



Universidade de Brasília
Instituto de Química



TERMODINÂMICA

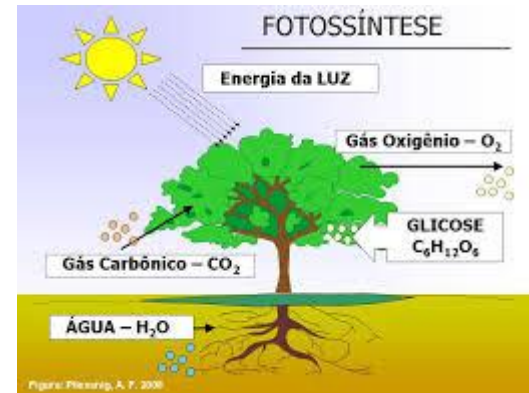
NAYARA DANTAS COUTINHO CARVALHO

Aulas Ministradas referente a Disciplina Supervisionada da Pós-Graduação:
Estágio em Docência em Química

Junho/2015



Combustão



fotossíntese

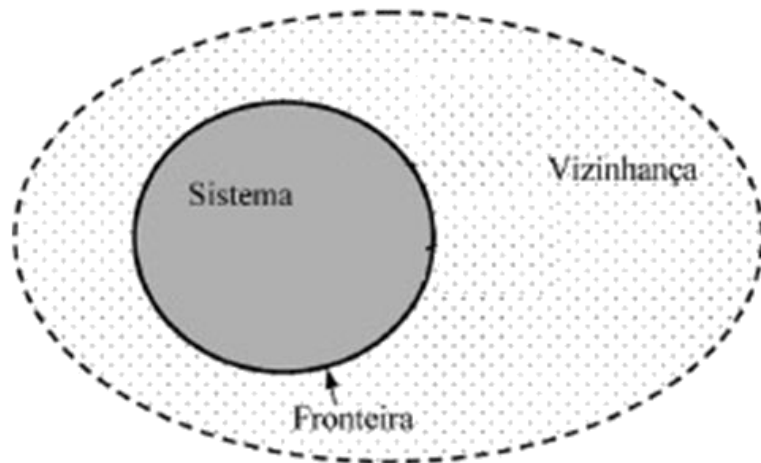
TERMODINÂMICA AJUDA A COMPREENDER AS VARIAÇÕES ENERGÉTICAS QUE ACOMPANHAM AS MUDANÇAS QUÍMICAS

DEFINIÇÃO

é um conjunto de princípios que regem as transformações de energia.

Portanto é o estudo do calor, trabalho, energia e a mudança que eles provocam nos estados dos sistemas.

Sistema e Vizinhanças



O sistema e a vizinhança separadas pela fronteira

sistema: é a parte do universo que desejamos estudar e que pode conter matéria, radiação ou ambos. O sistema é separado do universo por fronteiras cuja forma é arbitrária (por nós definidas de acordo com nosso interesse) e que podem ser fixas ou móveis

- **vizinhança:** é o restante do universo

Sistema e Vizinhanças

Sistema Aberto

pode trocar matéria e energia com a vizinhança

Sistema Fechado

Não pode trocar matéria com a vizinhança, mas pode trocar energia (trabalho e calor)

Sistema Isolado

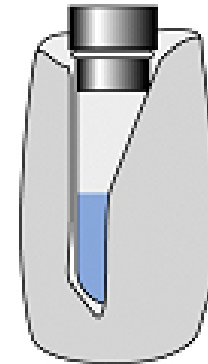
Não ocorre interações de nenhuma maneira com a vizinhança. Não há troca de matéria e energia.



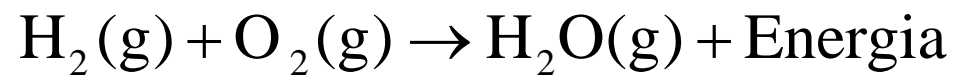
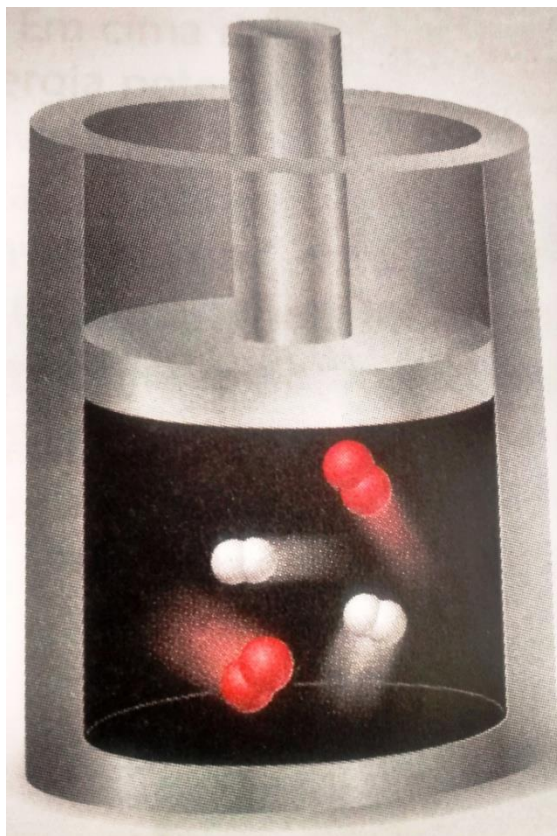
Open



Closed



Isolated



Sistema fechado

O QUE SÃO PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS?

