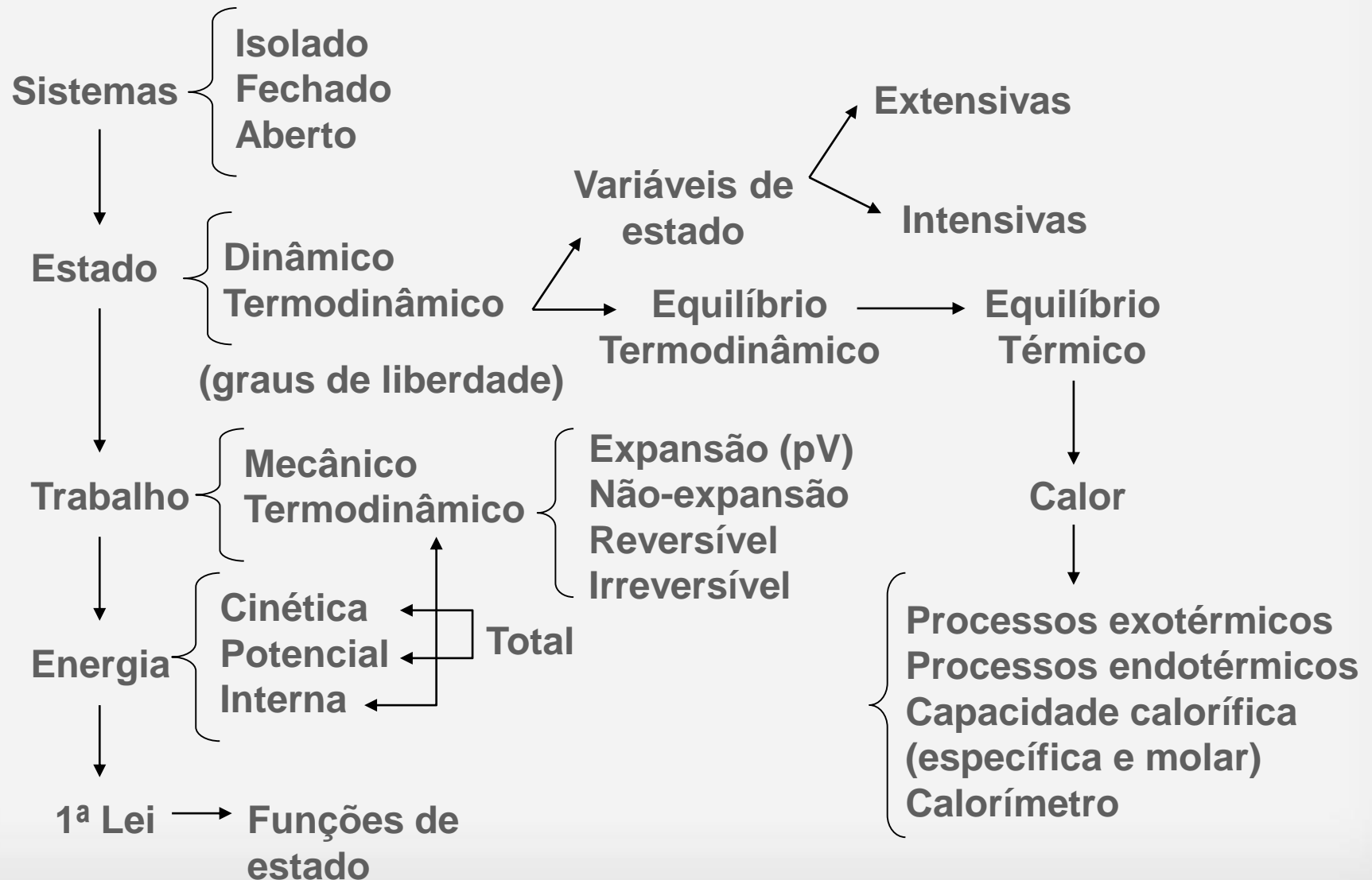




Termodinâmica

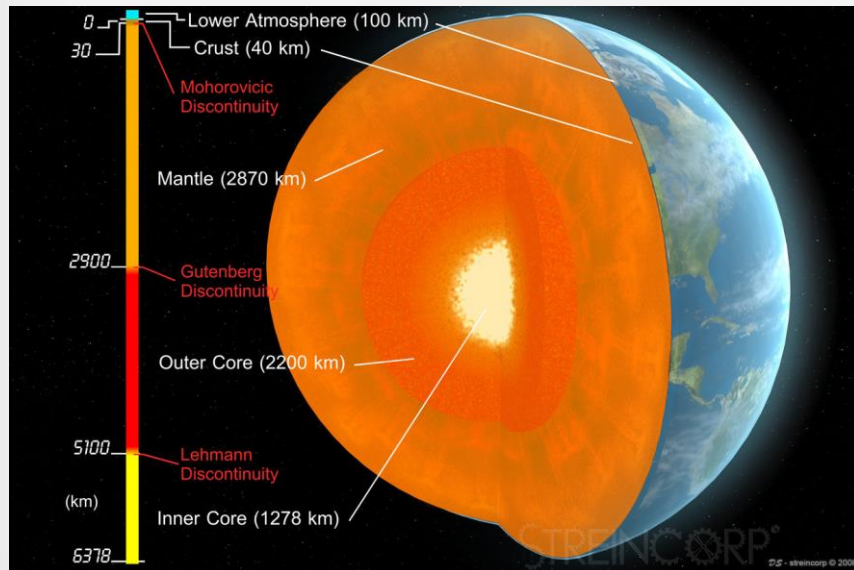
Diego J. Raposo – 2º Semestre de 2016

Esquema básico inicial

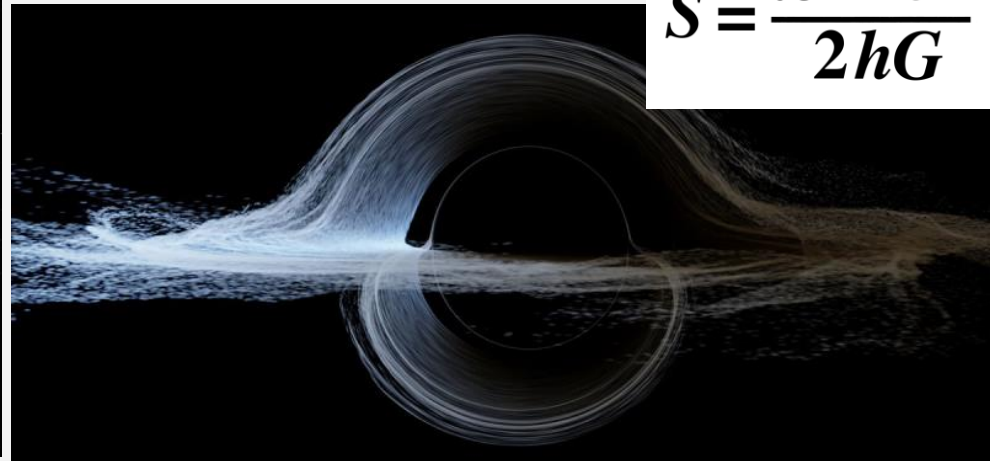


Termodinâmica

- Teoria desenvolvida para explicar relações entre variáveis macroscópicas como temperatura e volume e trocas de energia na forma de calor e trabalho entre sistemas. Para tal, ela usa as chamadas leis da termodinâmica, que são postulados baseados em grande quantidade e variedade de observações experimentais;
- Caracterizada pela abrangência de fenômenos estudados (físicos, químicos, biológicos) em diferentes escalas;

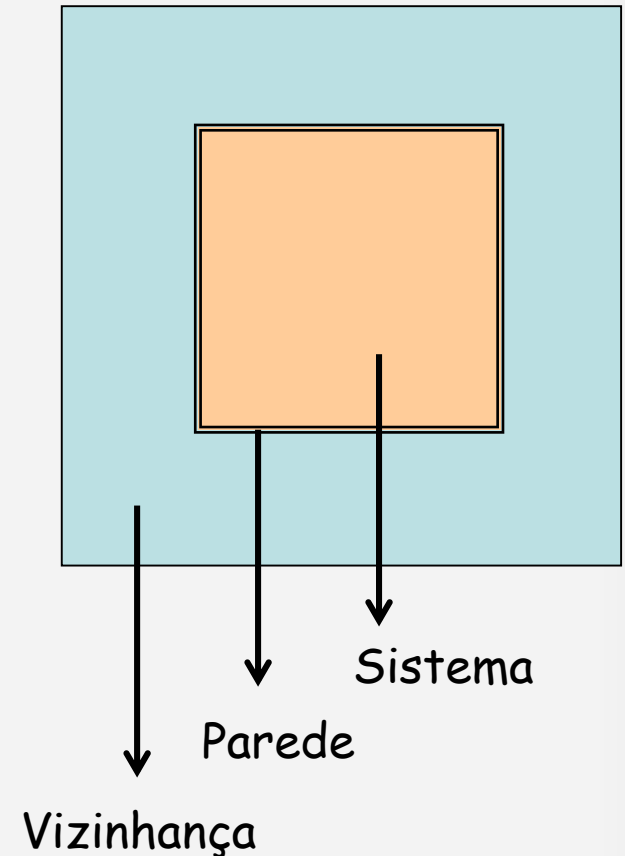


$$S = \frac{\pi A k c^3}{2 h G}$$

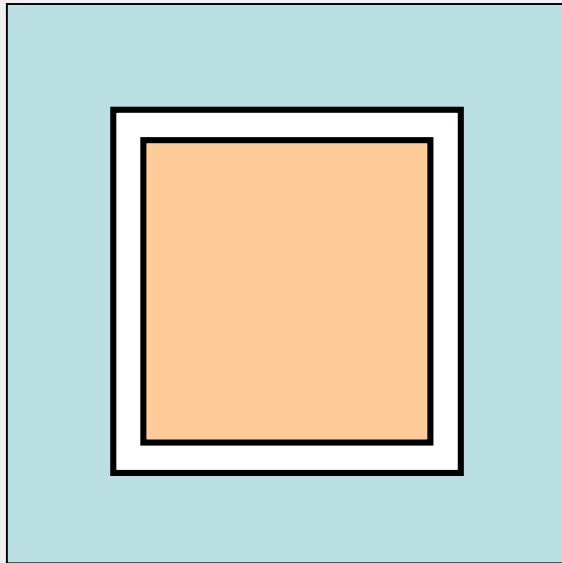


Sistema/vizinhança

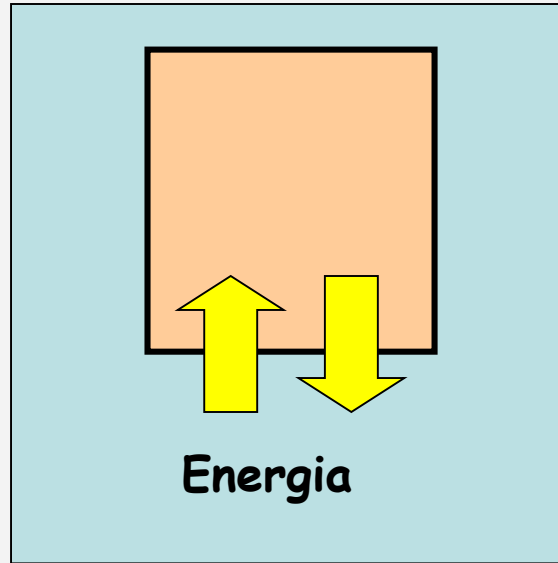
- **Sistema:** uma região do espaço que se tem interesse em investigar. Na prática, esta região deve ser delimitada por algum tipo de parede, que separa o sistema do que chamamos de vizinhança;
- **Vizinhança:** inclui todo o resto do espaço, do universo até, mas na prática é a região que pode interagir com o sistema (se permitida), não muito mais que isso



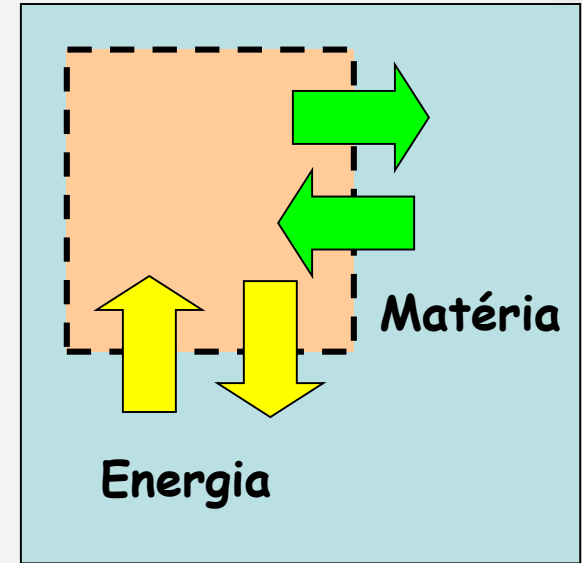
Tipos de sistema



Isolado



Fechado



Aberto

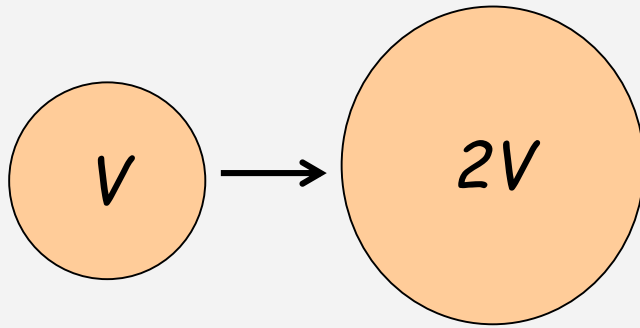
Estado de um sistema

- **Dinâmico:** caracterizado pela posição e velocidade de todos os corpos com matéria no sistema, bem como as forças aos quais são submetidos;
- **Termodinâmico:** caracterizado por um número relativamente pequeno de variáveis macroscópicas chamadas *variáveis de estado*, que caracterizam o comportamento médio de um imenso número de moléculas. Ex.: pressão (p), temperatura (T), volume (V), composição (concentração de cada espécie, c), viscosidade (η), etc.

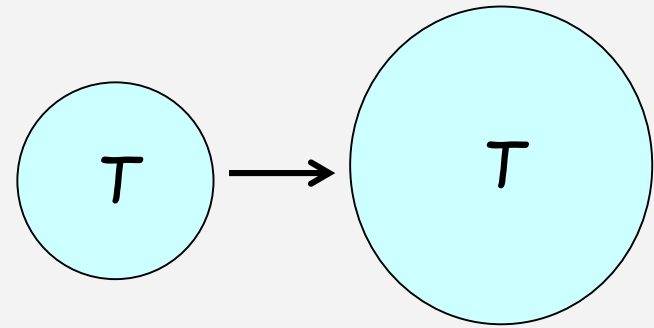


Estado de um sistema

- **Variáveis de estado:** podem ser extensivas, quando dependem da quantidade de matéria, ou intensivas, quando são iguais em toda a extensão do sistema.



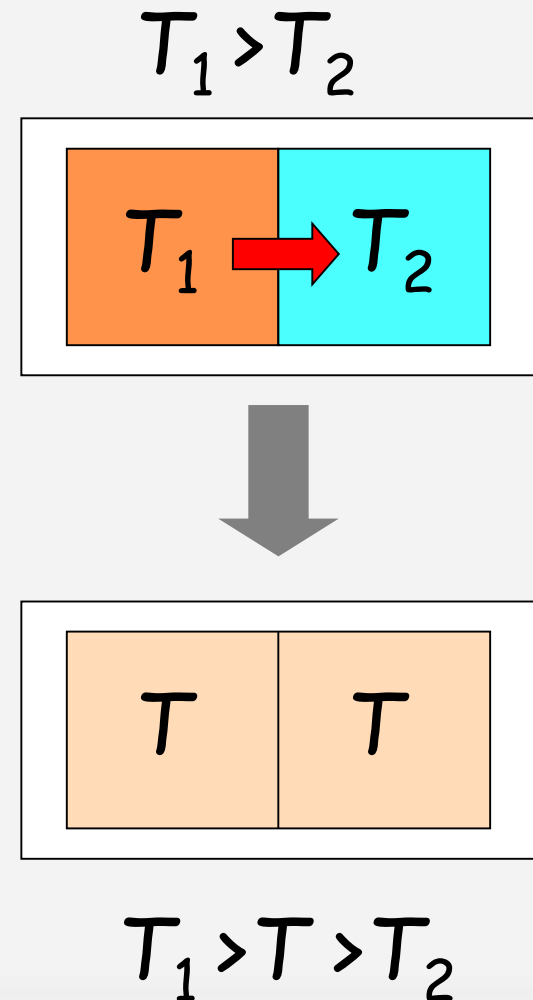
Extensivas: massa (m),
quantidade de substância (n),
volume (V), etc.



Intensivas: pressão (p),
temperatura (T), concentração
molar ($c = n/V$), densidade (d
 $= m/V$), etc.

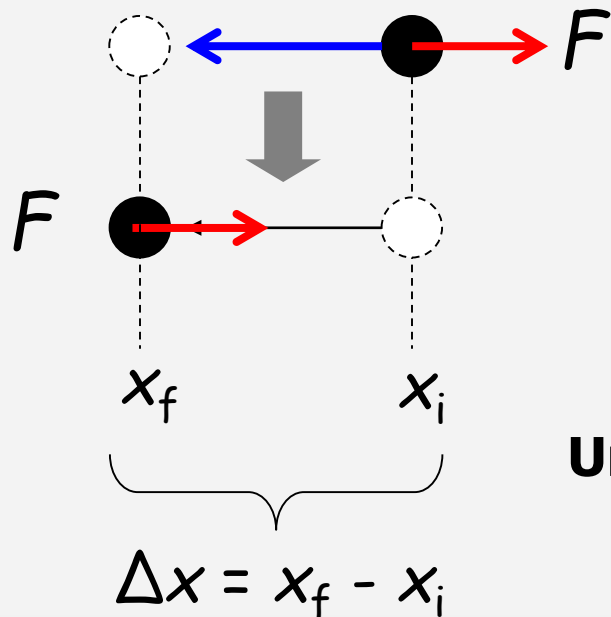
Equilíbrio termodinâmico

- Caracterizado pela invariância das variáveis de estado do sistema com o tempo;
- **Equilíbrio térmico:** quando a temperatura é constante nas diferentes partes do sistema dizemos que este atingiu o equilíbrio térmico.
- Sistemas fechados atingem o equilíbrio térmico trocando uma variável de processo chamado **calor**. O calor é algo que flui entre sistemas fechados e abertos (pela fronteira deste com a vizinhança), resultando numa equivalência da temperatura entre sistema e vizinhança



Trabalho (mecânico)

- Trabalho (w) é um deslocamento em oposição a uma força. Exemplo:



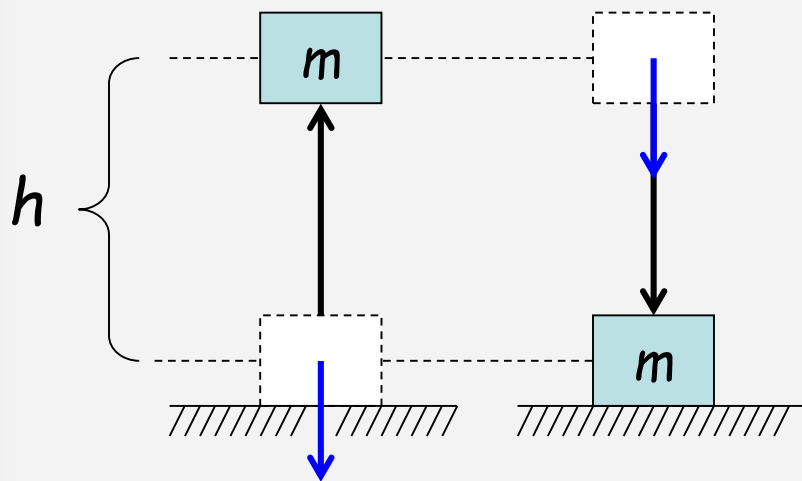
$$w = F \Delta x$$

(deslocamento unidimensional com componente de força nesta direção sendo constante ao longo do deslocamento)

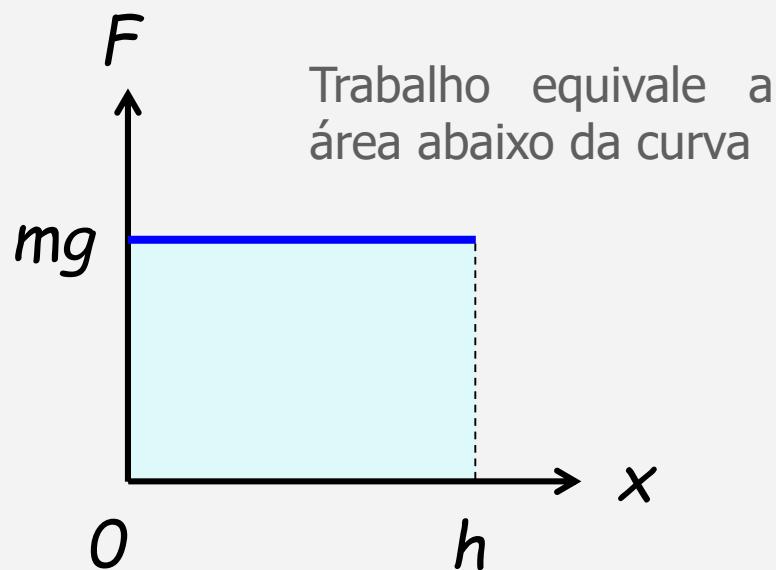
Unidades: $[w] = [F][\Delta x] = \text{N m} = (\text{kg m s}^{-2}) \text{ m}$
 $[w] = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ (S. I.)}$
 $[w] = \text{J (Joule)}$

Trabalho contra força gravitacional

$$F_g = mg$$

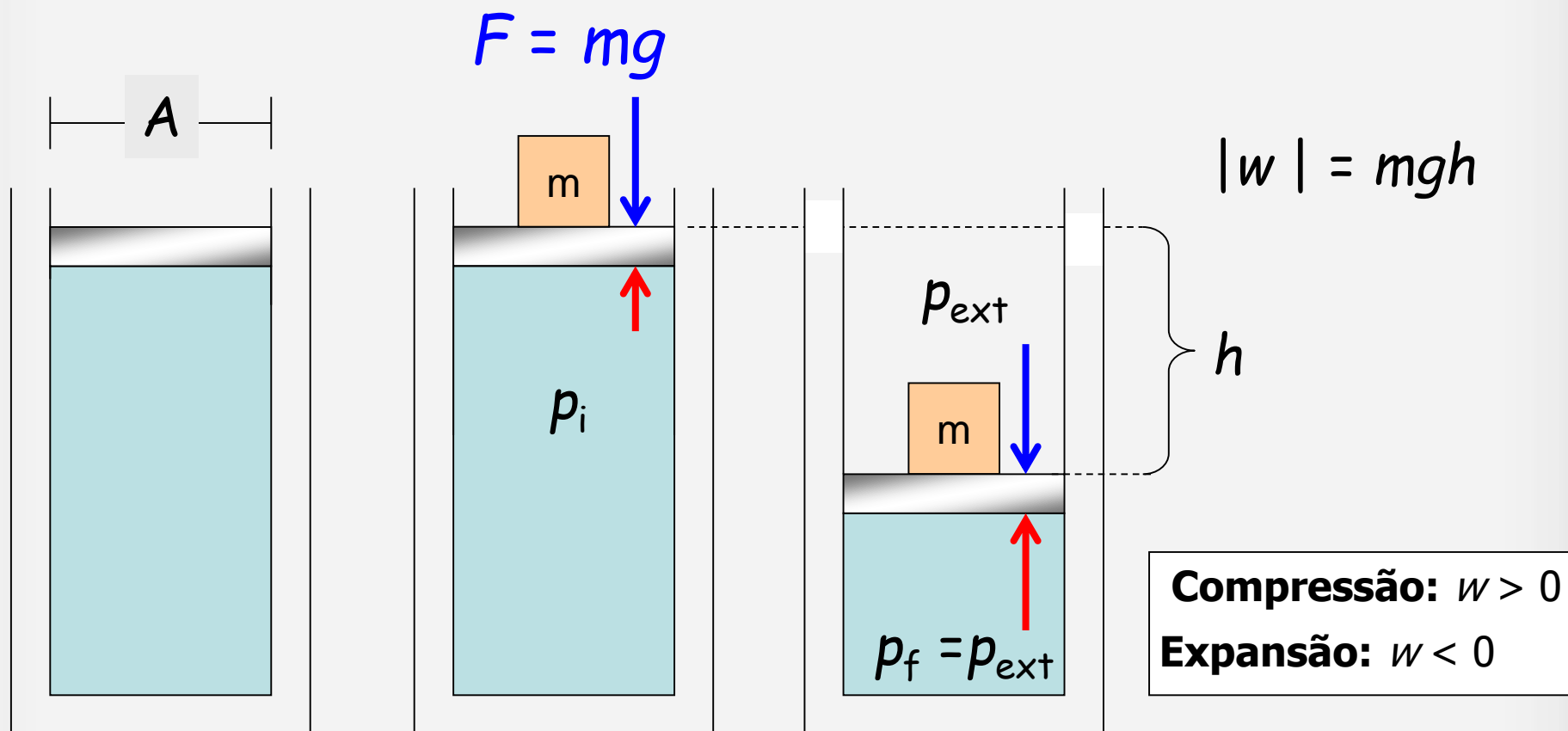


$$w = F \Delta x = -mgh \quad w = mgh$$



Obs.: Trabalho (em geral) é positivo quando deslocamento ocorre na direção do movimento, e negativo quando ocorre no sentido contrário.

Trabalho de expansão/compressão



Convenção: Trabalho termodinâmico exercido no sistema é positivo ($w > 0$), trabalho realizado pelo sistema é negativo ($w < 0$). Obs.: em física (e em alguns livros de físico-química), geralmente o contrário é adotado.

$$p = F/A$$

Unidades: $[p] = [F]/[A] = \text{N m}^{-2} = (\text{kg m s}^{-2}) \text{m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ (S. I.)

