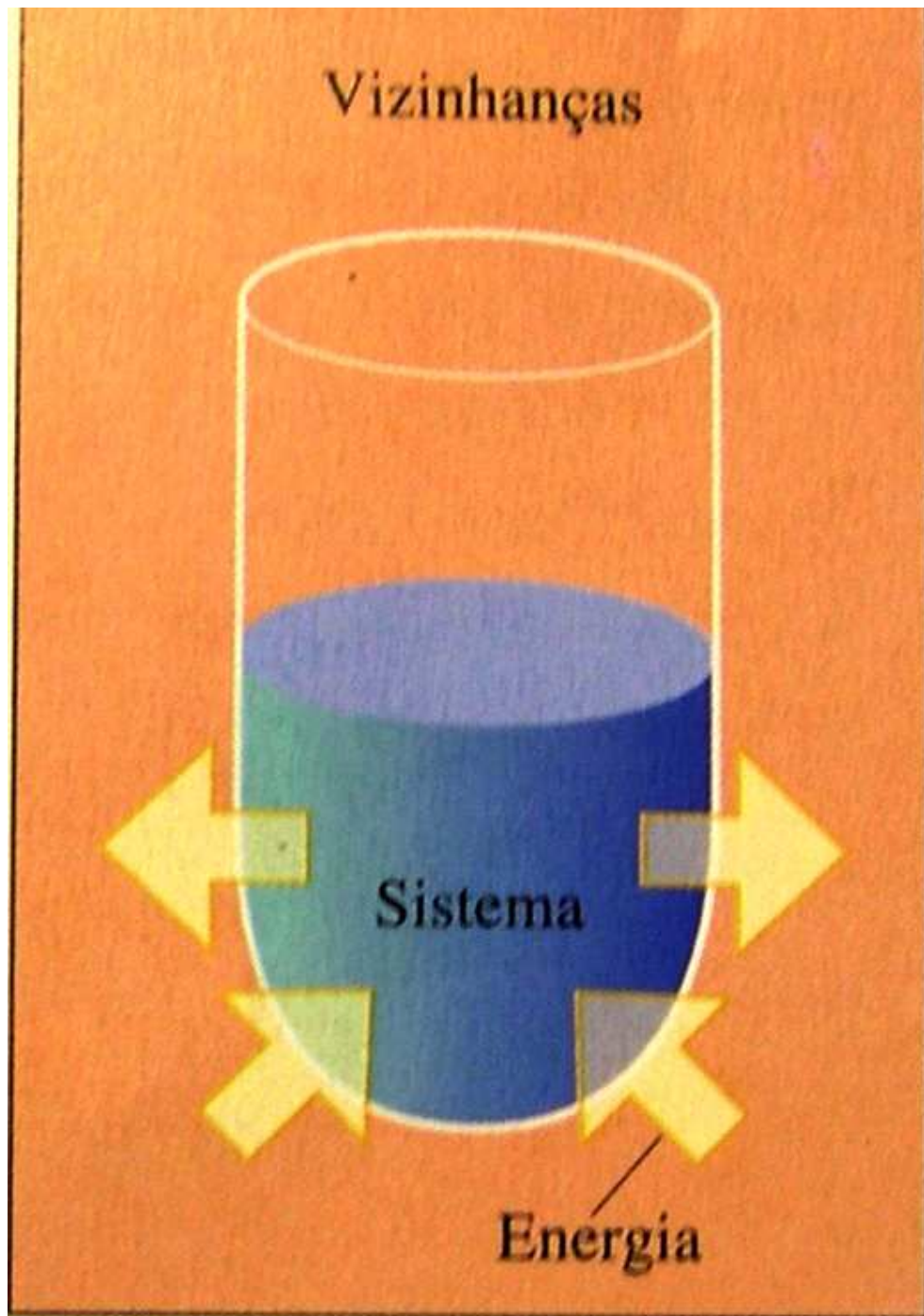


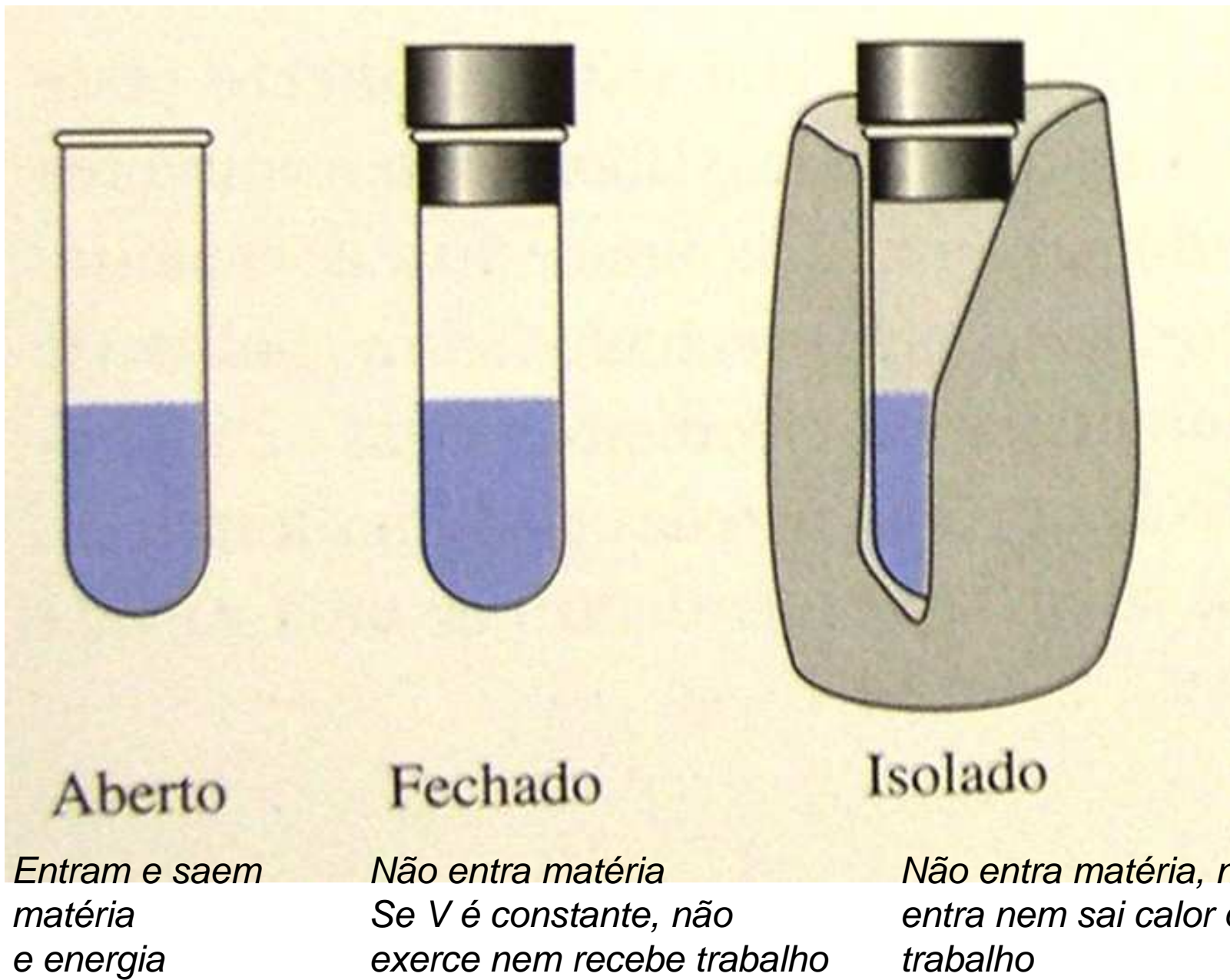
Energia, calor, trabalho

Espontaneidade das
transformações

Equilíbrio



Sistema é o
objeto de
estudo



Energia

- Mecânica de objetos macroscópicos singulares, sem atrito
 - Energia = energia cinética + energia potencial
- Com atrito (não-conservativo)
 - Energia inicial - energia dissipada pelo atrito = energia cinética + energia potencial
- Dissipação
 - Energia convertida em movimento de moléculas (translação, rotação, vibração), em triboplasma, em mudanças de fase e reações químicas

