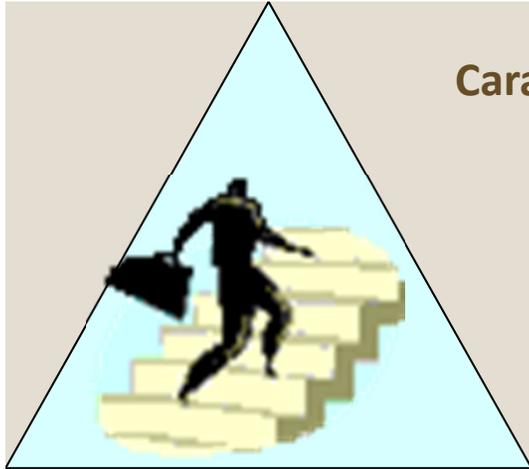


Característica do profissional bem-sucedido:



CHA

Conhecimento

Habilidade

Atitude



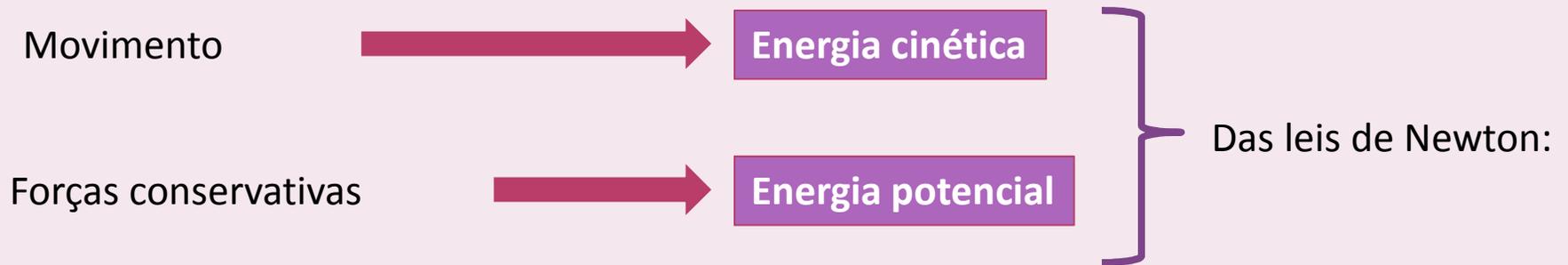
TERMODINÂMICA QUÍMICA

Espontaneidade e Equilíbrio



De que trata a Termodinâmica?

No princípio havia a **Mecânica** (~1700):



Energia mecânica = energia cinética + energia potencial

No tempo de Newton, o termo energia tem a ver com a noção de empurrar ou puxar!!

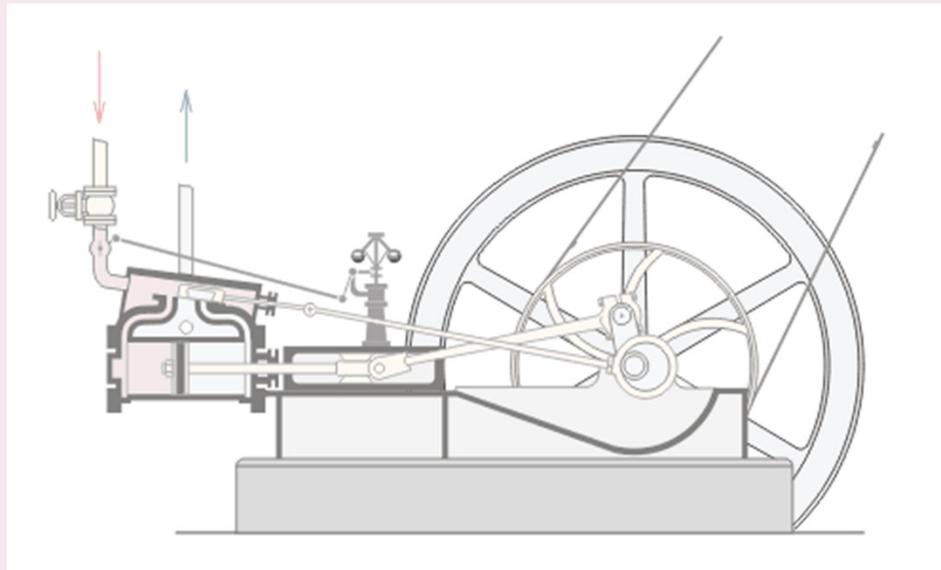


Conceito de Trabalho

E deu-se a luz **com a chegada da Revolução Industrial...**

- ✓ James Watt (matemático e engenheiro) em 1769 patenteia a invenção da

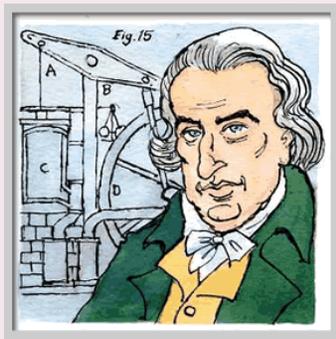
Máquina a Vapor:



A máquina a vapor converte calor em movimento mecânico!



James Watt:



Como relacionar
qualidade da lenha ou
carvão queimado com
o trabalho produzido?

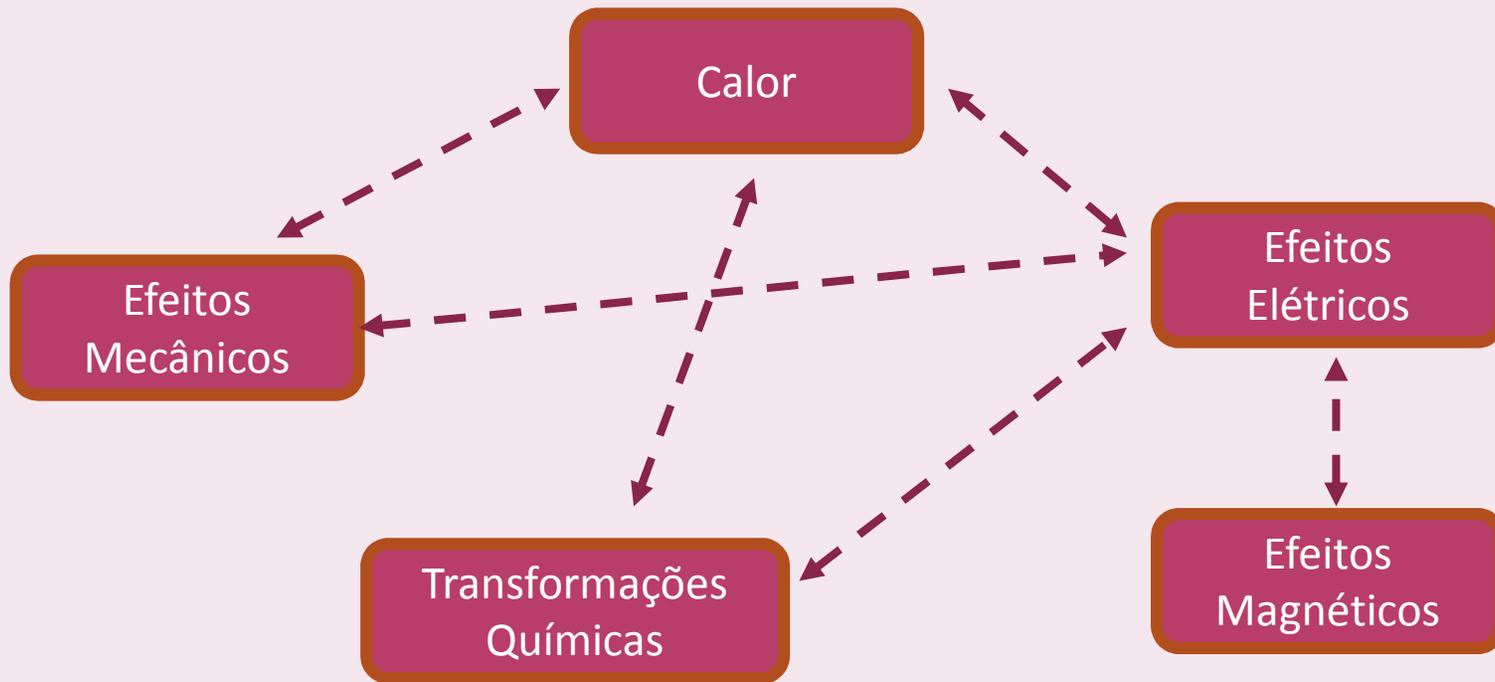
- ✓ Mediu o trabalho realizado.
- ✓ Mostrou que carvão produz calor e carvão produz trabalho.

Qual é a relação entre o calor e o trabalho produzido?

E do terceiro dia em diante ...

O que dizer dos fenômenos térmicos, químicos, elétricos e magnéticos?

- ✓ Luigi Galvani (1737-1798): Um pedaço de metal eletrizado pode produzir uma reação muscular na perna de uma rã morta.
- ✓ Alessandro Volta (1745-1827): Eletricidade pode ser gerada a partir de reações químicas.
- ✓ Michael Faraday (1791-1867): Eletricidade pode provocar reações químicas.
- ✓ Hans Christian Oersted (1777-1851): Corrente elétrica pode produzir um campo magnético.
- ✓ Thomas Seebeck (1770-1831): Geração de eletricidade por calor.
- ✓ Etc. ...



Qual é a relação entre esses efeitos?

Para complicar:

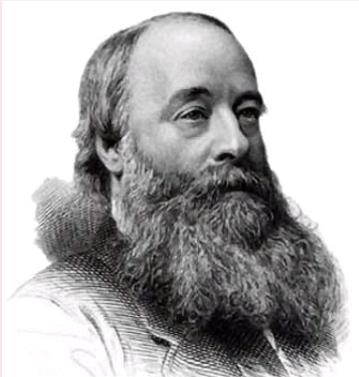
Efeitos mecânicos: tem a ver com o movimento.

Efeitos elétricos e magnéticos: ??

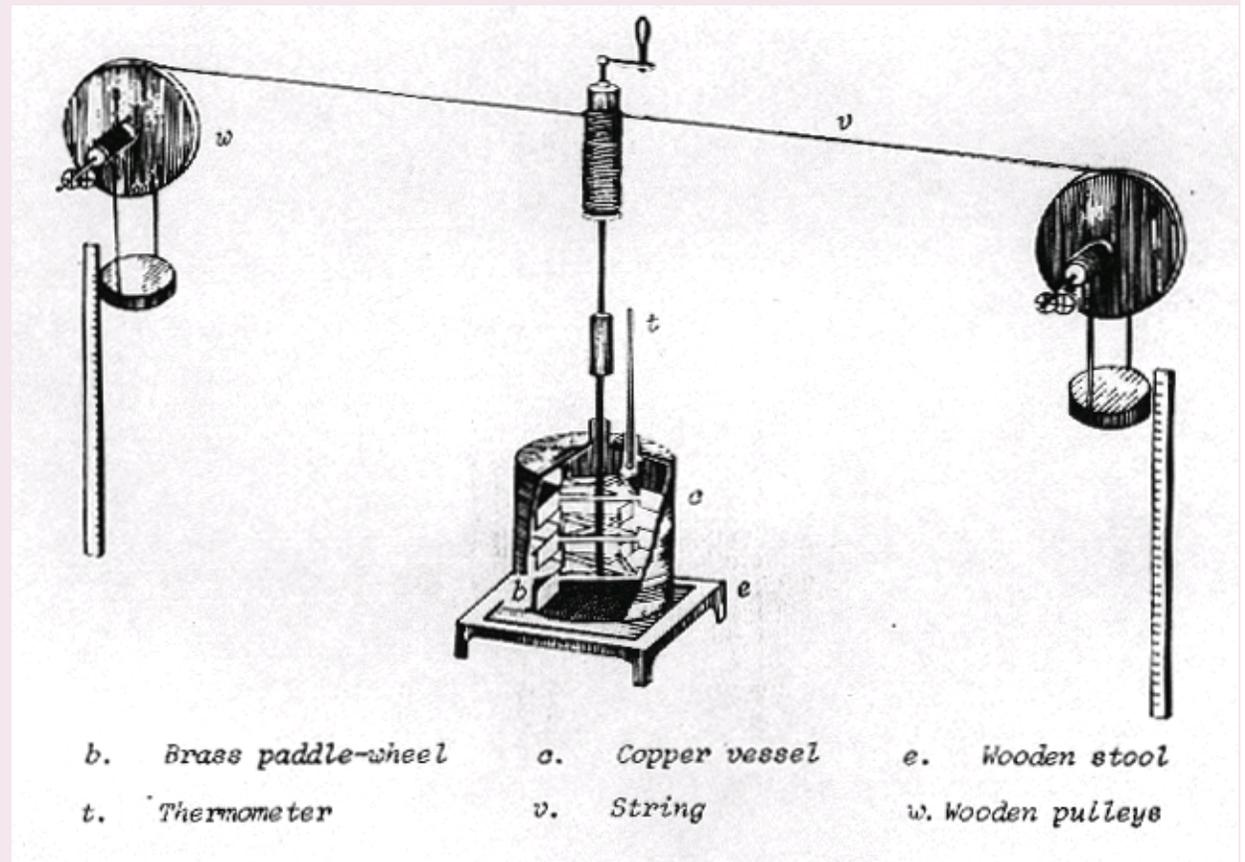
Calor: algo que a matéria possuía (teoria do calórico)