São variáveis que descrevem o estado termodinâmico do sistema (temperatura, pressão, volume)

Sistema está em **equilíbrio** quando as propriedades termodinâmicas não mudam com o tempo, neste caso, dizemos que o sistema está em um estado termodinâmico definido.

Equação de estado: é um equação que relaciona as variáveis pelas quais o sistema pode ser descrito.

O QUE SÃO PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS INTENSIVAS E EXTENSIVAS?

Propriedades termodinâmicas intensivas não dependem da extensão do sistema, ou seja, são independentes do tamanho ou da quantidade de matéria (**temperatura, pressão, ponto de fusão, ponto de ebulição**)

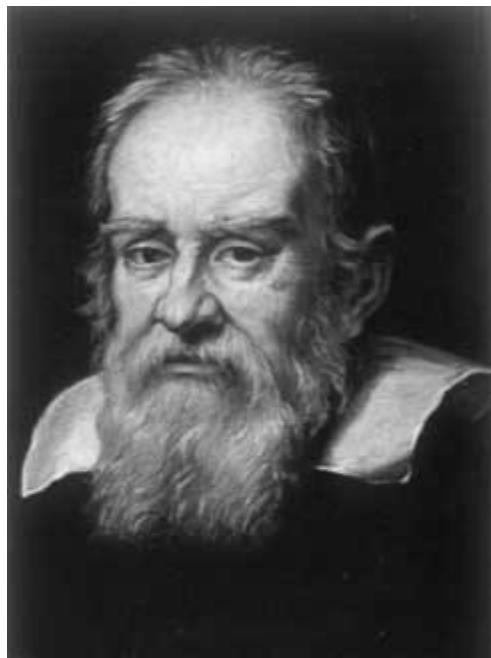
Propriedades termodinâmicas extensivas dependem da extensão do sistema e variam de forma proporcional com o tamanho ou quantidade de matéria existente em um dado sistema (**massa, volume, quantidade de matéria, energia interna, entalpia, capacidade calorífica, energia de Gibbs**)

TEMPERATURA

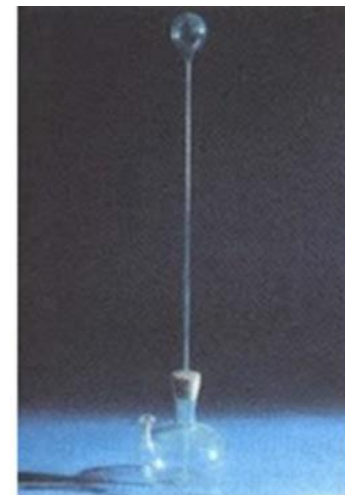
É UMA PROPRIEDADE QUE NOS INDICA O SENTIDO DO FLUXO DE ENERGIA (CALOR) ENTRE DOIS SISTEMAS A E B

COMO PODEMOS MEDIR A TEMPERATURA?

TERMOSCÓPIOS



Galileu Galilei



Instrumento que permite avaliar qualitativamente o aumento ou a diminuição de temperatura

TERMÔMETROS

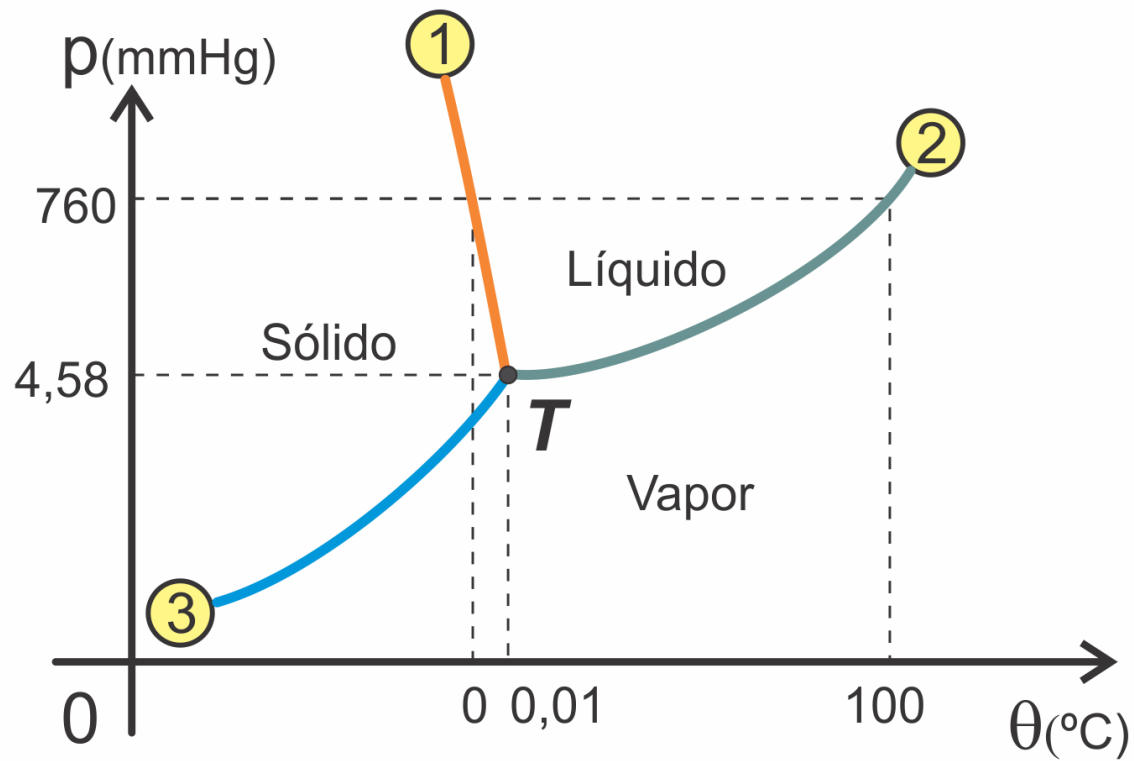
Quando calibramos um termoscópio temos um termômetro



