

# TERMODINÂMICA QUÍMICA

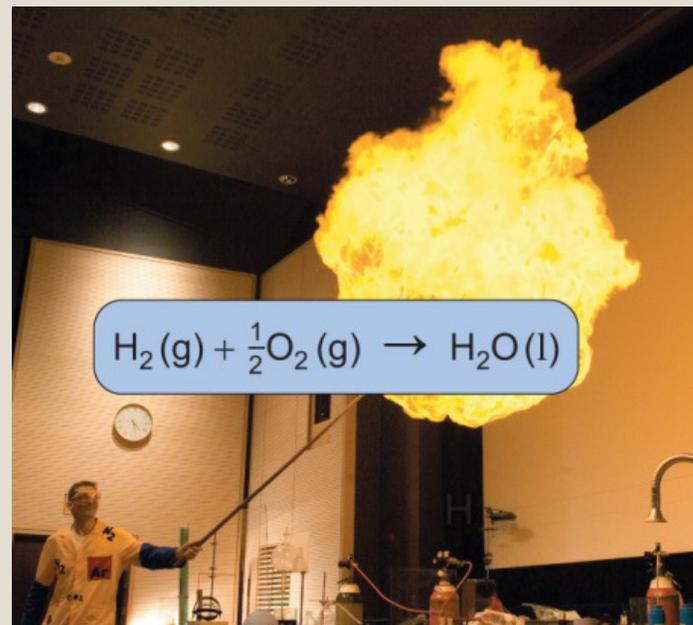
## *Espontaneidade e Equilíbrio*



## 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:

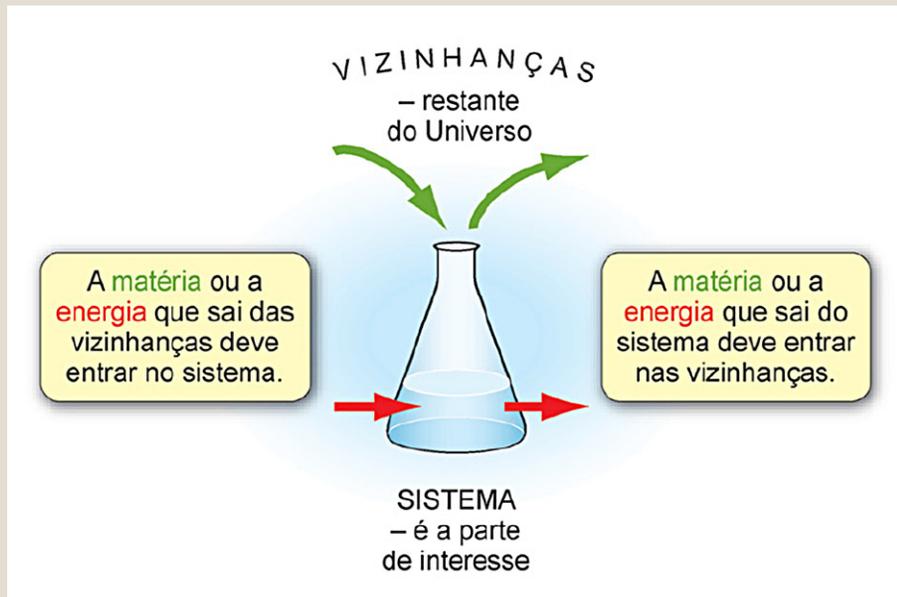
1ª Lei da TD: O princípio da conservação de energia.