Transformações químicas: ?? (cozinha)

James Prescott Joule (1843) : filho de cervejeiro, sem educação universitária e sem treino algum em ciências (físico amador).

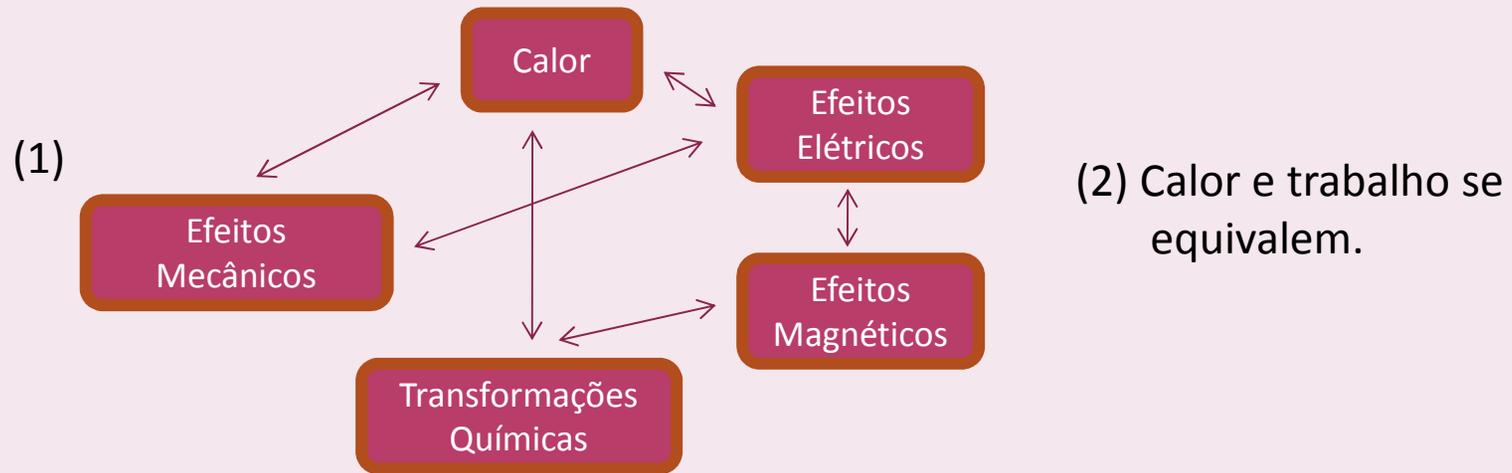


Experimento da equivalência de calor e trabalho...



$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Observação:



von Helmholtz (1847): a matéria deve ter capacidade para produzir efeitos (Kraft).

Thompson (1856): energia intrínseca : capacidade para realizar trabalho.

Energia: en+ergon → dentro + atividade, trabalho, funcionamento.

1ª LEI DA TERMODINÂMICA

R. Clausius (1850):

- 1) **Inventou** uma função de estado $U(V,t)$ que mais tarde foi chamada de **energia interna** (Helmholtz).
- 2) Formulou a 1ª Lei da Termodinâmica nestes termos:

A energia do universo é constante.

2ª LEI DA TERMODINÂMICA

R. Clausius (1854) em um artigo:

Calor pode sofrer dois tipos de transformações:

1. Passagem de um corpo a alta temperatura a outro de baixa temperatura.
2. Conversão de calor em trabalho.

Ambas podiam ocorrer em duas direções, uma “natural” e outra “não-natural”.
A natural é espontânea e a outra, forçada.

Postulou: “Calor não pode, por si só, passar de um corpo frio para um corpo quente”

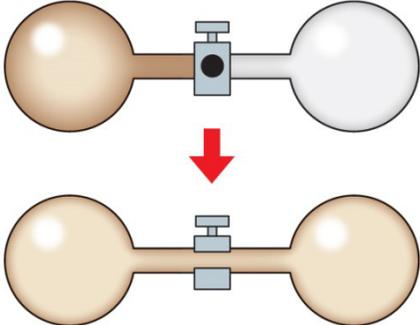


Da formulação matemática: criou uma nova função de estado chamada de **entropia**.

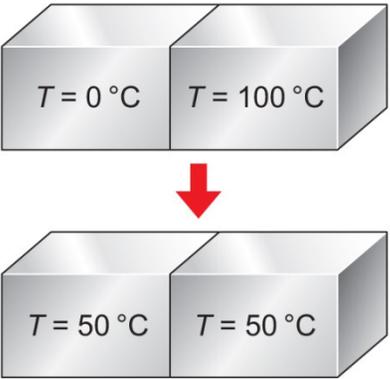
Formulou a 2ª Lei da Termodinâmica nestes termos:

A entropia do universo tende a um máximo.

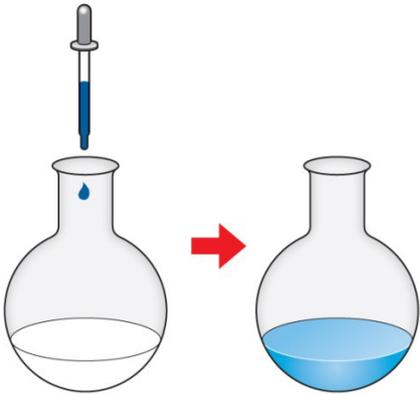
A questão química: a espontaneidade de processos...

(a) 

When the tap is opened, the gas expands into the empty bulb.

(b) 

A hot block and a cold block in contact—the temperatures become equal.

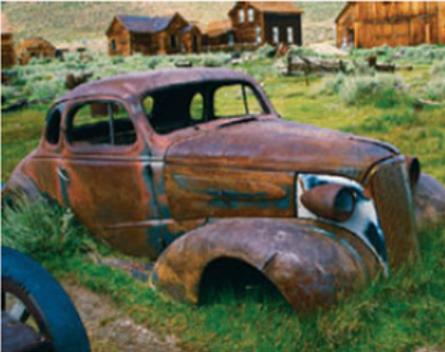
(c) 

The ink diffuses through the solution.



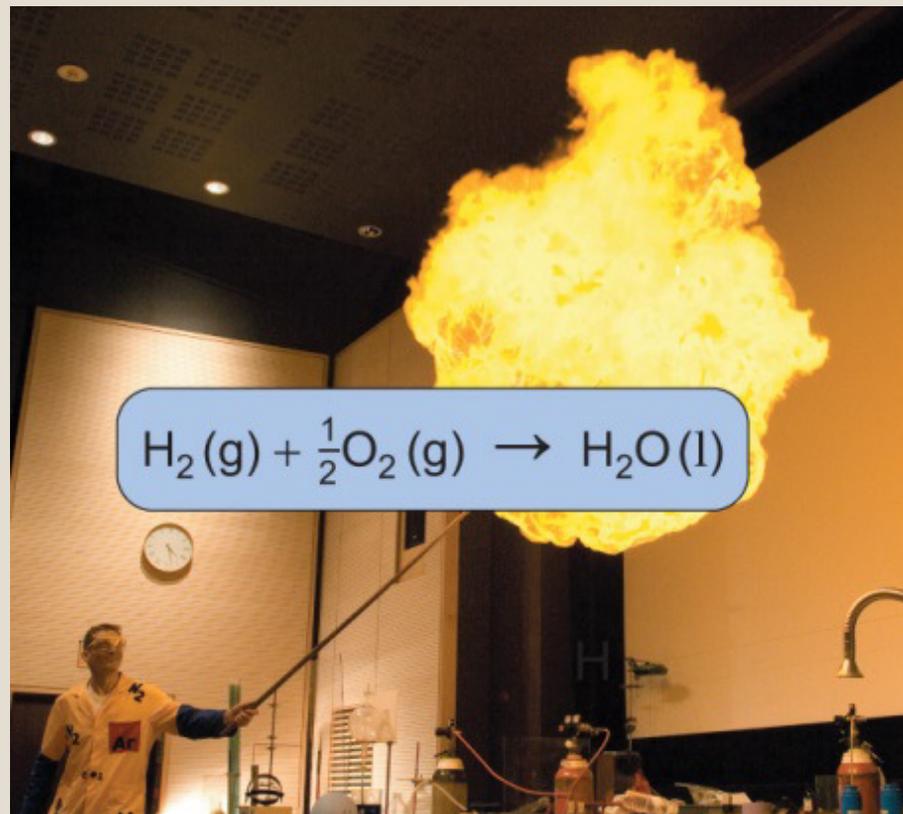
Spontaneous

Nonspontaneous





The formation of frost and ice from gaseous or liquid water is spontaneous below 0 °C but not above 0 °C.



Duas perguntas:

- 1) Como determinar a espontaneidade ou não de uma reação química?
- 2) Como quantificar a espontaneidade de uma reação química?



Não esquecer...

