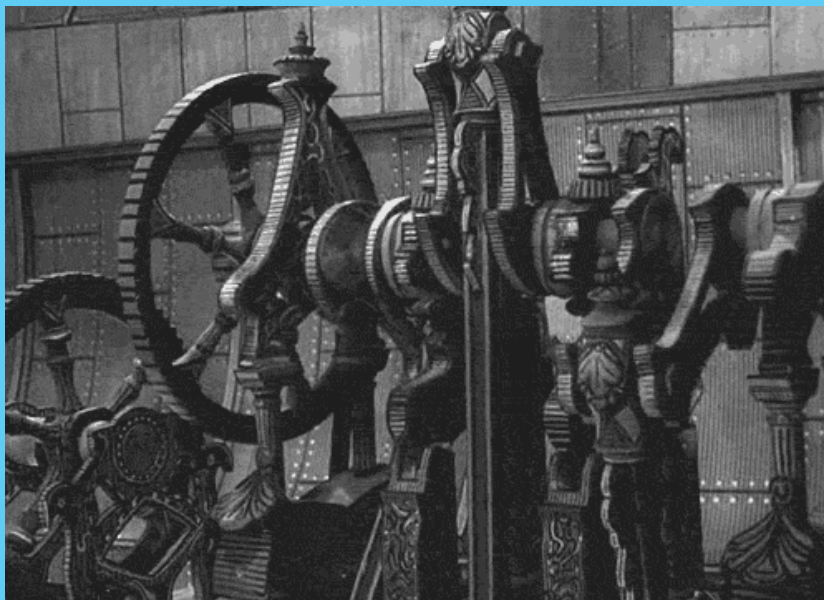


Nasceu no século XIX com as máquinas a vapor.

Termodinâmica

Estuda o efeito de trabalho, calor e energia sobre um sistema.



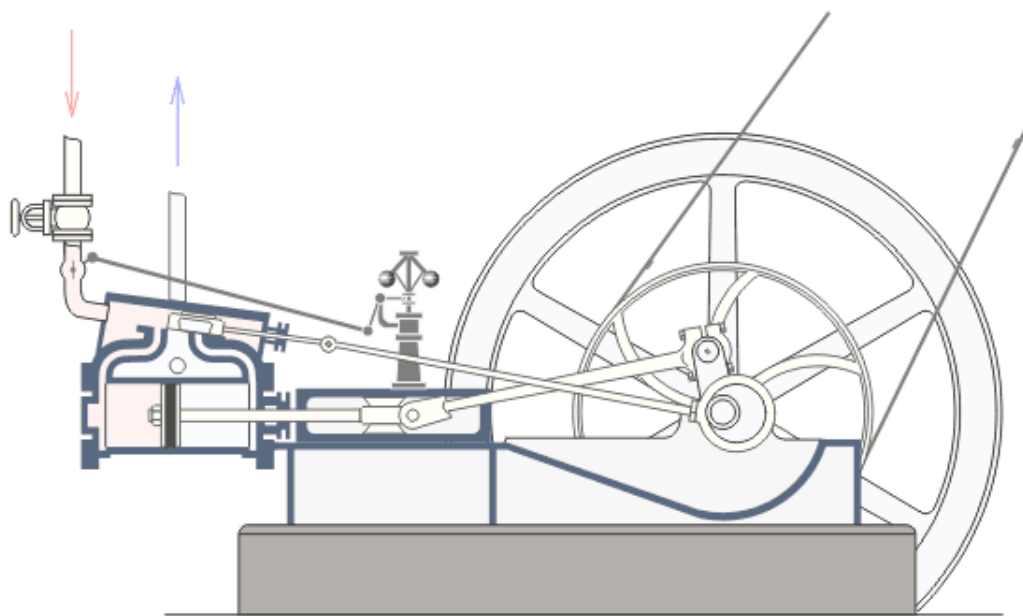
Trata das respostas macroscópicas de um sistema que podemos observar e medir.

Há 3 leis que levam à definição de propriedades termodinâmicas que permitem prever como se comporta um determinado sistema.

Os “pais” da Termodinâmica

École Polytechnique	Glasgow school	Berlin school	Edinburgh school
			
<u>Sadi Carnot</u> (1796-1832)	<u>William Thomson</u> (1824-1907)	<u>Rudolf Clausius</u> (1822-1888)	<u>James Maxwell</u> (1831-1879)
Vienna school	Gibbsian school	Dresden school	Dutch school
			
<u>Ludwig Boltzmann</u> (1844-1906)	<u>Willard Gibbs</u> (1839-1903)	<u>Gustav Zeuner</u> (1828-1907)	<u>Johannes van der Waals</u> (1837-1923)

Termodinâmica Química



As máquinas a vapor transformam calor em trabalho. A termodinâmica nasceu para perceber o processo e torná-lo mais eficiente.

Na cadeira de Química, estamos interessados em perceber as variações de energia associadas a transformações físicas e químicas e como governam quer a espontaneidade quer a extensão destas transformações.

Leis da Termodinâmica

Primeira lei da Termodinâmica: A energia do universo é constante.

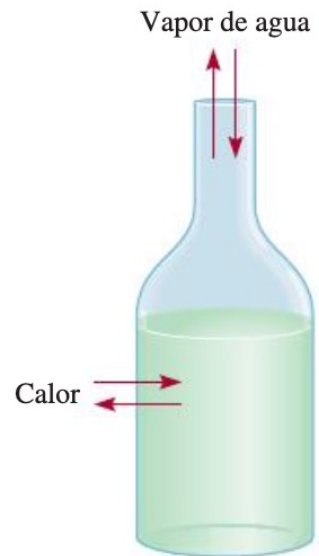
Segunda lei da Termodinâmica: Num processo espontâneo, há sempre um aumento da entropia do universo.

Terceira lei da Termodinâmica: A entropia de um cristal perfeito a 0K é zero.

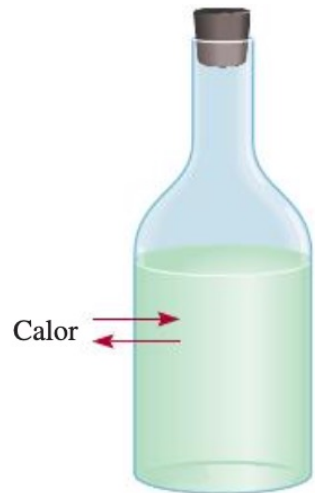
Lei zero da termodinâmica: Se dois corpos A e B estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo C, então A e B estão em equilíbrio térmico entre si. Esta lei permite a definição de uma escala de temperatura.

O que é um sistema? E o Universo?