$[p] = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2} = (\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}) \text{m}^{-3} = \text{J m}^{-3}$ (forma importante)

$$p_{\text{ext}} = F_{\text{ext}}/A = F_g/A = mg/A = |w|/(Ah) = |w|/\Delta V \Rightarrow |w| = p_{\text{ext}}\Delta V$$

$$|w| = mgh \Rightarrow mg = |w|/h$$

$$w = -p_{\text{ext}}\Delta V$$

Trabalho pV

Lembrar da convenção: $\Delta V = V_f - V_i$
 $V_f < V_i$ (Compressão) $\Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow w > 0$
 $V_i < V_f$ (Expansão) $\Rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow w < 0$

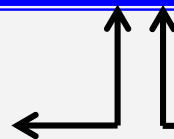
Trabalho termodinâmico de expansão (pV) e trabalho de não-expansão (elétrico, químico, etc) podem ser definidos em termodinâmica como trabalhos que podem ser usados para erguer um peso (ou seja, transformados em trabalho mecânico)

Trabalho reversível e irreversível

- **Equação de estado:** relaciona variáveis de estado de um sistema;
- Equação de estado de um **gás ideal** (válida para gases reais para altas T e baixas p):

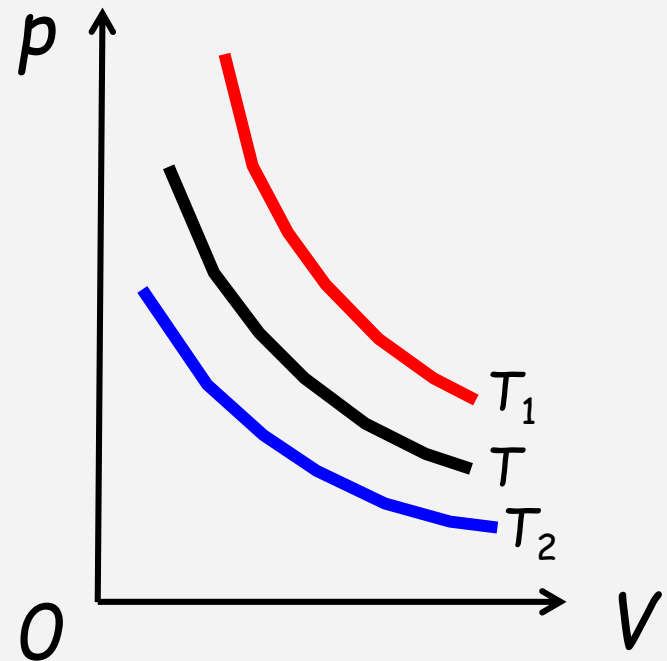
$$p = nRT/V$$

Quantidade de
substância
([n] = mol)



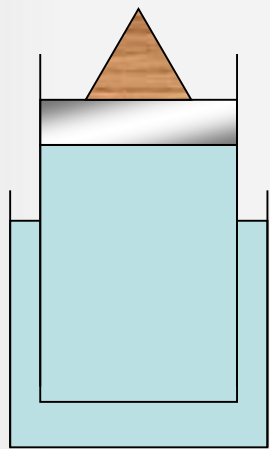
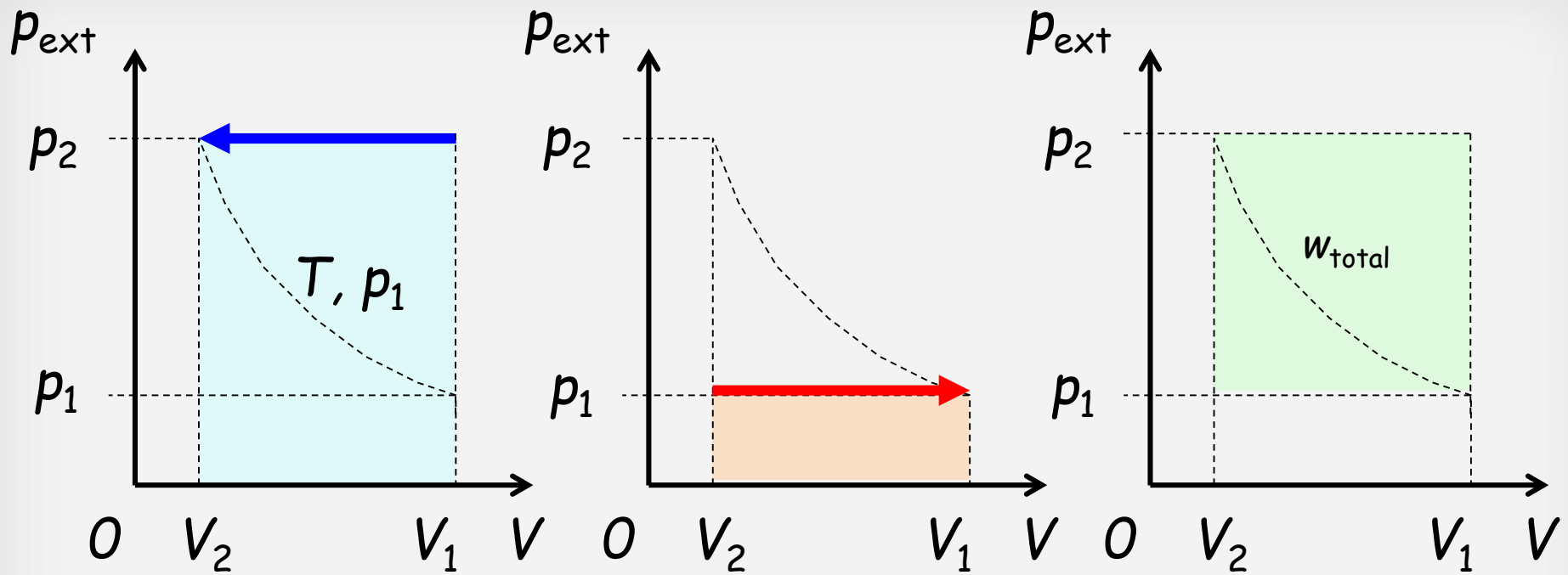
Constante dos gases
ideais:

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

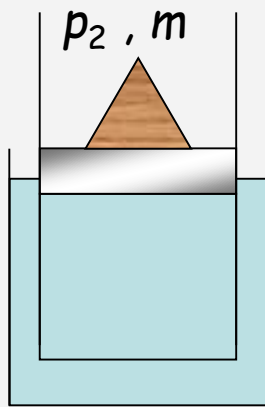


$$T_1 > T > T_2$$

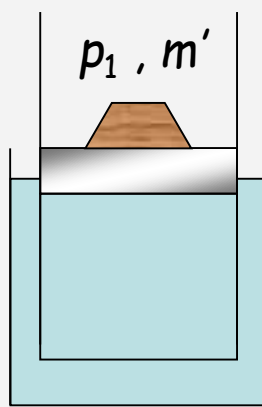
T constante \Rightarrow **Isoterma**



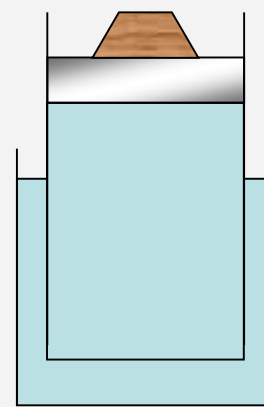
$$p_2 = mg/A$$



$$w = -p_2(V_2 - V_1)$$



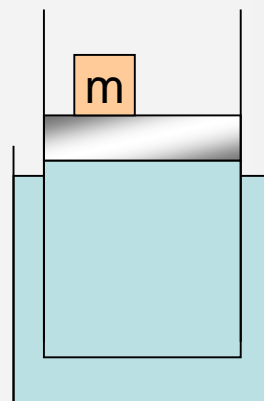
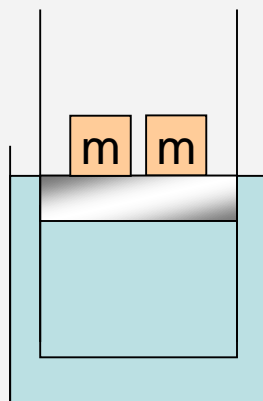
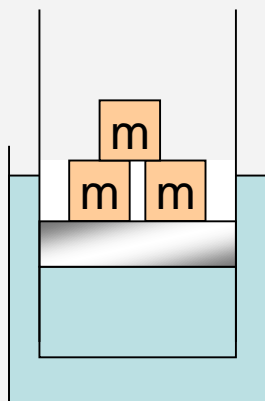
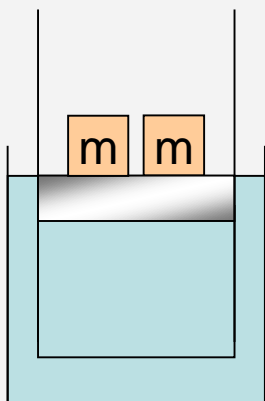
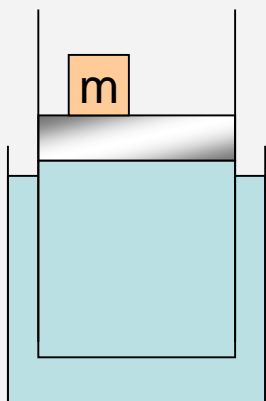
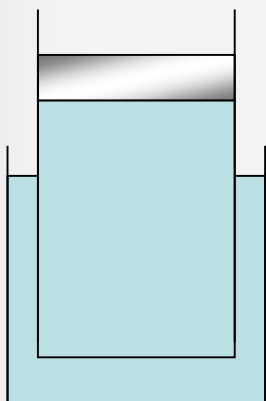
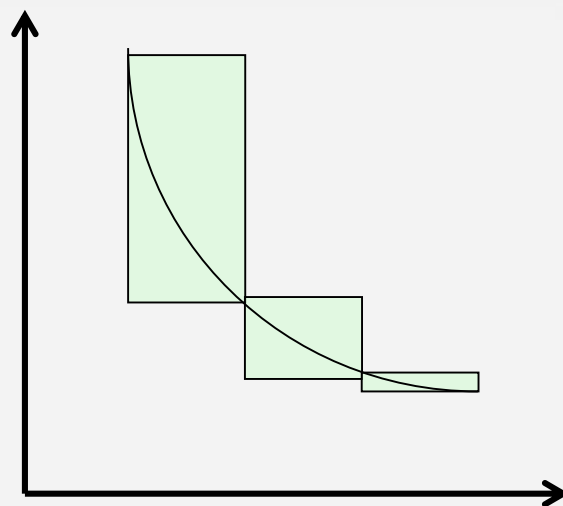
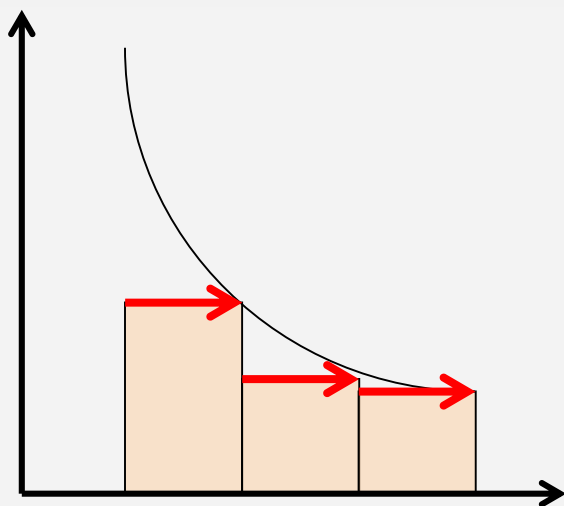
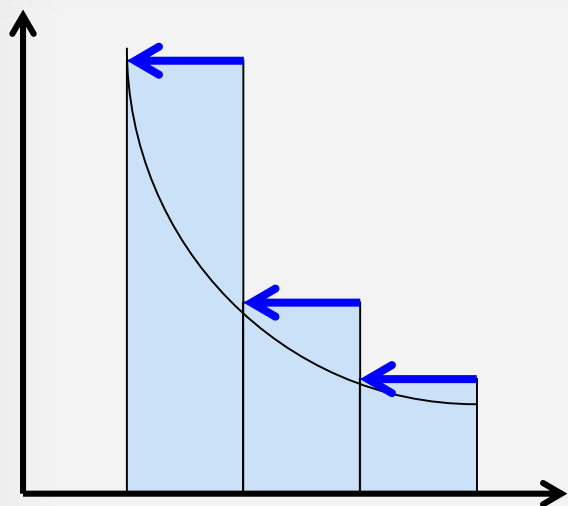
$$p_1 = m'g/A$$

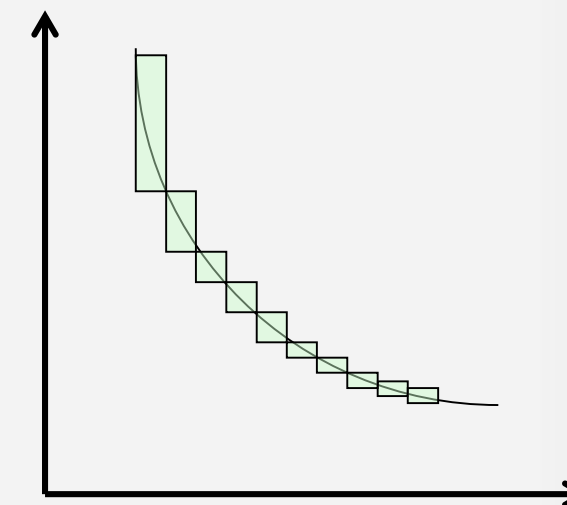
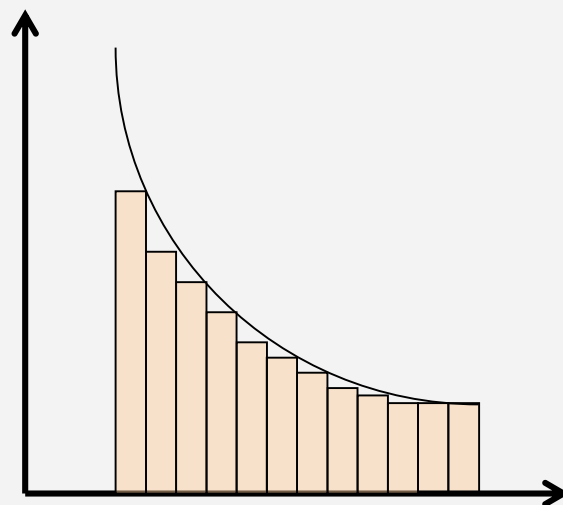
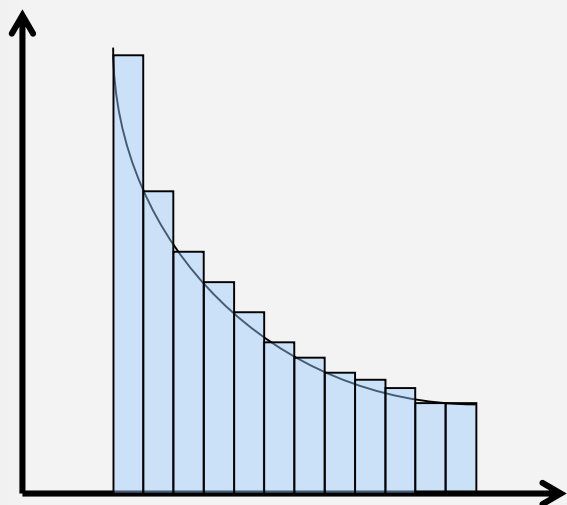
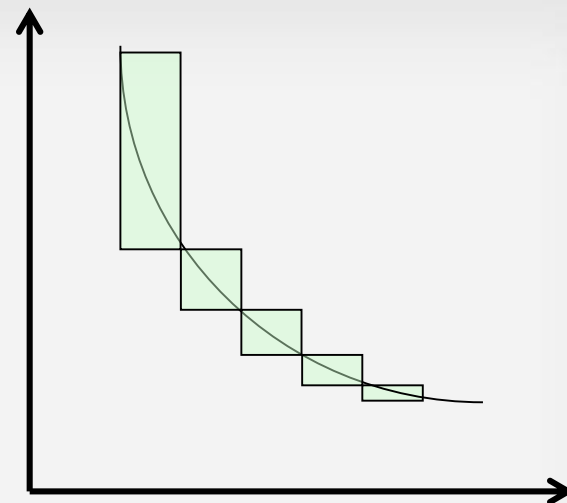
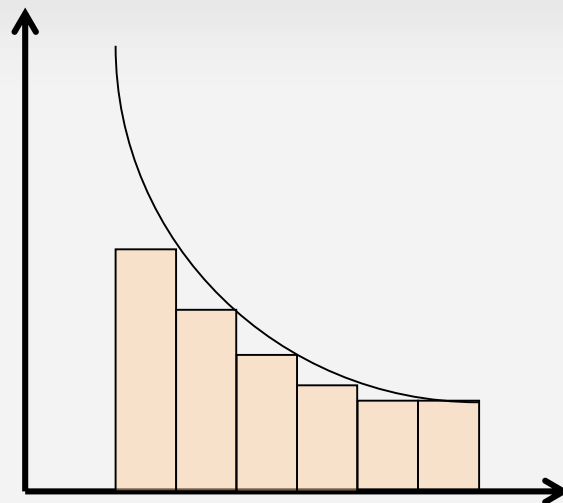
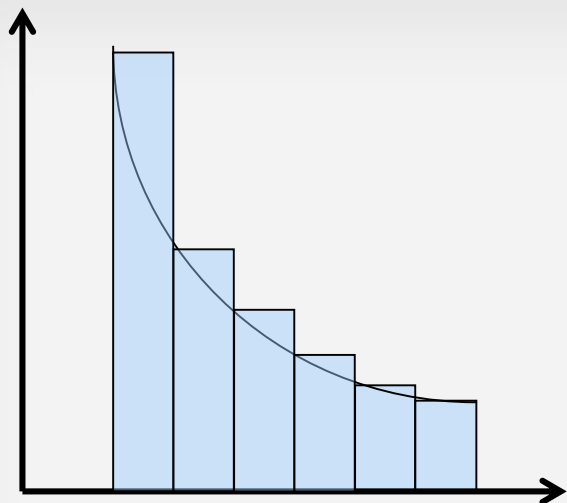


$$w' = -p_1(V_1 - V_2)$$

$$\begin{aligned} w_{\text{total}} &= w + w' = \\ &= -p_2(V_2 - V_1) - p_1(V_1 - V_2) \\ &= p_2(V_1 - V_2) - p_1(V_1 - V_2) \\ &= (p_2 - p_1)(V_1 - V_2) > 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{total}} &= w + w' = \\ &= mgh - m'gh \\ &= (m - m')gh > 0 \end{aligned}$$





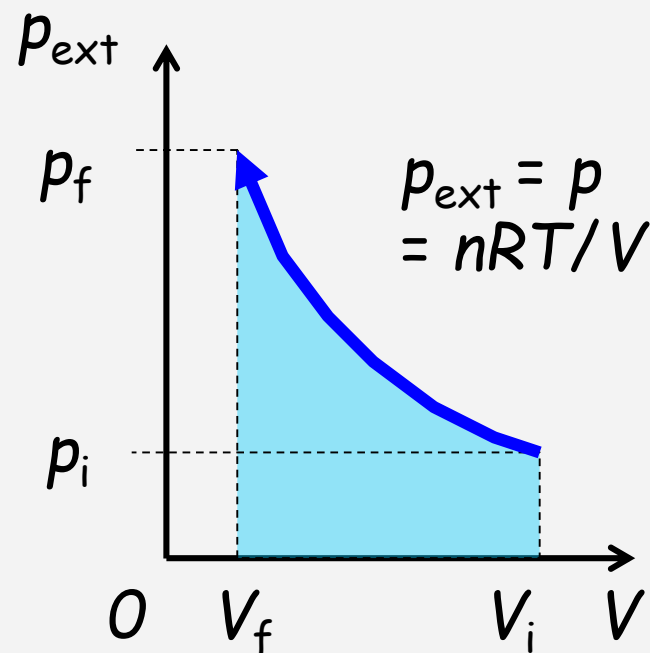
Reversível = "reversível sem custo adicional de trabalho"

- **Trabalho reversível (w_{rev}):** reverter uma mudança de estado causada por este tipo de trabalho não implica o gasto de trabalho. Feito em pequenas etapas de equilíbrio de um estado para o outro.
- **Trabalho irreversível (w_{irr}):** para reverter mudança de estado causada por este tipo de trabalho, deve-se adicionar mais trabalho ao sistema. Às vezes este trabalho é tão alto que, na prática, o processo só ocorre em uma direção e não pode ser revertido (é irreversível no sentido comum da palavra);
- Trabalho reversível de compressão: menor trabalho necessário para comprimir um gás;
- Trabalho reversível de expansão: maior quantidade de trabalho possível de ser gerada pela expansão do gás;

Cálculo de trabalho de expansão/compressão isotérmica reversível

- Pressão externa não é mais constante: ela varia com o volume: $p_{\text{ext}} = p_{\text{ext}}(V)$ (ou força varia com o deslocamento);
- Para trabalho reversível isotérmico, a área abaixo da curva pode ser determinada por cálculo integral. Este trabalho é:

$$w_{\text{rev},T} = -nRT \ln(V_f/V_i)$$



Compressão ($V_f < V_i$): $w_{\text{rev},T} > 0$

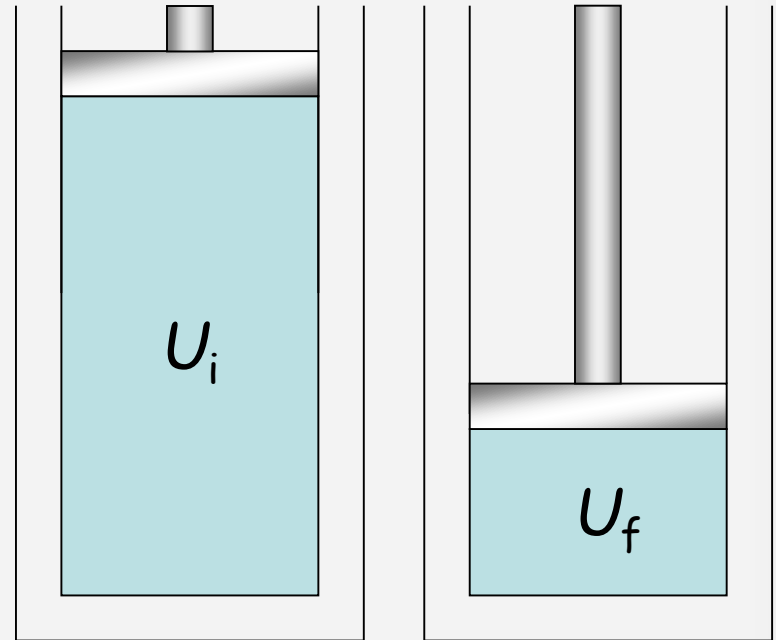
Expansão ($V_f > V_i$): $w_{\text{rev},T} < 0$

Energia(E)

- Capacidade de gerar trabalho;
- **Energia cinética (E_c):** associada ao movimento (ou velocidade) dos corpos;
- **Energia potencial (E_p):** descreve a potencialidade de movimento;
- **Energia interna (U):** soma da energia cinética (movimentos moleculares) e energia potencial (interações entre estas moléculas) em sistemas com muitas moléculas.

Energia interna (U)

- Não pode-se medir valor absoluto de energia interna, só mudanças de estado que mudam a energia interna;
- Convertível em trabalho termodinâmico;
- Quando processo ocorre em sistema fechado com paredes flexíveis (pode trocar trabalho) e adiabáticas (isoladas termicamente) que muda de um estado inicial U_i para U_f , esta variação de energia se deve ao chamado trabalho adiabático: $\Delta U = U_f - U_i = w_{ad}$



$$\Delta U = w_{ad}$$

Compressão: $w_{ad} > 0$; $\Delta U > 0$

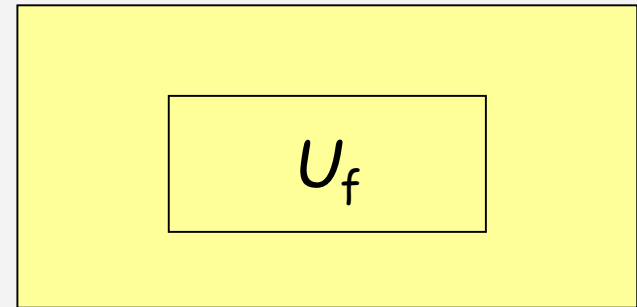
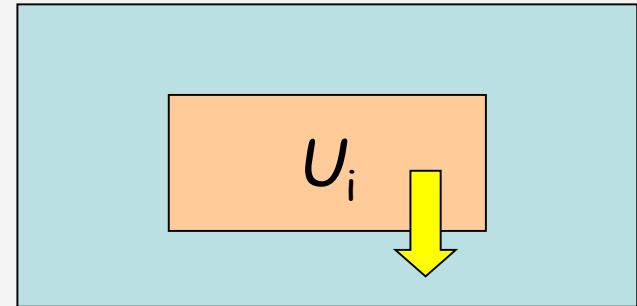
Expansão: $w_{ad} < 0$; $\Delta U < 0$

(razão da convenção do sinal de w)
(mesma unidade de w , Joule)

Calor (q)

- Outra forma de um sistema trocar energia com vizinhança sem ser por meio de trabalho.
- Se sistema fechado tem paredes rígidas (não pode realizar trabalho pV) e não pode realizar outras formas de trabalho, a variação na energia interna que ocorre só pode se dever a transferência de calor.

(mesma unidade de w e U , Joule)



$$\Delta U = q_v$$

Processo exotérmico: $q < 0$

Processo endotérmico: $q > 0$

Capacidade calorífica (C)

- Quando de calor deve ser *fornecido* ($q > 0$) para que o sistema tenha a sua temperatura aumentada em 1 °C (ou 1 K). Ou seja, para uma variação de temperatura ΔT :
- Capacidade calorífica é extensiva (quanto maior a massa do sistema, maior a capacidade calorífica). Para torná-la intensiva (a mesma, independente da quantidade da amostra), usa-se a **capacidade calorífica específica** C_e (capacidade calorífica dividida pela massa m) ou a **capacidade calorífica molar** C_m (dividida pela quantidade de substância, n):

$$C = q / \Delta T$$

$$[C] = \text{J} / ^\circ\text{C} \text{ ou } \text{J} / \text{K}$$

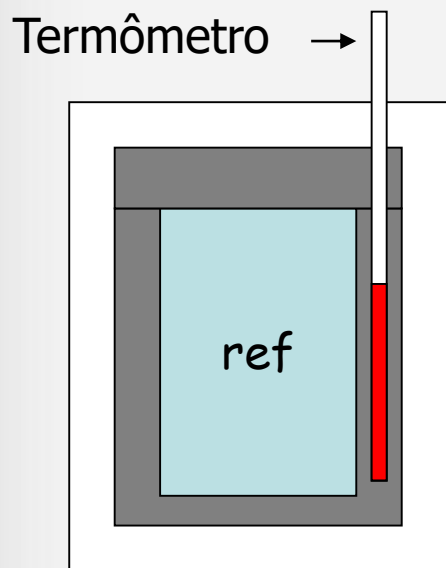
$$C_e = C / m$$

$$[C_e] = \text{J} / (\text{g } ^\circ\text{C}) \text{ ou } \text{J} / (\text{g K})$$

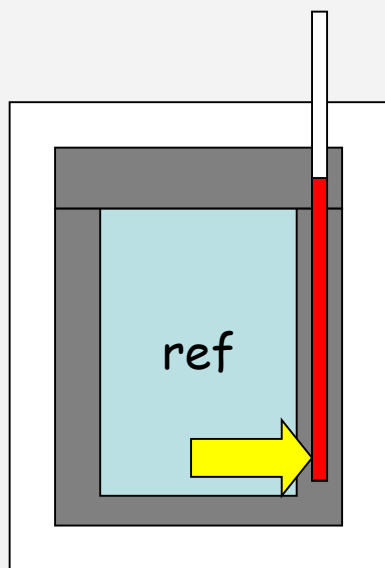
$$C_m = C / n$$

$$[C_m] = \text{J} / (^\circ\text{C mol}) \text{ ou } \text{J} / (\text{K mol})$$

Medida de calor

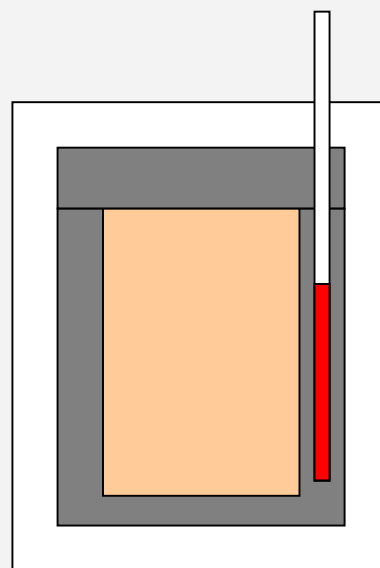


Calorímetro

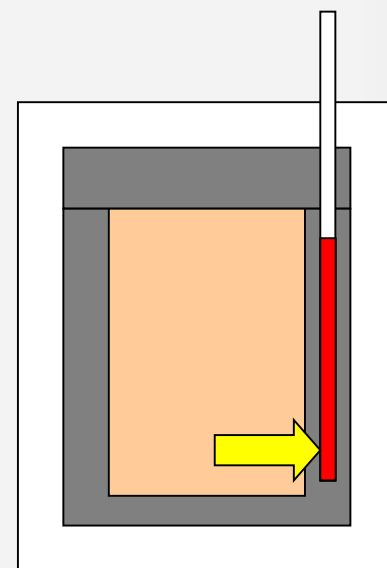


Ref: sistema que gera quantidade de calor conhecida

$$C_{\text{cal}} = q_{\text{ref}} / \Delta T_{\text{ref}}$$



Mesmo calorímetro, em sistema cujo calor deseja-se medir



$$q = -q_{\text{cal}}$$

$$C_{\text{cal}} = q_{\text{cal}} / \Delta T$$

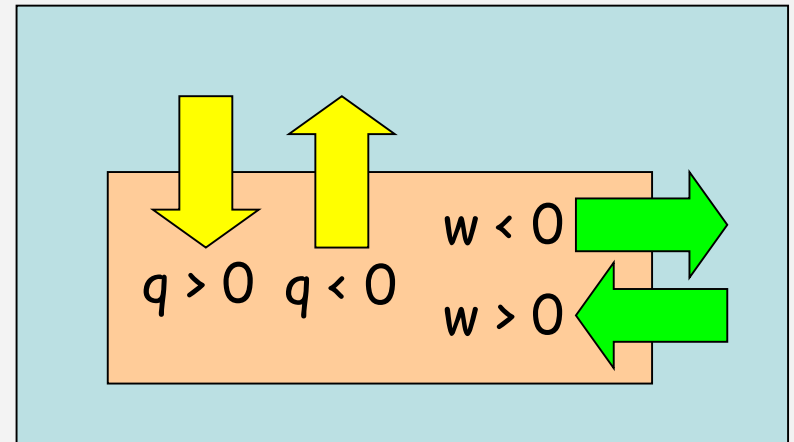
$$C_{\text{cal}} = -q / \Delta T$$

$$q = -C_{\text{cal}} \Delta T$$

(pode ser a volume constante, geralmente em sistemas fechados, ou a pressão constante, geralmente em sistemas abertos. Trataremos a questão posteriormente)

