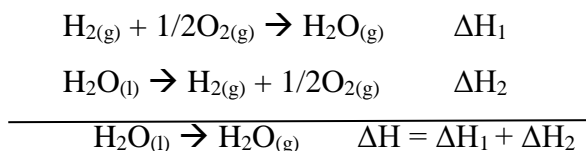
A entalpia é medida a 298 K, mas nem todas as reações se processam nessa temperatura. Para se calcular a entalpia de uma substância em uma outra temperatura, utiliza-se a lei de Kirchoff. Essa lei pode ser escrita, matematicamente como (CASTELLAN, Fundamentos de Físico – Química. 1ª edição):

$$\Delta H(2) = \Delta H(1) + \Delta n C_p \Delta T \text{ (Equação 51)}$$

Questão IME:

Monóxido de carbono a 473 K é queimado, sob pressão atmosférica, com 90 % em excesso de ar seco, em base molar, a 773 K. Os produtos da combustão abandonam a câmara de reação a 1273 K. Admita combustão completa e considere que 1 mol de ar é constituído de 0,20 mol de oxigênio e 0,80 mol de nitrogênio. Calcule a quantidade de energia, em kJ que é liberada no decorrer da reação por mol de monóxido de carbono queimado. Considere que os gases apresentam comportamento ideal.

Uma outra forma de se chegar à entalpia de uma reação é a partir da lei de Hess. A partir de reações intermediárias, chega-se à reação de interesse, como exemplificado a seguir:

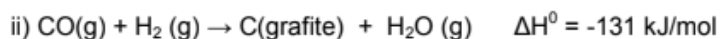


Questão IME:

A reforma com vapor d'água a temperaturas altas, é um método industrial para produção de hidrogênio a partir de metano. Calcule a entalpia de reação desse processo.

Dados:

i) Entalpias de combustão:



Capítulo II – 2º, 3º e lei zero da termodinâmica

II.1 – Lei Zero da Termodinâmica

Segundo Castellan, “O princípio zero está baseado na experiência de que sistemas em contato térmico não estão em equilíbrio completo um com o outro até que tenham atingido o mesmo grau de quente, isto é, a mesma temperatura”. Considera-se três sistemas A, B e C dispostos, como na Figura 17. Os sistemas A e B estão em contato térmico e os sistemas B e C também. Esse sistema composto é mantido assim por um tempo suficiente para que atinja o equilíbrio termodinâmico. Então, A está em equilíbrio térmico com B, e C está em equilíbrio com B. Logo, A está em equilíbrio térmico com C. Resumindo: dois sistemas que estão em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si. No primeiro sistema, tem o sistema A em equilíbrio térmico com o sistema C, e o sistema B em equilíbrio térmico com o sistema C. Portanto, o sistema A está em equilíbrio térmico com o

sistema B também.

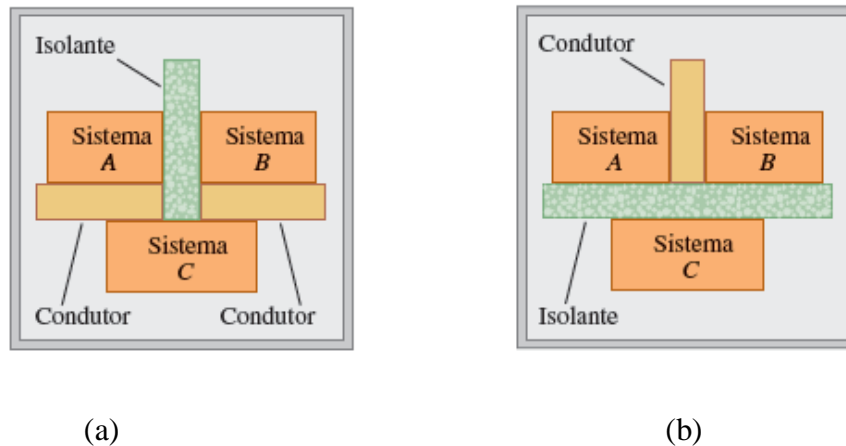


Figura 17 – Sistema com três corpos em equilíbrio térmico. (a) sistema A em equilíbrio térmico com C e sistema B em equilíbrio térmico com C. (b) sistema A em equilíbrio térmico com B.