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

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

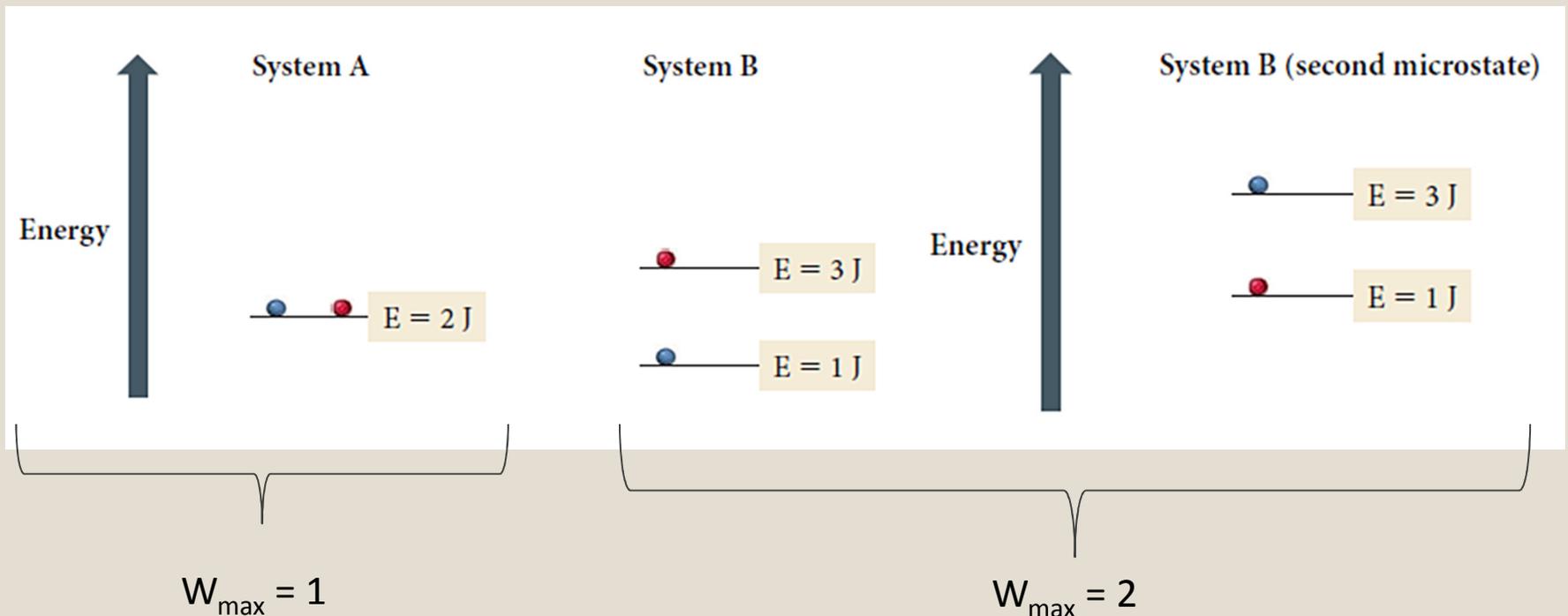
$$[S] = [k_B] = \text{J K}^{-1}$$

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

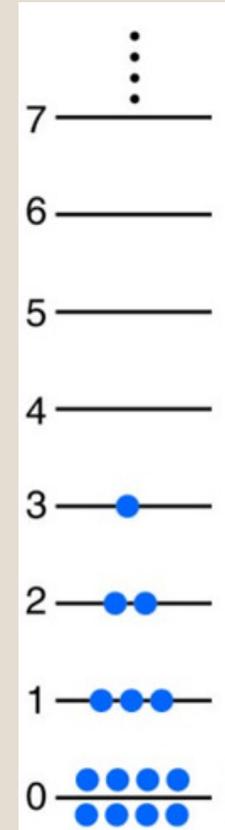
### a) Aquecimento de uma amostra

Nosso sistema exemplo:

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

Inicialmente:

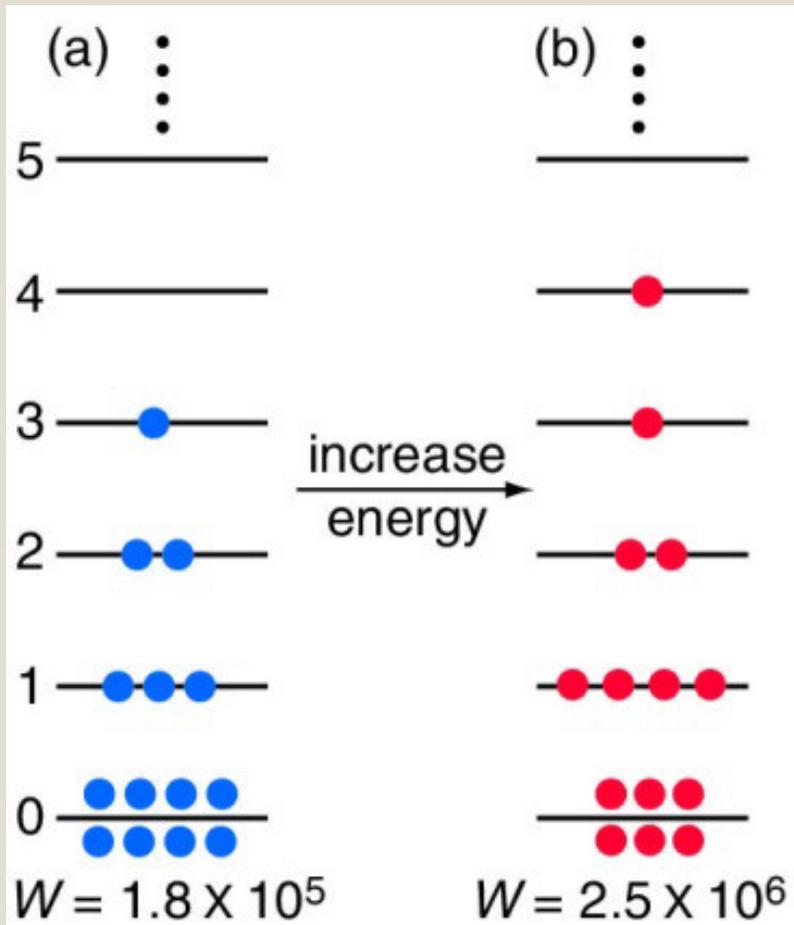
|                       |   |   |   |   |   |   |
|-----------------------|---|---|---|---|---|---|
| Energia, $\epsilon_i$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| População, $n_i$      | 8 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 |



