

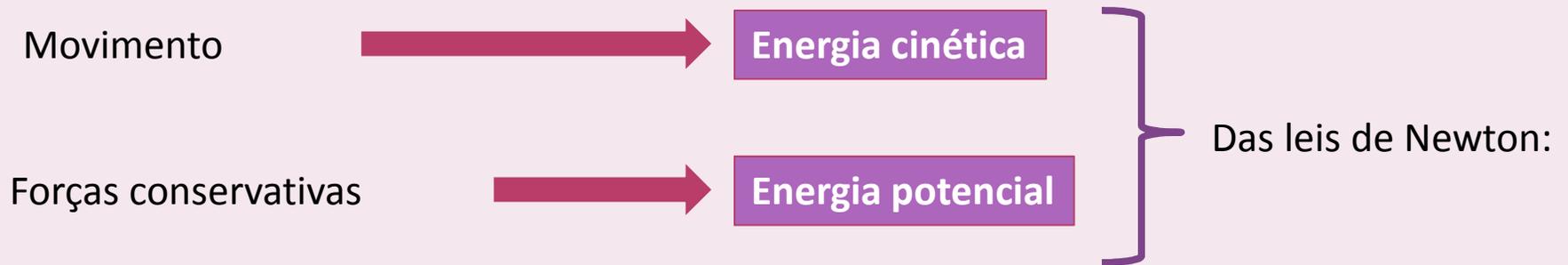
# TERMODINÂMICA QUÍMICA

## *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!!

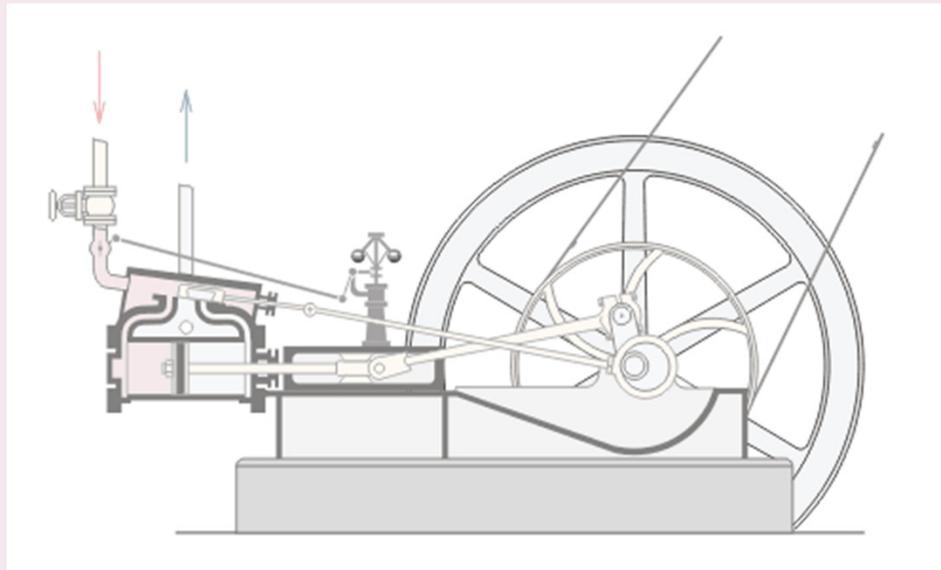


Conceito de Trabalho

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

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

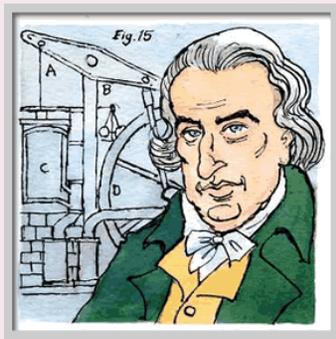
**Máquina a Vapor:**



A máquina a vapor converte calor em movimento mecânico!



James Watt:



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

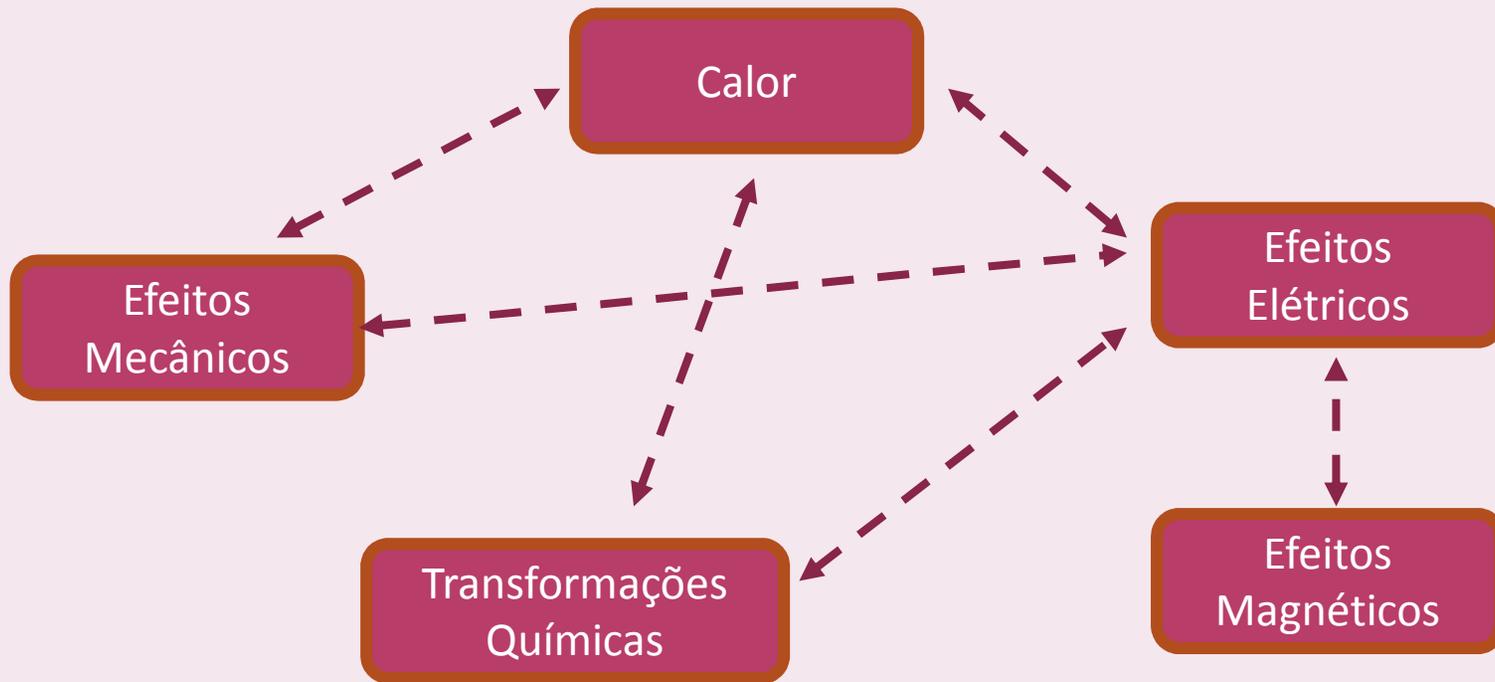
- ✓ Mediu o trabalho realizado.
- ✓ Mostrou que carvão produz calor e carvão produz trabalho.

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:

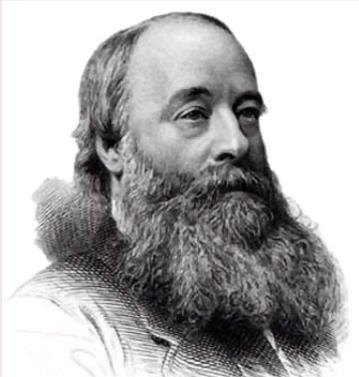
Efeitos mecânicos: tem a ver com o movimento.

Efeitos elétricos e magnéticos: ??

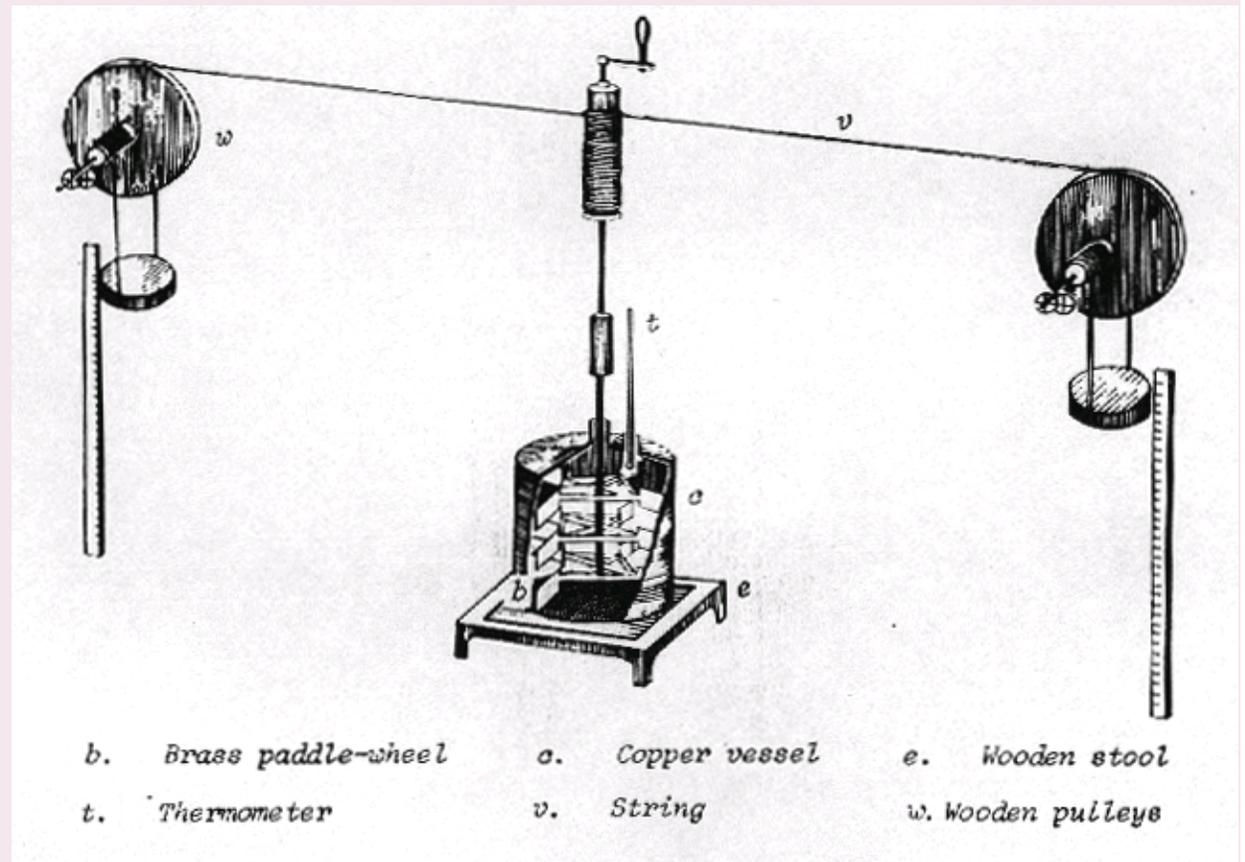
Calor: algo que a matéria possuía (teoria do calórico)