(<https://wp.ufpel.edu.br/nuclear/files/2020/03/notas-de-aula-termodinamica-01b.pdf> acessado em 01/06/2022)

II. 2 – Segunda lei da termodinâmica

A Segunda Lei da Termodinâmica pode ser apresentada segundo o enunciado de Kelvin – Planck: “é impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.” (Nussenzveig, M., p. 207)

Observando os fenômenos da natureza um corpo de maior temperatura sempre cede calor para o corpo de menor temperatura, porém, o contrário não ocorre. Mas segundo a Primeira Lei da Termodinâmica, este fenômeno seria inteiramente possível.

Um outro exemplo é a conservação da energia mecânica. Ao empurrar um livro sobre uma mesa, observamos que o atrito tende a parar o movimento e o livro ficar com uma temperatura maior. Mas o inverso, um livro em repouso se movimentando e a temperatura do sistema abaixando, não é possível. Todas as transformações tem um sentido espontâneo.

As máquinas térmicas são essenciais para as atividades tecnológicas de nossa sociedade. As usinas hidrelétricas, termoelétricas, eólicas e motores a combustão são bons exemplos de dispositivos que transformam energia. Qualquer dispositivo que transforma calor parcialmente em trabalho é denominado máquina térmica. O engenheiro Sadi Carnot desenvolveu um estudo sobre o rendimento de motores, intitulado de “ reflexões sobre a potencia motriz do fogo”.

As máquinas térmicas operam segundo um ciclo termodinâmico, onde várias transformações gasosas ocorrem. O ciclo de Carnot por exemplo funciona com 4 transformações. A primeira é uma expansão isotérmica, a segunda é uma expansão adiabática, a terceira é uma compressão isotérmica e a quarta uma compressão adiabática. A máquina realiza esse ciclo a partir de uma fonte quente, que fornece energia para a realização de trabalho, e parte do trabalho é perdido para uma fonte fria. Observando o saldo total dessas transformações pode – se determinar que nenhum processo converte inteiramente calor em trabalho

“ É impossível para qualquer sistema passar por um processo no qual absorve calor de um reservatório a uma dada temperatura e converte o calor completamente em trabalho mecânico de modo que o sistema termine em um estado idêntico ao inicial”.

A orientação em que uma reação química ocorre espontaneamente é determinada através da ação conjunta de dois fatores: 1) a tendência para a passagem do sistema para um estado com uma energia interna mínima; 2) a tendência para alcançar o estado mais provável, isto é, o estado que pode ser realizado pelo maior número de microestados possíveis. (GLINKA, N., 1987, p. 73)

Em 1850, Clausius introduziu o conceito de entropia para explicar a direção de mudança espontânea. Vinte e sete anos depois, Ludwig Boltzmann propôs uma visão alternativa da entropia baseada na teoria da probabilidade. As definições de entropia de Clausius e Boltzmann foram mostradas equivalentes.

A entropia é comumente associada à desordem de um sistema. Também pode associar a entropia ao espalhamento da energia. Por exemplo, ao aquecer a água dentro de um recipiente fechado e dotado de um êmbolo até a temperatura de ebulição (1atm, 373 K), é observado uma expansão de volume e, conseqüentemente, um deslocamento do êmbolo. A água que antes era líquida e tinha certo nível de organização e passa para um estado de vapor, totalmente desorganizado. Nesse fenômeno, observa-se um aumento da entropia.