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

|                       |   |   |   |   |   |   |
|-----------------------|---|---|---|---|---|---|
| Energia, $\epsilon_i$ | 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  $S = k_B \ln W$

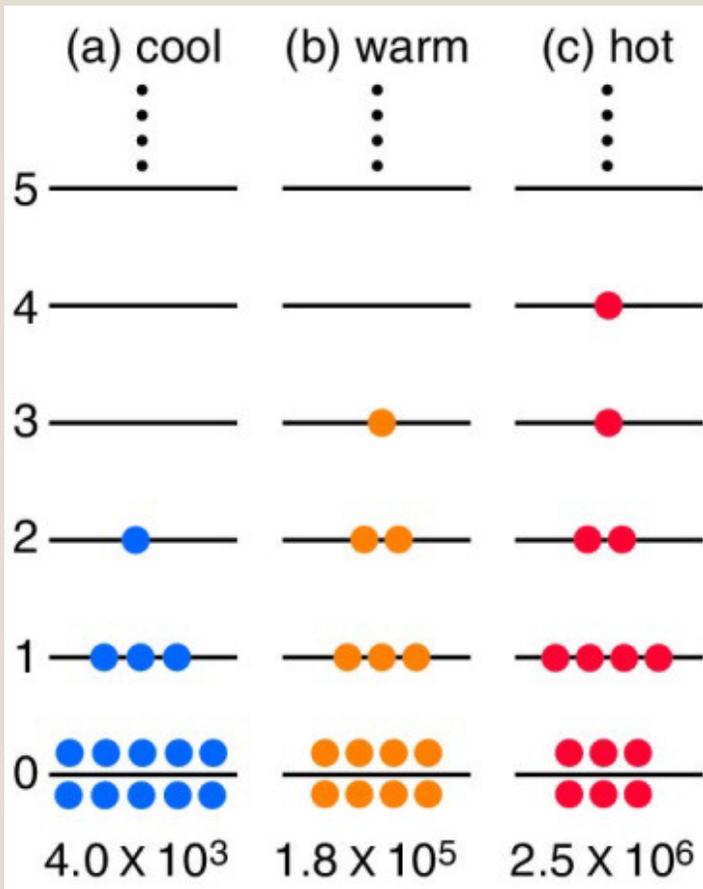


S aumenta!



b) Efeito da temperatura

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



| $\epsilon_i$             | 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 |



| $\varepsilon_i$                          | 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 |



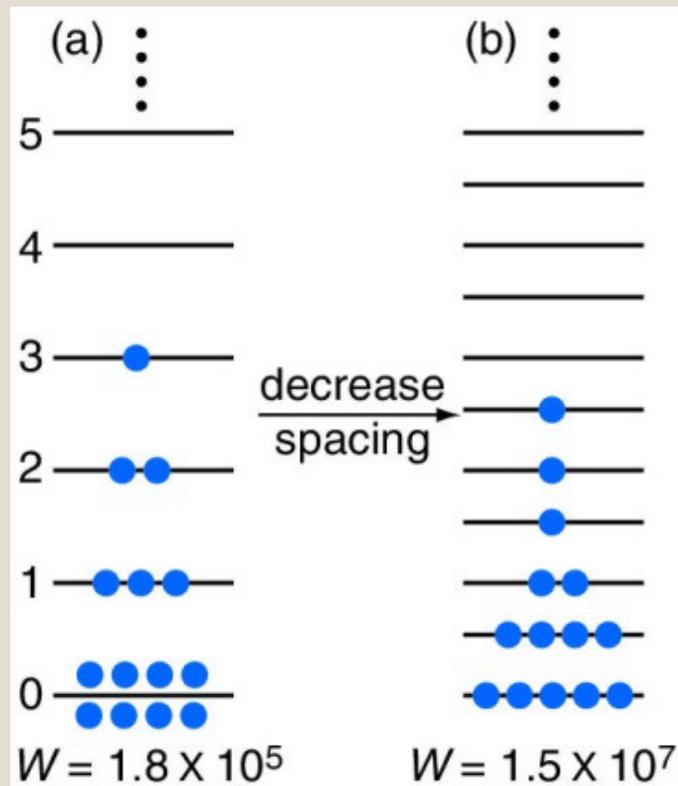
Para um mesmo aumento de energia, quanto menor a temperatura, maior o aumento de entropia!



