

QFL0404 Físico-Química para Geologia

Profa. Denise F. S. Petri – Instituto de Química

Aula 3

Termoquímica e Segunda Lei da Termodinâmica

Termoquímica

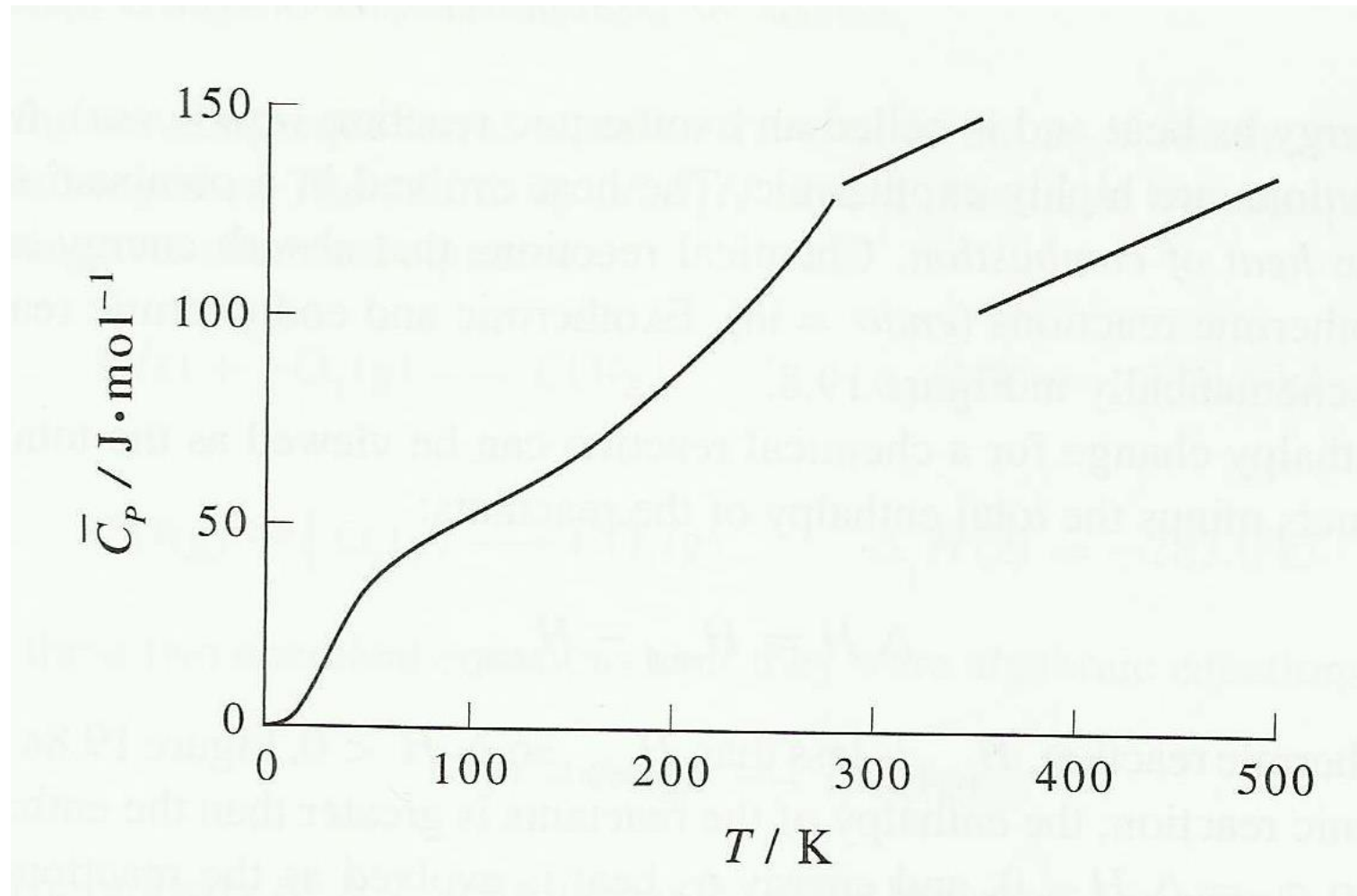
Como varia a entalpia com a temperatura?

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Se estudamos um gás ideal C_p não depende da temperatura, podendo ser considerado constante. Para um gás real:

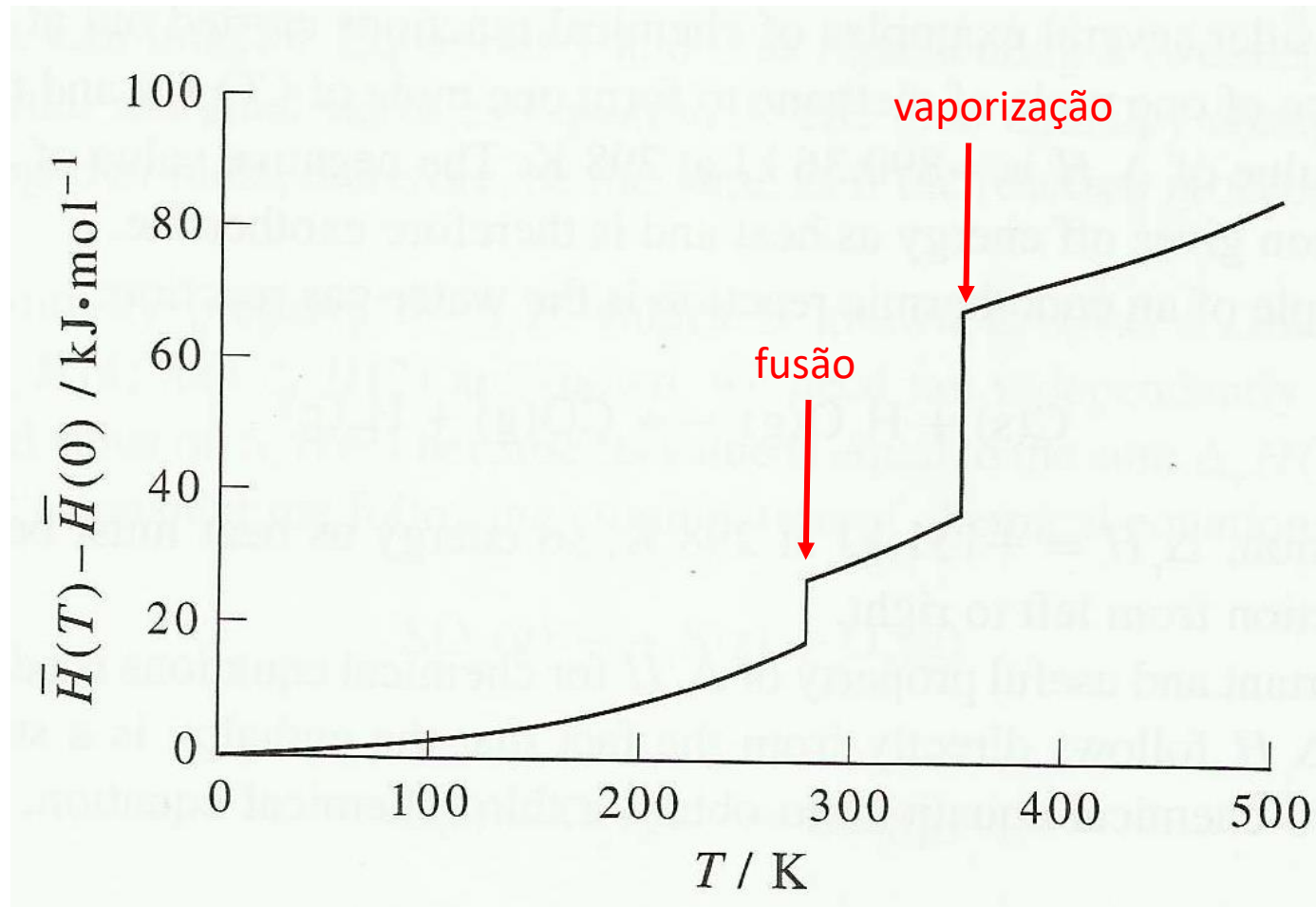
$$\begin{aligned} C_p(T) &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \\ \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT &= H(T_2) - H(T_1) \end{aligned}$$

Esta equação é válida para qualquer intervalo entre T_1 e T_2 ?



$C_{p,m}$ vs. T para benzeno desde 0 K a 500 K.