O motor de Stirling é um bom exemplo para se estudar a entropia. O motor de Stirling é baseado em transformações gasosas, tais como: expansão isotérmica, resfriamento isocórico, compressão isotérmica, aquecimento isocórico. Tendo uma fonte quente que alimenta esse motor. Nesse ciclo, observa-se o espalhamento da energia que pode ser sinônimo de uma desordem maior.

Matematicamente, a entropia pode ser descrita como a razão entre o calor (Q), que entra ou sai do sistema, pela temperatura do processo.

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \text{ (Equação 52)}$$

Uma análise da entropia das diferentes fases da matéria pode ser feita de acordo com os graus de liberdade de cada fase. Os sólidos apenas vibram, logo seu grau de liberdade é o menor, dentre as fases. Os líquidos têm um pouco mais de liberdade que os sólidos, as moléculas do líquido podem translacionar, rotacionar e vibrar, mas com certa restrição, por conta das forças intermoleculares. Já os gases possuem os maiores graus de liberdade, podendo translacionar, rotacionar e vibrar. Em questões entrópicas, pode-se fazer uma aproximação razoável como a que segue, comparadas na mesma temperatura:

$$S_{gás} > S_{líquido} > S_{sólido}$$

Questão IME:

Considere as supostas variações de entropia (ΔS) nos processos abaixo:

I) cristalização do sal comum	($\Delta S > 0$)
II) sublimação da naftalina (naftaleno)	($\Delta S > 0$)
III) mistura de água e álcool	($\Delta S < 0$)
IV) ferro (s) $\xrightarrow{\text{fusão}}$ ferro (l)	($\Delta S > 0$)
V) ar $\xrightarrow{\text{compressão}}$ ar comprimido	($\Delta S < 0$)

As variações de entropia indicadas nos processos que estão corretas são:

- A) I, III e IV.
- B) III, IV e V.
- C) II, III e V.
- D) I, II e IV.
- E) II, IV e V.

II. 2.1 – Entropia da Transformação de Fase

Em uma transformação de fase de uma substância pura, há a temperatura e a pressão constantes durante toda a transformação. O calor nessa transformação é a entalpia da transição de fase e, de forma genérica, pode-se escrever como:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{transição}}}{T} \text{ (Equação 53)}$$

Para a ebulição de uma certa massa de água, pode-se escrever da seguinte forma:

$$\Delta S = \frac{n \times \Delta H_{\text{ebulição}}}{T} \text{ (Equação 54)}$$

Onde n é o número de mols de água, pois a quantidade de matéria influencia no cálculo da entropia.

É possível calcular a entropia para outras transformações de fase, como a entropia de fusão e sublimação, com auxílio da equação 53.

Questão ITA:

Considere que 1 mol de uma substância sólida está em equilíbrio com seu respectivo líquido na temperatura de fusão de -183°C e a 1 atm. Sabendo que a variação de entalpia de fusão dessa substância é 6 kJ/mol. Assinale a opção que apresenta a variação de entropia, em J/K.mol.

A () -20

B () -33

C () +50

D () +67

E () +100

II. 2.2 – Entropia de um Gás Ideal

Em uma transformação isotérmica, pode-se usar a equação 10 para chegar a uma expressão em que seja possível calcular a entropia desse processo. Em uma transformação isotérmica, o trabalho é igual ao calor e, portanto:

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ (Equação 55)}$$

Logo, pela equação 55, pode-se:

$$\Delta S = \frac{nRT \ln \frac{V_f}{V_i}}{T}$$

Simplificando:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ (Equação 56)}$$

Pela relação de Boyle - Mariotte, pode-se reescrever a equação da seguinte maneira:

$$P_i \times V_i = P_f \times V_f \quad \rightarrow \quad \frac{P_i}{P_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Em transformações cíclicas e em transformações adiabáticas, a variação de entropia é zero.