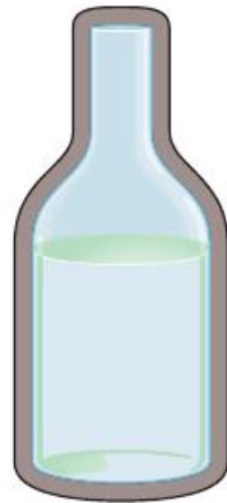
Sistema aberto



Sistema fechado



Sistema isolado



Universo

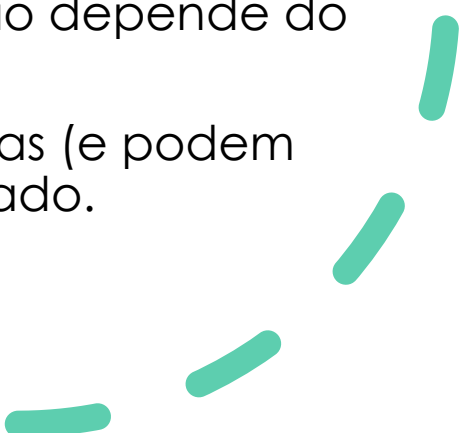


Termodinâmica

Propriedades

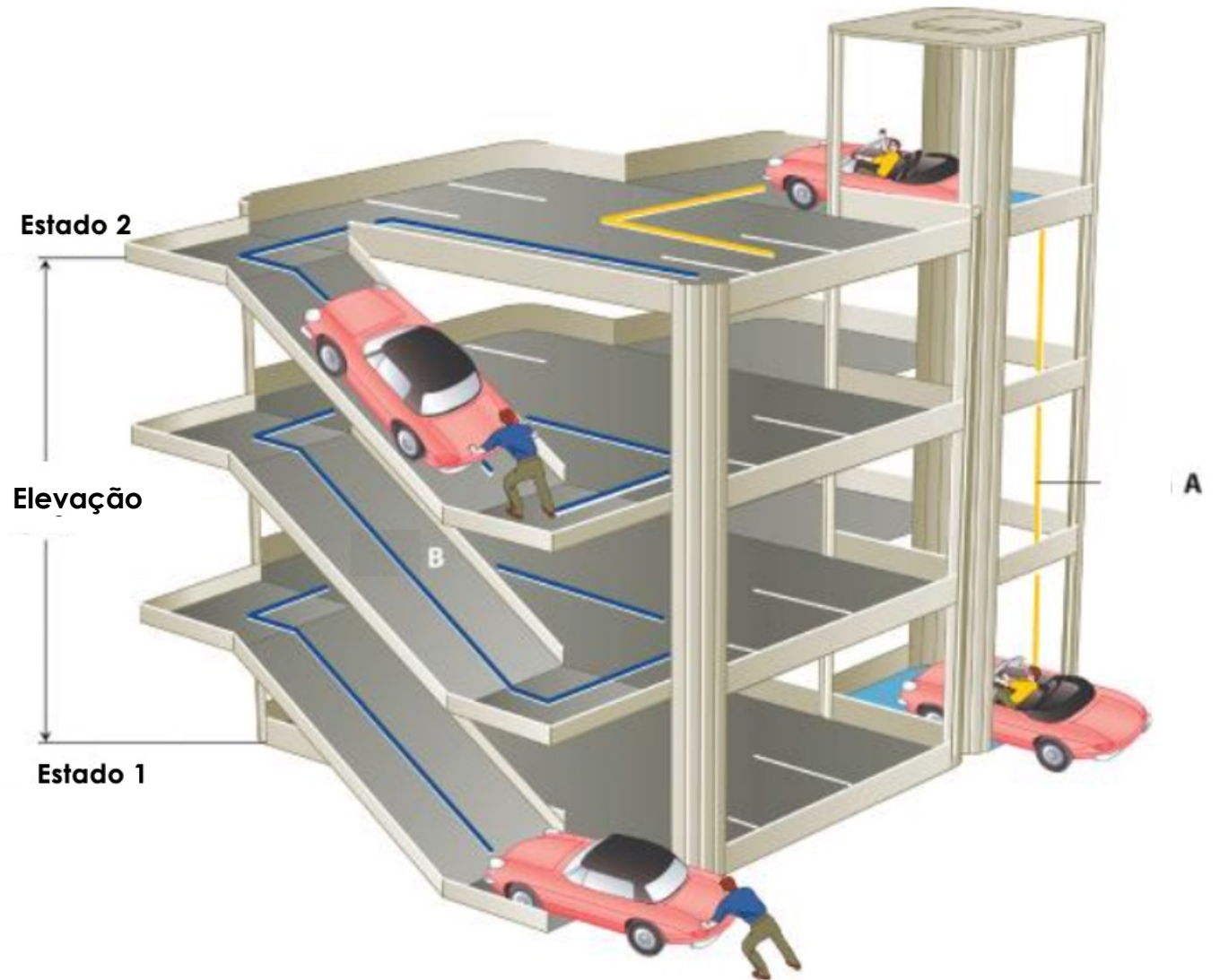
Propriedade de um sistema é uma característica observável e passível de medida. Pode ser intensiva ou extensiva. As propriedades intensivas são aquelas que não dependem da massa do sistema. As propriedades extensivas são aquelas que dependem da massa do sistema.

As Funções de Estado são propriedades termodinâmicas caracterizadas por serem independentes da forma pela qual o estado foi alcançado.

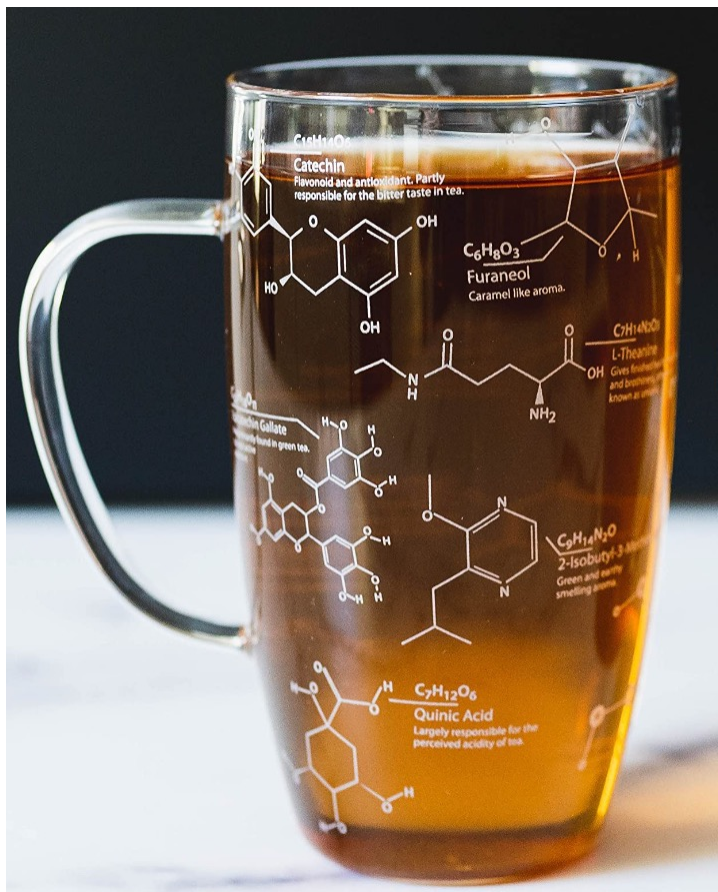
- Quando um sistema sofre uma transformação, a alteração das funções de estado depende apenas do estado inicial e do estado final, ou seja, não depende do caminho da transformação.
 - As funções de estado são inter-relacionadas (e podem ser definidas) através de equações de estado.
- 

Funções de estado

A sua variação é independente do percurso, só depende dos estados final e inicial do sistema



ENERGIA DE UM SISTEMA



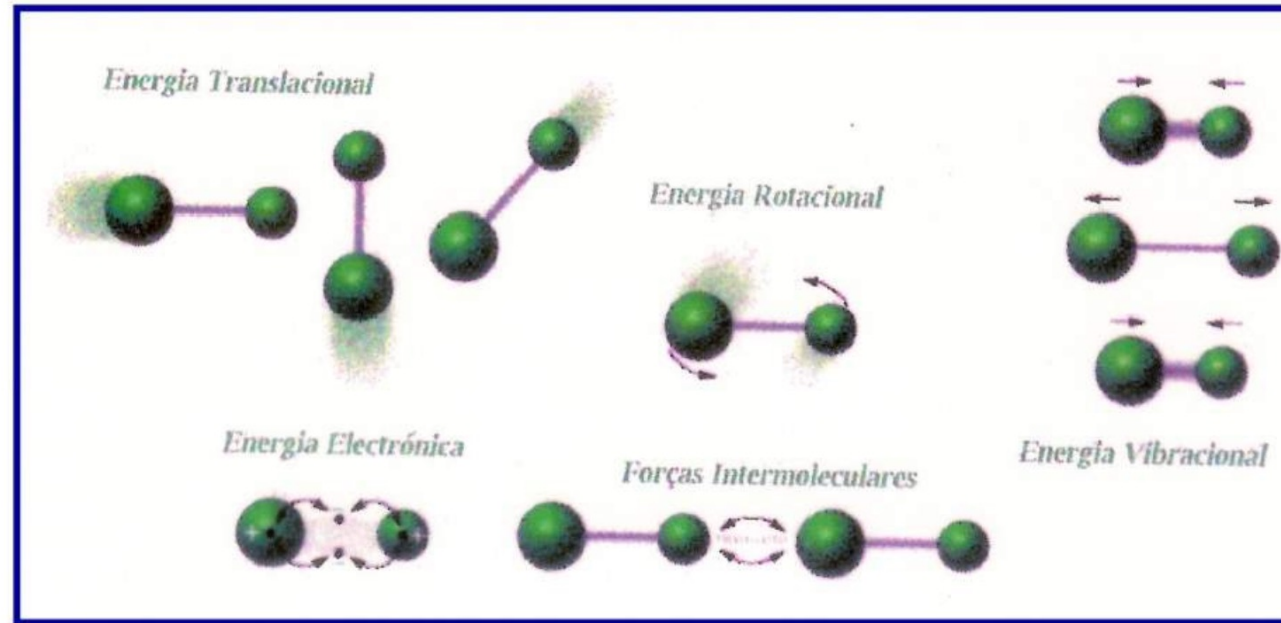
$$E = E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}} + U$$