Transformações químicas: ?? (cozinha)

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

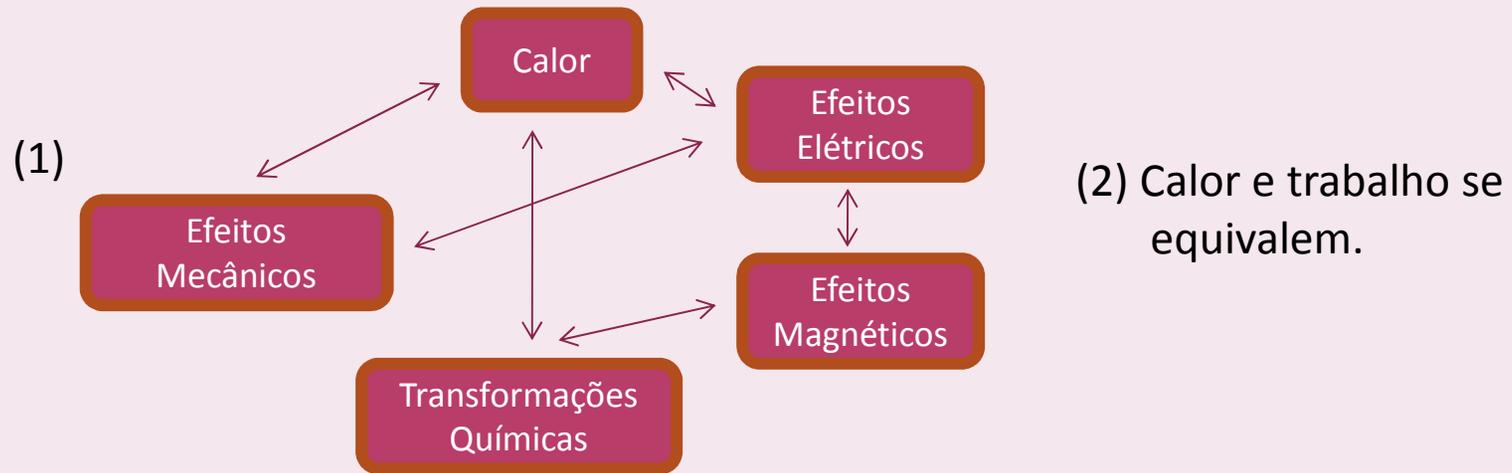


### Experimento da equivalência de calor e trabalho...



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

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”



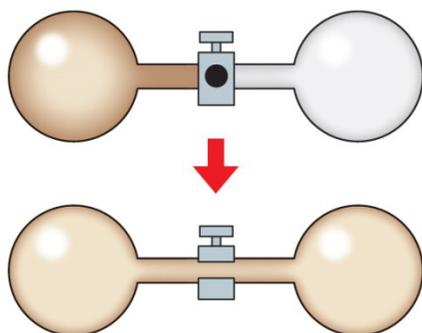
Da formulação matemática: criou uma nova função de estado chamada de **entropia**.

Formulou a 2ª Lei da Termodinâmica nestes termos:

**A entropia do universo tende a um máximo.**

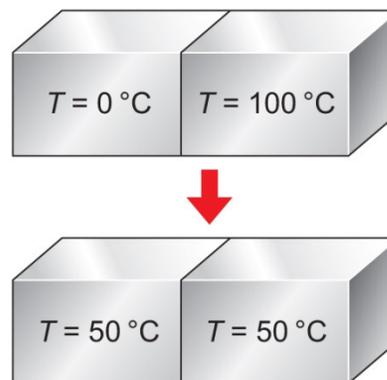
## A questão química: a espontaneidade de processos...

(a)



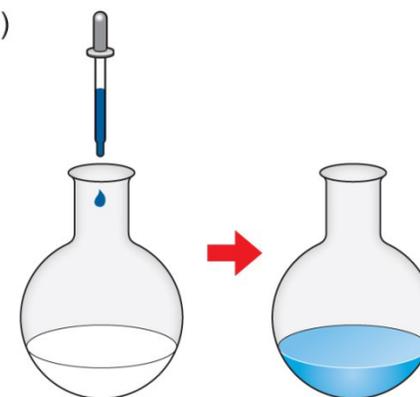
When the tap is opened, the gas expands into the empty bulb.

(b)



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

(c)



The ink diffuses through the solution.