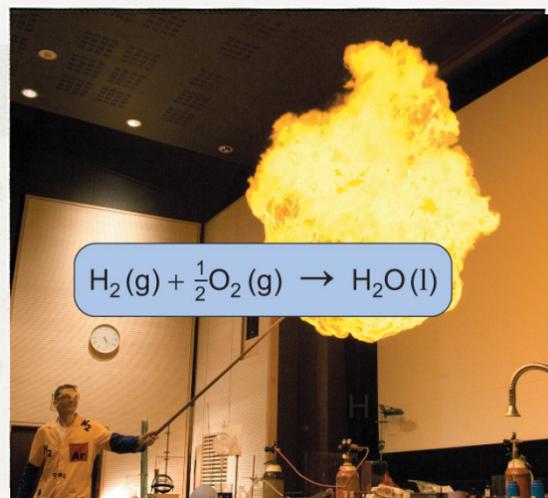
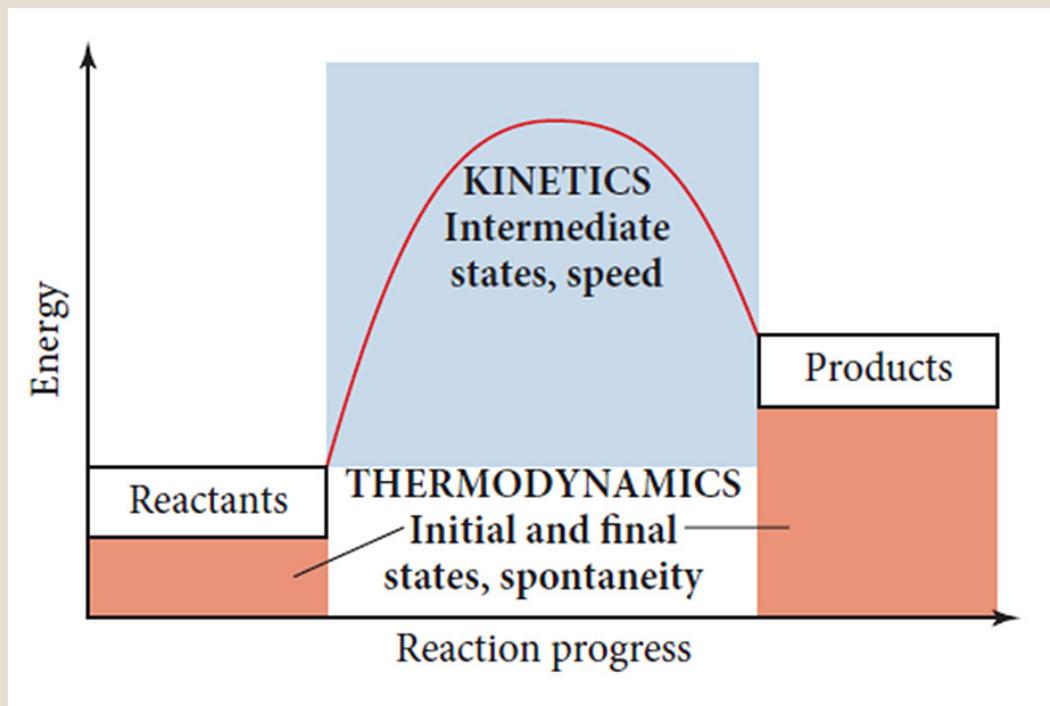
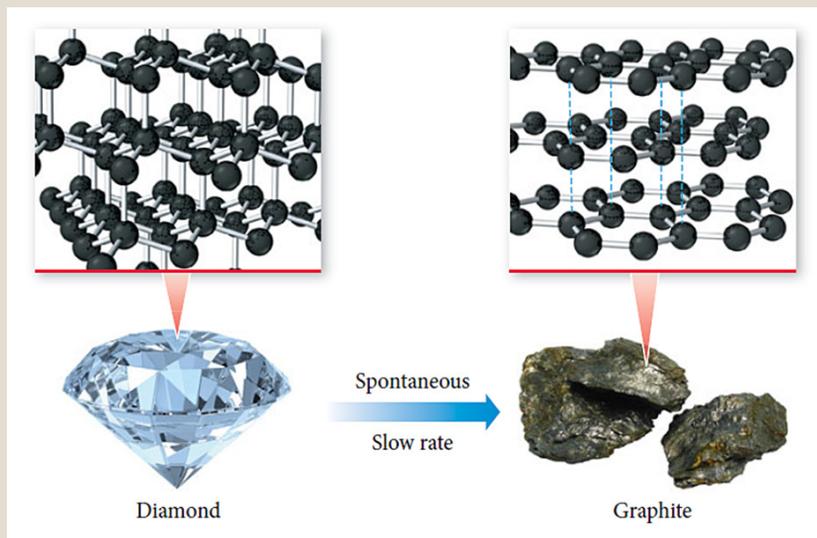


Figure 14.2 The reaction of hydrogen with oxygen is spontaneous process.

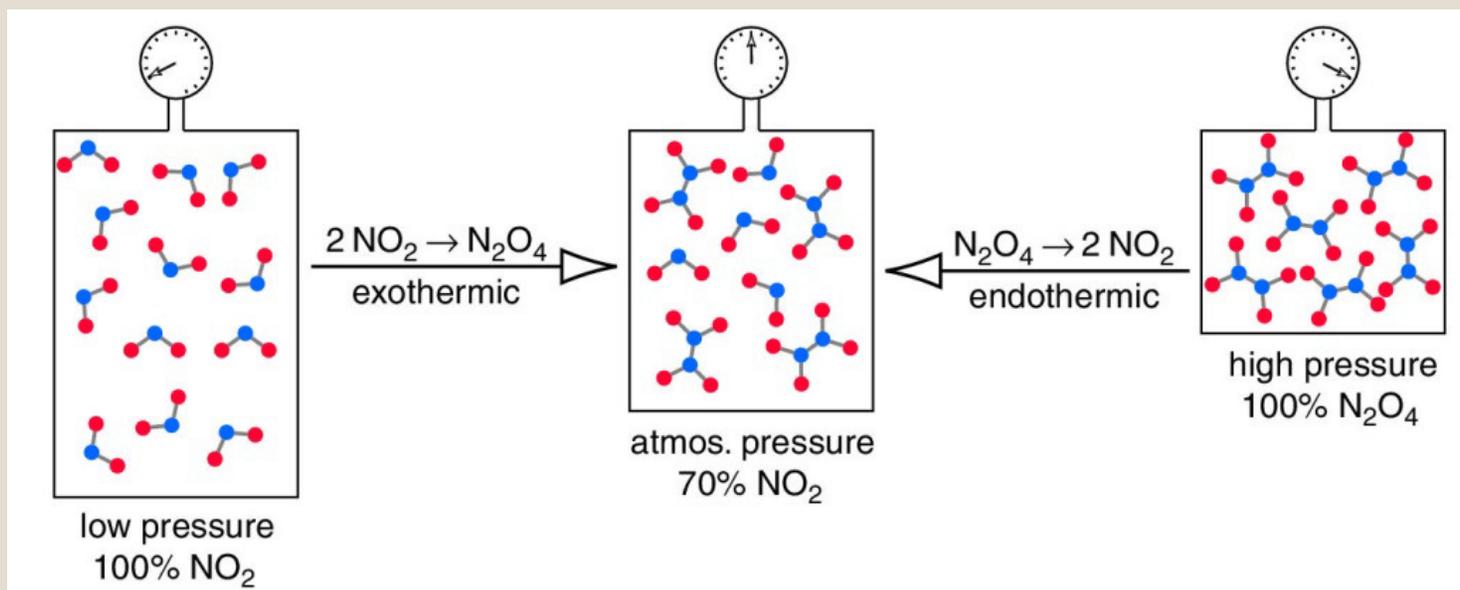


Em busca de um critério de espontaneidade...

Minimização de energia é um critério de espontaneidade?

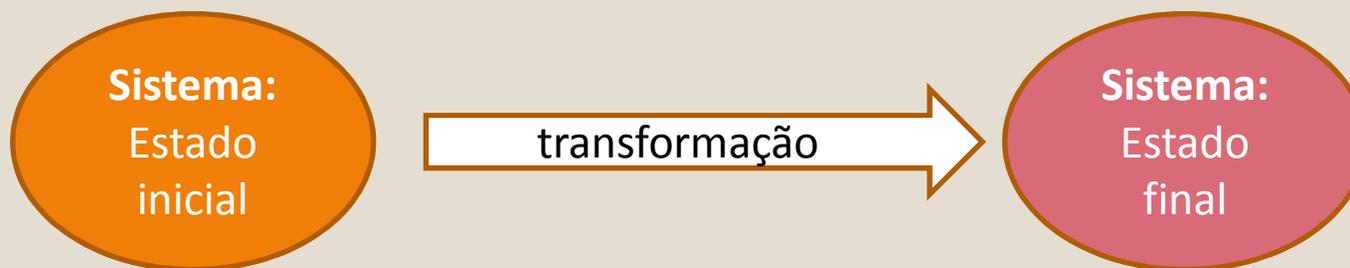


Duas transformações espontâneas



Minimização de energia
NÃO é um critério de
espontaneidade!

Propriedades da Matéria: funções ou propriedades de estado



Sistema está em equilíbrio



Caracterizado pelas
funções de estado no
estado inicial

Sistema está em equilíbrio



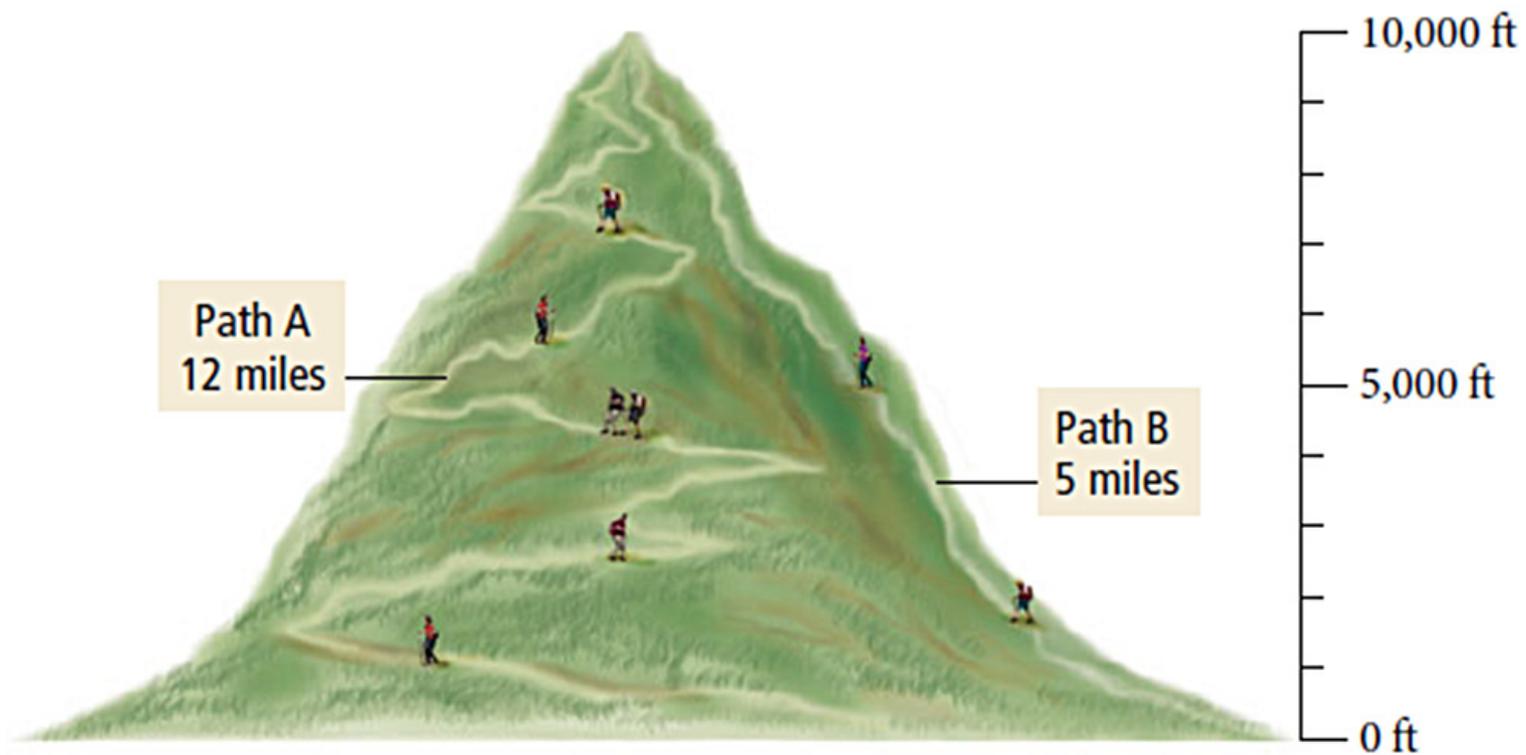
Caracterizado pelas
funções de estado no
estado final