Anders Celsius
(1701-1744)



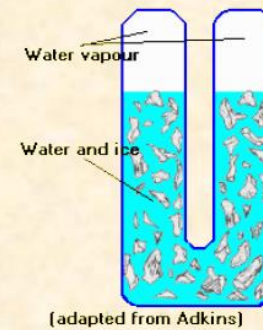
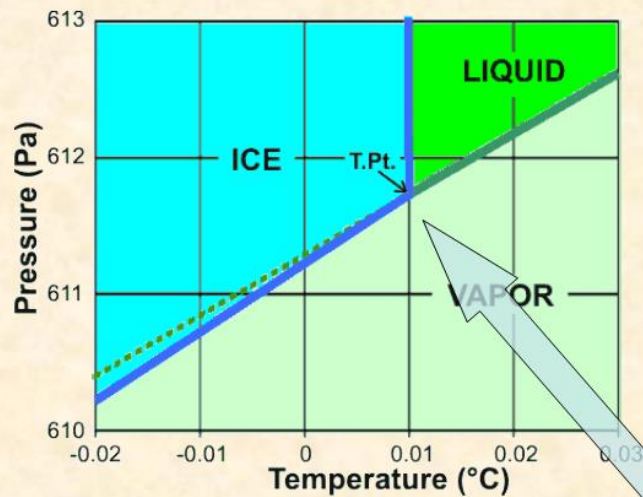
Escala Celsius



Qual o problema com essa calibração?

Medidas de temperatura & escala Kelvin

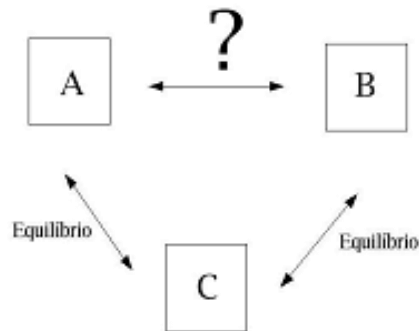
O ponto triplo da água:
gelo água e vapor podem coexistir em equilíbrio térmico para somente um conjunto de valores para temperatura e pressão



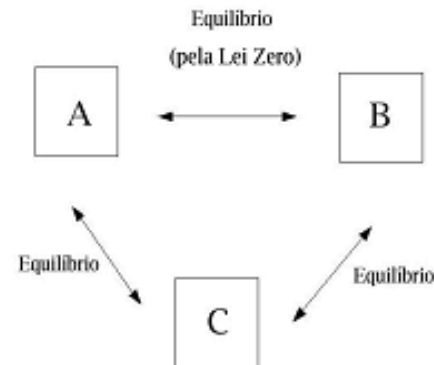
$$T_3 = 273,16\text{K}$$

LEI ZERO DA TERMODINÂMICA: SE DOIS CORPOS A E B ESTÃO EM EQUILÍBRIO TÉRMICO COM UM TERCEIRO CORPO C, ENTÃO ESTÃO EM EQUILÍBRIO ENTRE SI.