E_C – Energia do movimento do sistema como um todo

E_p – Energia que depende da posição do sistema num campo de forças exterior

U – Energia interna do sistema

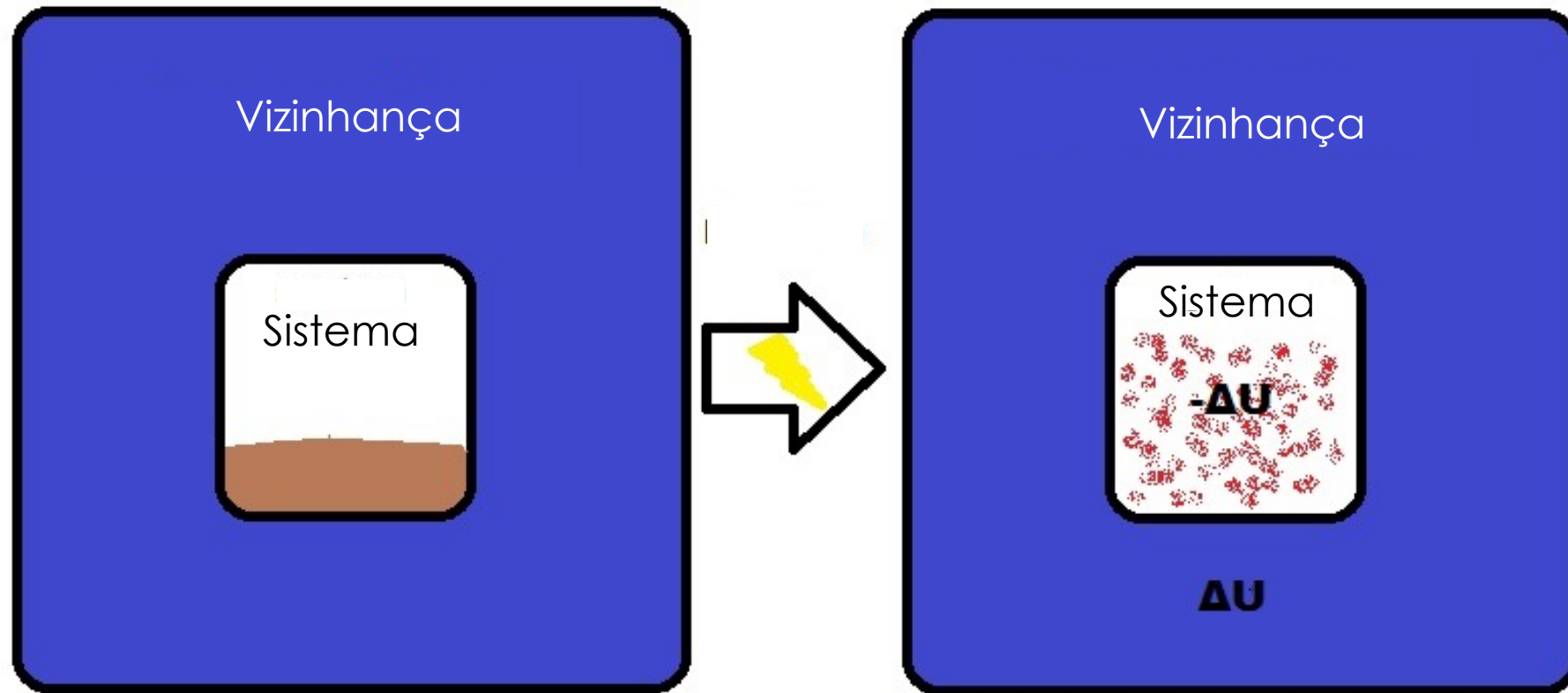
ENERGIA INTERNA



$$U = \underbrace{U_{\text{translacional}} + U_{\text{vibracional}} + U_{\text{rotacional}}}_{U_{\text{cinética}}} + \underbrace{U_{\text{forças intermoleculares}}}_{U_{\text{potencial}}} + U_{\text{electrónica}} + U_{\text{relativista}}$$

Não é mensurável mas é uma função de estado!
Podemos medir variações de energia interna.

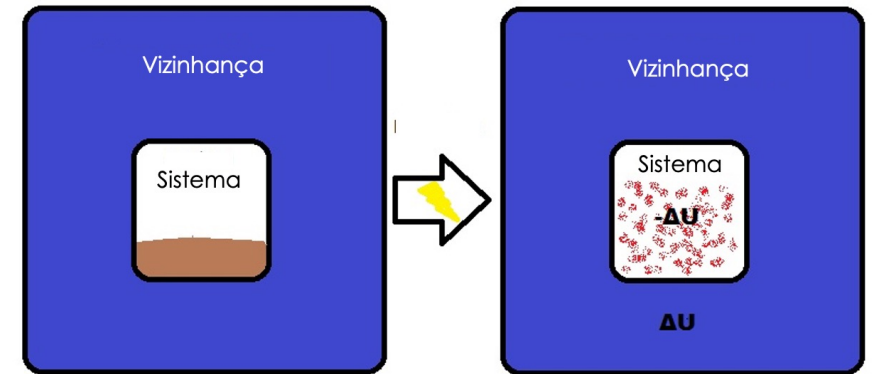
1ª lei da Termodinâmica: princípio da conservação da energia



$$\Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{vizinhança}}$$

1ª lei da Termodinâmica: princípio da conservação da energia

Todas as transferências de energia com a vizinhança, à exceção do calor, são definidas como trabalho. Para o estudo dos sistemas químicos só é relevante o trabalho das forças de pressão (trabalho mecânico).



$$\Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{vizinhança}}$$

$$\Delta U_{\text{sistema}} = q + W \quad (\text{calor e trabalho } \underline{\text{não}} \text{ são funções de estado)}$$

$q > 0$ quando o calor é recebido pelo sistema

$W > 0$ quando o trabalho é realizado pelo sistema

Entalpia, H

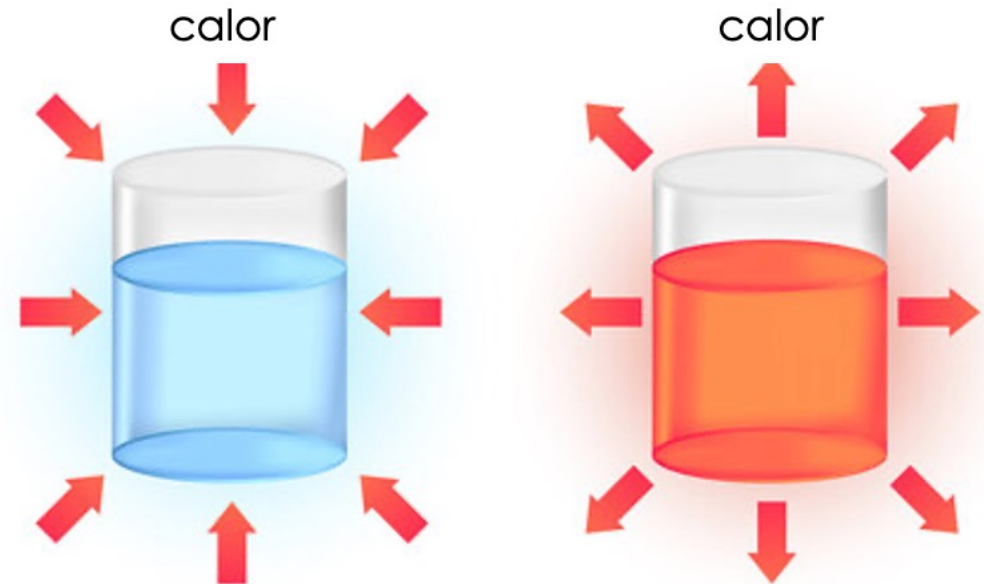
Função de estado introduzida pela lei de estado $H = U + pV$

A entalpia não é mensurável, porque U não é mensurável, mas pode-se medir variações de entalpia, ΔH .

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = q + W + \Delta(pV)$$

A pressão constante

$$\Delta H = q$$



R. Endotérmica $\Delta H > 0$
Calor recebido da vizinhança

R. Exotérmica $\Delta H < 0$
Calor fornecido à vizinhança

2ª lei da Termodinâmica: numa reacção espontânea, a entropia do Universo aumenta

Mas o que é a entropia?

Clausius $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ (energia indisponível para produzir trabalho)

Boltzmann $S = k \log W$ (ou $S = k \log \Omega$)