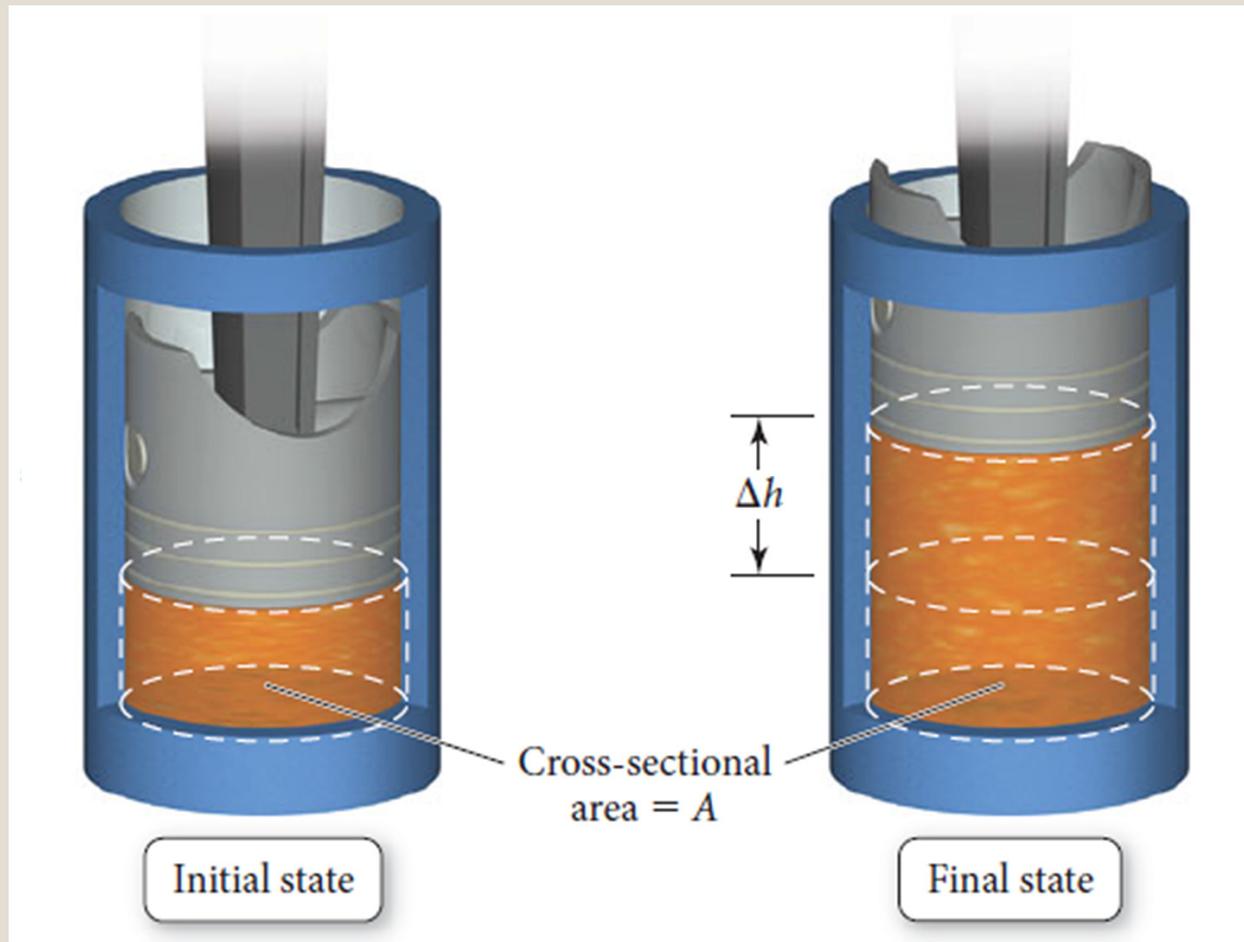
Função de estado: algo que o sistema **possui**, que se altera quando o sistema sofre uma transformação mas não depende de como ocorreu a transformação. Depende do estado.



A State Function

Change in altitude depends only on the difference between the initial and final values, not on the path taken.





(P, T, V, entalpia,
densidade, etc)_{inicial}

(P, T, V, entalpia,
densidade, etc)_{final}

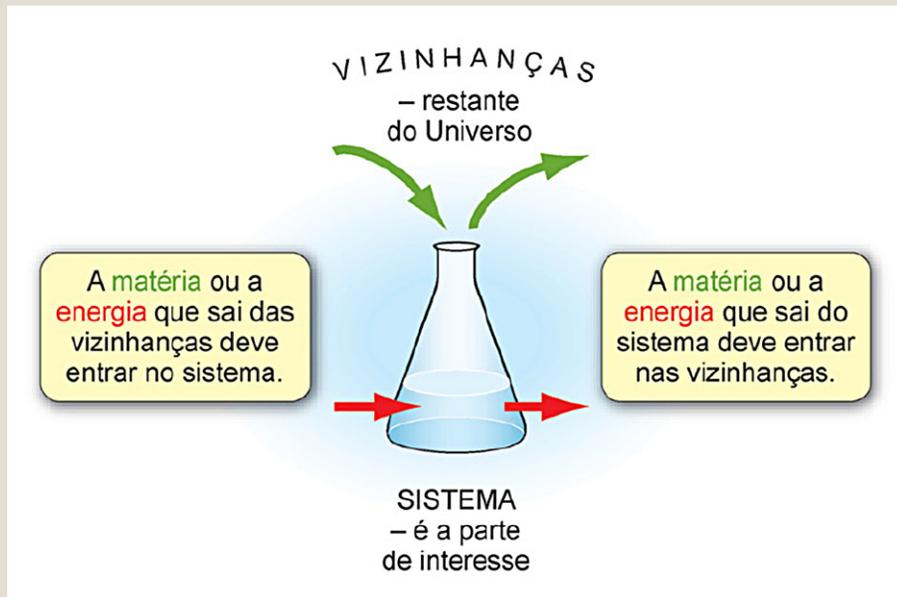
Não dependem de como
ocorreu a expansão!



Voltando ao critério de espontaneidade...

Processos espontâneos são aqueles que aumentam a entropia do Universo.

2ª Lei da Termodinâmica



$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças})$$

$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças}) > 0 \quad \text{Processo espontâneo}$$

$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças}) < 0 \quad \text{Processo não espontâneo}$$

$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças}) = 0 \quad \text{Processo está no equilíbrio}$$



Uma interpretação molecular de entropia



Os “leigos” associam entropia com desordem, aleatoriedade!

Problemas:

- O que é desordem?
- Como quantificar a desordem?
- Um gás é mais desordenado que outro?
- etc.

Esta idéia está
ULTRAPASSADA!

Um parênteses. Sabemos ...

- 1) Da química quântica: Uma amostra macroscópica é composta de um número enorme de moléculas.
- 2) Da termodinâmica: A energia interna da amostra macroscópica é a soma das energias das moléculas.
- 3) Da química quântica: A energia é quantizada e as moléculas têm um número muito grande de níveis de energia disponíveis.

As perguntas
Inteligentes...

Quais dos muitos níveis de energia disponíveis ocupará uma molécula? E todas as outras moléculas da amostra macroscópica, como estarão?



Uma amostra macroscópica, num dado estado possui uma energia e uma entropia. Como calcular a sua entropia?

Sabemos:

- Essa amostra (macroscópica) é constituída por um número muito grande moléculas (microscópica).
- Cada molécula possui um número grande de níveis de energia. A ocupação definirá a energia da molécula. **A energia da molécula se distribui entre os níveis!** (ou, como são muitas moléculas, pode-se dizer que as **moléculas se distribuem entre os níveis de energia**).
- Como são muitas moléculas e níveis de energia, e estão sempre colidindo entre si, essa distribuição de moléculas entre os níveis de energia, sempre está se alterando!

Só é possível pensar e trabalhar com **médias!**



Um exemplo simples...

Sistema:

- ✓ 14 moléculas.
- ✓ cada molécula tem disponível um conjunto de níveis de energia 0, 1, 2, .. em unidades arbitrárias.
- ✓ A energia total das 14 moléculas é 10, em unidades arbitrárias.

Há um número muito grande de arranjos possíveis de dispor 14 moléculas nos níveis de energia de modo que a energia total seja 10.

Energia, ϵ_i	0	1	2	3	4	5	6	7
População, n_i	8	3	2	1	0	0	0	0



Uma distribuição ou microestado

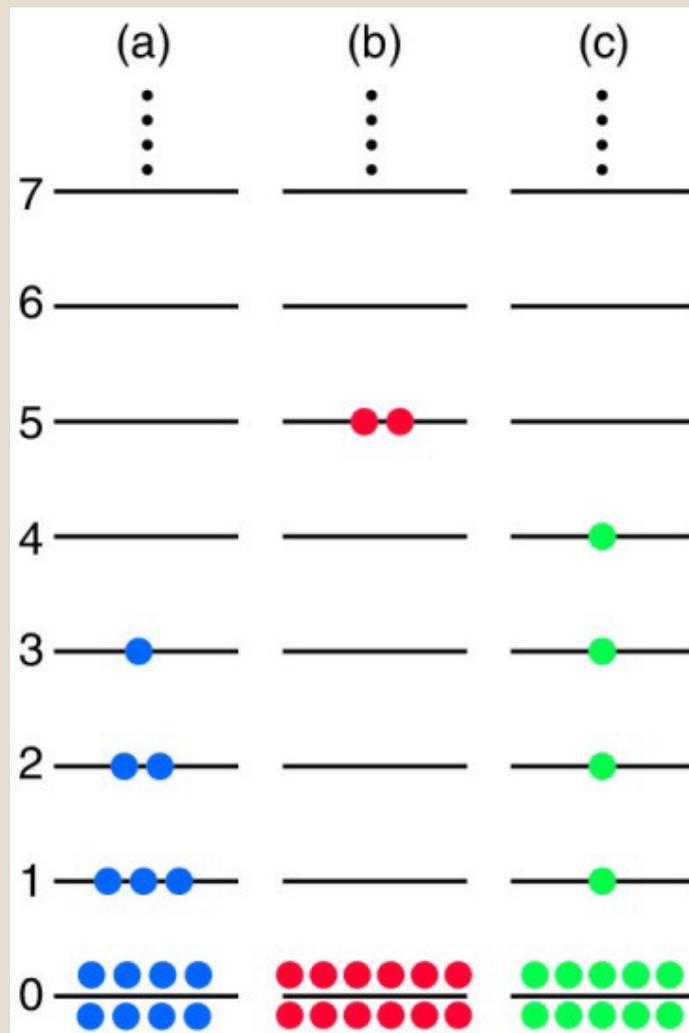
$$E = n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + n_4 \epsilon_4 + n_5 \epsilon_5 + \dots$$

$$E = 8 \times 0 + 3 \times 1 + 2 \times 2 + 1 \times 3 + 0 \times 4 + 0 \times 5 + \dots$$

$$E = 10$$



Outras possíveis distribuições ou microestados:



Qual é o número de possíveis distribuições?

