UFRJ

INSTITUTO
DE QUÍMICA
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

IQG – 112

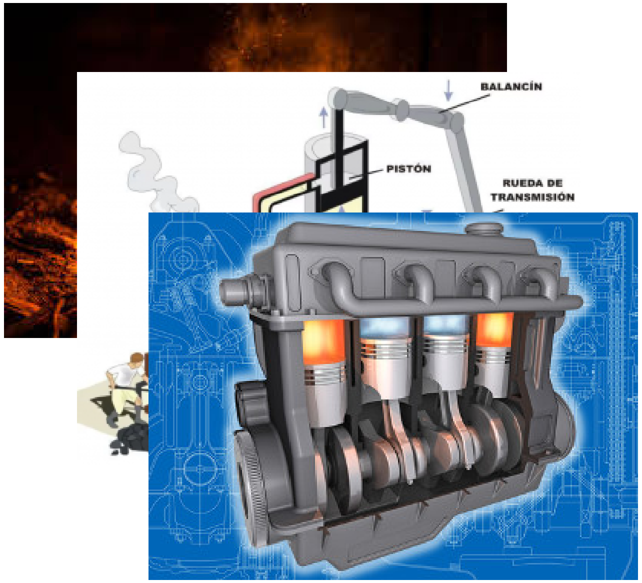
Termodinâmica

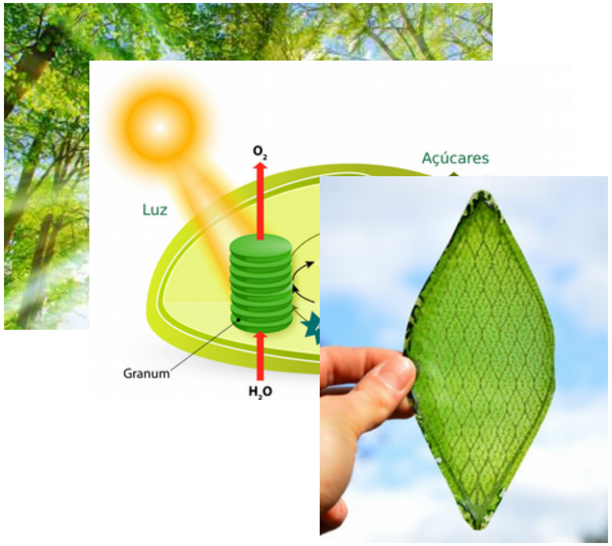
Prof. Daniel Grasseschi

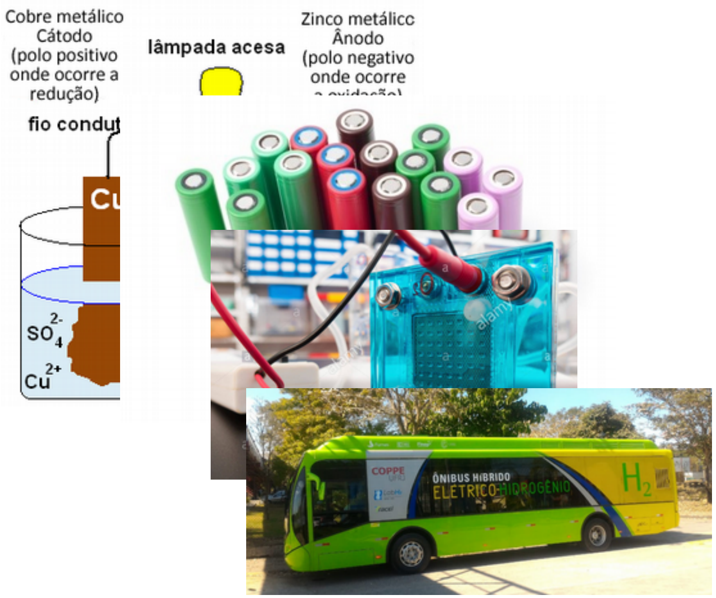
Rio de Janeiro, 21 de agosto de 2018

Energia!

Termodinâmica → Relação entre energia e reações química



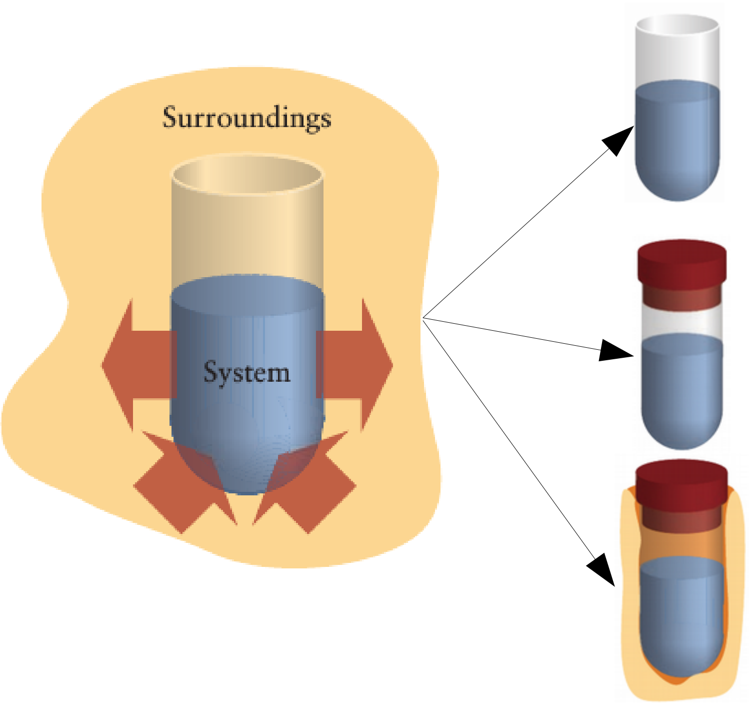




Capacidade de um sistema de realizar trabalho.

Trabalho = Força opositora X distância

Sistemas, Estados e Energia



Sistema aberto → troca energia e matéria

Sistema fechado → troca energia

Sistema isolado → não há trocas

Energia → Capacidade de um sistema de realizar trabalho.

Energia Interna (U) → Energia total de um sistema

Tipos de Trabalho

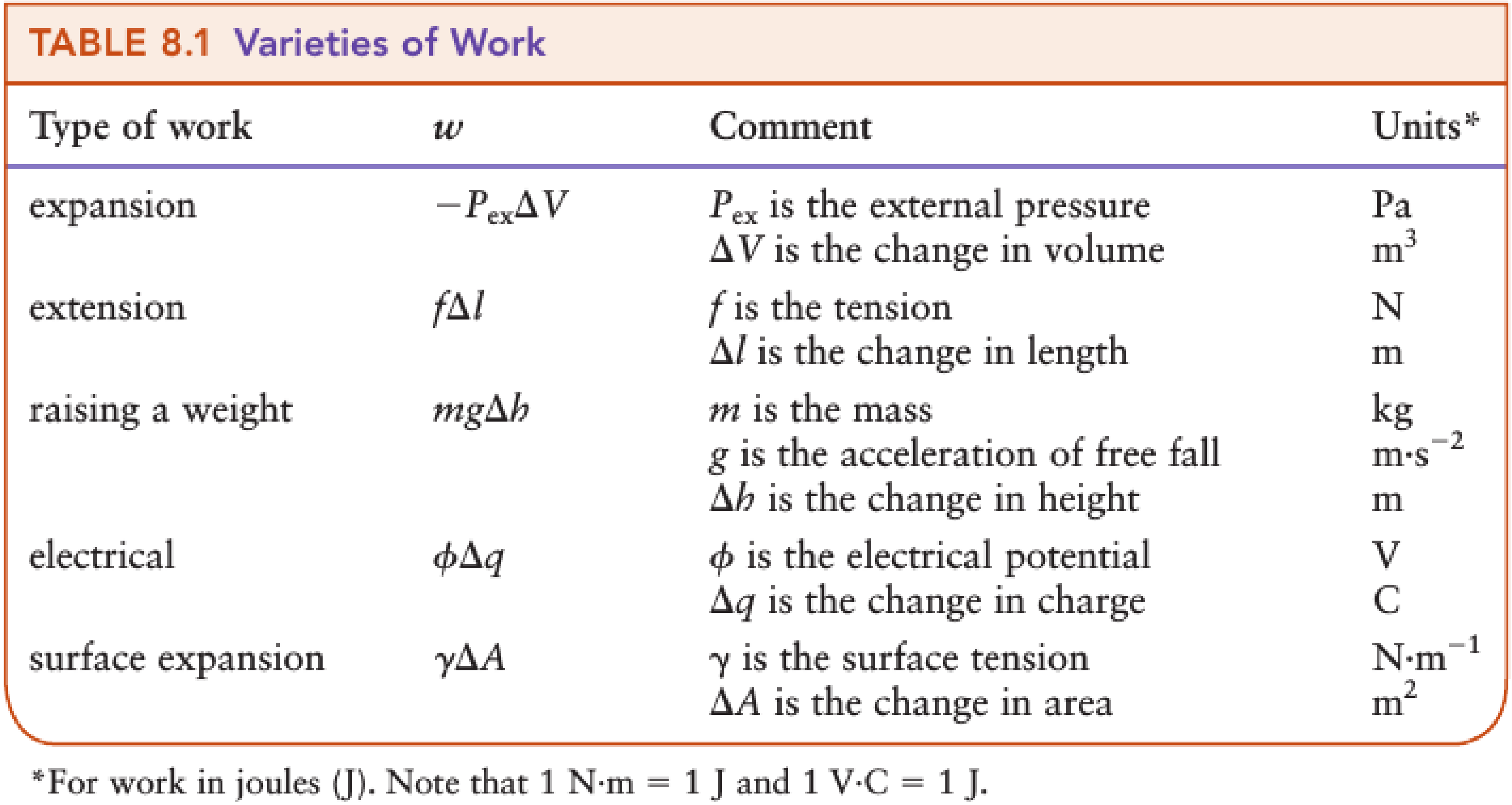


TABLE 8.1 Varieties of Work

Type of work	w	Comment	Units*
expansion	$-P_{ex}\Delta V$	P_{ex} is the external pressure ΔV is the change in volume	Pa m^3
extension	$f\Delta l$	f is the tension Δl is the change in length	N m
raising a weight	$mg\Delta h$	m is the mass g is the acceleration of free fall Δh is the change in height	kg $m \cdot s^{-2}$ m
electrical	$\phi\Delta q$	ϕ is the electrical potential Δq is the change in charge	V C
surface expansion	$\gamma\Delta A$	γ is the surface tension ΔA is the change in area	$N \cdot m^{-1}$ m^2

*For work in joules (J). Note that 1 N·m = 1 J and 1 V·C = 1 J.

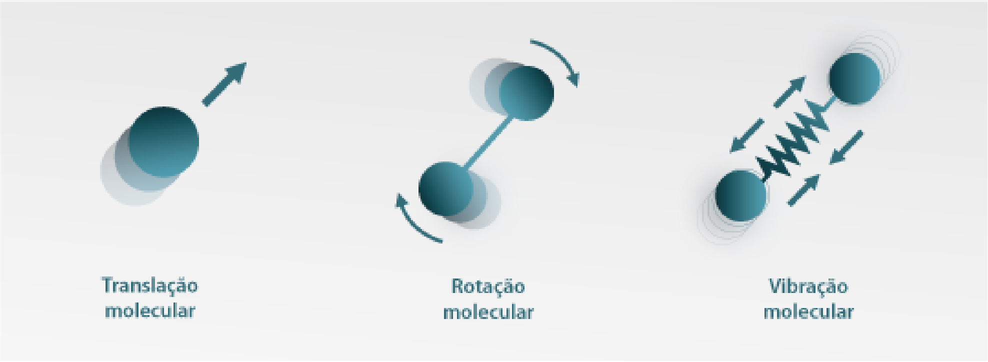
Calor

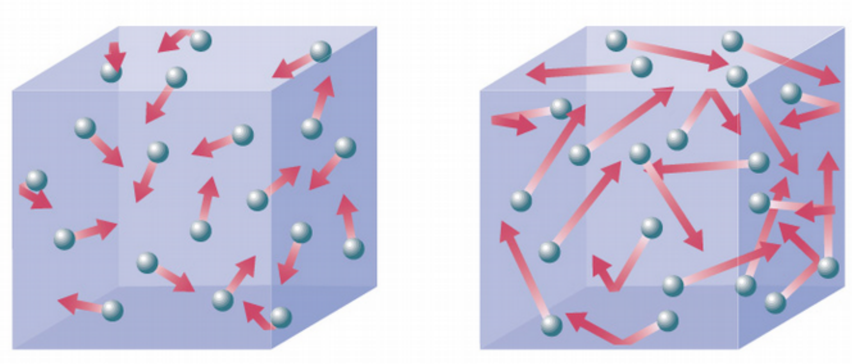
ΔU → trocas de calor (q) entre o sistema e a vizinhança

Calor (q)→ energia transferida devido a uma diferença de temperatura

Maior temperatura → menor temperatura

Energia térmica das moléculas





Longer arrows mean higher average speed.