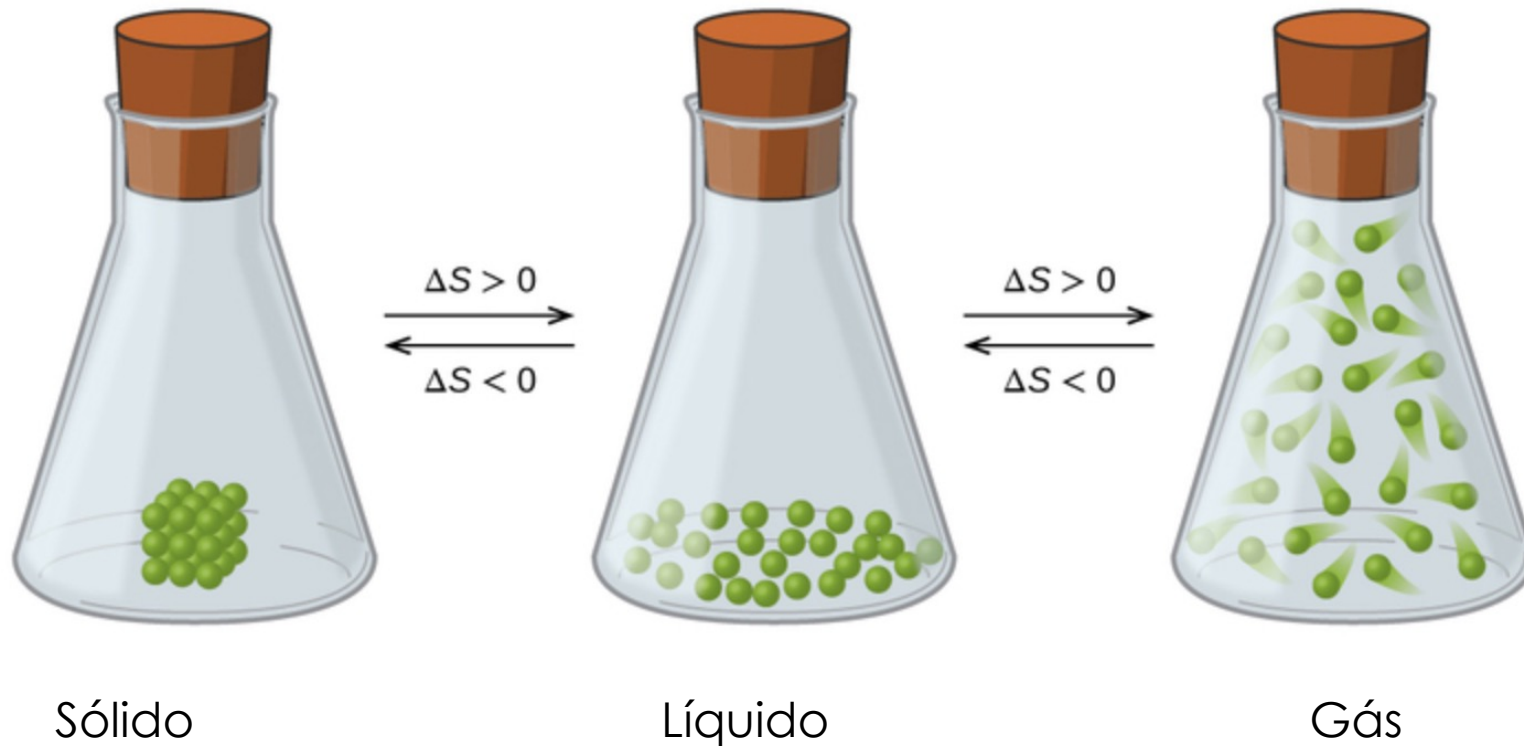
k – constante de Boltzmann

W (Ω) – número de microestados (configurações) do sistema

Túmulo de Boltzmann
em Zentralfriedhof,
Viena.

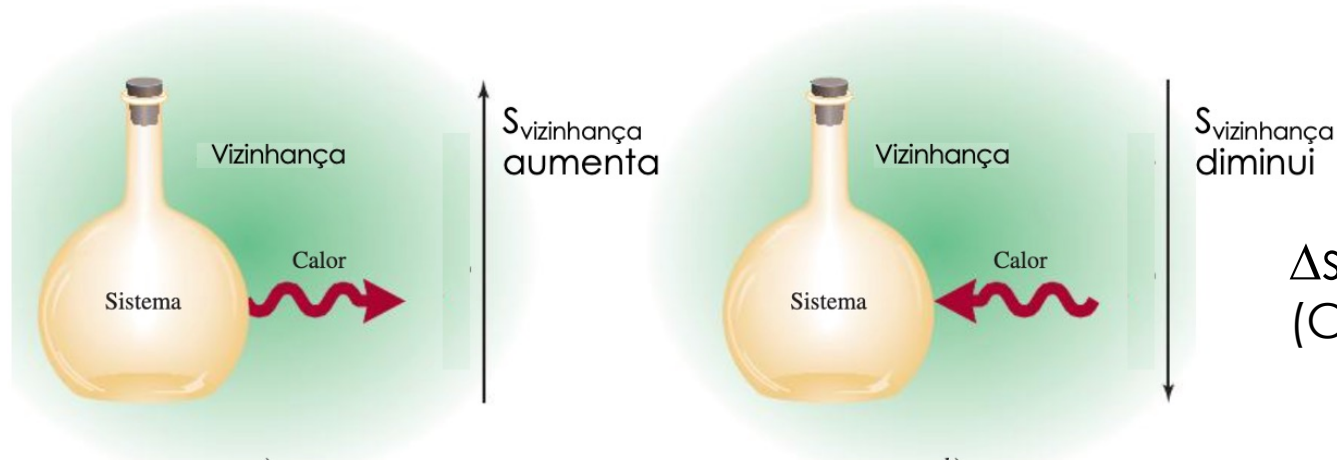


Variação de entropia



2ª lei da Termodinâmica: condição de espontaneidade

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$



$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = q/T = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$$

(Clausius)

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$

$\Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}/T > 0$ multiplicando por $-T$ e trocando o sinal da inequação:

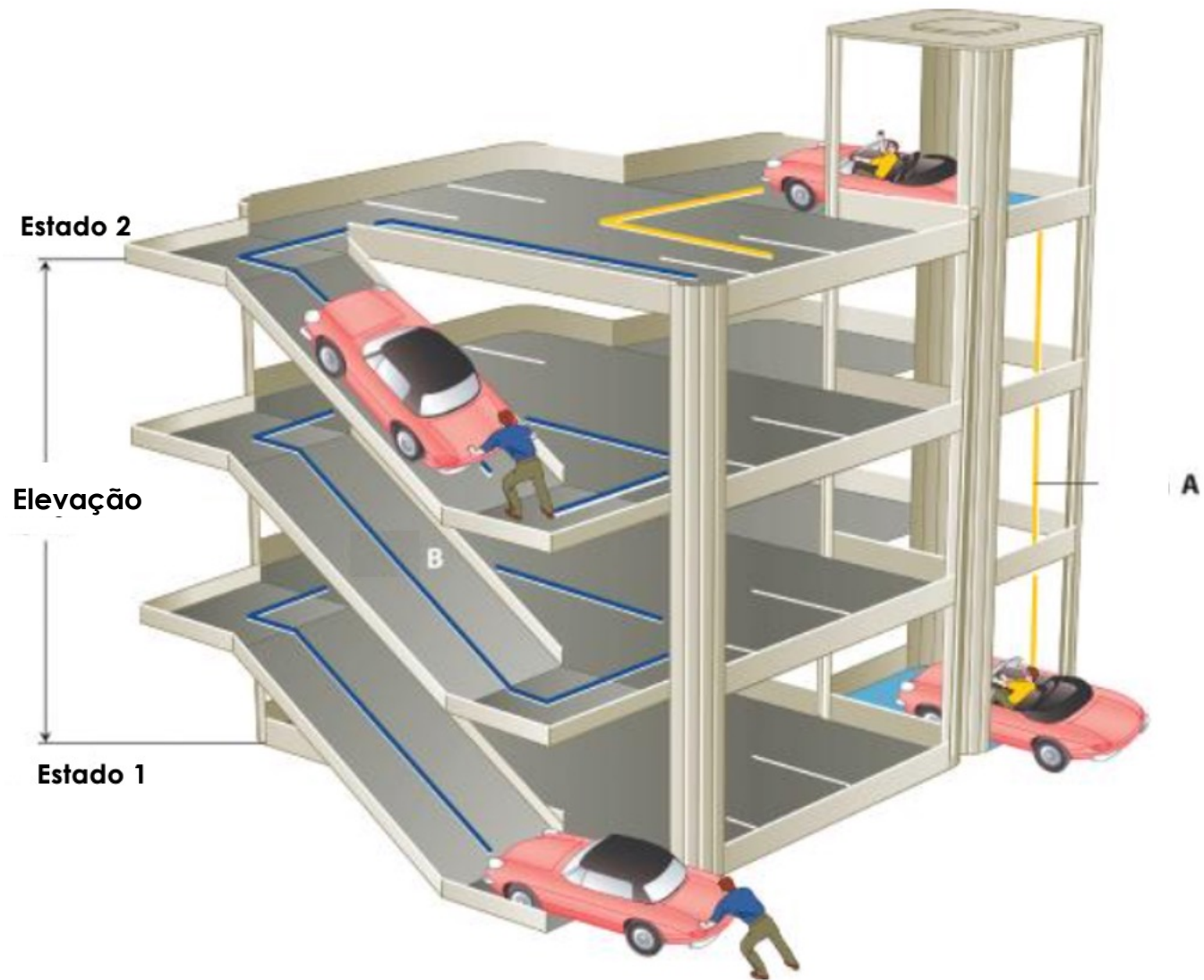
Condição de espontaneidade: $\Delta H - T\Delta S < 0$

Definindo $G = H - TS$ $\Delta G < 0$

Funções de estado

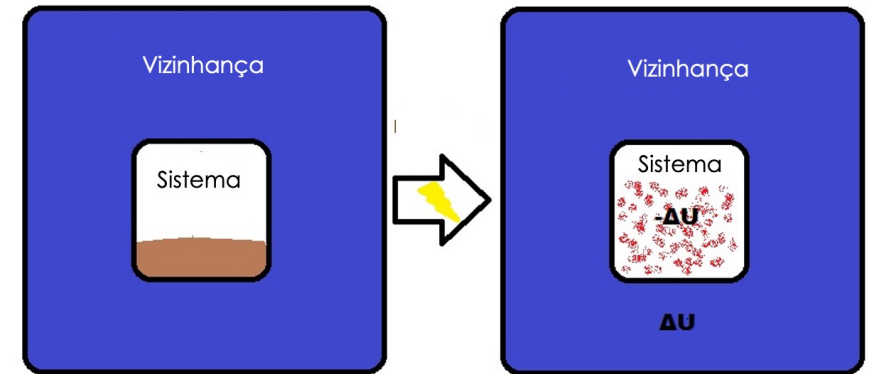
A sua variação é independente do percurso, só depende dos estados final e inicial do sistema

Entalpia, entropia e energia de Gibbs são funções de estado, logo a sua variação não depende do percurso da reação química