Da análise combinatória: O número de maneiras possíveis, W , de arranjar N objetos distinguíveis em um número de caixas de modo que

caixa	1	2	3	etc
objetos	n_1	n_2	n_3	etc

$$N = \sum_i n_i$$

É dado por

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! n_4! \dots} \quad 0! = 1$$

W = peso da distribuição (ou configuração)



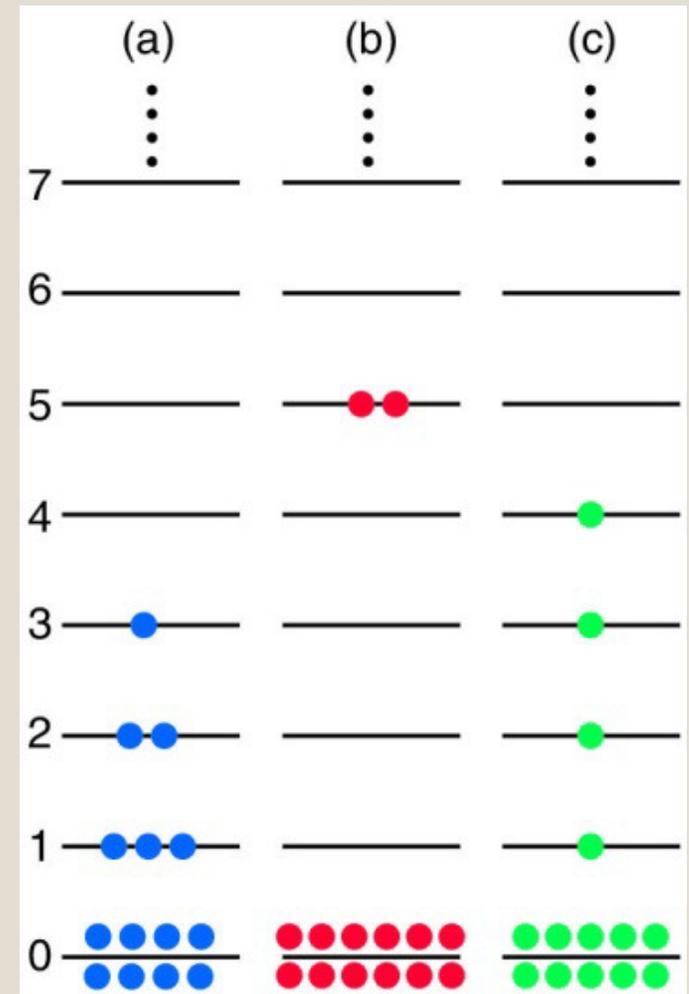
Energia, ϵ_i	0	1	2	3	4	5	6	7
População, n_i	8	3	2	1	0	0	0	0

$$W_{(a)} = \frac{14!}{8!3!2!1!} = 1,8 \times 10^5$$

$$W_{(b)} = 91$$

$$W_{(c)} = 2,4 \times 10^4$$

A distribuição mais provável é a que tem maior peso!



Pode-se mostrar que:

A distribuição mais provável (maior W) é aquela onde as populações obedecem a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

ϵ_i = energia do nível i

$k_B T$ = energia térmica média disponível

Se $\epsilon_i < k_B T$



n_i é pequeno!



A maioria das moléculas têm os níveis de energia mais baixo preenchidos.



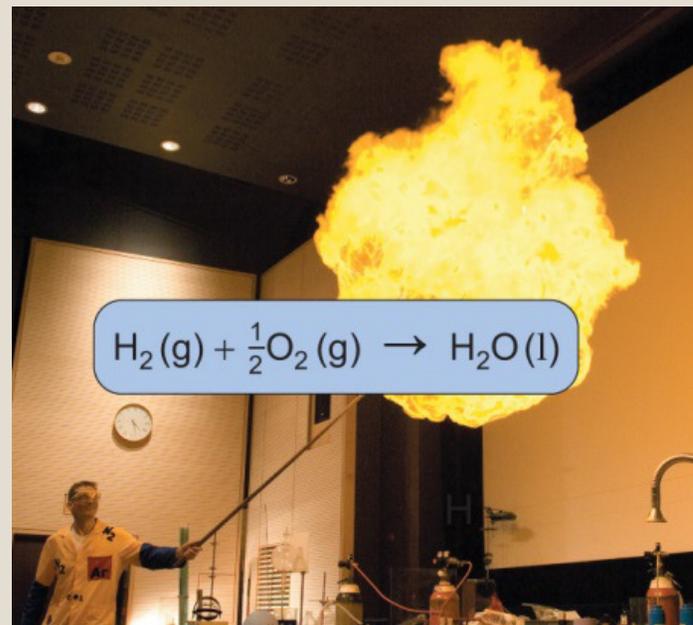
É o caso quando o número de moléculas for muito grande!



A questão química: a espontaneidade de processos...



The formation of frost and ice from gaseous or liquid water is spontaneous below 0 °C but not above 0 °C.



- 1) Como saber se uma reação química é espontânea ou não?
- 2) Uma dada reação em dadas condições é não-espontânea. É possível alterar essa situação? Como?
- 2) Como quantificar a espontaneidade de uma reação química?



Termodinâmica: modelo criado para descrever sistemas e suas transformações.

A termodinâmica está fundamentada em dois conceitos e construída a partir de dois princípios, gerais!

Dois princípios:

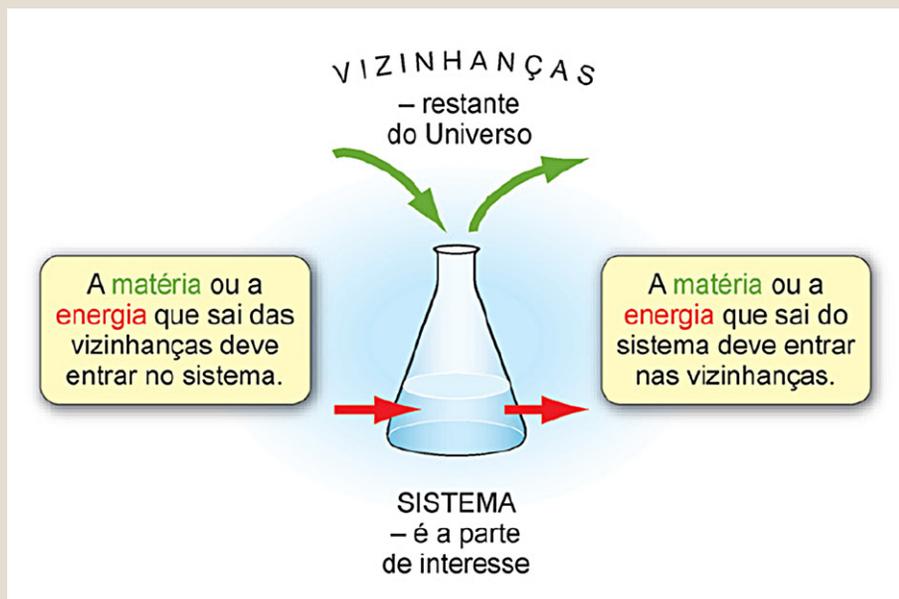
1ª Lei da TD: O princípio da conservação de energia.

2ª Lei da TD: Em processos espontâneos há aumento da entropia total do Universo.



Voltando ao critério de espontaneidade...

Processos espontâneos são aqueles aumentam a entropia do Universo.



$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças})$$

$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças}) > 0 \quad \text{Processo espontâneo}$$

$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças}) < 0 \quad \text{Processo não espontâneo}$$

$$\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{vizinhanças}) = 0 \quad \text{Processo está no equilíbrio}$$



A hipótese de Boltzmann:

Há uma conexão entre a entropia (S) de um sistema e a distribuição mais provável (W_{\max}) de energia dos seus constituintes microscópicos

$$S = k_B \ln W_{\max}$$

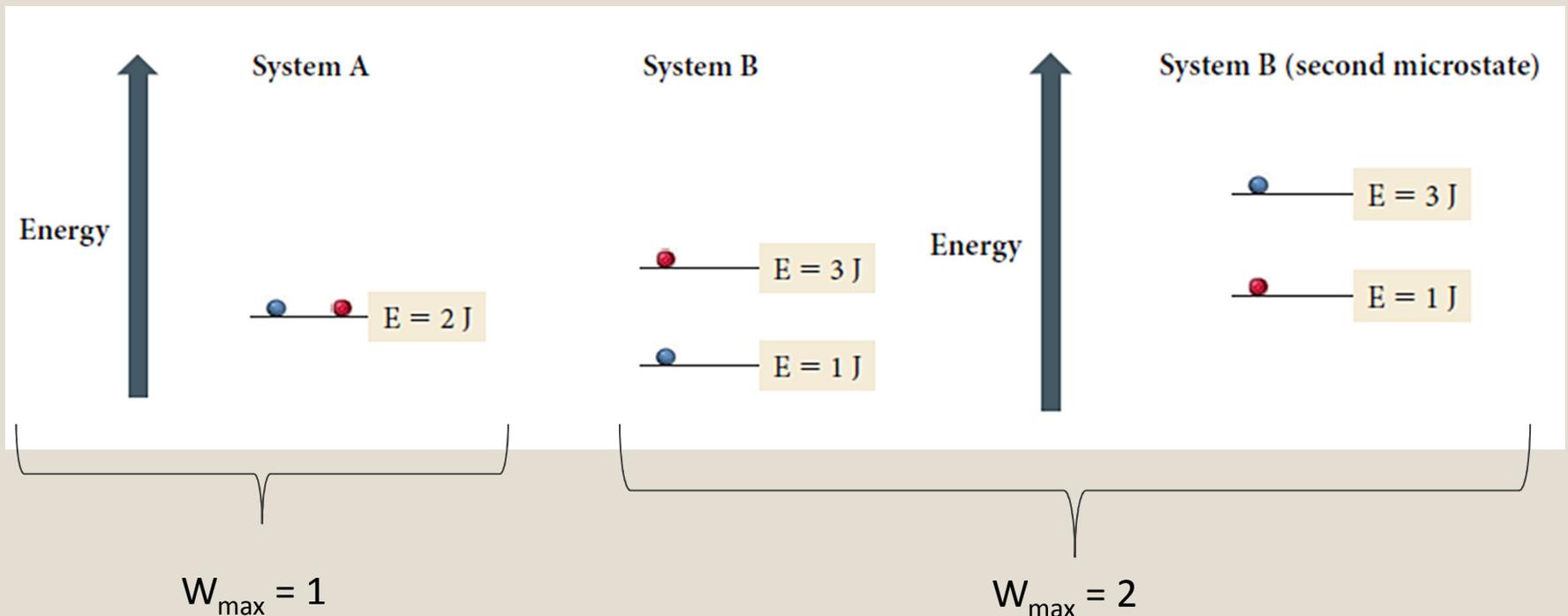
$$[S] = [k_B] = \text{J K}^{-1}$$

Entropia (S) é uma função termodinâmica que aumenta com o número de possíveis distribuições energéticas microscópicas dos componentes do sistema (microestados) para um dado estado macroscópico (macroestado).



Entropia (S) é uma função termodinâmica que aumenta com o número de possíveis distribuições energéticas microscópicas dos componentes do sistema (microestados) para um dado estado macroscópico (macroestado).

Ex: Dois sistemas formados por 2 partículas, uma azul e outra vermelha, energia total de 4 J.



$$S(\text{sistema 2}) > S(\text{sistema 1})$$



Usando a hipótese de Boltzmann

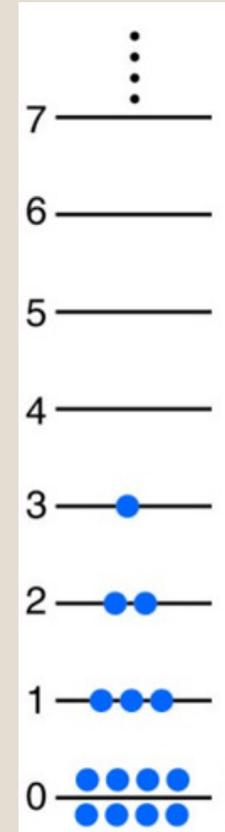
a) Aquecimento de uma amostra

Nosso sistema exemplo:

- ✓ 14 moléculas.
- ✓ A energia total das 14 moléculas é 10, em unidades arbitrárias.