Primeira lei da termodinâmica

- Em um sistema fechado variações na energia interna (no estado do sistema) só **podem** ser provocadas por trocas de calor ou realização de trabalho (pelo sistema ou vizinhança).



$$\Delta U = q + w$$

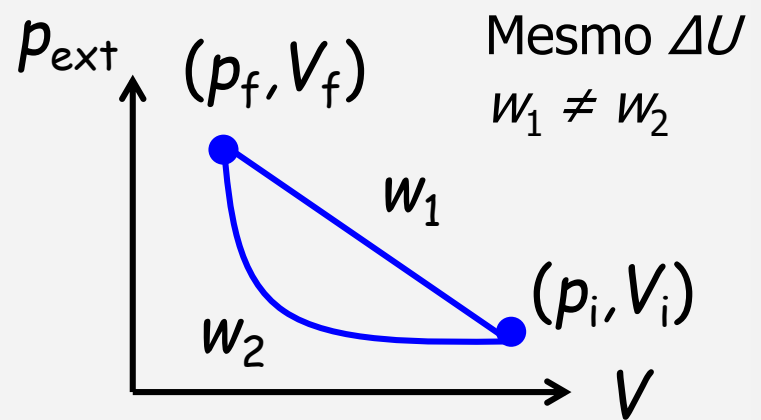
Consequências

- **Sistemas isolados** (não trocam energia): $\Delta U = 0$ (energia interna de sistema isolado é constante);
- **Processos adiabáticos** ($q = 0$): $\Delta U = w_{\text{ad}}$;
- **Processo isocórico** ($V = \text{constante}$, $w_{pV} = 0$): $\Delta U = q_V$;
- **Processos isotérmicos** ($T = \text{constante}$): em gases ideais, $\Delta U = 0$, logo $q_T = -w_T$ (nestas condições, todo o trabalho é convertido em calor);

(falta processos isobáricos, com $p = \text{constante}$. Isso veremos em breve)

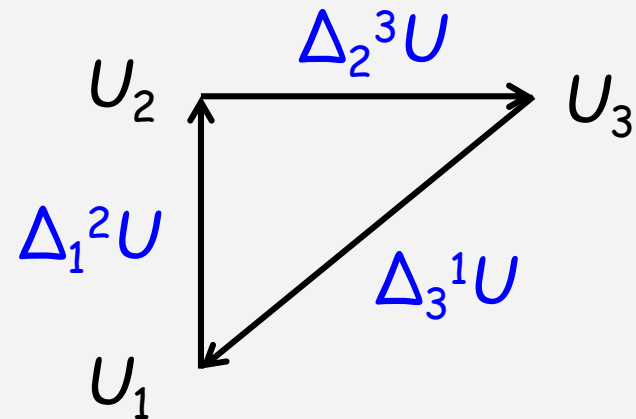
Funções de estado e de processo

- **Funções de estado:** dependem apenas do estado (variáveis de estado), não do histórico que levou o sistema a chegar a ele;
Ex.: Energia interna;
- **Funções de processo:** dependem de como o sistema chegou ao determinado estado.
Ex.: trabalho e calor;



Funções de estado e de processo

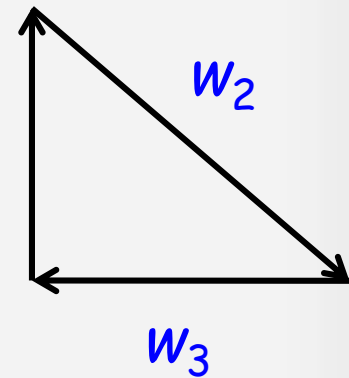
- **Funções de estado:**
Em processos cíclicos sua variação é nula.
- **Funções de processo:**
Em processos cíclicos em geral não são nulas.



$$\Delta_1^2 U + \Delta_2^3 U + \Delta_3^1 U = U_2 - U_1 + U_3 - U_2 + U_1 - U_3 = 0$$

$$w_1 + w_2 + w_3 \neq 0$$

(exceto se o trabalho for reversível, como vimos no caso da expansão/compressão isotérmica)



Entalpia (H)

- Função de estado associada ao calor transferido a pressão constante (q_p):

$$\Delta U = q + w \quad \longrightarrow \quad \Delta U = q_p - p_{\text{ext}}\Delta V \quad \longrightarrow \quad q_p = \Delta U + p\Delta V$$

assumindo que só
há trabalho pV e
pressão
é
constante

$p = p_{\text{ext}}$ em
sistemas abertos

$$q_p = U_f - U_i + p(V_f - V_i) = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i)$$

Entalpia:

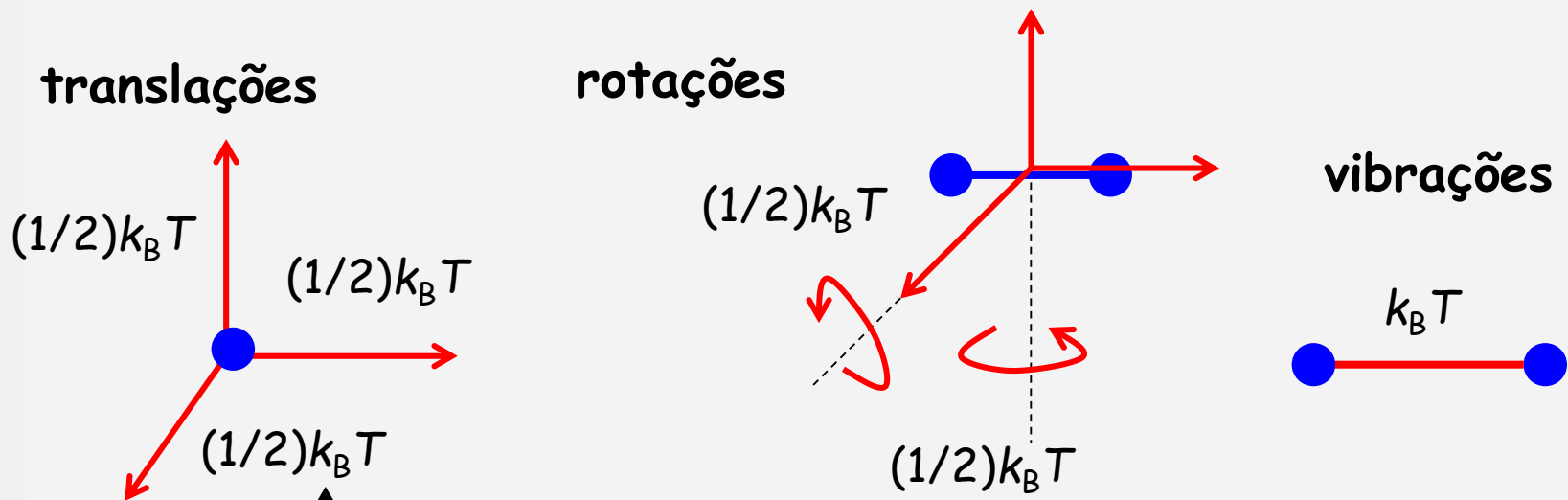
$$H = U + pV$$



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

Energia interna e capacidade calorífica de gases ideais

- O teorema da equipartição da energia: energia interna é distribuída equivalentemente entre os diferentes graus de liberdade que a molécula possui.



→ Constante de Boltzmann: $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$$U(\text{por molécula}) = U(\text{translações}) + U(\text{rotações}) + U(\text{vibrações})$$

Em geral, transições vibracionais não ocorrem em temperaturas próximas da ambiente, logo vibrações não contribuem significativamente para a energia interna. Como consequência:

$$U(\text{por molécula}) = U(\text{translações}) + U(\text{rotações})$$

$$U(\text{por molécula}) = (3/2)k_B T + r (1/2)k_B T \quad r: \text{N}^\circ \text{ de rotações}$$

$$U(\text{por mol}) = U_m = U/n = UN_A/N = U(\text{por molécula})N_A$$

$$n = N/N_A$$

$$U(\text{por molécula}) = U/N$$

Nº de moléculas no sistema

Constante de Avogadro:
 $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$k_B N_A = R$$

$$U_m = (3/2)RT + r(1/2)RT$$

Gases ideais:

Monoatômicos ($r = 0$):

$$U_m = (3/2)RT$$

Poliatômicos lineares (inclusive diatômicos) ($r = 2$):

$$U_m = (3/2)RT + 2(1/2)RT = (5/2)RT$$

Poliatômicos não-lineares ($r = 3$):

$$U_m = (3/2)RT + 3(1/2)RT = 3RT$$

- Válido para **gases perfeitos** (sem interações intermoleculares): energia interna é apenas cinética translacional, mais a energia interna se for uma espécie poliatômica. São tratados classicamente (sem uso de mecânica quântica), logo graus de liberdade eletrônicos (transições eletrônicas) não são contabilizados neste tratamento. Mas, assim como no caso das vibrações, transições eletrônicas contribuem pouco para energia interna pois boa parte das moléculas fica no estado eletrônico fundamental.

- A capacidade calorífica pode ser medida a volume constante (C_V) ou a pressão constante (C_p):

$$C_V = q_V / \Delta T$$

$$C_p = q_p / \Delta T$$

- Dividindo por n temos as capacidades caloríficas molares:

$$C_{V,m} = C_V / n = q_V / (n \Delta T)$$

$$C_{p,m} = C_p / n = q_p / (n \Delta T)$$

- Pela relação entre q_V e q_p com ΔU e ΔH , respectivamente:

$$C_{V,m} = \Delta U / (n \Delta T)$$

$$C_{p,m} = \Delta H / (n \Delta T)$$

- Se $H = U + pV$, então $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ (p cte). Em gases ideais, $pV = nRT$, logo se a pressão e n são constantes $p\Delta V = nR\Delta T$. Para este caso, portanto:

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

- Podemos, assim, relacionar a $C_{p,m}$ e $C_{V,m}$:

$$C_{p,m} = \Delta H / (n\Delta T) = \Delta U / (n\Delta T) + R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

- A capacidade calorífica de gases ideais pode ser demonstrada constante, pois, como vimos:

$$U_m = [(3+r)/2]RT$$

$$\Delta U_m = [(3+r)/2]R\Delta T$$

- Como conhecemos a expressão que relaciona a capacidade calorífica à volume constante com a variação da energia interna molar:

$$C_{V,m} = \Delta U / (n \Delta T) = \Delta U_m / \Delta T$$

$$C_{V,m} = [(3+r)/2]R$$

- E a partir da relação entre $C_{p,m}$ e $C_{V,m}$:

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = [(3+r)/2]R + R$$

$$C_{p,m} = [(5+r)/2]R$$

- Logo a capacidade calorífica à volume constante para gases ideais monoatômicos é $(3/2)R$, poliatômicos lineares é $(5/2)R$, e poliatômicos não-lineares é $3R$. Já $C_{p,m}$ é $(5/2)R$ para gases ideais monoatômicos, $(7/2)R$ para poliatômicos lineares, e $4R$ para poliatômicos não-lineares.

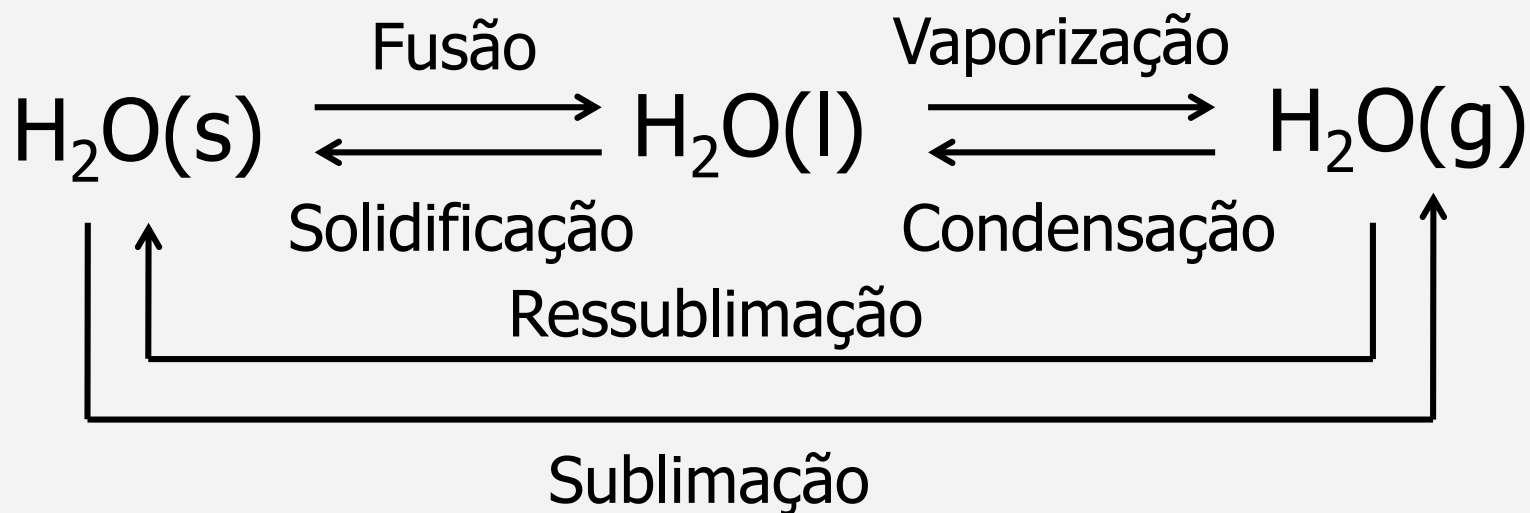
- Em condições reais a capacidade calorífica varia com a temperatura, e pode ser usada para medir funções como entalpia e entropia, e testar a faixa de validade dos modelos que criamos.

Capacidades caloríficas molares à 298 K ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Gás	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$	$C_{p,m} - C_{V,m}$
→ <u>He, Ne, Ar</u>	12,47	20,80	8,33
→ H ₂	20,54	28,86	8,32
→ N ₂	20,71	29,03	8,32
→ N ₂ O	30,38	38,70	8,32
→ CO ₂	28,95	37,27	8,32
C ₂ H ₆	44,60	52,92	8,32

Entalpia de mudança de fase

- Transferência de q_p para mudar fase de uma espécie:



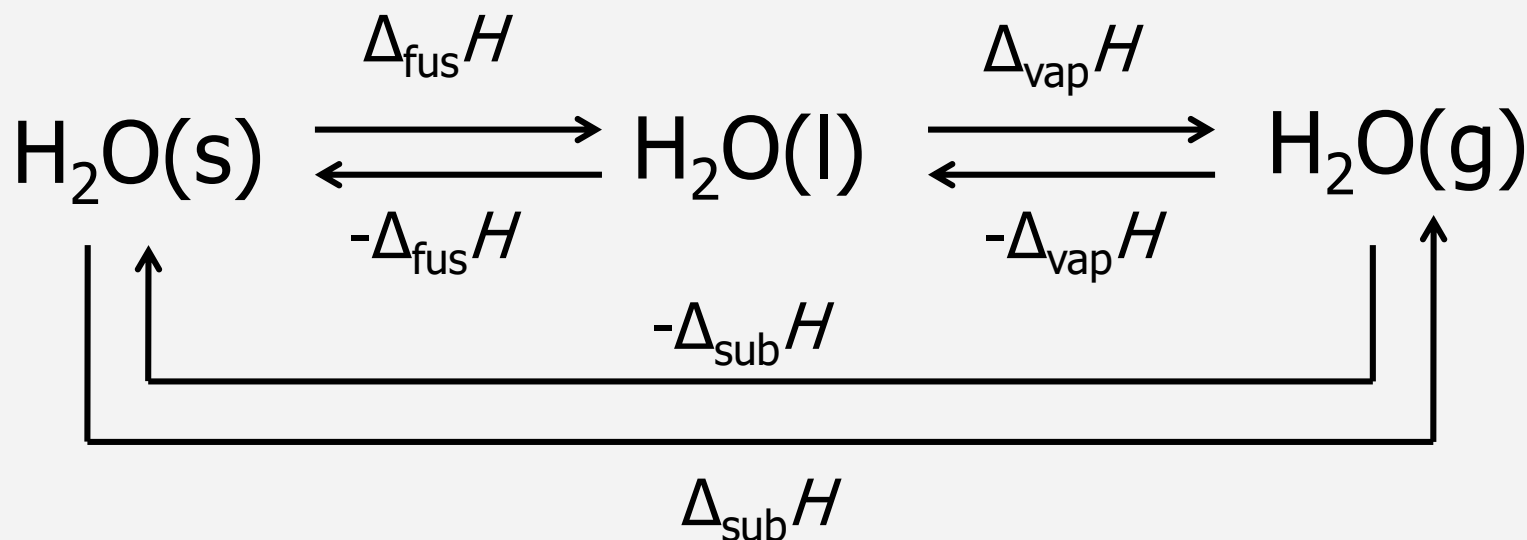
$$\Delta_{\text{fus}}H = \Delta H_m(\text{líquido}) - \Delta H_m(\text{sólido})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta H_m(\text{vapor}) - \Delta H_m(\text{líquido})$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta H_m(\text{vapor}) - \Delta H_m(\text{sólido})$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H$$

(se medidas na mesma temperatura)



H : Função de estado

$$\Delta H(\text{processo direto}) + \Delta H(\text{processo inverso}) = H_f - H_i + H_i - H_f = 0$$

$$\Delta H(\text{processo direto}) = -\Delta H(\text{processo inverso})$$

Estado-padrão (°)

- Estados aos quais os valores tabelados se referem, pois em termodinâmica não é possível estimar valores absolutos de U , H , etc. Para cada circunstância há um estado padrão específico;
- **Estado-padrão de substâncias puras (gases, líquidos ou sólidos):** substância na sua forma mais estável na temperatura sob investigação a pressão padrão p° de 1 bar (aproximadamente 1 atm). Ex.: Estado-padrão da água a -7°C ? Gelo na temperatura de -7°C a pressão de 1 bar.

Entalpias padrão de mudança de fase

Entalpias de fusão e vaporização padrão (kJ mol^{-1}) e temperaturas de fusão e ebulição (K). Entalpias referentes a temperatura da mudança de fase.

Substância	T_{fus}	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$	T_{eb}	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C_6H_6	278,61	10,59	353,2	30,8
H_2O	273,15	6,008	373,15	40,656
He	3,5	0,021	4,22	0,084
Hg	234,3	2,292	629,7	59,30
CH_4	90,68	0,941	111,7	8,18
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	158,7	4,60	352	43,5

A 273,15 K (0 °C) a quantidade de calor a pressão constante de 1 bar que deve ser fornecida, por mol, para o gelo fundir é de 6,008 kJ, ou 6008 J.

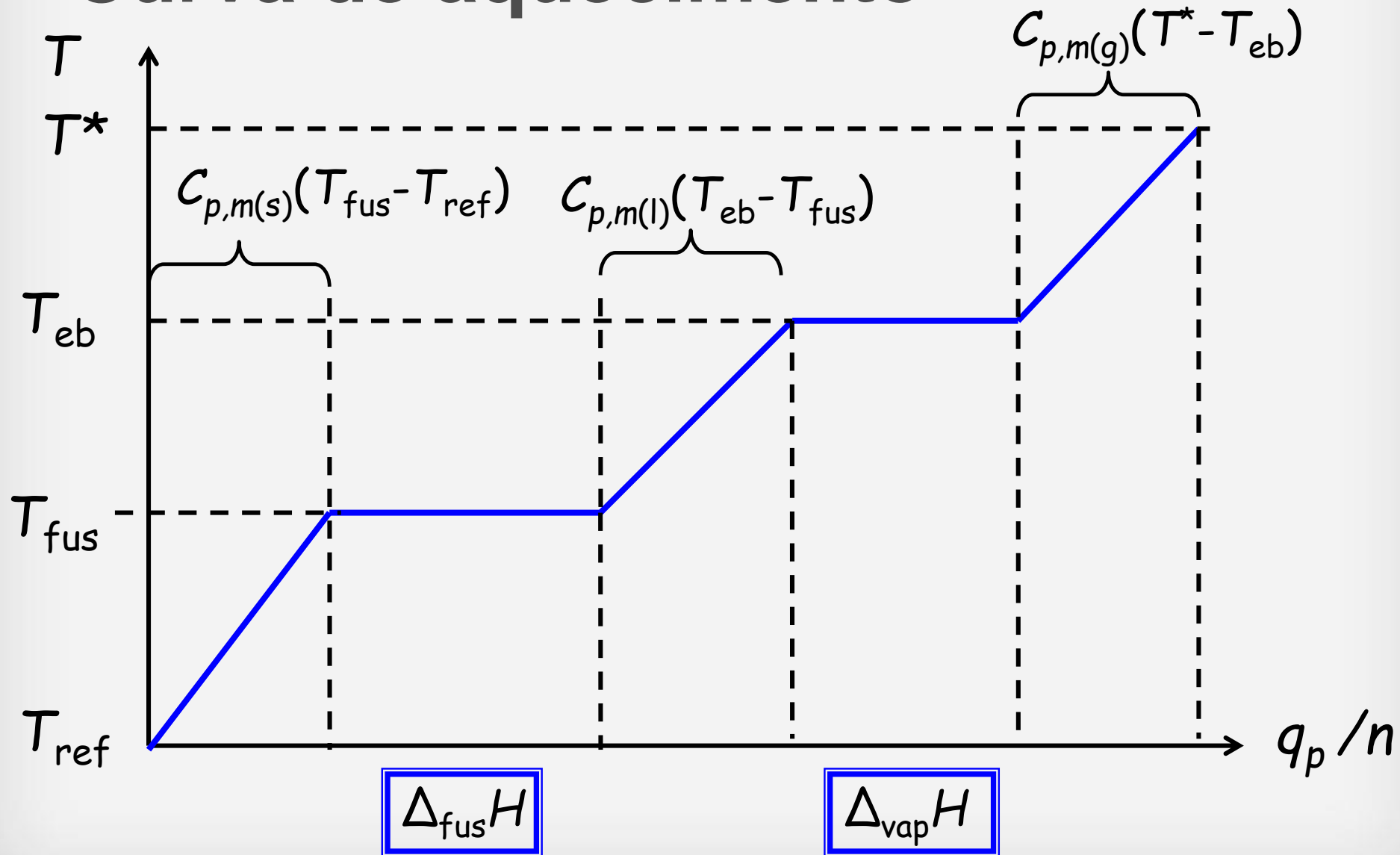
Observações

- **Vapor** é uma substância na fase gasosa em uma pressão e temperatura tais que pode ser condensado a temperatura constante caso se aumente a pressão. **Gás** é uma substância na fase gasosa em condições abaixo da **pressão crítica** e acima da **temperatura crítica**, e que não pode ser convertida em líquido pelo aumento da pressão a temperatura constante. Se esse aumento for tal que ultrapassar a pressão crítica, o gás pode se tornar um **fluido supercrítico**;
- A sublimação ocorre quando a pressão externa é inferior a pressão do **ponto crítico**. O sólido nesta pressão pode ser aquecido, e na temperatura de sublimação nesta pressão, é convertido em vapor;

Observações

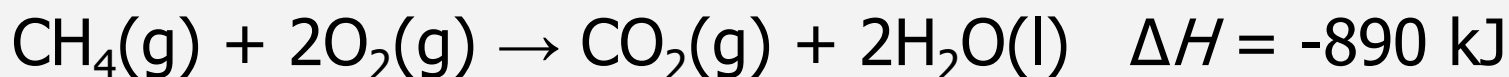
- **Evaporação** é diferente de **vaporização**. Enquanto que a vaporização ocorre na temperatura de ebulição (ou vaporização), a evaporação ocorre abaixo desta temperatura, pois embora as moléculas em média não possuam energia para migrarem para a fase vapor, moléculas na superfície do líquido possuem tal energia, e podem sair da fase líquida. Isso resulta na chamada **pressão de vapor** do líquido (sólidos também possuem, porém geralmente bem inferior). As moléculas da nova superfície passam pelo mesmo processo de transferência para a fase gasosa, e caso não sejam repostas (se o sistema estiver aberto, elas possivelmente não serão) como no caso do equilíbrio vapor-líquido em um sistema fechado, a evaporação acaba por levar todo o líquido para a fase vapor, mesmo abaixo da temperatura de ebulição.