### 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 <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> | 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 <sup>-1</sup> |
|--------------|-----------------------|
| 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.

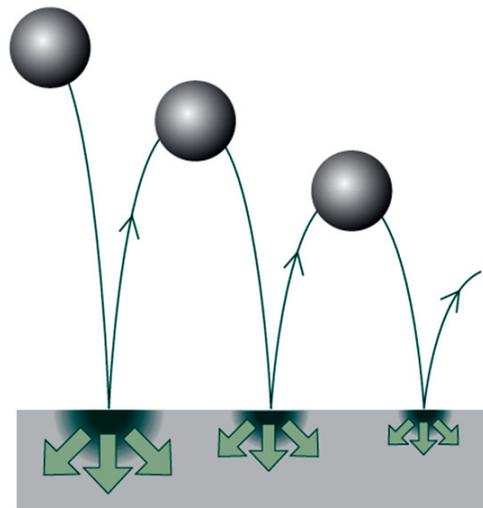
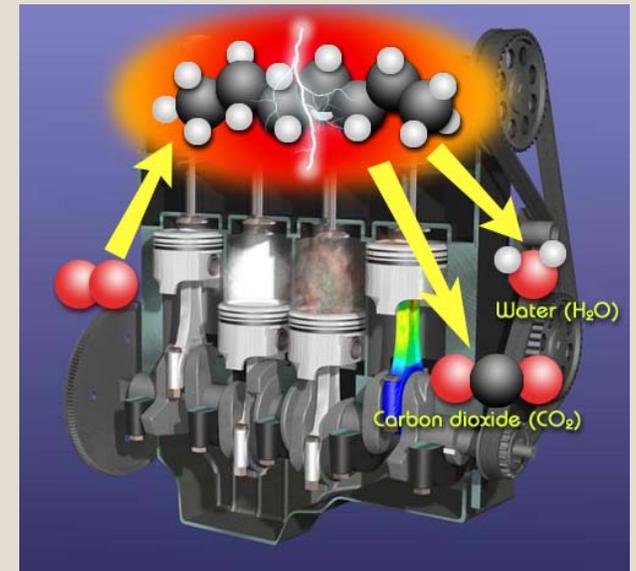
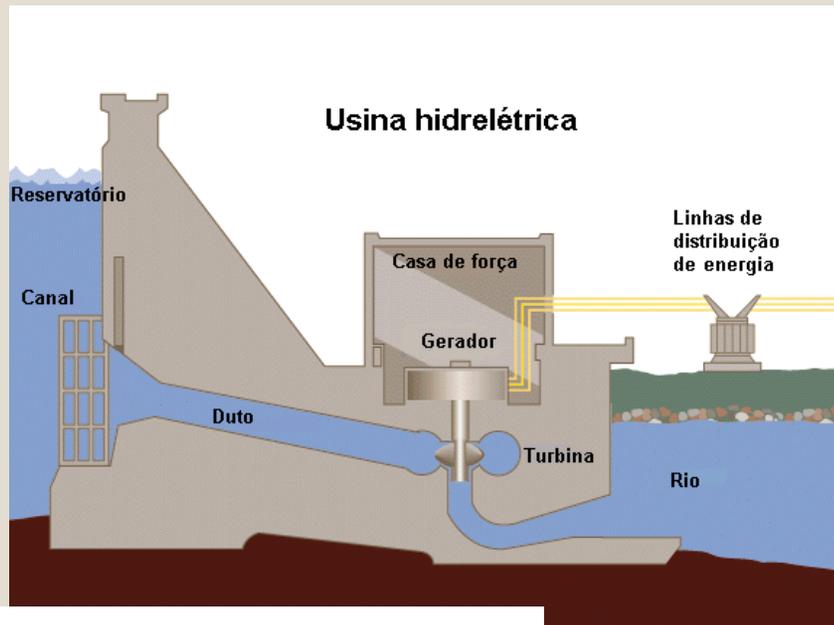
A teoria apresentada para conceituar a entropia chama-se **termodinâmica estatística!**

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...