1ª lei da Termodinâmica: princípio da conservação da energia

Todas as transferências de energia com a vizinhança, à exceção do calor, são definidas como trabalho. Para o estudo dos sistemas químicos só é relevante o trabalho das forças de pressão (trabalho mecânico).



$$\Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{vizinhança}}$$

$$\Delta U_{\text{sistema}} = q + W \quad (\text{calor e trabalho } \underline{\text{não}} \text{ são funções de estado)}$$

$q > 0$ quando o calor é recebido pelo sistema

$W > 0$ quando o trabalho é realizado pelo sistema

Entalpia, H

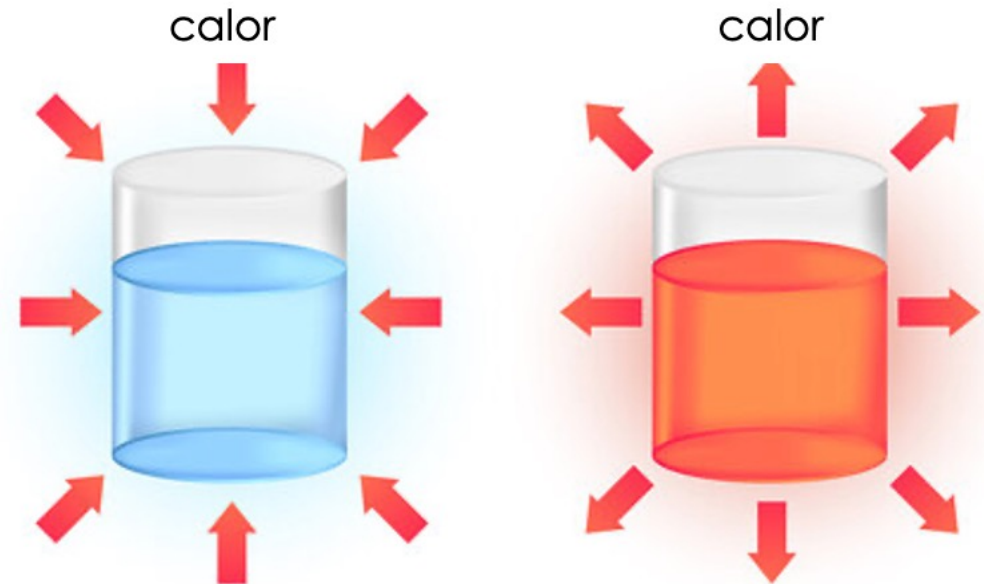
Função de estado introduzida pela lei de estado $H = U + pV$

A entalpia não é mensurável, porque U não é mensurável, mas pode-se medir variações de entalpia, ΔH .

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = q + W + \Delta(pV)$$

A pressão constante

$$\Delta H = q$$



R. Endotérmica $\Delta H > 0$
Calor recebido da vizinhança

R. Exotérmica $\Delta H < 0$
Calor fornecido à vizinhança

2ª lei da Termodinâmica: numa reacção espontânea, a entropia do Universo aumenta

Mas o que é a entropia?

Clausius $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ (energia indisponível para produzir trabalho)

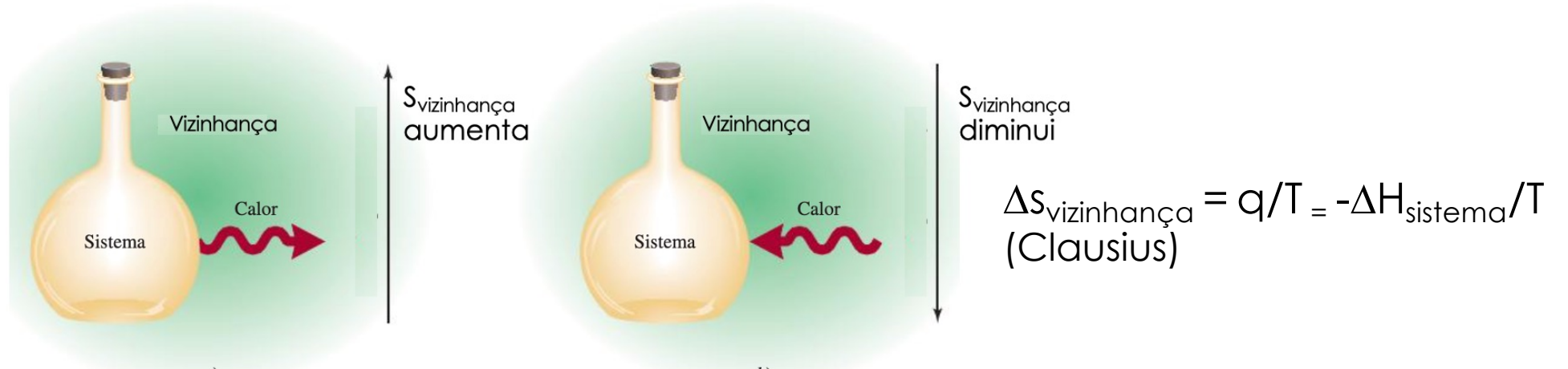
Boltzmann $S = k \log W$ (ou $S = k \log \Omega$)

k – constante de Boltzmann

W (Ω) – número de microestados (configurações) do sistema

2ª lei da Termodinâmica: condição de espontaneidade

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$



$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$

$\Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}/T > 0$ multiplicando por $-T$ e trocando o sinal da inequação:

Condição de espontaneidade: $\Delta H - T\Delta S < 0$

Definindo $G = H - TS$ $\Delta G < 0$

3ª lei da termodinâmica: a 0 K a entropia de um cristal perfeito é 0



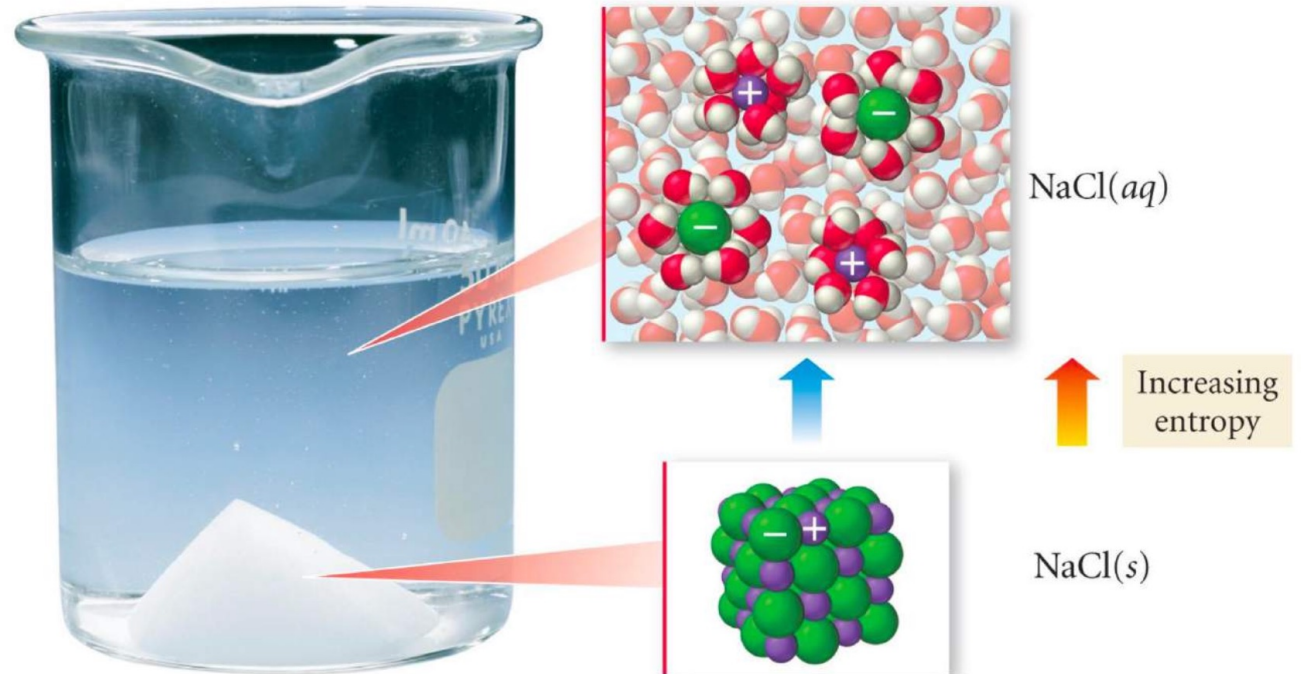
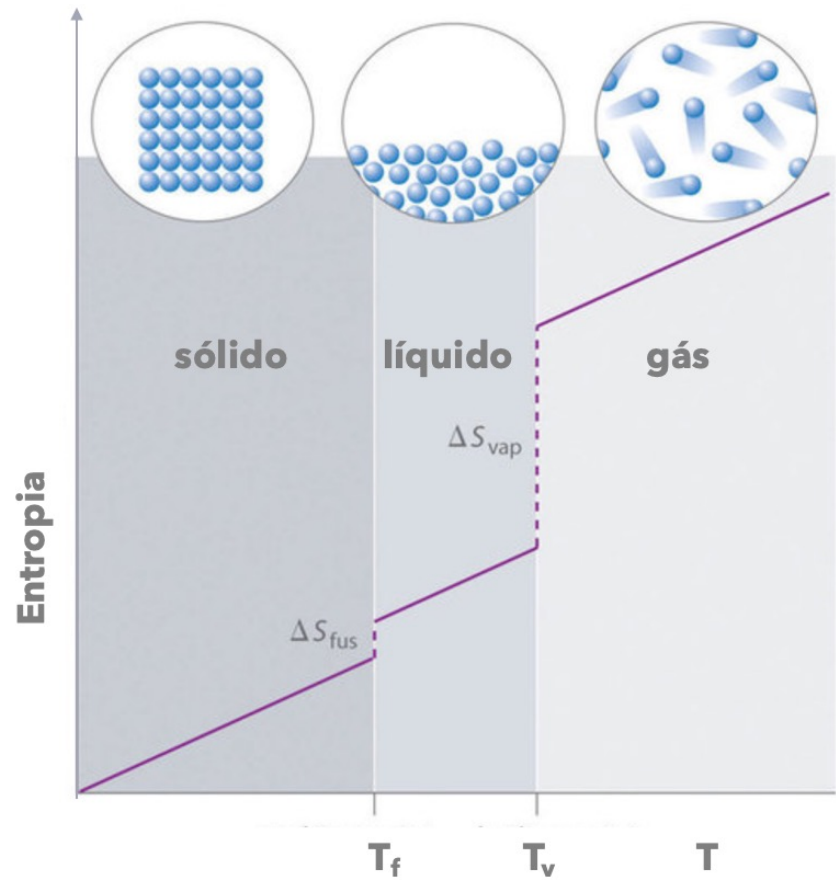
A 0K todos os movimentos estão congelados então só há um microestado, uma configuração, possível.