Spontaneous

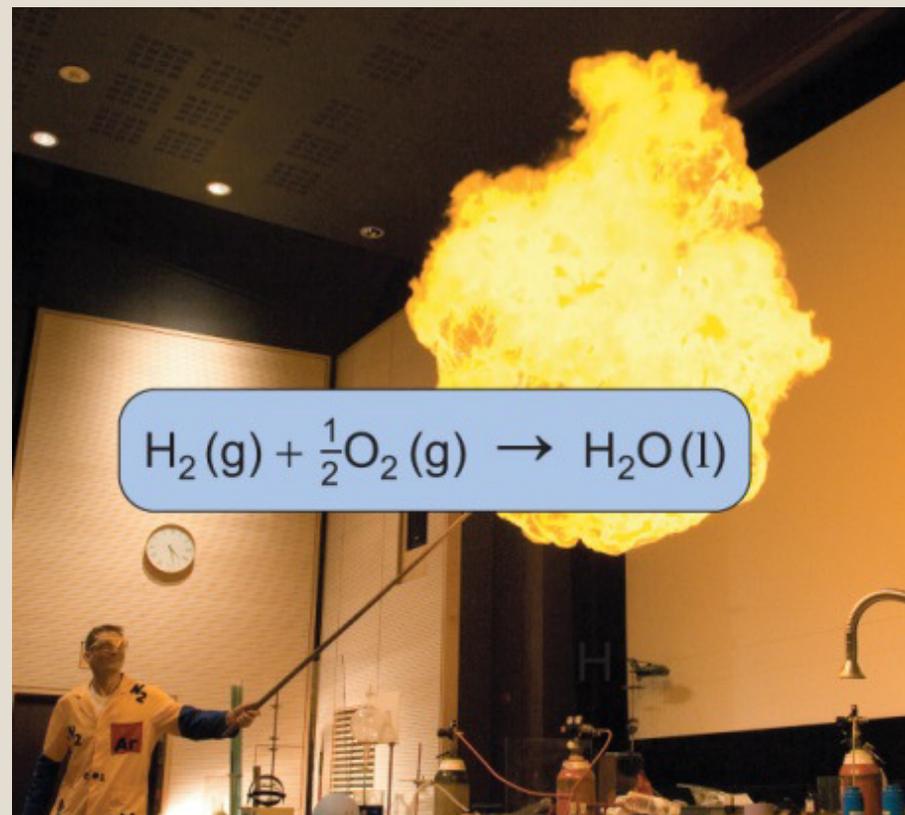


Nonspontaneous





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

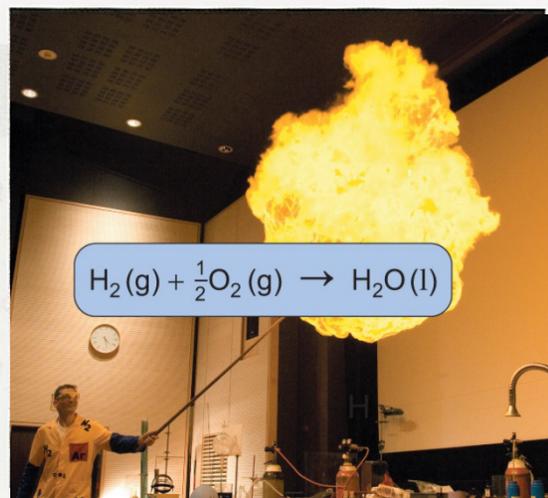


Duas perguntas:

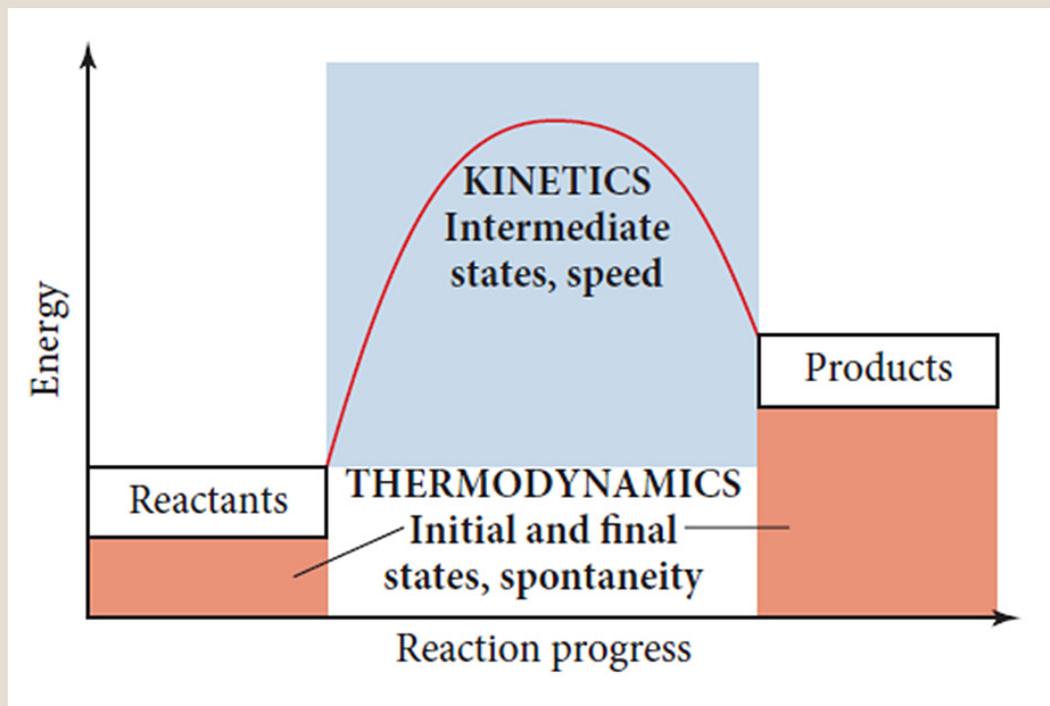
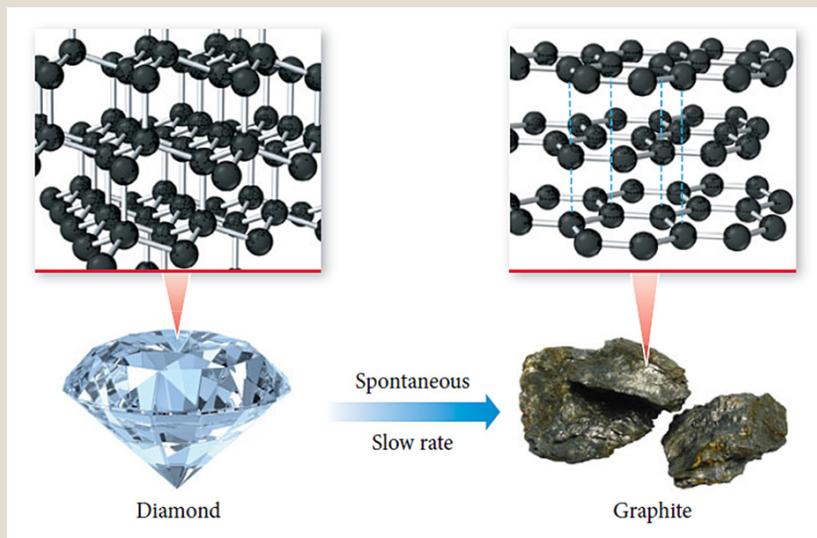
- 1) Como determinar a espontaneidade ou não de uma reação química?
- 2) Como quantificar a espontaneidade de uma reação química?



Não esquecer...



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

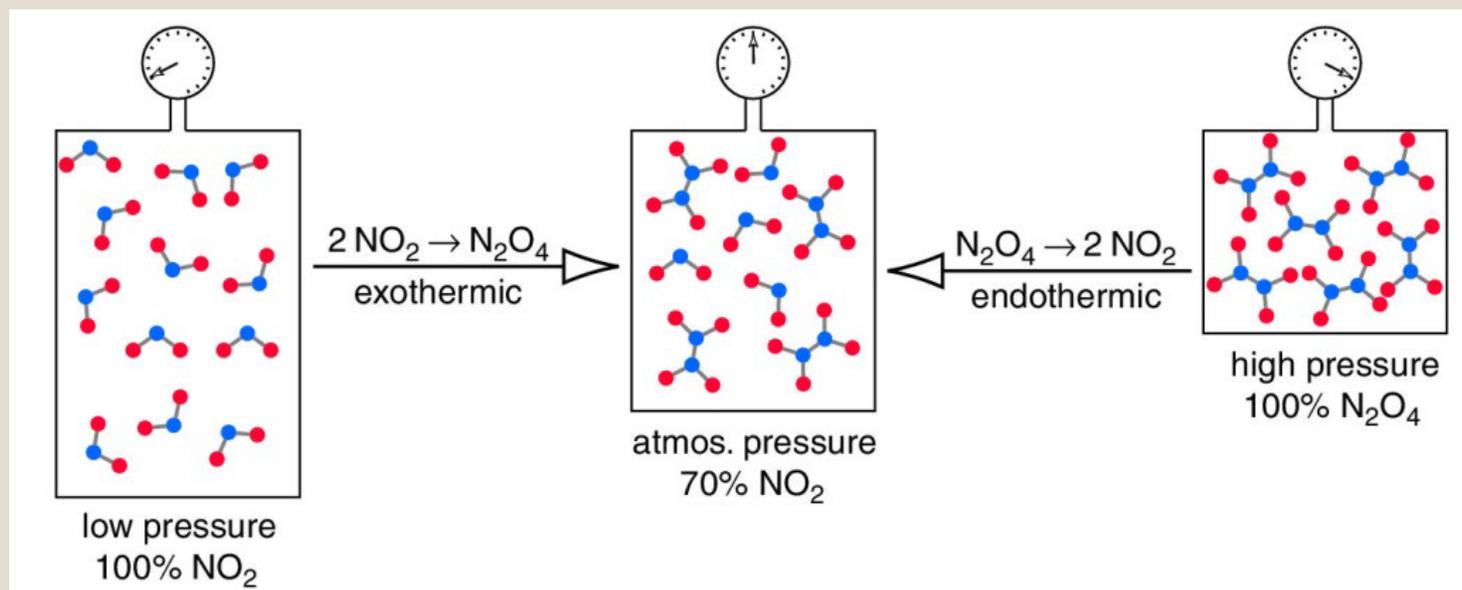


Em busca de um critério de espontaneidade...

Minimização de energia é um critério de espontaneidade?