- sabe-se que A e B estão em equilíbrio com C



- a Lei Zero afirma que A e B também estão em equilíbrio entre si



SE DOIS CORPOS ESTÃO EM EQUILÍBRIO TÉRMICOS A TEMPERATURA DE AMBOS É A MESMA

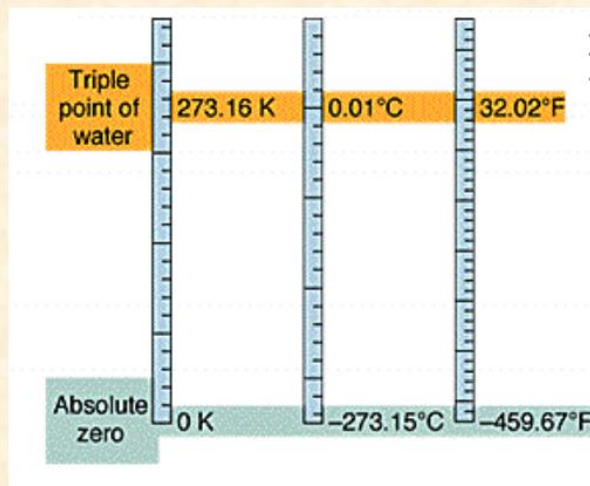


$$\Delta V = \beta \cdot V_0 \cdot \Delta T \qquad h = \frac{\text{Volume}}{\text{Área}}$$

$$\Delta h = \frac{\beta \cdot V_0 \cdot \Delta T}{A}$$

Qual o valor de Δh para uma variação de temperatura de 20° para um termômetro de mercúrio com raio de 0.015 cm . $B=1.8 \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$ (coeficiente de dilatação volumétrica)

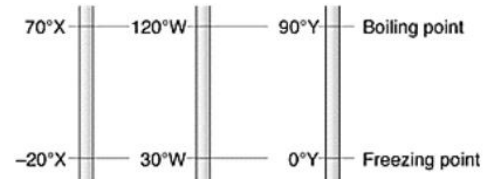
$$\Delta h = 5\text{cm}$$



Kelvin, Celsius, Fahrenheit

TABLE 19-1 SOME CORRESPONDING TEMPERATURES

TEMPERATURE	°C	°F
Boiling point of water ^a	100	212
Normal body temperature	37.0	98.6
Accepted comfort level ^a	20	68
Freezing point of water ^a	0	32
Zero of Fahrenheit scale	Å - 18	0
Scales coincide	- 40	- 40



$$\frac{T_C - 0}{100} = \frac{T_F - 32}{180} = \frac{T_K - 273}{100} = \frac{T_w - 30}{90}$$

TRABALHO (w)

É a energia necessária para mover promover um deslocamento contra uma força.

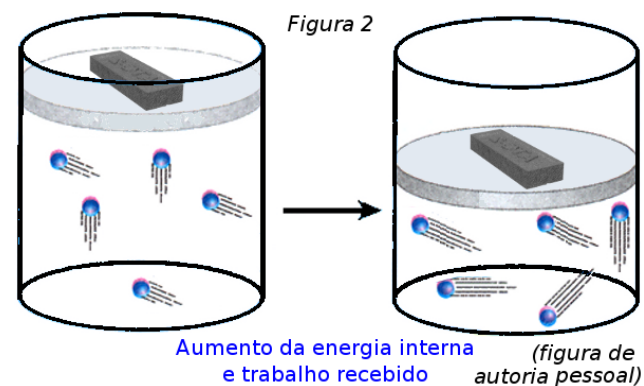
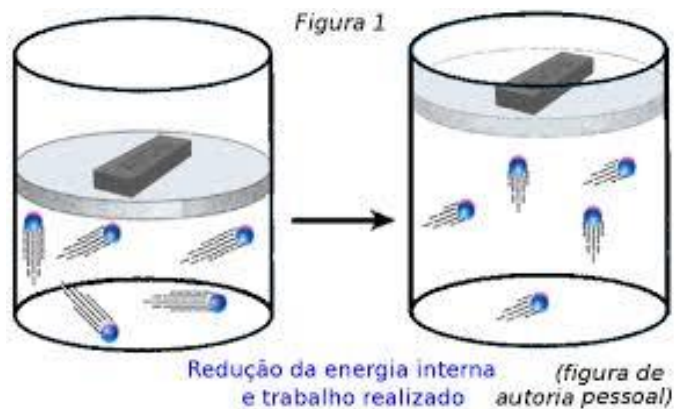
- Um peso é levantado contra a força da gravidade
- Uma reação realiza trabalho quando empurra uma corrente elétrica em um circuito
 - Trabalho de expansão de um gás.

Se o sistema é isolado termicamente

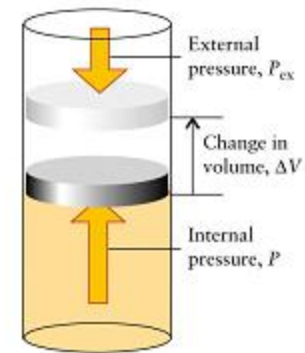
$$\Delta U = w$$

TRABALHO (w)

- w tem sinal negativo se a realização de trabalho *diminuir* a energia do sistema
 $\Rightarrow w$ foi feito *pelo* sistema
- w tem sinal positivo se a realização de trabalho *aumentar* a energia do sistema
 $\Rightarrow w$ foi feito *sobre* o sistema