 $\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$ não pode ser definida em todo o intervalo.
 $T_{\text{fus}} = 278,7 \text{ K}; T_{\text{vap}} = 353,2 \text{ K}$

Como varia a entalpia com a temperatura?



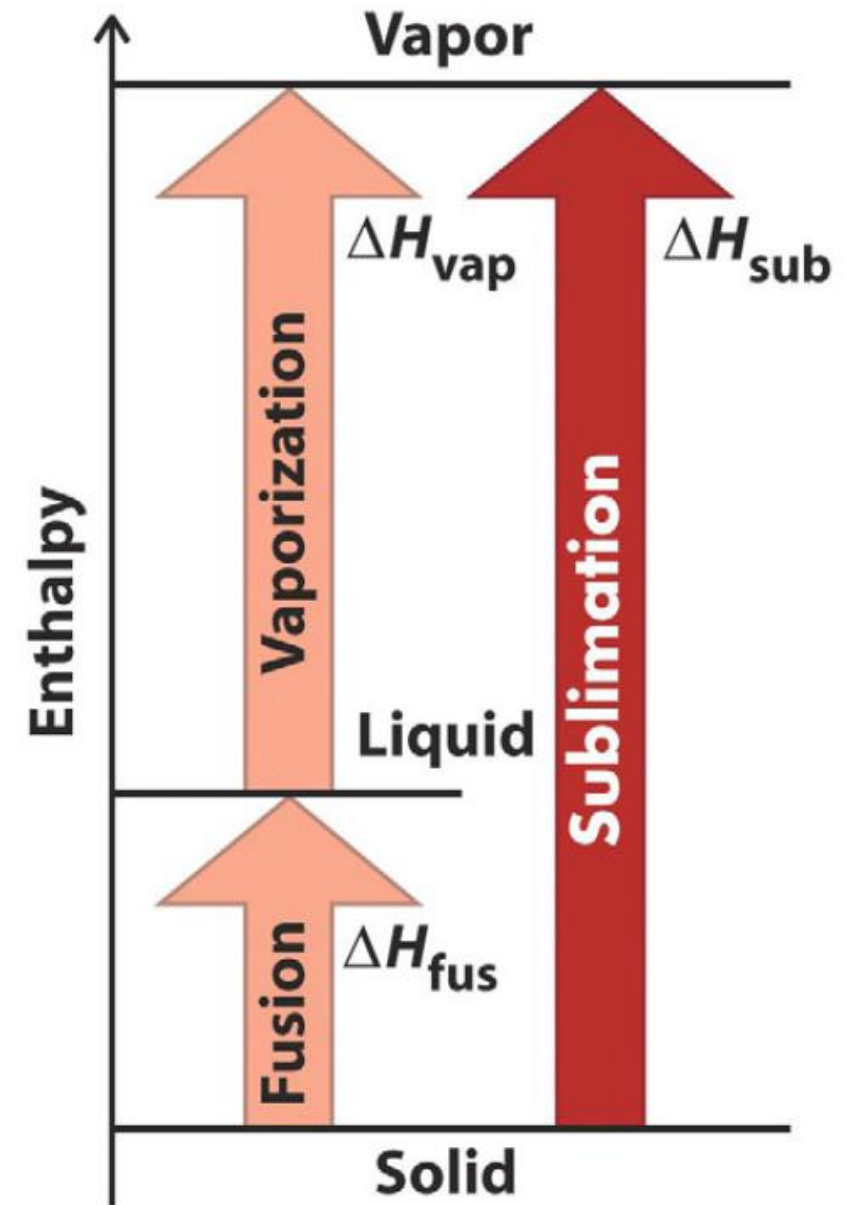
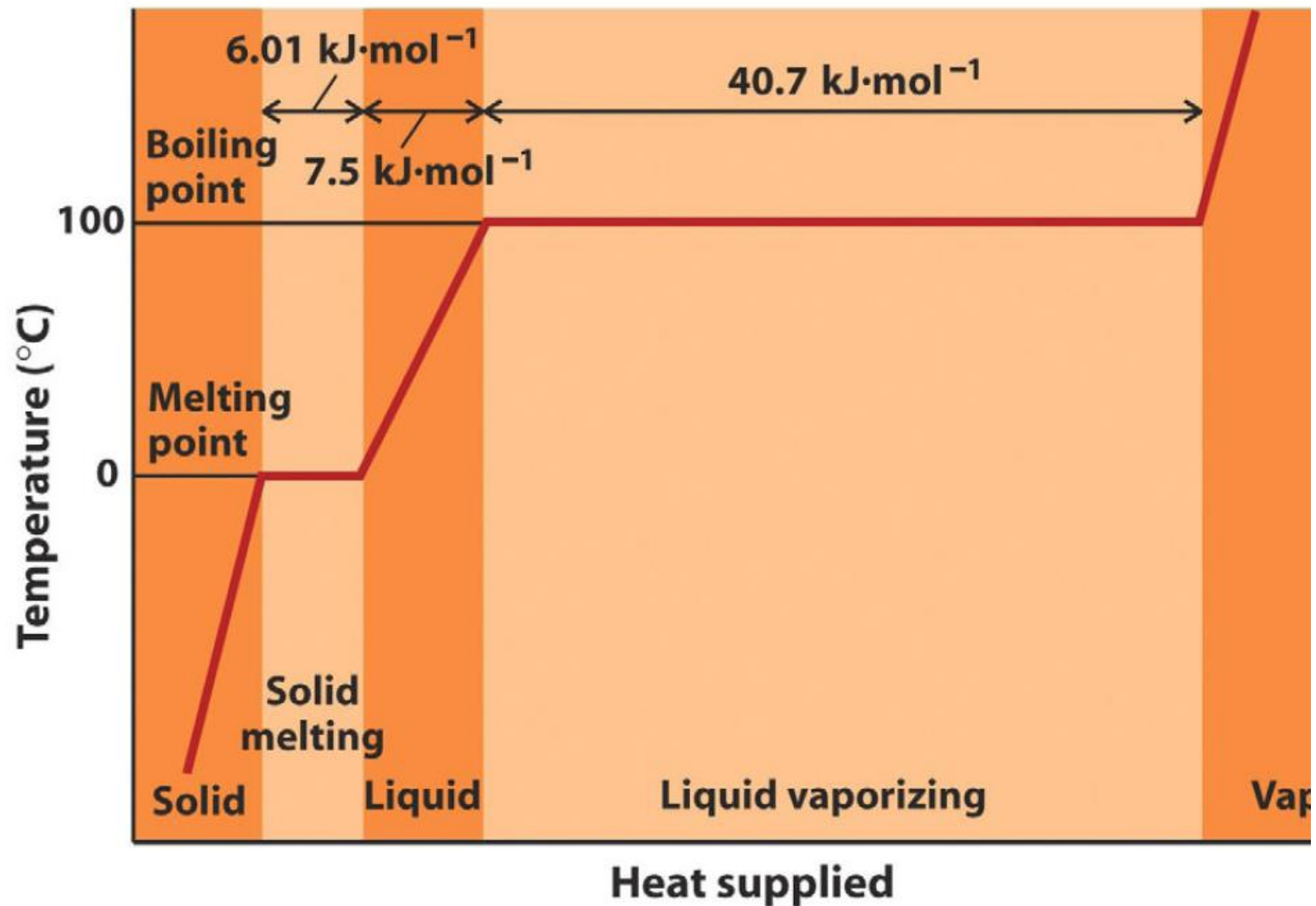
H_m vs. T para benzeno desde 0 K a 500 K.