Curva de aquecimento



Entalpia de reação química ($\Delta_r H$)

- É o calor liberado ou absorvido por uma reação, a pressão constante, **por mol de reação**. Pode ser medida por um calorímetro a pressão constante.



$$\Delta_r H = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -890 \text{ kJ (mol de CH}_4\text{)}^{-1}$$

$$= -890 \text{ kJ (2 mol de O}_2\text{)}^{-1}$$

$$= -890 \text{ kJ (mol de CO}_2\text{)}^{-1}$$

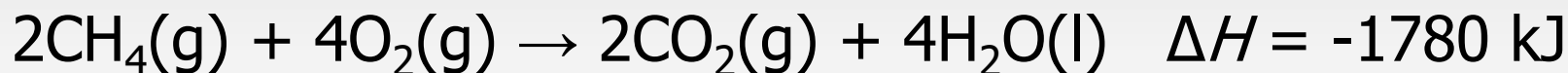
$$= -890 \text{ kJ (2 mol de H}_2\text{O)}^{-1}$$

Por mol de CH_4 consumido

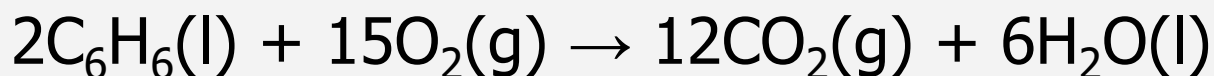
Por 2 mol de O_2 consumido

Por mol de CO_2 formado

Por 2 mol de H_2O formado




$\Delta_r H = -1780 \text{ kJ} \longrightarrow$ Por 2 mols de CH_4 consumido
 Por 4 mols de O_2 consumido
 Por 2 mols de CO_2 formado
 Por 4 mols de H_2O formado



$q_p = -4738,6 \text{ kJ}$ quando 0,113 g de **benzeno** é consumido

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78,02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n = m/M$$

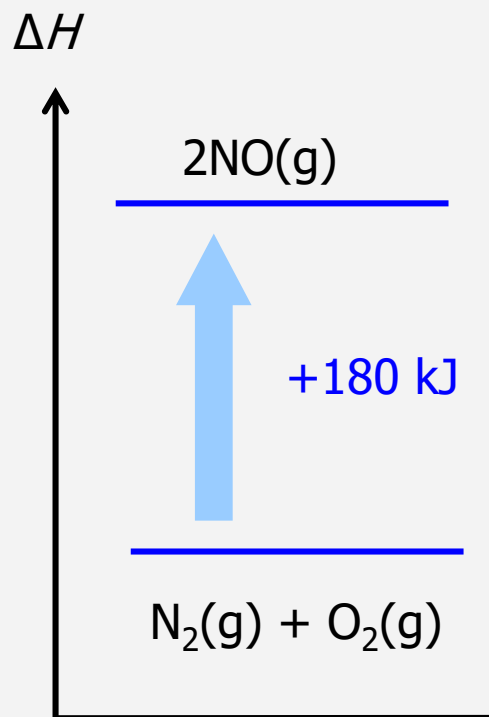
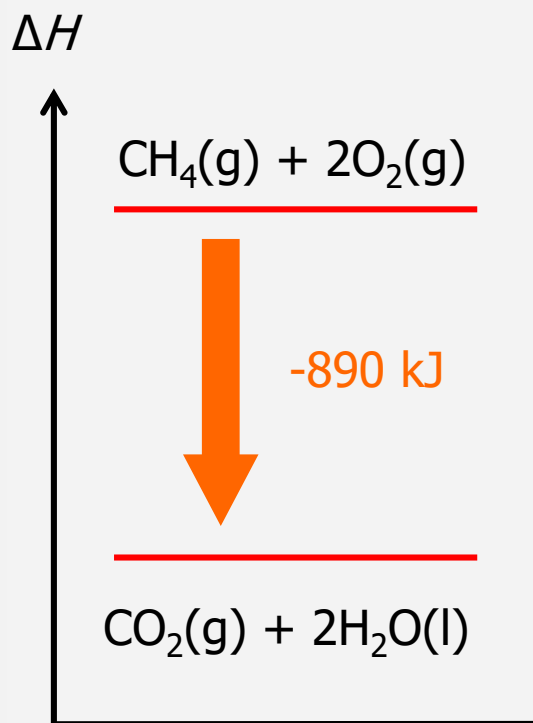
 Usa ele, pois tem
quantidade que reagiu

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = m(\text{C}_6\text{H}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,113 \text{ g} / (78,02 \text{ g mol}^{-1}) = 1,448 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta H_m = q_p/n = -4738,6 \text{ kJ} / (1,448 \times 10^{-3} \text{ mol de C}_6\text{H}_6) = X / (2 \text{ mol de C}_6\text{H}_6)$$

$$X = [-2 \times 4738,6 \text{ kJ} / (1,448 \times 10^{-3})] = -6,55 \times 10^3 \text{ kJ} \quad \Delta_r H = -6,55 \text{ MJ mol}^{-1}$$

Reações exotérmicas e endotérmicas

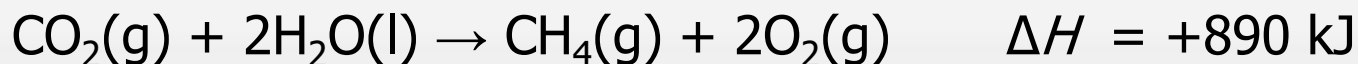


Exotérmicas: liberam calor para a vizinhança

Endotérmicas: absorvem calor da vizinhança

$$\Delta H(\text{processo direto}) = -\Delta H(\text{processo inverso})$$

$$\Delta H(\text{reagentes} \rightarrow \text{produtos}) = -\Delta H(\text{produtos} \rightarrow \text{reagentes})$$



Relação entre ΔH e ΔU

- Se uma reação química ocorre e não produz ou consome gases, o volume muda muito pouco, de modo que o trabalho de expansão/compressão é praticamente nulo. Nestas condições $\Delta U \approx \Delta H$;
- Se gases estão envolvidos na reação, entretanto, o trabalho não pode ser negligenciado. Neste caso:

$$H = U + pV = U + nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Se trabalho de expansão
compressão é feito por
gases ideais

Se a temperatura é
constante

$$\Delta n = n_f - n_i$$

Diferença entre a quantidade de mols
de gás dos produtos e dos reagentes

(a volume constante)

$$\Delta H_V = \Delta U$$

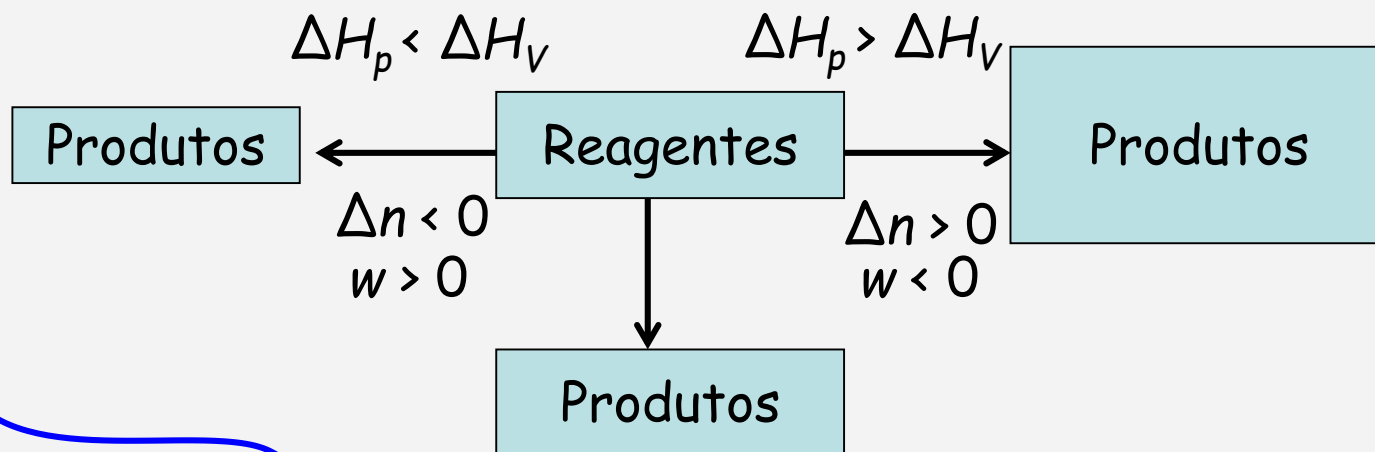
(a pressão constante)

$$\Delta H_p = \Delta U + \Delta n RT$$

Pode obter ΔH_p ou C_p
a partir de ΔU ou C_V

$$C_V = \Delta U / \Delta T \quad C_p = \Delta H_p / \Delta T$$

$$q_p = \Delta U + \Delta n RT = \Delta H_V - w \Rightarrow w = \Delta H_V - \Delta H_p = -\Delta n RT$$



$$\Delta H_V = \Delta U$$

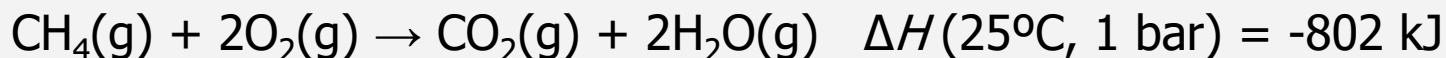
$\Delta n < 0$ $w > 0$ Libera mais (ou absorve menos) calor que a volume constante

$\Delta n > 0$ $w < 0$ Libera menos (ou absorve mais) calor que a volume constante

$\Delta n = 0$ $w = 0$ Calor liberado (ou absorvido) a pressão e a volume constante são iguais

Entalpia padrão de reação

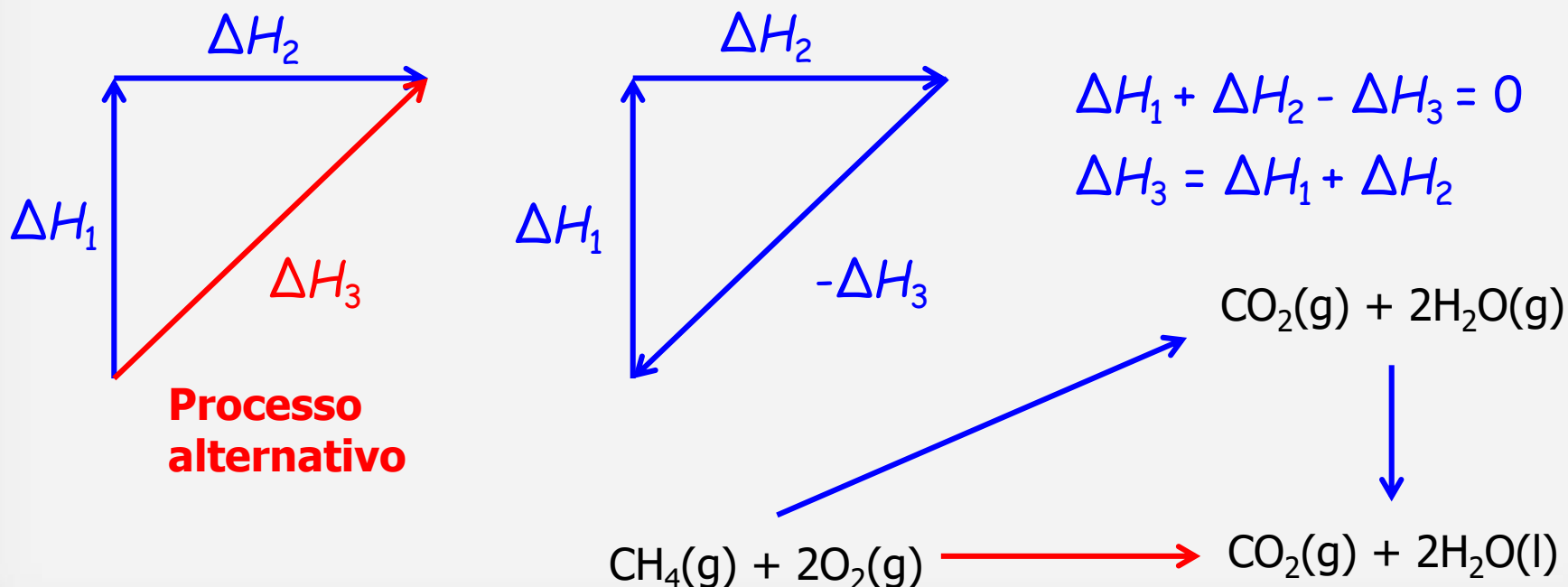
- Entalpia da reação quando os reagentes e os produtos estão nos respectivos estados padrão. Estas não são tabeladas, mas obtidas a partir de entalpias padrão de formação (assunto posterior), e estas o são;

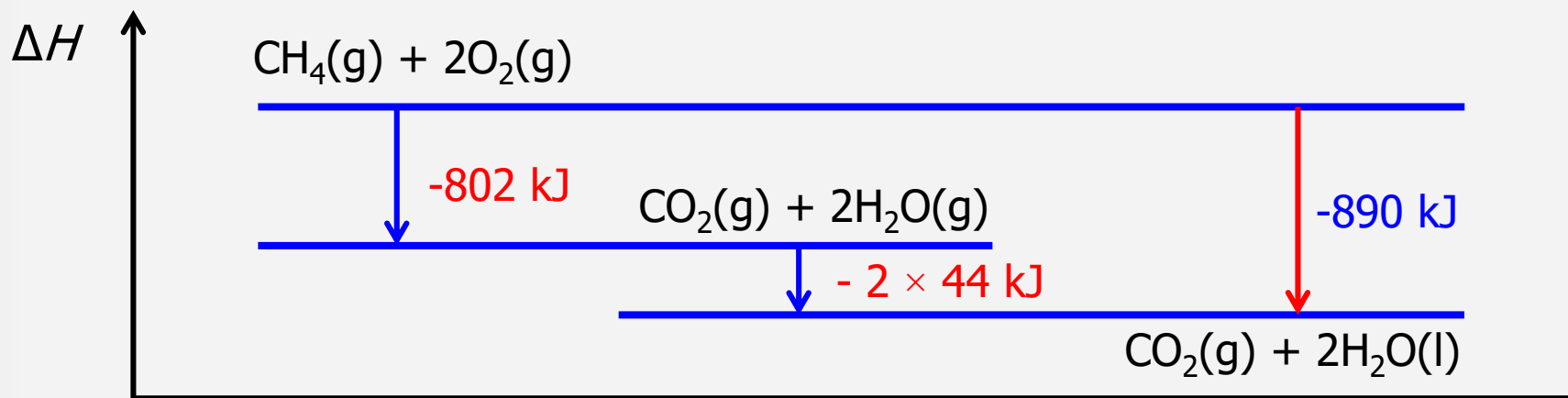
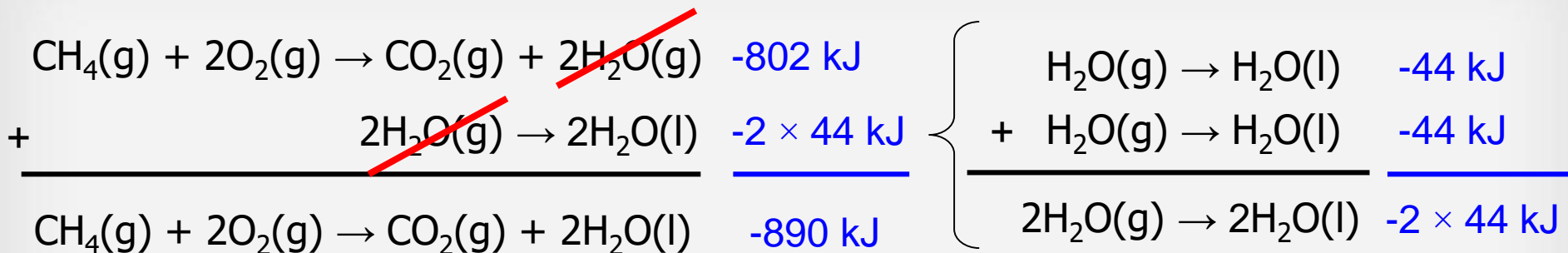


- Estado-padrão de gás numa mistura:** gás puro ideal a 1 bar;
- Estado-padrão de soluto numa solução:** soluto numa solução ideal (diluída) a concentração de 1 mol dm^{-3} e pressão de 1 bar;
- Não há uma temperatura padrão, mas os dados em geral são tabelados a 25°C (298,15 K). Se a reação sob investigação ocorre numa outra temperatura, variação da entalpia de formação com a temperatura deve ser considerada;

Lei de Hess

- Reflexo do fato de que a entalpia é uma função de estado: as entalpias de diferentes reações (ou processos físicos) podem ser somadas para fornecer a entalpia da reação final.



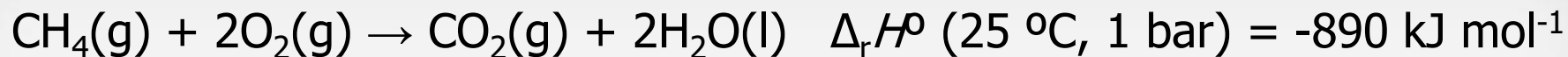


Lei de Hess: a entalpia de uma reação é igual a soma das entalpias das etapas em que esta pode ser dividida

- a) A entalpia de um processo reverso é o negativo da entalpia do processo direto;
- b) Quando a equação balanceada de uma reação é multiplicada por um fator, o valor de ΔH é o produto deste fator pela entalpia associada a equação balanceada;

Liberação de calor nas reações

- Entalpia padrão de combustão ($\Delta_c H^\circ$): calor a pressão constante liberado pela combustão de uma substância nas condições padrão, por mol de substância (não por mol de reação!);
- Reação exotérmica de substância com O_2 , gerando CO_2 (se ela possuir C), H_2O (se ela possuir H), NO_2 (se ela possuir N), etc.
- Usando a lei de Hess, pode ser empregada no cálculo de entalpias de reação;
- Eficiência de combustível associada a entalpia específica (negativo da entalpia de combustão por grama);



Como essa reação é a de combustão do metano nas condições padrão a 25 °C, então a entalpia padrão desta reação é a entalpia de combustão do metano. Qual é a entalpia específica?

$$\Delta_c H^\circ = -890 \text{ kJ (1 mol de CH}_4\text{)}^{-1}$$

$$-\Delta_c H^\circ / m(\text{CH}_4) = 890 \text{ kJ} / m(\text{CH}_4) = 890 \text{ kJ} / [M(\text{CH}_4)n(\text{CH}_4)]$$

$16,04 \text{ g mol}^{-1}$
 \downarrow
 \uparrow
 Massa que tem **um mol** de CH_4 **1 mol**

$$-\Delta_c H^\circ / m(\text{CH}_4) = 890 \text{ kJ} / [16,04 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ mol}] = 55 \text{ kJ g}^{-1}$$

$$\text{C}(\text{s, gr}): 32,8 \text{ kJ g}^{-1}$$

$$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}): 48 \text{ kJ g}^{-1}$$

$$\text{H}_2(\text{g}): 142 \text{ kJ g}^{-1}$$

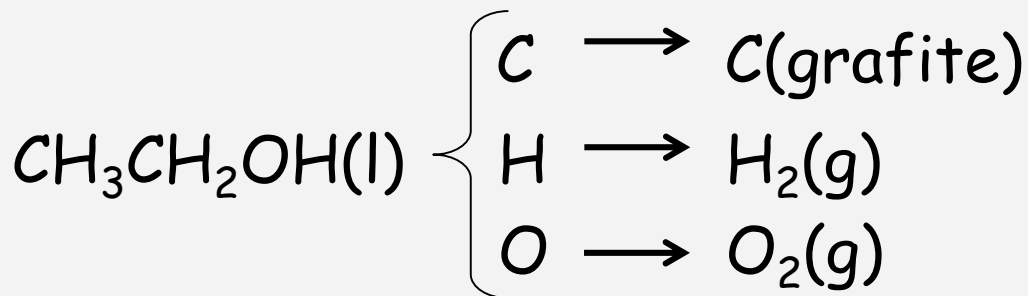
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}): 29,7 \text{ kJ g}^{-1} \quad \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{g}): 50,35 \text{ kJ g}^{-1}$$

Entalpias padrão de formação

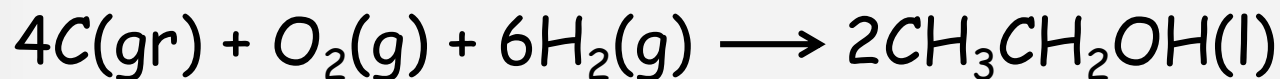
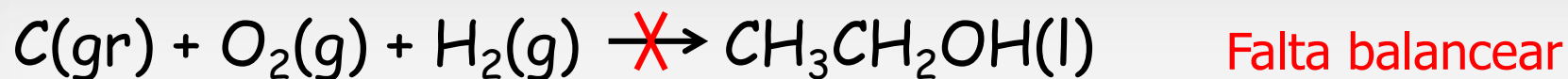
- Calor a pressão constante necessário para formar 1 mol de um composto (em seu estado-padrão) a partir dos seus elementos constituintes (em seus respectivos estados padrão):

Estado-padrão da
substância pura: forma
mais estável na
temperatura em
questão, a 1 bar.

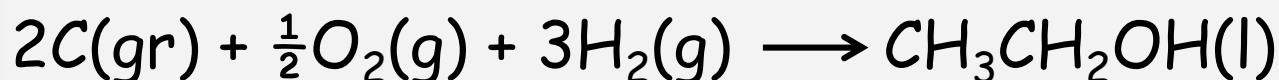
A 1 bar e 25 °C



Obs.: Estas são as entalpias molares associadas as entalpias de mudança de fase

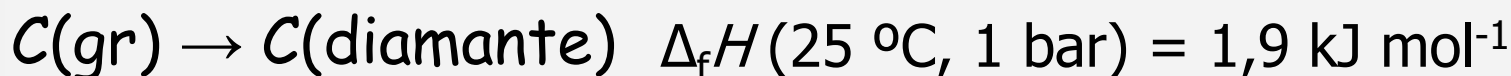
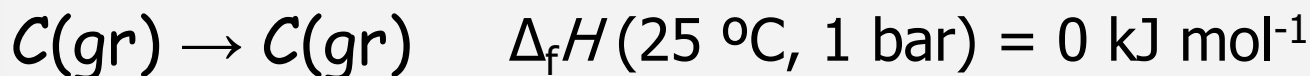


A entalpia de formação deve ser por mol de substância gerada



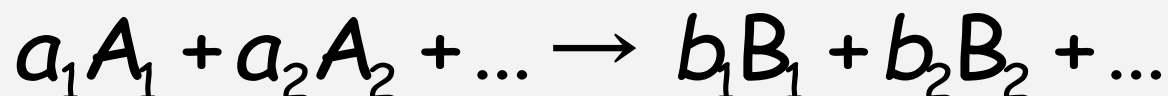
$$\Delta_f H(25\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{ bar}) = -277,69\text{ kJ mol}^{-1}$$

A entalpia de formação dos elementos em sua fase mais estável na temperatura em questão (e a 1 bar) é zero. Isso decorre da definição da entalpia padrão de formação. Ex.:



Não é forma mais estável do carbono nesta temperatura

Entalpia padrão de reação a partir de entalpias padrão de formação



$$\Delta_r H^\circ = b_1 \Delta_f H^\circ(B_1) + b_2 \Delta_f H^\circ(B_2) + \dots \\ - a_1 \Delta_f H^\circ(A_1) - a_2 \Delta_f H^\circ(A_2) - \dots$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_j b_j \Delta_f H^\circ(B_j) - \sum_i a_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

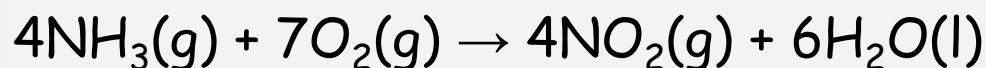
Coeficiente
estequiométrico
do produto B_j

Entalpia padrão
de formação do
produto B_j

Coeficiente
estequiométrico
do reagente A_i

Entalpia padrão
de formação do
reagente A_i

Ex.: Descubra a entalpia padrão da reação abaixo a 25 °C a partir da entalpias padrão de formação nesta temperatura:



$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) + 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \cancel{\Delta_f H^\circ(\text{O}_2)}$$

$$\Delta_r H^\circ = [4 \times 34 + 6 \times (-286) - 4 \times (-46) - 0] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = -1396 \text{ kJ mol}^{-1}$$

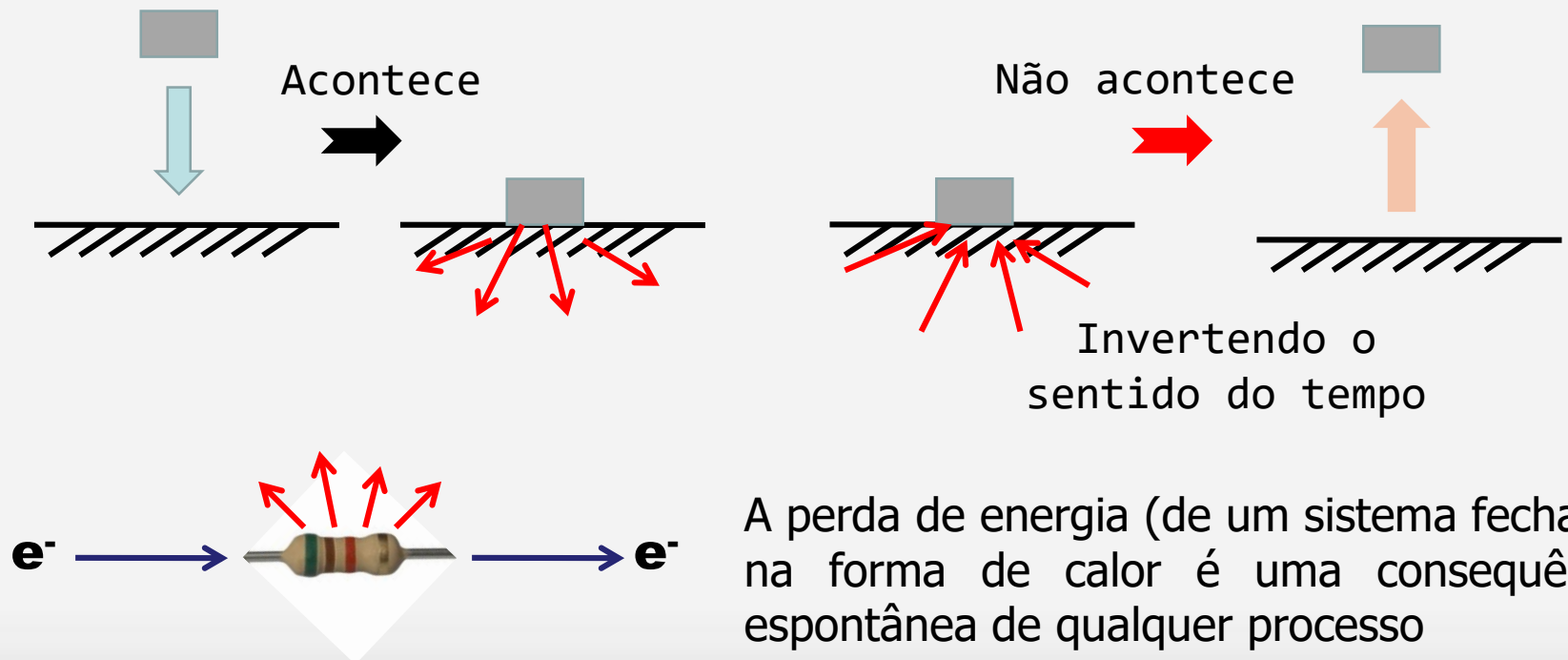
Obs.: Com as entalpias padrão de formação do CO_2 e de H_2O , pode-se obter a entalpia padrão de formação de compostos com C, H e O a partir das entalpias de combustão

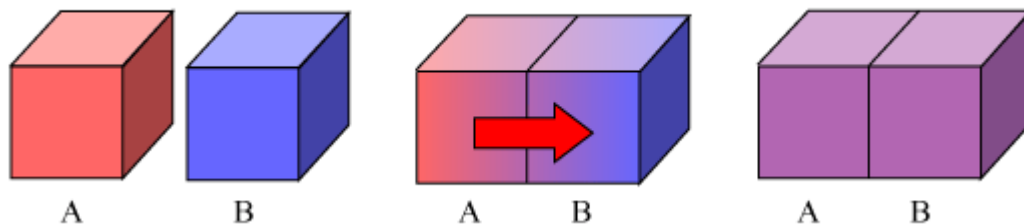
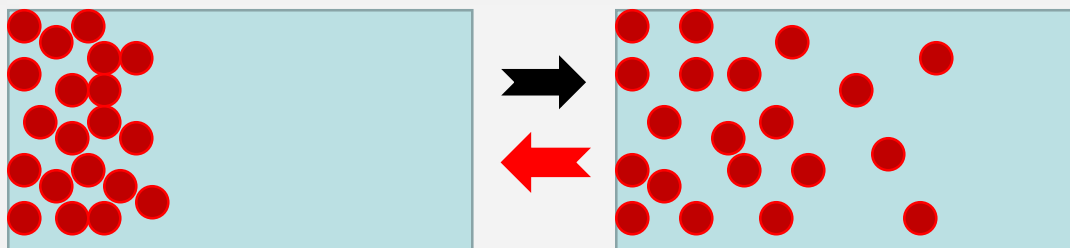
Entalpias padrão de formação (kJ mol^{-1}) de alguns compostos a 25 °C

Composto	$\Delta_f H^\circ$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46
$\text{NO}_2(\text{g})$	34
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1676
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-826
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-239
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-269

Mudança espontânea

- Processos físicos e químicos ocorrem numa direção preferencial no tempo:





Processos espontâneos são aqueles que só podem ser revertidos pela aplicação de trabalho no sistema.

Espontaneidade não está associada à velocidade do processo.

Em sistemas isolados há uma tendência ao aumento da dissipação (ou dispersão) total da energia. Esta dispersão é medida em termos da **entropia**.