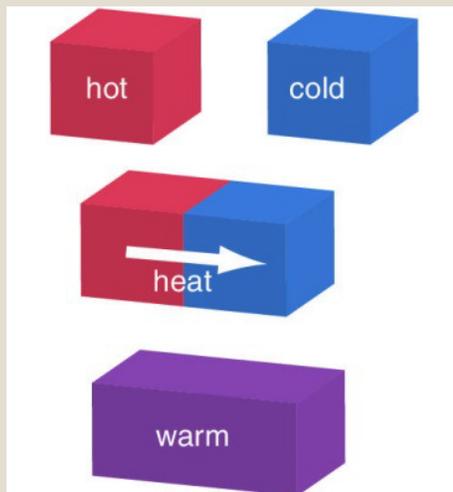
Termodinâmica Estatística:

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

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!



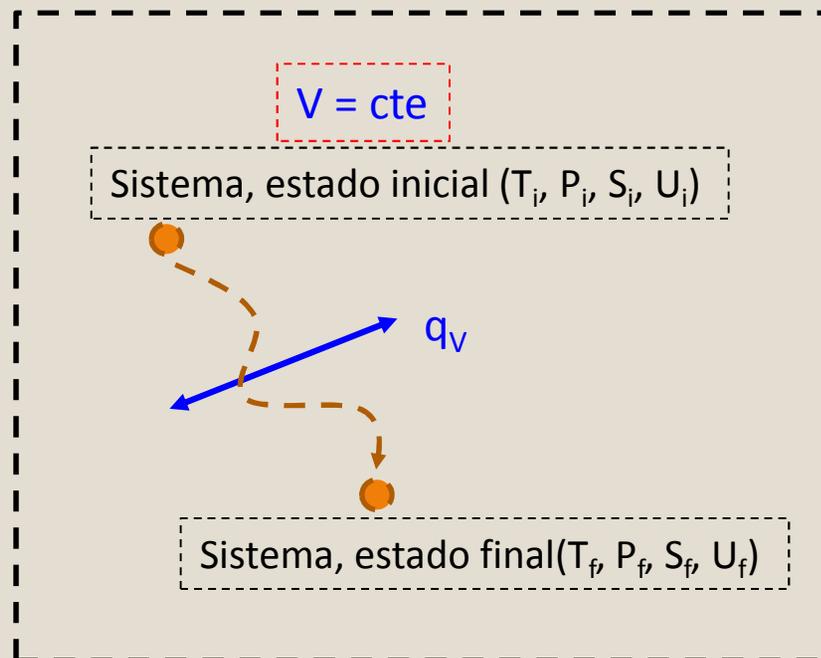
Uma propriedade de Estado: Energia Interna (U)

**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.



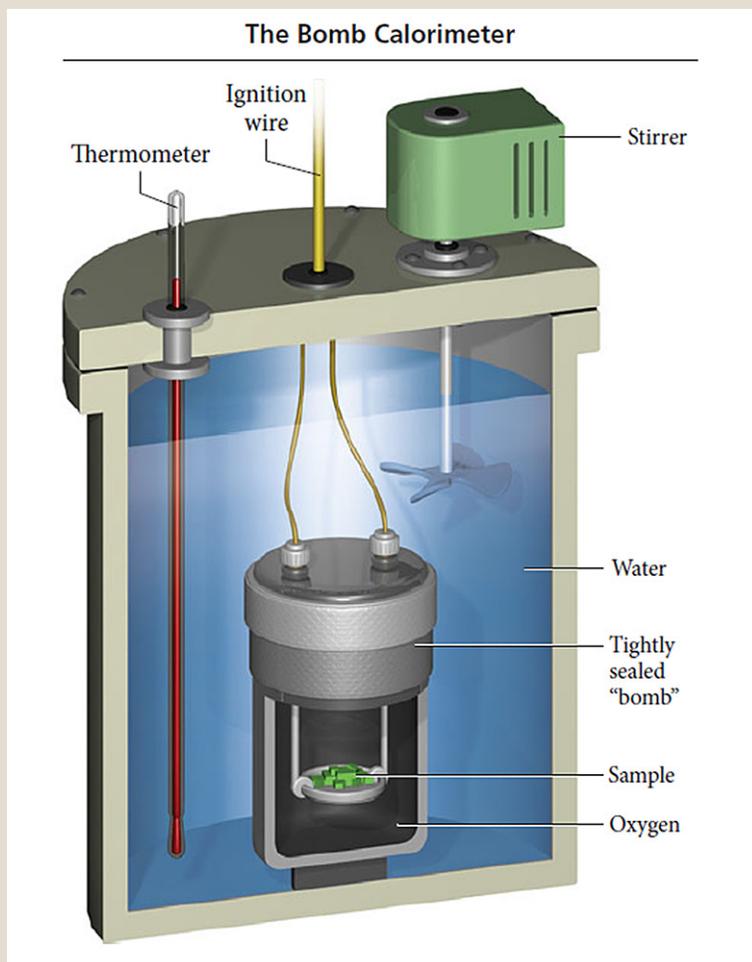
Quando  $V = \text{constante}$ :