$$T_{\text{fus}} = 278,7 \text{ K}; T_{\text{vap}} = 353,2 \text{ K}$$

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ diverge nas temperaturas de mudança de fase.

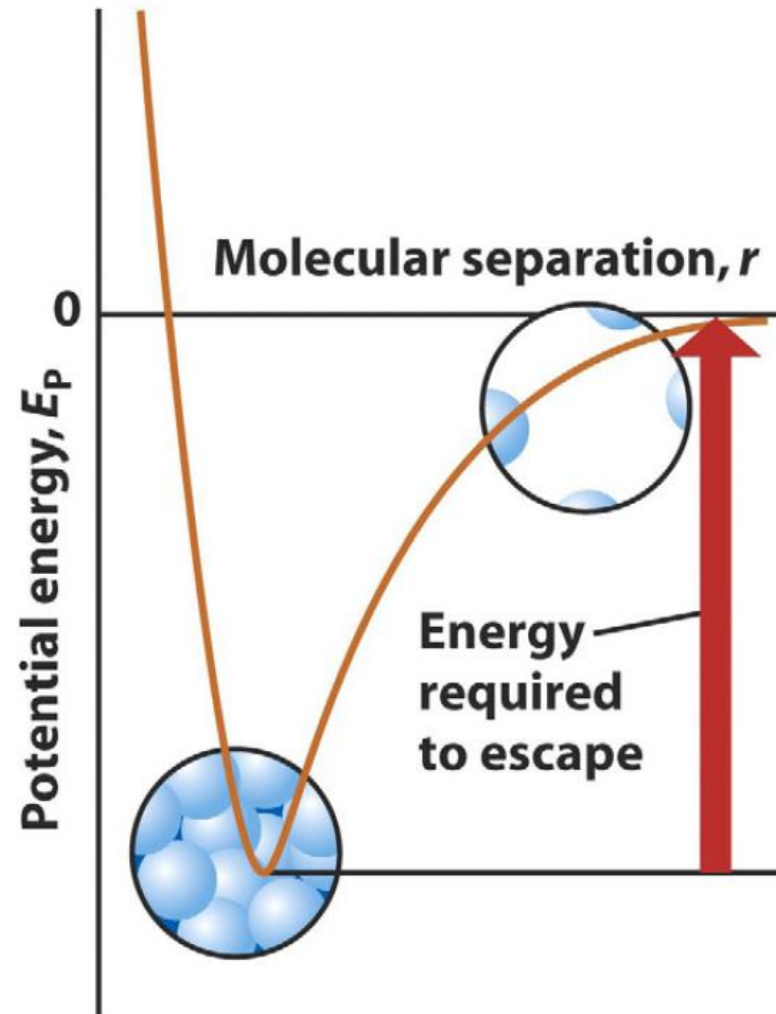
Mudanças de fase

Curva de aquecimento



Mudanças de Fases

Vaporização: $\Delta H_{\text{vap}} = H_m(\text{vapor}) - H_m(\text{liquido})$



Como varia a entalpia com a temperatura?