Inicialmente:

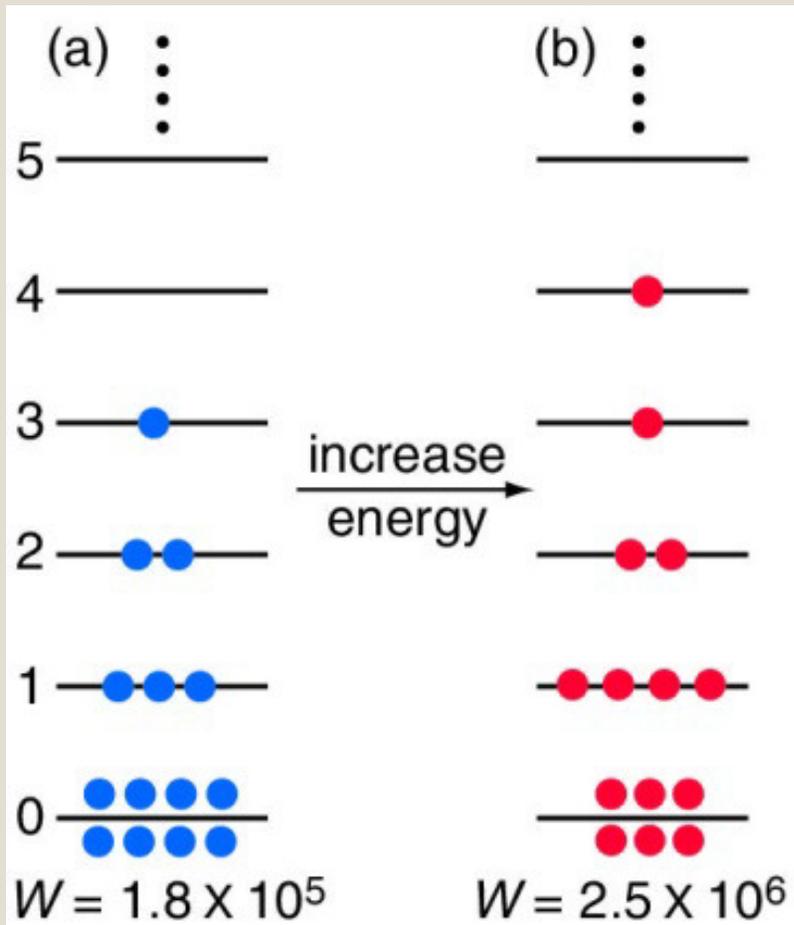
Energia, ϵ_i	0	1	2	3	4	5
População, n_i	8	3	2	1	0	0



Ao aquecer: mais níveis se tornam disponíveis.  Ex: a energia das moléculas aumenta de 10 para 15

Energia, ϵ_i	0	1	2	3	4	5
População, n_i	6	4	2	1	1	0





Aumento de temperatura



As moléculas têm mais níveis de energia disponíveis; **podem se espalhar mais nesses níveis.**



W aumenta.



Como $S = k_B \ln W$

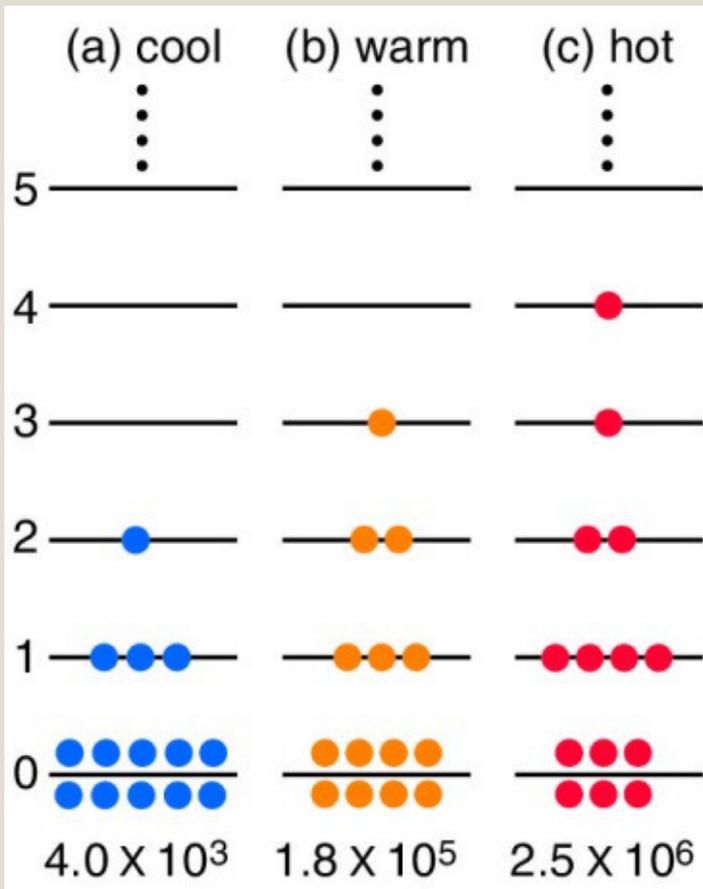


S aumenta!



b) Efeito da temperatura

O nosso sistema exemplo em 3 diferentes situações (mesmo aumento de energia: 5 unidades):



ϵ_i	0	1	2	3	4	5
n_i :T baixa (E = 5)	10	3	1	0	0	0
n_i :T média (E = 10)	8	3	2	1	0	0
n_i :T alta (E = 15)	6	4	2	1	1	0



ε_i	0	1	2	3	4	5	W	ln W
$\Delta = 5$ { n_i : T baixa (E = 5)	10	3	1	0	0	0	$4,0 \times 10^3$	8,29
$\Delta = 5$ { n_i : T média (E = 10)	8	3	2	1	0	0	$1,8 \times 10^5$	12,1
$\Delta = 5$ { n_i : T alta (E = 15)	6	4	2	1	1	0	$2,5 \times 10^6$	14,7



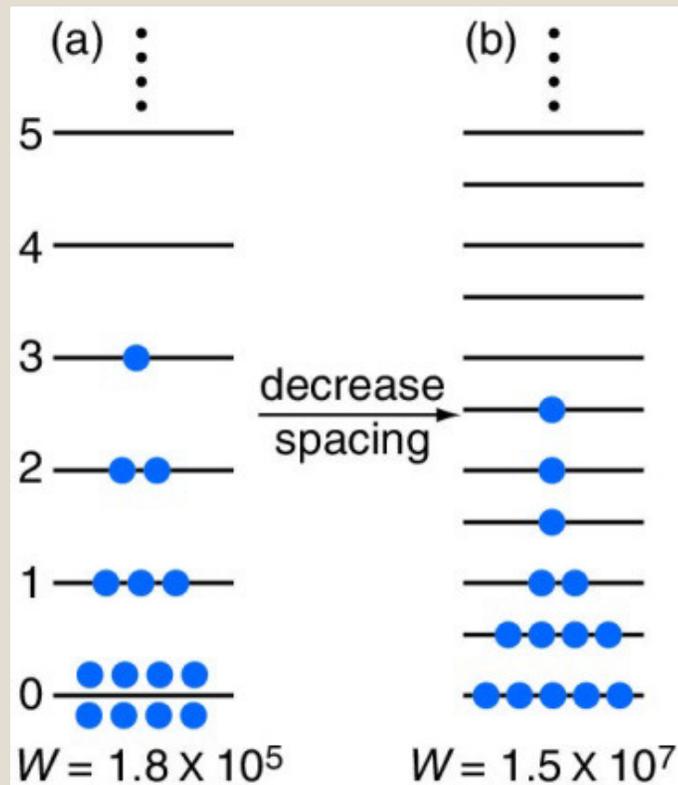
Para um mesmo aumento de energia, quanto menor a temperatura, maior o aumento de entropia!



c) Expansão de um gás

- ✓ Matéria: movimentos internos: translação, vibração, rotação, eletrônico, nuclear ...
- ✓ Gás: a maioria dos níveis energéticos está associado à translação.
- ✓ Da mecânica quântica: o espaçamento dos níveis translacionais é inversamente proporcional ao volume ocupado pelo gás.

O nosso sistema exemplo: ao aumentar o volume do recipiente que contém as 14 moléculas:...



A temperatura constante, aumento de volume (ou diminuição de pressão) aumenta a entropia!



e) Aumento da massa molar

- ✓ Da mecânica quântica: o espaçamento dos níveis translacionais é inversamente proporcional à massa das moléculas.



Maior volume, maior massa → menor o espaçamento → maior a entropia.

Ex: a 298 K e 1 bar:

Gás	He	Ne	Ar	Kr	Xe
S / J K ⁻¹ mol ⁻¹	126	146	155	164	170



e) Mudanças de estado

Gás: possui muitos níveis de energia translacional disponíveis.



Moléculas no líquido têm menos graus de liberdade, no sólido menos ainda.



$$S(\text{gás}) \gg S(\text{líquido}) > S(\text{sólido})$$

Água a 298 K	S / J K ⁻¹
sólido	38
líquido	70
gás	189



Conclusão:

- A entropia aumenta com a temperatura; i.é., ao fornecer energia ao sistema, sua entropia aumentará.
- Absorção de uma dada quantidade de energia resultará num maior aumento de entropia quanto menor for a temperatura.
- A entropia aumenta com a expansão de um gás e decresce com a compressão.
- A entropia de um gás aumenta com o aumento da massa dos átomos/moléculas.
- A entropia de uma substância no estado gasoso é maior do que quando está no estado líquido que é maior do que quando está no estado sólido.

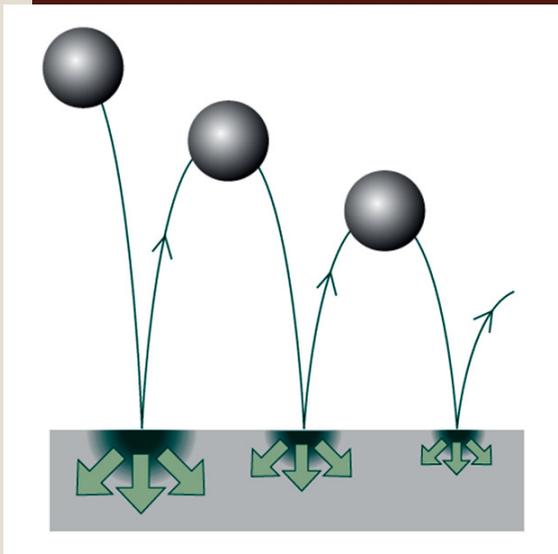
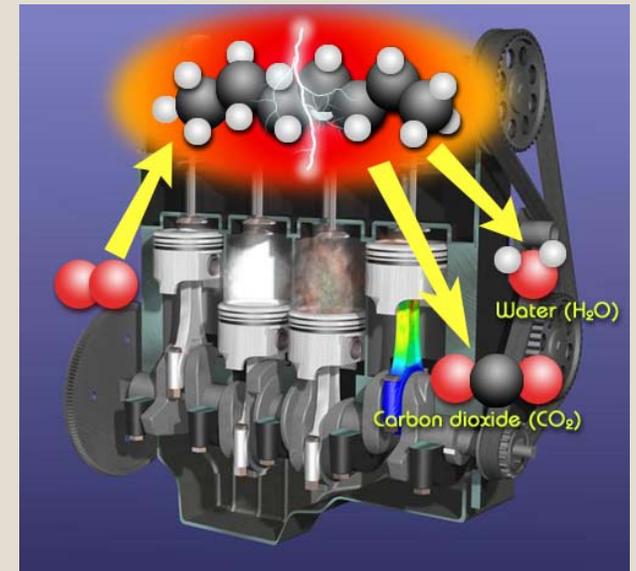
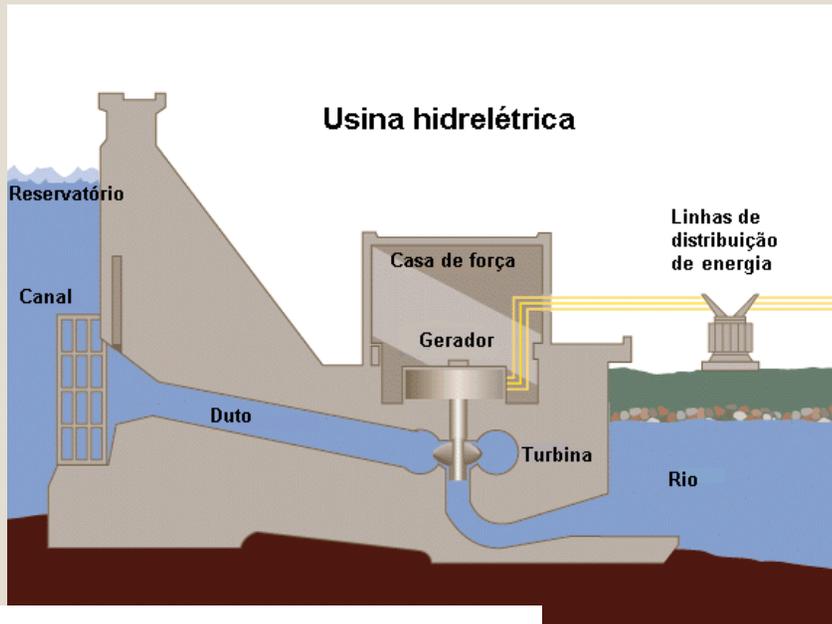
A teoria apresentada para conceituar a entropia chama-se **termodinâmica estatística!**