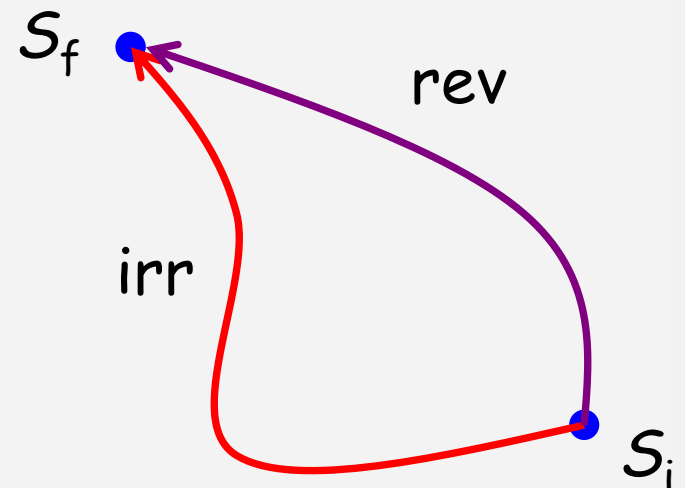


Entropia (S)

- Função de estado extensiva associada ao calor reversivelmente trocado entre um sistema fechado e vizinhança (reversível: diferença de temperatura entre sistema e vizinhança infinitesimalmente pequena);
- Sendo uma função de estado, a variação de entropia num **sistema** que muda irreversivelmente de estado é a mesma caso a mudança fosse reversível. Logo, encontrando um caminho reversível pelo qual a entropia do sistema varia, encontra-se uma maneira de calculá-la para qualquer tipo de processo;

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$$

$$[S] = [q]/[T] = \text{J K}^{-1}$$



$$\Delta S(\text{rev}) = \Delta S(\text{irr}) = \Delta S$$

Entropia não é desordem

- Desordem não é quantificável. Entropia é;
- Desordem parece ser intensiva. Entropia é extensiva;
- Desordem parece se aplicar a desordem translacional. Entropia é muito mais profunda, mudando com movimentos rotacionais, vibracionais e transições eletrônicas;
- A dispersão da energia pode levar a sistemas relativamente organizados (o conceito de ordem é relativo e não definido);
- Além disso, vários exemplos mostram como a analogia é falha;
- A analogia não é necessária, pois algo quantificável é o número de microestados do sistema, proporcional a entropia e a dispersão de energia num sistema;

Variações de entropia - volume

- A entropia muda com o **volume** e a **temperatura**;
- Expansão/Compressão reversível isotérmica: $\Delta U = 0$, $q_{\text{rev},T} = -w_{\text{rev},T}$. Logo $\Delta S = -w_{\text{rev},T}/T$

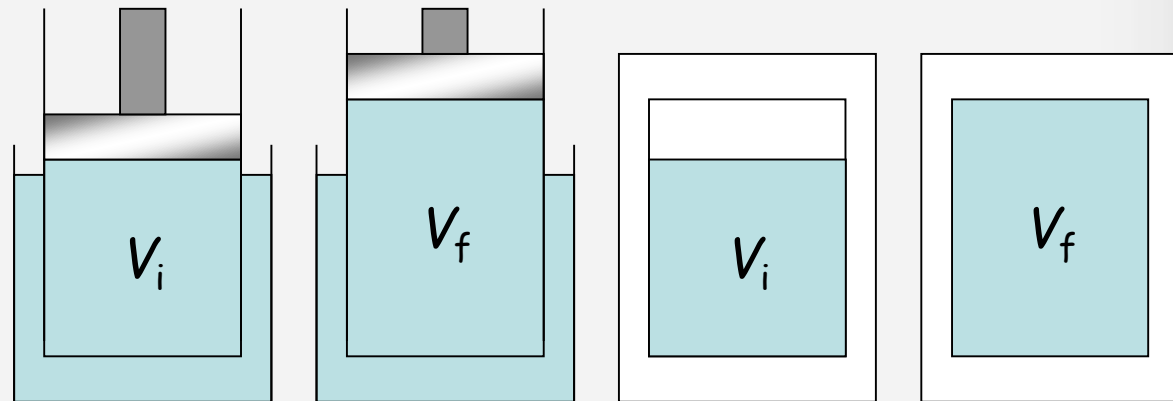
$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$$

$$V_f/V_i = p_i/p_f$$

(expansão/compressão isotérmica de gás ideal)

$$V_f/V_i > 1 \Rightarrow \Delta S > 0$$

$$0 < V_f/V_i < 1 \Rightarrow \Delta S < 0$$



$T = \text{cte.}$ Processo reversível ou irreversível

Expansão livre

Variação de entropia - Temperatura

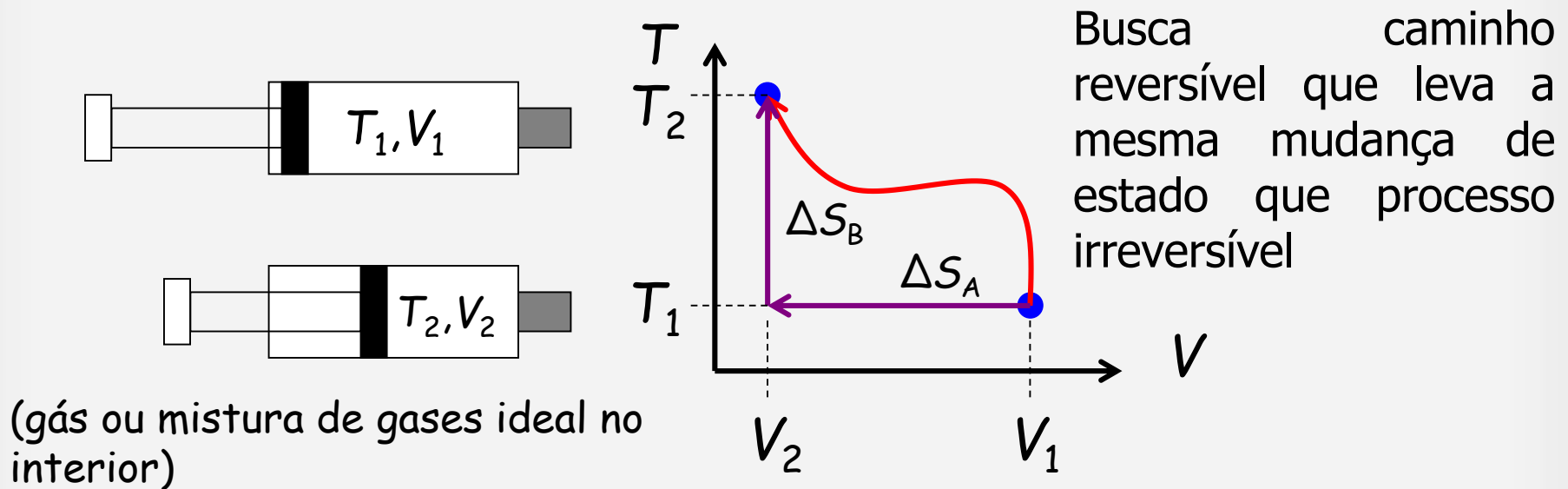
- Aquecimento ou resfriamento a volume ou pressão constantes: usa-se as capacidades caloríficas a volume ou pressão constantes, C_V e C_p . Se não mudam com a temperatura no intervalo de variação (e/ou no caso de gases ideais, em que as capacidades caloríficas independem da temperatura), a variação da entropia é proporcional ao logaritmo da razão das temperaturas.

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C dT}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} \longrightarrow \boxed{\Delta S = C_V \ln(T_f/T_i)} \\ \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \longrightarrow \boxed{\Delta S = C_p \ln(T_f/T_i)} \end{array} \right.$$

$T_f/T_i > 1 \Rightarrow \Delta S > 0$
 $0 < V_f/V_i < 1 \Rightarrow \Delta S < 0$

(aquecimento ou resfriamento a volume ou pressão constante quando C_V ou C_p não variam com T)

- Processo reversível adiabático: $q_{\text{rev}} = 0$, $\Delta S = 0$;
- Variação em T e em V no mesmo processo. Ex.: Compressão rápida de gás em sistema fechado.

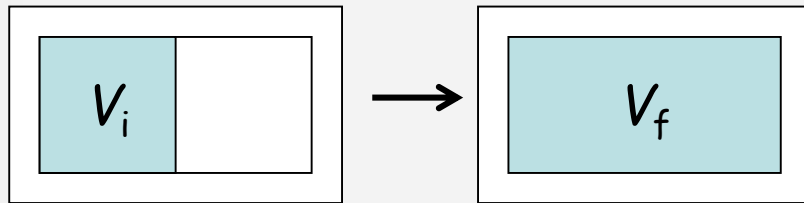


$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = nR \ln(V_2/V_1) + C_V \ln(T_2/T_1)$$

Segunda lei da termodinâmica

- Processos espontâneos em sistemas isolados são aqueles que resultam no aumento da entropia destes sistemas: **$\Delta S > 0$**

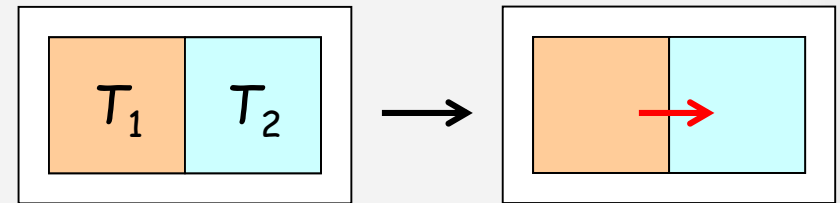
Expansão livre de gás ideal



$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) \quad V_f/V_i > 1$$

$$\Delta S > 0$$

Equilíbrio térmico



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = q_1/T_1 + q_2/T_2$$

$$q_1 = -q_2 = q < 0 \text{ e } T_1 > T_2$$

$$\Delta S = q (1/T_1 - 1/T_2) > 0$$

Entropia de mudança de fase

- Calor transferido reversivelmente na temperatura de fusão ou vaporização (a uma dada pressão) dividido por esta temperatura. Se a pressão é 1 bar, são entropias padrão de mudança de fase:

$$\Delta_{\text{fus}} S = q_{\text{rev},p} / T_{\text{fus}} = \Delta_{\text{fus}} H / T_{\text{fus}} \xrightarrow{p_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}} \boxed{\Delta_{\text{fus}} S^{\circ} = \Delta_{\text{fus}} H^{\circ} / T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S = q_{\text{rev},p} / T_{\text{eb}} = \Delta_{\text{vap}} H / T_{\text{eb}} \xrightarrow{p_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}} \boxed{\Delta_{\text{vap}} S^{\circ} = \Delta_{\text{vap}} H^{\circ} / T_{\text{eb}}}$$

- Como as entalpias padrão de mudança de fase são positivas, também o são as entropias padrão de mudança de fase;
- As unidades destas entropias são $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, já que as entalpias padrão de mudança de fase são em J mol^{-1} ;

Entropias de fusão e vaporização padrão ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).
Calculadas de tabela apresentada anteriormente.

Slide 44

Substância	$\Delta_{\text{fus}} S^\circ$	$\Delta_{\text{vap}} S^\circ$
Ar	14,17	74,53
C_6H_6	38,01	87,20
H_2O	22,00	108,95
He	6,00	19,91
Hg	9,78	94,17
CH_4	10,38	73,23
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	28,99	123,58

Regra de Trouton:
entropias padrão de vaporização são em geral próximas de $85 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$;

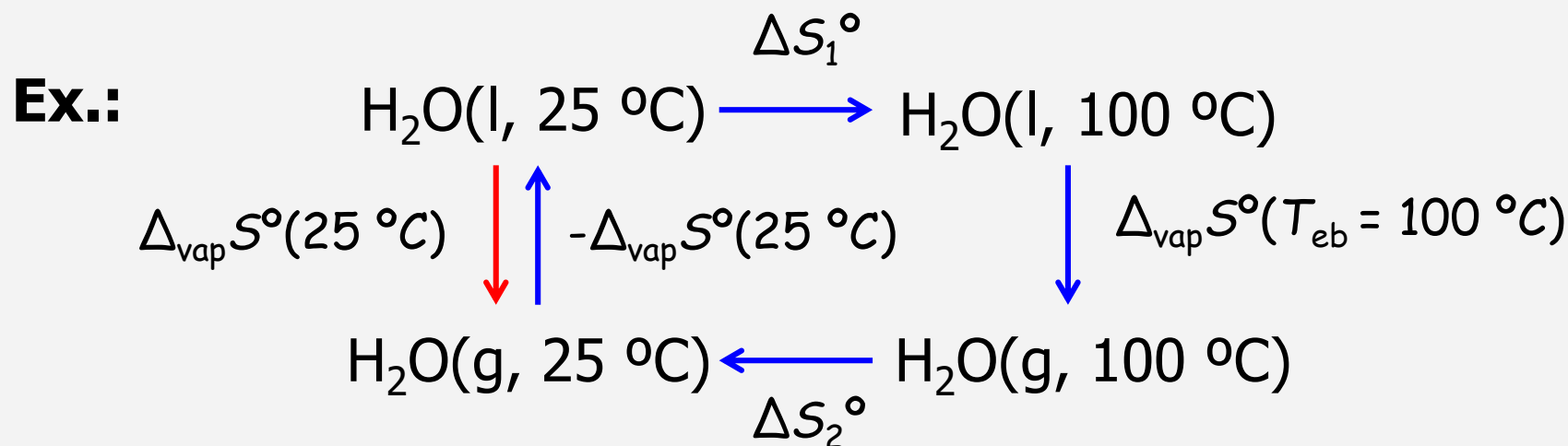
$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gás}}$$

↑

Razão: entropia muito influenciada pela variação do **volume molar**, que muda drasticamente (e de maneira similar entre substâncias) quando líquidos tornam-se gases, minimizando influência de outros efeitos;

Limitação: quando **interações entre moléculas na fase líquida são fortes**, e quando as densidades dos vapores no ponto de ebulição são muito diferentes entre substâncias.

Mudança de fase fora das temperaturas de fusão ou vaporização



$$\Delta S_1^\circ = C_{p,m(\text{l})} \ln(373,15/298,15)$$

Aquecimento do líquido (se C cte)

$$\Delta S_2^\circ = C_{p,m(\text{g})} \ln(298,15/373,15)$$

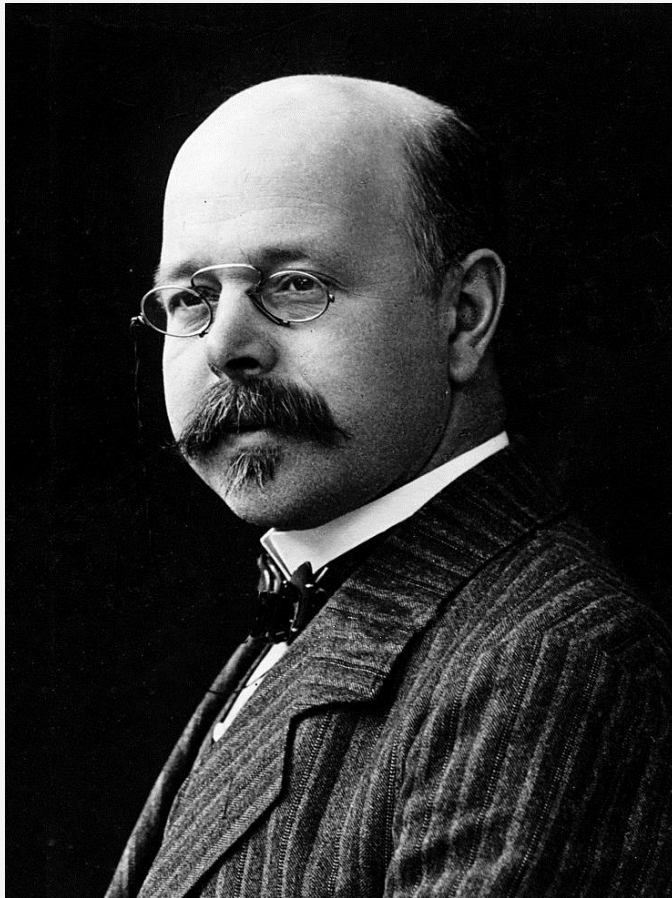
Resfriamento do vapor (se C cte)

$$\Delta S_1^\circ + \Delta_{\text{vap}} S^\circ(T_{\text{eb}} = 100^\circ\text{C}) + \Delta S_2^\circ - \Delta_{\text{vap}} S^\circ(25^\circ\text{C}) = 0$$

$$\Delta_{\text{vap}} S^\circ(25^\circ\text{C}) = \Delta S_1^\circ + \Delta_{\text{vap}} S^\circ(T_{\text{eb}} = 100^\circ\text{C}) + \Delta S_2^\circ$$

Neste exemplo todas as entropias são padrão, isto é, a 1 bar

Terceira lei da termodinâmica



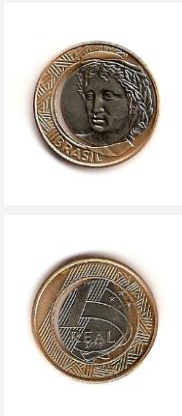
- A entropia de um cristal perfeito de qualquer substância a zero kelvin é zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_m = 0$$

Interpretação molecular da entropia

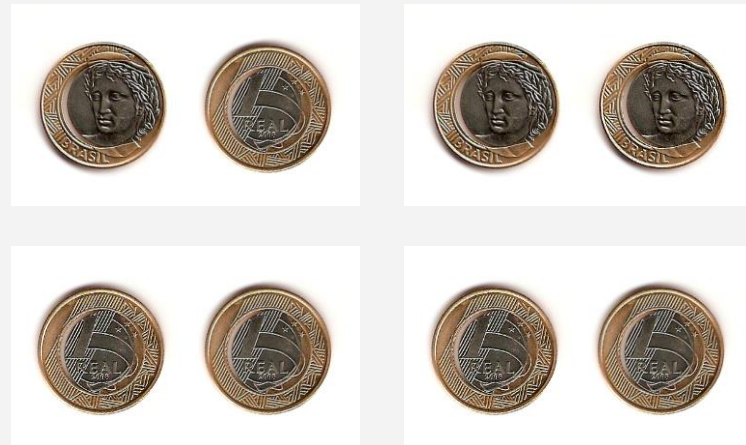
- Número de microestados (W): número de configurações que um sistema pode assumir.

Sistema: 1 moeda



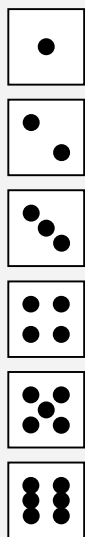
$$W = 2$$

Sistema: 2 moedas

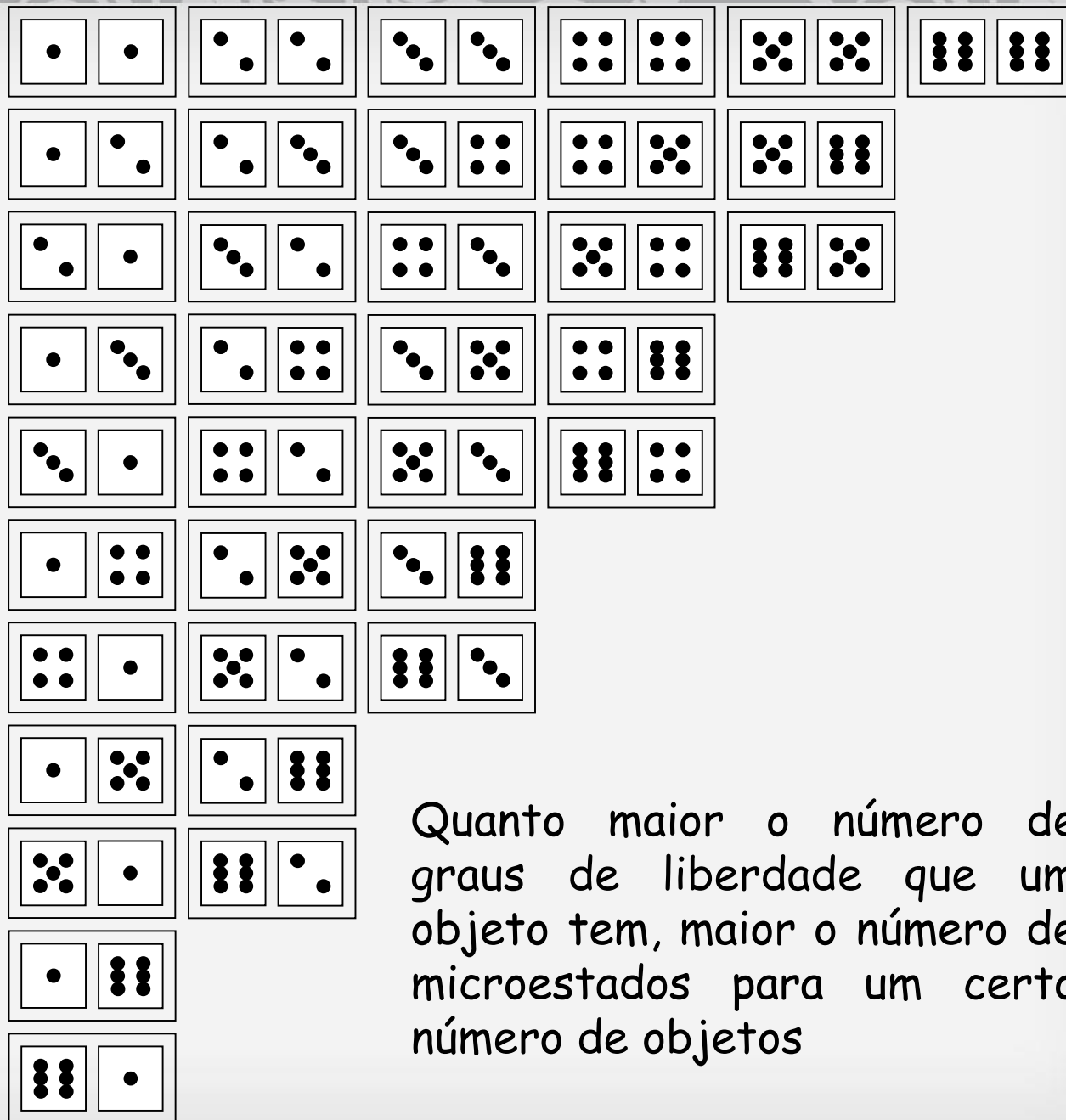


$$W = 4$$

Sistema: 1 dado



$$W = 6$$



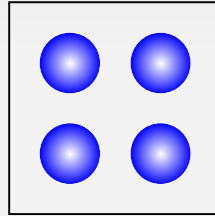
Sistema: 2 dados

$$W = 6^2 = 36$$

Quanto maior o número de graus de liberdade que um objeto tem, maior o número de microestados para um certo número de objetos

- Moléculas possuem graus de liberdade translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicos;
- O número de microestados de um conjunto de moléculas é o número de arranjos **com mesma energia total** que o sistema pode assumir.
- O número de microestados de um sistema de moléculas é muito grande (infinito) para ser contado, exceto num cristal a uma temperatura próxima de 0 K, onde quase todos os graus de liberdade estão “desativados”, e o número de configurações de alguns sistemas pode ser contado pelas possíveis orientações que as moléculas podem assumir (se são igualmente prováveis).

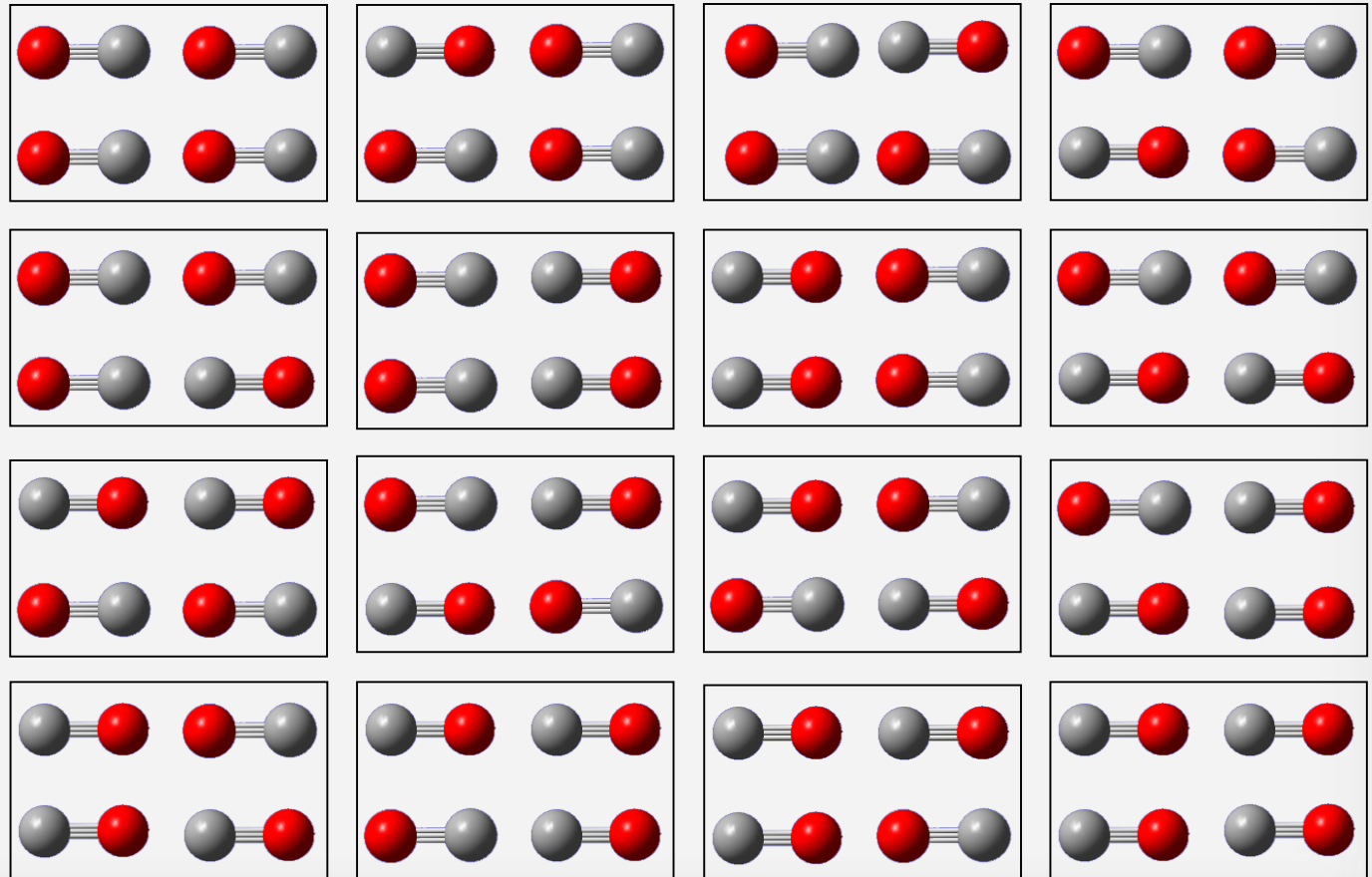
**Sistema: 4 átomos
de argônio a ~ 0 K**



$$W = 1$$

**Sistema: 4
moléculas de
CO a ~ 0 K**

$$W = 2^4 = 16$$





Entropia é proporcional ao número de microestados do sistema

4 átomos de Ar a ~ 0 K: $S = k_B \ln 1 = 0$

4 moléculas de CO a ~ 0 K: $S = k_B \ln 2^4 = 3,8 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

1 mol de moléculas de CO a ~ 0 K:

$$S = k_B \ln 2^{6,0221 \times 10^{23}} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \ln 2 = 5,76 \text{ J K}^{-1}$$

n mol de moléculas de CO a ~ 0 K:

$$S = k_B \ln 2^N = k_B \ln 2^{nN_A} = nN_A k_B \ln 2 = nR \ln 2$$

\uparrow
 $N = nN_A$

\uparrow
 $N_A k_B = R$

$$S = k_B \ln W$$

$$S_m = S/n = R \ln 2$$

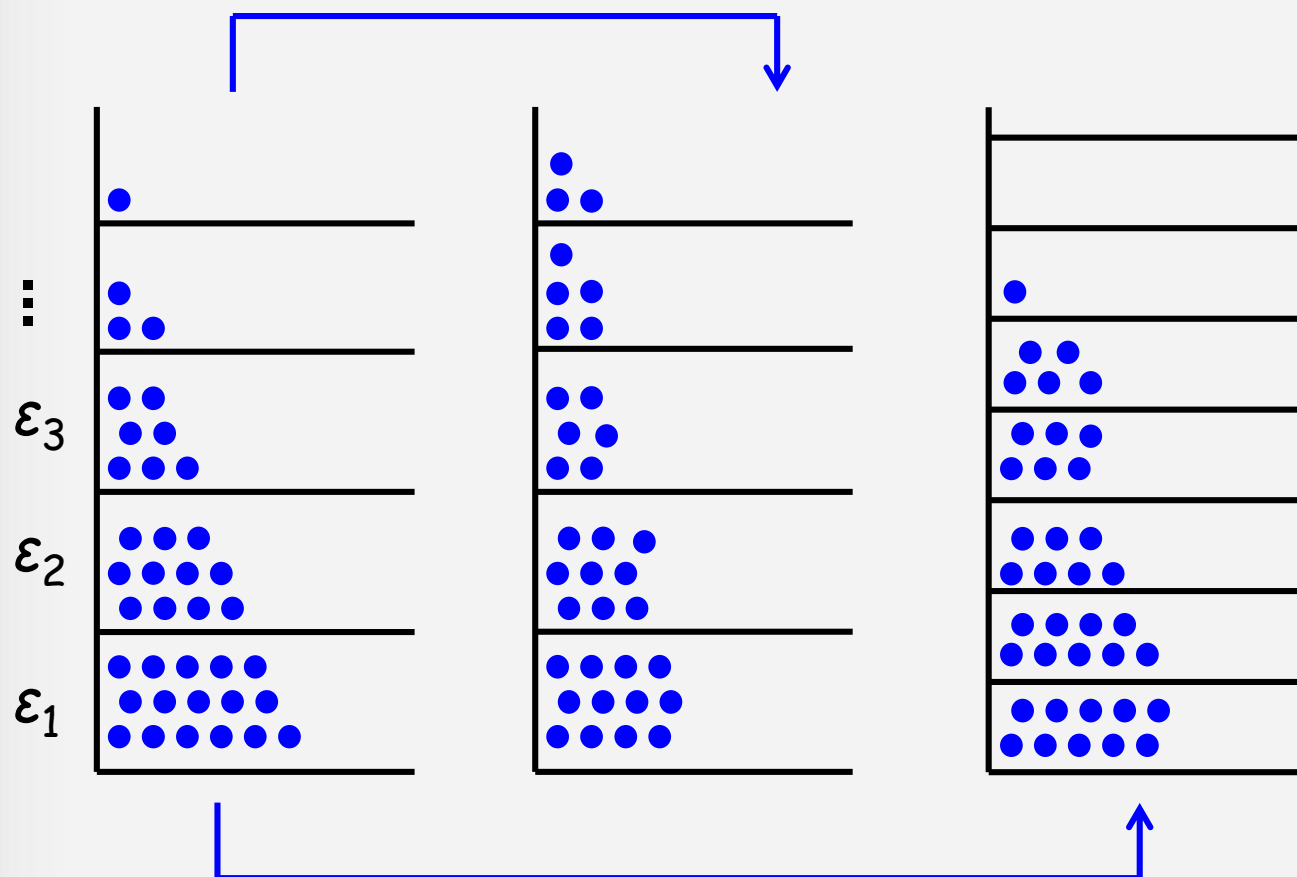
(entropia residual ou configuracional)

← Válida para substâncias próximas a 0 K cujas moléculas no cristal só podem assumir **duas** configurações espaciais, que devem ser igualmente prováveis.