Sistemas adiabáticos → não há transferência de calor

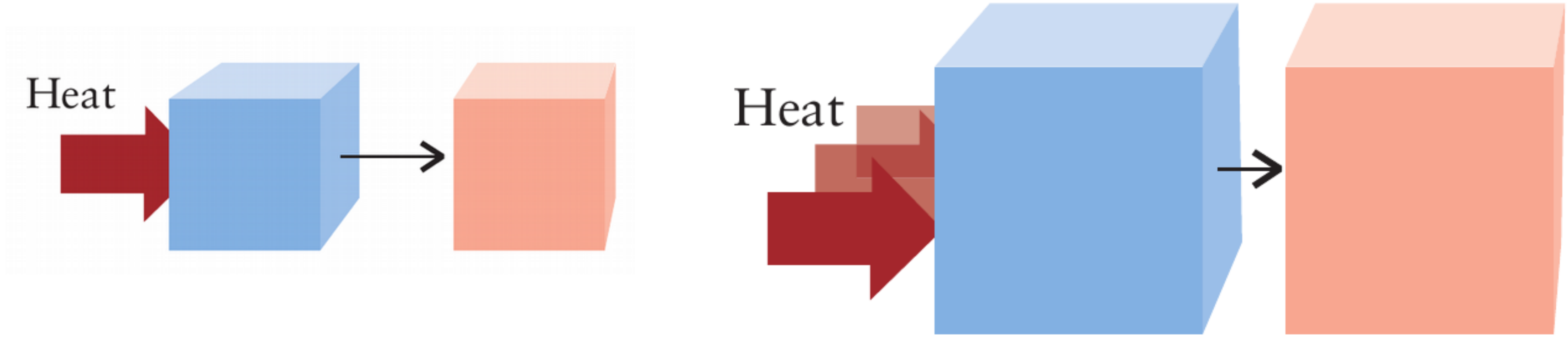
Sistemas diatérmicos → há transferência de calor

Calor

ΔU → q → Variações de temperatura

$$Capacidade\ colorífica = \frac{calor}{variação\ de\ temperatura} \longrightarrow \boxed{C = \frac{q}{\Delta T}}$$

C → propriedade extensiva



Calor específico → $C_s = C / m$

$$q = C\Delta T = mC_s\Delta T$$

capacidade calorífica molar → $C_m = C/ n$

$$q = nC_m\Delta T$$

Calor

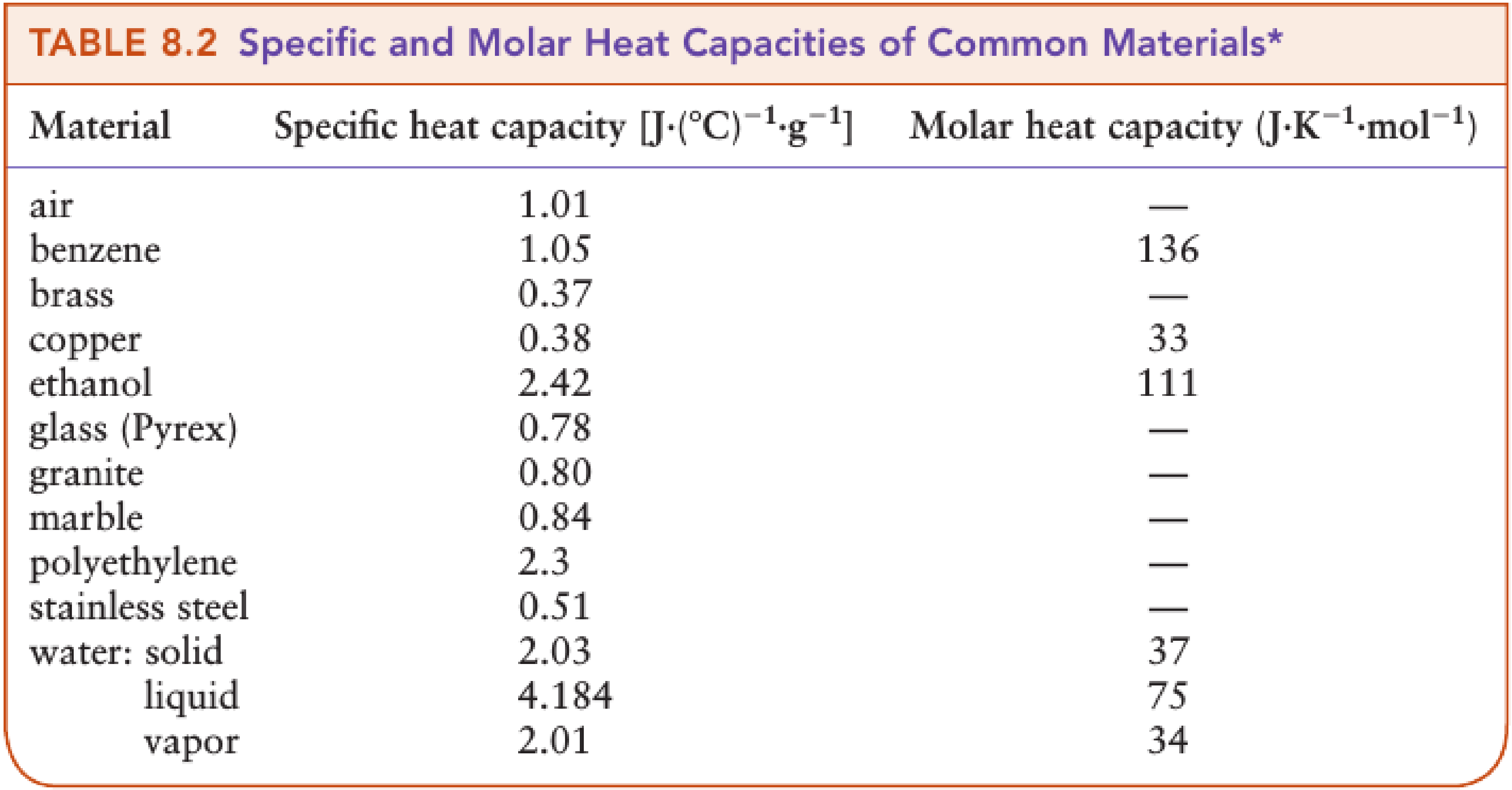


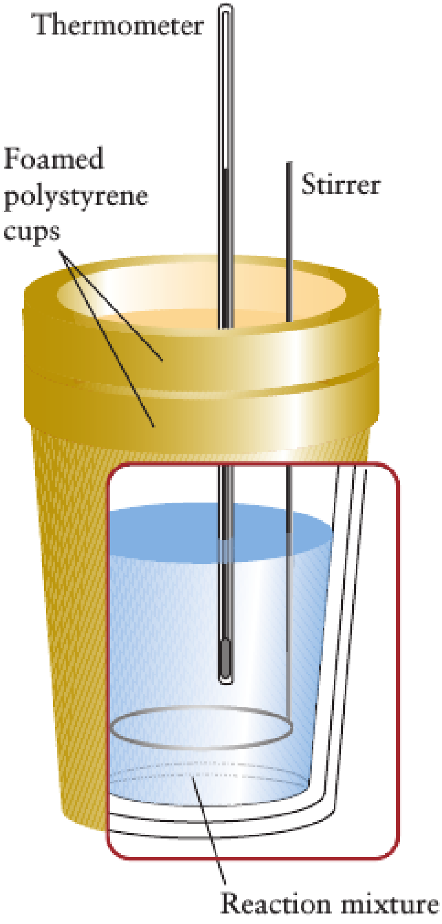
TABLE 8.2 Specific and Molar Heat Capacities of Common Materials*

Material	Specific heat capacity [J·(°C)$^{-1}$·g^{-1}]	Molar heat capacity (J·K^{-1}·mol^{-1})
air	1.01	—
benzene	1.05	136
brass	0.37	—
copper	0.38	33
ethanol	2.42	111
glass (Pyrex)	0.78	—
granite	0.80	—
marble	0.84	—
polyethylene	2.3	—
stainless steel	0.51	—
water: solid	2.03	37
liquid	4.184	75
vapor	2.01	34

O calor específico de soluções diluídas normalmente é tido como sendo igual ao do solvente utilizado

Medindo o Calor

Calorímetro



$$-q = q_{cal}$$

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

$q < 0$ → processo exotérmico

$q > 0$ → processo endotérmico

Primeira Lei da Termodinâmica

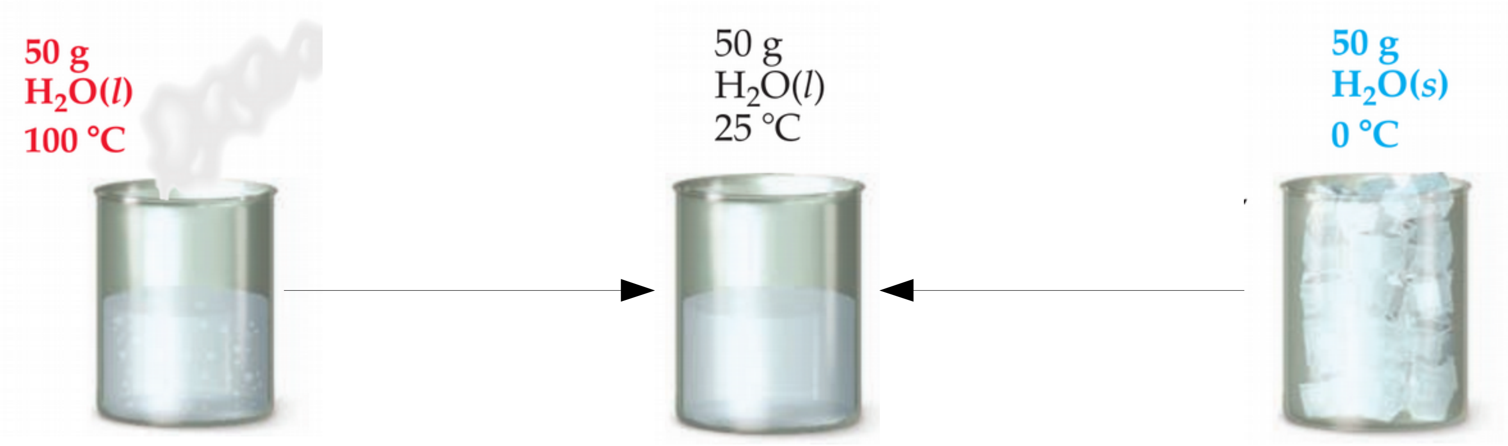
Energia e transferida na forma de trabalho e calor

Em um sistema fechado temos:

$$\boxed{\Delta U = q + w}$$

Para um sistema isolado a energia interna é constante

Energia Interna → Função de estado



100 g de H_2O $C_s = 4.18\ J(^{o}C)^{-1}\ g^{-1}$

Primeira Lei da Termodinâmica

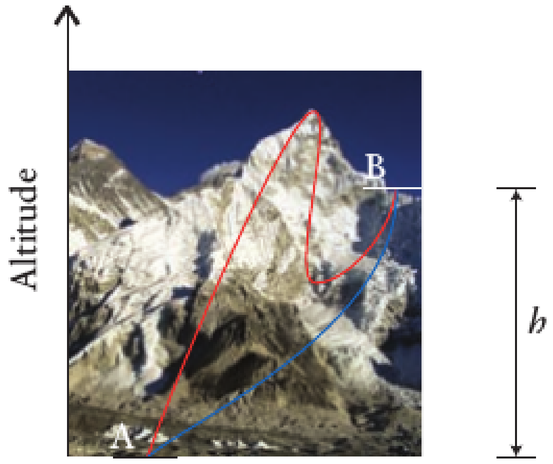
Energia e transferida na forma de trabalho e calor

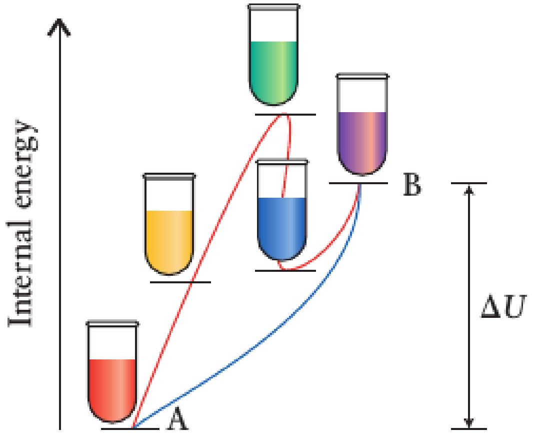
Em um sistema fechado temos:

$$\boxed{\Delta U = q + w}$$

Para um sistema isolado a energia interna é constante

Energia Interna → Função de estado

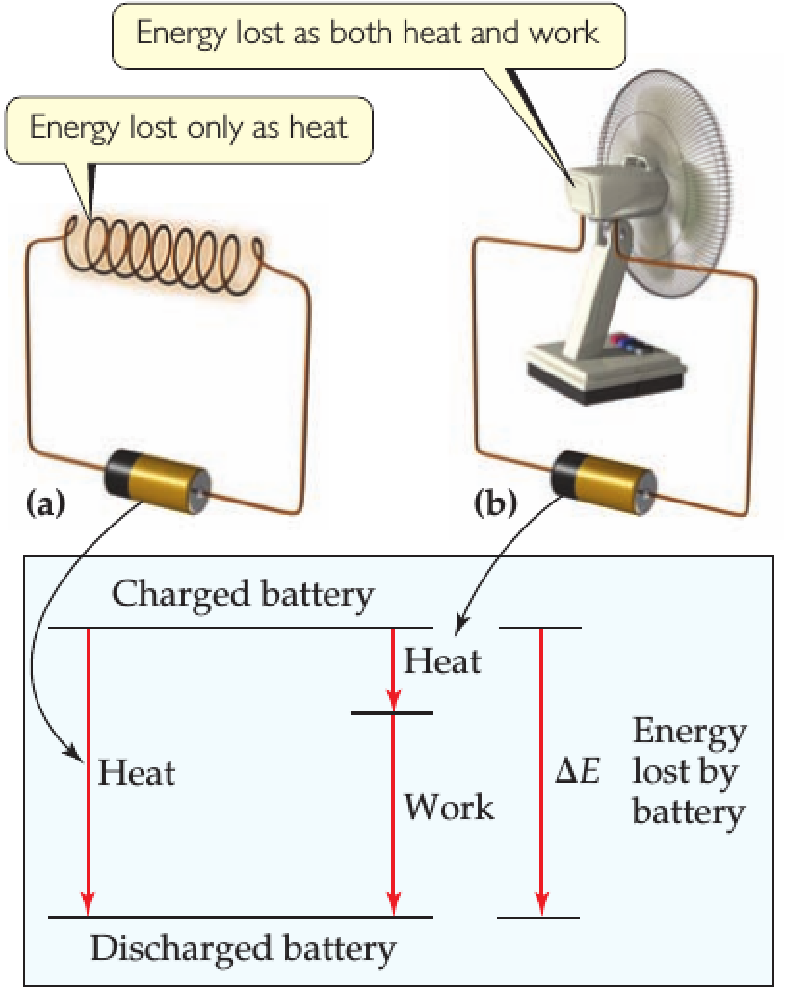




Primeira Lei da Termodinâmica

$$\boxed{\Delta U = q + w}$$

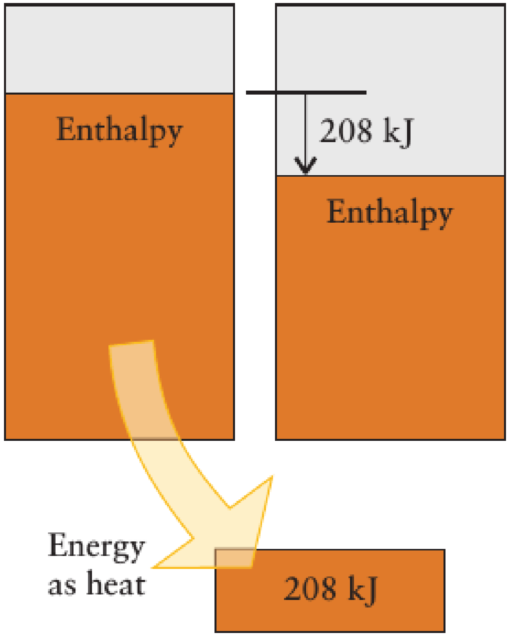
Energia Interna → Função de estado

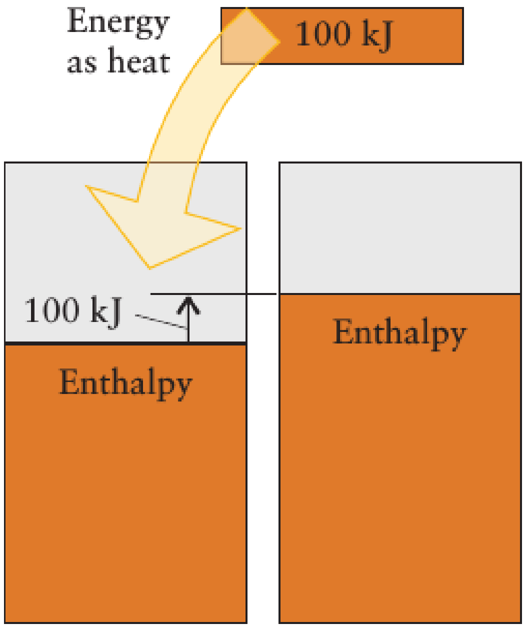


Entalpia (H)

$$\Delta U = q + w \xrightarrow[\text{w = 0}]{\text{Volume constante}} \Delta U = q$$

$$H = U + PV \xrightarrow[\text{w = expansão}]{\text{pressão constante}} \boxed{\Delta H = q_P}$$





$\Delta H < 0$ → exotérmico

$\Delta H > 0$ → endotérmico

Entalpia (H)

$$\Delta U = q + w \xrightarrow[\text{w = 0}]{\text{Volume constante}} \Delta U = q$$

$$H = U + PV \xrightarrow[\text{w = expansão}]{\text{pressão constante}} \boxed{\Delta H = q_P}$$

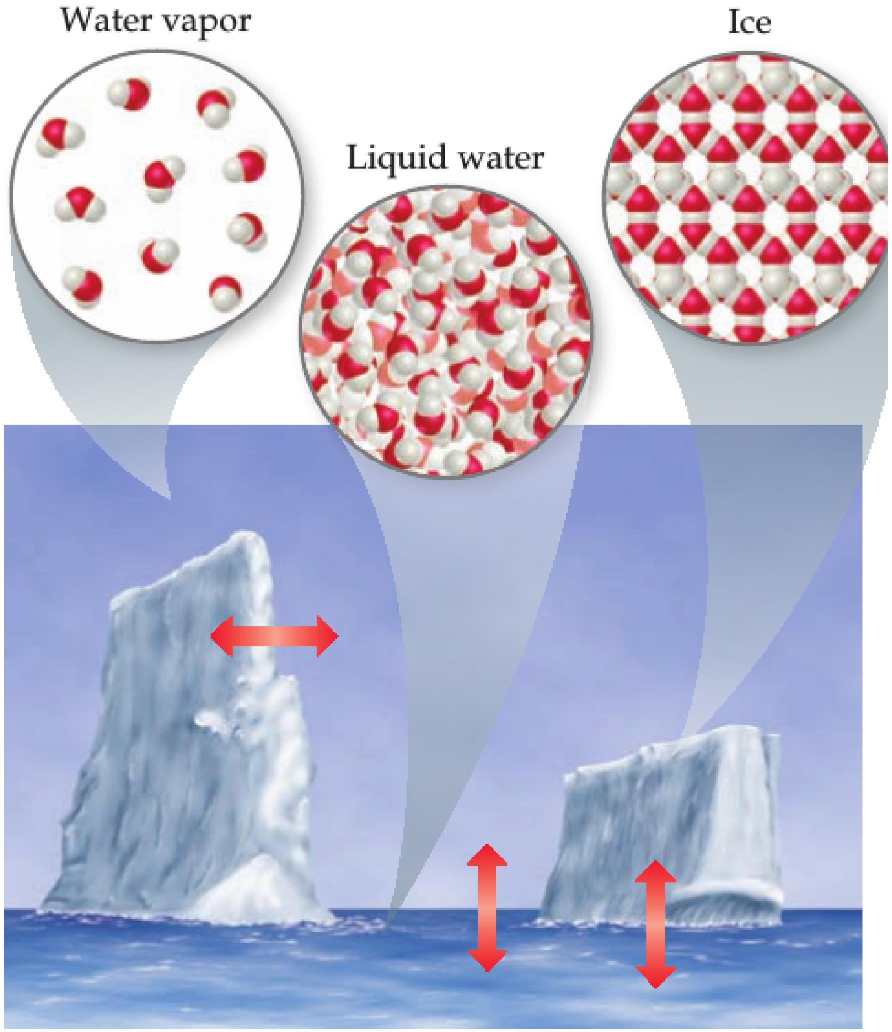
$\Delta H < 0$ → exotérmico

$\Delta H > 0$ → endotérmico

Em um processo exotérmico a pressão constante, 50 KJ de energia é liberada pelo sistema na forma de calor e 20 KJ na forma de trabalho de expansão. Qual o valor de ΔH e ΔU do processo?

ΔH = -50 KJ **ΔU = -70 KJ**

Entalpia de Mudanças Físicas



Sólido → Líquido → Vapor

↑ Energia cinética

↓ interações intermoleculares

↑ Energia → $\Delta H > 0$

Vapor → Líquido → Sólido

↓ Energia cinética

↑ Interações intermoleculares

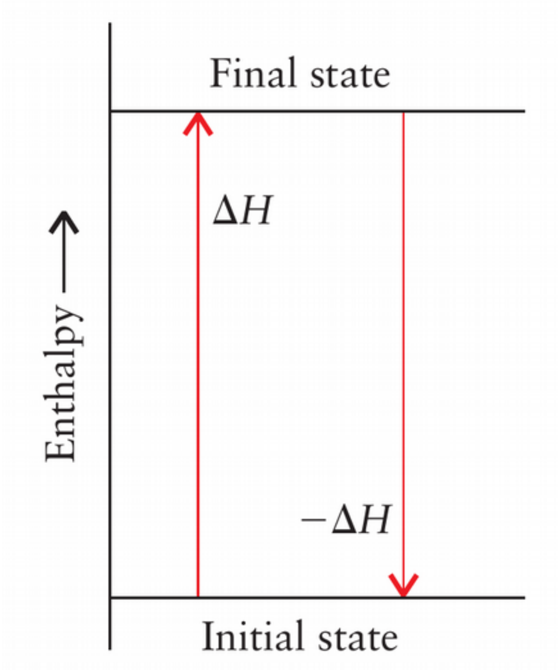
↓ Energia → $\Delta H < 0$

Entalpia de Mudanças Físicas

$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{m}}(\text{vapor}) - H_{\text{m}}(\text{liquid})$$

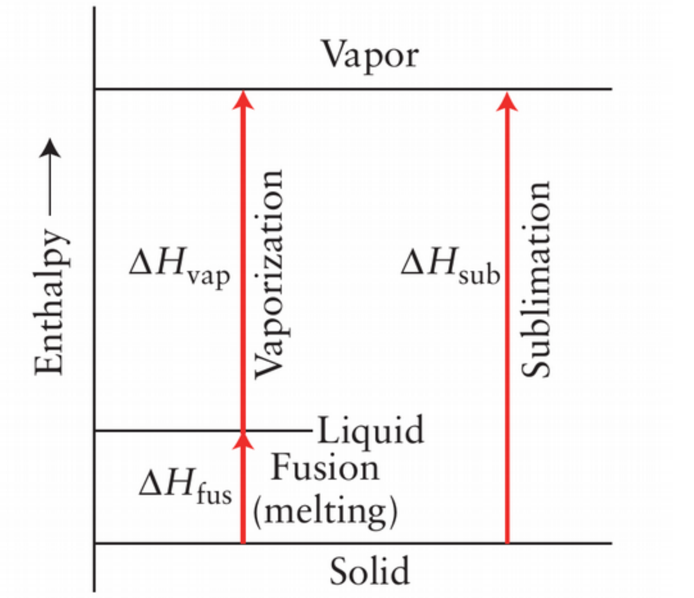
$$\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{m}}(\text{liquid}) - H_{\text{m}}(\text{solid})$$

$$\Delta H_{\text{reverse process}} = -\Delta H_{\text{forward process}}$$



$$\Delta H_{\text{sub}} = H_{\text{m}}(\text{vapor}) - H_{\text{m}}(\text{solid})$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$



Entalpia de Mudanças Físicas

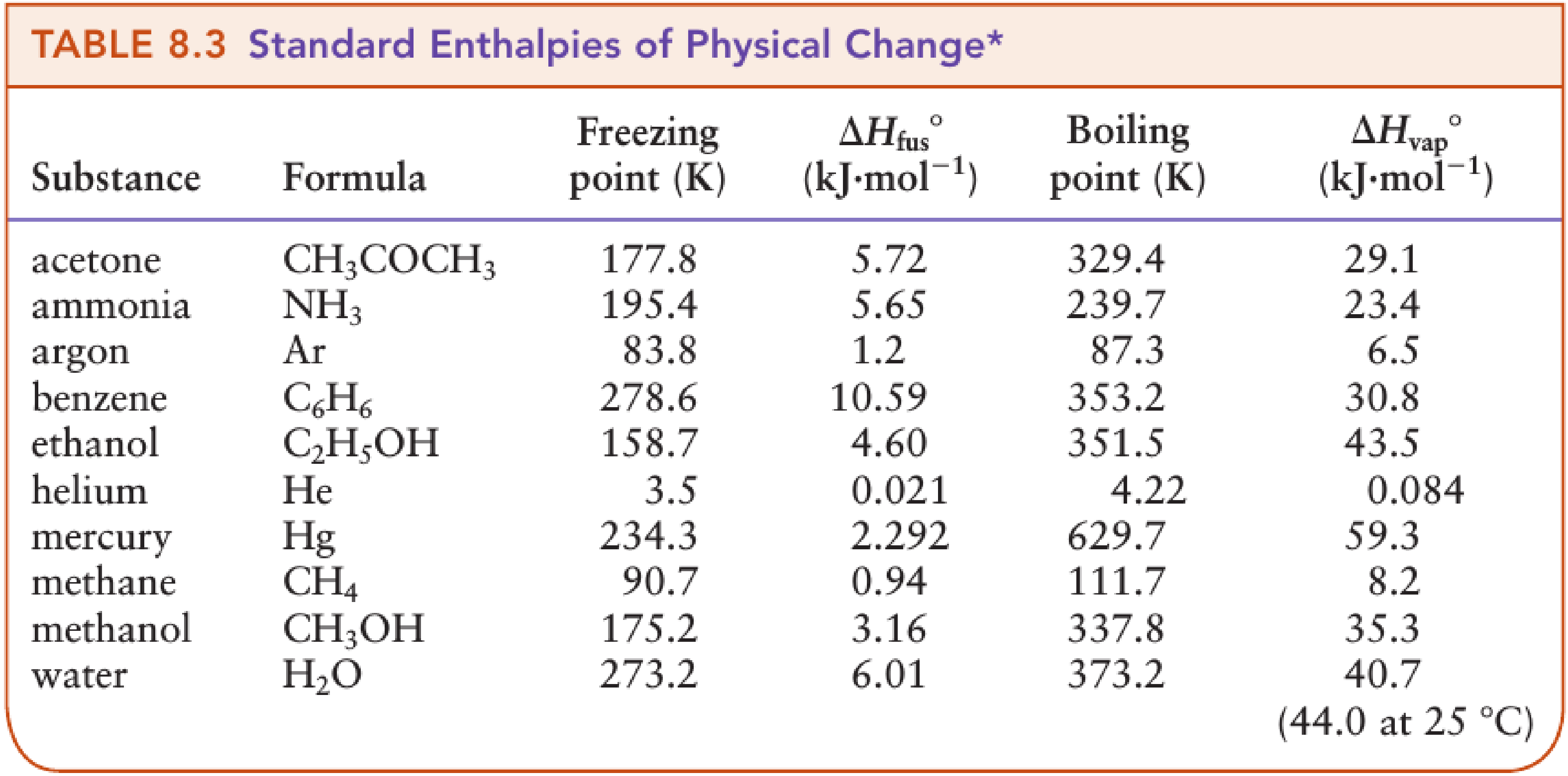
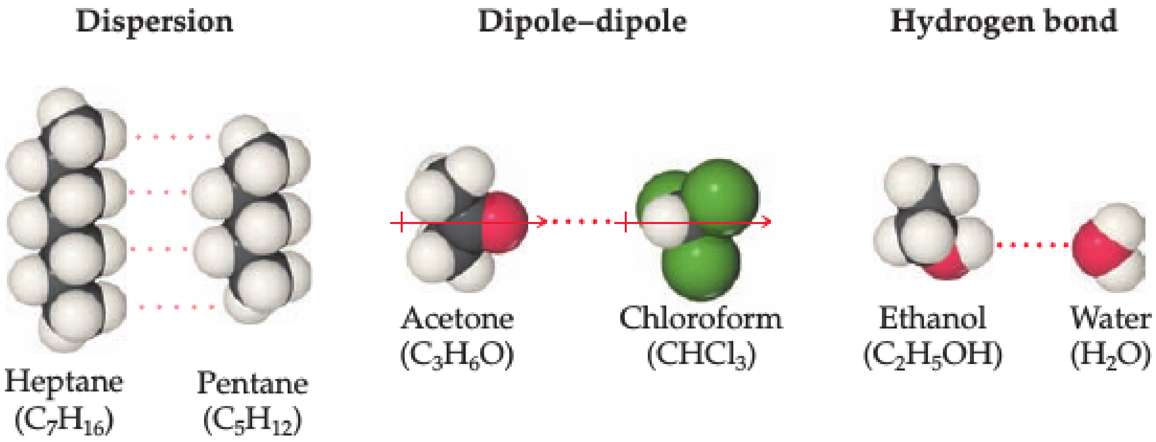