Generalizando as transformações para um gás ideal, a partir da Primeira Lei da Termodinâmica, pode-se chegar:

Sendo a entropia uma função da temperatura e do volume:

$$dq = dU - dw = C_v \times dT + P \times dV = C_v \times dT + n \times R \times T \times \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{dq}{T} = C_v \times \frac{dT}{T} + n \times R \times \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_v \times \frac{dT}{T} + n \times R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \times \ln \frac{T_2}{T_1} + n \times R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (Equação 57)}$$

Outro caso que é possível citar é a expansão livre de um gás ideal. Como a transformação não ocorre contra uma pressão externa ou com transferência de calor, a entropia pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ (Equação 58)}$$

A entropia como função da temperatura e da pressão pode ser escrita pela seguinte expressão (LEVINE, I.):

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{P_f}{P_i} \text{ (Equação 59)}$$

Questão IME:

A variação de entropia de um sistema fechado constituído por um gás ideal, quando sofre uma transformação, pode ser calculada pela expressão genérica

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

em que os subscritos 1 e 2 representam dois estados quaisquer. Assinale a única afirmativa correta.

- (A) Se o estado inicial 1 é diferente do estado final 2, a variação da entropia do gás ideal não depende da quantidade de gás presente no sistema.
- (B) Se a mudança de estado é isotérmica, a variação da entropia é dada por $\Delta S = -n c_p \ln \frac{p_2}{p_1}$
- (C) Se o sistema realiza um processo cíclico, a variação de entropia é positiva.
- (D) Se a mudança de estado é isobárica, a variação de entropia é dada por $\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$.
- (E) Se a mudança de estado é isocórica, a variação da entropia do sistema é nula.

II. 3 – Terceira Lei da Termodinâmica

O Terceiro Princípio da Termodinâmica pode ser enunciado, segundo Nernst, como “A entropia de uma substância pura e perfeitamente cristalina é zero, no zero absoluto de temperatura”. (ATKINS, P., 2019, p. 109)

A partir desse enunciado foi possível calcular a entropia:

$$\Delta S = S_t - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} \text{ (Equação 60)}$$

Pelo enunciado da Terceira Lei, admi-se que a entropia de um cristal perfeito no zero absoluto é 0 K, logo:

$$S_t = \int_0^T \frac{C_p}{T} \text{ (Equação 61)}$$

A partir da equação 61, pode-se determinar a entropia de qualquer substância, pois a comparação é sempre feita em relação a um cristal perfeito, no zero absoluto.

Sólidos	S° (J/K x mol)
Grafite, C _(s)	5,7
Diamante, C _(s)	2,4
Iodo, I _{2(s)}	116,1

Líquidos	S°(J/K x mol)
Benzeno, C ₆ H _{6(l)}	173,3
Água, H ₂ O _(l)	69,9
Mercúrio, Hg _(l)	76,0

Gases	S°(J/K x mol)
Metano, CH _{4(g)}	186,3
Dióxido de carbono, CO _{2(g)}	213,7
Hidrogênio, H _{2(g)}	130,7
Hélio, He _(g)	126,2
Amônio, NH _{3(g)}	126,2

Tabela 3 – Entropia padrão a partir da Terceira Lei da Termodinâmica, a 298 K. (ATKINS, P., 2019. p. 111)

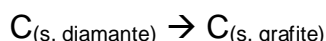
II. 3.1 – Variação de entropia nas reações químicas

A variação de entropia em uma reação química pode ser calculada a partir

de dados tabelados. Porém, diferentemente do cálculo de entalpia, na entropia consideramos a entropia de substâncias simples diferente de zero (ATKINS, P., 2008).

$$\Delta S = S_f^\circ - S_0^\circ \text{ (Equação 62)}$$

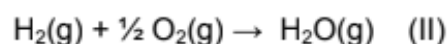
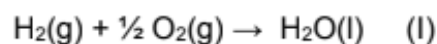
Por exemplo, usando a Tabela 3, pode-se calcular a entropia da conversão de Carbono diamante para Carbono grafite:



$$\Delta S = 5,7 - 2,4 = 3,3 \text{ J/K x mol}$$

Questão IME:

Considere as reações abaixo:



Assinale a alternativa correta.