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



## Determinação de “calores de combustão”

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



1) Mede-se  $\Delta T$

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  $\Delta_r H!$

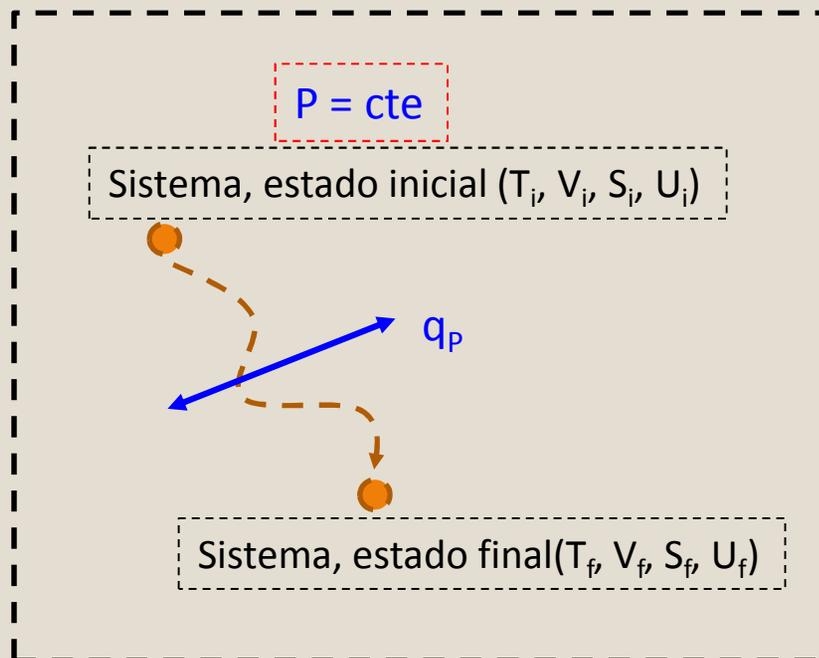
Outra função de estado: Entalpia, H

Definimos :  $H = U + PV$

**Sistema:**

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

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



Quando  $P = \text{constante}$ :

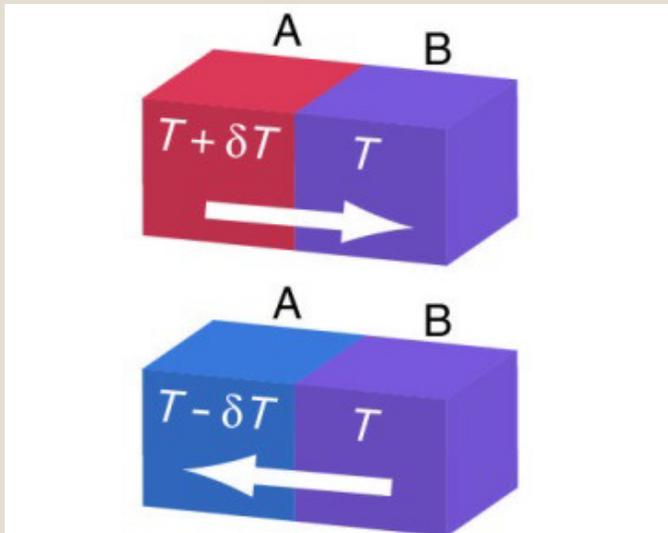
$$\Delta H = H_f - H_i = q_p$$



Da Termodinâmica Clássica:

Se uma pequena quantidade de calor,  $dq_{\text{rev}}$ , é fornecida **em condições reversíveis** a um sistema na temperatura  $T_{\text{sis}}$ , 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  $\Delta S$  contains the text "Entropy change (JK<sup>-1</sup>)".
- A purple callout box pointing to  $q_{\text{rev}}$  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:  $C_{p,m}(T) = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$