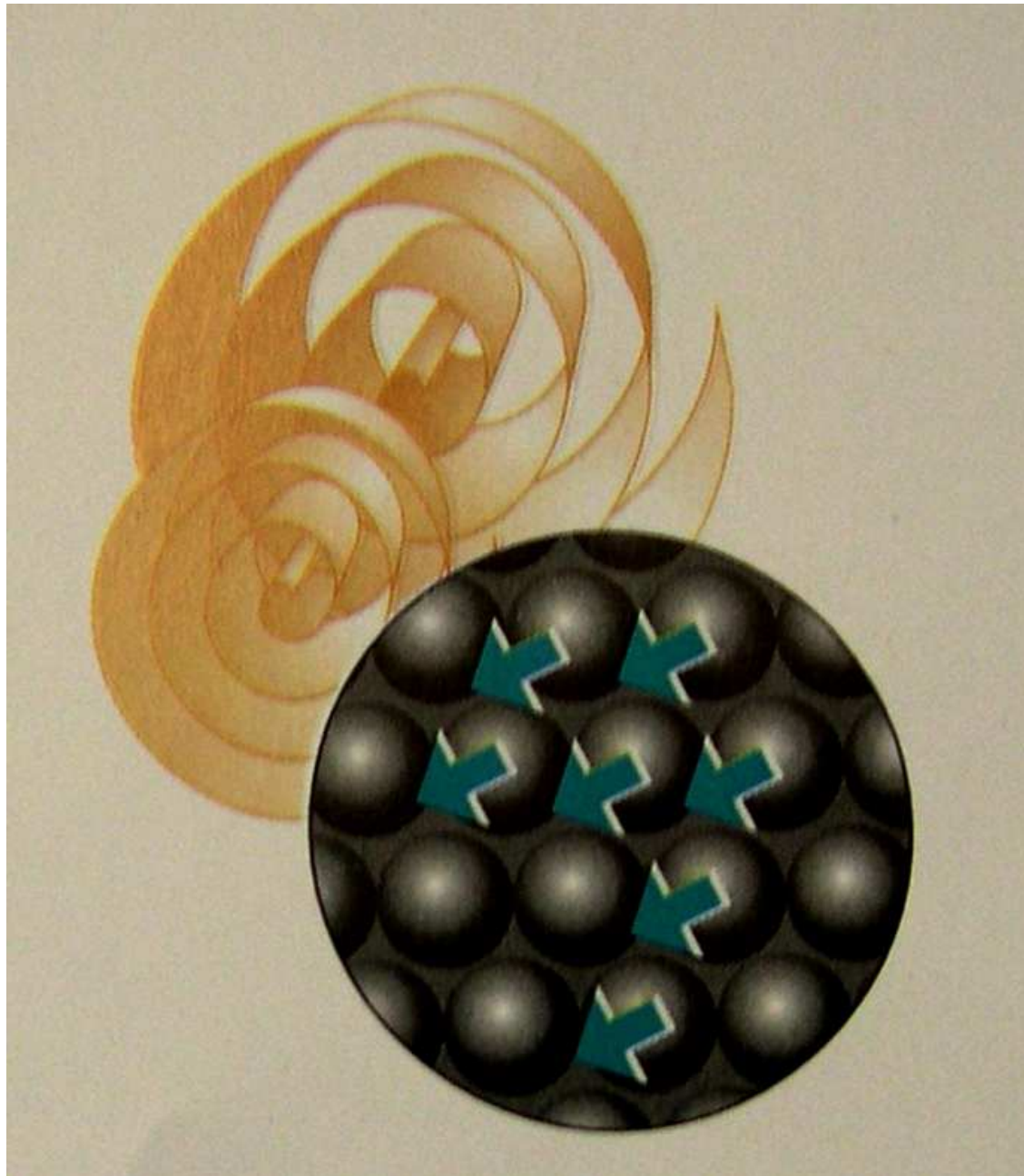
Calor e trabalho

- Trabalho (mecânico, elétrico, magnético): associado a movimento orientado (*concertado*)
- Calor: associado ao movimento das moléculas
 - Translação em todas as direções e sentidos
 - Rotação segundo os eixos cartesianos
 - Vibração segundo os *modos normais*

Trabalho