- (A) O decréscimo de entropia é menor na reação (I) do que na reação (II).
- (B) O acréscimo de entropia na reação (I) é maior do que na reação (II).
- (C) O decréscimo de entropia é menor na reação (II) do que na reação (I).
- (D) O acréscimo de entropia na reação (II) é maior do que na reação (I).
- (E) A variação de entropia é igual em ambas as reações.

II. 3.2 – Entropia uma análise molecular

As Leis da Termodinâmica dão uma boa conclusão do que está ocorrendo a nível macroscópico. A primeira lei fala sobre a energia interna (ΔU), a segunda lei fala sobre a entropia (ΔS) e a lei zero fala sobre a temperatura (T). A partir disso, há um direcionamento para o que pode ocorrer microscopicamente.

Um sistema em equilíbrio pode ser ilustrado pela Figura 20:

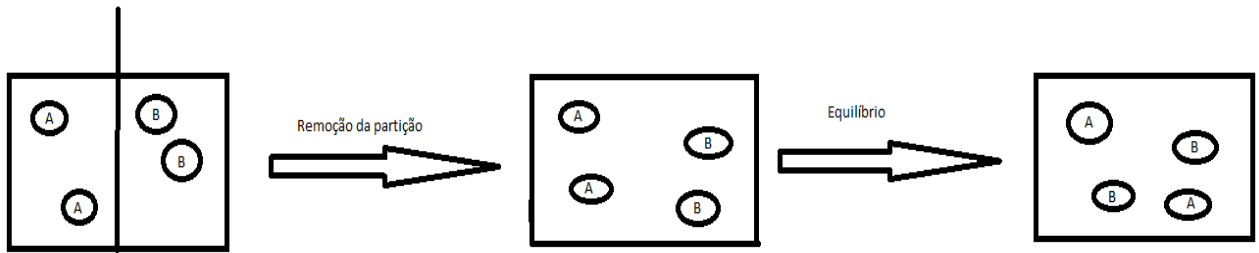


Figura 18 – Dois sistemas isolados se misturam e se estabilizam no equilíbrio em uma transformação irreversível. (LEVINE, I., 2008, p. 91)

A interpretação molecular pode ser feita considerando a probabilidade. A probabilidade de que todas as partículas, A e B, estejam em uma só parte do recipiente é quase nula, pois, numa distribuição normal, a probabilidade mais comum seria de 50% em uma metade e 50% em outra metade. Para um sistema com 1 mol de partículas, então o mais aceitável é que se tenha $3 \cdot 10^{23}$ partículas numa metade e $3 \cdot 10^{23}$ na outra metade. A entropia então é uma função da probabilidade e pode ser expressa:

$$S = k \times \ln W \text{ (Equação 63)}$$

Onde S é a entropia, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) e W são as possibilidades de probabilidade em um sistema termodinâmico qualquer. As possibilidades em um sistema termodinâmico serão chamadas de microestados daqui pra frente.

Podemos analisar os microestados para uma molécula de monóxido de carbono que só pode assumir duas disposições espaciais. Neste caso as disposições são ilustradas na figura 19.

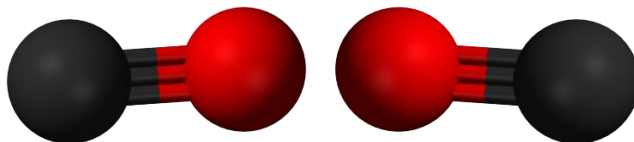


Figura 19: Microestados para a molécula de monóxido de carbono. https://es.wikipedia.org/wiki/Intoxicaci%C3%B3n_por_mon%C3%B3xido_de_carbono o acessado em 09/07/2022 as 10:38