- Quando o intervalo não atingir as temperaturas de transição de fase se pode integrar C_p entre T_1 e T_2 .
- Durante as mudanças de fase, calor é absorvido pelo sistema, sem mudança da temperatura.
- Felizmente conhecemos a maioria das variações de entalpia nestes processos de transição. Então podemos integrar $C_p(T)dT$ na região contínua e somar a variação de entalpia nas temperaturas de transição. Assim, considerando $T_1 = 0$ e $T_2 = T$, teremos:

$$\begin{aligned} H(T) - H(0) &= \int_0^T C_p(T') dT' \\ H(T) - H(0) &= \int_0^{T_{fus}} C_p(T') dT' + \Delta_{fus}H \\ &\quad + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_p(T') dT' + \Delta_{vap}H + \int_{T_{vap}}^T C_p(T') dT' \end{aligned}$$

Exercício: Um cubo de gelo de 25 g é adicionado a 200 mL de água a 20 °C no interior de uma garrafa térmica.

(i) Quanto calor será necessário para fundir o gelo?

(ii) Qual será a temperatura final do sistema?

Dado: $\Delta H_{\text{fusão}} = 6020 \text{ J/mol} \rightarrow$ calor latente

(i) Primeiro calcula-se o número de moles de água $\rightarrow n = 25 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 1,389 \text{ mols}$

Portanto, o calor total necessário para fundir essa quantidade de gelo será

$$q = n \Delta H_{\text{fusão}} = 1,389 \text{ mols} \times 6020 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \mathbf{8360 \text{ J}} \rightarrow \text{Este calor é proveniente da água que esfria.}$$

(ii) Para calcular a temperatura final dos 200 mL (~ 200 g) de água, após ceder calor ao gelo:

$$\begin{aligned} q &= mc_p \Delta T \\ -8360 \text{ J} &= 200 \text{ g} \times 4,184 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times \Delta T \\ \Delta T &= 10 \text{ K} \rightarrow T_f = 10 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

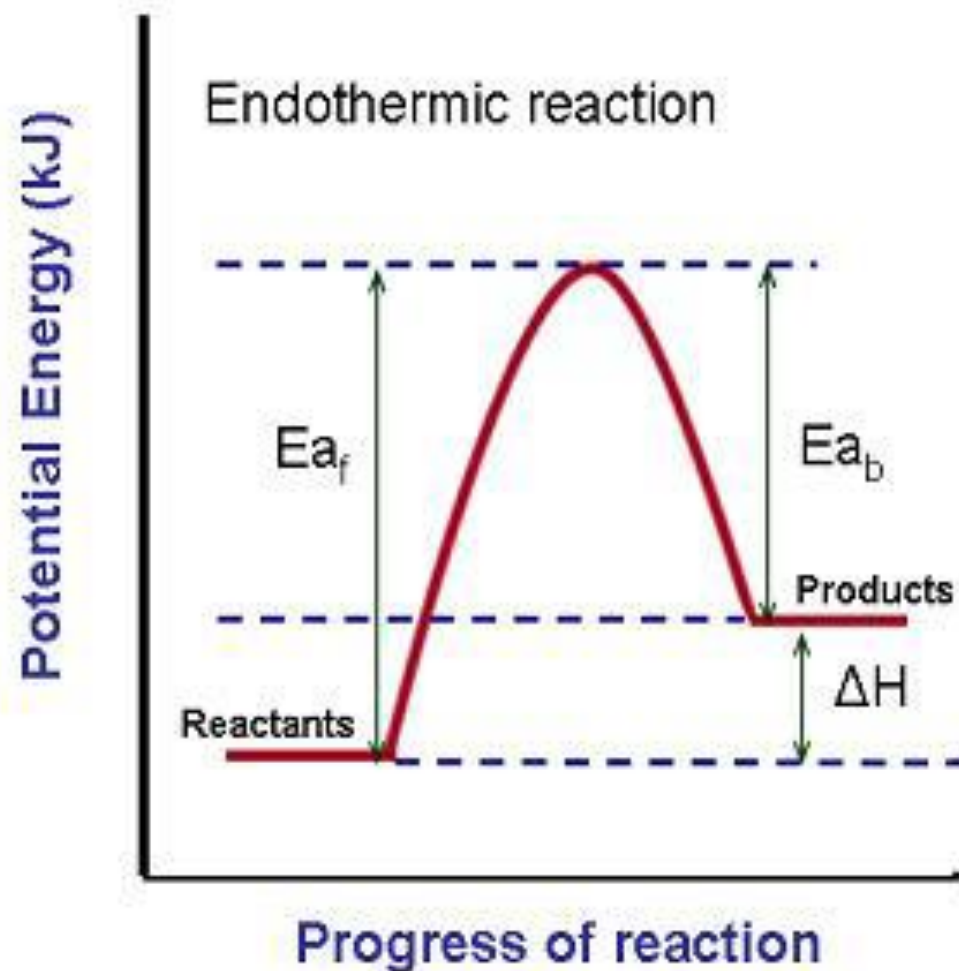
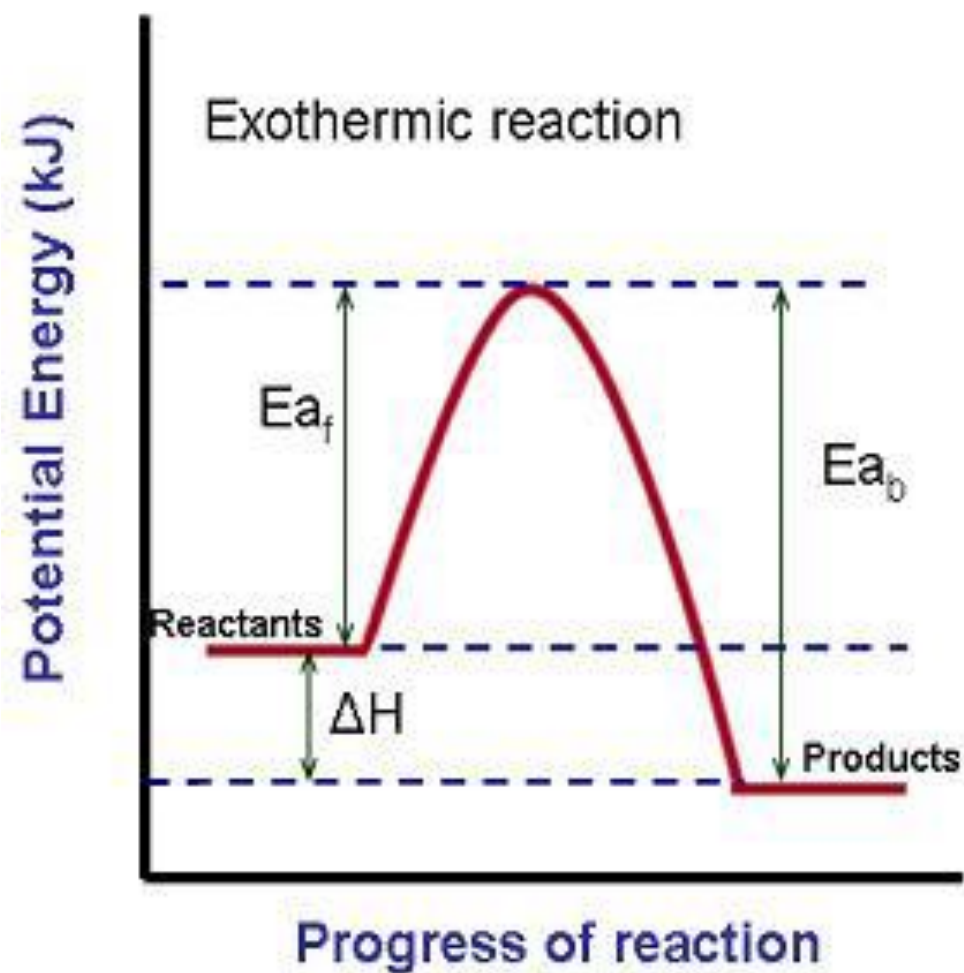
Esta é a temperatura final que a água atingiu após ceder calor para derreter o gelo. Ao derreter, o gelo converte-se em água a 0 °C.

