



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Departamento de Processos Químicos
Disciplina: Química X
Professora: Zila Sousa

TERMODINÂMICA

Rio de Janeiro

TÓPICOS A SEREM ABORDADOS

➤ **Informações básicas sobre energia**

- ❖ Definir energia, distinguir tipos de energia e descrever a natureza das mudanças de energia que acompanham as mudanças químicas e físicas
- ❖ Distinguir as propriedades relacionadas ao calor, energia térmica e temperatura
- ❖ Definir e distinguir calor específico e capacidade de calor e descrever as implicações físicas de ambos

➤ **Calorimetria**

- ❖ Explicar a técnica da calorimetria
- ❖ Calcular e interpretar o calor e suas propriedades, usando dados típicos de calorimetria

➤ **Entalpia**

- ❖ Definir a primeira lei da termodinâmica
- ❖ Definir a entalpia e explicar sua classificação como uma função de estado
- ❖ Escrever e equilibrar as equações termoquímicas
- ❖ Calcular as variações de entalpia para várias reações químicas
- ❖ Explicar a lei de Hess e usá-la para calcular entalpias de reação

TÓPICOS A SEREM ABORDADOS

➤ Espontaneidade

- ❖ Distinguir entre processos espontâneos e não espontâneos
- ❖ Descrever a dispersão de matéria e energia que acompanha certos processos espontâneos

➤ Entropia

- ❖ Definir entropia
- ❖ Prever o sinal da alteração de entropia para processos químicos e físicos

➤ Segunda e Terceira Leis da Termodinâmica

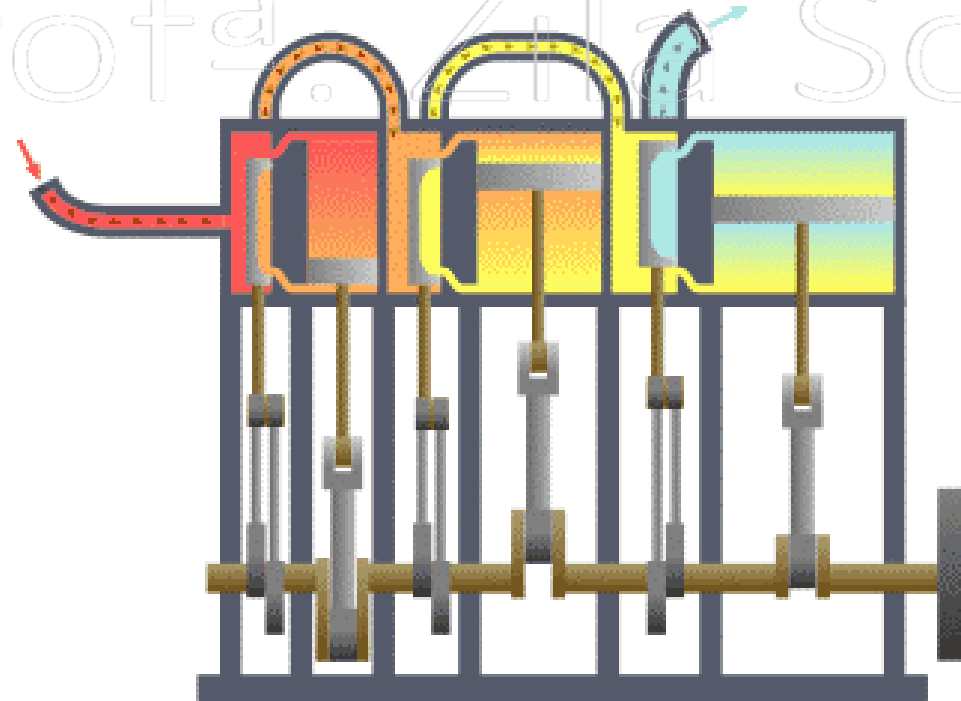
- ❖ Explicar as segunda e terceira leis da termodinâmica

➤ Energia livre

- ❖ Definir a energia livre de Gibbs e descrever sua relação com a espontaneidade
- ❖ Explicar como a temperatura afeta a espontaneidade de alguns processos

TERMO (CALOR) + DINÂMICA (FORÇA)

- ❖ Ciência que **estuda a energia e suas transformações**; as trocas de energia que acompanham as transformações físicas e químicas e as leis que regem as transformações de energia noutras formas de energia.
- ❖ A termodinâmica trata das **transferências de energia entre um sistema e sua vizinhança**.



FORMAS DE ENERGIA

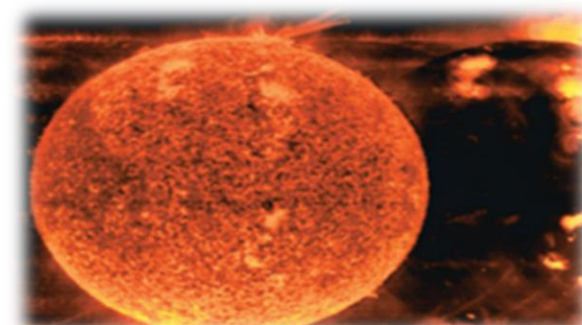
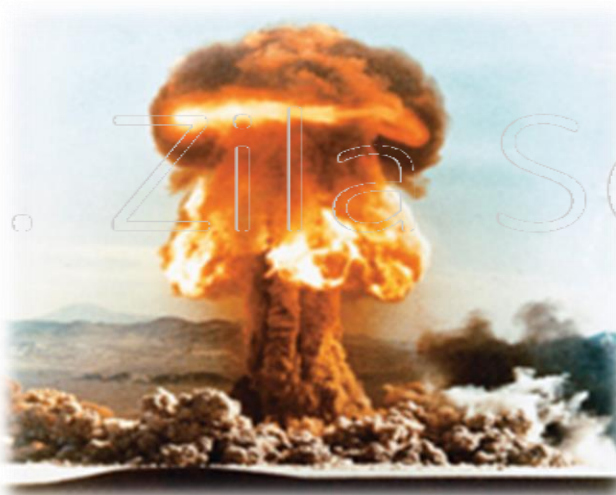


E.Térmica: resulta do movimento atômico e molecular; o aço fundido a 2000 °C tem um alto teor de ET



E.Elétrica: (ex. o raio) devido ao fluxo de partículas eletricamente carregadas.

E.Nuclear: é liberada quando as partículas no núcleo do átomo são rearranjadas



E.Radiante: (ex. o sol) é a energia da luz, microondas e ondas de rádio



E.Química: resulta do arranjo particular de átomos em um composto químico; o calor e a luz produzidos nesta reação são devidos à energia liberada durante a quebra das ligações químicas.

TERMODINÂMICA

- Um dos grandes problemas mundiais é a constante necessidade de geração de energia.

Energia para aquecê-lo no inverno



Energia para acionar suas indústrias



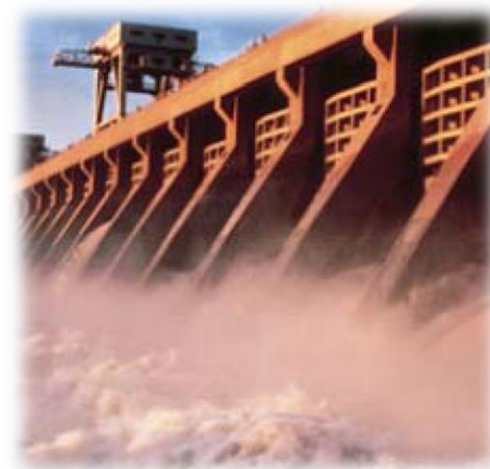
Energia para transportá-lo de um canto para outro



Bolsa de gelo instantâneo
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Conversão de uma forma de energia em outra.



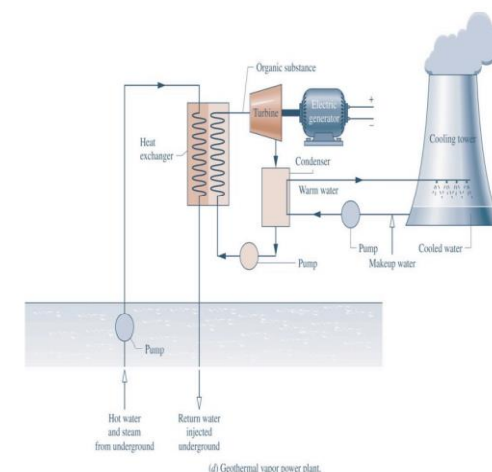
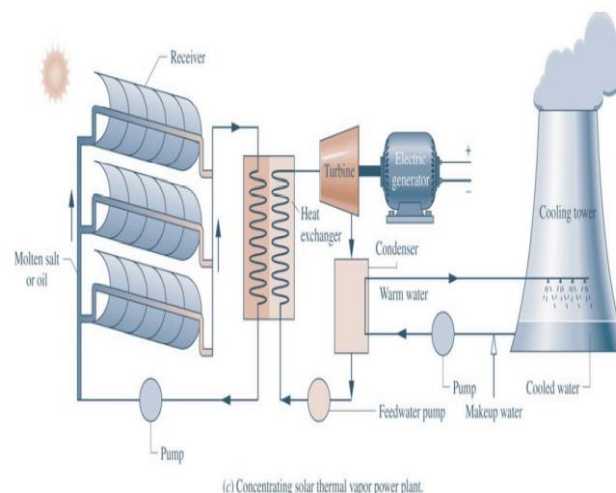
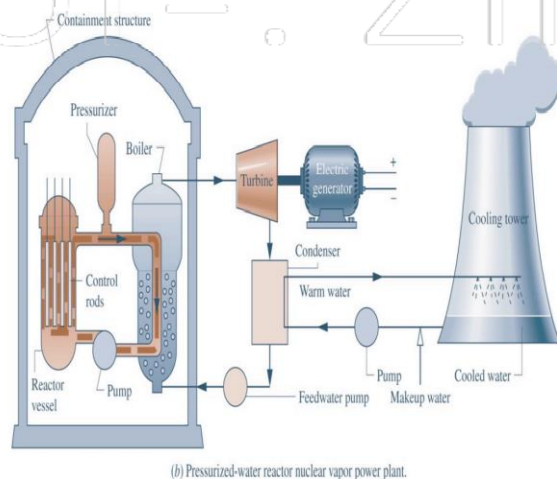
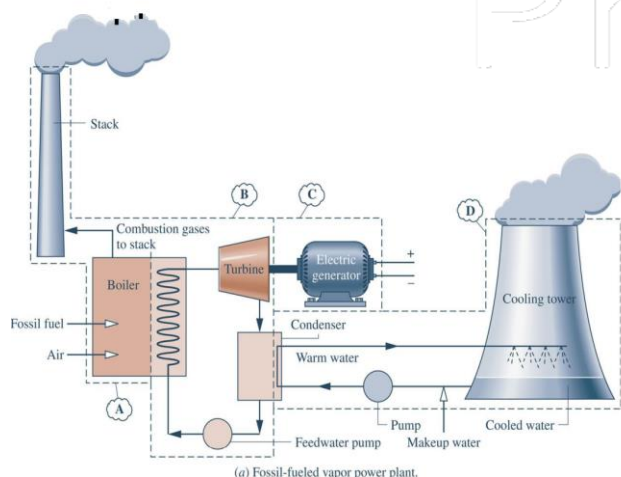
TERMODINÂMICA

- **Plantas de usinas a vapor:** em usinas com combustíveis fósseis, a energia necessária para vaporizar água é proveniente da queima de combustível fóssil

- **Plantas de usinas nucleares:** a energia necessária para vaporizar a água é proveniente de uma reação nuclear

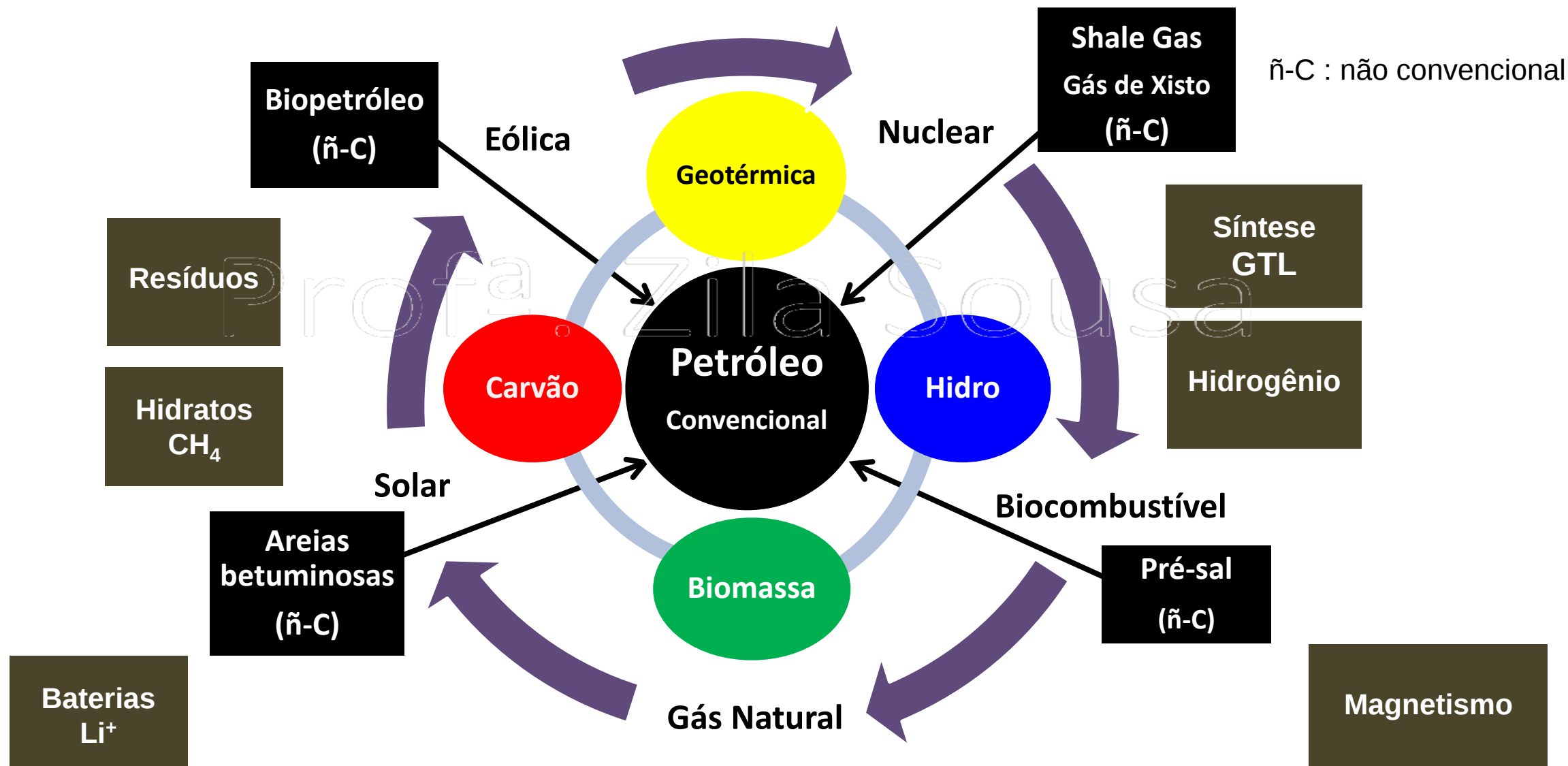
- **Plantas de usinas solares:** a energia necessária para vaporização origina-se da radiação solar

- **Plantas de usinas geotérmicas:** a energia necessária para vaporização se origina da água quente e/ou do vapor extraído embaixo da superfície da terra



COMPLEMENTARIEDADE ENTRE ENERGIAS

- Possibilita uma solução viável (econômica e ecológica) para crescente demanda de energia.