Note que na tabela acima não aparece uma vez sequer a palavra **desordem**, portanto, a sua relação com a entropia deve ser abandonada, excluída. Hoje, só mesmo para tentar explicar a leigos e crianças (mas é uma explicação falha, incompleta)



A pergunta:

O que se pode falar sobre a qualidade da energia do sistema depois de sofrer um processo espontâneo?



Houve piora na qualidade da energia.

Houve degradação da energia.

Em conclusão: processos espontâneos não são aqueles que levam a uma maior desordem do sistema.

Processos espontâneos são aqueles nos quais o sistema, no seu estado final tem a energia de seus átomos e/ou moléculas mais distribuída entre os possíveis níveis de energia.

A “qualidade” da energia do sistema piora num processo espontâneo.

Processos espontâneos ocorrem com degradação de energia.



Essa senhora
sabe
termodinâmica?



Em busca de uma maneira de se calcular a entropia...

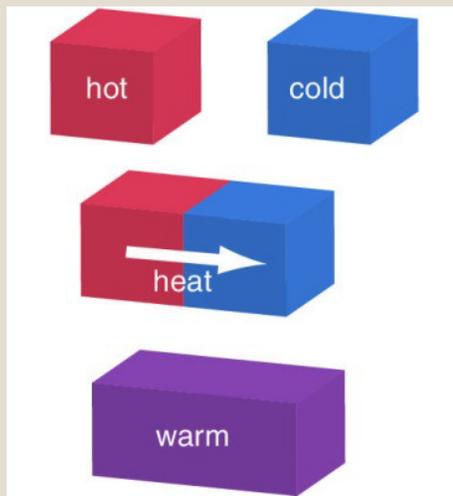
Termodinâmica Estatística:

$$S = k_B \ln W_{\max}$$

Forma de cálculo de entropia não muito trivial.

Termodinâmica Clássica:

Calor: **energia** transferida devido a uma diferença de temperatura!



Como calcular calor numa transformação?



calorimetria

$$\text{capacidade calorífica} = \frac{\text{(quantidade de calor fornecida)}}{\text{(massa de substância) x (variação de temperatura)}}$$

→ Capacidade molar específica: C_m

capacidade molar específica =

$$= \frac{\text{(quantidade de calor fornecido)}}{\text{(quantidade de substância, em mol) x (variação de temperatura)}}$$

$$C_m = \frac{dq}{n \times dT}$$



$$C_m = \frac{q}{n \times dT}$$

Para gases:

Capacidade molar a pressão constante: $C_{P,m} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P$

Capacidade molar a volume constante: $C_{V,m} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V$

Calor não é propriedade ou função de estado do sistema.
É energia transferida ao sistema durante uma transformação!



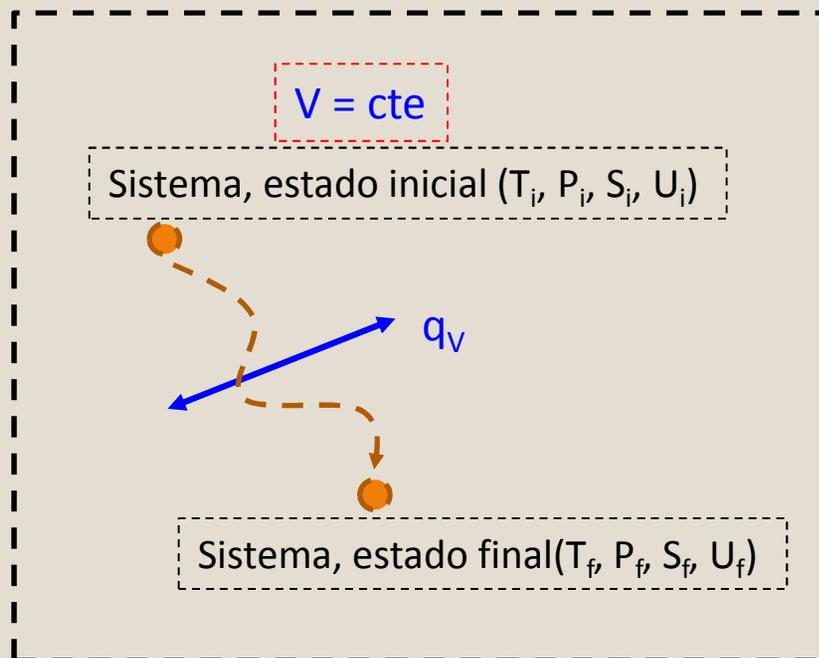
Uma propriedade de Estado: Energia Interna (U)

Sistema:

Propriedades de Estado:
P, V, T, S, U

Termodinâmica Estatística: a energia interna de um sistema é a “soma” das energias das partículas constituintes do sistema.

Termodinâmica Clássica: O calor transferido a um sistema numa transformação a **volume constante** é igual à sua variação de energia interna.



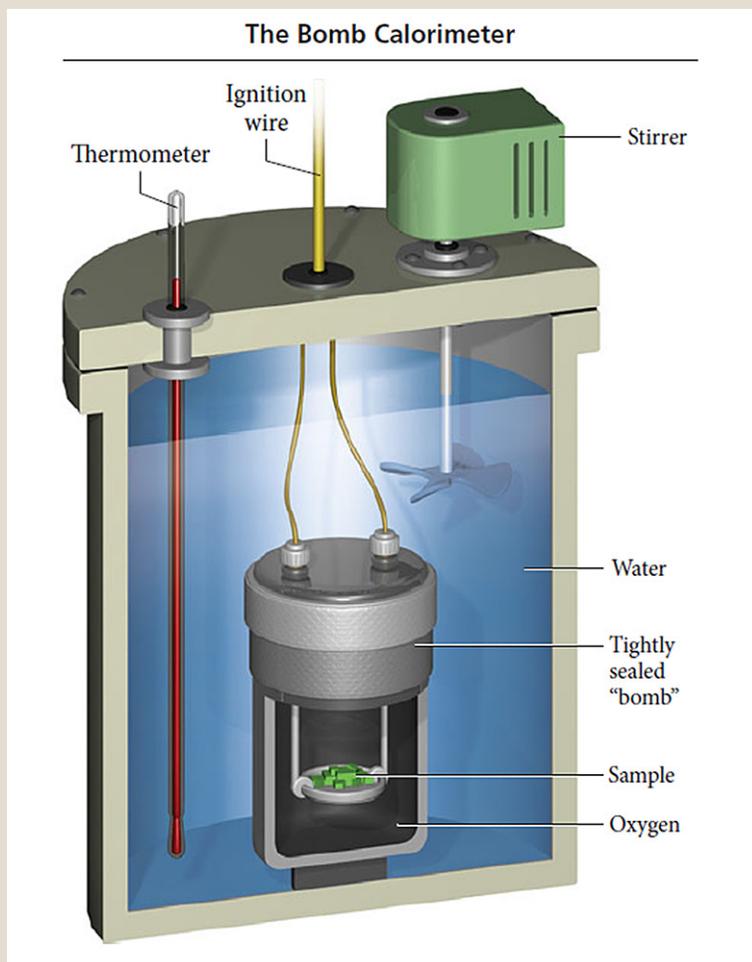
Quando $V = \text{constante}$:

$$\Delta U = U_f - U_i = q_V$$



Determinação de “calores de combustão”

Bomba calorimétrica:
sistema com $V = \text{constante}$



1) Mede-se ΔT

2) Usando as equações da calorimetria:
calcula-se $q_{\text{reação}}$

3) Como $V = \text{cte}$ \rightarrow $q_{\text{reação}} = \Delta_r U!$

Usando as equações da termodinâmica
calcula-se $\Delta_r H!$

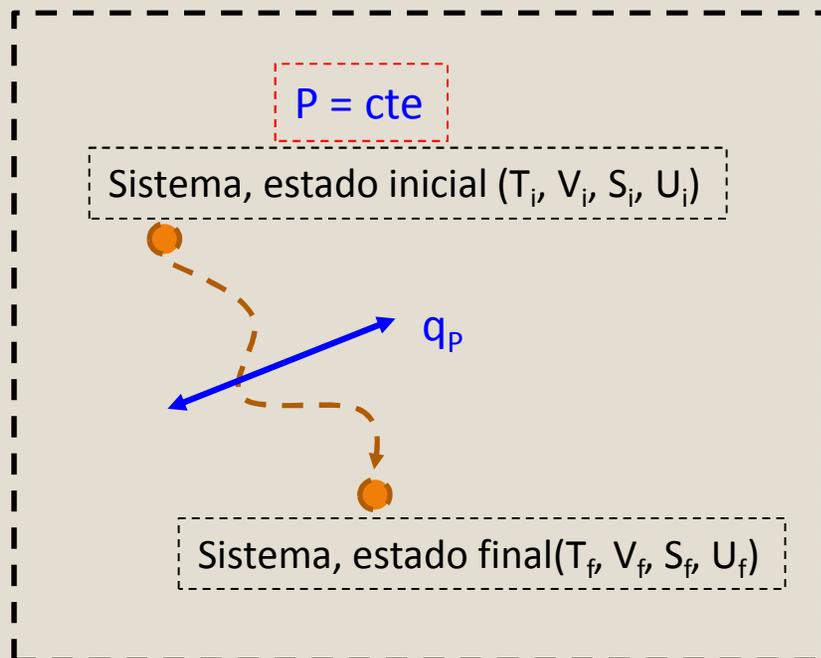
Outra função de estado: Entalpia, H

Definimos : $H = U + PV$

Termodinâmica Clássica: O calor transferido a um sistema numa transformação a **pressão constante** é igual à sua variação de entalpia.