Para um sistema com 1 mol de moléculas de CO, podemos usar a equação 63 para calcular a entropia do gás.

$$S = k \times \ln 2^{6,02 \times 10^{23}}$$

$$S = (1,38 \times 10^{-23}) \times (6,02 \times 10^{23}) \ln 2$$

$$S = 5,76 \frac{J}{K}$$

Pode-se usar uma relação entre a entropia estatística e a termodinâmica a partir da equação 62 e 63. Em um sistema termodinâmico, as partículas estão distribuídas num certo volume acessível as mesmas e proporcional a uma constante. Logo, pode-se escrever os microestados da seguinte forma:

$$W = (\text{constante} \times V) \times (\text{constante} \times V) \dots \text{N vezes} = (\text{constante} \times V)^N$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \times \ln (\text{constante} \times V_2)^N - k \times \ln (\text{constante} \times V_1)^N$$

$$\Delta S = k \times N \times \ln \frac{(\text{constante} \times V_2)}{(\text{constante} \times V_1)} ; \text{ utilizando a equação 5 agora}$$

$$\Delta S = k \times n \times N_A \times \ln V_2/V_1$$

Sendo que o produto da constante de Boltzmann (k) pelo número de Avogadro (N_A) é igual a constante universal dos gases (R), então:

$$\Delta S = n \times R \times \ln V_2/V_1 \text{ (Equação 64)}$$

A equação 64 é igual a equação 56 e descreve o cálculo da entropia para uma transformação isotérmica. Chega-se ao mesmo resultado utilizando a análise dos microestados. Uma relação importante foi construída utilizando as constantes que aparecem na natureza. Para um gás ideal, tem a equação 10 e uma nova equação:

$$P \times V = N \times k \times T \text{ (Equação 65)}$$

Utilizando as equações 10 e 65:

$$N \times k = n \times R$$

Sendo que pela equação 5:

$$n \times Na \times k = n \times R$$

Cortando n nas duas parcelas da equação (ATKINS, P., 2011)

:

$$Na = \frac{R}{k} \text{ (Equação 66)}$$

2. Considerações finais

Ao longo do trabalho, foram abordados, de forma bem completa, os conceitos relacionados à Termodinâmica. Os gases e suas variáveis, as transformações gasosas, as Leis da Termodinâmica, o material foca nos principais conceitos cobrados nos concursos do Instituto Militar de Engenharia (IME) e o Instituto Tecnológico Aeronáutico (ITA). O aluno desejoso de estudar para o concurso terá um material focado e completo, sendo utilizados livros de Ensino Médio e Ensino Superior. Em geral, do Ensino Superior focou em materiais de química geral e físico química, utilizando apenas os conceitos que já foram cobrados em concursos anteriores.

Referências Bibliográficas

ATKINS, P. W. PAULA, J. de. **Fundamentos de Físico-Química**. Vol 1. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

ATKINS, P. W. PAULA, J. de. **Fundamentos de Físico-Química**. Vol 1. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC

ATKINS, P. W. PAULA, J. de. **Fundamentos de Físico-Química**. Vol 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

BROWN, T.; LEMAY, H.; BURSTEN, E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.

DABHI, B. **Short tricks and tips in chemistry**: For Medical, Engineering and Other Competitive Exams. New Delhi: Inkart publishing

LEVINE, I. **Physical Chemistry**. 6 ed. New York: McGraw-Hill

Science/Engineering/Math, 2008.

NUSSENZVEIG, M. **Curso de Física Básica 2**: Flúidos, Oscilações e Ondas, Calor. Vol 2. 5 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2002.

YOUNG, H; E FREEDMAN, R. **Física II** – Termodinâmica e Ondas. 14 ed. Pearson Education: São Paulo, 2015.

PETRUCCI, R.; HERRING, F.; MADURA, J.; BISSONNETTE, C. **General Chemistry**: Principles and Modern Applications. 11ed. Pearson Education: São Paulo, 2016.