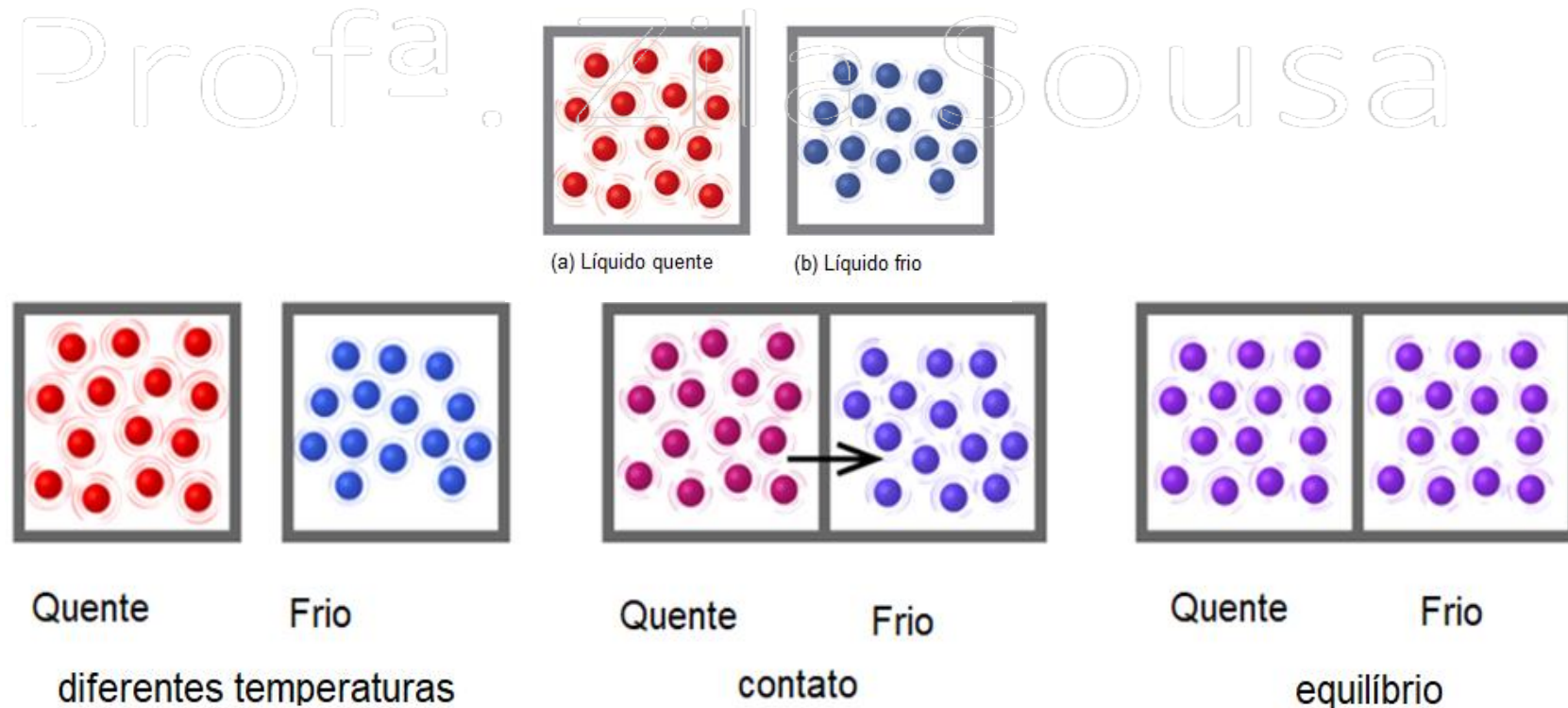


ENERGIA TÉRMICA E TEMPERATURA

Energia térmica é energia cinética associada ao movimento aleatório de átomos e moléculas.

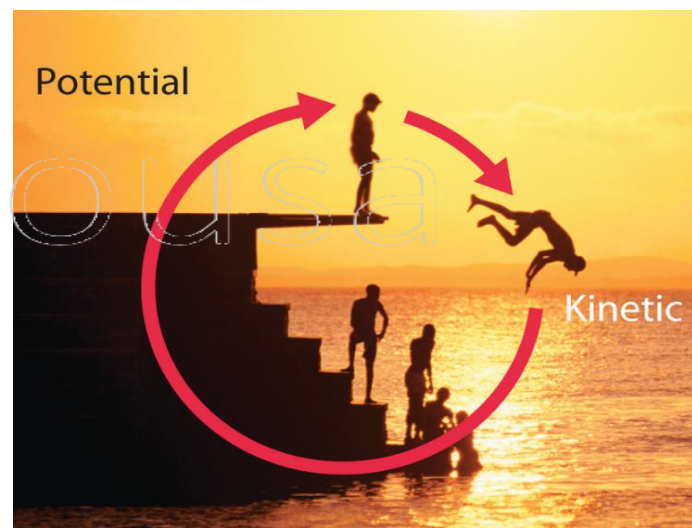
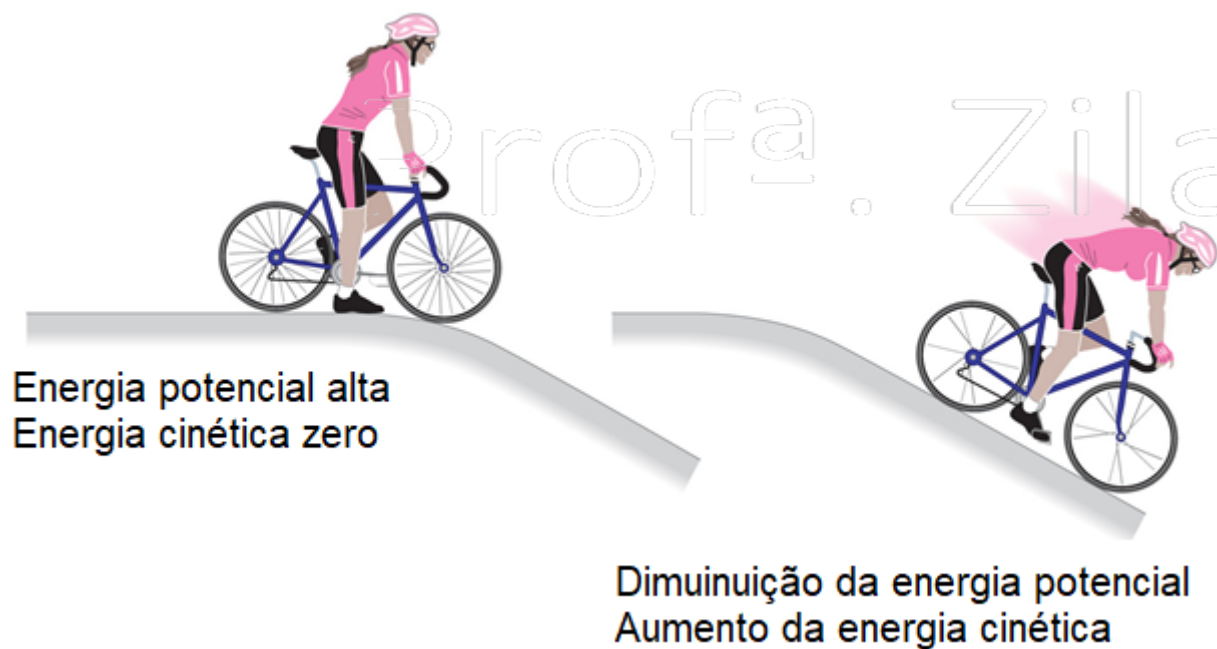
Temperatura é uma medida quantitativa de "quente" ou "frio". Quando os átomos e moléculas de um objeto estão se movendo ou vibrando rapidamente eles têm uma energia cinética média mais alta (E_c), e dizemos que o objeto está "quente". Quando os átomos e moléculas estão se movendo lentamente, eles têm E_c média mais baixa, e dizemos que o objeto está "frio".

Calor



ENERGIA CINÉTICA E ENERGIA POTENCIAL

A energia pode ser definida como a capacidade de realizar trabalho ou de transferir calor. Um esquema classifica a energia em dois tipos: **energia potencial**, a energia que um objeto possui por causa de sua posição, composição ou condição relativa e **energia cinética**, a energia que um objeto possui por causa de seu movimento.



$$\text{Energia cinética (Ec)} = \frac{1}{2}mv^2 = kg \cdot \frac{m^2}{s^2} = 1J$$

$$\text{Energia potencial (Ep)} = mgh = kg \cdot \frac{m}{s^2} m = 1J$$

ENERGIA INTERNA

A **energia interna (E, U)** de um sistema é a soma de todas as energias cinética e potencial de todos os componentes do sistema. A energia interna é uma função de estado, desse modo, seu valor só depende das energias inicial e final do sistema.

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

Profª. Zilda Sousa

A energia intrínseca que um corpo possui. $E = E_0 + E_i + E_t$

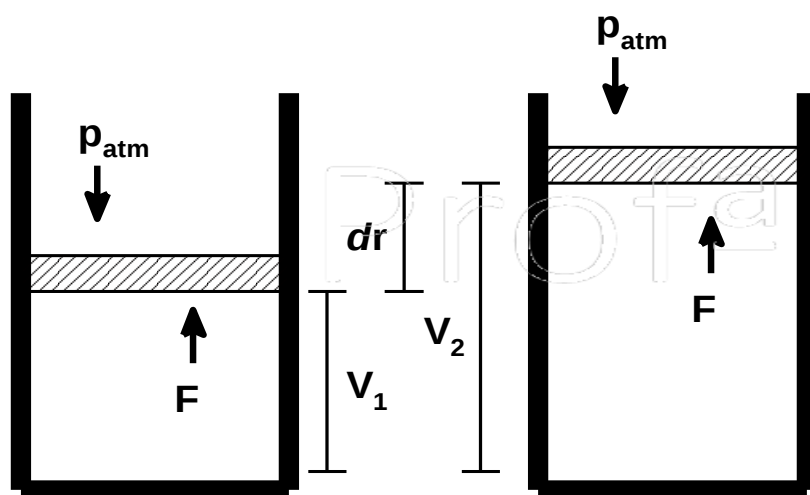
E_0 = **energia própria dos átomos** (eletrônica, nuclear, das ligações)

E_i = **energia das interações moleculares** (atração e repulsão)

E_t = **energia térmica das moléculas** (translação, rotação e vibração)

ENERGIA EM TRÂNSITO

➤ **Trabalho (W):** A energia usada para mover um objeto a uma certa distância



$$W = F \times d$$

$$dw = F \times dr$$

$$F = -P_{\text{ext}} \times A$$

$$dw = -P_{\text{ext}} \times A \times dr$$

$$A \times dr = dV$$

$$dw = -P_{\text{ext}} \times dV$$

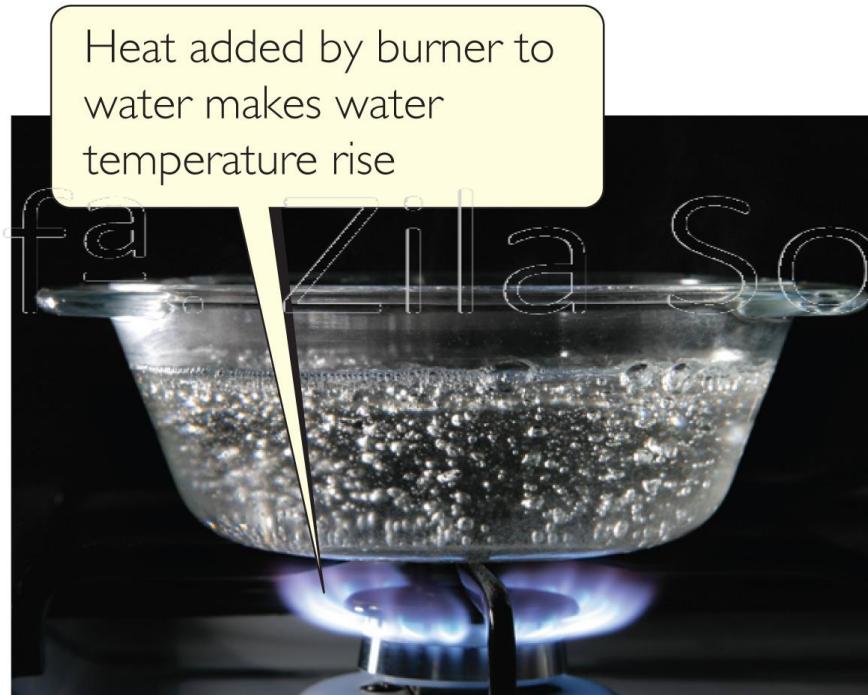


$$W = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad W = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

onde W é o trabalho, F é a força e d é a distância sobre a qual a força é exercida

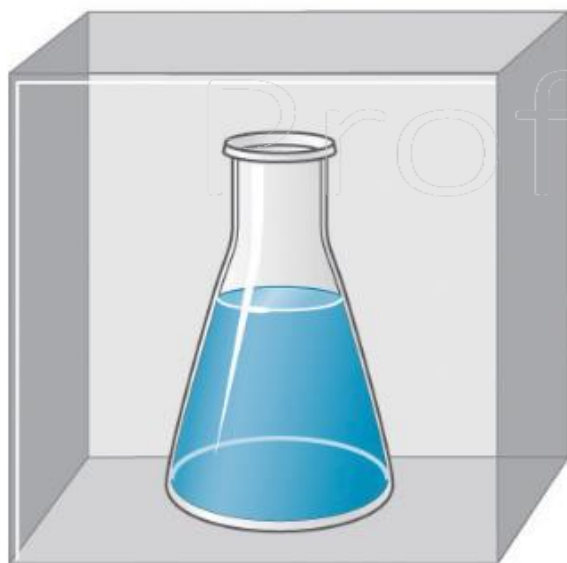
ENERGIA EM TRÂNSITO

- **Calor:** A energia também pode ser transferida como calor. O calor flui de objetos mais quentes para objetos mais frios.



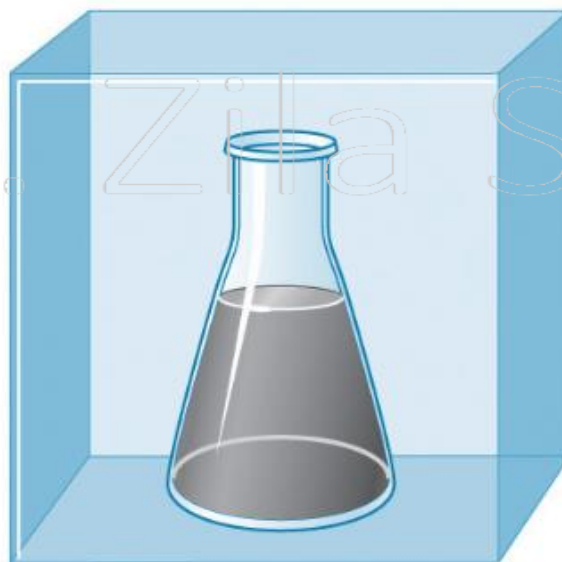
DEFINIÇÃO DE SISTEMA E VIZINHANÇA

- **SISTEMA** é tudo aquilo que se deseja estudar;
- **VIZINHANÇA** tudo que é externo ao sistema.