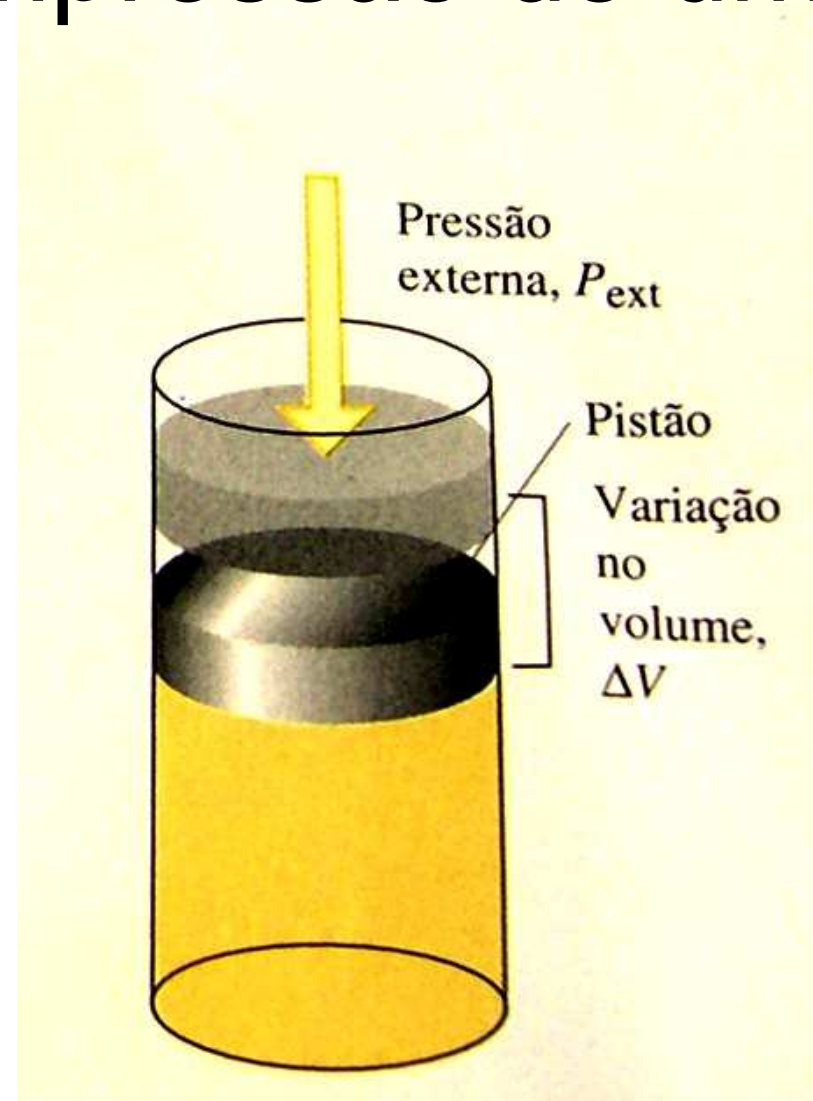
- Há trabalho quando há movimento ordenado
 - *Estiramento ou compressão de um sólido*
 - *Expansão ou compressão de um gás*
 - *Deslocamento de uma carga elétrica em um campo*
- *Quando o sistema recebe trabalho, sua energia aumenta*
 - *Um gás comprimido tem maior energia que um gás expandido*
 - $dw = -p(v)dv$