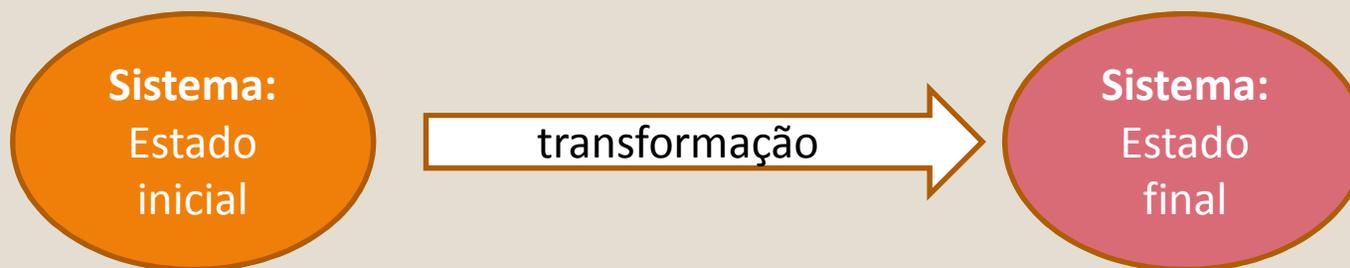


## Duas transformações espontâneas



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



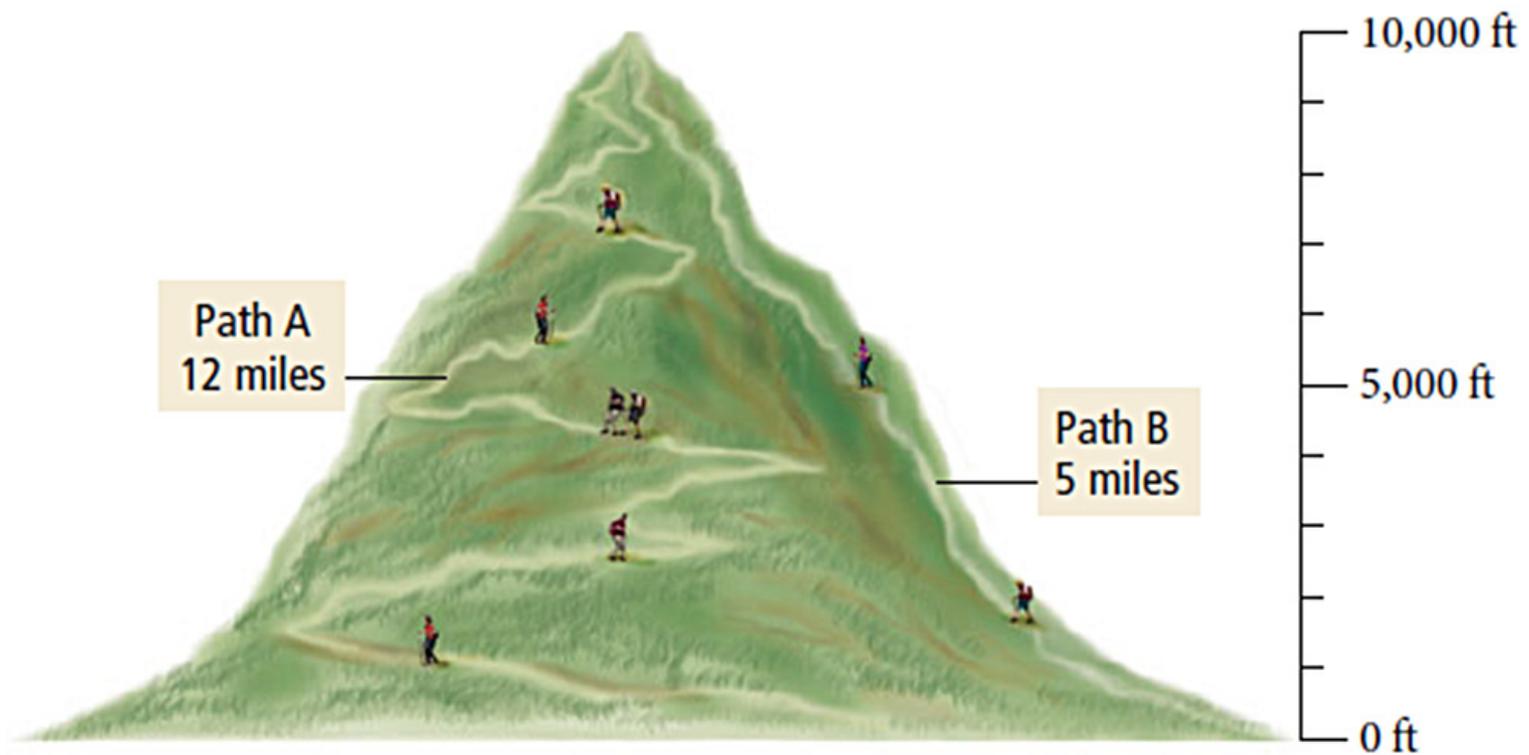
Caracterizado pelas  
funções de estado no  
estado final