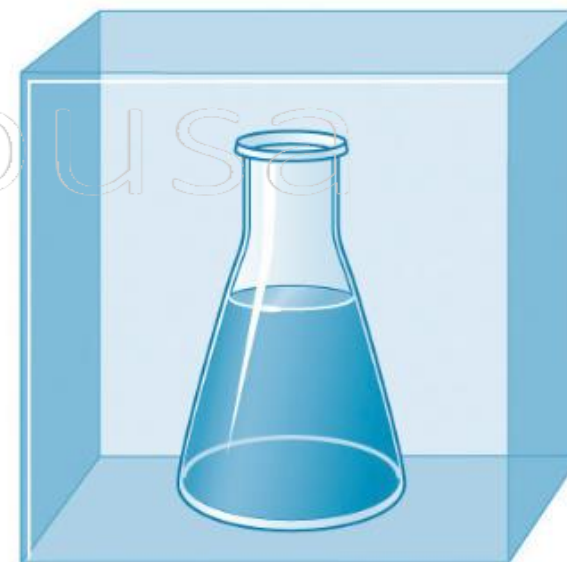
Sistema

+



Vizinhança

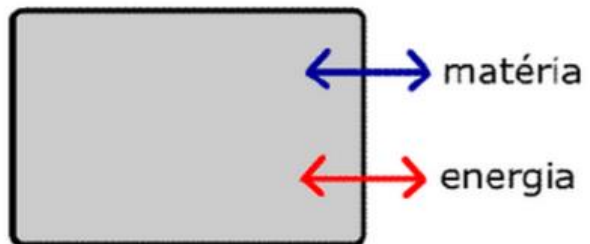
=



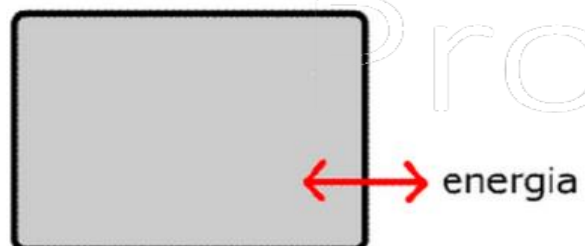
Universo

TIPOS DE SISTEMAS

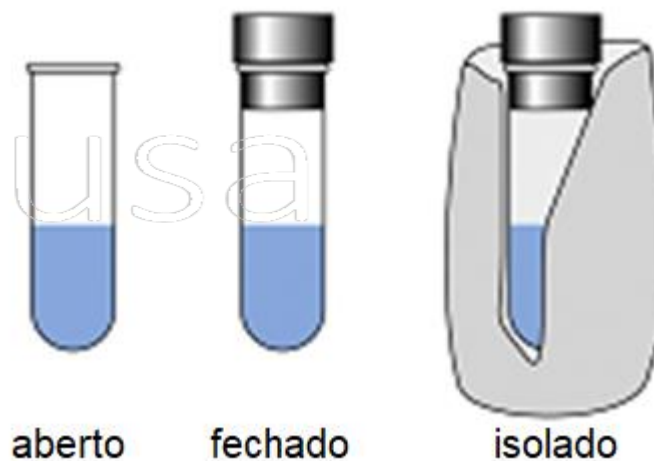
Aberto



Fechado



Isolado

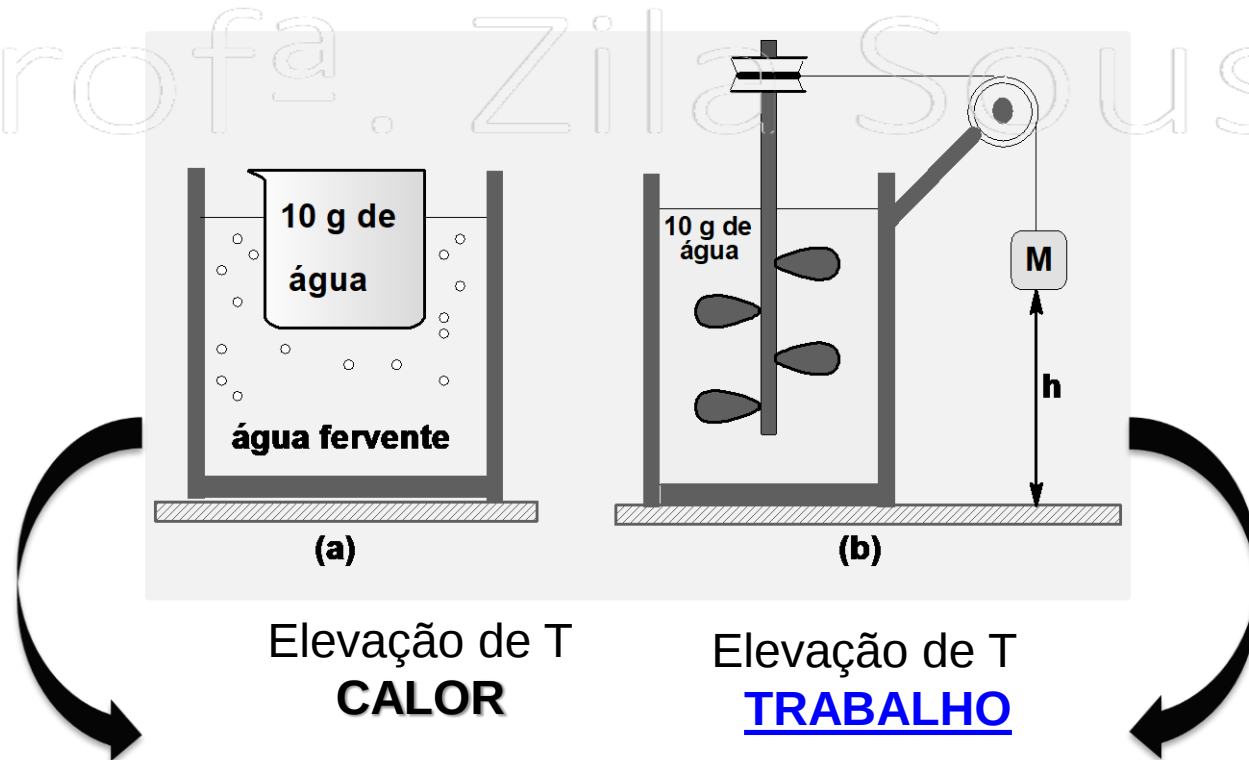


EQUIVALENTE MECÂNICO DO CALOR

Embora a energia possa ser expressa como calorias ou joules, as calorias foram definidas em termos de calor, enquanto que joules foram definidas em termos de movimento. Como calorias e joules são ambas unidades de energia, no entanto, a caloria agora é definida em termos do joule.

Unidades de quantidade de Calor

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$



UNIDADE DE ENERGIA

A unidade SI de **energia** é o joule (J):

$$1 \text{ J} = 1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$$

➤ Principais unidades de calor

- Caloria (cal);
- Quilocaloria (kcal);
- **Joule (J) → SI**
- Quilojoule (kJ).

$$1 \text{ kcal (Cal)} = 1000 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 4,18 \text{ kJ}$$

Unidades de quantidade de calor

$$\mathbf{1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}}$$

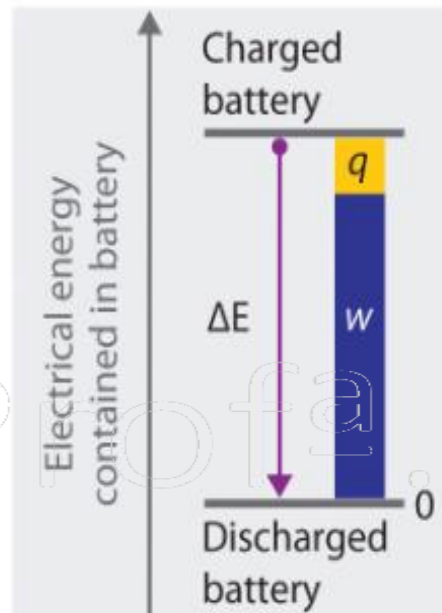
Uma caloria é a quantidade de calor fornecida a 1g de água para elevar sua temperatura em 1°C.

FUNÇÃO DE ESTADO

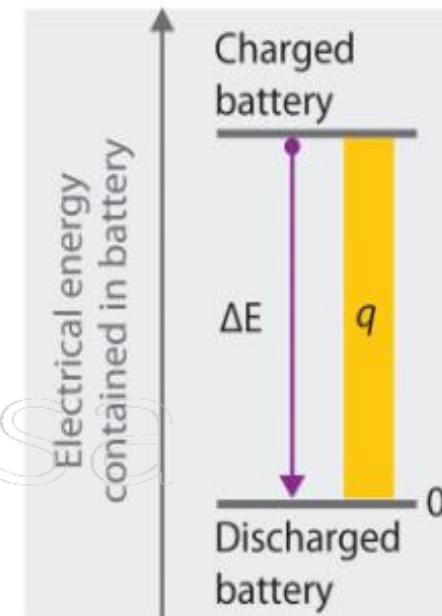
- Tem um único valor para cada estado do sistema
- Sua variação **só depende do estado inicial e final**, independente do modo como esse estado foi alcançado
- São Funções de Estado: Energia Interna, Entalpia e Entropia
- Não são Funções de estado: Calor e Trabalho



FUNÇÃO DE ESTADO



(a) Energia liberada como trabalho (w) e calor (q)



(b) Energia (E) liberada como calor (q) e luz

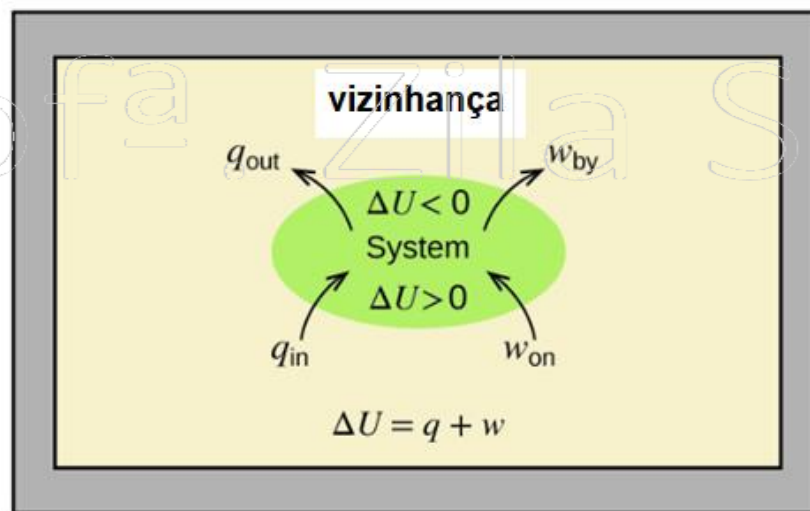
A descarga de uma bateria totalmente carregada libera a mesma quantidade de energia, seja ela usada para acionar um ventilador (a) ou acender uma lâmpada (b).

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ Lei da Conservação de Energia

A utilização da energia acarreta transformá-la de uma forma para outra. A energia não pode ser criada nem destruída. Ela só pode ser transformada→ **A energia no universo permanece constante:**

$$\Delta U = q + w$$



$q_{in} \Rightarrow$ O sistema recebe calor da vizinhança;

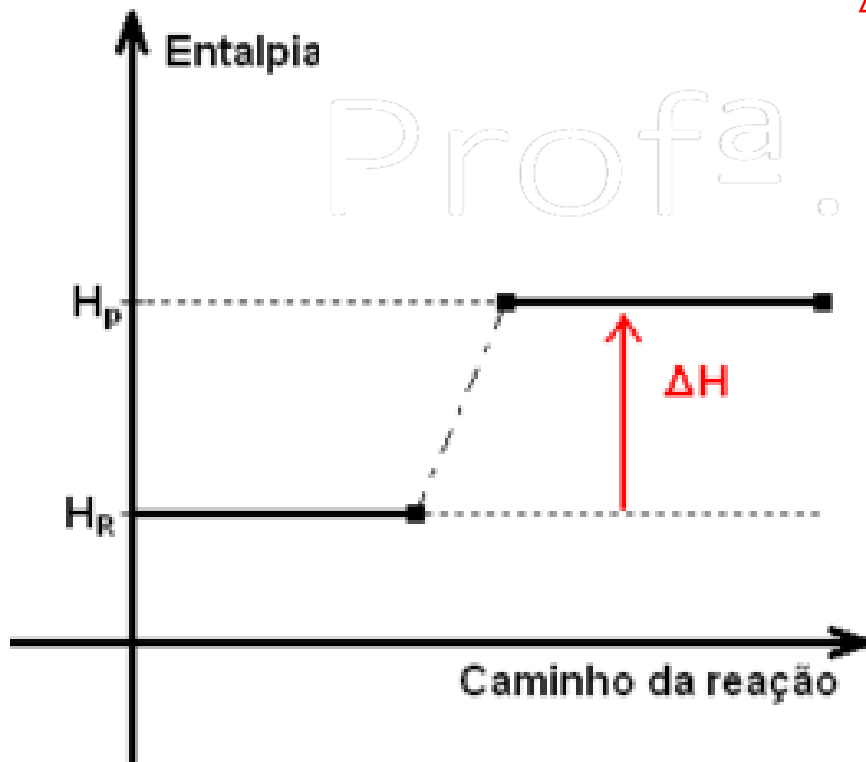
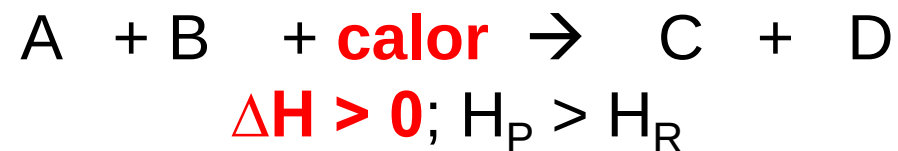
$q_{out} \Rightarrow$ O sistema cede calor à vizinhança;

$w_{on} \Rightarrow$ Trabalho realizado sobre o sistema (compressão);

$w_{by} \Rightarrow$ Trabalho realizado pelo sistema (expansão) para a vizinhança.

TROCA DE CALOR ENTRE SISTEMA E VIZINHANÇA

➤ **Processo endotérmico:** quando o calor é absorvido pelo sistema do ambiente.



(b)

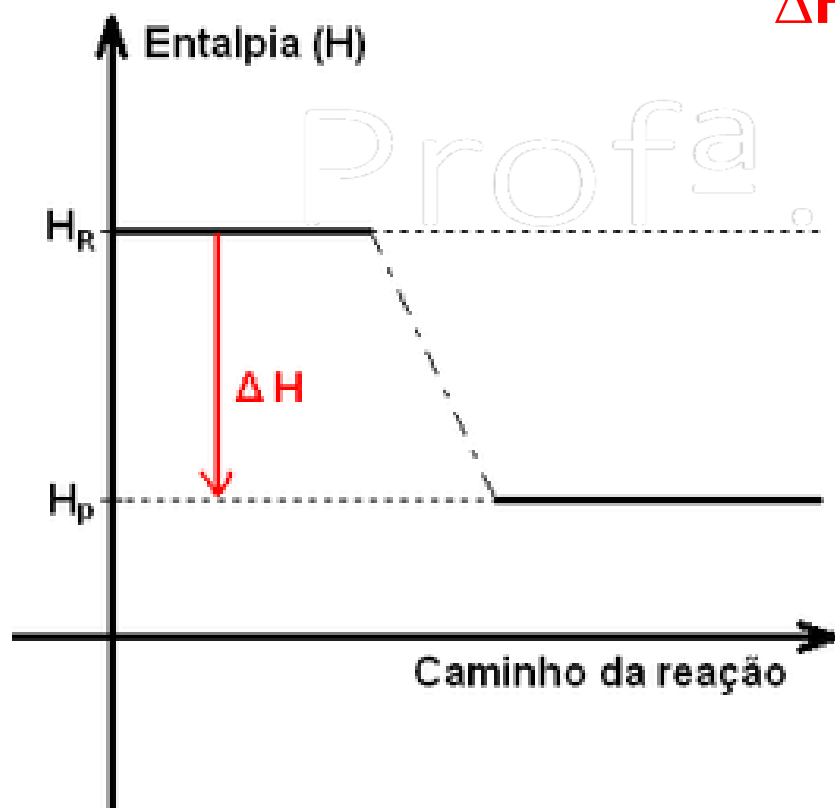
Uma bolsa de gelo

TROCA DE CALOR ENTRE SISTEMA E VIZINHANÇA

➤ **Processo exotérmico:** Quando o calor é liberado pelo sistema para o ambiente



$$\Delta H < 0; H_R > H_P$$



Uma tocha (oxiacetilênica – mistura de O_2 e acetileno C_2H_2) produz calor pela combustão de acetileno em oxigênio. A energia liberada por essa reação exotérmica aquece e depois derrete o metal que está sendo cortado. As faíscas são pequenos pedaços do metal derretido voando para “*longe*”.

