



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química



Termodinâmica

Professora: Melissa Soares Caetano

Disciplina QUI 217

Espontaneidade e Equilíbrio

Condição de espontaneidade da definição de dS

$$dS > \frac{q_{rev}}{T} \qquad TdS > q_{rev}$$

Primeiro princípio

$$dU = q - w$$

$$q = dU + w$$

**Transformação
isotérmica**

$$TdS = d(TS)$$

Sistema produzindo trabalho

$$TdS > dU + w$$

$$-dU + TdS > w$$

$$-d(U - TS) > w$$

Transformações a temperatura constante

Combinação U-TS função de estado do sistema = A

$$A = U - TS \quad \text{Energia de Helmholtz}$$

$$-d(U - TS) > w$$

$$-dA > w$$

Trabalho máximo produzido numa transformação isotérmica é menor ou igual à diminuição da energia de Helmholtz



Transformações a pressão e temperatura constantes

$$TdS > dU + w \qquad w = pdV + w_a$$

**Transformação
isotérmica**

**Pressão
constante**

$$TdS = d(TS)$$

$$pdV = d(pV)$$

$$-d(U + pV - TS) > w_a$$

Combinação U+pV-TS função de estado do sistema = G

Transformações a pressão e temperatura constantes

Energia de Gibbs

$$G = U + pV - TS = H - TS = A + pV$$

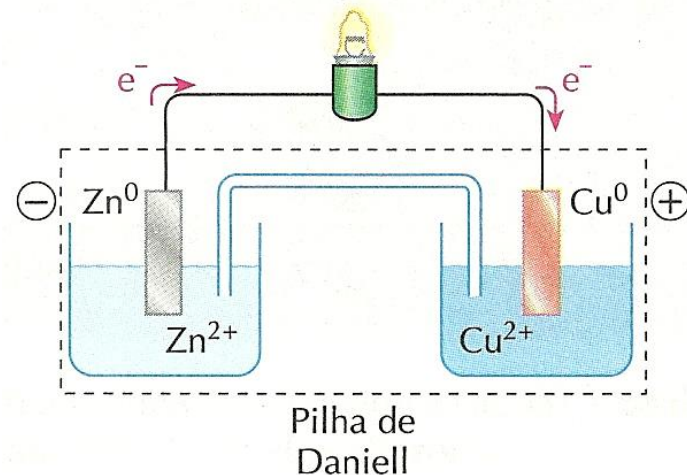
$$-d(U + pV - TS) > w_a$$

$$-dG > w_a$$

Diminuição da energia de Gibbs associada a uma mudança de estado a T e p constante é igual ao trabalho diferente do trabalho de expansão que se poderia obter na transformação

Reação química da pilha de forma a produzir trabalho elétrico

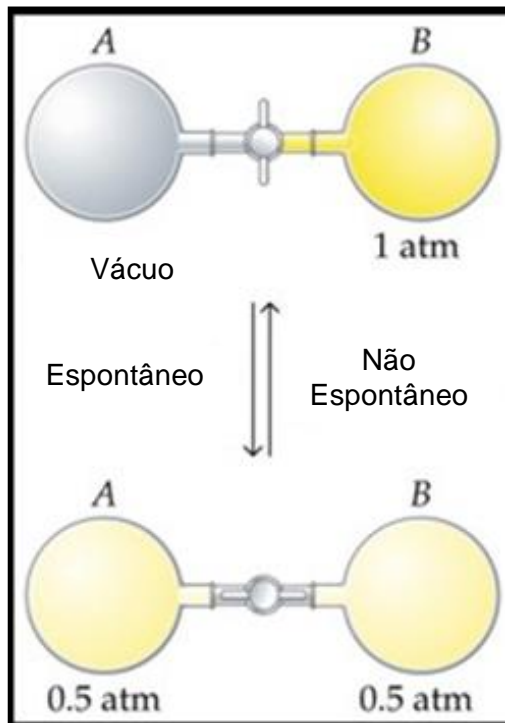
$$W_a = W_{eletrico}$$



Transformações a pressão e temperatura constantes

Interesse não é na produção trabalhos diferentes do trabalho de expansão

$$-dG > w_a^0 \quad dG < 0$$



Maioria das transformações são sujeitas a condição de T e p constantes

$\Delta G < 0$ transformação espontânea

$\Delta G = 0$ sistema está em equilíbrio

$\Delta G > 0$ transformação não espontânea

A Termodinâmica nos diz se pode ocorrer, a Cinética nos diz quanto tempo levará para acontecer