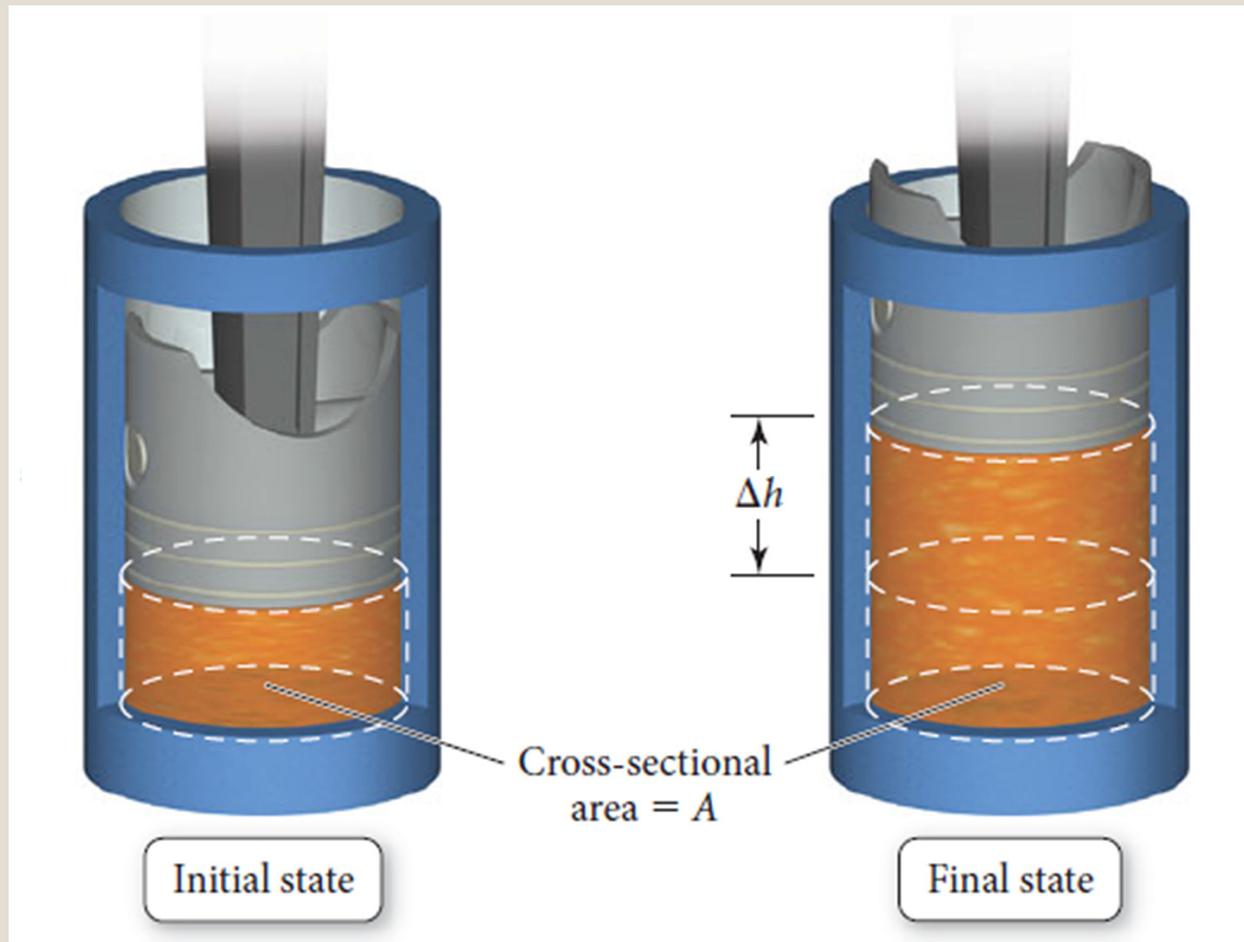
Função de estado: algo que o sistema **possui**, que se altera quando o sistema sofre uma transformação mas não depende de como ocorreu a transformação. Depende do estado.



## 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 )<sub>inicial</sub>

(P, T, V, entalpia,  
densidade, etc )<sub>final</sub>

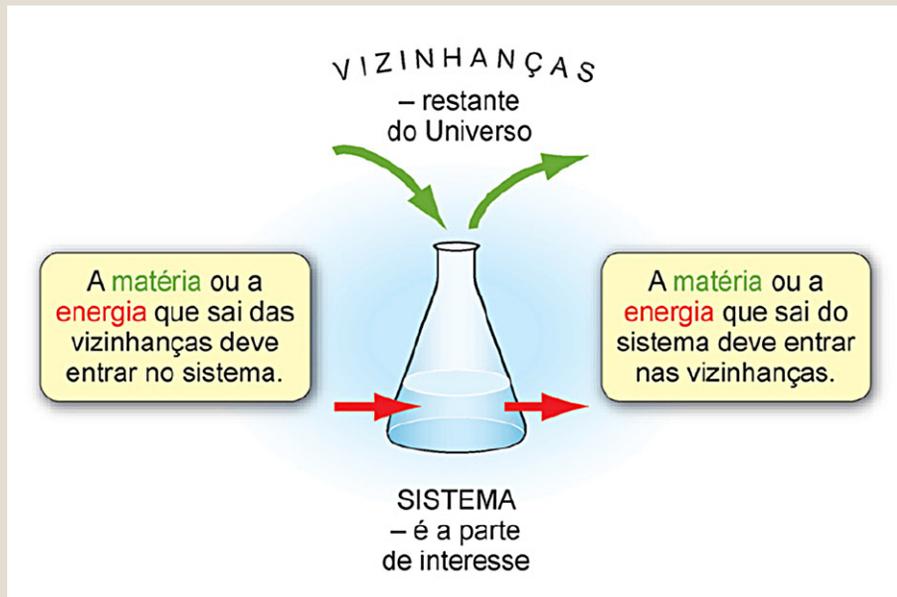
Não dependem de como  
ocorreu a expansão!