TERMOQUÍMICA

- A Termoquímica é um ramo da termodinâmica que **se ocupa com a liberação e a absorção de calor durante uma transformação (Russel, 1981)**

Entalpia de uma substância

- Lei da conservação da Energia: A energia não pode ser criada e nem destruída, apenas transformada.
- Entalpia (H): É o conteúdo energético de uma substância. O mais importante não é a Entalpia (H) e sim a diferença de Entalpia (ΔH)

Tipos de Transformações

- Exotérmicas: liberam calor. Ex.: queima de carvão $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + \text{calor}$
- Endotérmicas: absorvem calor. Ex.: decomposição do calcário. $CaCO_3 + \text{calor} \rightarrow CaO + CO_2(g)$

ENTALPIA

Entalpia (H): é o conteúdo global de energia de um sistema e descreve a termodinâmica dos processos químicos e físicos.

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$P\Delta V = -w \text{ (trabalho de expansão)}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q + w - w = q$$

$$\Delta H = q \text{ } (\Delta H \text{ é chamada de entalpia de reação ou calor de reação})$$

Portanto, a pressão constante, a variação de entalpia é o
calor liberado ou absorvido


$$\Delta H < 0$$


$$\Delta H > 0$$

ENTALPIA DE REAÇÃO

A variação de entalpia (ΔH) é a medida do calor absorvido ou liberado numa reação química à pressão constante.



Observe que variando a quantidade dos reagentes e produtos, o ΔH varia proporcionalmente.

ENTALPIA-PADRÃO (H°)

Por convenção, a entalpia padrão de uma substância **simples** na sua **forma** mais **estável** a 25 °C e 1 atm é zero ($H=0$).

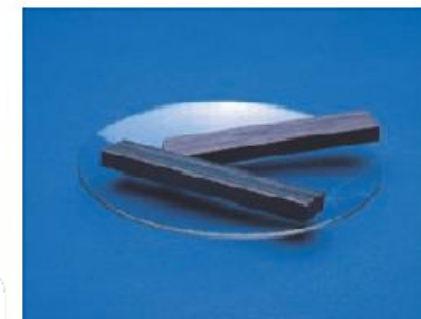
Exemplos:

$H^\circ = 0$ (25 °C e 1 atm) $\Rightarrow$ $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $Fe_{(s)}$, $Hg_{(\ell)}$, C_{grafite}

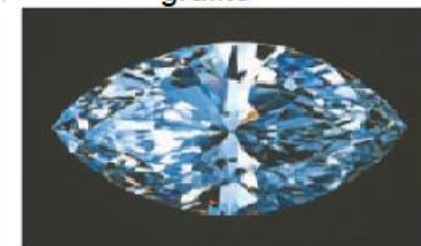
$H^\circ \neq 0$ (25 °C e 1 atm) $\Rightarrow$ $O_{3(g)}$, $H_{2(\ell)}$, $Fe_{(\ell)}$, $Hg_{(g)}$, C_{diamante}

➤ Tipos de Entalpia padrão (H°)

- Entalpia padrão de combustão
- Entalpia padrão de fusão
- Entalpia padrão de vaporização
- Entalpia padrão de dissolução ou solução
- Entalpia padrão de neutralização



grafite

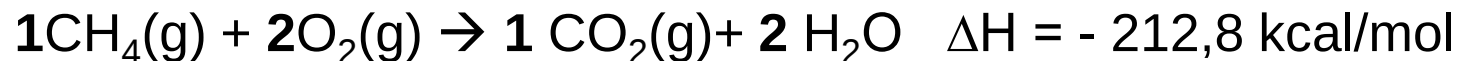


diamante

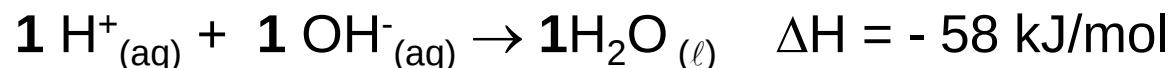
Estado-padrão: corresponde ao estado físico mais comum e estável de uma substância. Quando a T e a p não forem indicados, admite-se: $T = 25\text{ °C}$ (298K) e $p = 1\text{ atm}$.

ENTALPIA PADRÃO (H°)

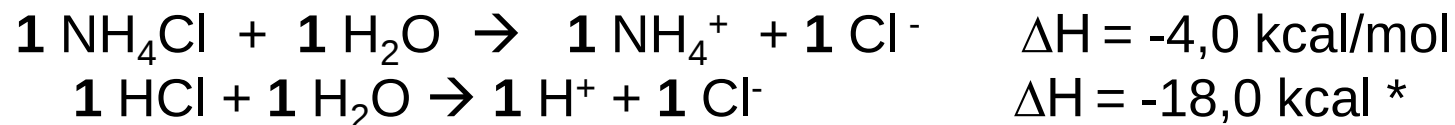
- **Entalpia padrão de combustão:** é a energia liberada na combustão completa de 1mol de uma substância no estado padrão. Exemplo:



- **Entalpia padrão de neutralização:** é a energia envolvida na reação entre 1 mol de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e 1 mol de $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Para a reação entre ácidos fortes e bases fortes o calor de neutralização é constante e igual a 58 kJ/mol.



- **Entalpia padrão de dissolução:**



Este processo de dissolução ocorre em 2 etapas:

1. A quebra das ligações inter atômicas (fase endotérmica).
2. A hidratação das partículas do soluto (fase exotérmica).

ENTALPIA-PADRÃO DE FORMAÇÃO

É o calor liberado ou absorvido na formação de 1 mol de uma substância a partir de **substâncias simples no estado padrão.**



FATORES QUE INFLUENCIAM A ΔH

- Temperatura;
- Estado alotrópico;
- Estado físico dos reagentes e produtos;
- Pressão, etc.

Qual reação representa a entalpia- padrão de formação de um composto?



(O ΔH dessa reação não representa o calor de formação da amônia, já que são formados 2 mols de NH_3 ao invés de 1 mol).



(O ΔH dessa reação também não representa o calor de formação do SO_3 , já que o SO_2 é uma substância composta).



(O ΔH dessa reação não representa o calor de formação do CO_2 , porque o diamante não é a forma alotrópica mais estável do elemento carbono).



(O ΔH dessa reação representa o calor de formação da água no estado gasoso).

FATORES QUE INFLUENCIAM A ΔH

- **Estado alotrópico:** é o estado onde a propriedade de certos materiais mudam de estrutura cristalina dependendo da temperatura à qual foram submetidos.

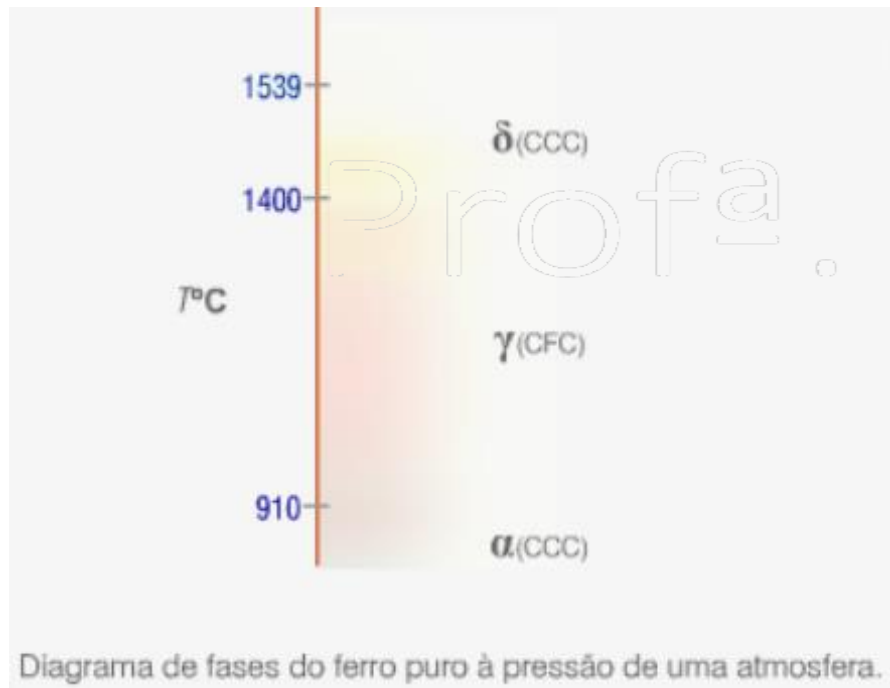
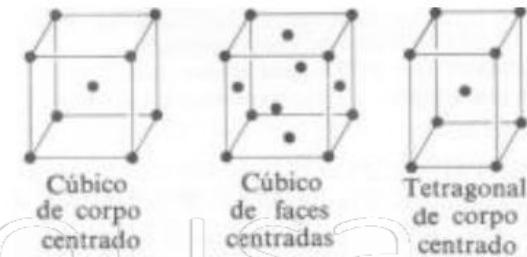


Diagrama de fases do ferro puro à pressão de uma atmosfera.



Estruturas cristalinas CCC, CFC e TCC, respectivamente. Adaptado de: Princípios de Tratamentos Térmicos em Aços e Ferros Fundidos.

Ferro α : T_{amb} até $\cong 910$ °C, o ferro apresenta uma estrutura cristalina (CCC); **Ferro γ :** Acima dessa temperatura, ocorre a transição para uma fase γ de estrutura cúbica de faces centradas (CFC),

Ferro δ : continuando o aquecimento do ferro γ , atinge-se uma temperatura (1400°C) na qual deixa de ser a fase mais estável termodinamicamente, dando lugar a, que é estável até 1539°C, temperatura na qual torna-se líquido.

LEI DE HESS

“A Lei de Hess afirma que a variação de entalpia de uma reação é a mesma quer a reação se realize em única etapa ou em várias etapas”

A variação de entalpia (ΔH) de um reação só depende dos estados inicial e final

As equações termoquímicas podem ser operadas como se fossem equações algébricas:

- ✓ Invertendo-se o sentido da equação $\Rightarrow$ inverte-se o sinal do ΔH ;
- ✓ Multiplicando-se ou dividindo-se a equação por $x \Rightarrow$ multiplica-se ou divide-se ΔH por x ;
- ✓ Somando-se algebricamente as equações químicas $\Rightarrow$ soma-se algebricamente seus ΔH .

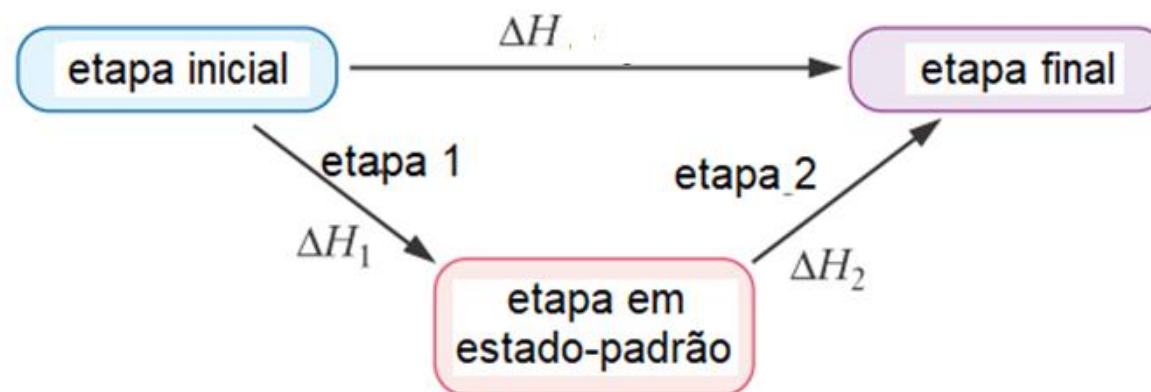
LEI DE HESS

➤ Cálculo das entalpias de reação

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_n \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \sum n \Delta H^\circ_{f, \text{produtos}} - \sum m \Delta H^\circ_{f, \text{reagentes}} \quad (2)$$

onde n e m são os coeficientes estequiométricos

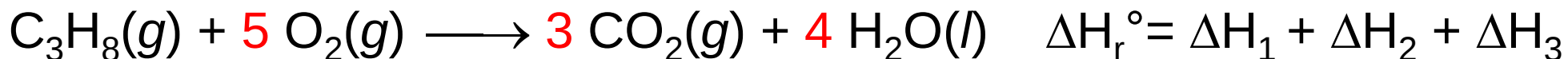
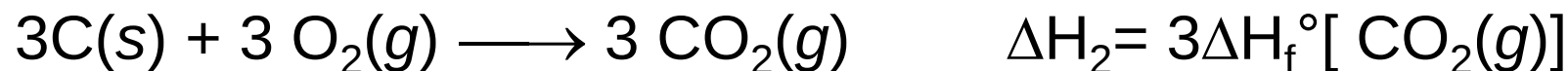
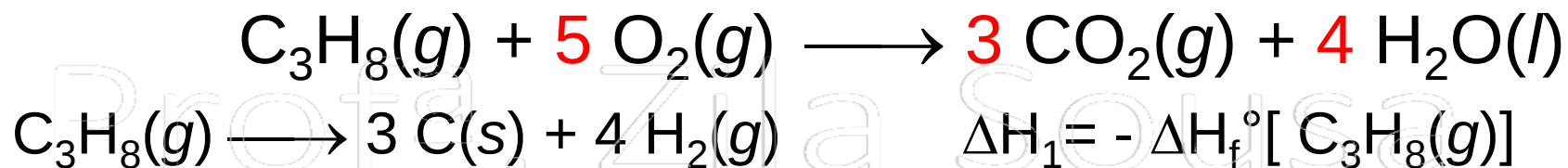


LEI DE HESS

➤ Cálculo das entalpias de reação

Usando a equação 1

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_n$$



$$\Delta H_r = -\Delta H_f^{\circ}[\text{C}_3\text{H}_8(g)] + 3\Delta H_f^{\circ}[\text{CO}_2(g)] + 4\Delta H_f^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(l)]$$

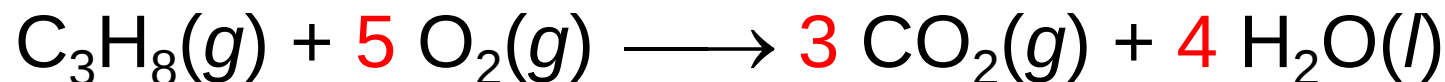
$$\Delta H_r = -(103,85 \text{ kJ}) + 3(-393,5 \text{ kJ}) + 4(-285,8 \text{ kJ}) = -2220 \text{ kJ}$$

LEI DE HESS

➤ Cálculo das entalpias de reação

Usando a equação 2

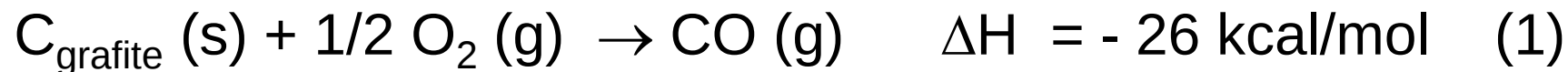
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = \sum n \Delta H^{\circ}_{f, \text{produtos}} - \sum m \Delta H^{\circ}_{f, \text{reagentes}}$$



$$\begin{aligned} \Delta H &= [3(-393.5 \text{ kJ}) + 4(-285.8 \text{ kJ})] - [1(-103.85 \text{ kJ}) + 5(0 \text{ kJ})] \\ &= [(-1180.5 \text{ kJ}) + (-1143.2 \text{ kJ})] - [(-103.85 \text{ kJ}) + (0 \text{ kJ})] \\ &= (-2323.7 \text{ kJ}) - (-103.85 \text{ kJ}) = -2220 \text{ kJ} \end{aligned}$$

EXEMPLO 1

A partir das seguintes equações químicas:

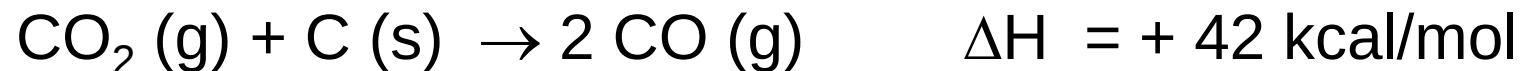
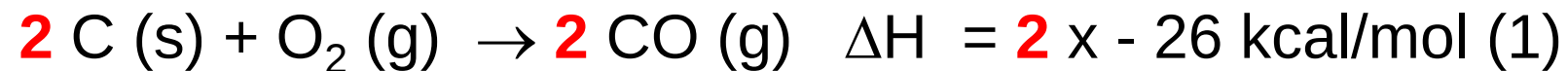