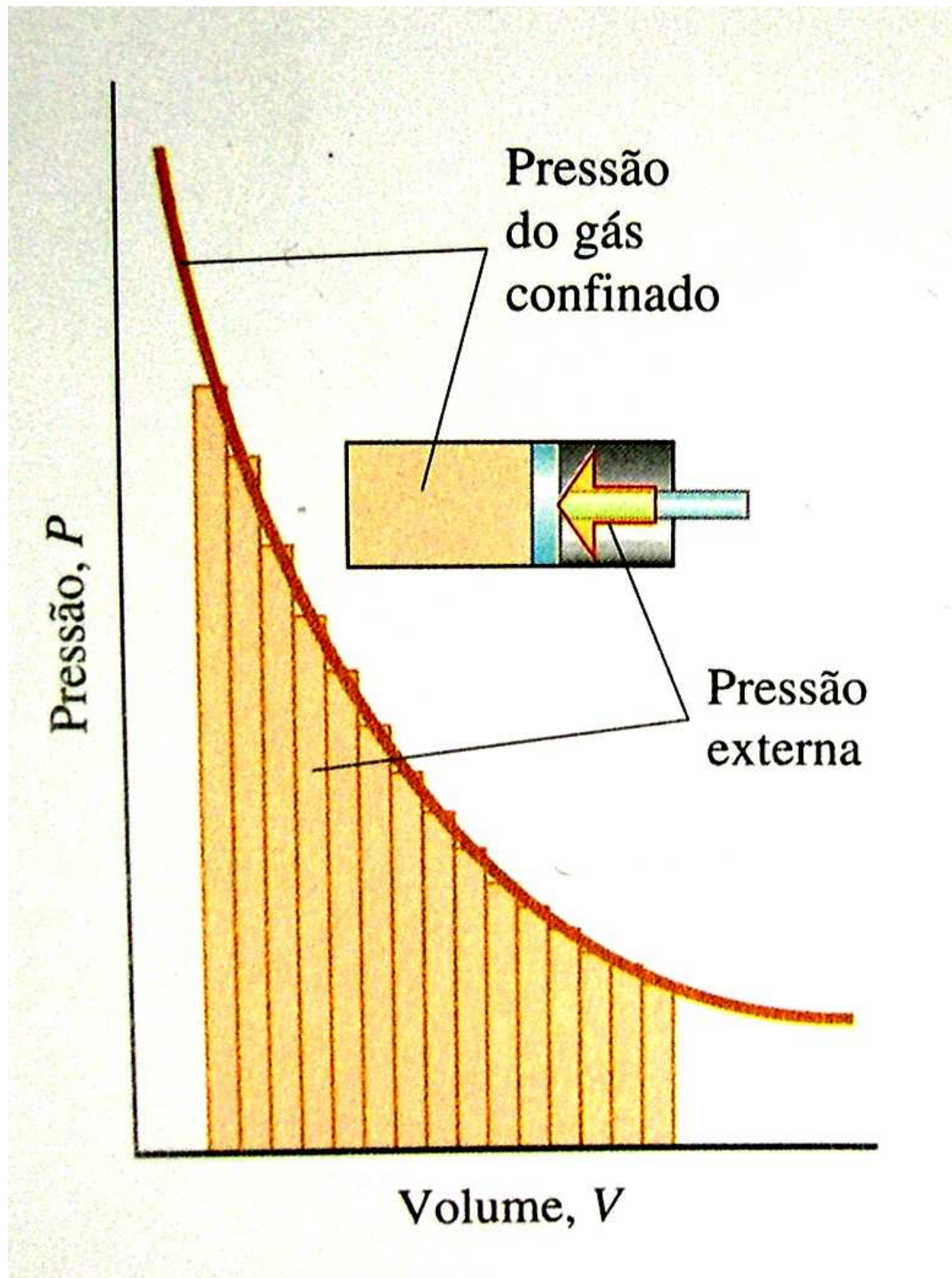
$$w = - \int_{v_i}^{v_f} p(v)dv$$



*Uma mola
armazena energia
porque o
movimento de
átomos em uma
mesma direção
reduz a distância
entre eles,
aumentando a
repulsão entre suas
camadas de
elétrons*

Compressão de um gás





Compressão de um gás

A área sob o gráfico dá a integral

$$w = - \int_{v_i}^{v_f} p(v) dv$$

que é o trabalho recebido pelo gás (ou exercido sobre o gás).