Para calcular a temperatura final, temos que considerar a mistura entre as 200 g de água a 10 °C e as 25 g de água a 0 °C e o balanço entre calor cedido e calor recebido:

$$m_1 c_p (T_f - 10) = -m_2 c_p (T_f - 0) \quad \rightarrow \quad 200 (T_f - 10) = -25 (T_f) \rightarrow \mathbf{T_f = 8,89 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Variação de Entalpia

$$\text{Entalpia de Reação: } \Delta_r H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}}$$



Lei de Kirchhoff

Como varia a entalpia com a temperatura?

- Se estamos interessados no intervalo sem transição de fases, podemos obter a entalpia de reação através da lei de Kirchhoff.

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- Como esta variação de entalpia pode ser aplicada a todas as espécies envolvidas no processo, podemos falar em $\Delta_r H$.

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{prod} \nu C_{p,m}^\circ - \sum_{mag} \nu C_{p,m}^\circ$$

- Geralmente se considere na maioria dos processos que em pequenas variações $\Delta_r C_p$ pode ser considerado independente da temperatura.

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r C_p^\circ$$

Lei de Kirchhoff

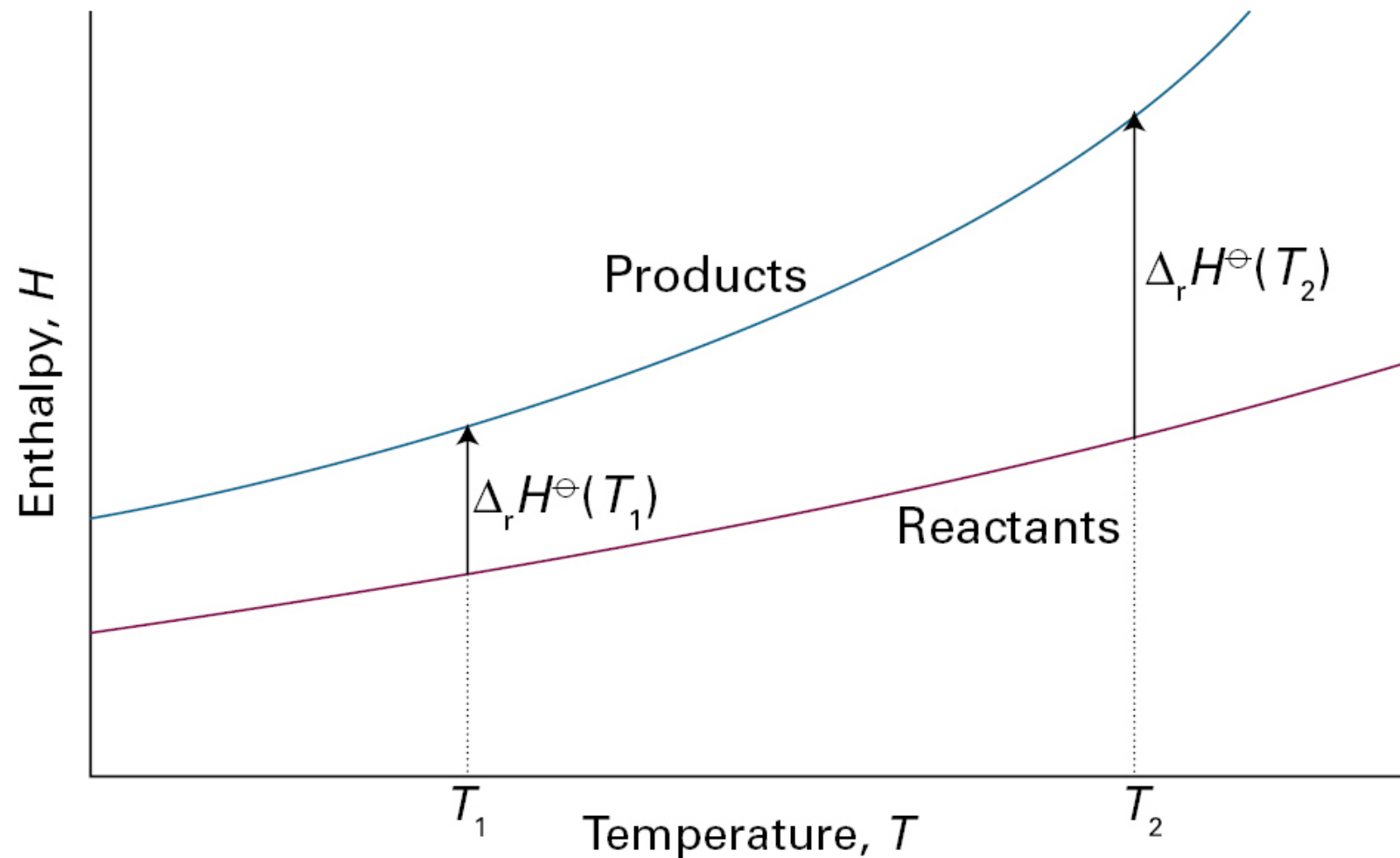


Ilustração da lei de Kirchhoff. Quando a temperatura se eleva, as entalpias dos produtos e dos reagentes também aumentam, mas numa extensão diferente. Em cada caso, a variação de entalpia depende das capacidades caloríficas das substâncias. A variação da entalpia da reação reflete as diferenças das variações de entalpia.

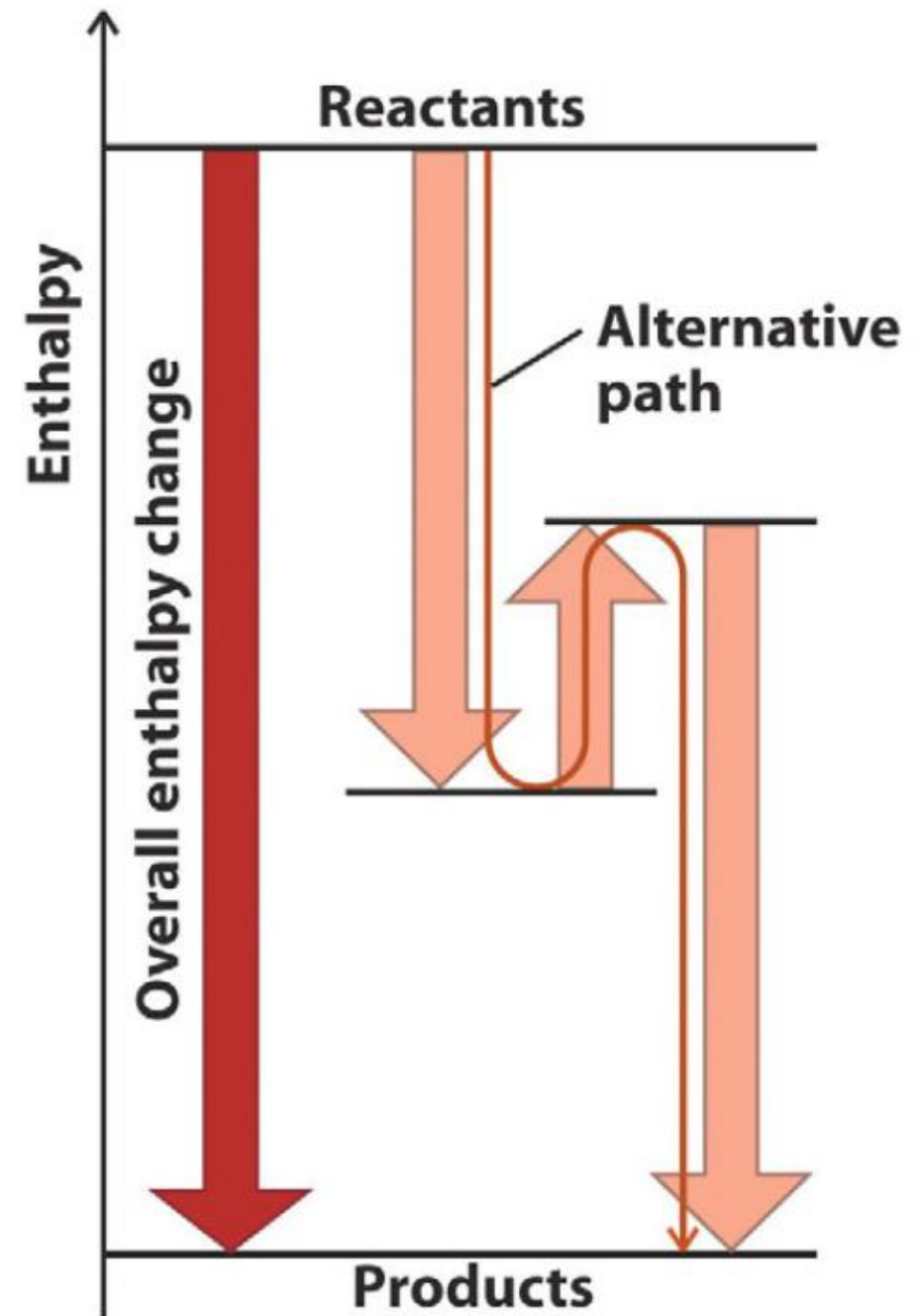
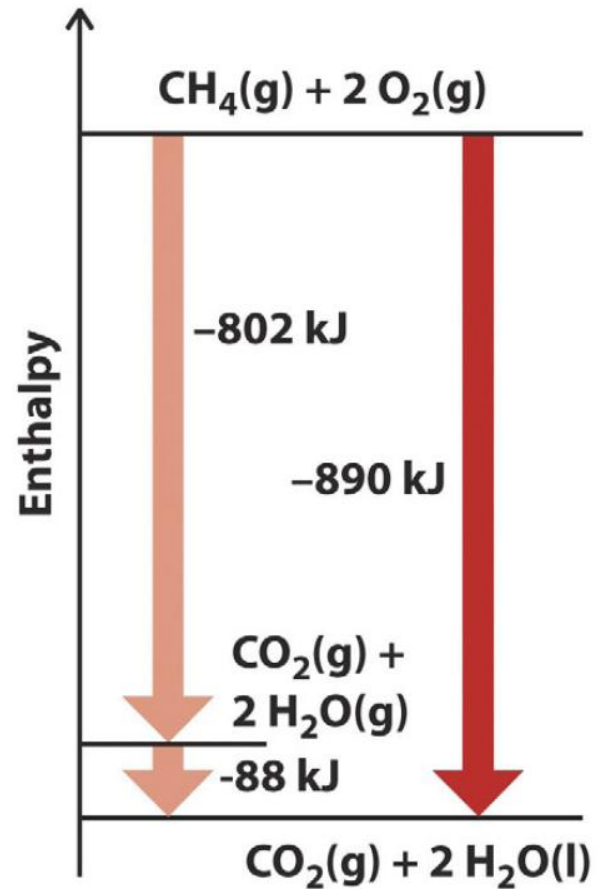
Entalpia de reações químicas