TABLE 8.3 Standard Enthalpies of Physical Change*

Substance	Formula	Freezing point (K)	ΔH_{fus}° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Boiling point (K)	ΔH_{vap}° ($kJ \cdot mol^{-1}$)
acetone	CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
ammonia	NH_3	195.4	5.65	239.7	23.4
argon	Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
benzene	C_6H_6	278.6	10.59	353.2	30.8
ethanol	C_2H_5OH	158.7	4.60	351.5	43.5
helium	He	3.5	0.021	4.22	0.084
mercury	Hg	234.3	2.292	629.7	59.3
methane	CH_4	90.7	0.94	111.7	8.2
methanol	CH_3OH	175.2	3.16	337.8	35.3
water	H_2O	273.2	6.01	373.2	40.7 (44.0 at 25 °C)



Entalpia de Mudanças Químicas

Reação química → variação de entalpia

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.\ \text{kJ}$$

Entalpia de Reação

Equação Termoquímica

$$\boxed{\Delta H_{\text{reverse process}} = -\Delta H_{\text{forward process}}}$$

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H = +890.\ \text{kJ}$$

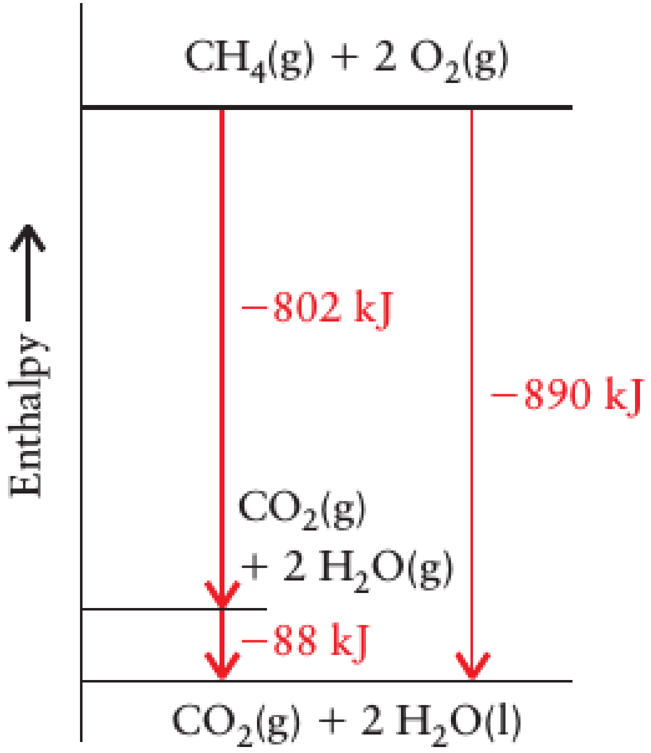
Entalpia de Mudanças Químicas

Reação química → variação de entalpia

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.\ \text{kJ}$$

Entalpia de Reação

Equação Termoquímica



$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -802\ \text{kJ}$$

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.\ \text{kJ}$$

ΔH → depende dos estados físicos dos reagentes e produtos

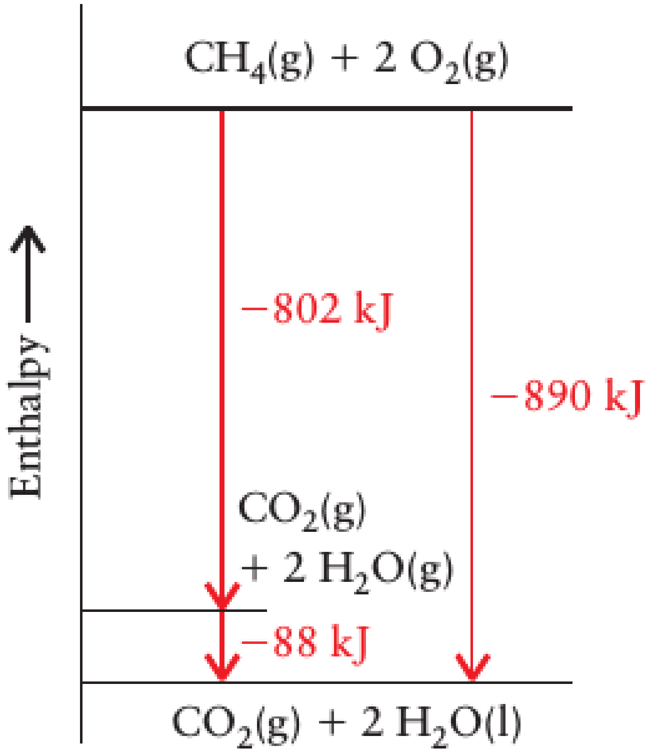
Entalpia de Mudanças Químicas

Reação química → variação de entalpia

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.\ \text{kJ}$$

Entalpia de Reação

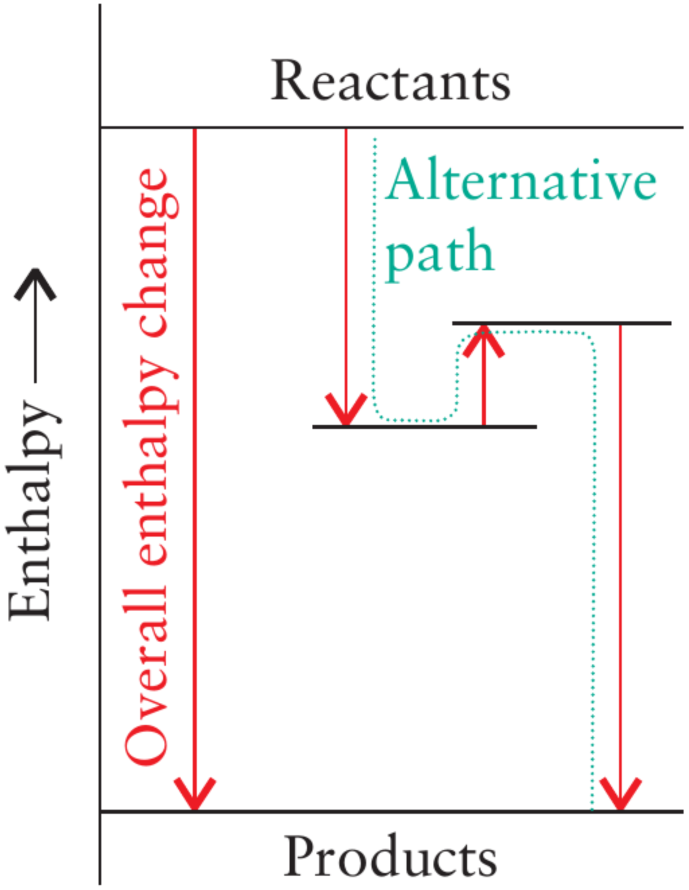
Equação Termoquímica



- **ΔH° → entalpia padrão de reação**
  - **Reagentes puros**
  - **Pressão = 1 bar (0.986 atm)**
  - **T = 25°C (298.15K)**

Combinando Entalpias de Reação

Lei de Hess



$$C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

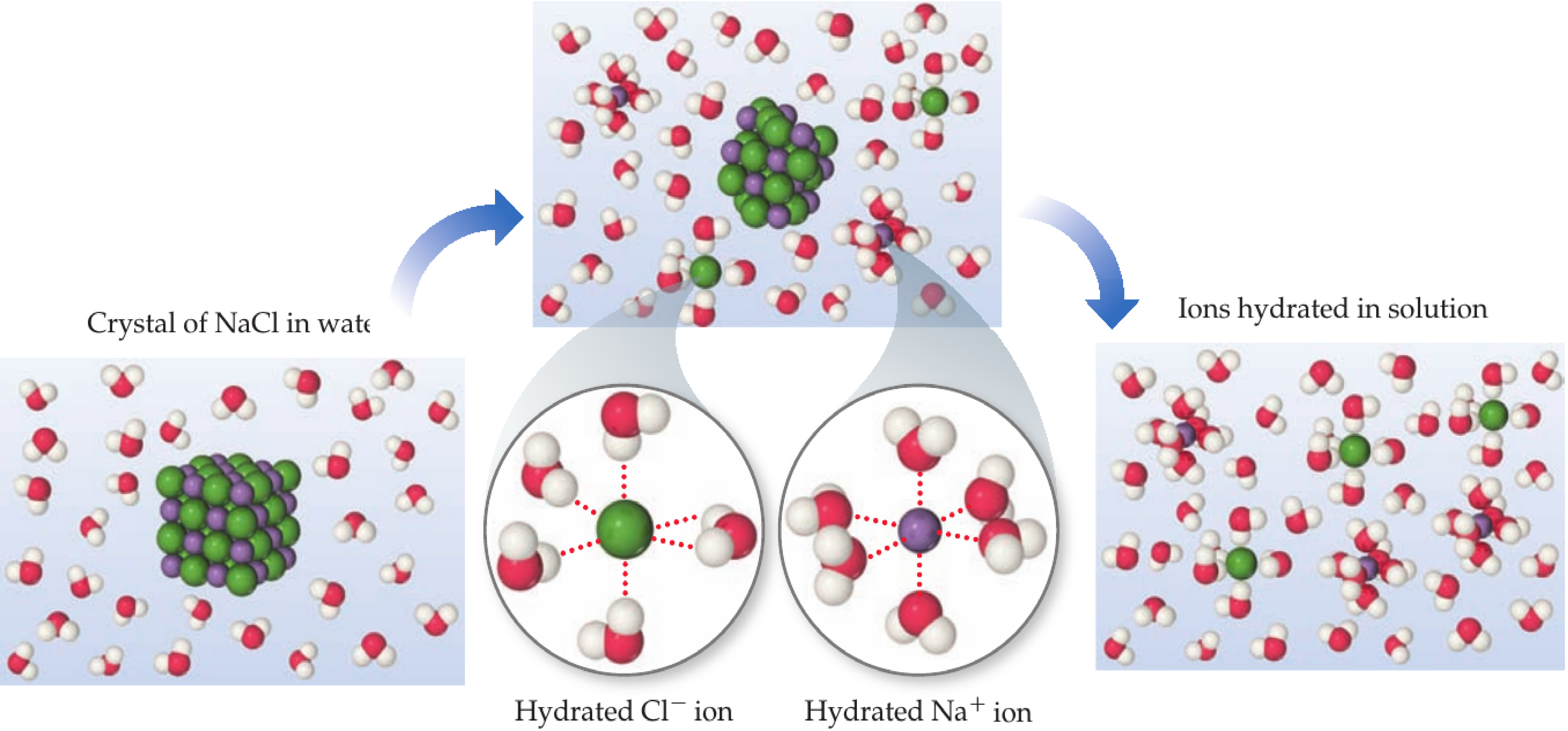
$$C(gr) + \tfrac{1}{2}\, O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110.5 \text{ kJ}$$

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}\, O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -283.0 \text{ kJ}$$

$$C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$

Entalpia de Dissolução

Intração Solvente-Soluto → dissolução de um solido
Solvatação



Aplicando a Lei de Hess:

Entalpia de Dissolução

1. $(\text{solute})_n \rightleftharpoons n\ \text{solute}$

Entalpia de Rede → $\Delta H_{\text{solute}} > 0$

2. $(\text{solvent})_m \rightleftharpoons m\ \text{solvent}$

Solvente → $\Delta H_{\text{solvente}} > 0$

3. $n\ \text{solute} + m\ \text{solvent} \rightleftharpoons \text{solution}$

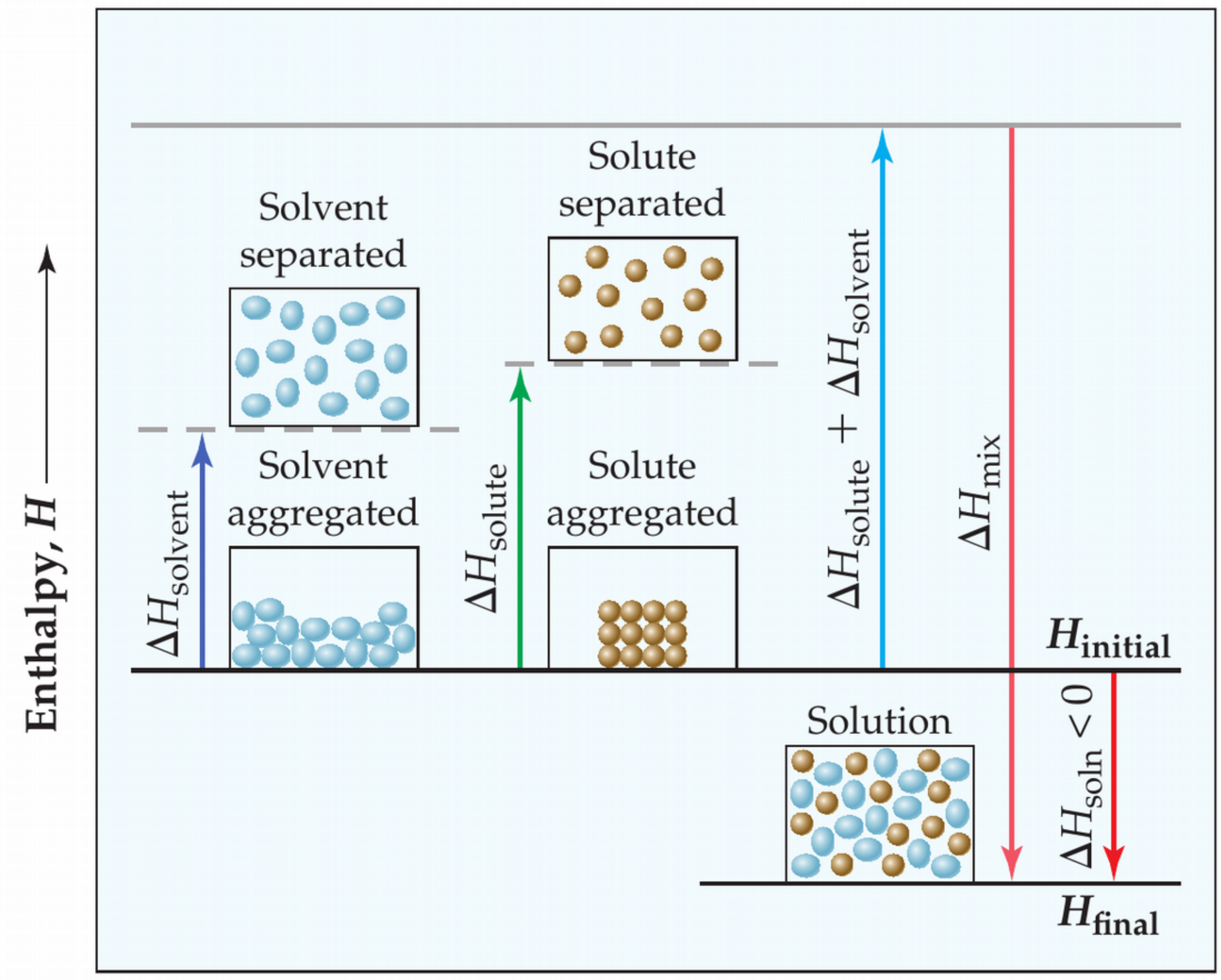
Mistura → $\Delta H_{\text{solvatação}} < 0$

4. $(\text{solute})_n + (\text{solvent})_m \rightleftharpoons \text{solution}$

$$\Delta H_{\text{solução}} = \Delta H_{\text{solute}} + \Delta H_{\text{solvente}} + \Delta H_{\text{solvatação}}$$

Entalpia de Dissolução

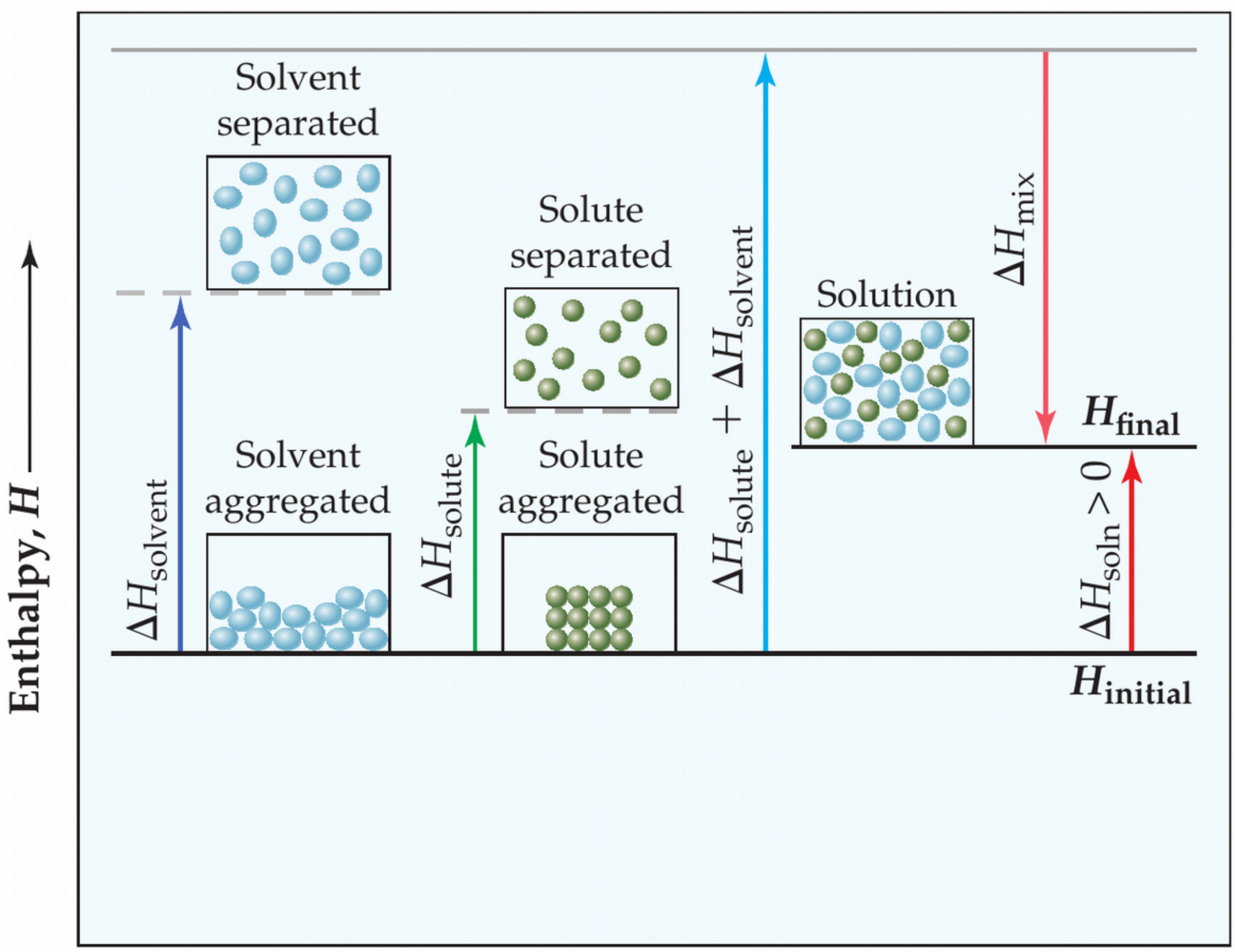
$\Delta H_{solução} = \Delta H_{solute} + \Delta H_{solvente} + \Delta H_{solvatação} < 0$



Dissolução exotérmica

Entalpia de Dissolução

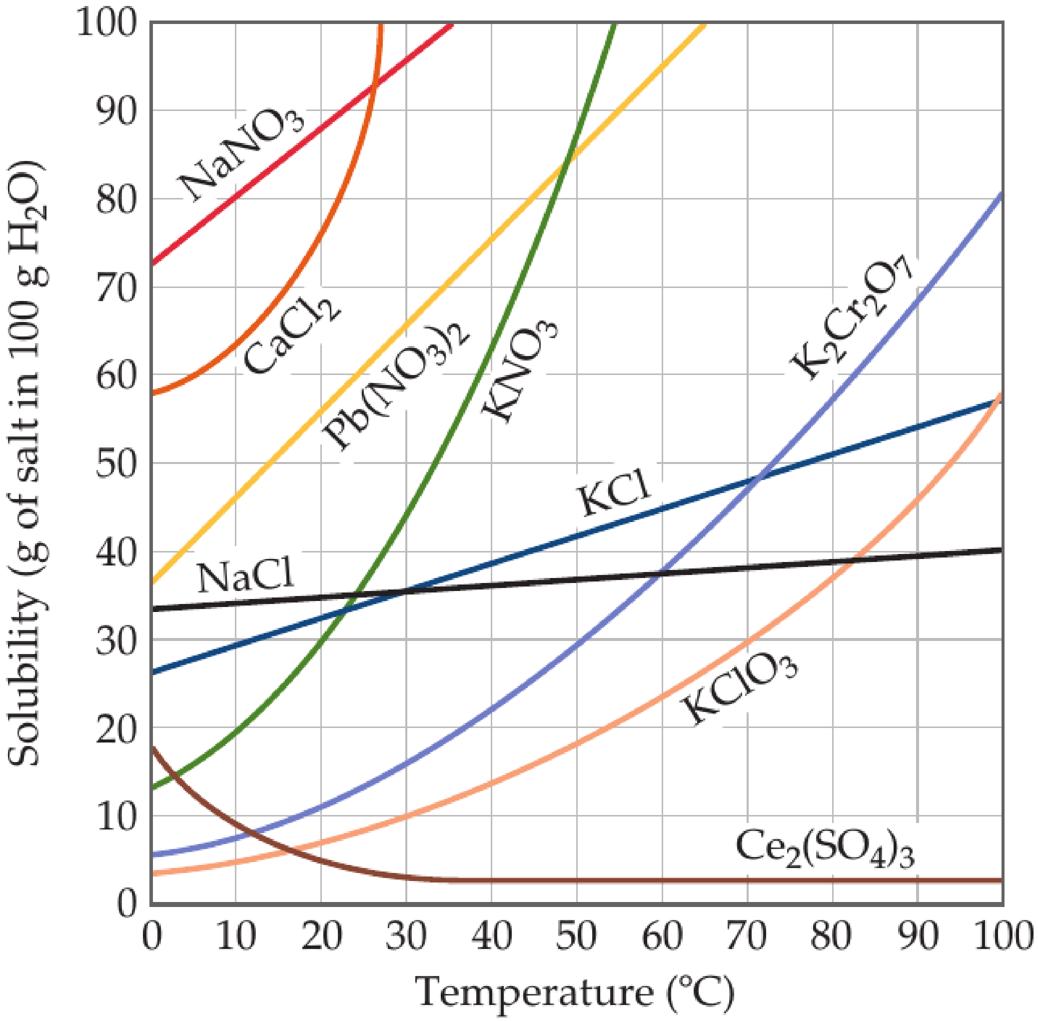
$\Delta H_{solução} = \Delta H_{solute} + \Delta H_{solvente} + \Delta H_{solvatação} > 0$



Dissolução endotérmica

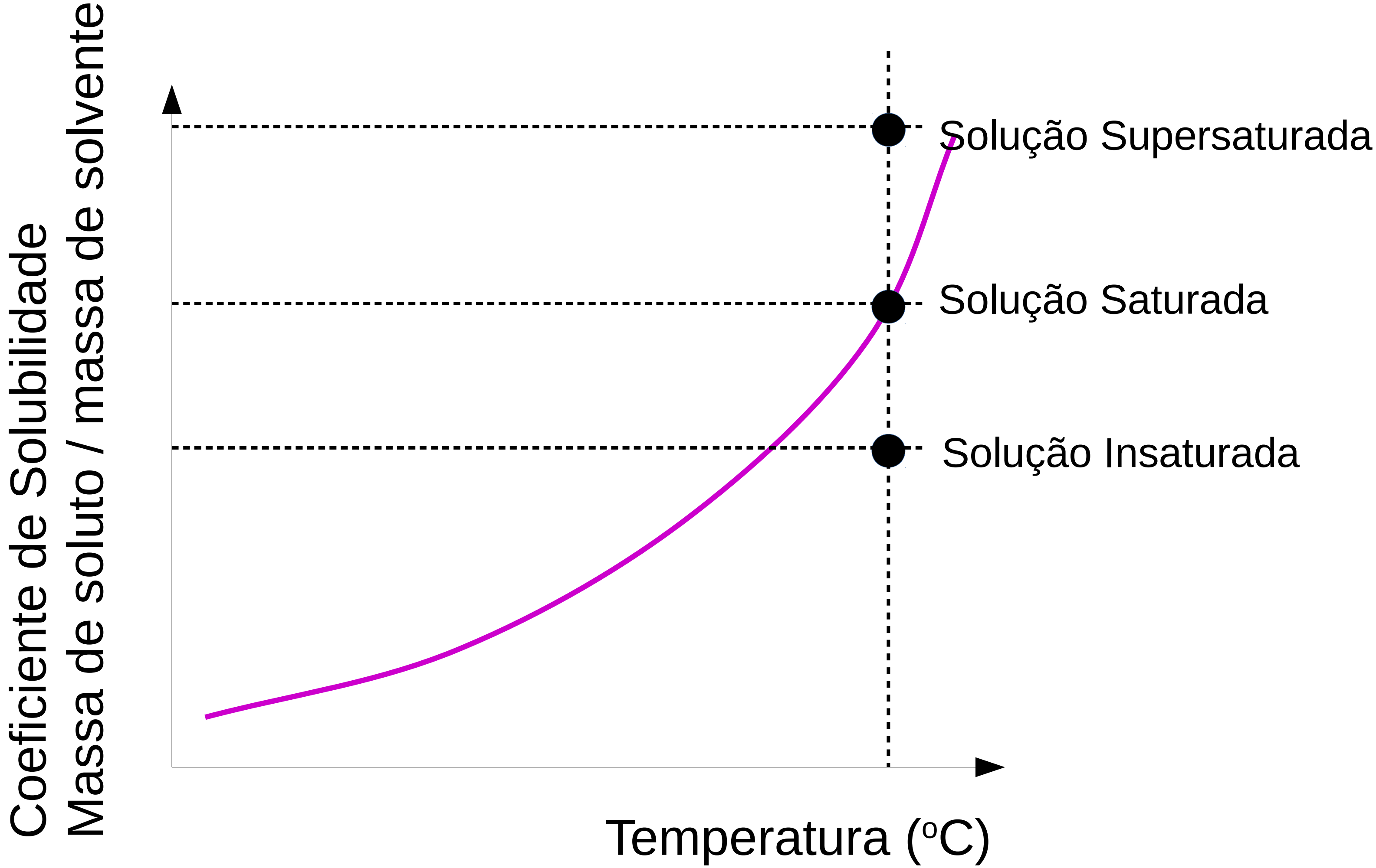
Solubilidade

$$\text{Soluto + Solvente} \underset{\text{Cristalização}}{\overset{\text{Dissolução}}{\rightleftharpoons}} \text{Solução}$$