Expansão ou compressão de um gás



- em ambos os casos, o *módulo* do trabalho será

$$Mgh = \frac{Mg}{A} Ah = P_{ext} \Delta V$$

$M \equiv$ massa do pistão

Expansão ou compressão de um gás

- expansão:
 - gás perde energia \implies **trabalho negativo**
 - ΔV positivo $\implies w = -P_{ext}\Delta V$
- compressão:
 - gás ganha energia \implies **trabalho positivo**
 - ΔV negativo $\implies w = -P_{ext}\Delta V$

Trabalho de um gás a pressão externa constante

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

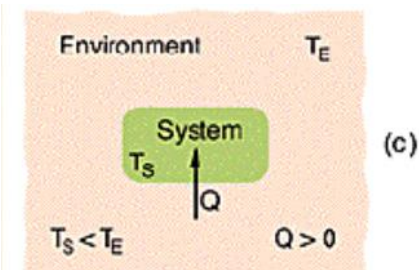
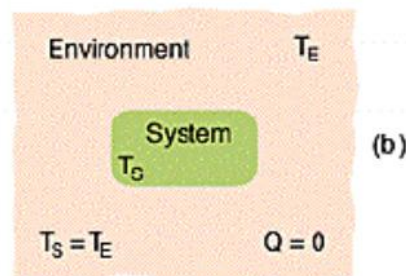
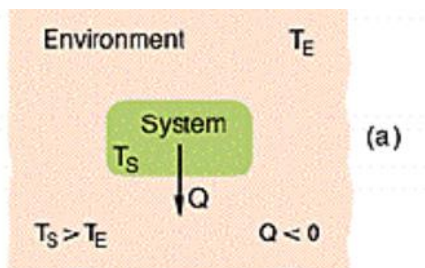
Trabalho de um gás se a pressão externa varia

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

CALOR (q)

é a energia transmitida entre o sistema e a vizinhança como resultado de uma diferença de temperatura (desequilíbrio térmico)

- q tem sinal positivo \Rightarrow se transferido *para dentro do sistema*
- q tem sinal negativo \Rightarrow se transferido *para fora do sistema*



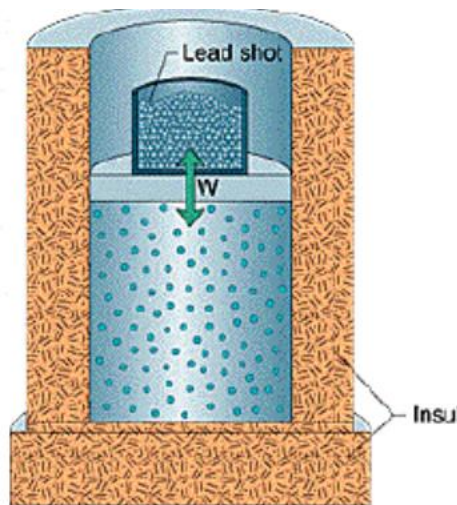
$$1\text{cal} = 4,184\text{ J}$$

energia interna (U): é a capacidade total que um sistema tem de realizar trabalho

- U aumenta se calor é absorvido ou se trabalho é realizado sobre o sistema
- o sistema troca energia *com a vizinhança*
 - \Rightarrow a energia total é conservada
 - \Rightarrow se o sistema ganha energia, a vizinhança perde energia
 - \Rightarrow se o sistema perde energia, a vizinhança ganha energia
- Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = q + w$$

Processos Adiabáticos: É um processo que ocorre tão rapidamente ou ocorre tão isolado que não há transferência de calor.



$$\Delta U = q + w$$

$$q = 0$$

$$\Delta U = w$$

Quando gás passa por uma expansão adiabática,
Sua temperatura diminui.

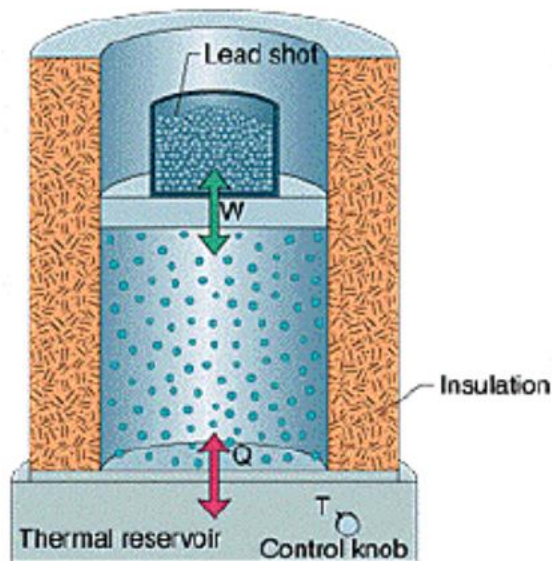
Quando gás passa por uma compressão adiabática,
Sua temperatura aumenta.

Processos isométricos (Volume constante): Por exemplo um gás mantido em um recipiente não deformável.

$$\Delta U = q + w$$

$$w = 0$$

$$\Delta U = q$$



Quando gás absorver calor sua temperatura aumenta.