Calcular a variação de entalpia de reação: $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C}_{\text{grafite}} (\text{s}) \rightarrow 2 \text{CO} (\text{g})$

Resolução:

✓ Multiplicar a equação (1) por **2**

✓ Inverter a equação (2)

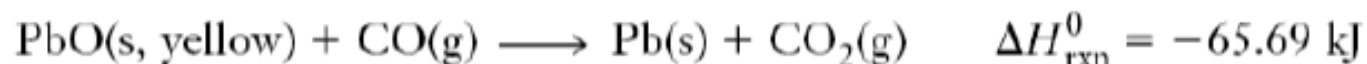


EXEMPLO 2

Usando a equação 2, calcule o valor do ΔH°_f do PbO(s)

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \sum n \Delta H^\circ_{f, \text{produtos}} - \sum m \Delta H^\circ_{f, \text{reagents}} \quad (2)$$

Calcule o ΔH°_f do PbO(s, yellow) :



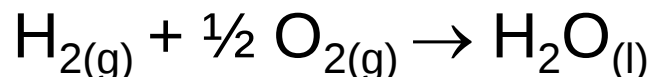
	PbO(s, yellow)	CO(g)	Pb(s)	$\text{CO}_2\text{(g)}$
ΔH°_f , kJ/mol:	$\Delta H^\circ_{f \text{ PbO(s, yellow)}}$	-110.5	0	-393.5

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{rxn}} &= \sum n \Delta H^\circ_{f \text{ products}} - \sum n \Delta H^\circ_{f \text{ reactants}} \\ \Delta H^\circ_{\text{rxn}} &= \Delta H^\circ_{f \text{ Pb(s)}} + \Delta H^\circ_{f \text{ CO}_2\text{(g)}} - [\Delta H^\circ_{f \text{ PbO(s, yellow)}} + \Delta H^\circ_{f \text{ CO(g)}}] \\ -65.69 &= 0 + (-393.5) - [\Delta H^\circ_{f \text{ PbO(s, yellow)}} + (-110.5)] \end{aligned}$$

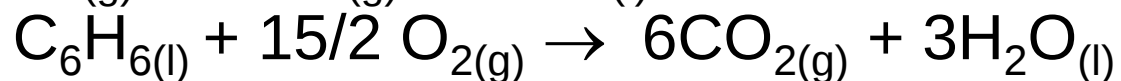
$$\Delta H^\circ_{f \text{ PbO(s, yellow)}} = 65.69 - 393.5 + 110.5 = -217.3 \text{ kJ/mol of PbO}$$

EXEMPLO 3

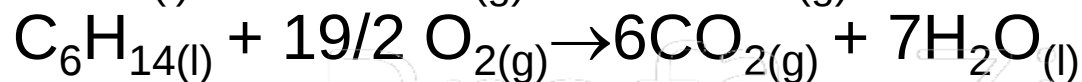
O Benzeno pode ser obtido a partir de hexano por reforma catalítica. Considerando as reações de combustão abaixo, qual a variação de entalpia na formação de 1 mol de benzeno, a partir do hexano? A reação é endo ou exotérmica?



$$\Delta H = - 286 \text{ KJ/mol}$$



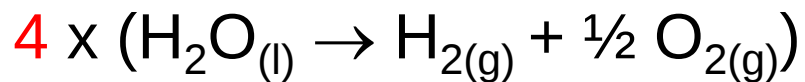
$$\Delta H = - 3268 \text{ KJ/mol}$$



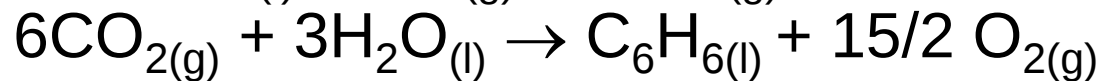
$$\Delta H = - 4163 \text{ KJ/mol}$$

Resolução:

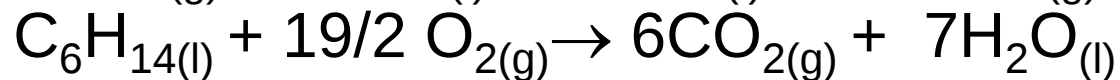
- ✓ Inverte-se a primeira equação multiplicando por 4
- ✓ Inverte-se a segunda equação
- ✓ A terceira equação permanece a mesma



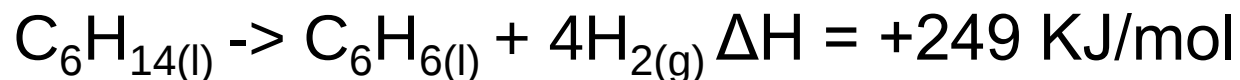
$$\Delta H = + (286 \text{ KJ/mol} \times 4)$$



$$\Delta H = + 3268 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H = - 4163 \text{ KJ/mol}$$

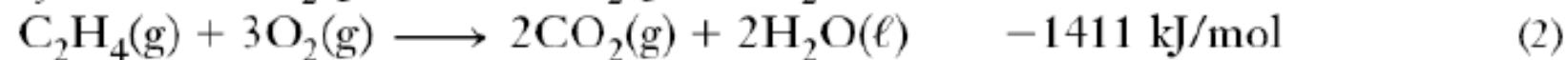
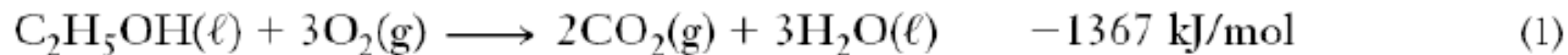
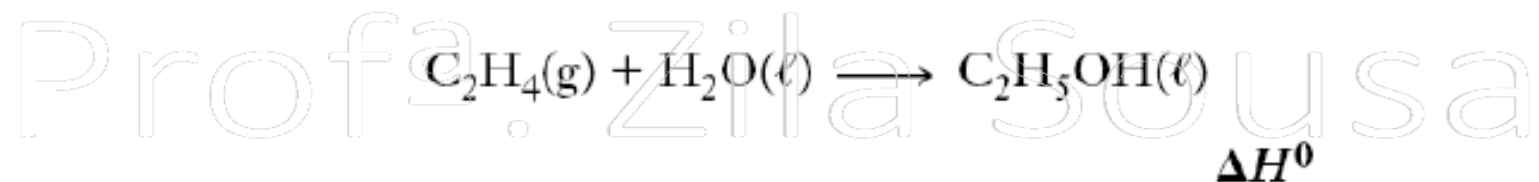


EXERCÍCIO 4

Usando a equação 1, calcule o valor do ΔH da reação

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_n \quad (1)$$

Utilize as reações termoquímicas a seguir para calcular a variação de entalpia da reação:



EXERCÍCIO 5

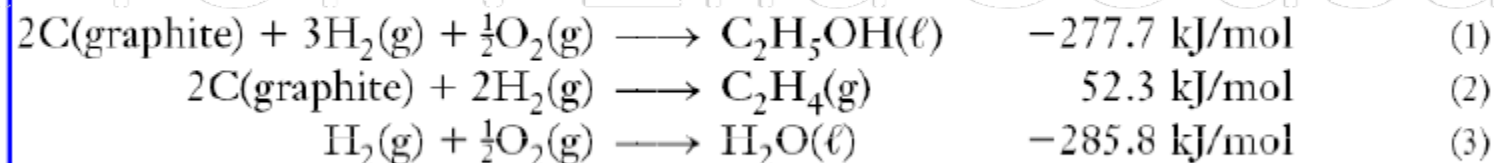
Usando a equação 2, calcule o valor do ΔH da reação

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Sigma n \Delta H^\circ_{f, \text{produtos}} - \Sigma m \Delta H^\circ_{f, \text{reagents}} \quad (2)$$

Outra interpretação da **Lei Hess** nos permite **usar tabelas de valores de ΔH°_f** para **calcular a variação de entalpia para uma reação**.

valores tabelados

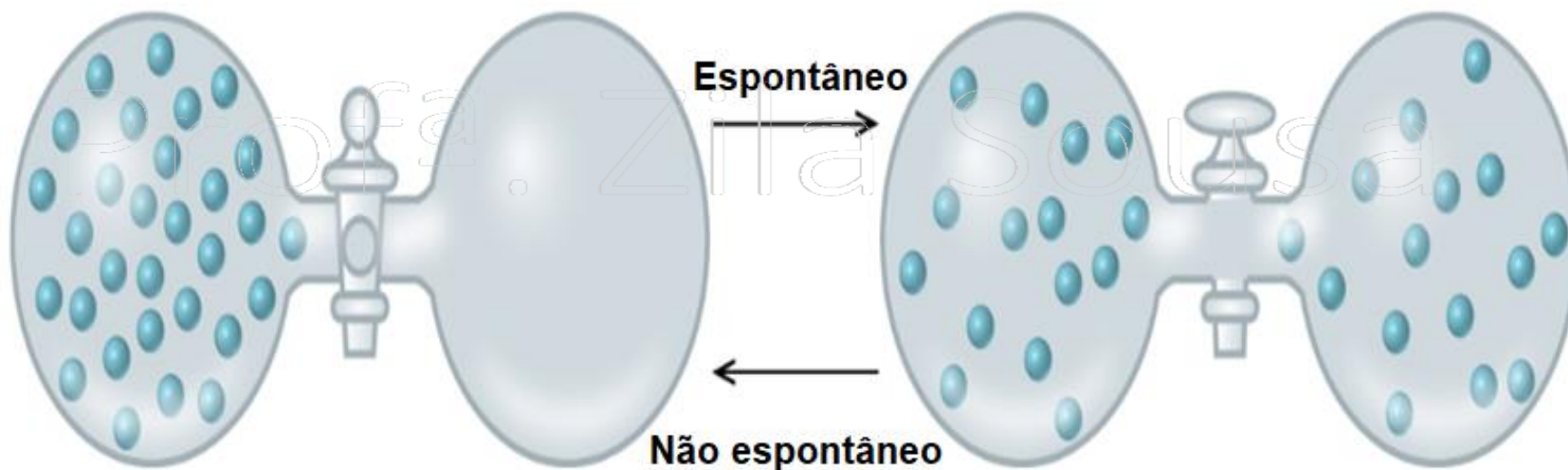
ΔH°



ΔH°

PROCESSOS ESPONTÂNEOS

Um processo é espontâneo quando ocorre **sem a interferência externa**. A espontaneidade de um sistema está associada a um **aumento da desordem**, da **desorganização de um sistema**.



Um sistema isolado contendo um gás ideal em um balão conectado por uma válvula fechada a um segundo balão contendo vácuo. Uma vez que a válvula é aberta, o gás espontaneamente se distribui uniformemente entre os frascos.

PROCESSOS QUE LEVAM A UM AUMENTO NA ENTROPIA ($\Delta S > 0$)

Profa. Zila Sosa

espontâneo

não espontâneo

espontâneo

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Processos que são espontâneos em uma direção não são espontâneos na direção contrária

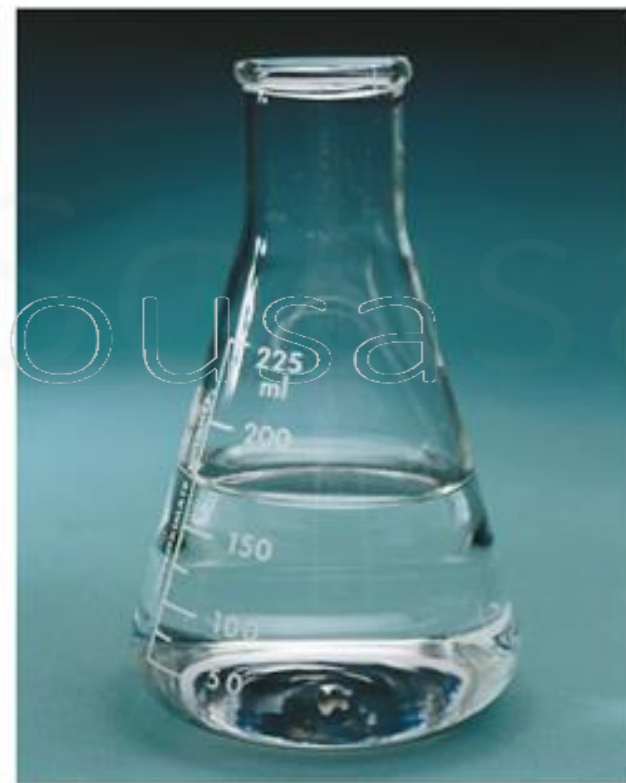
FATORES QUE AFETAM PROCESSOS ESPONTÂNEOS



Spontâneo em $T > 0^{\circ}\text{C}$



Spontâneo em $T < 0^{\circ}\text{C}$



PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

- ❖ Um processo reversível é o que pode ir e voltar entre estados pela mesma trajetória. Uma transformação é dita **REVERSÍVEL** se as vizinhanças também forem restauradas ao seu estado inicial.

Exemplo: **fusão de 1 mol de gelo a 0 °C e 1 atm.**

Profª. Zila Sousa

- ❖ Se as vizinhanças não são restauradas ao seu estado inicial a transformação é dita **IRREVERSÍVEL**.

Exemplo: **fusão do gelo na temperatura de 25 °C e 1 atm.**

PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

- ❖ Um processo reversível é o que pode ir e voltar entre estados pela mesma trajetória. Uma transformação é dita **REVERSÍVEL** se as vizinhanças também forem restauradas ao seu estado inicial.

Exemplo: **fusão de 1 mol de gelo a 0 °C e 1 atm.**

Para exemplificar tomemos o caso da fusão de 1 mol de gelo a 0 °C e 1 atm, para se ter 1 mol de água líquida. Para que ocorra essa transformação basta fornecer uma determinada quantidade de calor no gelo. Se quisermos que o sistema retorne ao estado inicial é suficiente que se remova a mesma quantidade de calor que foi fornecida ao gelo.

- ❖ Se as vizinhanças não são restauradas ao seu estado inicial a transformação é dita **IRREVERSÍVEL**.

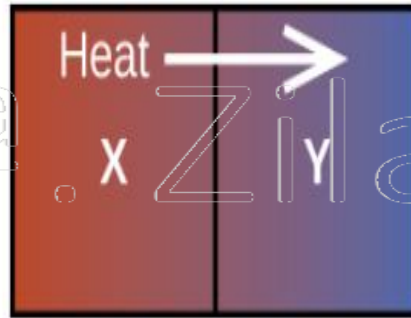
Exemplo: **fusão do gelo na temperatura de 25 °C e 1 atm.**

Já no caso da fusão do gelo na temperatura de 25 °C e 1 atm, para inverter o processo não basta retirar o calor adicionado, pois temos que resfriar a água até 0°C para que o sistema retorne a sua condição original. Assim temos que o processo é irreversível. Um processo totalmente reversível não existe na natureza. Os processos reversíveis são processos ideais, enquanto que os processos irreversíveis são os processos reais.

ENTROPIA (S)



$$T_X > T_Y$$



X and Y in contact

Quando dois objetos em temperaturas diferentes entram em contato, o calor flui espontaneamente do objeto mais quente para o mais frio.