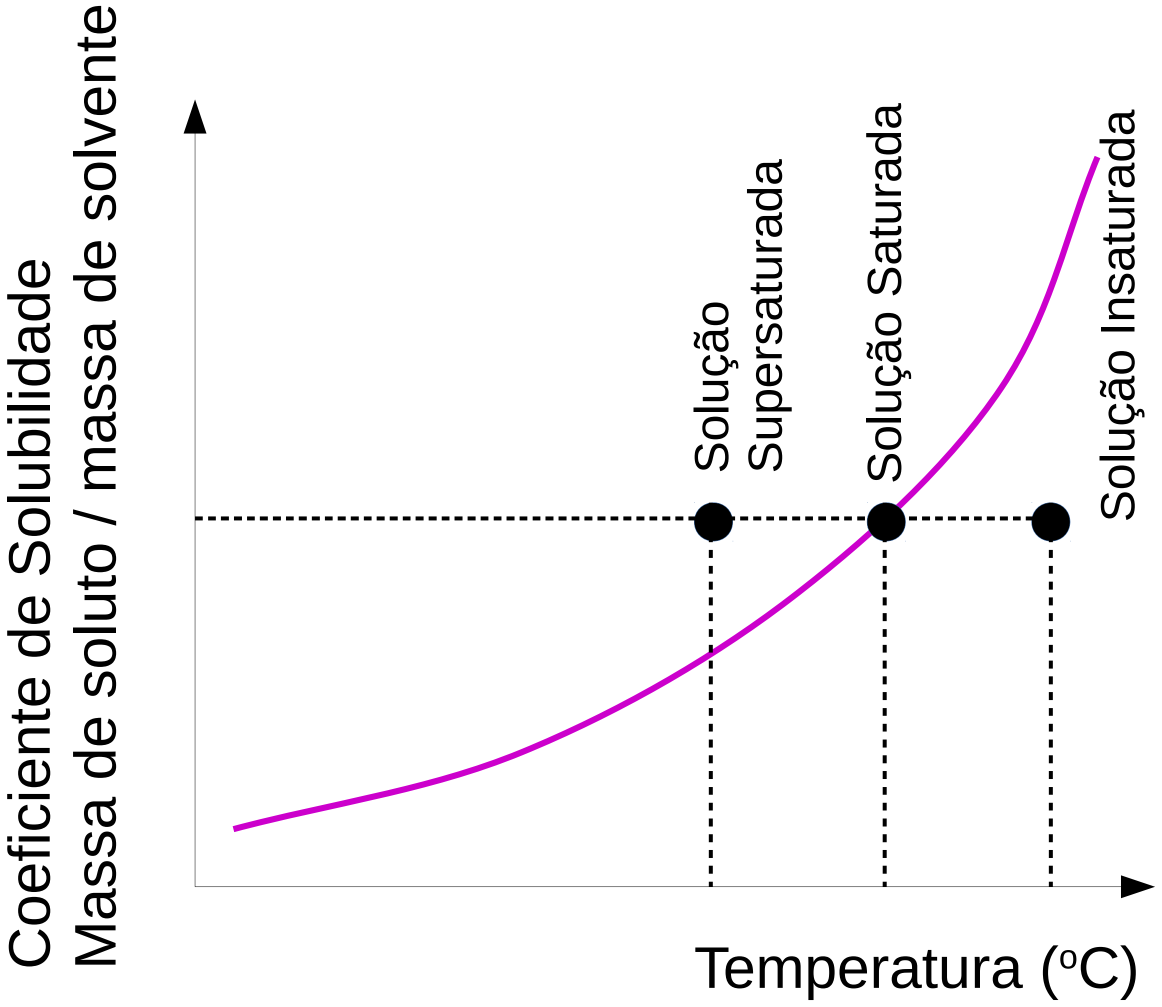
Solubilidade

$$\text{Soluto + Solvente} \underset{\text{Cristalização}}{\overset{\text{Dissolução}}{\rightleftharpoons}} \text{Solução}$$



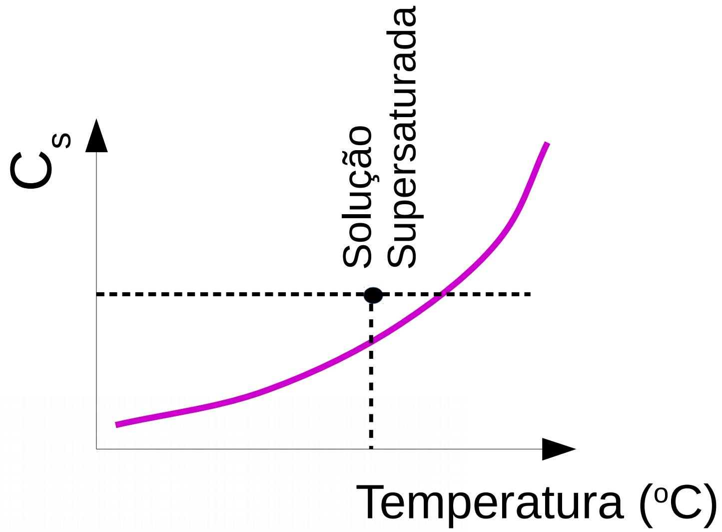
Solubilidade

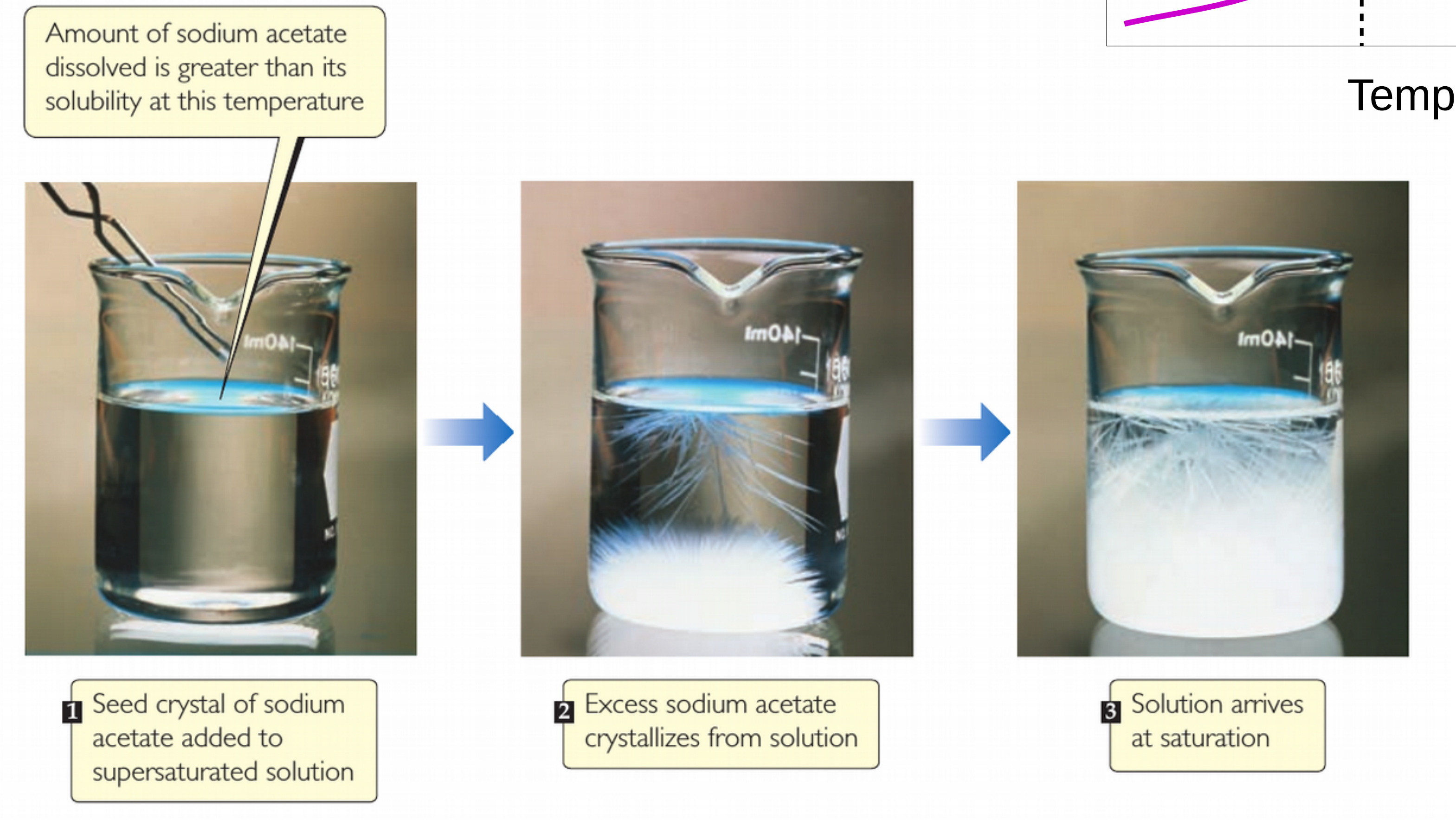
$$\text{Soluto + Solvente} \xrightleftharpoons[\text{Cristalização}]{\text{Dissolução}} \text{Solução}$$



Soluções Supersaturadas

$$\text{Soluto + Solvente} \underset{\text{Cristalização}}{\overset{\text{Dissolução}}{\rightleftharpoons}} \text{Solução}$$





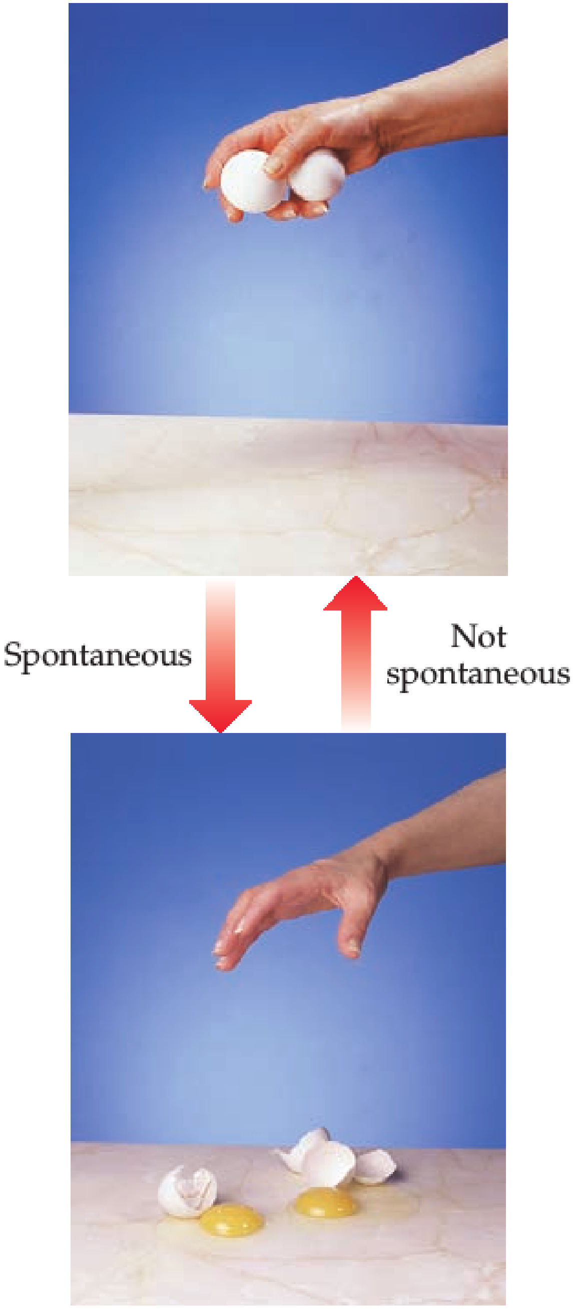
Amount of sodium acetate dissolved is greater than its solubility at this temperature

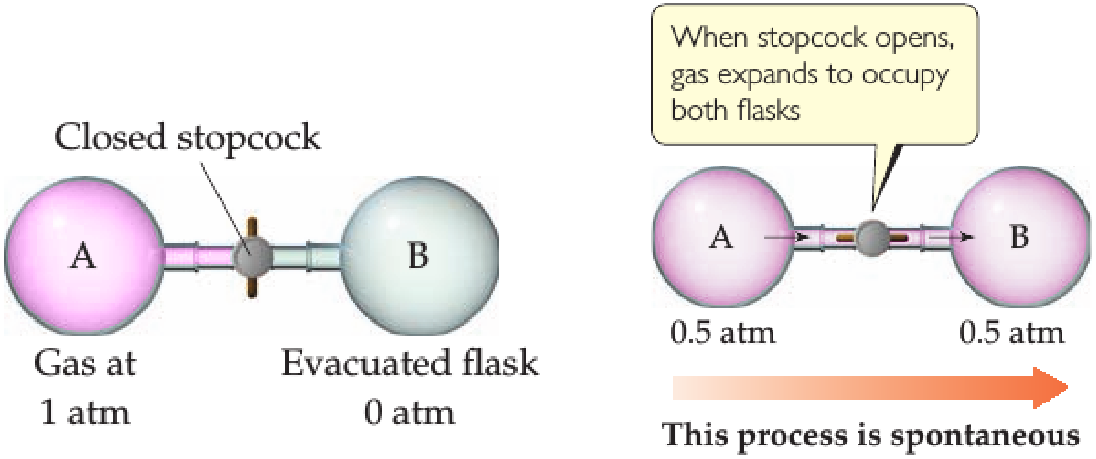
1 Seed crystal of sodium acetate added to supersaturated solution