$$\Omega=1$$

$$S=k \log \Omega = 0$$

Logo, é possível saber o valor absoluto da entropia das espécies químicas, tabelada nas condições padrão e normalmente à temperatura de 25°C.

Entropia



E o que são as condições padrão?

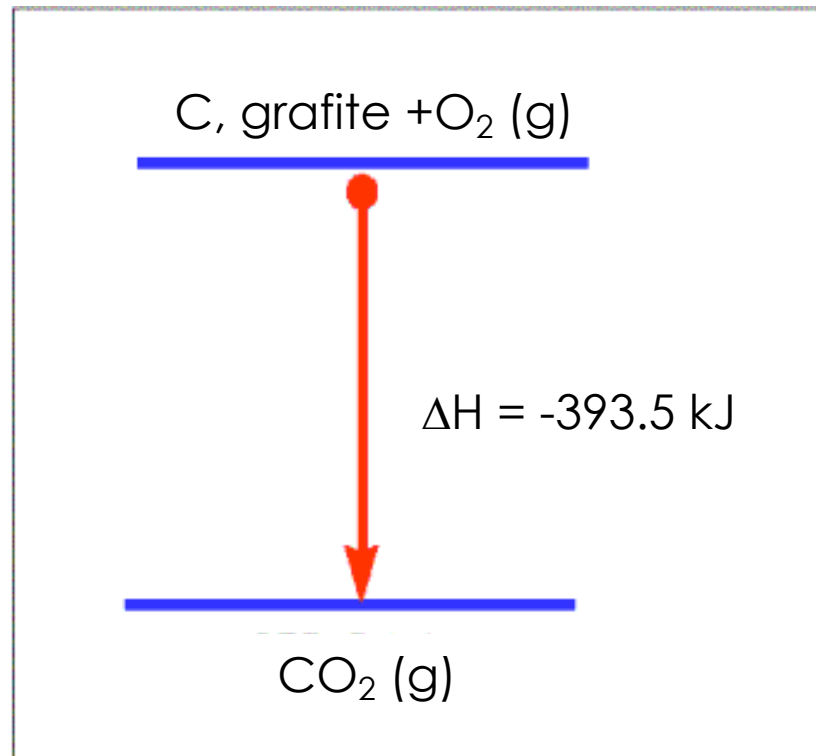
1. As condições padrão de um líquido ou sólido correspondem à sua forma mais estável à pressão de 1 atm.
2. As condições padrão de um gás a uma dada temperatura referem um gás perfeito hipotético à pressão de 1 atm mas os valores de, por exemplo, a sua entalpia de formação, são os de uma gás real a uma pressão suficientemente baixa para ter um comportamento perfeito.
3. Para uma substância em solução, a condição padrão refere-se a concentração 1M.
4. A entalpia de formação padrão é a variação de entalpia da reação em que o produto é uma mole da espécie e os reagentes são os elementos constituintes dessa substância nos seus estados padrão à temperatura em causa.
5. Para indicar que uma propriedade termodinâmica se refere a condições padrão, utiliza-se ΔH^0 , S^0 ou ΔG^0 .
6. A entalpia de formação padrão dos elementos é definida como zero a qualquer temperatura. Como não é possível medir entalpias absolutas, os elementos no estado padrão são a referência para todas as espécies químicas.

Entropia

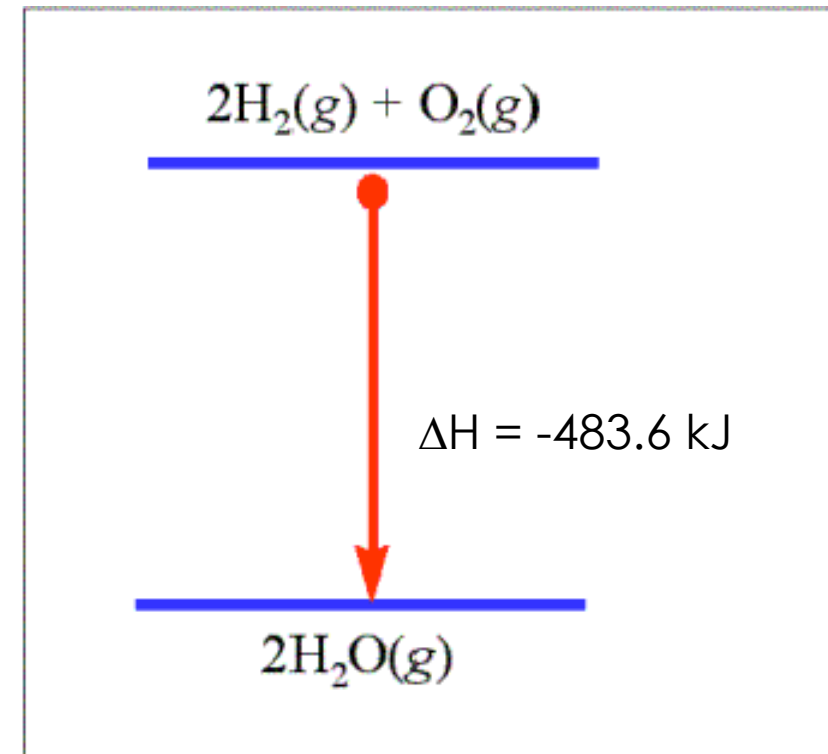
T = 298 K

Gases		Líquidos		Sólidos	
espécie	S^0 /JK ⁻¹ mol ⁻¹	espécie	S^0 /JK ⁻¹ mol ⁻¹	espécie	S^0 /JK ⁻¹ mol ⁻¹
He	126.2	H ₂ O	70.0	C (diamante)	2.4
H ₂	130.7	CH ₃ OH	126.8	C (grafite)	5.7
Kr	164.1	CH ₃ CH ₂ OH	160.7	Na	51.3
H ₂ O	188.8	C ₆ H ₆	173.4	NaCl	72.1
I ₂	260.7	C ₆ H ₁₂	204.4	I ₂	116.1

Entalpia de formação: formação de uma mole da espécie a partir dos elementos no estado padrão