Entalpia Padrão de Reação: $\Delta_r H^\circ$



Estado padrão: substância pura a 1 bar de pressão. A definição do estado padrão não inclui a temperatura, embora as tabelas geralmente assumam 298,15 K.

Lei de Hess



Uma função de estado depende somente dos estados inicial e final. Não depende das etapas intermediárias escolhidas

Entalpia padrão de combustão: $\Delta_c H$

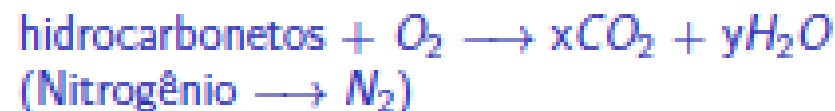


TABLE 6.4 Standard Enthalpies of Combustion at 25°C (kJ·mol⁻¹)*

Substance	Formula	ΔH_c°
benzene	C ₆ H ₆ (l)	-3268
carbon	C(s, graphite)	-394
ethanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-1368
ethyne (acetylene)	C ₂ H ₂ (g)	-1300.
glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808
hydrogen	H ₂ (g)	-286
methane	CH ₄ (g)	-890.
octane	C ₈ H ₁₈ (l)	-5471
propane	C ₃ H ₈ (g)	-2220.
urea	CO(NH ₂) ₂ (s)	-632

*In a combustion, carbon is converted into carbon dioxide, hydrogen into liquid water, and nitrogen into nitrogen gas. More values are given in Appendix 2A.

Entalpia padrão de formação (tabelada): $\Delta_f H$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{prod.}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{reag.})$$

TABLE 6.5 Standard Enthalpies of Formation at 25°C (kJ·mol⁻¹)*

Substance	Formula	ΔH_f°	Substance	Formula	ΔH_f°
Inorganic compounds			Organic compounds		
ammonia	NH ₃ (g)	-46.11	benzene	C ₆ H ₆ (l)	+49.0
carbon dioxide	CO ₂ (g)	-393.51	ethanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.69
carbon monoxide	CO(g)	-110.53	ethyne (acetylene)	C ₂ H ₂ (g)	+226.73
dinitrogen tetroxide	N ₂ O ₄ (g)	+9.16	glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268
hydrogen chloride	HCl(g)	-92.31	methane	CH ₄ (g)	-74.81
hydrogen fluoride	HF(g)	-271.1			
nitrogen dioxide	NO ₂ (g)	+33.18			
nitric oxide	NO(g)	+90.25			
sodium chloride	NaCl(s)	-411.15			
water	H ₂ O(l)	-285.83			
	H ₂ O(g)	-241.82			

*A much longer list is given in Appendix 2A.

A combinação das entalpias de formação tabeladas podem determinar as entalpias padrão de qualquer reação.

Segunda Lei da Termodinâmica

O que deve acontecer?



**A sopa vai esfriar, com certeza,
até atingir a temperatura ambiente**

Quente → Frio

Processo espontâneo

**Se esperarmos, a sopa voltará para a
temperatura inicial (quente)?**

Talvez a mosca caia na sopa ...

Reações espontâneas



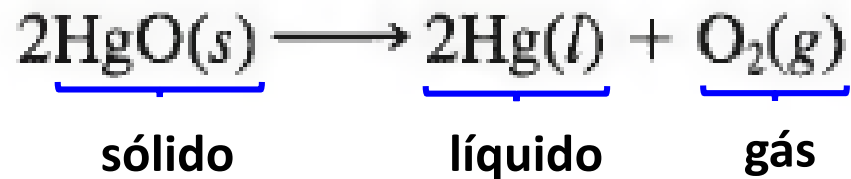
Conclusão: Não podemos prever se uma reação será espontânea ou não com base somente na variação de entalpia no estado padrão* (ΔH°)

Reações espontâneas - Entropia

Entropia (S) é frequentemente descrita como o grau o desordem de um sistema

Entre os estados sólido, líquido e gasoso, onde a entropia é maior?

S gás > líquido > sólido



$$\Delta H^\circ = 90,7 \text{ kJ/mol} \quad \text{endotérmica}$$

$$\Delta S = S_{\text{produtos}} > S_{\text{reagente}} > 0$$

Processos reversíveis isotérmicos → $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$

Processos irreversíveis → $\Delta S > \frac{q_{rev}}{T}$

ΔS → Energia não disponível para realização de trabalho
Dispersão de energia
Desordem (dispersão da matéria)

Para sistemas isolados, não há troca de energia entre sistema e vizinhança, $q = 0$