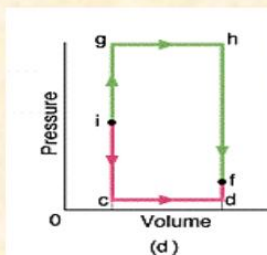
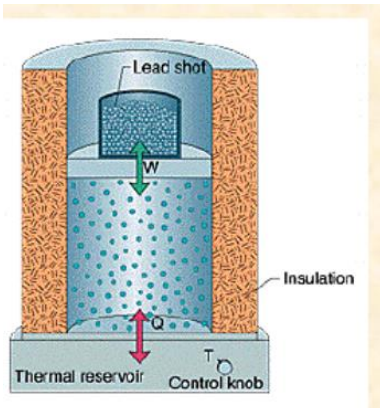
Quando gás libera calor sua temperatura diminui.

Processos cíclicos: Os estados inicial e final do sistema são o mesmo. Logo sua energia interna (e temperatura) tem que ser a mesma.

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = 0$$

$$w = q$$



Quando um gás recebe calor a T const. ele expande.

Quando um gás libera calor a T const. ele contrai.

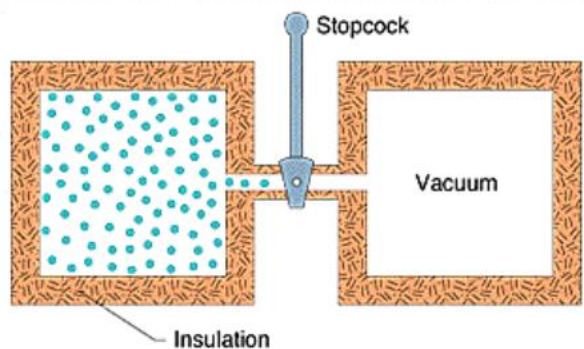
Processos cíclicos são curvas fechadas em um Diagrama p-V.

Expansão livre: São processos adiabáticos nos quais nenhum trabalho é realizado.

$$\Delta U = q + w$$

$$w = q = 0$$

$$\Delta U = 0$$



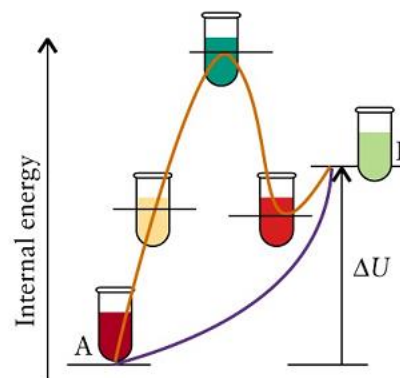
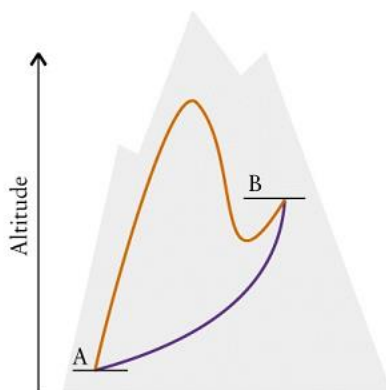
A temperatura do gás no estado inicial e final tem que ser a mesma.

São processos súbitos em que não se conhece a pressão e volume nos estados intermediários.

- Quando as propriedades termodinâmicas de um sistema não mudam com o tempo, dizemos que o sistema está num **estado termodinâmico** definido
- **função de estado:** propriedade cujo valor depende apenas do estado no qual o sistema se encontra
- em outras palavras, a variação de uma função de estado durante um processo pode ser calculada sabendo-se apenas o valor desta função no início e no final do processo!
- exemplos: volume, energia interna (U), etc.

FUNÇÕES DE ESTADO

Dados um estado inicial e um estado final, a variação da função de estado será sempre a mesma **qualquer que seja o caminho percorrido pelo sistema**



O Trabalho (w) não é uma função de estado

- o valor do trabalho de compressão ou expansão de um gás varia de acordo com a pressão externa utilizada
- o trabalho para levar o sistema de um estado inicial para um estado final depende de *como* isto é feito
⇒ **trabalho depende do caminho**
- trabalho está associado ao *processo* e não ao sistema
- ou seja, w não pode ser uma função de estado
- por isso, w **não tem uma diferencial exata**
- em outras palavras, **está errado escrever**

$$\Delta w = w_2 - w_1$$

O Calor (q) não é uma função de estado

- podemos levar um sistema de um estado (1) a um outro estado (2) realizando diferentes quantidade de trabalho e transferindo diferentes quantidades de calor
- q também **depende do caminho** (assim como o trabalho)
- ou seja, q **não é uma função de estado**
- por isso, q **não tem uma diferencial exata**
- em outras palavras, **está errado escrever**

$$\cancel{\Delta q = q_2 - q_1}$$

Exemplo: Os gases hidrogênio e oxigênio, no cilindro, são queimados. Enquanto a reação ocorre, o sistema perde 1.150 J de calor para a vizinhança. A reação faz também com que o êmbolo suba à medida que os gases se expandem. O gás em expansão realiza 480 J de trabalho na vizinhança à medida que pressiona a atmosfera. Qual a mudança na energia interna do sistema?