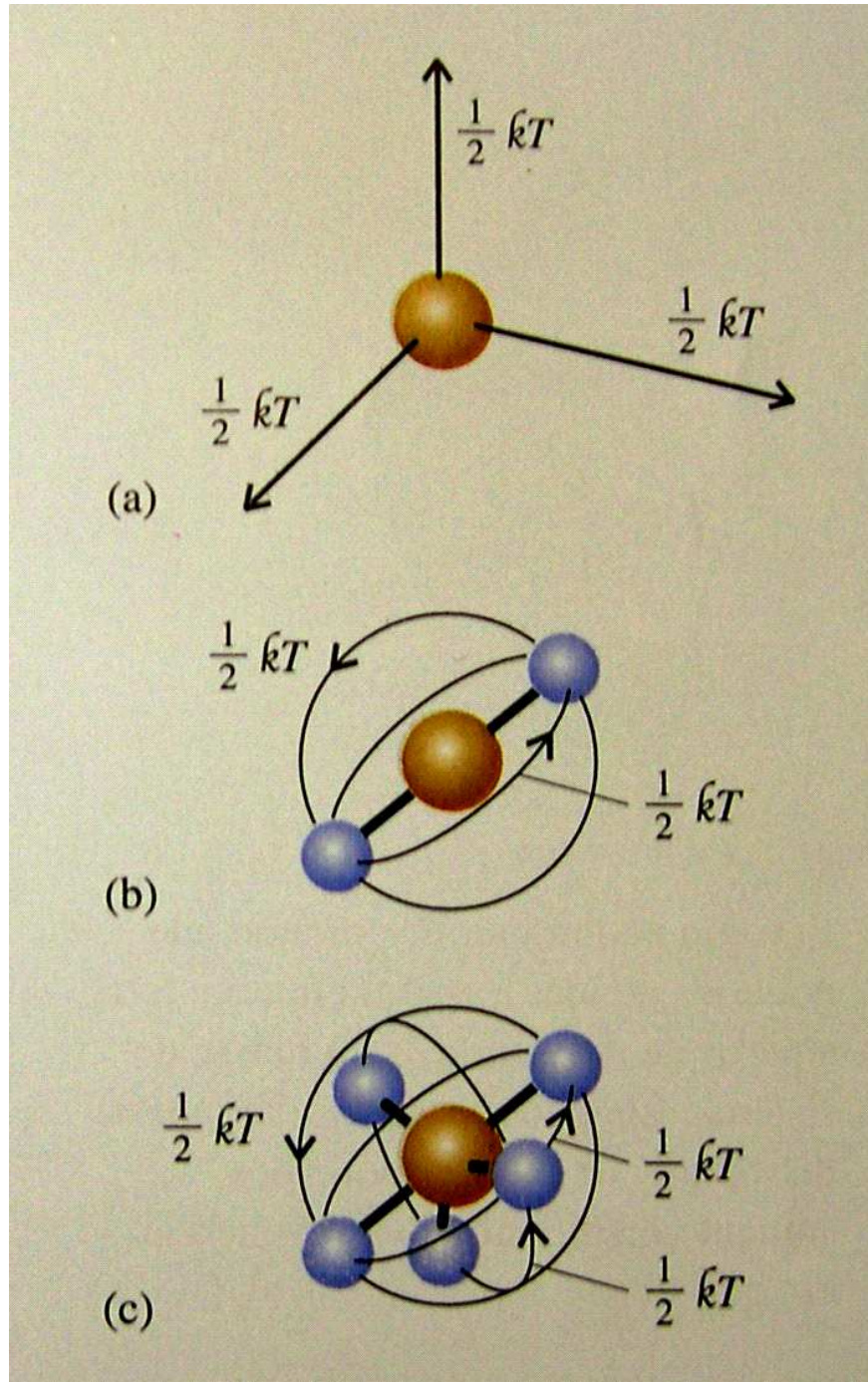
Este contribui para aumentar a energia

Calor

- Forma de energia que se manifesta através do movimento das moléculas.
- Um parâmetro macroscópico que mede o movimento das moléculas é a *temperatura*.
 - *Temperatura* foi descoberta antes de se conhecer a existência de moléculas ou átomos.
 - Calor *flui* de um objeto *quente* para outro *frio*, quando as moléculas do objeto quente colidem com as do objeto frio, transferindo energia para elas.
 - $q = mc\Delta t$ ou $dq = mc(t) dt$ ou $dq = nC dt$

Calor

- Em um gás, a velocidade de translação das moléculas aumenta com a temperatura.
- Os níveis de energia mais altos dos modos de vibração e dos movimentos de rotação são mais ocupados.