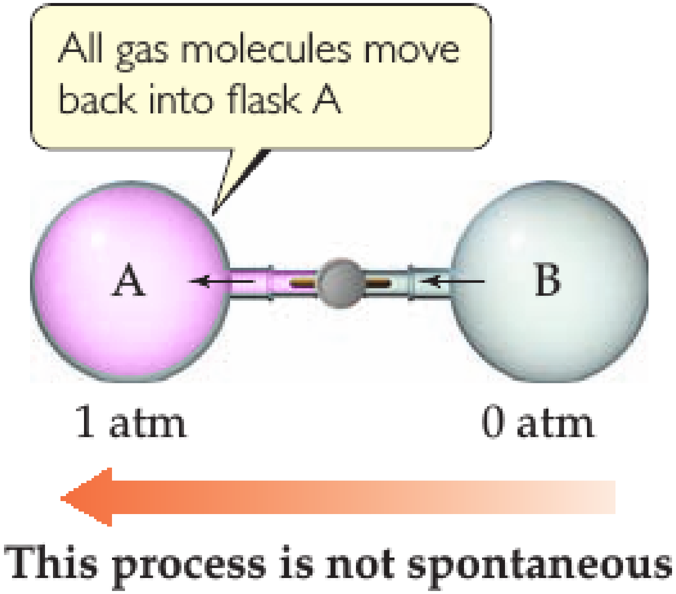
2 Excess sodium acetate crystallizes from solution

3 Solution arrives at saturation

Processos Espontâneos

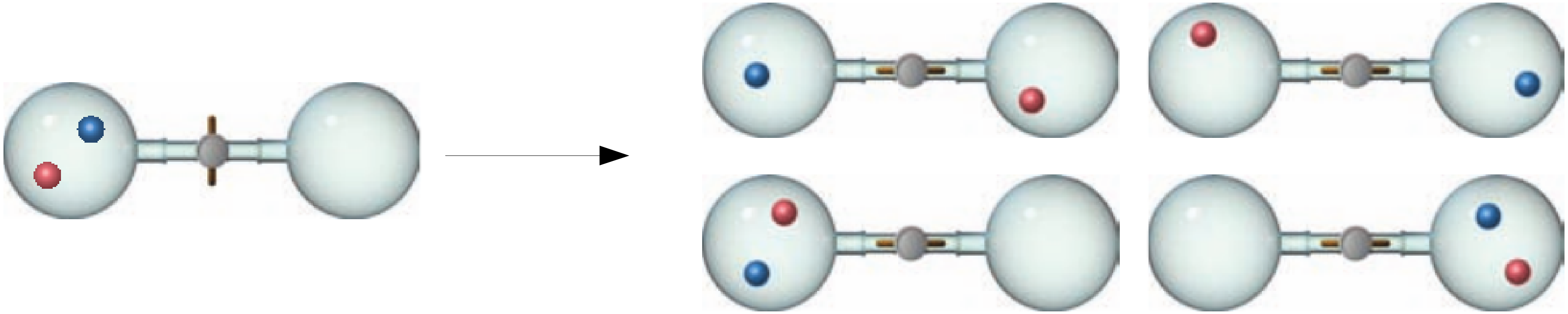






Necessita de trabalho (w)

Entropia

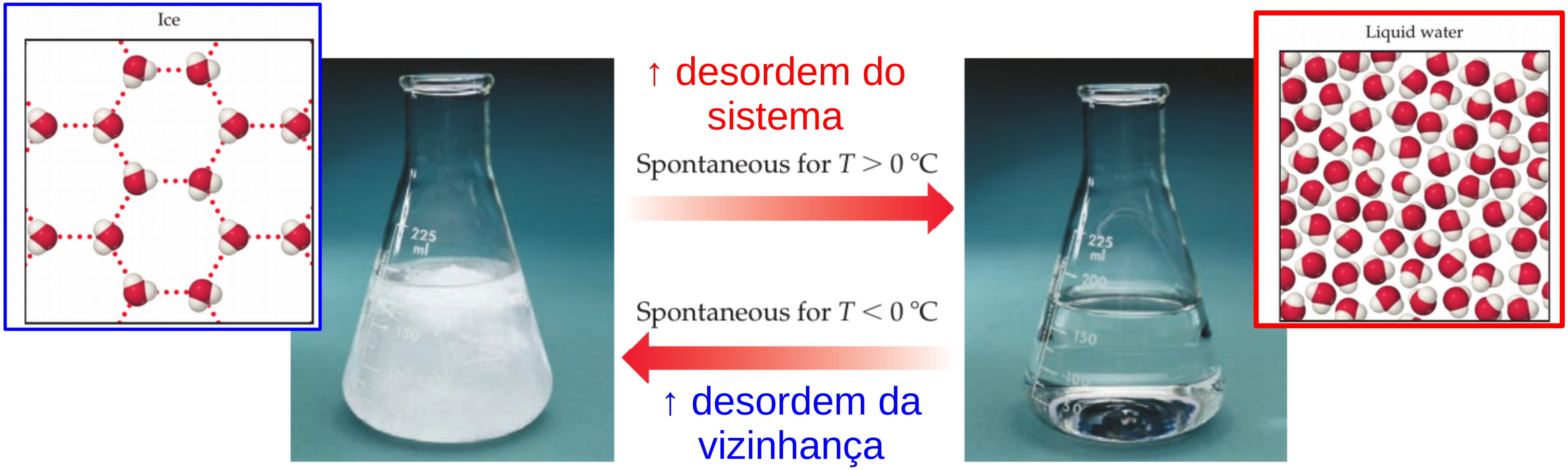


1 arranjo

4 arranjos possíveis

4 microestados possíveis

Processos que tendem a aumentar a desordem são espontâneos

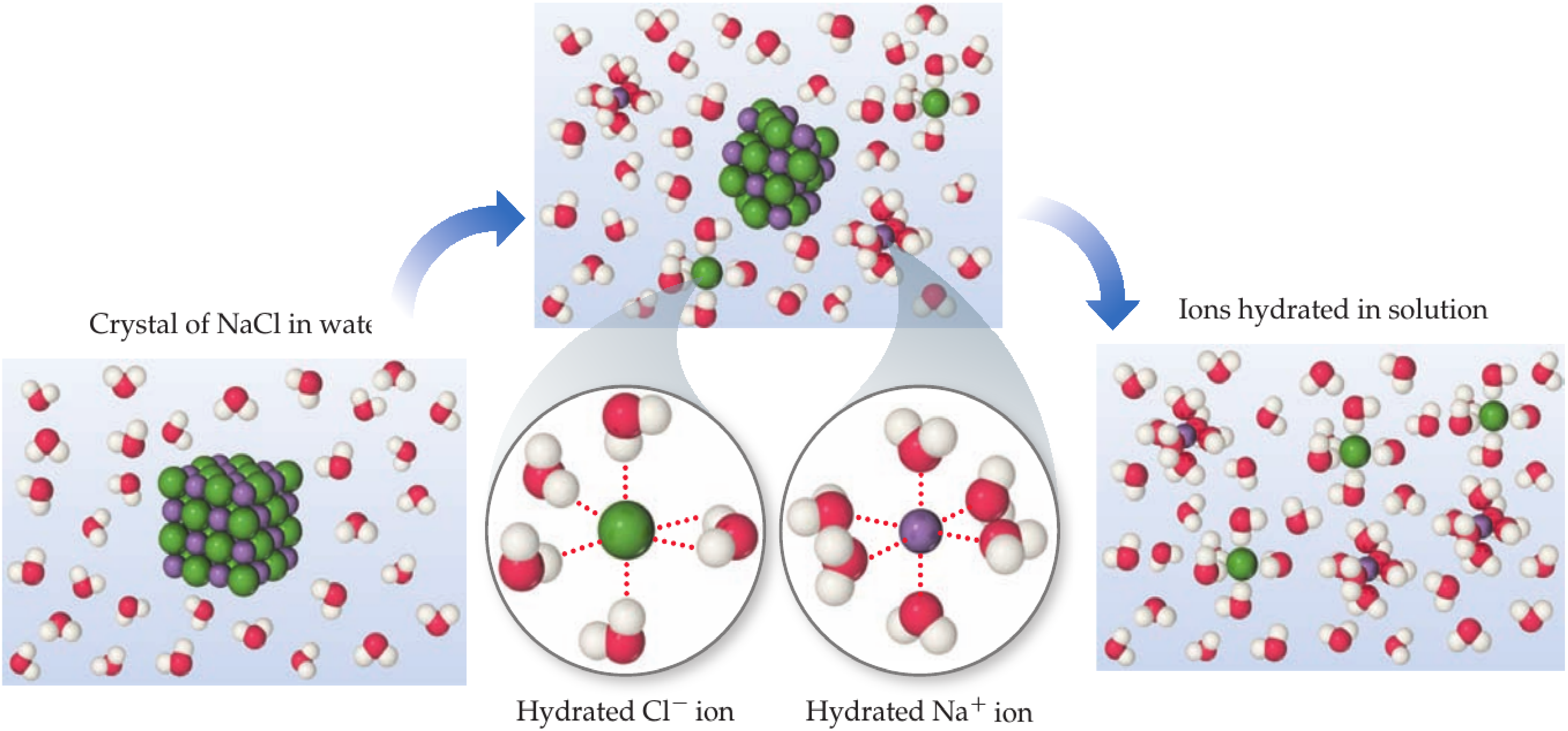


↑ desordem do sistema

↑ desordem da vizinhança

Entropia

$$\Delta H_{\text{solução}} = \Delta H_{\text{solute}} + \Delta H_{\text{solvente}} + \Delta H_{\text{solvatação}}$$



Dissolução → aumenta a desordem do sistema

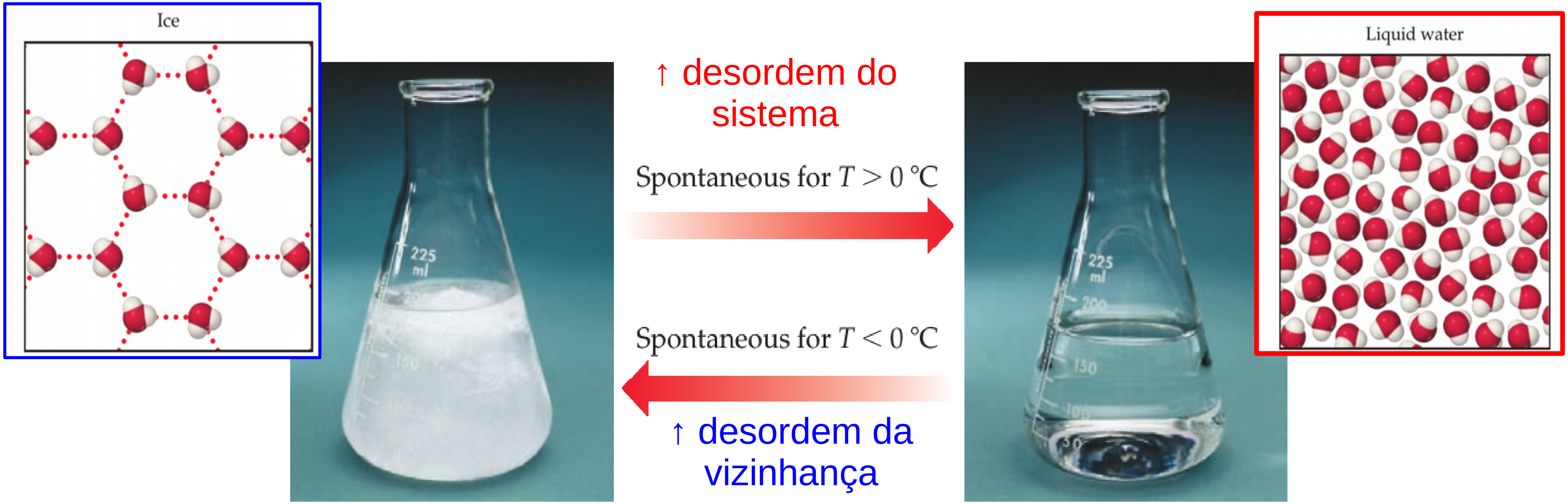
Entropia (S) é a medida da desordem de um sistema

Segunda Lei da Termodinâmica

$$\textit{Reversible Process:} \qquad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

$$\textit{Irreversible Process:} \qquad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

Processos endotérmicos aumentam entropia do Sistema

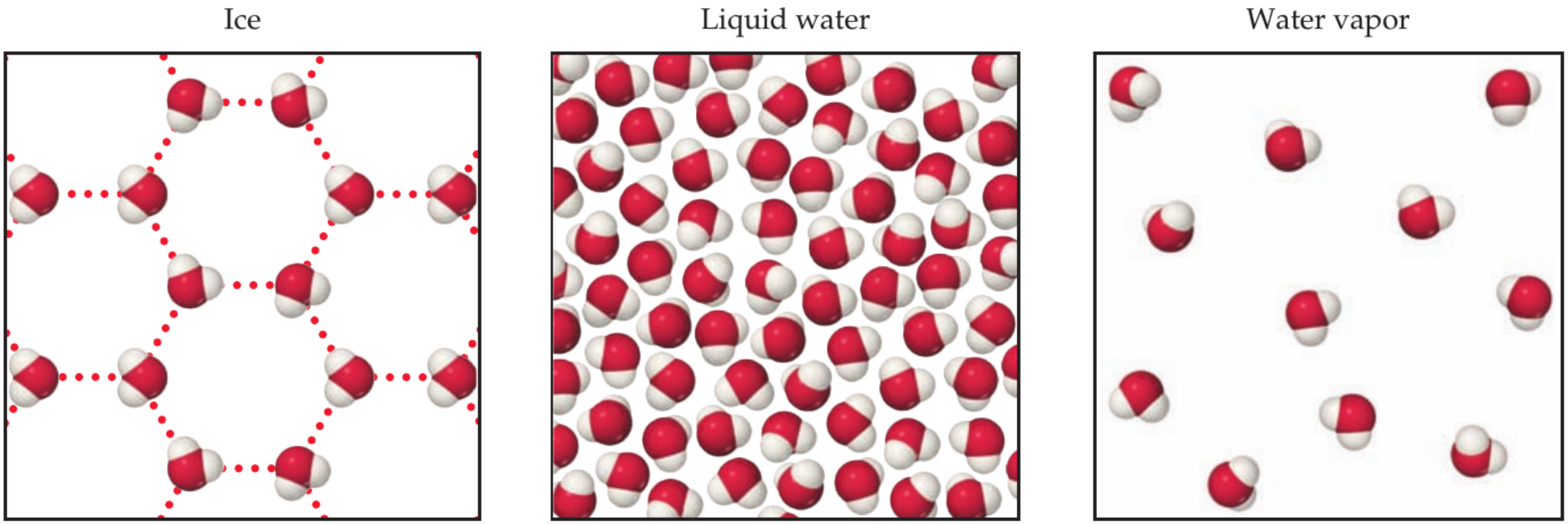


↑ desordem do sistema

↑ desordem da vizinhança

Processos exotérmicos aumentam entropia da vizinhança

Previsões Qualitativas de Entropia



Preveja se o ΔS das reações abaixo será negativo ou positivo.