Sistema:

Propriedades de Estado:
P, V, T, S, U, H



Quando $P = \text{constante}$:

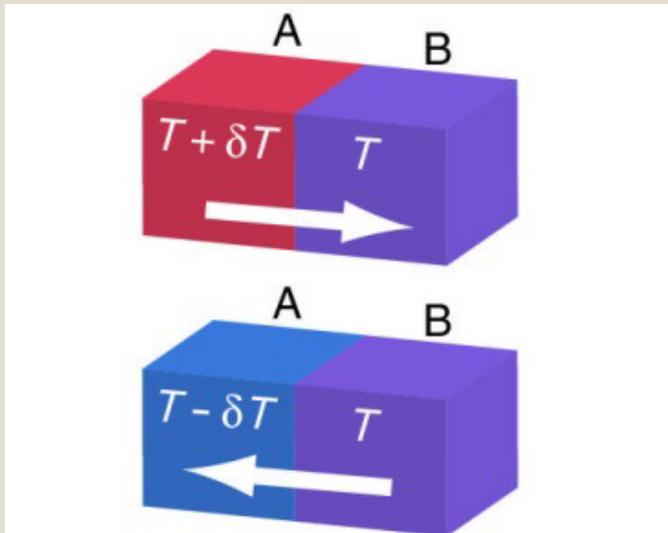
$$\Delta H = H_f - H_i = q_p$$



Da Termodinâmica Clássica:

Se uma pequena quantidade de calor, dq_{rev} é fornecida **em condições reversíveis** a um sistema na temperatura T_{sis} , a variação de entropia do sistema é dada por

$$dS_{\text{sis}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sis}}}$$



Processo reversível

Já vimos que:

- A entropia aumenta com a temperatura; i.é., ao fornecer energia ao sistema, sua entropia aumentará.
- Absorção de uma dada quantidade de energia resultará num maior aumento de entropia quanto menor for a temperatura.



Para uma transformação infinitesimal: $dS_{\text{sis}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sis}}}$

ou

The diagram shows the equation $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ with three callout boxes:

- A blue callout box pointing to ΔS contains the text "Entropy change (JK⁻¹)".
- A purple callout box pointing to q_{rev} contains the text "Quantity of heat added reversibly (J)".
- An orange callout box pointing to T contains the text "temperature (K)".

Determinando a entropia

1) Variação de temperatura

Em sistemas químicos, geralmente as medidas são feitas a pressão constante.

Capacidade molar a pressão constante: $C_{p,m}(T) = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$

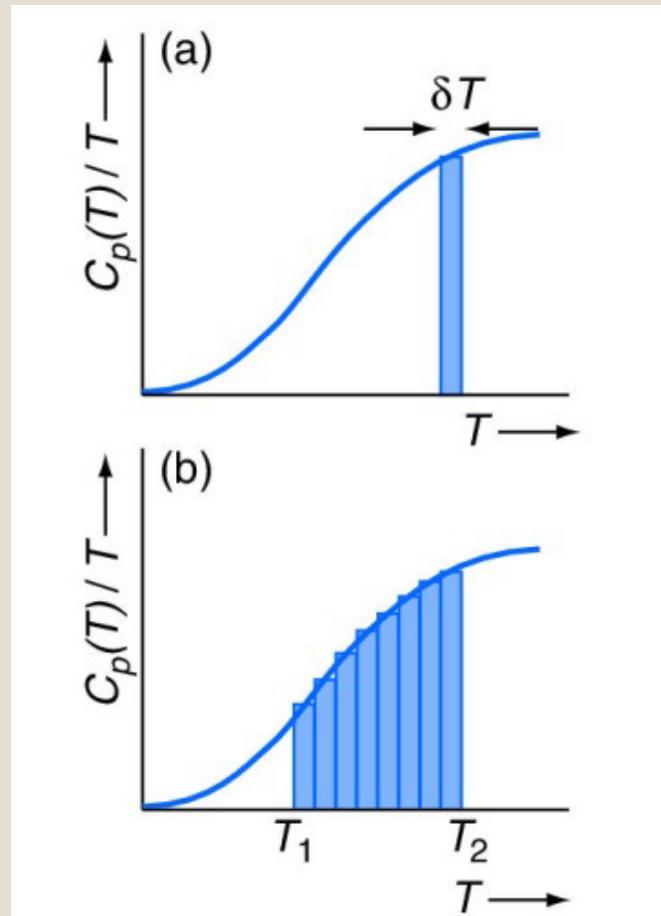
A pressão constante: $dq_p = dH \quad \longrightarrow \quad dq_p = dH_m = C_{p,m}(T)dT$

$$dS_{\text{sis}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sis}}} \quad \longrightarrow \quad dS = \frac{dH_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_p(T)dT}{T} \quad \longrightarrow \quad \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)dT}{T}$$

Admitindo $C_p = \text{constante}$ $\quad \longrightarrow \quad \int_{S_i}^{S_f} dS = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$ $\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$



$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T) dT}{T}$$



Valores tabelados: $C(T) = a + bT^2 + cT^3 + \dots$



E se houver mudanças de fase?

$$dS = \frac{dH_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_p(T)dT}{T}$$

Como calcular a variação de entropia para o aquecimento a pressão constante de T_i a T_f ?

A uma dada pressão:
para uma mudança de fase:

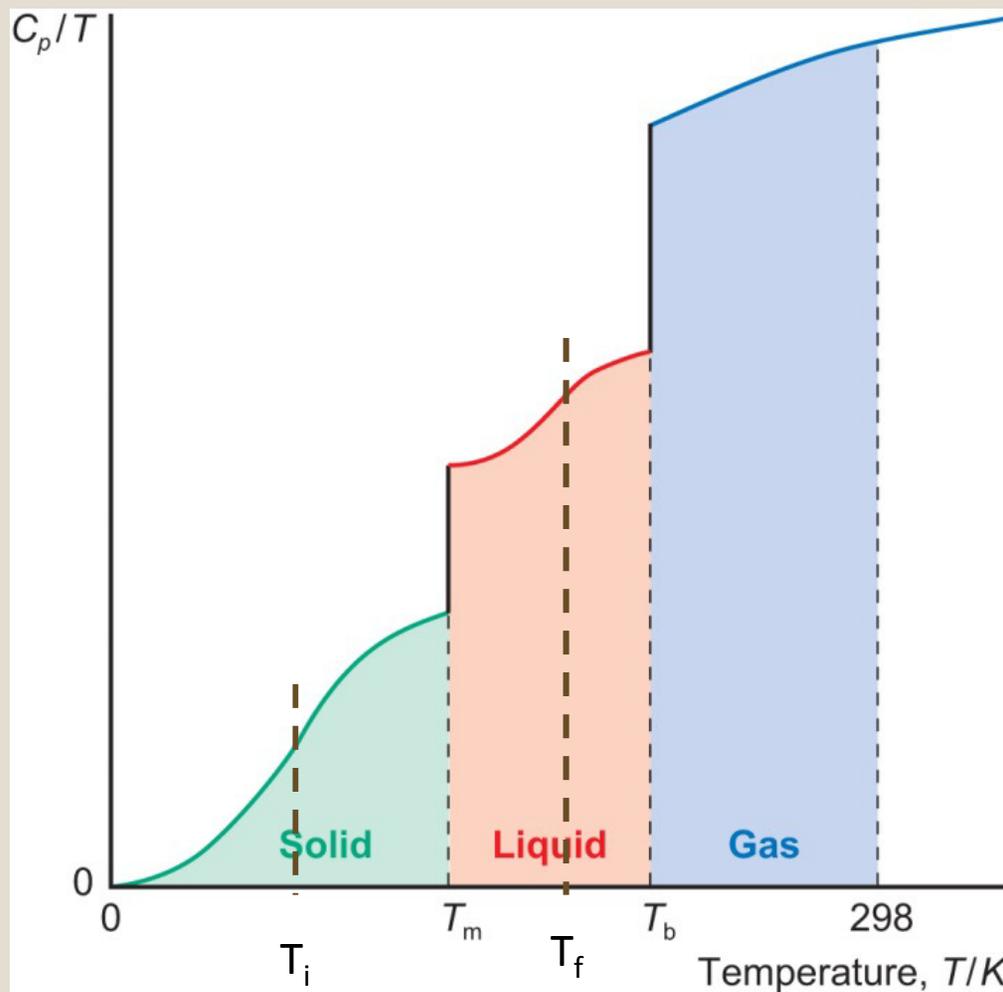
$T = \text{cte}$ e ΔH é constante!!



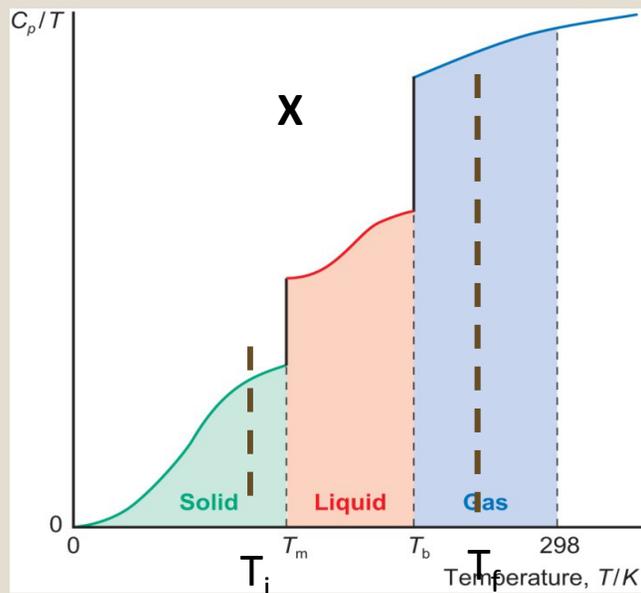
$\Delta_{\text{trans}}H$



$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{trans}}H}{T_{\text{trans}}}$$

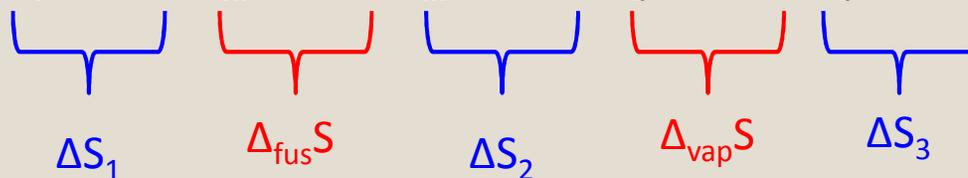


Calcular a variação de entropia de **X** para o aquecimento a pressão constante de T_i a T_f



$$\Delta S = S_f - S_i$$

Independente do caminho!

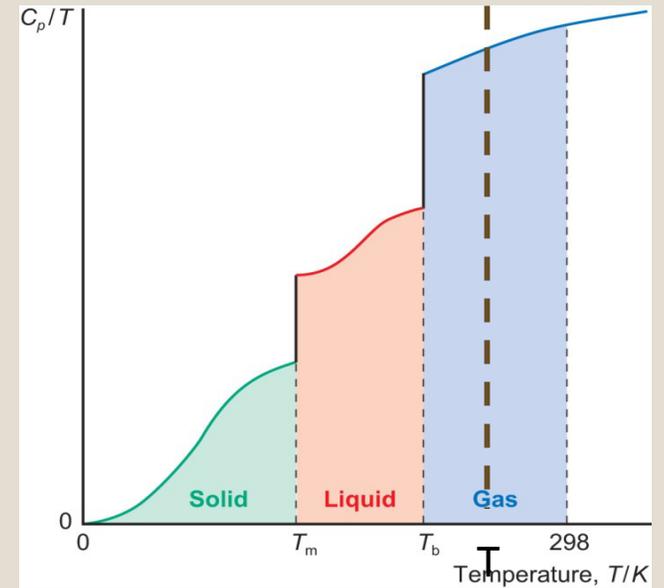


$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_m} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_p(g)dT}{T}$$



Entropias absolutas e a 3ª Lei da Termodinâmica

Se a temperatura inicial for 0 K:



$$\Delta S = \int_{0\text{K}}^{T_m} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)dT}{T} = S(T) - S(0) = 0$$

3ª Lei da Termodinâmica: Todos os sólidos cristalinos perfeitos têm a mesma entropia a 0 K.

Por “convenção” toma-se o valor zero para a entropia de todos os sólidos cristalinos perfeitos a 0 K.

Remember

Boltzmann: $S = k_B \ln W$



$$S(T) = \int_{0K}^{T_m} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

Permite tabelar
valores de entropias
absolutas