Todos os movimentos das moléculas contribuem para a sua energia e cada movimento independente (modo) contribui com $\frac{1}{2} kT$

Somando calor e trabalho: a Primeira Lei

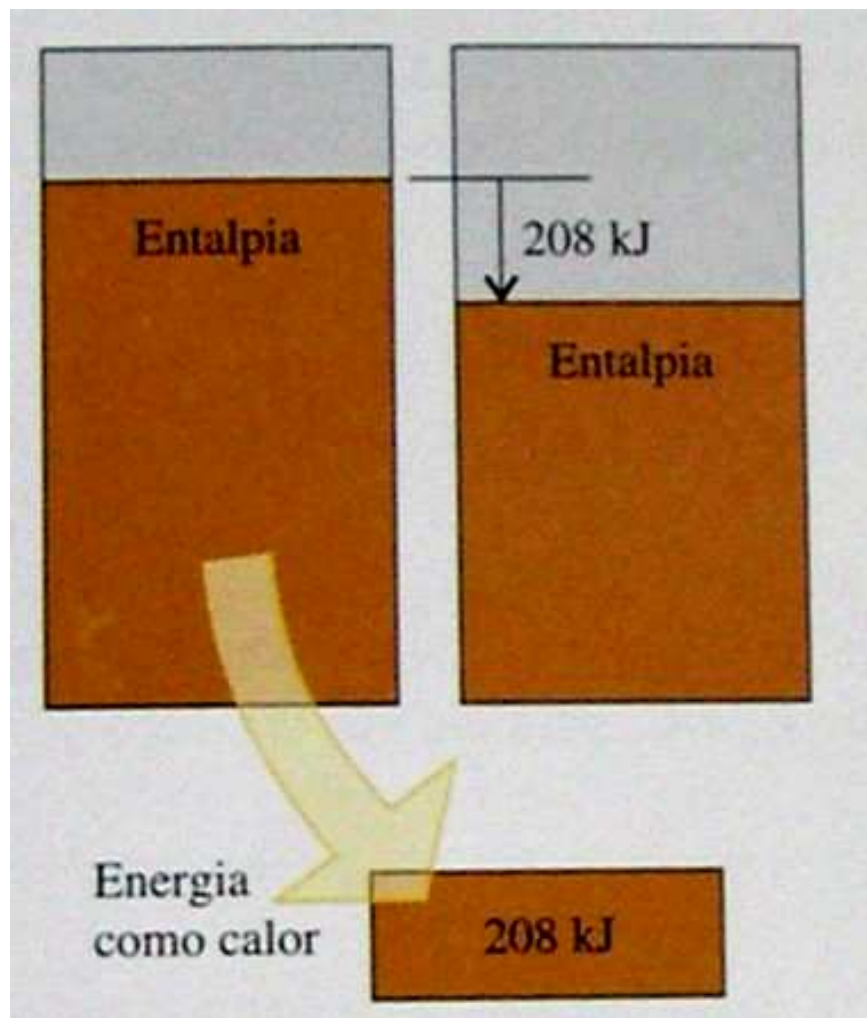
- $\Delta E = q + w$
 - A energia de um sistema aumenta quando ele recebe calor e trabalho
 - O resfriamento do sistema contribui para que ele perca energia (e vice-versa)
 - A expansão do sistema contribui para que ele perca energia (e vice-versa)
 - $dw = pdV$
 - É importante em gases, menos importante em sólidos e líquidos porque variações em V são pequenas
- O experimento de Joule e o *equivalente mecânico do calor*