(a) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

(b) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$

(c) $4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$

(d) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$

Relação entre Entropia e calor

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} \qquad \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{constant } T)$$

Ex: Gelo na palma da mão

Fusão da água:

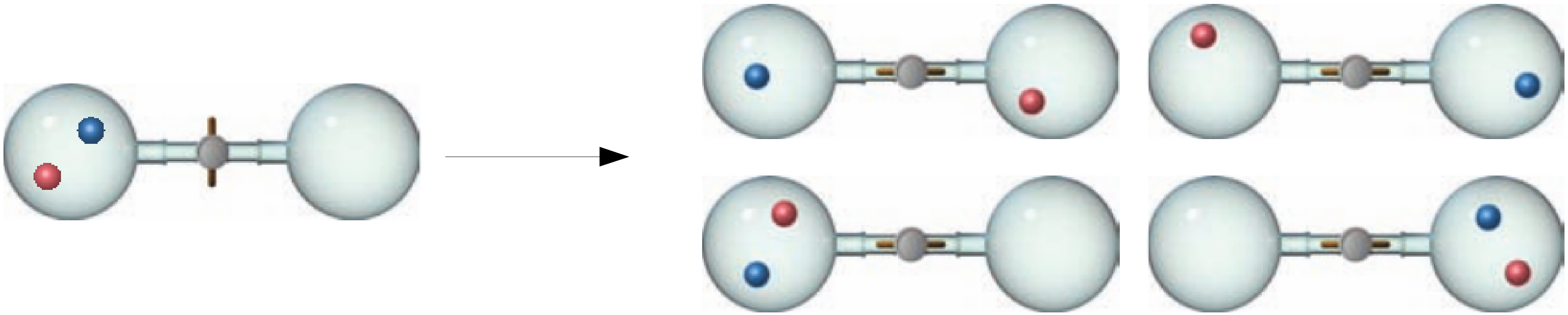
$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T} = \frac{(1\text{ mol})(6.01 \times 10^3\text{ J/mol})}{273\text{ K}} = 22.0\text{ J/K}$$

Entropia da palma da mão:

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{(1\text{ mol})(-6.01 \times 10^3\text{ J/mol})}{310\text{ K}} = -19.4\text{ J/K}$$

$$\boxed{\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = (22.0\text{ J/K}) + (-19.4\text{ J/K}) = 2.6\text{ J/K}}$$

Equação de Boltzman



1 arranjo

4 arranjos possíveis

4 microestados (W) possíveis

$$\boxed{S = k \ln W}$$

$$\Delta S = k \ln W_{\text{final}} - k \ln W_{\text{initial}} = k \ln \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{initial}}}$$

S(0K) = 0 → Terceira lei da Termodinâmica

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0$$

Variação de Entropia de Reações Química

$$\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{products}) - \sum mS^\circ(\text{reactants})$$

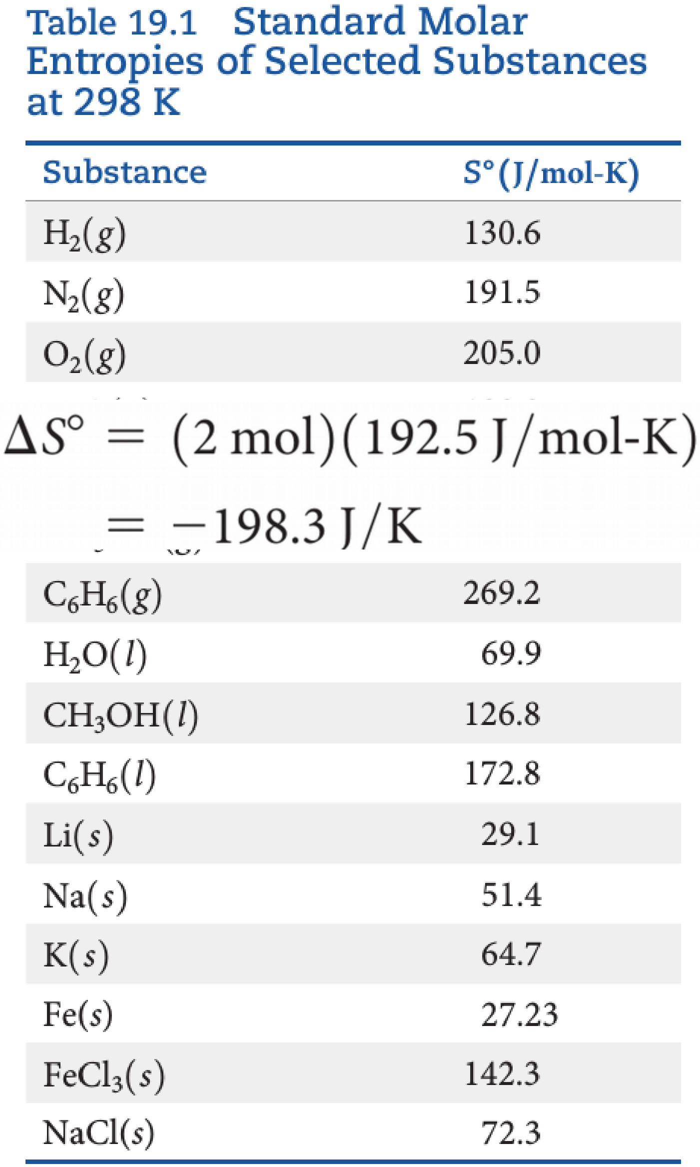


Table 19.1 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	S° (J/mol-K)
$H_2(g)$	130.6
$N_2(g)$	191.5
$O_2(g)$	205.0
$C_6H_6(g)$	269.2
$H_2O(l)$	69.9
$CH_3OH(l)$	126.8
$C_6H_6(l)$	172.8
$Li(s)$	29.1
$Na(s)$	51.4
$K(s)$	64.7
$Fe(s)$	27.23
$FeCl_3(s)$	142.3
$NaCl(s)$	72.3

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(NH_3) - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$$

$$\Delta S^\circ = (2\text{ mol})(192.5\text{ J/mol-K}) - [(1\text{ mol})(191.5\text{ J/mol-K}) + (3\text{ mol})(130.6\text{ J/mol-K})]$$

$$= -198.3\text{ J/K}$$

Variação de Entropia na vizinhança

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{sys}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad [\text{at constant P}]$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{rxn}} &= 2\,\Delta H^\circ_f[\text{NH}_3(g)] - 3\,\Delta H^\circ_f[\text{H}_2(g)] - \Delta H^\circ_f[\text{N}_2(g)] \\ &= 2(-46.19\text{ kJ}) - 3(0\text{ kJ}) - (0\text{ kJ}) = -92.38\text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{surr}} = \frac{92.38\text{ kJ}}{298\text{ K}} = 0.310\ \text{kJ/K} = 310\text{ J/K}$$

$$\boxed{\Delta S^\circ_{\text{univ}} = \Delta S^\circ_{\text{sys}} + \Delta S^\circ_{\text{surr}} = -198.3\text{ J/K} + 310\text{ J/K} = 112\text{ J/K}}$$

Energia Livre de Gibbs (G)

$G = H - TS$

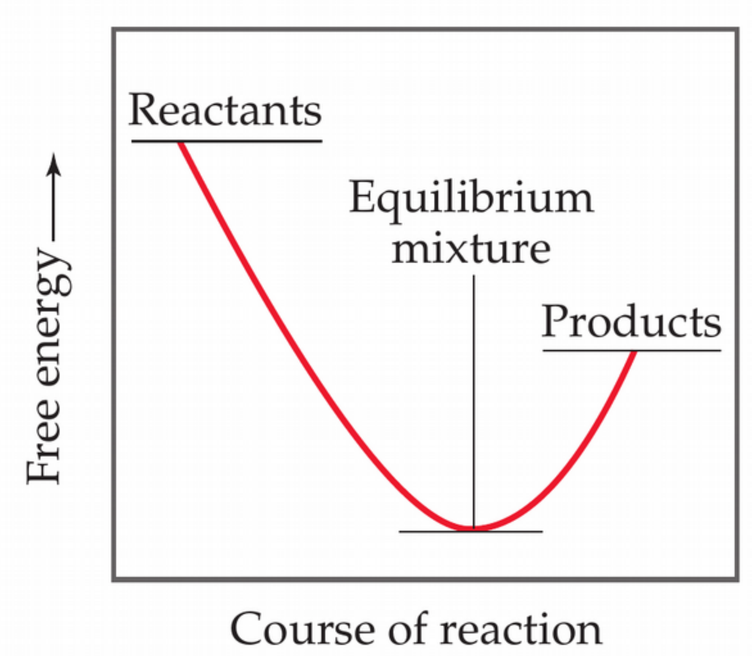
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

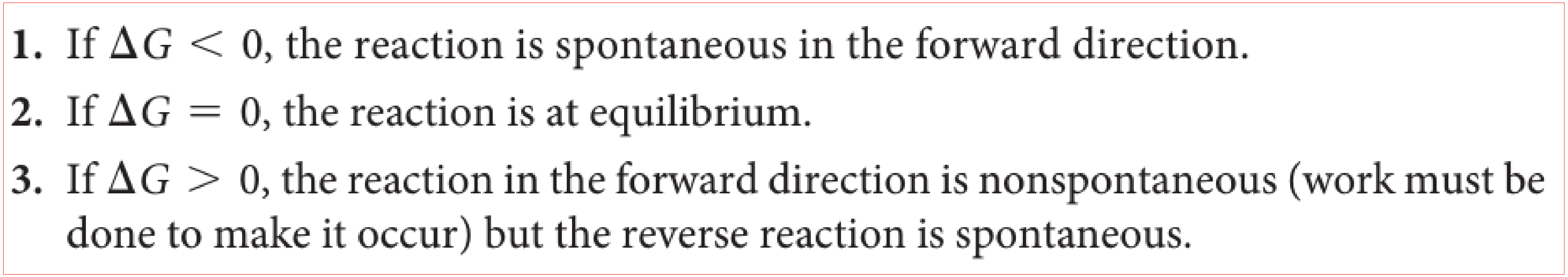
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ → condições padrão

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = \Delta S_{\text{sys}} + \left(\frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T}\right)$$

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

Energia Livre de Gibbs (G)





1. If $\Delta G < 0$, the reaction is spontaneous in the forward direction.
2. If $\Delta G = 0$, the reaction is at equilibrium.
3. If $\Delta G > 0$, the reaction in the forward direction is nonspontaneous (work must be done to make it occur) but the reverse reaction is spontaneous.

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{products}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reactants})$$

Energia Livre e Temperatura

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \underbrace{\Delta H}_{\substack{\text{Enthalpy}\\ \text{term}}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\substack{\text{Entropy}\\ \text{term}}}$$

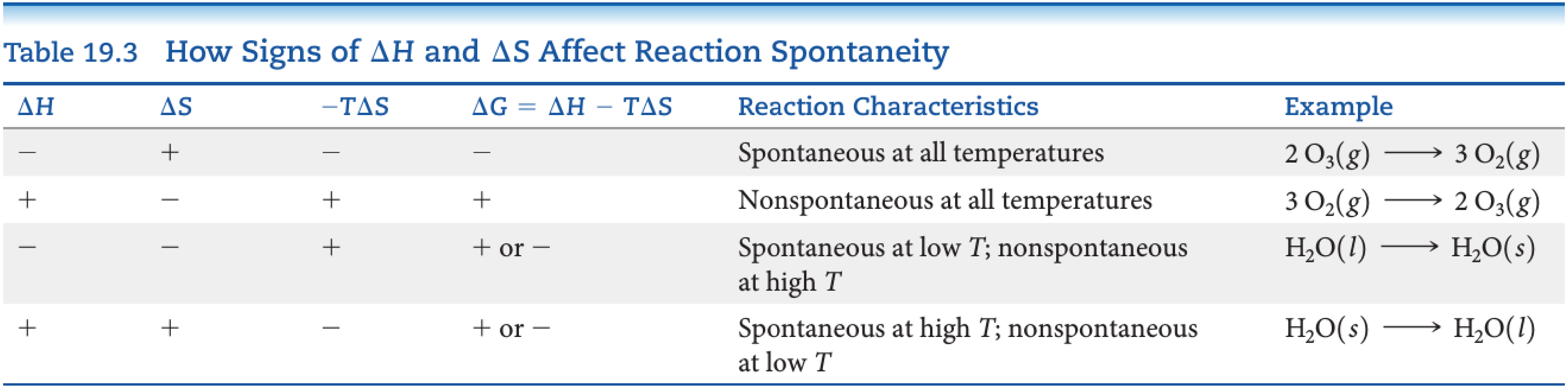


Table 19.3 How Signs of ΔH and ΔS Affect Reaction Spontaneity

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaction Characteristics	Example
−	+	−	−	Spontaneous at all temperatures	$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$
+	−	+	+	Nonspontaneous at all temperatures	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$
−	−	+	+ or −	Spontaneous at low *T*; nonspontaneous at high *T*	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
+	+	−	+ or −	Spontaneous at high *T*; nonspontaneous at low *T*	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

Exercício

Discuta a espontaneidade das reações de dissolução de sais em água em termos de energia livre, entalpia e entropia.