Associação com entropia macroscópica

- O número de microestados de um sistema depende do número de moléculas que pode estar em diferentes níveis de energia. Quanto maior o número de moléculas na maior quantidade possível de níveis de energia acessíveis a elas, maior o W , logo maior a entropia. A dispersão destas moléculas nos diferentes níveis de energia está associada ao aumento de entropia

Efeito do aumento de temperatura



Diminui T e V
(extremo)

$$W = 1: S = 0$$

Efeito do aumento do volume

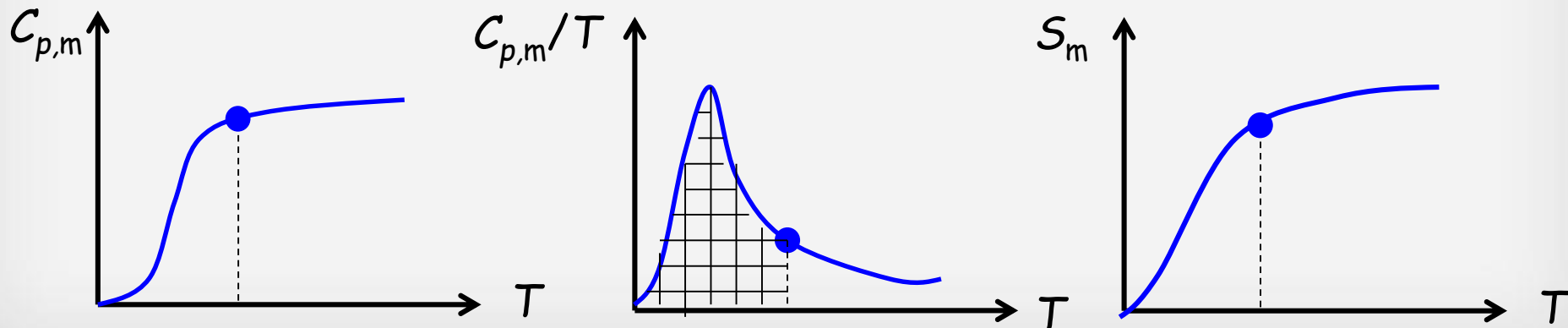
- **Extensividade:** quanto maior a quantidade de substância, maior W , e também maior a entropia (ver exemplo da entropia residual);
- **Função de estado:** W só depende do estado do sistema, não de como se chegou até ele;
- **Segunda lei:** Aumento de W está associado a um maior número de níveis de energia acessíveis (e portanto configurações adicionais), disponíveis até a retirada de uma restrição (energia máxima, associada ou não ao volume acessível pela molécula, possíveis níveis acessíveis apenas quando uma reação química ocorre, etc.). Isso também aumenta a entropia, e é característico de processos espontâneos);
- **Terceira lei:** $W = 1$ num cristal perfeito, de modo que $S = 0$ quando $T = 0$.

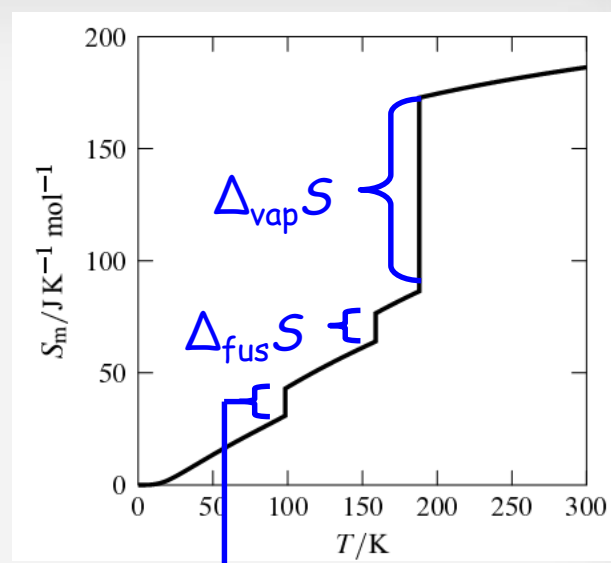
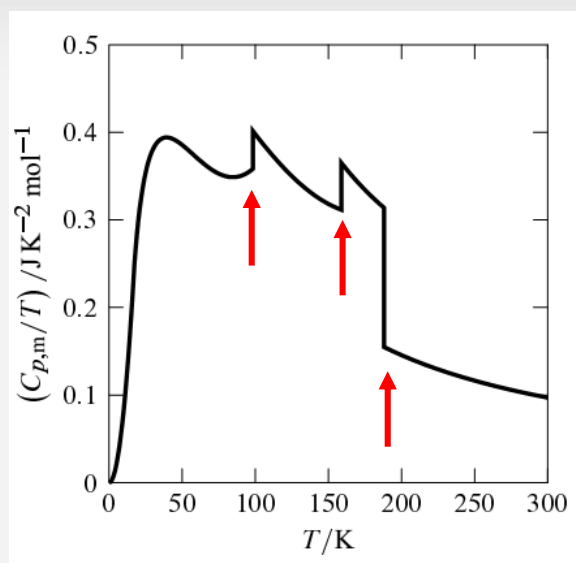
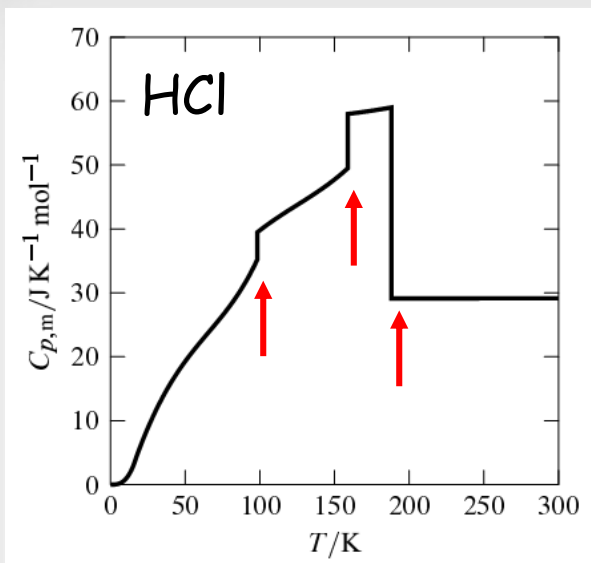
Entropias absolutas

- Usa-se a terceira lei para se obter variações de entropia com relação ao cristal perfeito (em $T = 0$) até a temperatura de interesse:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad \xrightarrow{S_i(T_i = 0) = 0} \quad \Delta S = S(T) = \int_0^T \frac{C_p dT'}{T'}$$

$S_i(T_i = 0) = 0$





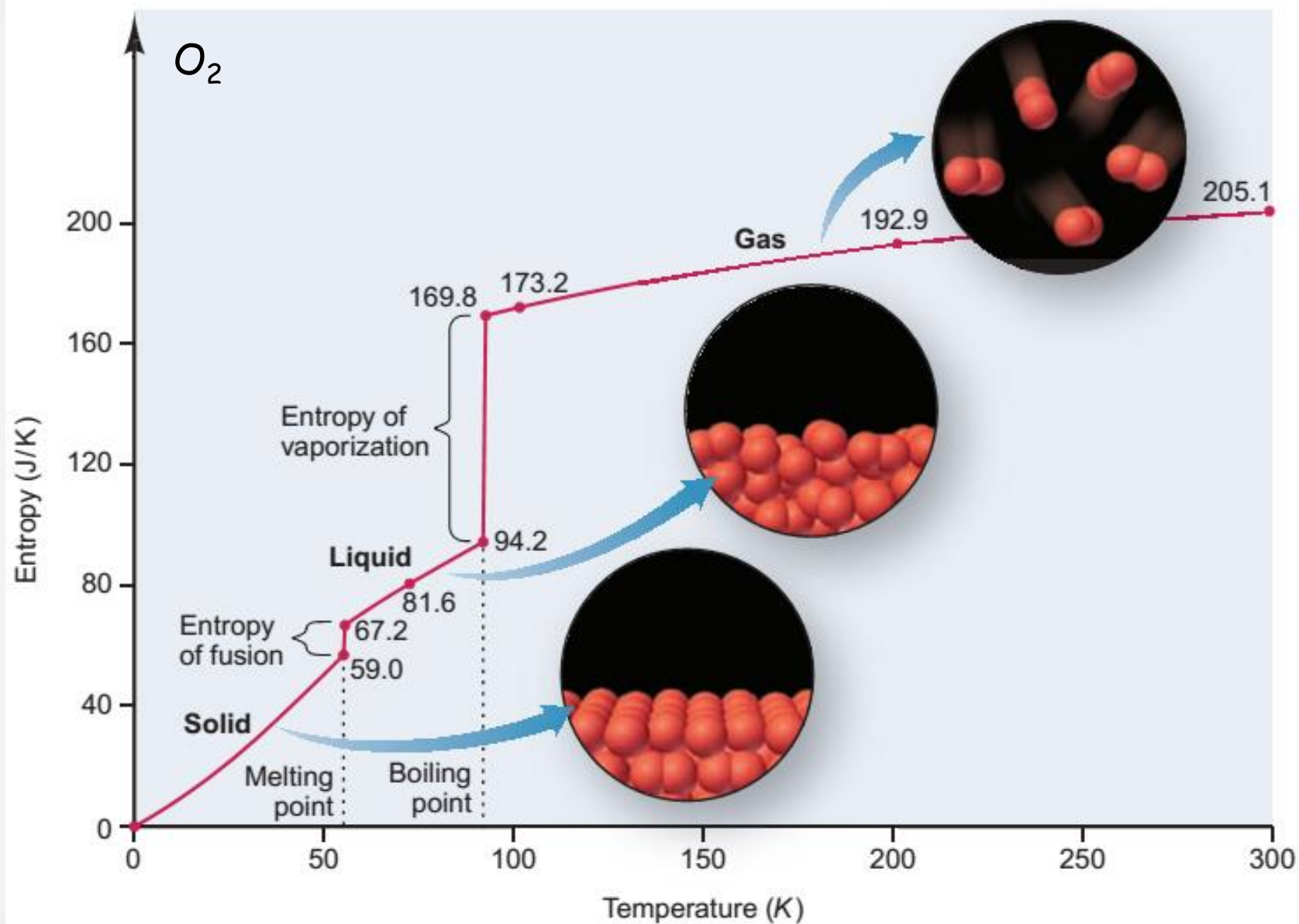
$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_{p(s)} dT'}{T'} \quad (\text{sólido})$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$$

α = ortorrômico
 β = cúbico

$$\Delta S = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p(s)} dT'}{T'} + \Delta_{\text{fus}} S + \int_{T_{\text{fus}}}^T \frac{C_{p(l)} dT'}{T'} \quad (\text{líquido})$$

$$\Delta S = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p(s)} dT'}{T'} + \Delta_{\text{fus}} S + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_{p(l)} dT'}{T'} + \Delta_{\text{vap}} S + \int_{T_{\text{eb}}}^T \frac{C_{p(g)} dT'}{T'} \quad (\text{gás})$$



Entropias padrão molares em 25 °C (J K⁻¹ mol⁻¹)

Substância	S_m°
Ar(g)	154,8
NH ₃ (g)	192,4
HCN(g)	201,8
H ₂ (g)	130,7
N ₂ (g)	191,6
F ₂ (g)	202,8
C ₆ H ₆ (g)	173,3
C ₂ H ₅ OH(l)	160,7
H ₂ O(l)	69,9
CaO(s)	39,8
CaCO ₃ (s)	92,9
C(s, di)	2,4
C(s, gr)	5,7
Pb(s)	64,8

Maior entropia geralmente quando:

- Maior o volume molar (entropia translacional);

Sólidos < Líquidos < Gases

- Maior a quantidade de átomos e ligações entre eles (entropia vibracional);

$S_m^\circ(\text{N}_2) < S_m^\circ(\text{HCN})$

- Maior a massa molar (entropia eletrônica);

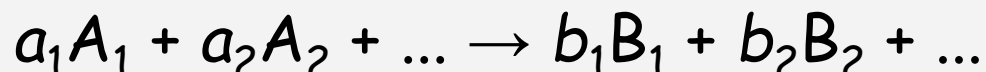
$S_m^\circ(\text{H}_2) < S_m^\circ(\text{N}_2)$; $S_m^\circ(\text{C}) < S_m^\circ(\text{Pb})$

- Rotações adicionais (entropia rotacional);

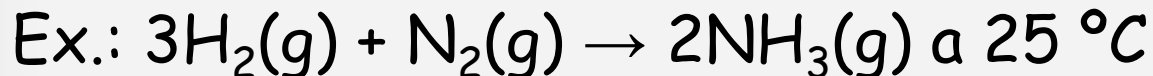
$S_m^\circ(\text{Ar}) < S_m^\circ(\text{F}_2)$

Entropia padrão de reação

- Entropias molares padrão dos produtos menos a dos reagentes (multiplicados pelos respectivos coeficientes estequiométricos) na temperatura de interesse:



$$\Delta_r S^\circ = \sum_j b_j S_m^\circ(B_j) - \sum_i a_i S_m^\circ(A_i)$$



$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{NH}_3) - 3S_m^\circ(\text{H}_2) - S_m^\circ(\text{N}_2)$$

$$\Delta_r S^\circ = [2 \times 192,4 - 3 \times 130,7 - 191,6] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -198,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Como todas as entropias de substâncias puras são positivas, e as entropias de gases são maiores que a de líquidos ou sólidos, reações que geram gases geralmente tem entropia positiva, e as que consomem gases tem entropia negativa;

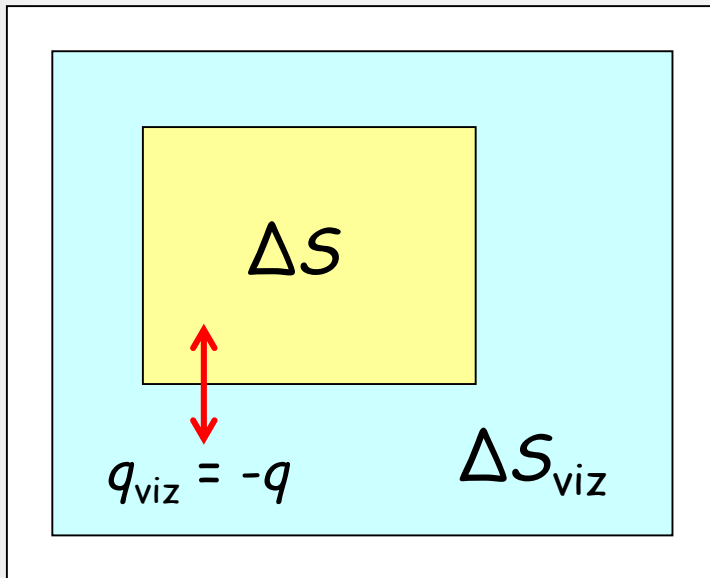


$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{calcita}) - S_m^\circ(\text{aragonita}) = (92,9 - 88,7) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S^\circ = 4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CaO}) + S_m^\circ(\text{CO}_2) - S_m^\circ(\text{calcita}) =$$
$$= (39,8 + 213,7 - 92,9) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 160,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Variações globais de entropia



$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \text{ (processo espontâneo)}$$

Sistema + vizinhança = sistema isolado

$$m_{\text{viz}} \gg m \Rightarrow p, T \text{ constantes}$$


$$q_{\text{viz}} = q_{\text{viz,rev}} = -\Delta H$$

$$\Delta S_{\text{viz}} = q_{\text{viz}}/T \longrightarrow \Delta S_{\text{viz}} = q_{\text{viz,rev}}/T \longrightarrow \boxed{\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta H/T}$$


$$\boxed{\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T} \quad (p \text{ e } T \text{ constantes})$$

Ex.: Congelamento da água a -10°C , a 0°C e a 10°C ($p = 1 \text{ bar}$)

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_{\text{cong}} S^{\circ}(T) - \Delta_{\text{cong}} H^{\circ}(T)/T$$


$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\text{cong}} S^{\circ}(T \approx T_{\text{fus}}) \approx \Delta_{\text{cong}} S^{\circ}(T_{\text{fus}}) \\ \Delta_{\text{cong}} H^{\circ}(T \approx T_{\text{fus}}) \approx \Delta_{\text{cong}} H^{\circ}(T_{\text{fus}}) \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_{\text{cong}} S^{\circ} - \Delta_{\text{cong}} H^{\circ}/T$$


$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\text{cong}} S^{\circ} = -\Delta_{\text{fus}} S^{\circ} \\ \Delta_{\text{cong}} H^{\circ} = -\Delta_{\text{fus}} H^{\circ} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\Delta_{\text{fus}} S^{\circ} + \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}/T$$


$$\Delta_{\text{fus}} S^{\circ} = \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}/T_{\text{fus}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\Delta_{\text{fus}} H^{\circ}/T_{\text{fus}} + \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}/T = \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}[(1/T) - (1/T_{\text{fus}})]$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}(T_{\text{fus}} - T)/TT_{\text{fus}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_{\text{fus}} H^{\circ} (T_{\text{fus}} - T) / T T_{\text{fus}}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^{\circ} > 0$$

$T > T_{\text{fus}} \Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} < 0$: Congelamento não é espontâneo, mas fusão (processo contrário) é

$T = T_{\text{fus}} \Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = 0$: não há tendência para congelamento ou fusão (equilíbrio de fases)

$T < T_{\text{fus}} \Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} > 0$: Congelamento é espontâneo

$$\Delta_{\text{fus}} H^{\circ} = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_{\text{fus}} S^{\circ} = 22,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (água)}$$

	-10 °C	0 °C	10 °C
$\Delta S_{\text{viz}} = - \frac{\Delta_{\text{cong}} H}{T}$	+22,8	+22,0	+21,2
$\Delta_{\text{cong}} S = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T} + \Delta_{\text{fus}} S^{\circ}$	-22,0	-22,0	-22,0
ΔS_{tot}	+0,8	0,0	-0,8

$\Delta S_{\text{tot}} > 0$ (processo espontâneo)

$\Delta S_{\text{tot}} < 0$ (processo contrário espontâneo)

$\Delta S_{\text{tot}} = 0$ (não há tendência para processo direto ou inverso)

Compressão ($w > 0$): Irreversível sempre maior que reversível

$$|w_{\text{irr}}| > |w_{\text{rev}}| \Leftrightarrow (w > 0) \Leftrightarrow w_{\text{irr}} > w_{\text{rev}}$$

Expansão ($w < 0$): Irreversível sempre menor do que reversível

$$|w_{\text{irr}}| < |w_{\text{rev}}| \Leftrightarrow (w < 0) \Leftrightarrow w_{\text{irr}} > w_{\text{rev}}$$

$$\Delta U(\text{irr}) = \Delta U(\text{rev}) \Leftrightarrow q_{\text{irr}} + w_{\text{irr}} = q_{\text{rev}} + w_{\text{rev}}$$

$$w_{\text{irr}} - w_{\text{rev}} = q_{\text{rev}} - q_{\text{irr}} \Leftrightarrow \text{Se } w_{\text{irr}} > w_{\text{rev}}, q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}}$$

$$q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}} \Leftrightarrow q_{\text{rev}}/T > q_{\text{irr}}/T$$

$$\Delta S(\text{irr}) = \Delta S(\text{rev}) = q_{\text{rev}}/T > q_{\text{irr}}/T$$

$$\Delta S \geq q/T$$

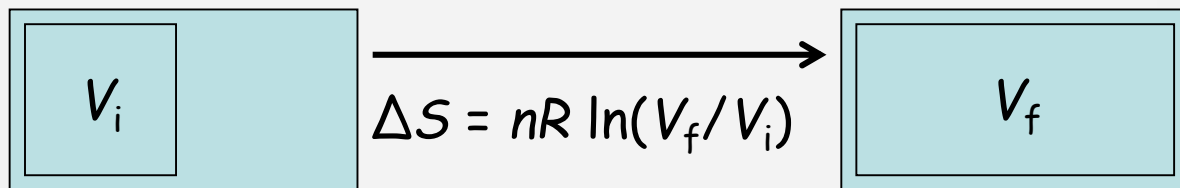




$$\Delta S \geq q/T$$

Inequação de Clausius

Ex.: Expansão isotérmica reversível e expansão livre de gás ideal (irreversível)



$$q = -w = nRT \ln(V_f/V_i) \Rightarrow \Delta S_{\text{viz}} = q_{\text{viz}}/T = -q/T$$



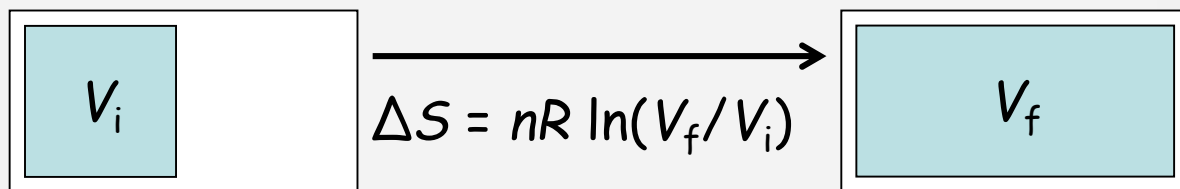
Em sistemas isolados
 $q = 0$

$$T \text{ cte}, \Delta U = 0 \quad \Delta S_{\text{viz}} = -nRT \ln(V_f/V_i) = -\Delta S$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = \Delta S - \Delta S = 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S \geq 0$$

2ª lei da termodinâmica



$$\Delta S_{\text{viz}} = q_{\text{viz}}/T = -q/T = 0 \quad \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S > 0$$

Equilíbrio

- Equilíbrio termodinâmico é um equilíbrio dinâmico: processos direto e inverso ocorrem na mesma velocidade. Processos continuam em nível microscópico, mas sem tendência discernível de mudança macroscópica;
- **Equilíbrio químico:** composição da mistura se mantêm, pois reagentes e produtos são gerados na mesma velocidade;
- Condição para equilíbrio: $\Delta S_{\text{tot}} = 0$
- Ex.: equilíbrio de água líquida e vapor a 100 °C e 1 bar:
$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_{\text{vap}} S^{\circ} - \Delta_{\text{vap}} H^{\circ} / T_{\text{eb}} = \Delta_{\text{vap}} H^{\circ} / T_{\text{eb}} - \Delta_{\text{vap}} H^{\circ} / T_{\text{eb}} = 0.$$

Energia de Gibbs e espontaneidade

- Energia de Gibbs (G): função de estado extensiva definida como $G = H - TS$. Relacionada com a entropia total num sistema a p e T constantes:

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T - T\Delta S \xrightarrow{T = \text{cte}} \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G / T = \Delta H / T - \Delta S$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H / T = -(\Delta H / T - \Delta S) = -\Delta G / T$$

p e T ctes

$$\boxed{\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}} \quad p \text{ e } T \text{ ctes}$$

$$\begin{aligned} [G] &= [T][S] \\ &= (\text{K})(\text{J K}^{-1}) \\ &= \text{J} \end{aligned}$$

Sistema com p e T constantes

Processo espontâneo: $\Delta S_{\text{tot}} > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$

Processo contrário espontâneo: $\Delta S_{\text{tot}} < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$

Equilíbrio: $\Delta S_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔH	ΔS	Processo
-	+	Espontâneo
+	-	Não-espontâneo
-	-	$ \Delta H > T \Delta S $ Espontâneo
		$ \Delta H < T \Delta S $ Não-espontâneo
+	+	$ \Delta H < T \Delta S $ Espontâneo
		$ \Delta H > T \Delta S $ Não-espontâneo

Quanto menor a entalpia e maior a entropia mais espontâneo é um processo

Dependência com a temperatura

Para uma substância pura:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S} \quad \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{S}{n} \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_m$$



Pressão e quantidade de substância constante

$$\Delta G_m(0) = G_m - G_m(0)$$

$$\Delta S_m(0) = S_m - S_m(0) = S_m$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T}\right)_{p,n} = -\Delta S_m \quad \xrightarrow{\quad \uparrow \quad} \quad \left(\frac{\partial \Delta G_m(0)}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_m(T)$$

A energia de Gibbs molar de uma substância com relação ao zero de temperatura varia com T de acordo com a entropia molar da substância ($S_m > 0$)

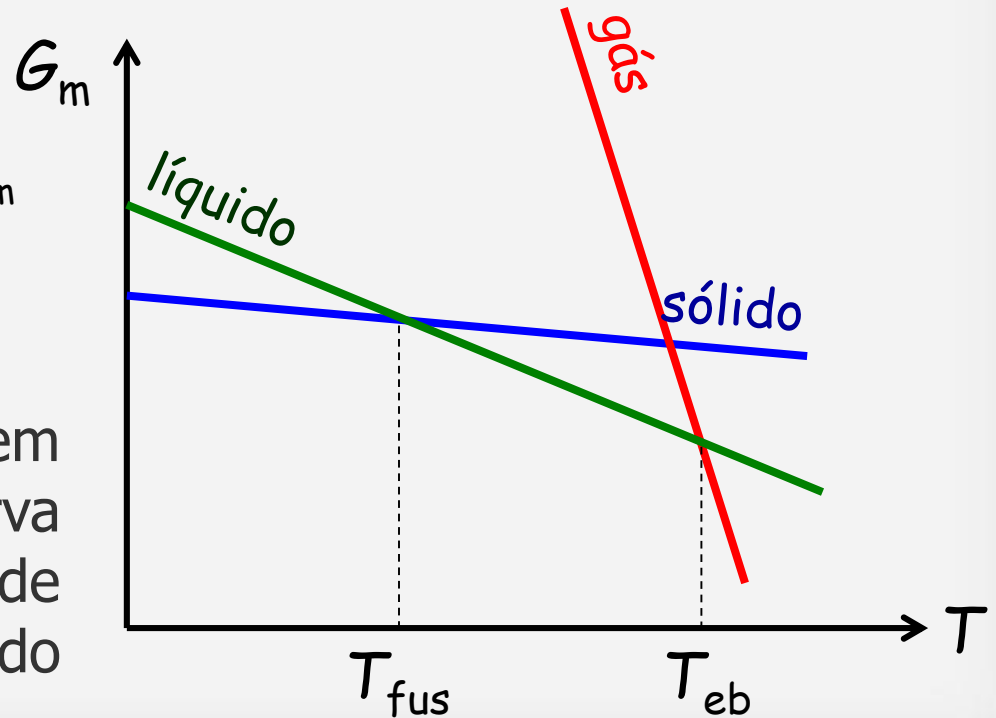
- A entropia molar de gases, líquidos e sólidos é tal que: $S_{m(s)} < S_{m(l)} \ll S_{m(g)}$;
- Se assumirmos que S_m não varia com a temperatura, só em função da fase, tal gráfico pode ser feito:

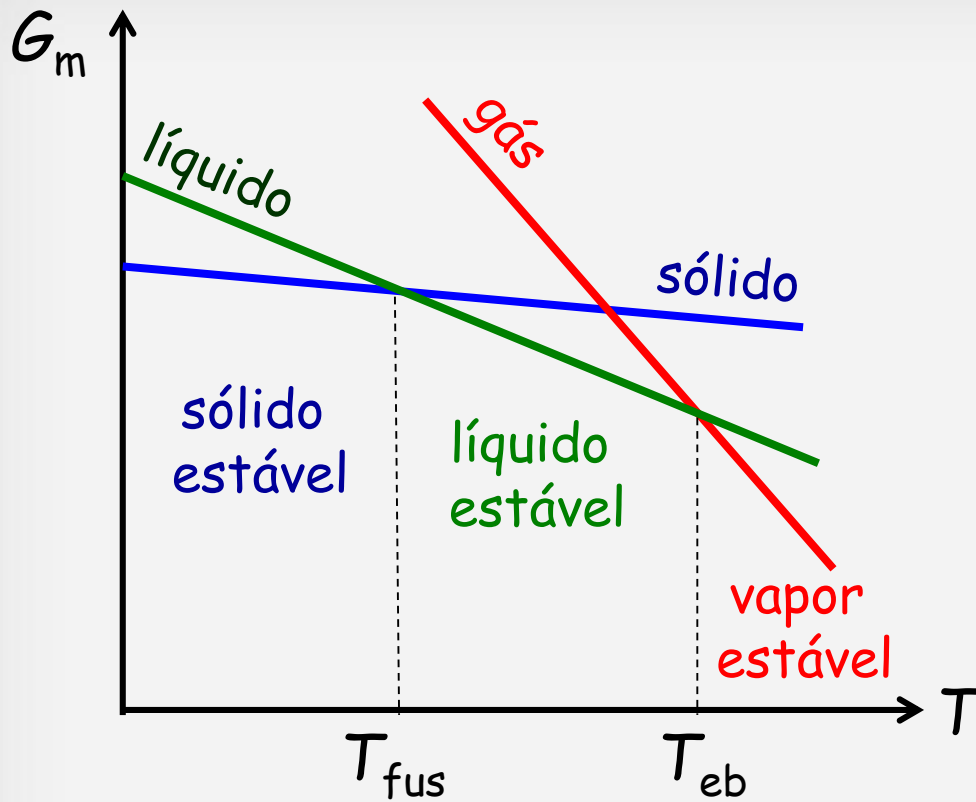
$$\Delta G_m(T) = G_m(T) - G_m(0)$$

$$= - \int_0^T S_m dT = -S_m T$$

$$G_m(T) = -S_m T + G_m(0)$$

Como a entropia é maior em gases, mais inclinada é a curva para esta fase. A diferença de inclinação entre sólido e líquido é menor.