Um corpo ao receber calor a sua entropia aumenta

$$\Delta S = \frac{Q}{T} > 0$$



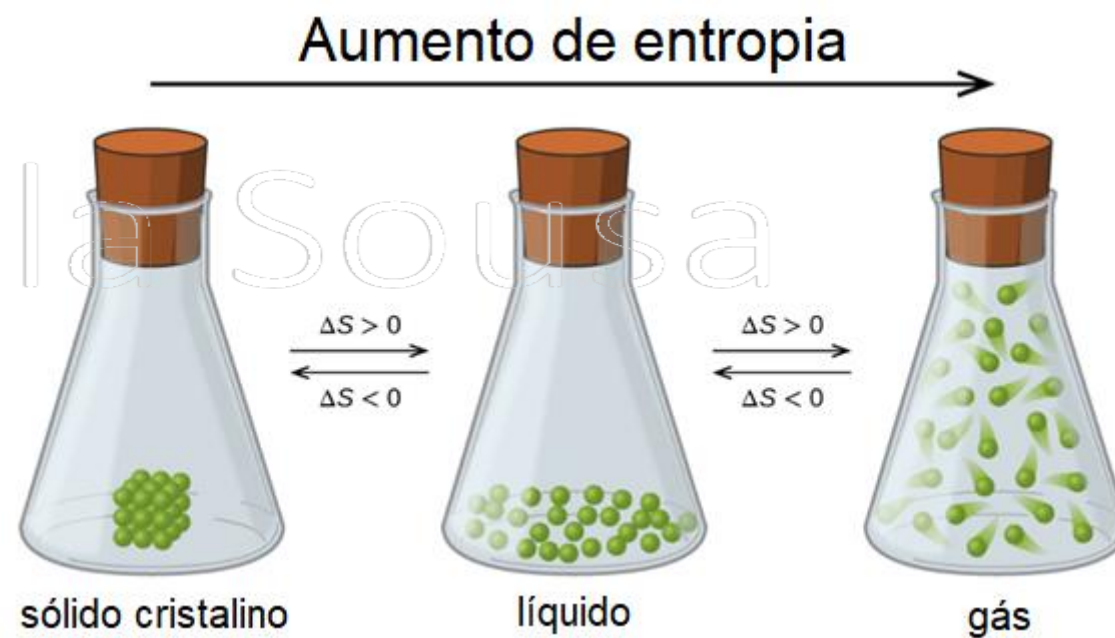
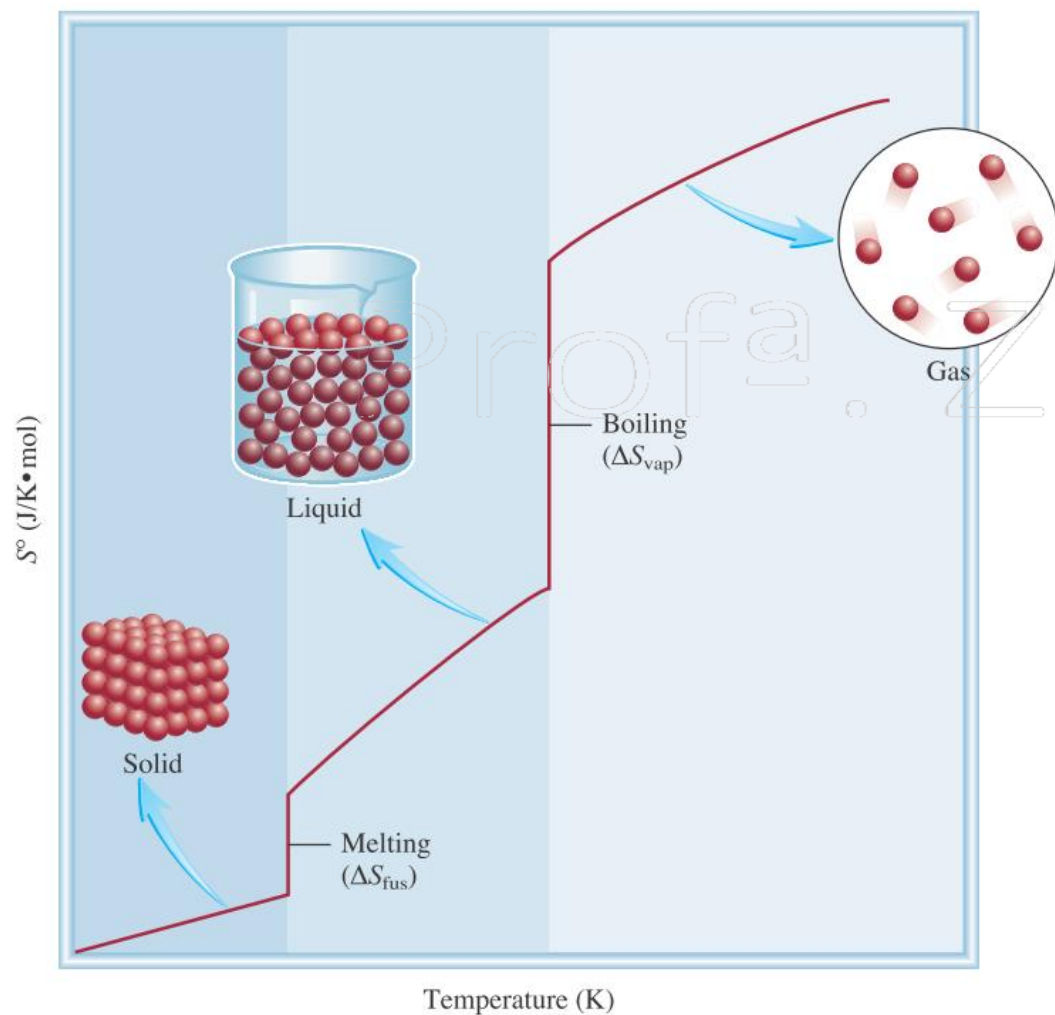
Aumenta a agitação molecular e/ou
A energia cinética



**Aumenta a
desordem**

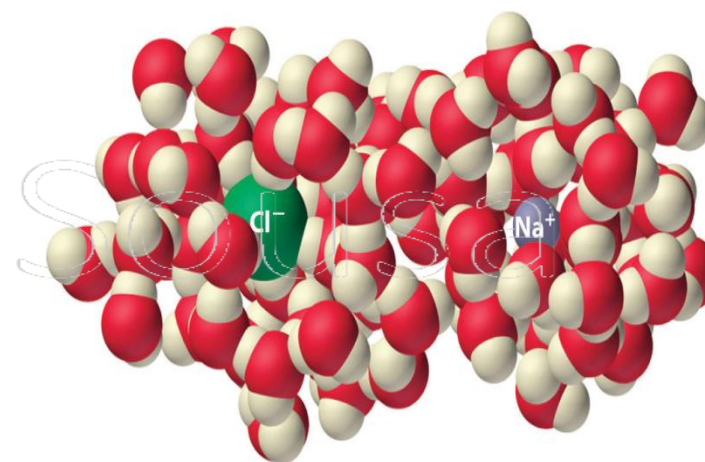
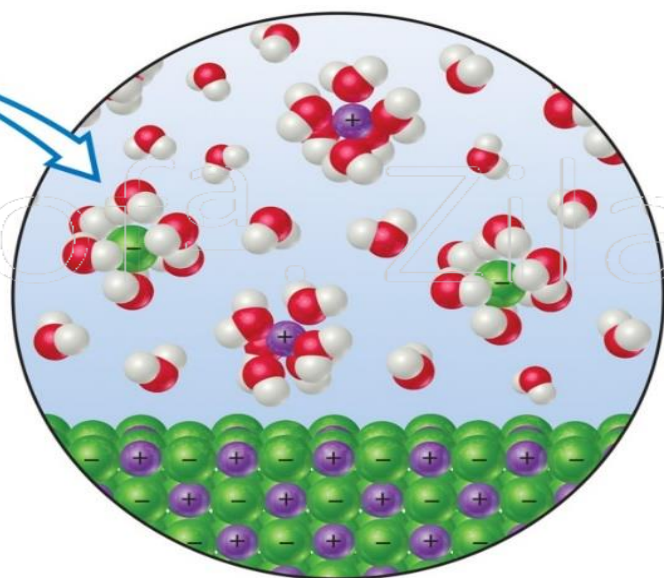
ENTROPIA (S)

➤ Entropia na mudança de fase



ENTROPIA (S)

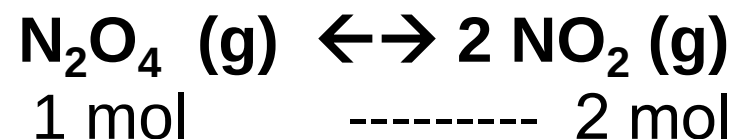
➤ Entropia na dissolução



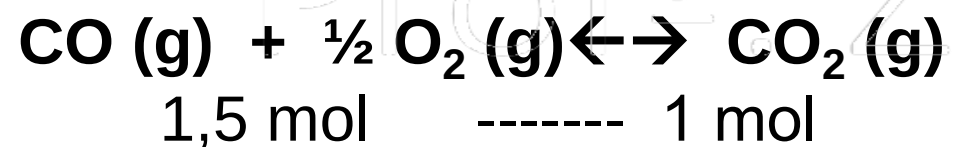
Os íons ficam, neste processo, mais desorganizados, mas as moléculas de água, que hidratam os íons, ficam mais organizados. O primeiro processo é dominante e o **efeito final é o aumento da desordem na maioria da solubilização dos sais em água.**

ENTROPIA (S)

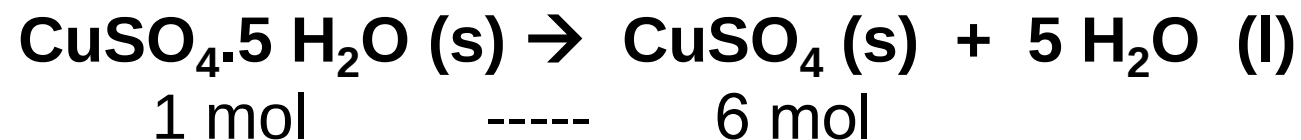
➤ Entropia nas reações químicas



$$\Delta n = + 1 \quad \uparrow \text{ENTROPIA}$$



$$\Delta n = - 0,5 \quad \downarrow \text{ENTROPIA}$$



$$\Delta n = + 5 \quad \uparrow \text{ENTROPIA}$$

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

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

Processo reversível: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

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

Processo irreversível: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

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

**sis: sistema; viz: vizinhança; univ: universo.*

A entropia do universo aumenta em qualquer processo espontâneo ($\Delta S_{\text{univ}} > 0$).

Diferentemente da energia (E ou U), a entropia não é uma grandeza que se conserva; a variação de entropia do universo aumenta continuamente.

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA



espontâneo



não espontâneo



A oxidação o ferro é um processo espontâneo

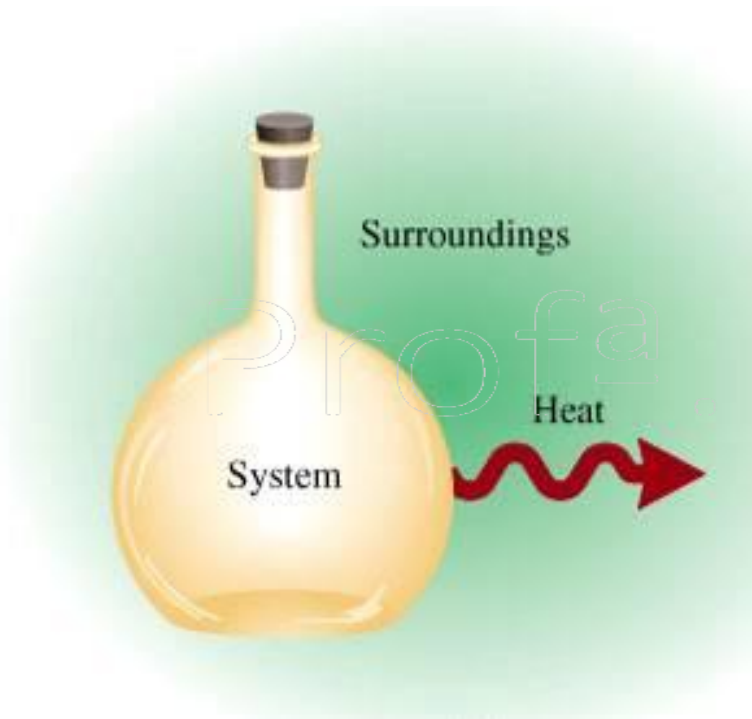
$\Delta S_{\text{univ}} > 0$ em qualquer processo espontâneo

$\Delta S_{\text{sis}} < 0$; $\Delta S_{\text{viz}} > 0$: **A reação é exotérmica ($\Delta H < 0$)**, e a entropia da vizinhança aumenta $\rightarrow$ o calor desprendido aumenta o movimento térmico das moléculas do ar ambiente.

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

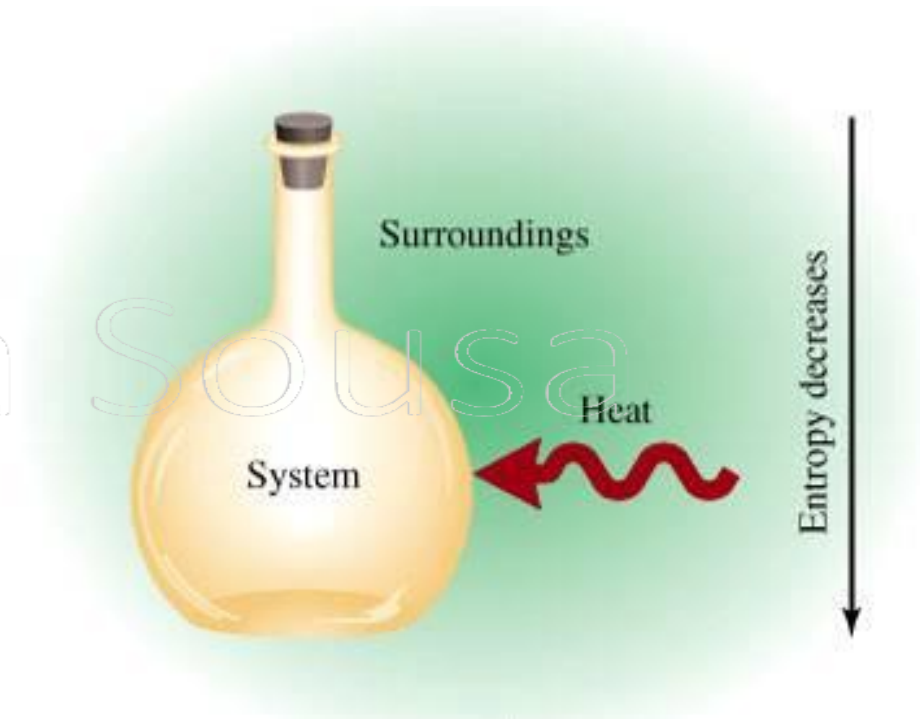
A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ Variação de entropia nas vizinhanças (ΔS_{viz})



Processo Exotérmico

$$\Delta S_{\text{viz}} > 0$$



Processo Endotérmico

$$\Delta S_{\text{viz}} < 0$$

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

- A 2ª lei mostra que processos reversíveis, que podem retornar aos seus estados iniciais, são aqueles que as mudanças no sistema e nas suas vizinhanças podem ser completamente restauradas. Já processos que causam mudanças que o sistema e todas as vizinhanças nunca poderão retornar aos seus estados iniciais são processos irreversíveis.
- **Aos engenheiros** interessa se os processos são reversíveis ou irreversíveis, em função dos equipamentos que produzem trabalho (como máquinas e turbinas), pois processos reversíveis fornecem mais trabalho que os irreversíveis. Equipamentos que requerem trabalho (como compressores, bombas e refrigeradores), se o processo é reversível necessitam menos trabalho de entrada.

Limitações da 1ª Lei – Por que nós necessitamos da 2ª lei

- ❖ A 1ª Lei expressa a relação entre trabalho e calor e nos permite definir a energia acumulada.
- ❖ A 1ª Lei não nos permite prever a extensão da conversão de energia, nem indicar se o processo de conversão é possível.

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ Limitações da 1ª Lei – Por que nós necessitamos da 2ª lei

1. **Motor a gasolina:** A energia acumulada no combustível e no ar de combustão é liberada para o motor. A energia deixa o motor como trabalho de eixo, calor e energia acumulada nos gases de exaustão. Assim, essas duas últimas energias deve ser reduzida ao mínimo. Pela 1ª lei, a perda de energia poderia ser reduzida a zero. Então, o trabalho de saída seria igual a energia na entrada. Porém, todas as tentativas de obter tal desempenho em uma máquina falharam.