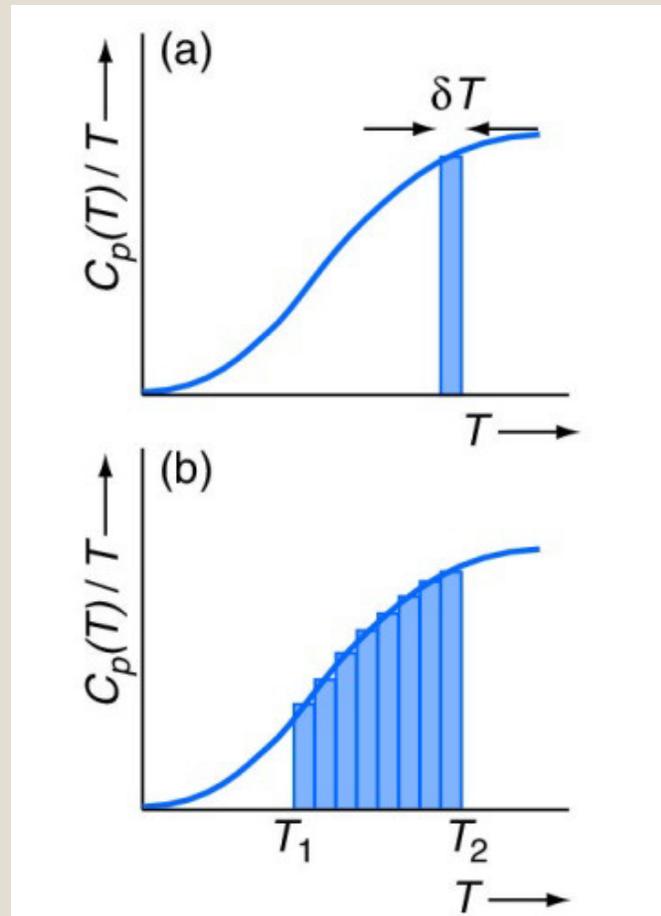
A pressão constante:  $dq_p = dH \quad \longrightarrow \quad dq_p = dH_m = C_{p,m}(T)dT$

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

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



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



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:

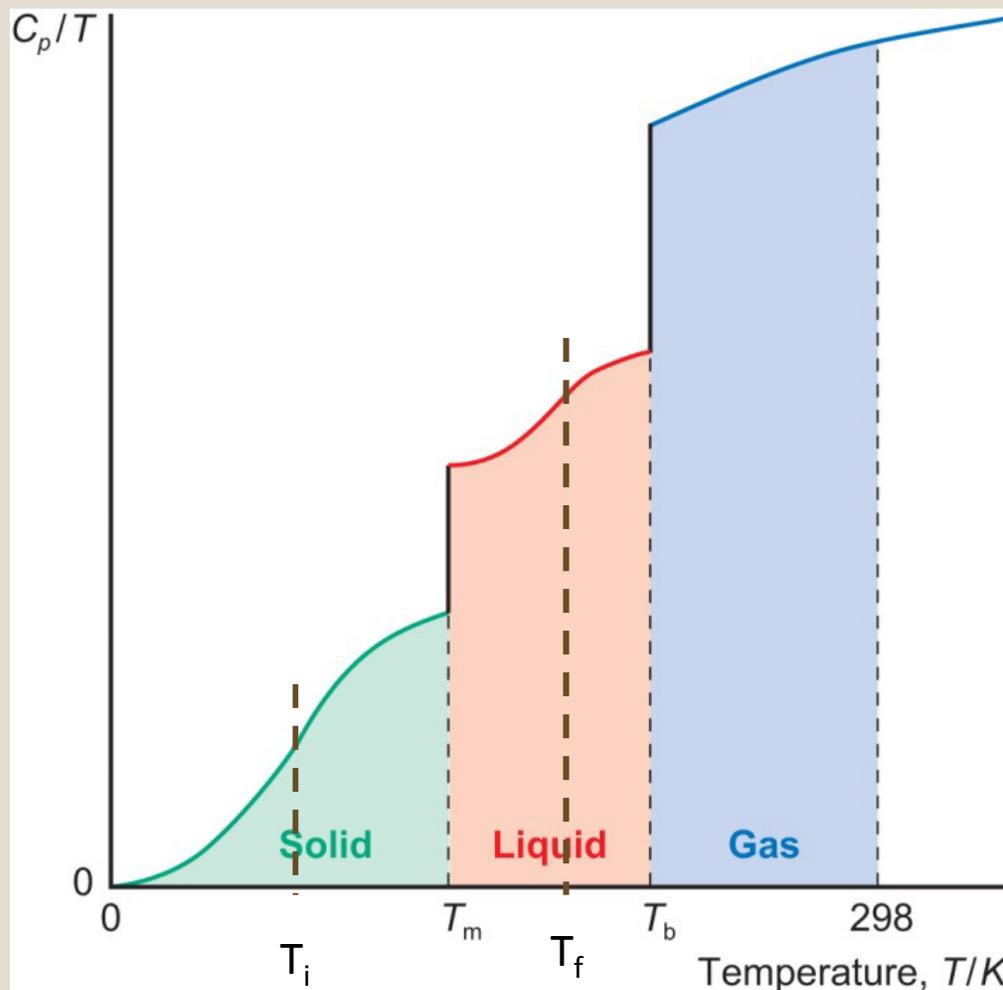
$T = \text{cte}$  e  $\Delta H$  é constante!!