Desigualdade de Clausius: $\Delta S \geq 0$

Processos reversíveis $\Delta S = 0$

Processos irreversíveis $\Delta S > 0$

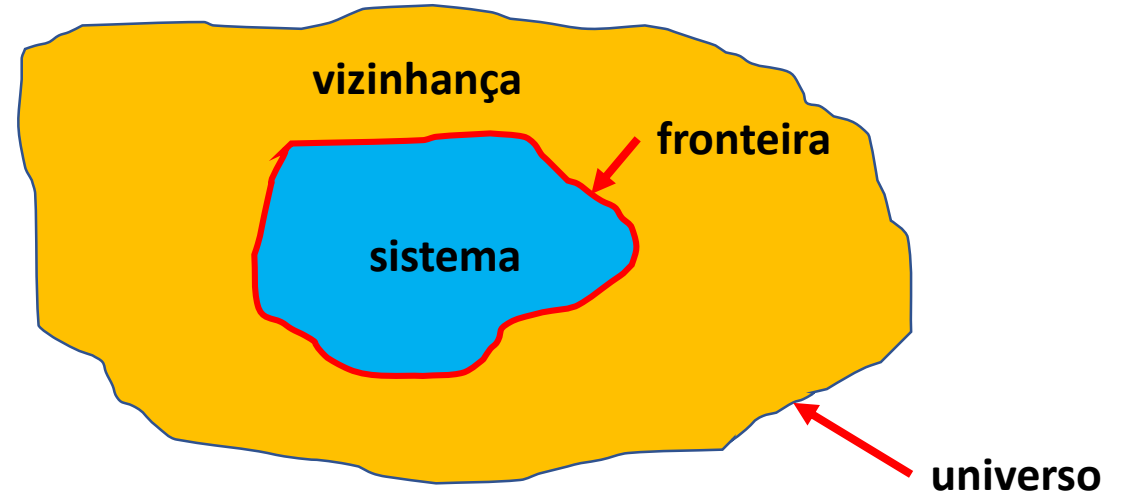
$\Delta S < 0$ não é permitido para um sistema isolado

Para sistemas abertos ou fechados, consideramos as trocas de energia entre sistema e vizinhança

$$\Delta S_{viz} = -\frac{q}{T}$$



Válido p/ processos reversíveis e irreversíveis



$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{viz} \geq 0$$

Segunda Lei da Termodinâmica: em processos reversíveis, a entropia do universo permanece constante; em processos irreversíveis, a entropia do universo sempre aumenta

$$S_{\text{universo}} = S_{\text{sistema}} + S_{\text{vizinhança}}$$

Para um processo espontâneo:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$$

Para um processo de equilíbrio:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$$



Lei zero da Termodinâmica:

Dois corpos (ou sistemas) em equilíbrio térmico com um terceiro corpo (ou sistema) estão em equilíbrio térmico entre si

1ª Lei da Termodinâmica:

Energia não é criada nem destruída, mas sim transformada.
Lei da conservação da energia

2ª Lei da Termodinâmica:

A entropia do universo (S_{universo}) aumenta em um processo espontâneo e se mantém invariável em um processo de equilíbrio

$$S_{\text{universo}} = S_{\text{sistema}} + S_{\text{vizinhança}}$$

Para um processo espontâneo:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$$

Para um processo de equilíbrio:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$$

Como varia a entropia se o processo não for isotérmico?

Para uma dada massa

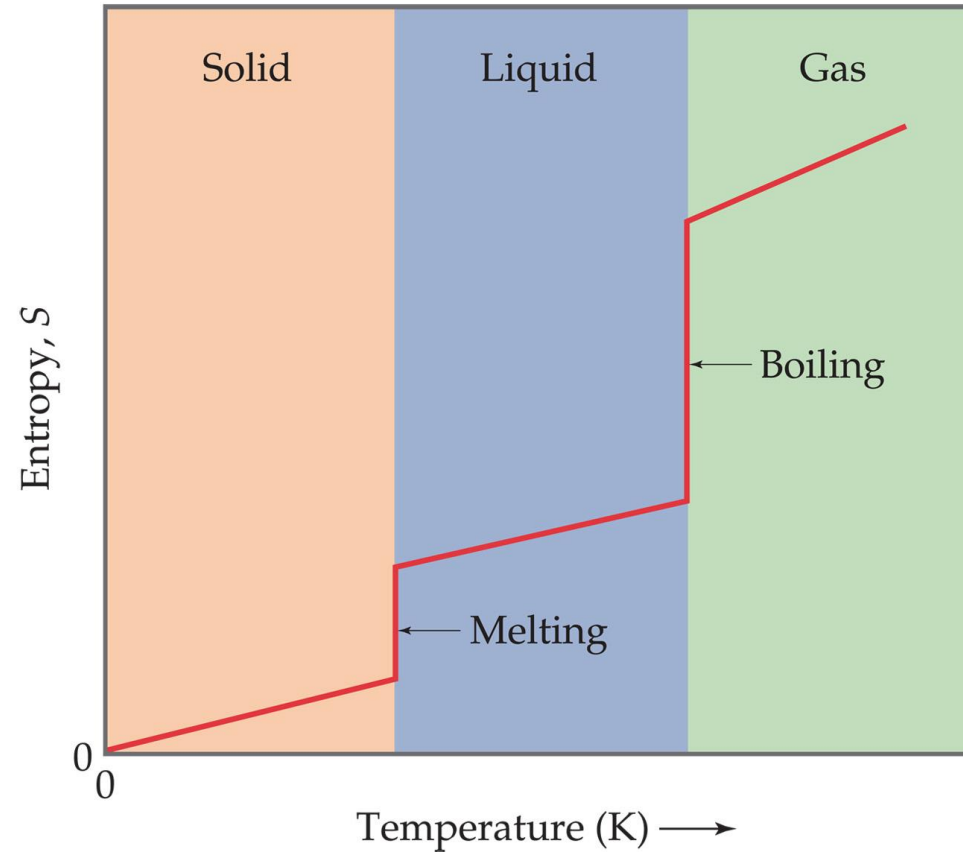
$$dq = CdT$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{CdT}{T}$$

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{CdT}{T} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Se C for dependente de T, essa dependência também deve ser incluída dentro da integral

Variação de S com a temperatura



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Transição de fase (proc. reversível): $\Delta_{\text{trs}} S = q_{\text{rev}} / T_{\text{trs}}$

$$S(T) = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P^s}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^l}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_P^g}{T'} dT'$$

Como varia a entropia se o processo for isotérmico, mas houver variação de p e V (reações em estado gasoso)?

Para gases ideais: $\Delta U = 0 \longrightarrow dU = dq + dw = 0 \longrightarrow dq = +pdV$

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{pdV}{T}$$

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{nRTdV}{TV} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = -nR \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$