2. **Uma planta de potência** requer, por exemplo, para a produção de 100 kJ de trabalho uma energia de entrada em torno de 250 kJ. Assim, para cada 100 kJ de trabalho produzido, em torno de 150 kJ é rejeitado para o meio como alguma outra forma de energia.

3. Dois blocos de cobre a diferentes temperaturas estão juntos em uma caixa termicamente isolada. A energia será transferida do bloco de maior temperatura para o de menor temperatura. Caso não exista nenhum objeto dentro da caixa, a quantidade de energia perdida por um bloco será igual a energia ganha pelo outro. Isto está de acordo com a 1ª Lei. No entanto, a 1ª Lei poderia também ser satisfeita se a energia fosse transferida do bloco de menor temperatura para o de maior, porém na prática não ocorre. Assim satisfazer a 1ª Lei não quer dizer que o processo possa ocorrer.

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ O uso da 2ª Lei permite:

- ❖ Estabelecer a direção (ou sentido) dos processos.
- ❖ Determinar a eficiência máxima possível de máquinas térmicas.
- ❖ Determinar o coeficiente de desempenho de refrigeradores.
- ❖ Avaliar quantitativamente os fatores que impedem alcançar o melhor nível de desempenho teórico.
- ❖ Determinar se um processo é possível ou não.



A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

As transformações não modificam a quantidade de energia do Universo. Apesar de permanecer inalterada, a parcela da energia disponível diminui.

Em grande parte das transformações, parte da energia converte em calor, tornando-se cada vez menor a quantidade disponível para a realizar trabalho.

A energia total do Universo permanece constante, porém a parcela disponível para realização de trabalho diminui.

A espontaneidade de um sistema está associada a um aumento da desordem, da desorganização de um sistema.

Quanto maior a entropia de um sistema, maior a tendência à espontaneidade.

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ Interpretação da entropia baseada nas máquinas térmicas

Uma máquina térmica é qualquer dispositivo que transforma calor em trabalho.

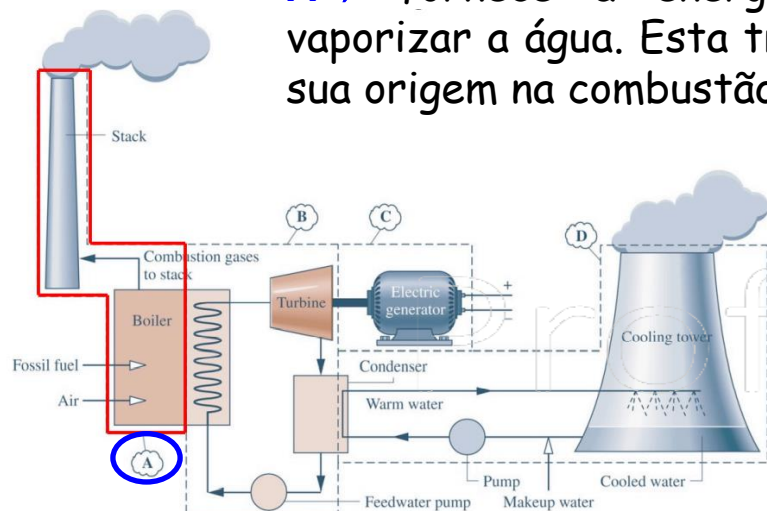
Dois enunciados comuns da segunda lei da termodinâmica são:

- ❖ **Enunciado de Kelvin-Planck:** É impossível a construção de uma máquina térmica que operando em ciclos, transforme em trabalho todo o calor a ela fornecido.
- ❖ **Enunciado de Clausius:** É impossível a construção de uma máquina térmica que, por si só, transfira calor de um corpo para outro a temperatura mais elevada.

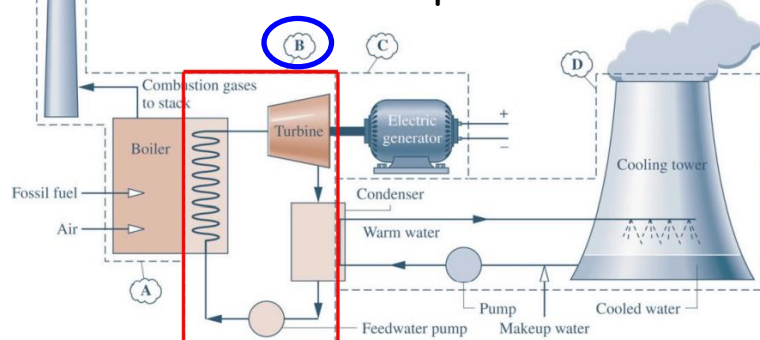
A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ Ciclos de Energia: Plantas de usinas a vapor

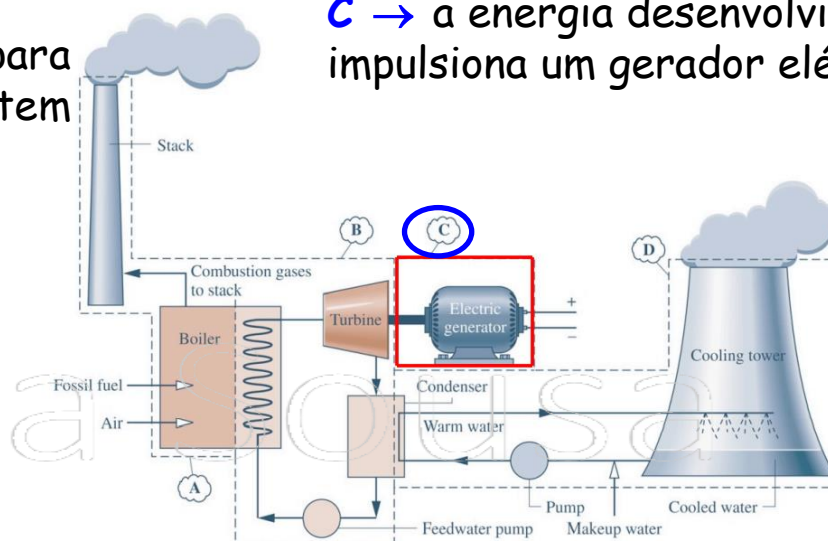
A → fornece a energia (Q) necessária para vaporizar a água. Esta transferência de calor tem sua origem na combustão do combustível



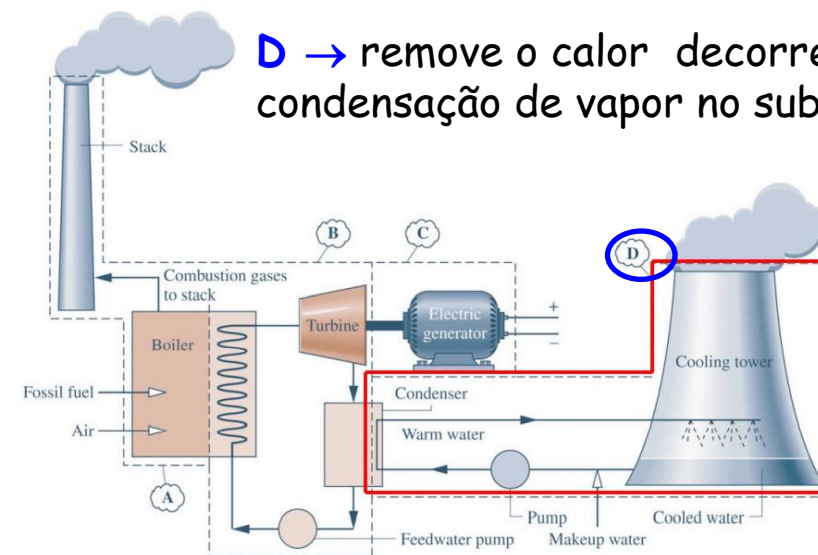
B → o vapor de água aciona a turbina acoplada a um gerador elétrico. A água então condensa e retorna para a caldeira



C → a energia desenvolvida pela turbina impulsiona um gerador elétrico.

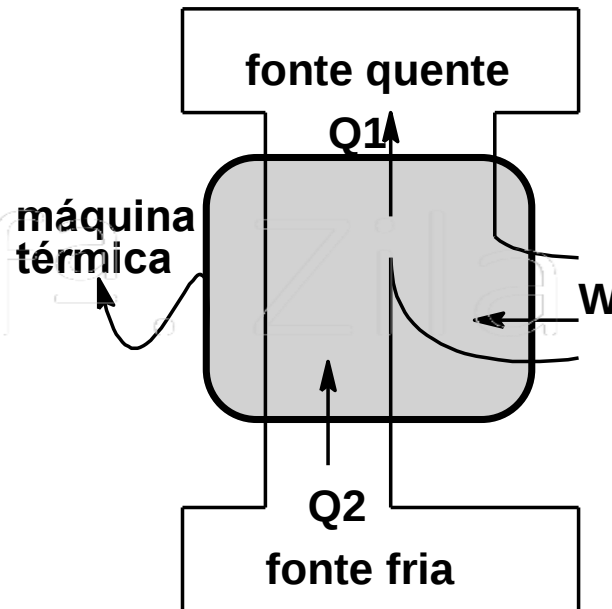
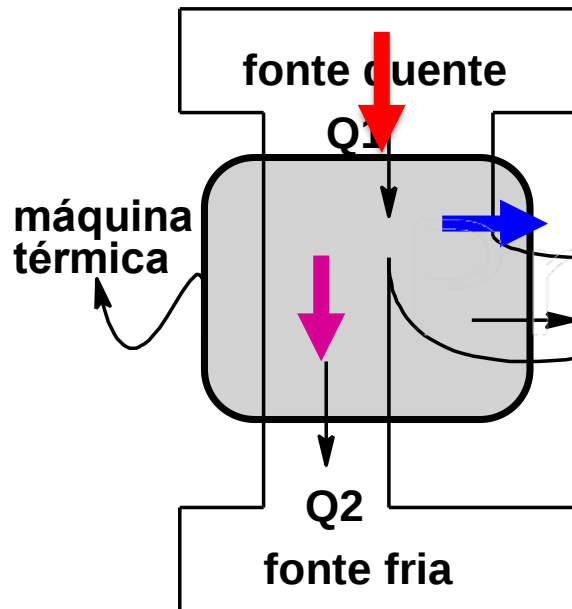


D → remove o calor decorrente da condensação de vapor no subsistema B



A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ Máquinas térmicas



$$\text{Rendimento}(r) = \frac{\text{ENERGIA}_{\text{útil}}}{\text{ENERGIA}_{\text{total}}}$$

$$r = \frac{W}{Q_1}$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

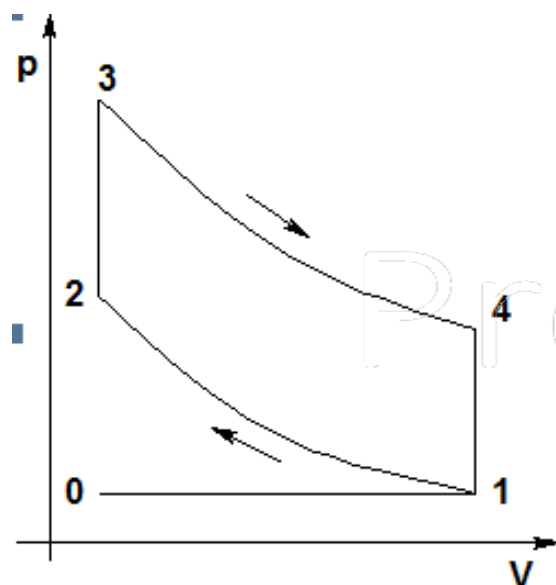
$$r = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad r = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

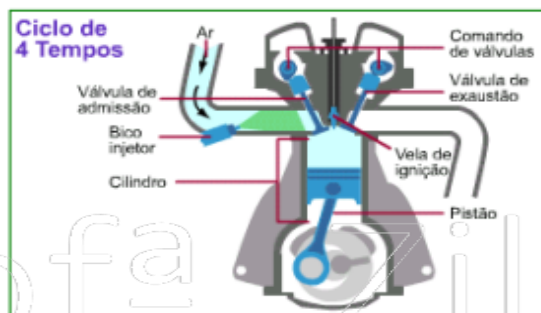
$$r = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

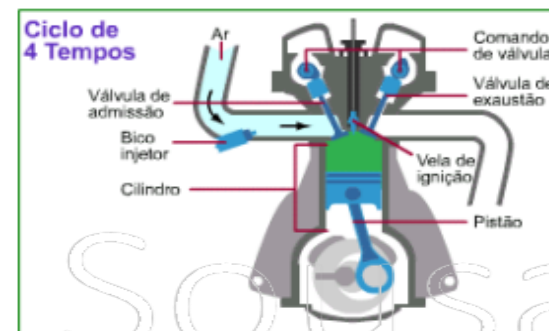
➤ Ciclo Otto (motor de explosão de quatro tempos)



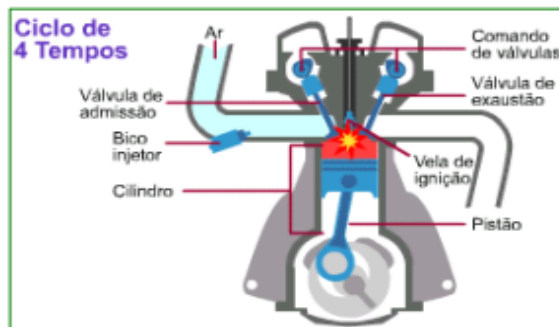
Primeiro tempo - admissão



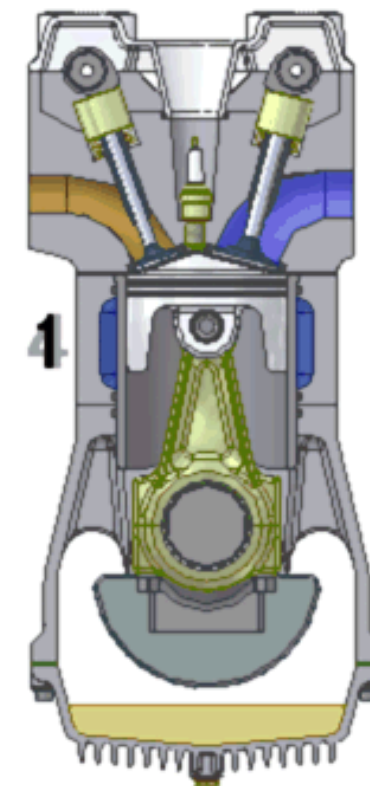
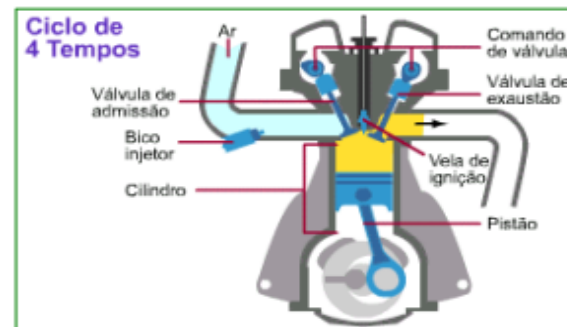
Segundo tempo - compressão