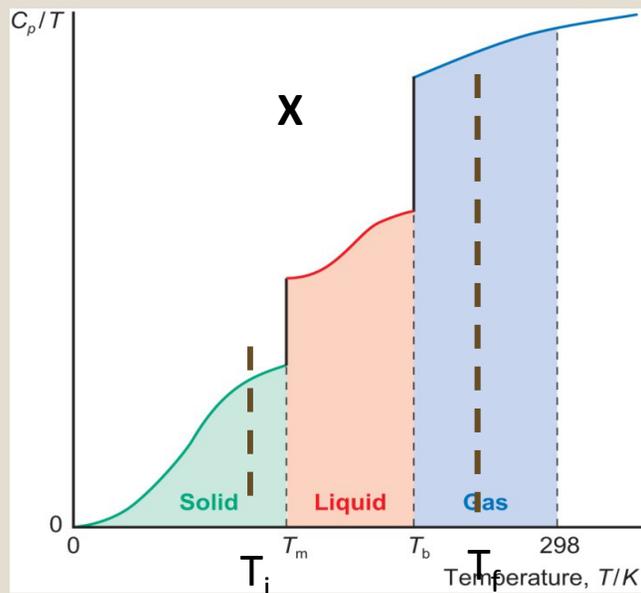
$\Delta_{\text{trans}}H$



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

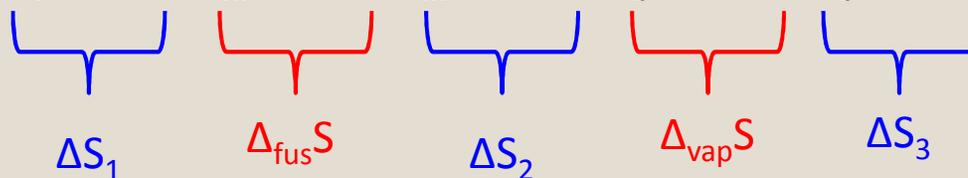


Calcular a variação de entropia de **X** para o aquecimento a pressão constante de  $T_i$  a  $T_f$



$$\Delta S = S_f - S_i$$

Independente do caminho!

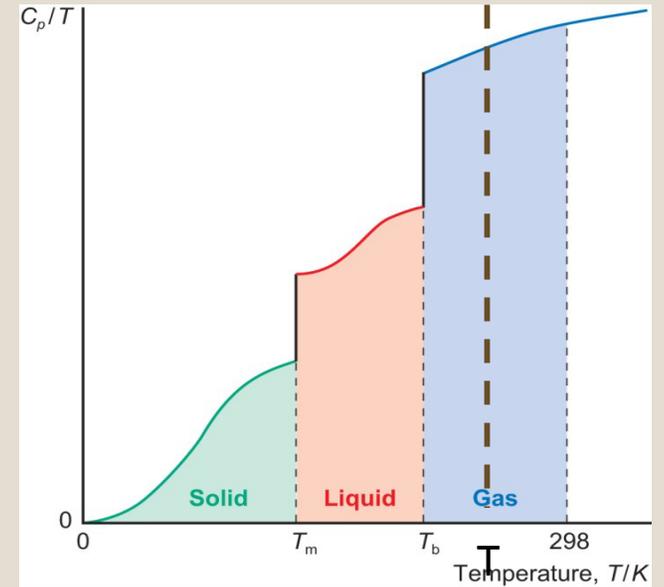


$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_m} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_p(g)dT}{T}$$



## 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