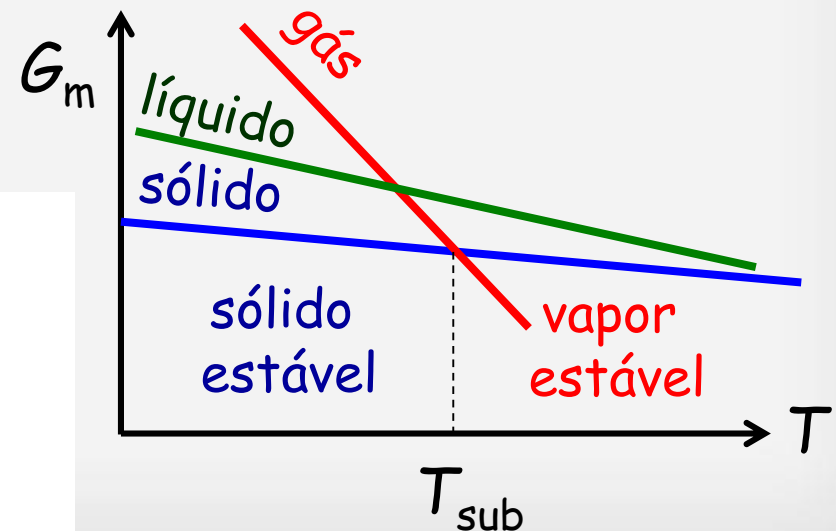




Fases com menor G_m são as com maior tendência de serem formadas numa dada T : são estáveis em comparação as outras.

Nas temperaturas de mudança de fase, G_m é o mesmo para as duas fases

Substâncias que podem sublimar...



Energia de Gibbs de reação

- Energia de Gibbs padrão de formação:** energia de Gibbs da reação de formação de uma substância, por mol de substância, a partir dos elementos na forma mais estável a uma dada temperatura e a 1 bar.



$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$$

$\Delta_f H^\circ$ só depende do composto formado
 $\Delta_f S^\circ$ depende do composto formado e dos elementos

$$\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 25^\circ\text{C}] = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 25^\circ\text{C}] = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ[\text{H}_2(\text{g}), 25^\circ\text{C}] = 130,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ[\text{O}_2(\text{g}), 25^\circ\text{C}] = 205,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ = S(\text{H}_2\text{O}) - S(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S(\text{O}_2)$$

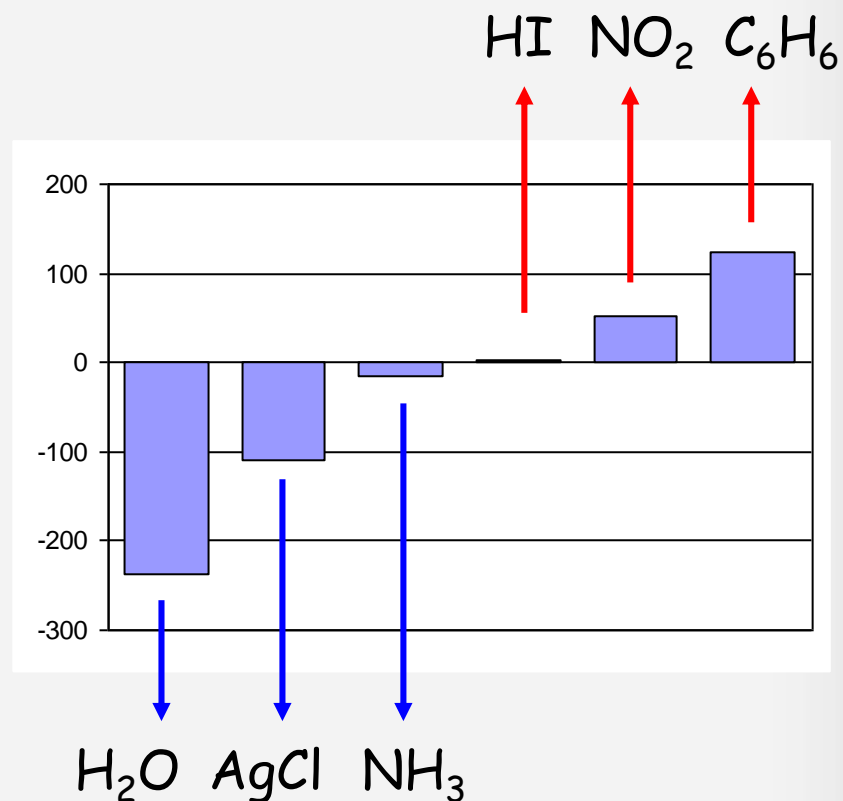
$$\Delta_f S^\circ = [69,9 - 130,7 - \frac{1}{2} \times 205,1] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ = -163,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 25^\circ\text{C}] = [-285,83 - 298,15 \times (-163,35 \times 10^{-3})] \text{ kJ mol}^{-1}$$

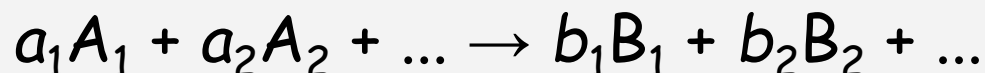
$$\Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 25^\circ\text{C}] = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Quanto menor a energia de Gibbs padrão de formação de uma substância, mais **estável** ela é. Ela é estável com relação a reação de decomposição em seus elementos puros.
 - *Substância estável:* $\Delta_f G^\circ < 0$;
 - *Substância instável:* $\Delta_f G^\circ > 0$;
- Estabilidade não implica rápida formação a partir dos elementos. H_2O é termodinamicamente estável, mas demora muito para ser formada a partir de O_2 e H_2 gasosos.
 - *Lábil:* decomposição muito rápida;
 - *Inerte:* decomposição muito lenta;



Energia de Gibbs padrão de formação de alguns compostos termodinamicamente estáveis e instáveis

- O $\Delta_f G^\circ$ para elementos puros na sua forma mais estável na temperatura dada é 0, pois $\Delta_f H^\circ = 0$ e $\Delta_f S^\circ = 0$ (não há variação de entropia).
- **Energia de Gibbs padrão de reação:** definido a partir das energias de Gibbs padrão de formação:



$$\Delta_r G^\circ = \sum_j b_j \Delta_f G^\circ(B_j) - \sum_i a_i \Delta_f G^\circ(A_i)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$$

- Reação espontânea: $\Delta_r G^\circ < 0$
- Reação não-espontânea: $\Delta_r G^\circ > 0$

Atente para a fase. Não confundir com $H_2O(l)$



$$\Delta_r G^\circ = 4\Delta_f G^\circ(NO) + 6\Delta_f G^\circ(H_2O) - 4\Delta_f G^\circ(NH_3) - 5\Delta_f G^\circ(O_2) \quad \text{espontânea}$$

$$\Delta_r G^\circ = [4 \times 86,55 + 6 \times (-228,57) - 4 \times (-16,45) - 0] \text{ kJ mol}^{-1} = -959,42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Exercício: calcule o $\Delta_r G^\circ$ da seguinte reação a partir dos dados a 25 °C e descubra se ela é espontânea:



Só se for calcular $\Delta_f G^\circ$
primeiro



em kJ mol⁻¹

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = -314,43$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -92,31$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,11$$

em J K⁻¹ mol⁻¹

$$S_m^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = 94,6$$

$$S_m^\circ(\text{HCl}) = 186,91$$

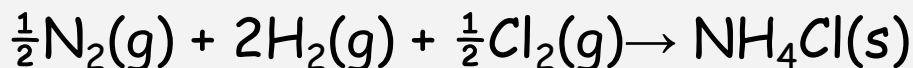
$$S_m^\circ(\text{NH}_3) = 192,45$$

em J K⁻¹ mol⁻¹

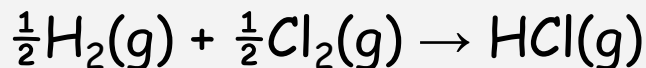
$$S_m^\circ(\text{N}_2) = 191,61$$

$$S_m^\circ(\text{Cl}_2) = 223,07$$

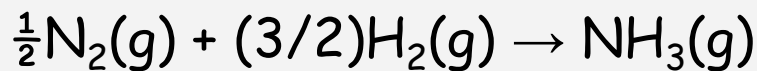
$$S_m^\circ(\text{H}_2) = 130,68$$



$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) - T \{ S_m^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) - \frac{1}{2} [S_m^\circ(\text{N}_2) + S_m^\circ(\text{Cl}_2)] - 2 S_m^\circ(\text{H}_2) \}$$



$$\Delta_f G^\circ(\text{HCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) - T \{ S_m^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2} [S_m^\circ(\text{H}_2) + S_m^\circ(\text{Cl}_2)] \}$$



$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - T \{ S_m^\circ(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} [S_m^\circ(\text{N}_2) + 3 S_m^\circ(\text{H}_2)] \}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{HCl}) + \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) + \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl})$$

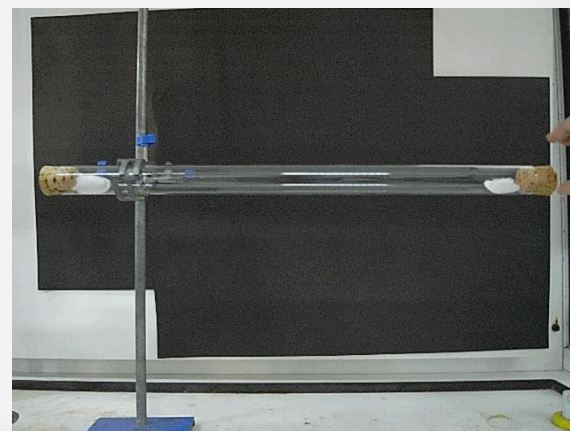
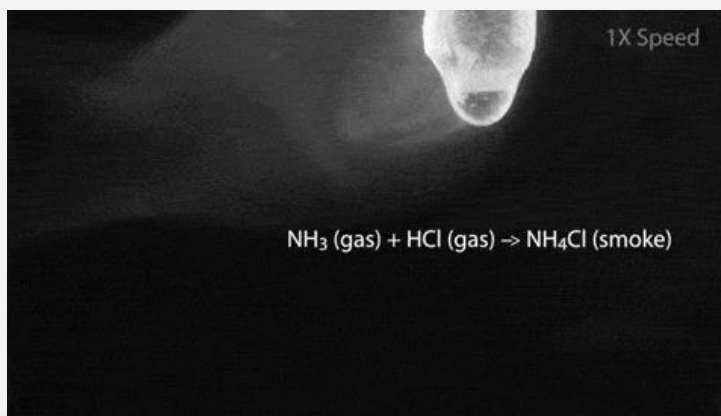
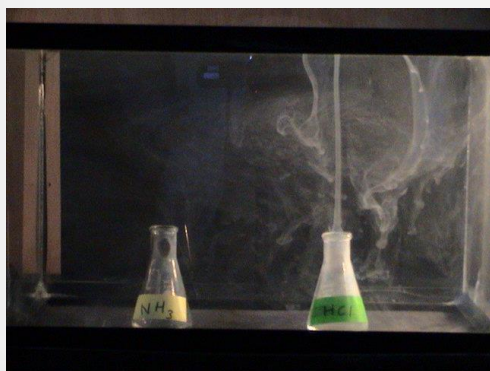
$$-T\{S_m^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2}[S_m^\circ(\text{H}_2) + S_m^\circ(\text{Cl}_2)] + S_m^\circ(\text{NH}_3) - \frac{1}{2}[S_m^\circ(\text{N}_2) + 3S_m^\circ(\text{H}_2)] - S_m^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) + \frac{1}{2}[S_m^\circ(\text{N}_2) + S_m^\circ(\text{Cl}_2)] + 2S_m^\circ(\text{H}_2)\}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) + \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) + T\{S_m^\circ(\text{HCl}) + S_m^\circ(\text{NH}_3) - S_m^\circ(\text{NH}_4\text{Cl})\}$$

(Ou seja: só é necessário usar as entropias dos elementos puros se precisar calcular as energias de Gibbs padrão de formação antes, se for requisito da questão)

$$\Delta_r G^\circ = \{-92,31 - 46,11 + 314,43 - 298,15 \times [186,91 + 192,45 - 94,6] \times 10^{-3}\} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 91,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



G e trabalho de não-expansão

- No equilíbrio: $\Delta G = 0$ (p e T ctes);
- Fora do equilíbrio: $\Delta G = w_{\max}$ (p e T ctes);
- w_{\max} é o máximo de trabalho de não-expansão (ou “trabalho útil”) que pode ser gerado pelo sistema quando este vai para o estado de equilíbrio.
- $w_{\max} > 0$: sistema gera trabalho extra;
- $w_{\max} < 0$: trabalho extra deve ser aplicado para que o processo ocorra;

$$dG = dH - TdS = dU + pdV - TdS = \delta q + \delta w + pdV - TdS$$

Se p e T ctes $dH = dU + pdV$ $dU = \delta q + \delta w$

$$dG = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} + pdV - TdS = \cancel{TdS} + \delta w_{\text{rev}} + pdV - \cancel{TdS}$$

Máximo de trabalho
que pode ser gerado:
reversível

$$dS = \delta q_{\text{rev}}/T$$

$$dG = \delta w_{\text{rev},e} + \delta w_{\text{rev},pV} + pdV = \delta w_{\text{rev},e} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} = \delta w_{\text{rev},e}$$

Trabalho pV

$$\delta w_{\text{rev}} = \delta w_{\text{rev},e} + \delta w_{\text{rev},pV}$$

$$\delta w_{\text{rev},pV} = -pdV$$

$$dG = \delta w_{\text{rev},e} = \delta w_{\text{max}}$$

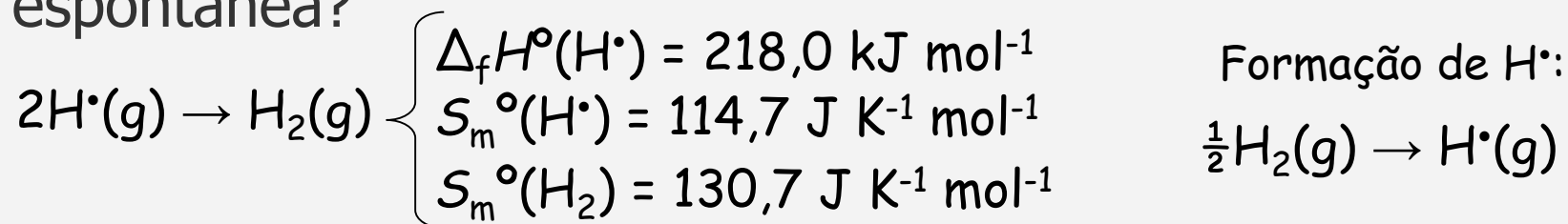
Trabalho de não-expansão ("extra")

$$\Delta G = w_{\text{max}}$$

Efeito da temperatura

- Como vimos, se $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$ (+,+), ou $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$ (-,-), a espontaneidade do processo (ou seja, a condição $\Delta G > 0$) vai depender da temperatura no qual ocorre:
- Caso $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$: espontâneo se $T\Delta S > \Delta H$. O processo deve aumentar a entropia o suficiente para compensar o fato de ser endotérmico. Quanto maior a temperatura, maior a tendência para espontaneidade.
- Caso $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$: espontâneo se $|\Delta H| > |T\Delta S|$. O processo deve ser exotérmico o suficiente na temperatura em questão para compensar a diminuição de entropia do sistema. A diminuição na temperatura torna o processo mais espontâneo.
- Se $\Delta H = T^*\Delta S$ numa dada temperatura T^* , esta é o limite que determina se a reação será governada por fatores entrópicos ($|T\Delta S| > |\Delta H|$) ou entálpicos ($|T\Delta S| < |\Delta H|$);

- A reação abaixo é exotérmica, e possui uma entropia negativa. Abaixo de qual temperatura ela passa a ser espontânea?

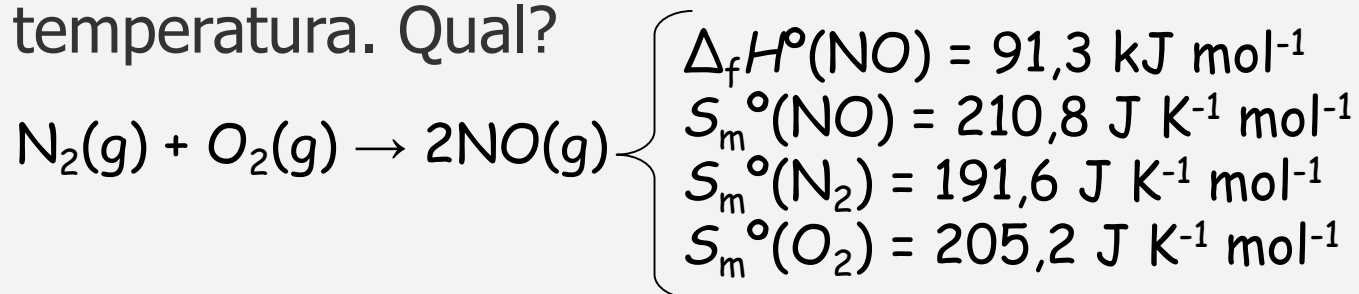


$$\Delta_r G^\circ(T^*) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}^\bullet) - T^*\{S_m^\circ(\text{H}_2) - 2S_m^\circ(\text{H}^\bullet)\} = 0$$

$$\Delta_r G^\circ(T^*) = -2\Delta_f H^\circ(\text{H}^\bullet) - T^*\{S_m^\circ(\text{H}_2) - 2S_m^\circ(\text{H}^\bullet)\} = 0$$

$$T^* = -2\Delta_f H^\circ(\text{H}^\bullet) / \{S_m^\circ(\text{H}_2) - 2S_m^\circ(\text{H}^\bullet)\} = -2 \times 218,0 \times 10^3 / \{130,7 - 2 \times 114,7\} \text{ K} = 4417 \text{ K}$$

- Esta é endotérmica, mas possui um aumento de entropia que a torna espontânea a partir de uma certa temperatura. Qual?



$$\begin{aligned} T^* &= 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}) / \{2S_m^\circ(\text{NO}) - S_m^\circ(\text{N}_2) - S_m^\circ(\text{O}_2)\} \\ &= 2 \times 91,3 \times 10^3 / [2 \times 210,8 - 191,6 - 205,2] \text{ K} = 7363 \text{ K} \end{aligned}$$

- A energia de Gibbs padrão de mudança de fase é nula na temperatura em que esta mudança ocorre. Daí decorre que a temperatura de fusão ou condensação, por exemplo, está relacionada as entalpias e entropias dos processos, através de equações empregadas anteriormente:

$$\Delta_{\text{fus}} G(T) = \Delta_{\text{fus}} H(T) - T \Delta_{\text{fus}} S(T) \quad \Delta_{\text{vap}} G(T) = \Delta_{\text{vap}} H(T) - T \Delta_{\text{vap}} S(T)$$

$$\downarrow \Delta_{\text{fus}} G(T_{\text{fus}}) = 0$$

$$0 = \Delta_{\text{fus}} H(T_{\text{fus}}) - T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S(T_{\text{fus}})$$

$$\downarrow \Delta_{\text{fus}} S(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}} H(T_{\text{fus}}) / T_{\text{fus}}$$

$$\downarrow p = 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_{\text{fus}} S^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ / T_{\text{fus}}$$

$$\downarrow \Delta_{\text{vap}} G(T_{\text{eb}}) = 0$$

$$0 = \Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{eb}}) - T_{\text{eb}} \Delta_{\text{vap}} S(T_{\text{eb}})$$

$$\downarrow \Delta_{\text{vap}} S(T_{\text{eb}}) = \Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{eb}}) / T_{\text{eb}}$$

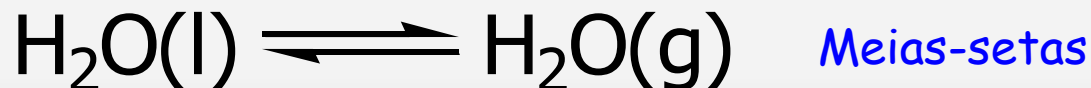
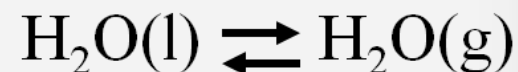
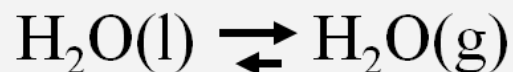
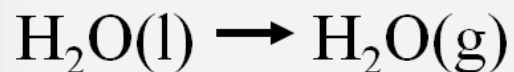
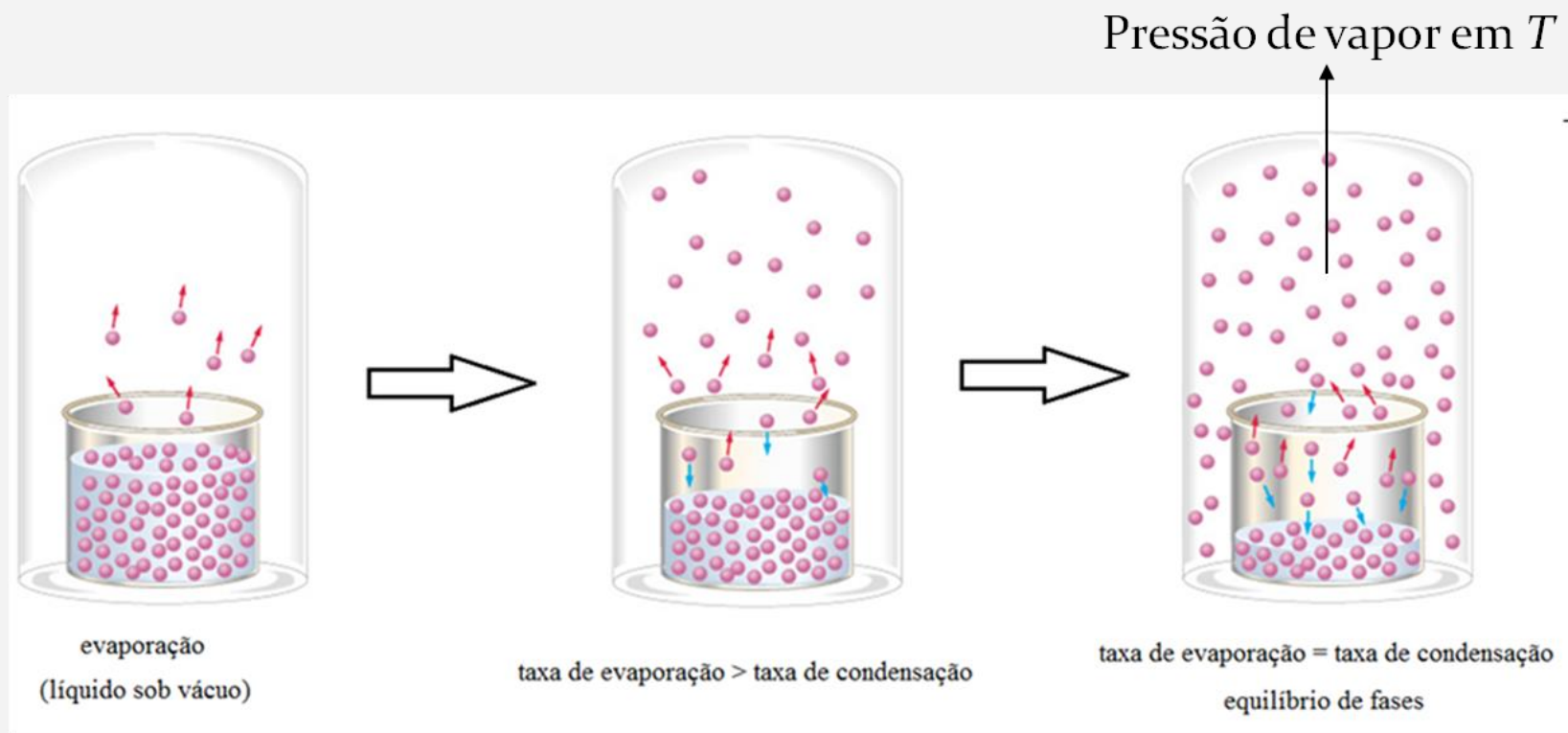
$$\downarrow p = 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ / T_{\text{eb}}$$

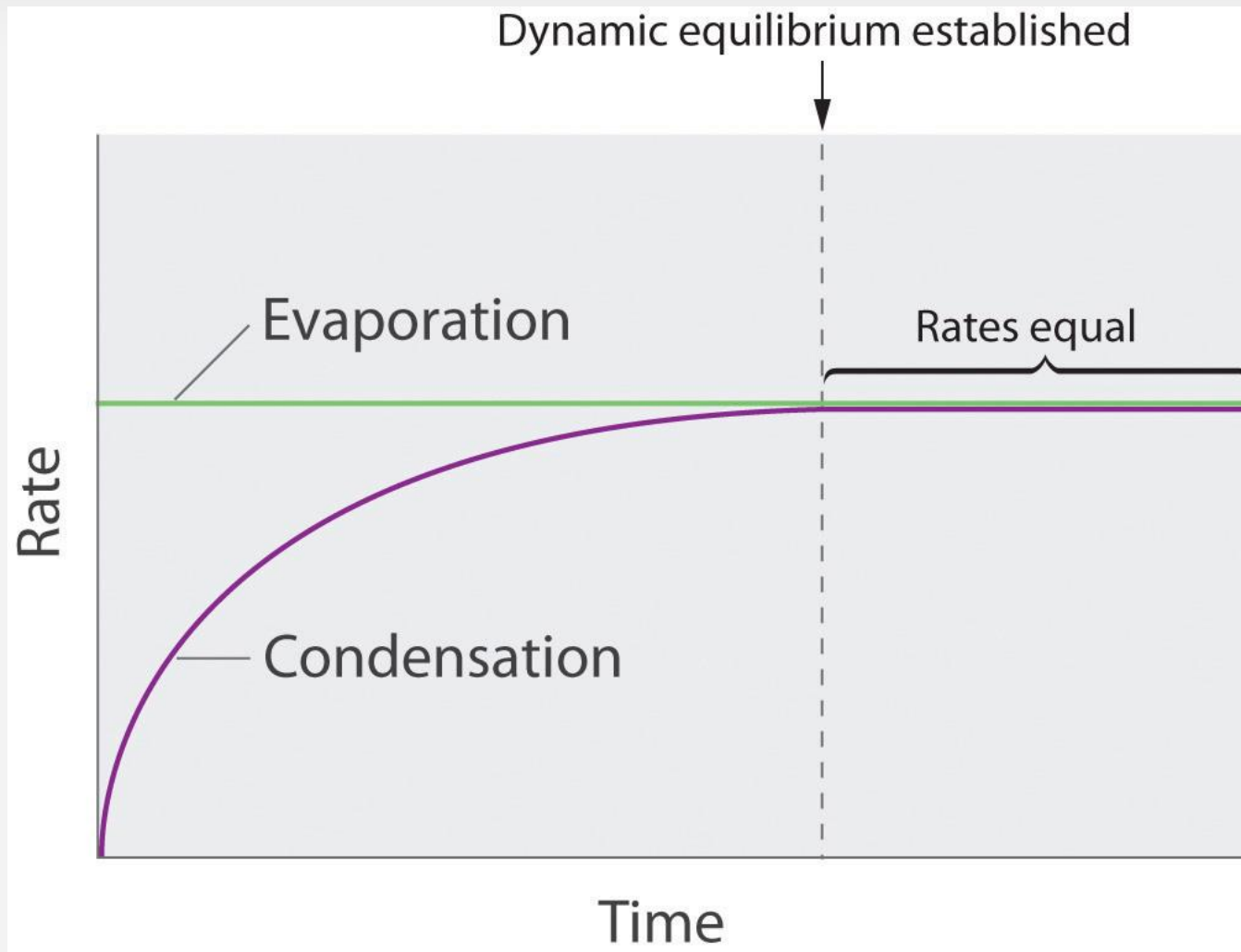
Fases e transições de fase

- **Fase:** porção de matéria com composição química e estado físico uniforme;
- **Transição de fase (TF):** conversão de uma substância numa fase para outra;
 - TF ocorre numa temperatura de equilíbrio entre duas fases, a uma dada pressão;
 - Assim, $\Delta G = 0$. Numa fusão ou vaporização, a entropia do sistema aumenta de maneira proporcional ao calor que o sistema absorve, mantendo $\Delta G = 0$, pois o calor absorvido diminui a entropia da vizinhança o tanto que a do sistema aumenta: $\Delta S = -\Delta S_{\text{viz}}$.