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, $\epsilon_i$	0	1	2	3	4	5	6	7
População, $n_i$	8	3	2	1	0	0	0	0



Uma distribuição ou microestado

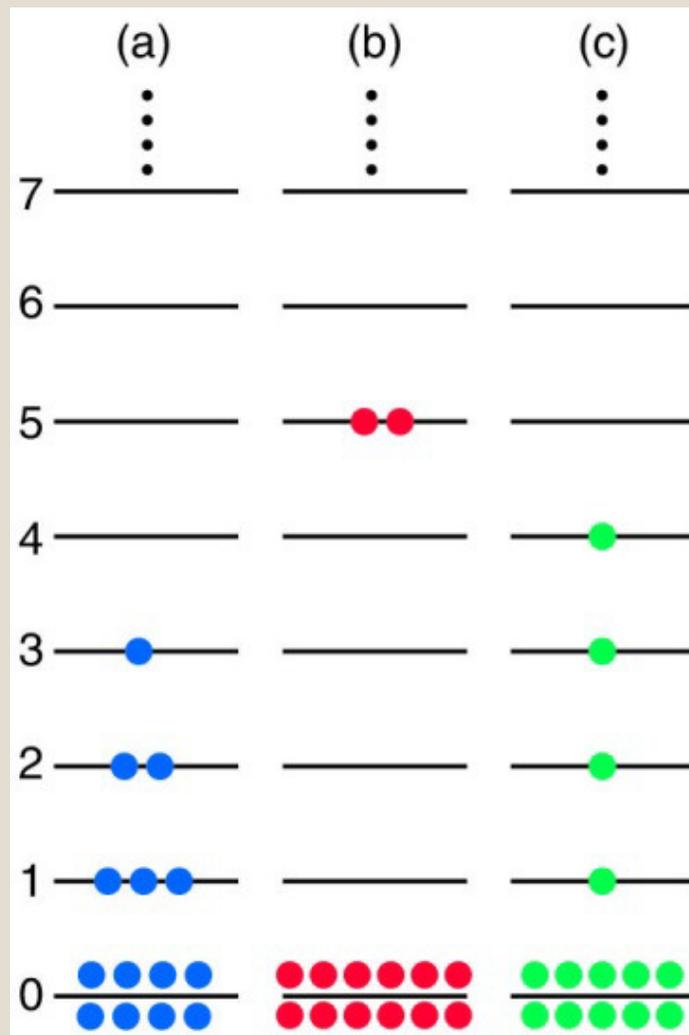
$$E = n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + n_4 \epsilon_4 + n_5 \epsilon_5 + \dots$$

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

$$E = 10$$



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)



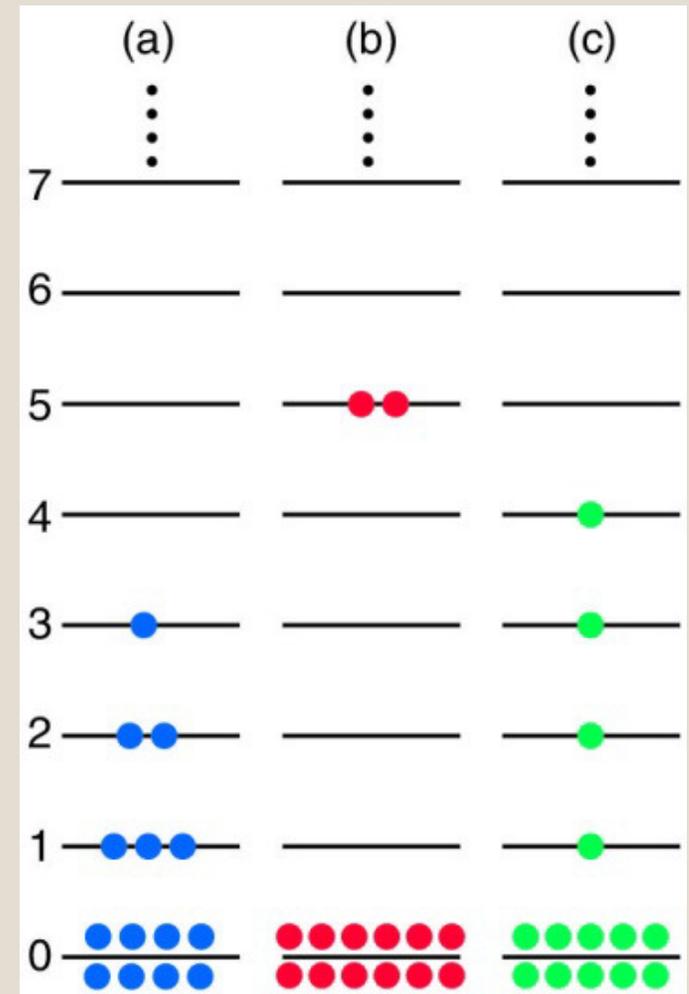
Energia, $\epsilon_i$	0	1	2	3	4	5	6	7
População, $n_i$	8	3	2	1	0	0	0	0

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

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

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

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 à distribuição de Boltzmann:

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

$\epsilon_i$  = 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 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

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

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



# CONTINUA