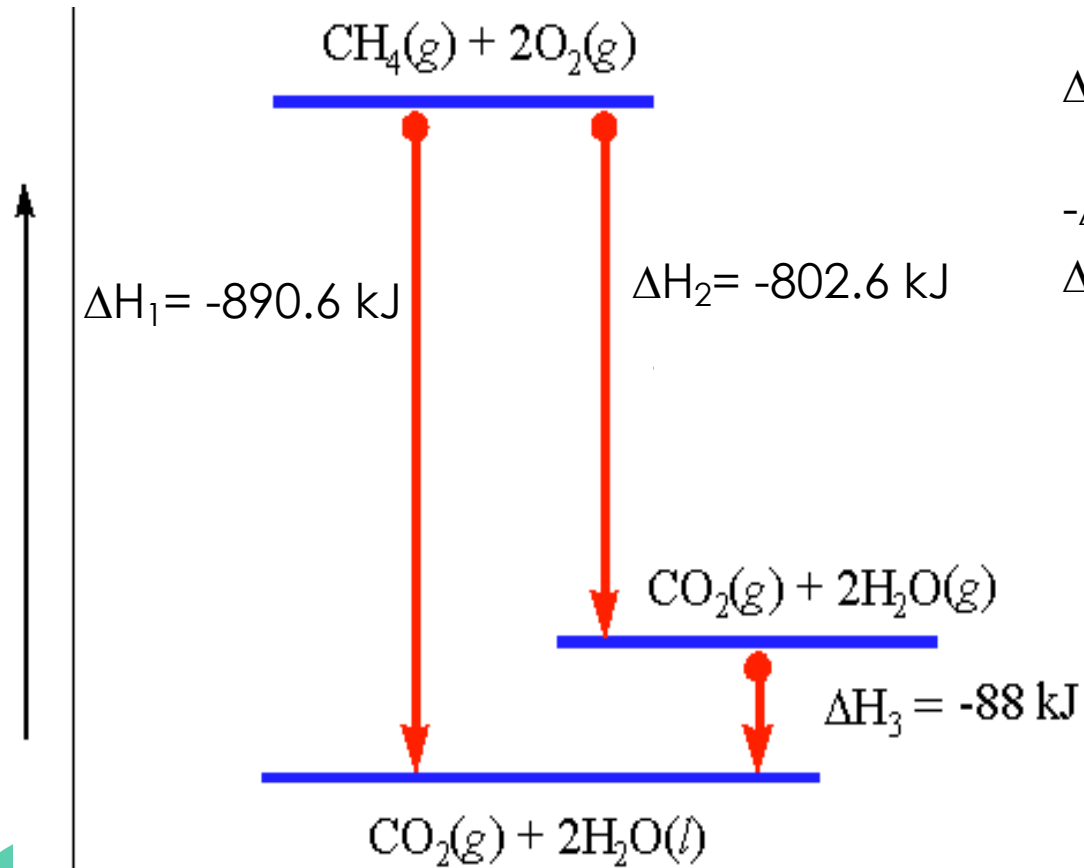


$$\Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= -483.6/2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -241.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Reações de combustão: podem ser utilizadas para calcular directamente ΔH_f^0



$$\Delta H_2 = \Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^0 (\text{CH}_4, \text{g})$$

$$-\Delta H_f^0 (\text{CH}_4, \text{g}) = -802.6 - \Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) - 2 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta H_f^0 (\text{CH}_4, \text{g}) = 802.6 - 393.5 - 2 \times 241.8 = -74.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2ª lei da Termodinâmica: condição de espontaneidade

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$

Condição de espontaneidade

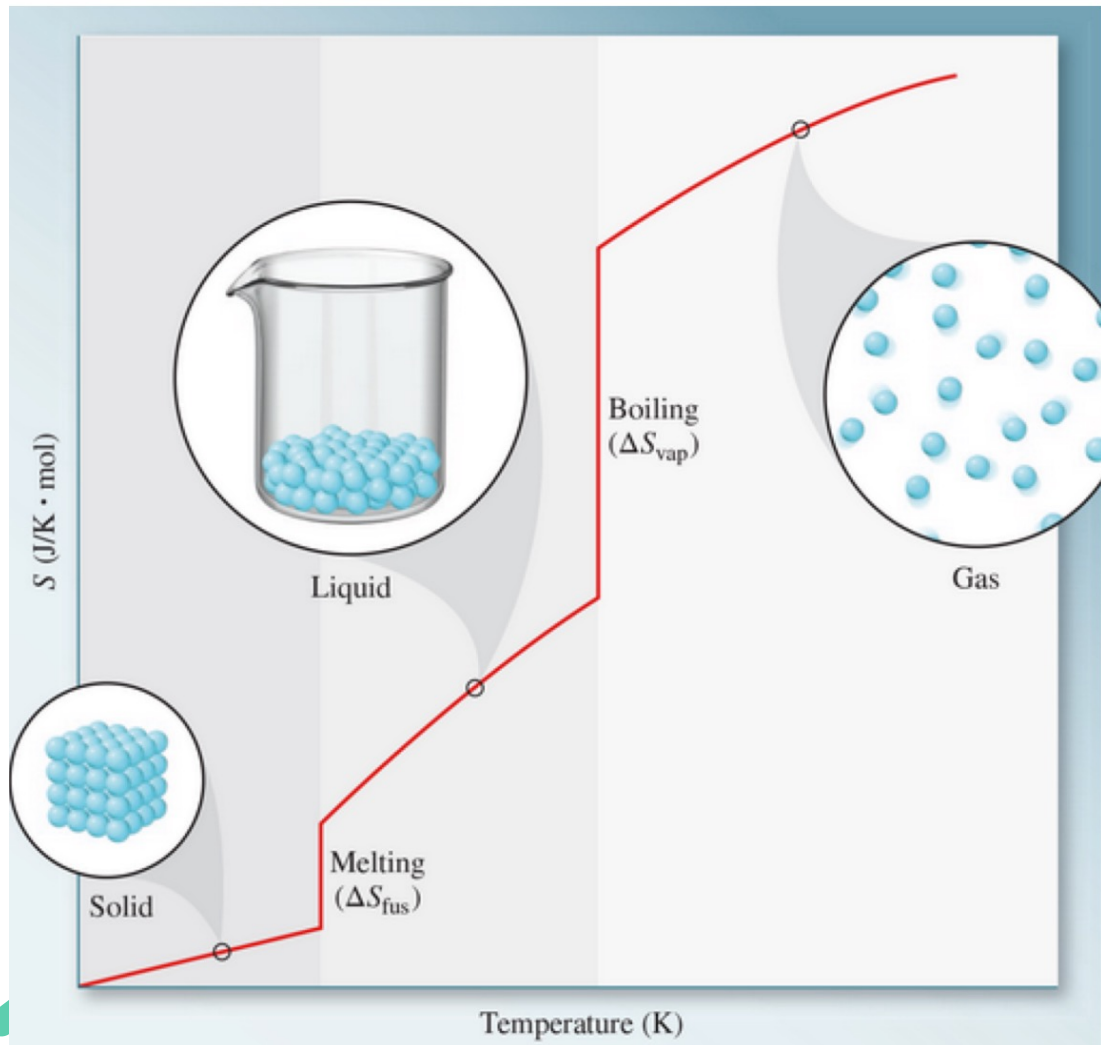
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

$\Delta G = 0$ sistema em equilíbrio

$\Delta G > 0$ reação evolui no sentido inverso

$\Delta G < 0$ reação evolui no sentido directo

A espontaneidade depende da Temperatura!



$$\Delta S_{\text{fusão}}^0 = 22 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fusão}}^0 = 6.01 \text{ kJmol}^{-1}$$

No equilíbrio: $\Delta G_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} - T\Delta S_{\text{fus}} = 0$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta S_{\text{fus}}} = \frac{6010}{22} = 273.15 \text{ K}$$

Espontaneidade de uma reacção química

Em condições padrão, para a reacção



$$\Delta H_r^0 = \sum v \Delta H_f^0 \text{ (produtos)} - \sum v \Delta H_f^0 \text{ (reagentes)}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum v S^0 \text{ (produtos)} - \sum v S^0 \text{ (reagentes)}$$

$$\Delta G_r^0 = \sum v \Delta G_f^0 \text{ (produtos)} - \sum v \Delta G_f^0 \text{ (reagentes)}$$

Mas o que acontece no decurso de uma reação?

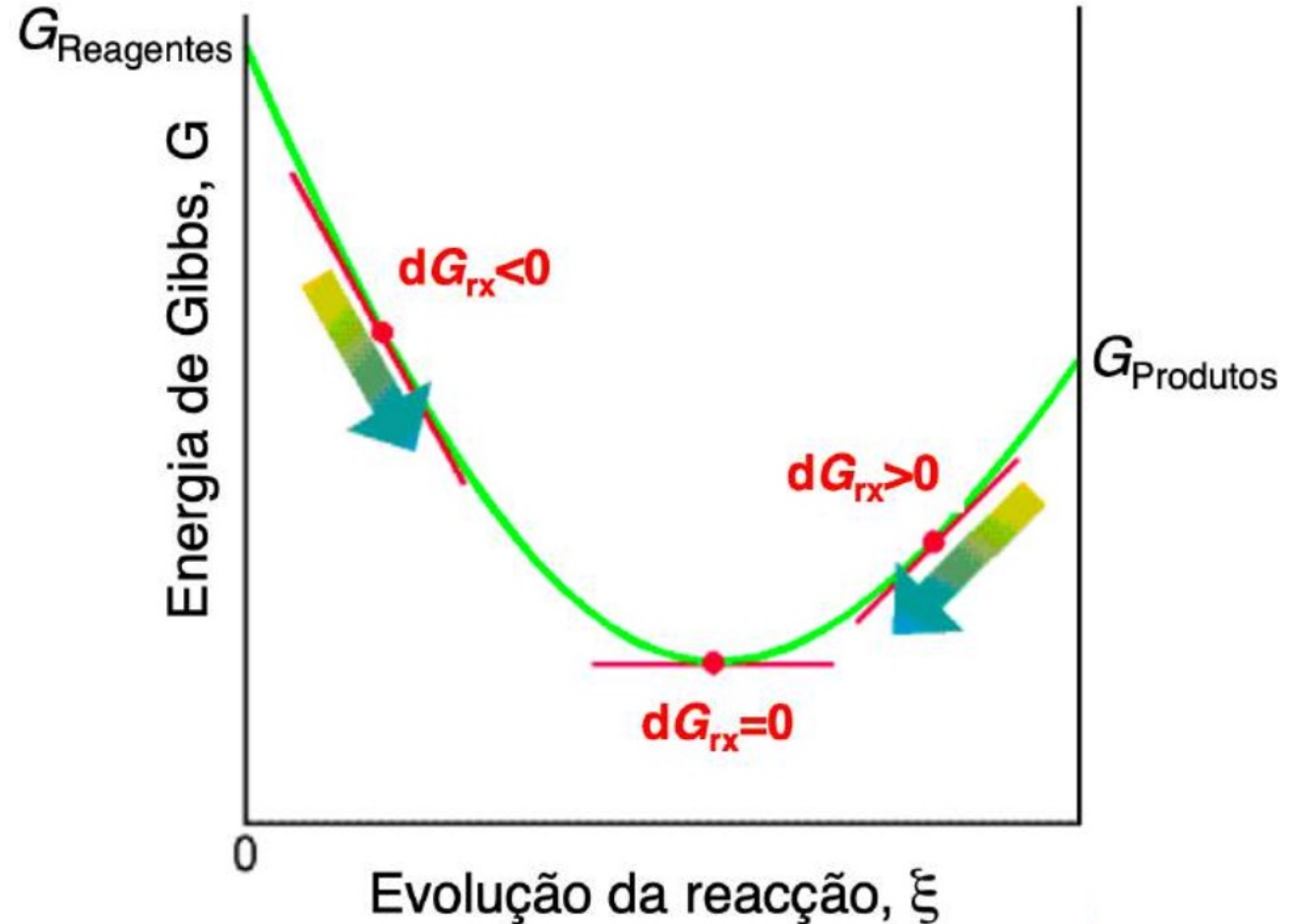
$$\Delta G = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Em que Q é a razão entre as actividades de produtos e reagentes