$$Q = -1150 \text{ J}$$

$$W = -480 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = -1630 \text{ J}$$

Transferência de calor a pressão constante

- processos que ocorrem a pressão constante (por exemplo, à pressão atmosférica) são particularmente importantes em Química
- há alguma relação simples, análoga a $\Delta U = q_V$ para processos a pressão constante?
- novamente, consideramos um processo *reversível* onde apenas haja trabalho de expansão ou compressão do sistema (não apenas gases)
- se $p = cte$.

$$\Delta U = q + w = q - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = q - \int_{V_1}^{V_2} p dV = q - p \int_{V_1}^{V_2} dV$$

- utilizando o subíndice p para deixar claro que o calor foi transferido a pressão constante, a expressão acima fica assim

$$q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Transferência de calor a pressão constante

- em analogia com $\Delta U = q_v$, gostaríamos que o membro direito da expressão

$$q_p = \Delta U + p\Delta V$$

correspondesse à variação de alguma função de estado do sistema

Entalpia: $H = U + pV$

- a diferencial da entalpia pode ser escrita como

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

- se a pressão do sistema não varia durante o processo, $dp = 0$, de modo que a entalpia é a função que procuramos:

$$(dH)_p = (dU + pdV)_p \Rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V = q_p$$

Capacidade calorífica

- quando um sistema absorve calor, há uma mudança na temperatura
- o quanto a temperatura muda depende do próprio sistema e também do processo utilizado
- **capacidade calorífica:** quantidade medida experimentalmente que nos dá informação sobre como a temperatura do sistema muda quando ele é aquecido
- se uma quantidade infinitesimal de calor δq é adicionada ao sistema, ocorre uma mudança infinitesimal dT
- matematicamente, a capacidade calorífica é definida pelo limite, quanto $\delta q \rightarrow 0$, da expressão abaixo
($y \equiv$ parâmetro mantido constante. Ex.: volume, pressão)

$$C_y = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_y$$

Variação de entalpia $\times C_p$

- vimos que $\Delta H = q_p \implies (\delta q)_p = dH$
- aplicando a definição de capacidade calorífica para um processo a pressão constante, temos

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

- se C_p não variar durante o processo
(o que pode ocorrer num caso mais geral. Ex.: mudança de fase)

$$dH = C_p dT \implies \Delta H = C_p \Delta T \implies C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Variação da energia interna $\times C_V$

- vimos que $\Delta U = q_V \implies (\delta q)_V = dU$
- aplicando a definição de capacidade calorífica para um processo a volume constante, temos

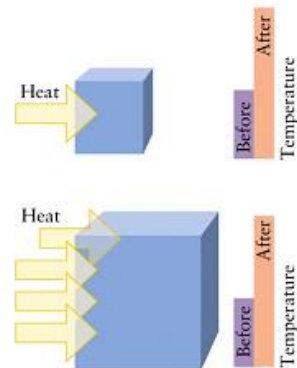
$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- se C_V não variar durante o processo
(o que pode ocorrer num caso mais geral. Ex.: mudança de fase)

$$dU = C_V dT \implies \Delta U = C_V \Delta T \implies C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Calor específico (capacidade calorífica específica)

- pela definição, a capacidade calorífica depende da massa do sistema, sendo uma *quantidade extensiva*



- o calor específico ou “capacidade calorífica específica” não depende da massa ($m \equiv$ massa da amostra)

$$C_{p,s} = \frac{C_p}{m}$$

Capacidade calorífica molar

- definimos também a “capacidade calorífica molar” ($n \equiv$ número de mols da amostra)

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

$C_s, C_m \implies$ *quantidades intensivas*

moléculas mais complexas

⇒ maior número de modos de armazenar energia

⇒ maior a capacidade calorífica

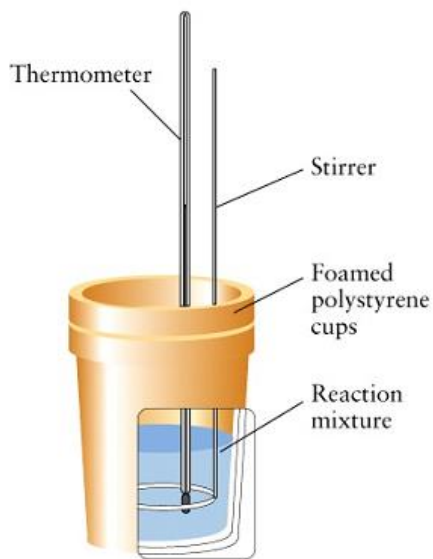
TABLE 6.2 Specific and Molar Heat Capacities of Common Materials*

Material	Specific heat capacity, $\text{J}\cdot(\text{°C})^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Molar heat capacity, $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
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

* More values are available in Appendices 2A and 2D; values assume constant pressure. Specific heat capacities commonly use degrees Celsius in their units, whereas molar heat capacities commonly use kelvins. All values except that for ice are for 25°C.