Terceiro tempo - explosão

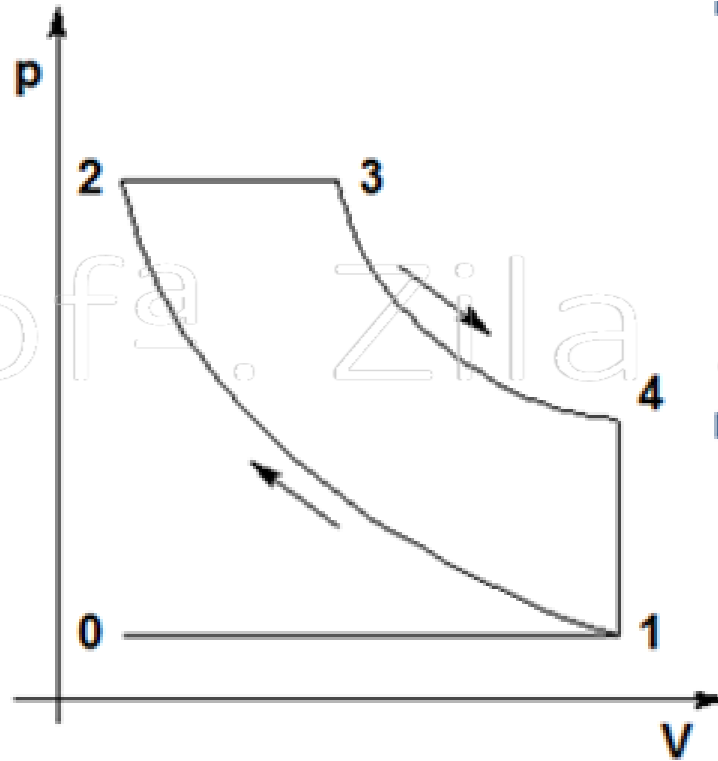


Quarto tempo - escape



A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

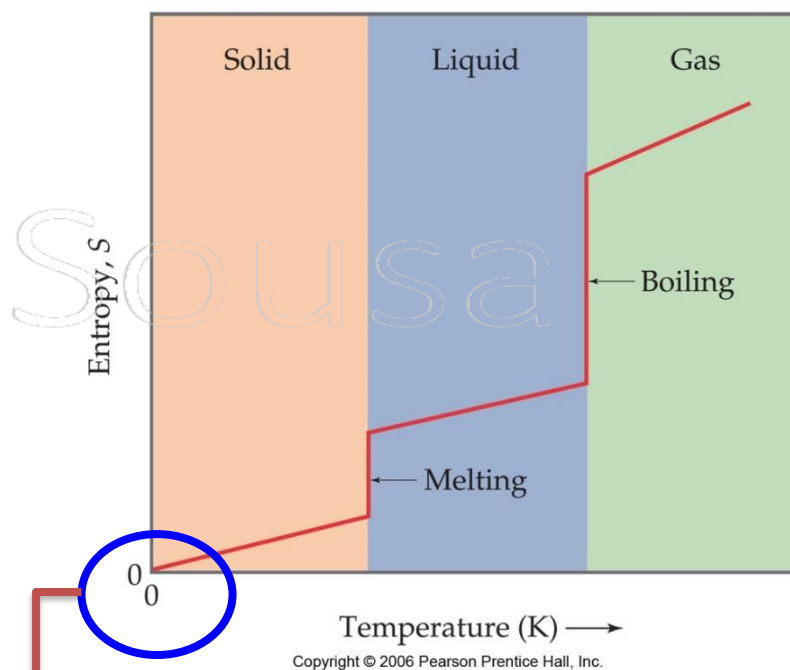
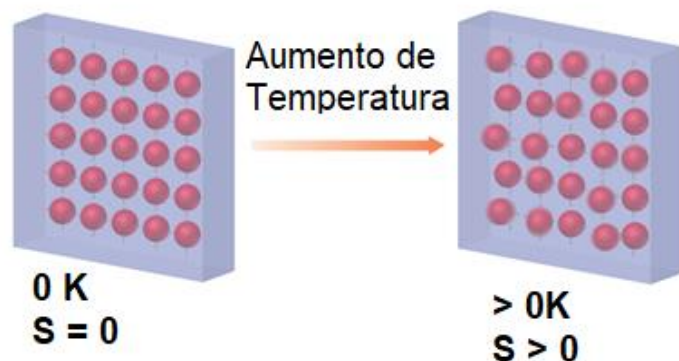
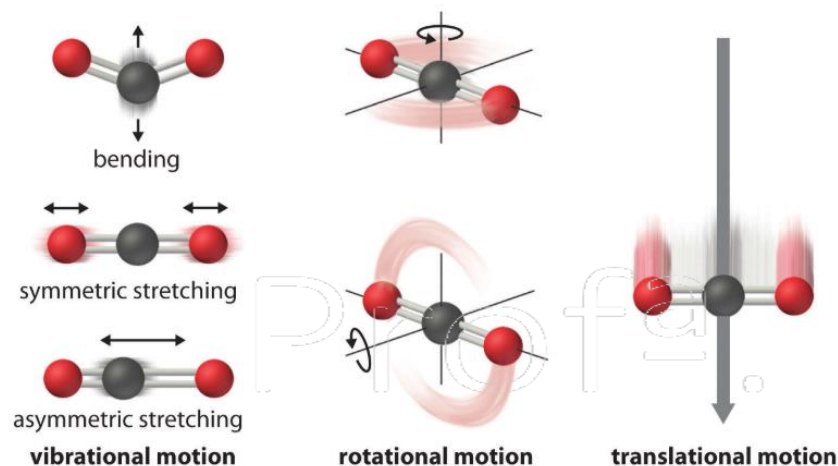
➤ Ciclo Diesel



[Motor a Gasolina VS Motor a Diesel](#)

A TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

➤ A entropia de uma substância cristalina perfeita a 0K é zero



Somente uma substância cristalina perfeitamente ordenada no zero absoluto não exibirá movimento molecular e teria entropia zero.

ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES

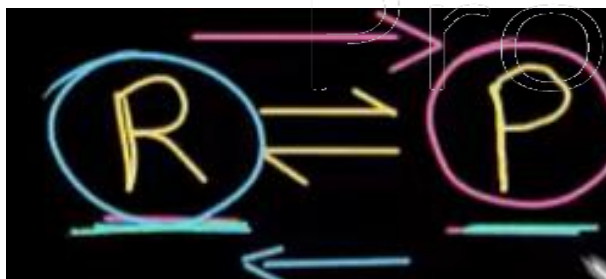
Foi visto

1. A espontaneidade de uma reação leva ao aumento da entropia (S) do universo.
2. A reação que tem ΔH grande e negativa tende a ser espontâneo.

Espontaneidade envolve dois conceitos termodinâmicos:

Entalpia (H) e entropia (S)

Energia livre Gibbs (G)



$$G = H - TS$$

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

Se $\Delta G < 0$ a reação é espontânea no sentido direto

Se $\Delta G = 0$ a reação está em equilíbrio

Se $\Delta G > 0$, a reação não é espontânea, logo é necessário que as vizinhanças façam trabalho sobre o sistema para a reação acontecer

ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES

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

Reação espontânea:

Reação exotérmicas ($\Delta H < 0$)

Com o aumento da desordem $\Delta S > 0$

$\Delta G < 0$ ($-T\Delta S < 0$)

Reação espontânea:

Reação endotérmicas ($\Delta H > 0$)

Com o aumento da desordem $\Delta S > 0$

$\Delta G < 0$ ($-T\Delta S < 0$) a temperaturas altas

Reação espontânea:

Reação exotérmicas ($\Delta H < 0$)

Com o diminuição da desordem $\Delta S < 0$

$\Delta G < 0$ ($-T\Delta S > 0$) a temperaturas baixas

Reação NÃO espontânea:

Reação endotérmicas ($\Delta H > 0$)

Com a diminuição da desordem $\Delta S < 0$

$\Delta G > 0$ SEMPRE ($-T\Delta S < 0$)



ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES

I

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S > 0$$

Espontânea em todas as
T

II

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta S > 0$$

Espontânea em T altas

III

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S < 0$$

Espontânea em T baixas

IV

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta S < 0$$

Não espontânea



➤ 1ª Lei da Termodinâmica

- ❖ Energia do universo é constante;
- ❖ A mudança na energia interna de um sistema é a soma do calor transferido e do trabalho realizado;
- ❖ A pressão constante, o fluxo de calor (q) e a energia interna (E ou U) estão relacionados à entalpia do sistema (H).

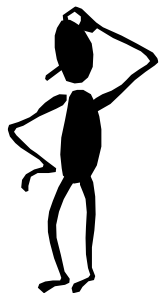
➤ 2ª Lei da Termodinâmica

- ❖ A lei que exprime a noção de que há um sentido intrínseco nos processos que ocorrem espontaneamente ($\Delta S_{\text{univ}} > 0$).

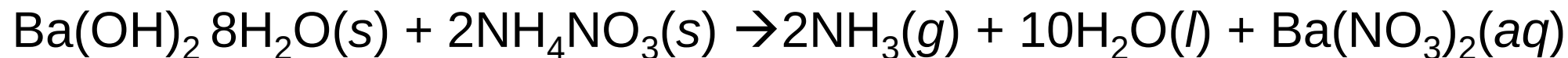
➤ 3ª Lei da Termodinâmica

- ❖ A entropia de uma substância cristalina perfeita a $T = 0 \text{ K}$ é zero.

PROCESSOS QUE LEVAM A UM AUMENTO NA ENTROPIA ($\Delta S > 0$)



Na reação endotérmica do hidróxido de bário sólido octahidratado e do nitrato de amônio sólido. Preveja o sinal de ΔS para esta reação.

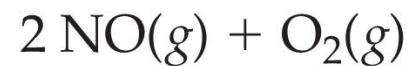
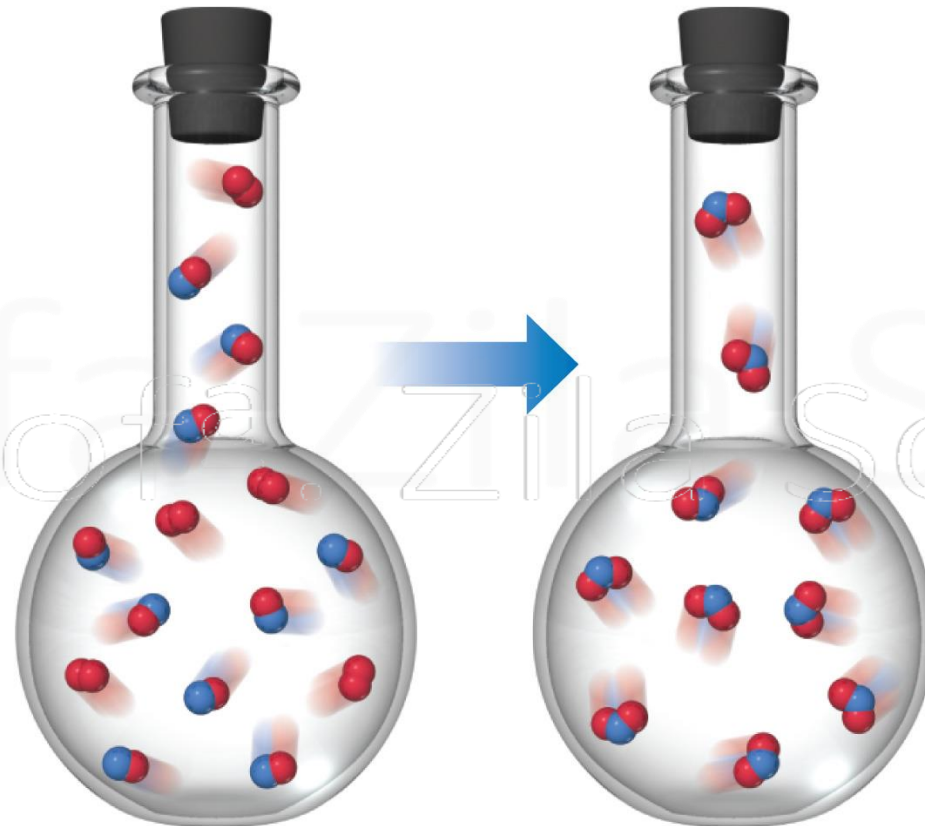
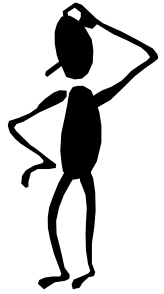


Profª. Zila Sousa

3 moles de reagentes produzem 13 moles de produtos. Os reagentes sólidos produzem produtos gasosos, líquidos e aquosos.

ΔS é positivo ($\Delta S > 0$) .

PROCESSOS QUE LEVAM A UM AUMENTO NA ENTROPIA ($\Delta S < 0$)



Uma reação que leva à redução do número de moléculas gasosas geralmente acarreta a diminuição da entropia.

PROCESSOS FÍSICOS



Como a entropia de um sistema muda para cada um dos processos a seguir?

(a) Vapor de água condensado

A aleatoriedade diminui

Entropia diminui ($\Delta S < 0$)

(b) Formação de cristais de sacarose a partir de uma solução supersaturada

A aleatoriedade diminui

Entropia diminui ($\Delta S < 0$)

(c) Aquecimento de gás hidrogênio de 60 °C para 80 °C

A aleatoriedade aumenta

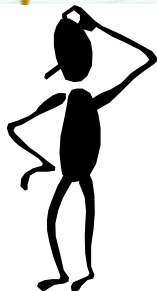
Entropia aumenta ($\Delta S > 0$)

(d) Sublimação (sólido $\rightarrow$ gasoso) do gelo seco

Aleatoriedade aumenta

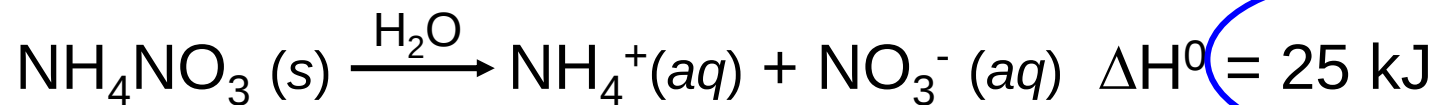
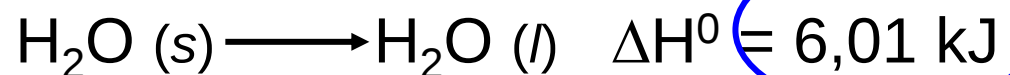
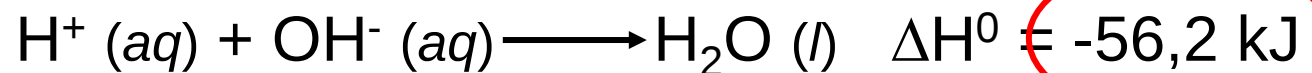
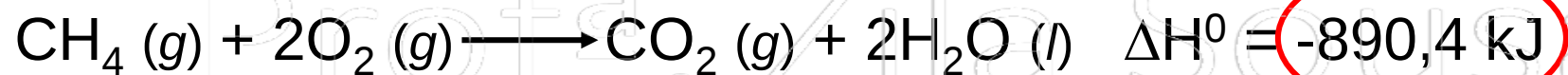
Entropia aumenta ($\Delta S > 0$)

EXERCÍCIO



Uma diminuição da entalpia significa que processo ocorre espontaneamente?

Reações espontâneas

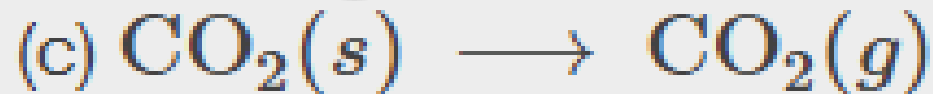


EXERCÍCIO

Preveja o sinal da alteração de entropia para os seguintes processos. Indique o motivo de cada uma das suas previsões.



(b) the freezing of liquid water



- a) positivo; O sólido se dissolve para dar um aumento de íons móveis em solução.
- (b) negativo; O líquido se torna um sólido mais ordenado.
- (c) positivo; O sólido relativamente ordenado se torna um gás.
- (d) positivo; Há um aumento líquido na quantidade de espécies gasosas.



BIBLIOGRAFIA

- Atkins, P.; Jones, L.; Laverman, L.; **Princípios da Química**, Bookman, Porto Alegre, 2018.
- Brown, T. L., Lemay, Jr. H. E., Bursten, B. E., **Química Ciência Central**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 7ª Ed., Volumes único, Rio de Janeiro, 1997.
- Kotz, J.; Treichel, P.; Weaver, G.; **Química Geral e Reações Químicas**, Vol. 1, Cengage Learning, São Paulo, 2010.
- Russell, J. B.; **Química Geral**, Vols. 1 e 2, Makron Books, São Paulo, 1994.
- Flowers, P.; Theopold, K.; Langley, R.; Robinson, W. R.; **Chemistry 2e**, Publisher/website:OpenStax, Houston, Texas, 2019.
- Chang, R.; Overby, J.; **General Chemistry: the essential concepts**, McGraw-Hill, New York, NY, 2008.
- www.zilasousa.com.br