Pressão de vapor



Meias-setas



Equilíbrio dinâmico neste caso:
velocidade de evaporação = velocidade de condensação

Pressão de vapor

- É a pressão exercida pelo vapor de uma substância que está em equilíbrio dinâmico com o seu líquido ou sólido (neste caso, sendo chamada às vezes de pressão de sublimação);
- Depende unicamente da temperatura e da substância na fase líquida ou sólida em equilíbrio com o vapor, mas não de sua quantidade;
- Substâncias com alta pressão de vapor em temperaturas próximas a 25 °C são consideradas **voláteis**.
- Pode ser medida através de barômetros, inclusive do *barômetro de mercúrio*.

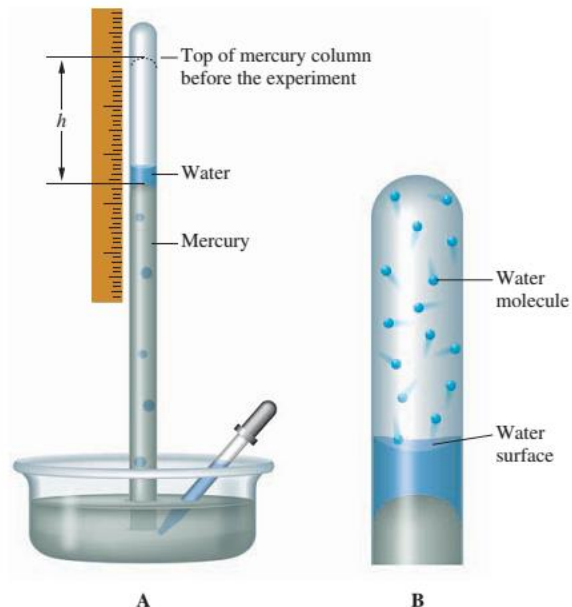
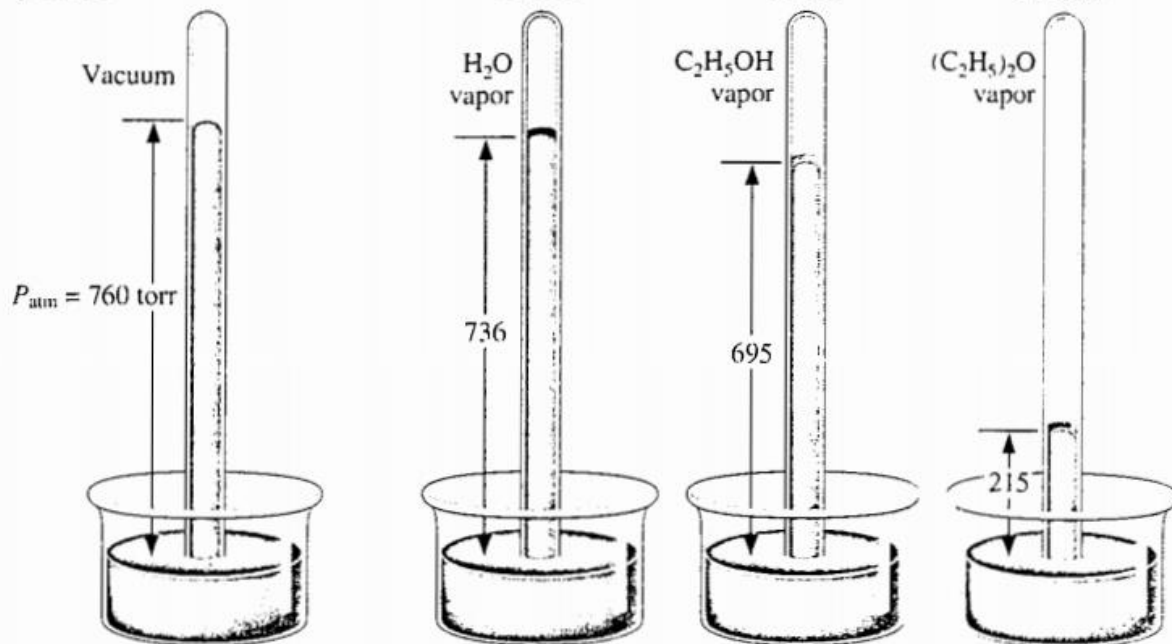
Vapor pressure

(a 25 °C)

$$760 - 736 = 24 \text{ torr}$$

$$760 - 695 = 65 \text{ torr}$$

$$760 - 215 = 545 \text{ torr}$$



Substância (a 20 °C)

p_{vap} / Torr

água, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

18

dióxido de carbono, $\text{CO}_2(\text{s})$

$4,3 \times 10^4$

pentano, $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})$

$4,4 \times 10^2$

glicerol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{l})$

$1,6 \times 10^{-4}$

clorofórmio, $\text{CHCl}_3(\text{l})$

$1,7 \times 10^2$

tetracloreto de carbono, $\text{CCl}_4(\text{l})$

$8,7 \times 10$

bromofórmio

3,9

Sublima

1 Torr = 1 mmHg

760 Torr = 1 atm

1 atm = 101,325 kPa

1 bar = 100 kPa

Papel das interações moleculares

- Interações fracas entre moléculas num líquido (ou sólido) resultam numa maior tendência de escape para a fase vapor. Estas substâncias são mais voláteis.
- Interações intermoleculares fracas também resultam numa menor entalpia de vaporização (ou sublimação), pois menos energia na forma de calor é necessária para converter o líquido (ou sólido) em gás.

Tipo de interação	Energia típica (kJ mol⁻¹)
íon-íon	250
íon-dipolo	15
dipolo-dipolo	0,3-2
dipolo-dipolo induzido	2
London (dispersão)	2
ligação de hidrogênio	20

Energias (kJ mol⁻¹)

Nonbonding (Intermolecular)				
Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O}-\text{H}$ H
H bond		Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \cdots \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $\text{H} \quad \text{H}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{I}-\text{Cl} \cdots \text{I}-\text{Cl}$
Ion-induced dipole		Ion charge–polarizable e ⁻ cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole-induced dipole		Dipole charge–polarizable e ⁻ cloud	2–10	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable e ⁻ clouds	0.05–40	$\text{F}-\text{F} \cdots \text{F}-\text{F}$

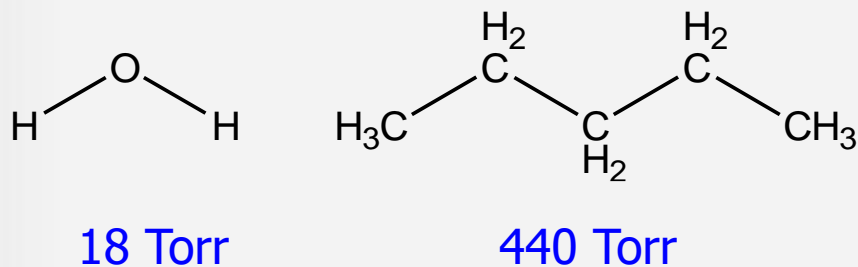
Typical Interatomic and Intermolecular Forces

Type	Range (nm)	Energy (kJ/mol)
hydrogen	0.26–0.30 ^a	8.0–42 ^b
II. Intermolecular bonds (indefinite range)		
(a) Dipole–dipole (excluding hydrogen bonds)		4.0–21
(b) London (dispersion)		4.0–42
(c) Dipole–induced dipole		~2.0

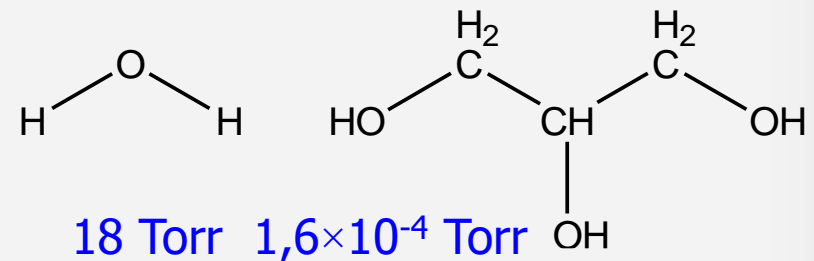
^a 0.186 nm for H₂O and 0.367 nm for crystalline hydrazine.

^b 42 kJ/mol for HF₂⁻.

Quanto **mais fortes** e em **maior número** são as interações intermoleculares na fase condensada, menor a pressão de vapor:



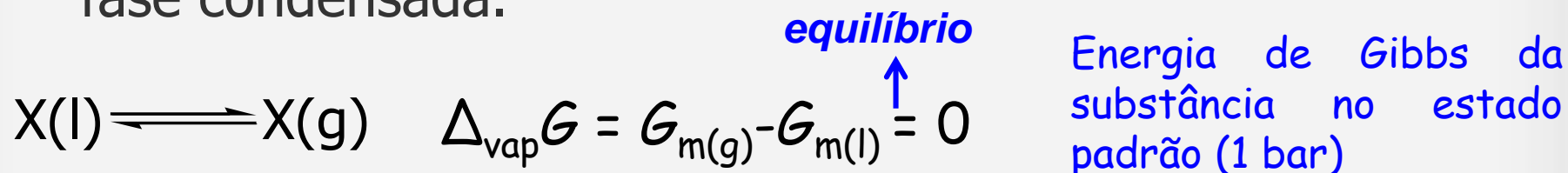
Interação mais forte



Maior número de interações

Variação da pressão de vapor com a temperatura

- Maior temperatura \Rightarrow mais energia por molécula \Rightarrow maior tendência das moléculas na superfície saírem da fase condensada.



$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m \Rightarrow G_m - G_m^o = \int_{p^o}^p V_m dp'$$

Gás (ideal):

$$G_{m(g)} - G_{m(g)}^o = \int_{p^o}^p V_{m(g)} dp' = RT \int_{p^o}^p \frac{dp'}{p'} \Rightarrow$$

Equação importante para estudo de equilíbrios químicos

$$G_{m(g)} - G_{m(g)}^o = RT \ln \left(\frac{p}{p^o} \right)$$

Líquido:

$$G_{m(l)} - G_{m(l)}^{\circ} = \int_{p^{\circ}}^p V_{m(l)} dp' \approx V_{m(l)} \int_{p^{\circ}}^p dp' \Rightarrow \boxed{G_{m(l)} - G_{m(l)}^{\circ} = V_{m(l)}(p - p^{\circ})}$$

$$G_{m(g)} = G_{m(l)} \quad (\text{no equilíbrio})$$

Geralmente:

$$G_{m(g)}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) = G_{m(l)}^{\circ} + V_{m(l)}(p - p^{\circ}) \quad \left| RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \right| \gg \left| V_{m(l)}(p - p^{\circ}) \right|$$

$$G_{m(g)}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) = G_{m(l)}^{\circ} \xrightarrow{\Delta_{\text{vap}} G^{\circ} = G_{m(g)}^{\circ} - G_{m(l)}^{\circ}} \Delta_{\text{vap}} G^{\circ} = -RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)$$

$$\Delta_{\text{vap}} G^{\circ}(T) = -RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) = \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(T) - T \Delta_{\text{vap}} S^{\circ}(T) \approx \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(T_{\text{eb}}) - T \Delta_{\text{vap}} S^{\circ}(T_{\text{eb}})$$

$$\Delta_{\text{vap}} G^{\circ}(T) \approx \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(T_{\text{eb}}) - T \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(T_{\text{eb}}) / T_{\text{eb}} = \Delta_{\text{vap}} H^{\circ}(T_{\text{eb}}) \left(1 - \frac{T}{T_{\text{eb}}}\right)$$

$$-RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) = \Delta_{\text{vap}} H^{\circ} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{eb}}}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T}\right)$$

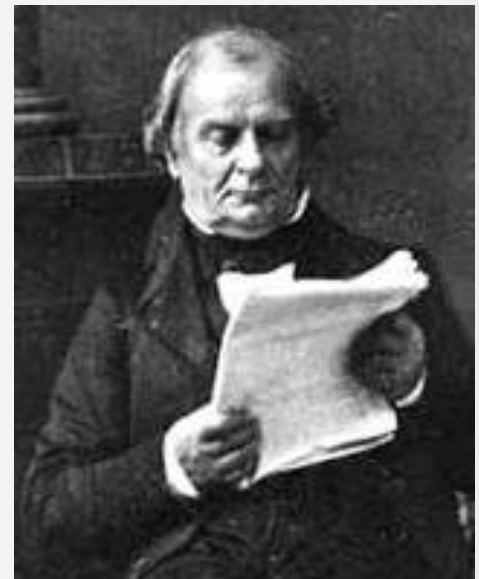
$$\left. \begin{aligned} \ln\left(\frac{p_1}{p^\circ}\right) &= \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_1}\right) \\ \ln\left(\frac{p_2}{p^\circ}\right) &= \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_2}\right) \end{aligned} \right\} \quad \ln\left(\frac{p_2}{p^\circ}\right) - \ln\left(\frac{p_1}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_2}\right) - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Equação de
Clausius-Clapeyron

Se $T_2 > T_1$, $1/T_2 < 1/T_1$, e $p_2 > p_1$

- Pressão de vapor cresce com o aumento da temperatura
- $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ mede a sensibilidade com a qual a pressão de vapor aumenta com a temperatura



Ex.: Calcule a pressão de vapor do tetracloreto de carbono (CCl_4) a $25\text{ }^\circ\text{C}$, sabendo que a pressão de vapor a $57,8\text{ }^\circ\text{C}$ é 405 Torr, e que a entalpia padrão de vaporização é $33,05\text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}}H^\circ/R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

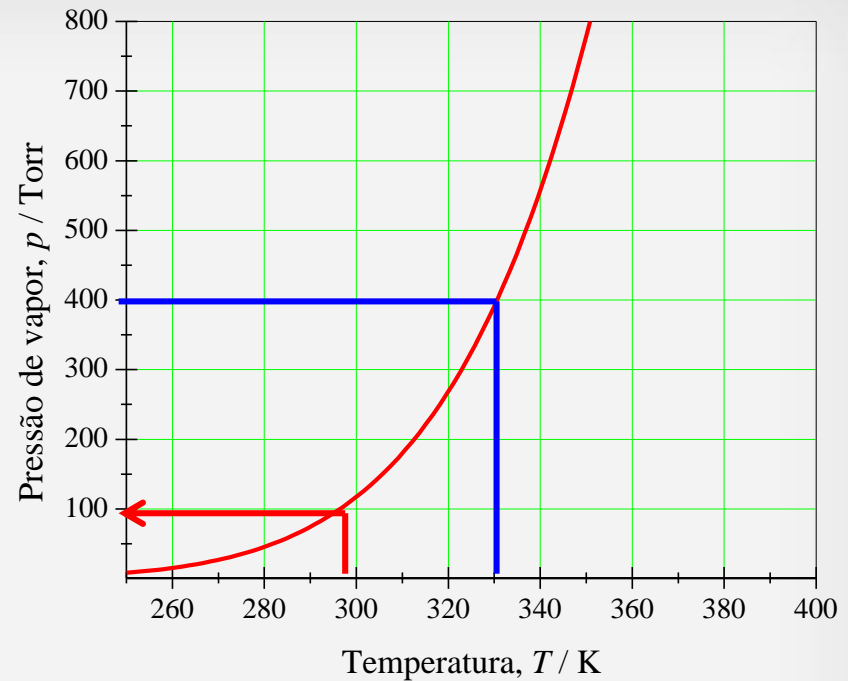
$$p_2 = p_1 \exp[(\Delta_{\text{vap}}H^\circ/R)(1/T_1 - 1/T_2)]$$

$$p_2 = 405\text{ Torr} \times \exp\{(33050/8,3145) \times [1/(273,15+57,8) - 1/(273,15+25)]\}$$

$$p_2 = 108\text{ Torr}$$

Ex.: Calcule a temperatura da água quando sua pressão de vapor atinge 149,44 Torr, sabendo que a pressão de vapor a $22\text{ }^\circ\text{C}$ é 19,83 Torr, e que a entalpia padrão de vaporização é $40,7\text{ kJ mol}^{-1}$.

$$1/T_2 = 1/T_1 - (R/\Delta_{\text{vap}}H^\circ) \ln(p_2/p_1) = 2,976 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1} \Rightarrow T_2 = 62,9\text{ }^\circ\text{C}$$

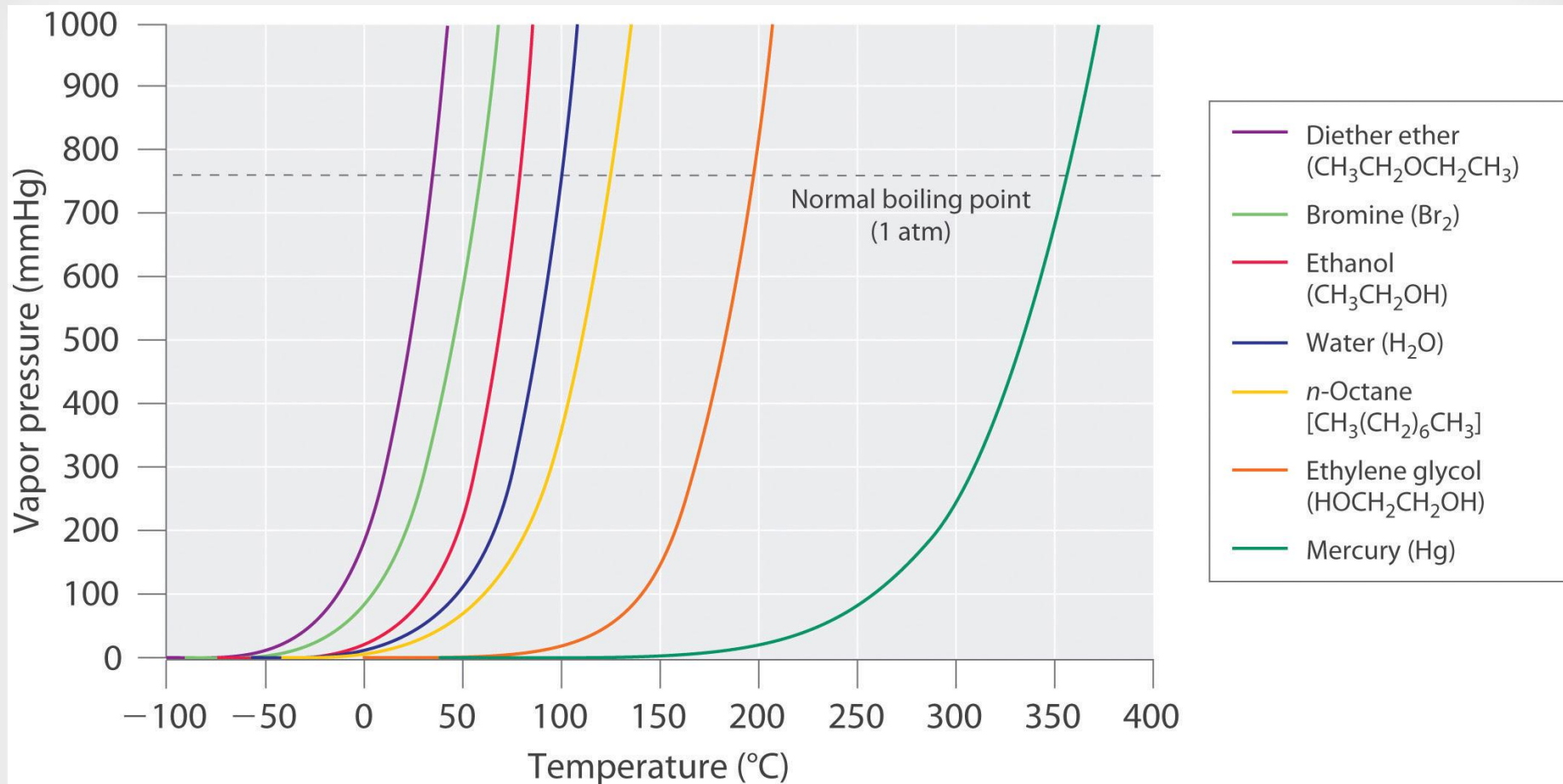


Ebulição

- Temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido é igual a pressão externa. Sublimação ocorre quando a pressão de vapor do sólido é igual a pressão externa;

TABLE 16.9 Boiling Point of Water at Various Locations

Location	Feet Above Sea Level	P_{atm} (torr)	Boiling Point ($^{\circ}\text{C}$)
Top of Mt. Everest, Tibet	29,028	240	70
Top of Mt. McKinley, Alaska	20,320	340	79
Top of Mt. Whitney, Calif.	14,494	430	85
Leadville, Colo.	10,150	510	89
Top of Mt. Washington, N.H.	6,293	590	93
Boulder, Colo.	5,430	610	94
Madison, Wis.	900	730	99
New York City, N.Y.	10	760	100
Death Valley, Calif.	-282	770	100.3



Como as interações intermoleculares influenciam a pressão de vapor de diferentes substâncias, também influenciam a temperatura de ebulição e sublimação

- A pressão de vapor do líquido e do sólido são iguais no ponto fusão, caso contrário haveria uma conversão de uma fase em outra (por evaporação e condensação do vapor) nesta temperatura.
- Quando $T > T_{\text{fus}}$, a pressão de vapor de vapor do sólido é superior, este é convertido em líquido por meio do equilíbrio com o vapor;
- Quando $T < T_{\text{fus}}$, a pressão de vapor do líquido é superior, se convertendo em vapor e em sólido no equilíbrio;

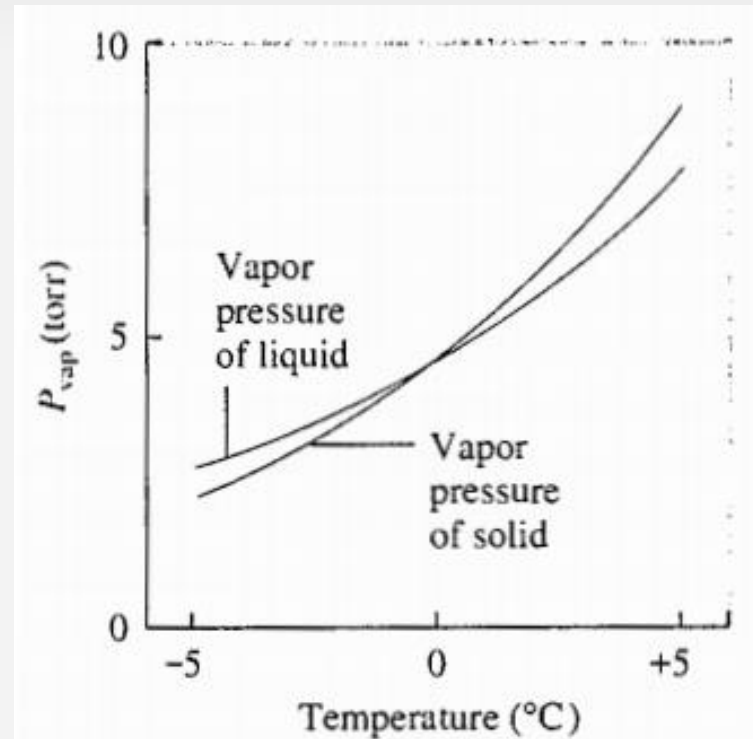


FIGURE 16.51

The vapor pressures of solid and liquid water as a function of temperature. The data for liquid water below 0°C are obtained from supercooled water. The data for solid water above 0°C are estimated by extrapolation of vapor pressure from below 0°C .

Ex.: Obtenha uma estimativa para o ponto de ebulição normal do I_2 a partir de dois meios: **a)** usando a regra de Trouton e o valor de entalpia padrão de vaporização do mesmo ($\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 41,57 \text{ kJ mol}^{-1}$) e **b)** a partir da equação de Clausius-Clapeyron, da entalpia citada e do fato de que na temperatura de 140°C a pressão de vapor do $I_2(l)$ é $0,286 \text{ atm}$.

$$\Delta_{\text{vap}}S^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ/T_{\text{eb}} \Rightarrow T_{\text{eb}} = \Delta_{\text{vap}}H^\circ/\Delta_{\text{vap}}S^\circ = (41570/85) \text{ K} = 489 \text{ K} = 216^\circ\text{C}$$

$$\begin{aligned} 1/T_{\text{eb}} &= 1/T_1 - (R/\Delta_{\text{vap}}H^\circ) \ln(p_{\text{eb}}/p_1) = \\ &= [1/(140+273,15) - (8,3145/41570) \ln(1 \text{ atm}/0,286 \text{ atm})] \text{ K}^{-1} \\ &= 2,17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$T_{\text{eb}} = 461 \text{ K} = 187^\circ\text{C}$$

O ponto de ebulição real é $184,4^\circ\text{C}$

Ex.: A qual pressão a água entra em ebulição a 25°C , sabendo que a 22°C a pressão de vapor é $19,83 \text{ Torr}$, e que a entalpia padrão de vaporização é $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$p_{\text{eb}} = p_1 \exp[(\Delta_{\text{vap}}H^\circ/R)(1/T_1 - 1/T_{\text{eb}})]$$

$$p_{\text{eb}} = 19,83 \text{ Torr} \times \exp\{(40700/8,3145) \times [1/(273,15+22) - 1/(273,15+25)]\}$$

$$p_{\text{eb}} = 23,43 \text{ Torr}$$

Referências

- <http://io9.gizmodo.com/the-truth-behind-interstellars-scientifically-accurate-1686120318> (Sobre a realidade científica do buraco negro de filme Interstellar);
- <https://www.quantamagazine.org/20140122-a-new-physics-theory-of-life/> (sobre origem da vida do ponto de vista molecular);
- <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/node4.html> (breve descrição parcial da termodinâmica);
- Yen, D. L. J.; Paganin, D. M.; Thomson, J. R.; Nally, R. M.; Thermodynamics predicts density-dependent energy use in organisms and ecological communities; Physical Review E, 91, 042708, 2015;
- Prausnitz, J. M.; Molecular thermodynamics for some applications in biotechnology; Pure Appl. Chem., Vol. 75, No. 7, pp. 859-873, 2003;
- Alfè, D.; Gillan, M. J.; Price, G. D.; Thermodynamics from first principles: temperature and composition of the Earth's core; Mineralogical Magazine, Vol. 67(1), pp. 113-123, 2003;

Referências

- Vídeo do $\text{HCl} + \text{NH}_3$:
- <https://www.youtube.com/watch?v=cz87YmRYwhU>;
- <http://blog.melscience.com/en/2014-10-14-mistakes-we-made-in-the-video-about-smoke-a-challenge-about-your-stomach.html>;

Vizinhança exerce trabalho para diminuir o volume final. Esse trabalho absorvido pelo sistema aumenta o quanto de o calor que o sistema pode gerar ou diminui o quanto de calor que este absorve, quando o processo é feito a pressão constante, quando comparado com o processo a volume constante. Em resumo:

- $\Delta n > 0$ (aumento do número de gases): parte da entalpia (a volume constante) é acrescida de uma energia associada ao aumento do volume total (a pressão constante) dos gases formados. Esta energia é absorvida pelo sistema;
- $\Delta n < 0$ (diminuição do número de gases): parte da entalpia (a volume constante) é diminuída de uma energia associada a diminuição do volume total (a pressão constante) dos gases formados. Esta energia é liberada pelo sistema;
- $\Delta n = 0$: entalpia (a pressão constante) aproximadamente igual a energia interna (a volume constante), logo as capacidades caloríficas $C_{V,m}$ e $C_{p,m}$ são aproximadamente iguais