Calorímetro

- dispositivo no qual o calor transferido é monitorado medindo mudanças de temperatura
- exemplo de um calorímetro a pressão constante



Mudanças de entalpia em reações químicas

Termoquímica

- o estudo das trocas de energia em forma de calor envolvidas em reações químicas é chamado *Termoquímica*.
- a entalpia total de um sistema pode ser calculada como a soma das entalpias dos componentes individuais
- a mudança de entalpia numa reação química é calculada somando a entalpia total dos produtos e subtraindo a entalpia total dos reagentes

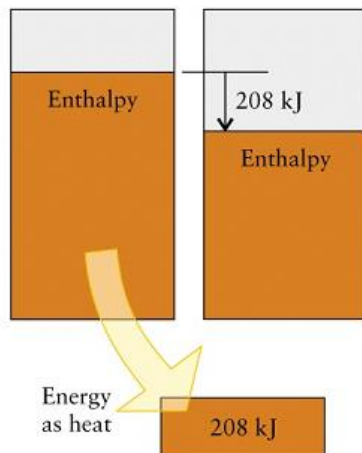
$$\Delta_r H = H_{prod} - H_{reag}$$

Reações exotérmicas e endotérmicas

- **reação exotérmica:**

⇒ libera calor

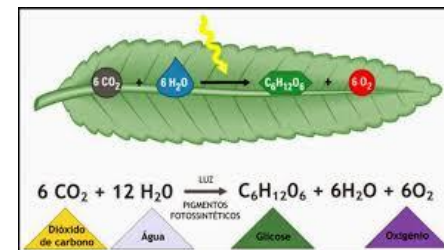
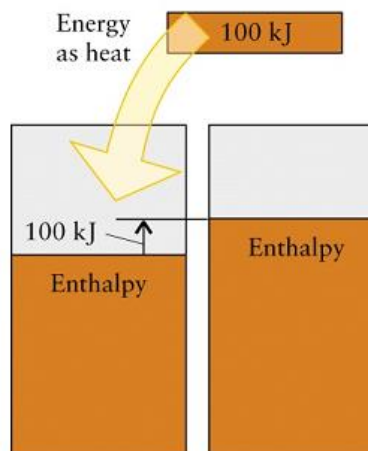
⇒ $\Delta_r H < 0$



- **reação endotérmica:**

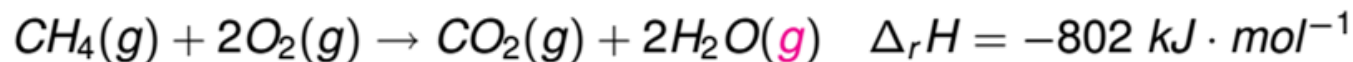
⇒ absorve calor

⇒ $\Delta_r H > 0$

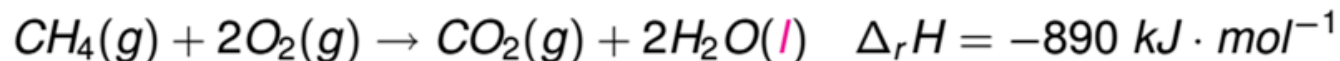


Equação termoquímica e Entalpia de reação ($\Delta_r H$)

- exemplo:



- exemplo:



- ATENÇÃO:
coeficientes estequiométricos não têm unidade

Reação	Processo	Símbolo
reação genérica	reagentes \rightarrow produtos	$\Delta_r H$
formação	elementos \rightarrow composto	$\Delta_f H$
combustão	composto (s,l,g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_c H$
fusão	s \rightarrow l	$\Delta_{fus} H$
vaporização	l \rightarrow g	$\Delta_{vap} H$
sublimação	s \rightarrow g	$\Delta_{sub} H$
transição	fase $\alpha \rightarrow$ fase β	$\Delta_{trs} H$

- entalpia de vaporização

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

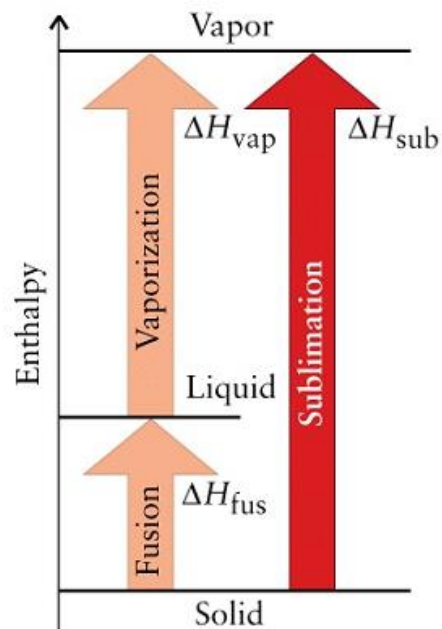
- entalpia de fusão

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

- entalpia de sublimação

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

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



Curva de aquecimento