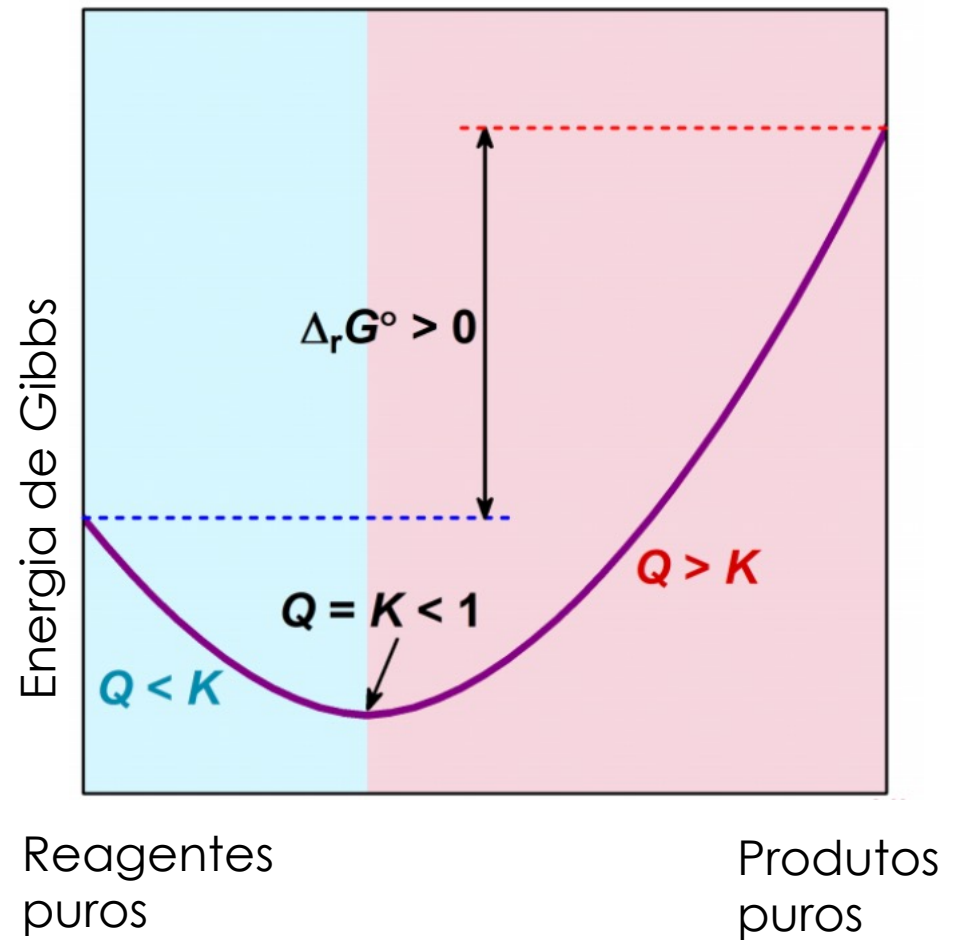
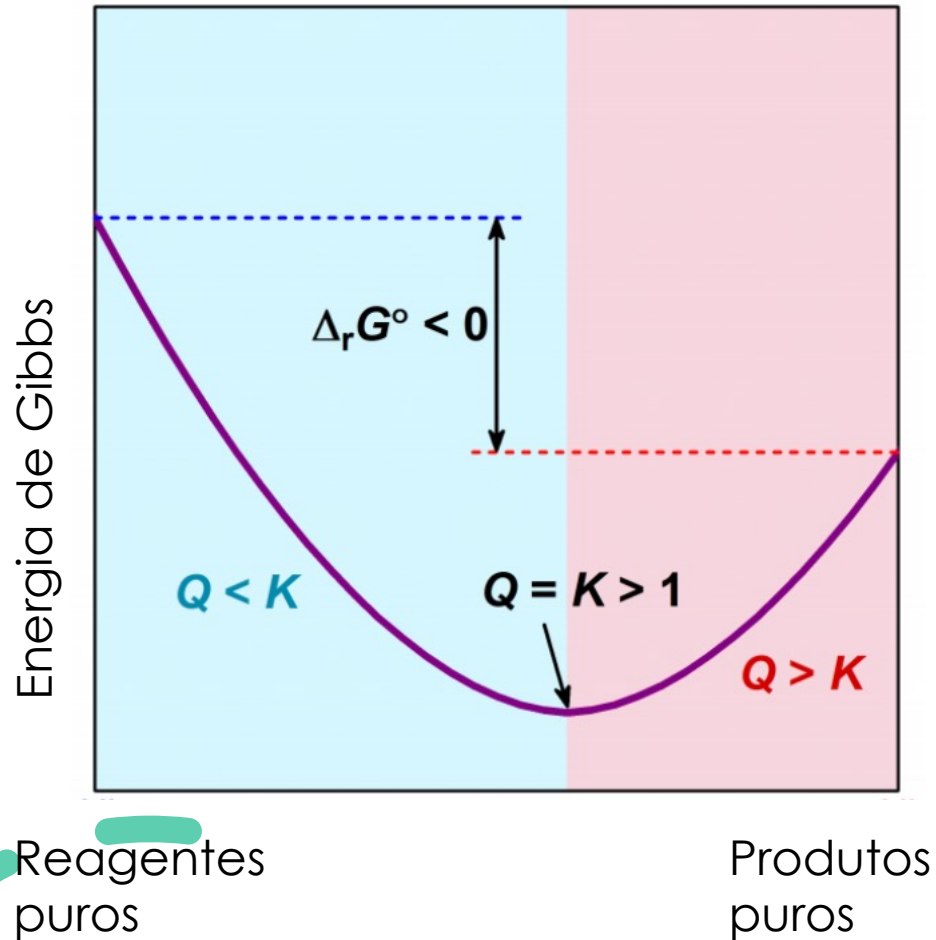
No equilíbrio

$$\Delta G = 0 \text{ e } Q = K$$

$$\Delta G_r^0 = - RT \ln K$$



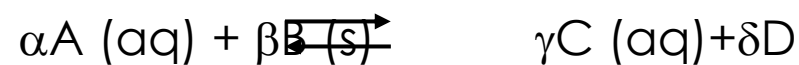
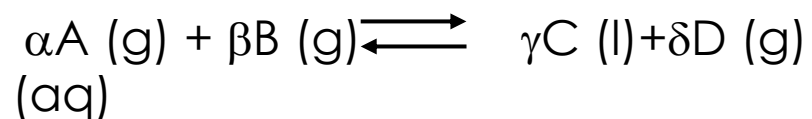
$$\Delta G = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$



E o que são as actividades de reagentes e produtos?

A actividade de substâncias puras em fases condensadas é igual a um.

Fase	Estado padrão	Actividade
Solução	1M	Concentração em M/ 1M
Gasosa	1 atm	Pressão parcial em atm/1 atm



$$K = \frac{p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}$$

$$K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha}$$

K permite calcular a composição de sistemas em equilíbrio



$$\begin{aligned} K_c &= 0.10 \\ T &= 2000 \text{ }^\circ\text{C} \\ V &= 10 \text{ L} \end{aligned}$$

Espécie	Nº de moles		
	Estado inicial	Variação	Equilíbrio
N ₂	1	-x	1-x
O ₂	1	-x	1-x
NO	0	+2x	2x

$$P_i V = n_i RT$$

$$R = 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$K = \frac{n_{\text{NO}}^2 (RT/V)^2}{n_{\text{N}_2} x n_{\text{O}_2} (RT/V)^2} = \frac{n_{\text{NO}}^2}{n_{\text{N}_2} x n_{\text{O}_2}}$$

$$K = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 0.1 \quad x = 0.13$$