Forças responsáveis pelas transformações naturais

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

↓
Contribuição
energética

↓
Contribuição
entrópica

$$\Delta H < 0 \text{ e } \Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0$$

Sistema pode tolerar uma diminuição de ΔS se ΔH suficientemente negativo para contrabalançar o segundo termo

Energia de Gibbs padrão de reação

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{Produtos}} \nu G_m^0 - \sum_{\text{Reagentes}} \nu G_m^0$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Exemplo

Calcule a variação da energia de Gibbs molar para o processo $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ a 95°C . A entalpia de vaporização é $40,7\text{kJ/mol}$ e entropia de vaporização é $109,1\text{J/K}\cdot\text{mol}$. Indique se a vaporização é espontânea ou não.

Equações fundamentais da Termodinâmica

Desenvolver um conjunto de equações diferenciais que relacionem as propriedades entre si

$$-d(U - TS) = w$$

Restrição a sistemas apenas com trabalho de expansão.

Usando as definições das funções compostas

$$dU = TdS - pdV$$

$$H = U + pV$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$


$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$


$$dA = -SdT - pdV$$

Propriedades expressas pelas equações fundamentais

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{\mathbf{T}} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-\mathbf{p}} dV$$


$$dH = TdS + Vdp$$

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p}_{\mathbf{T}} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}_{\mathbf{V}} dp$$


Propriedades de A

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dA = \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T}_{-p} dV$$


Energia de Helmholtz de qualquer substância diminui com o aumento da temperatura.



Diminuição é maior quanto maior for a entropia

Propriedades de G

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_V dp$$


Aumento da temperatura diminui a energia de Gibbs se a pressão for constante → diminuição maior para os gases

Aumento na pressão, a temperatura constante, acarreta aumento na energia de Gibbs

Exemplo

Calcule ΔG , ΔA e ΔS para vaporização reversível de 39,0g de C_6H_6 em seu ponto de ebulição normal: $80,1^\circ C$ e 1atm com volume variando de 2,0L para 6,0L. Considere o benzeno como ideal. Dados calor de vaporização do benzeno igual a 30,8KJ/mol e massa molar 78,11g/mol.

Variação da energia de Gibbs com a pressão

Energia de Gibbs, a temperatura constante, desde a pressão padrão $p^0=1\text{ atm}$ até outra pressão p

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\int dG = \int_{p^0}^p Vdp$$

Gás ideal

$$\Delta G = \int_{p^0}^p \frac{nRT}{p} dp$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\frac{G}{n} = \frac{G^o(T)}{n} + RT \ln\left(\frac{p}{1}\right)$$

$$\mu = \mu^o(T) + RT \ln p$$

Exemplo

Calcule a variação da energia de Gibbs molar do O_2 quando sua pressão aumenta isotermicamente a 500K de 50KPa para 100KPa

Exemplos:

1) Calcule $\Delta G^\circ_{(375)}$ para a seguinte reação: $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(g)}$

Dados:

$$\Delta G = -501,1 \text{ KJ/mol}$$

	$\Delta_f H^\circ$ (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
CO ₂	-393,51	213,74
CO	-110,53	197,67
O ₂	0	205,14

2) Calcule ΔA para uma expansão adiabática de 0,1 mols de gás perfeito a uma temperatura constante de 300K se o volume inicial é de 2,0L e o volume final de 6,0L.

$$\Delta A = -274,016 \text{ J}$$

3) Qual o trabalho, diferente do trabalho de expansão, pode ser obtido pela combustão de 1 mol de CH₄ em condições normais a 298K? $\Delta S^\circ = -243 \text{ J/K.mol}$; $\Delta H^\circ = -890 \text{ KJ/mol}$ $\Delta G = -8181 \text{ KJ/mol}$

4) Calcule a variação da energia de Gibbs molar do hidrogênio gasoso quando sua pressão aumenta isotermicamente a 298K de 1atm para 100atm. $\Delta G = 11,4 \text{ KJ/mol}$

5) Calcule a variação da energia de Gibbs molar do dióxido de carbono (gás perfeito), a 20oC, quando sua pressão parcial no ar muda isotermicamente de 1,0bar para 2,0bar. $\Delta G = 1689,47 \text{ J/mol}$

6) A entropia molar padrão do benzeno é 173,3 J/k.mol. Calcule a variação da energia de Helmholtz molar padrão quando o benzeno for aquecido de 20oC para 50oC a volume constante. $\Delta A = -5199 \text{ J/mol}$