Entalpia

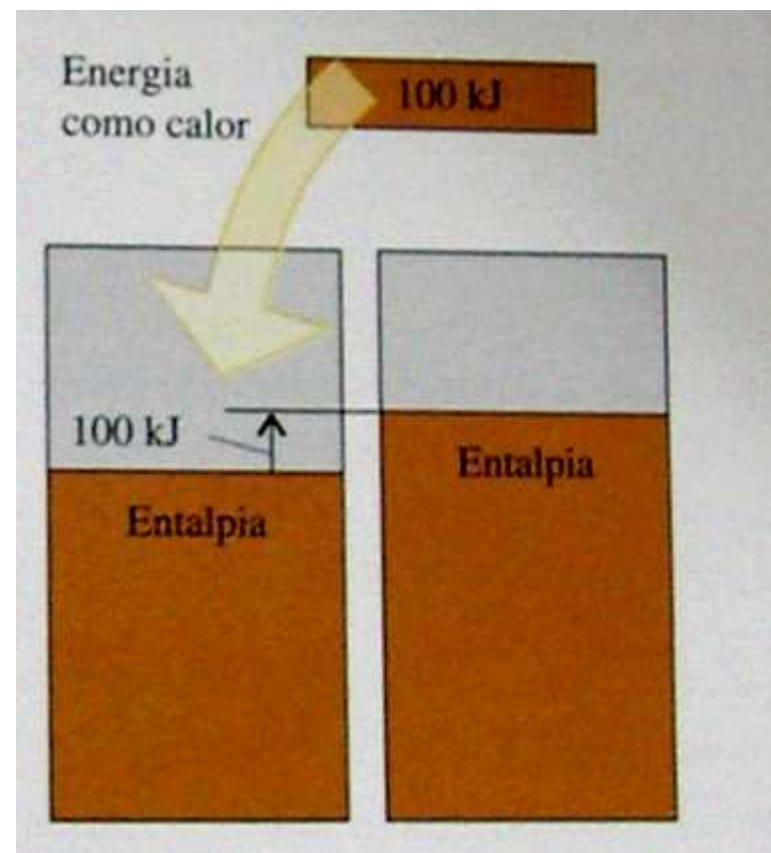
- A energia de um gás (perfeito) depende apenas da sua temperatura
 - $E = f(T)$
- Em um mol de um gás ideal monoatômico
 - $E = E_{\text{c(translação)}} = \frac{3}{2} RT$
- Portanto, E não reflete o efeito das mudanças de pressão sobre um sistema.
- Uma grandeza que reflete mudanças de pressão é a *entalpia*: $H = E + PV$
 - Em gases, entalpia e energia diferem mais que em líquidos e sólidos.

Entalpia e calor

- A variação de entalpia é o calor trocado por este sistema com o ambiente, em qualquer transformação **à pressão constante**
 - $dH = dE + d(pV) = dq - pdV + pdV + Vdp = dq$ (às vezes representado como dq_p)
- Por isso, às vezes é muito fácil medir as variações de entalpia de um sistema.
 - Porque o calor, que não é uma função de estado, nesse caso é igual à variação de entalpia, que é uma função de estado.

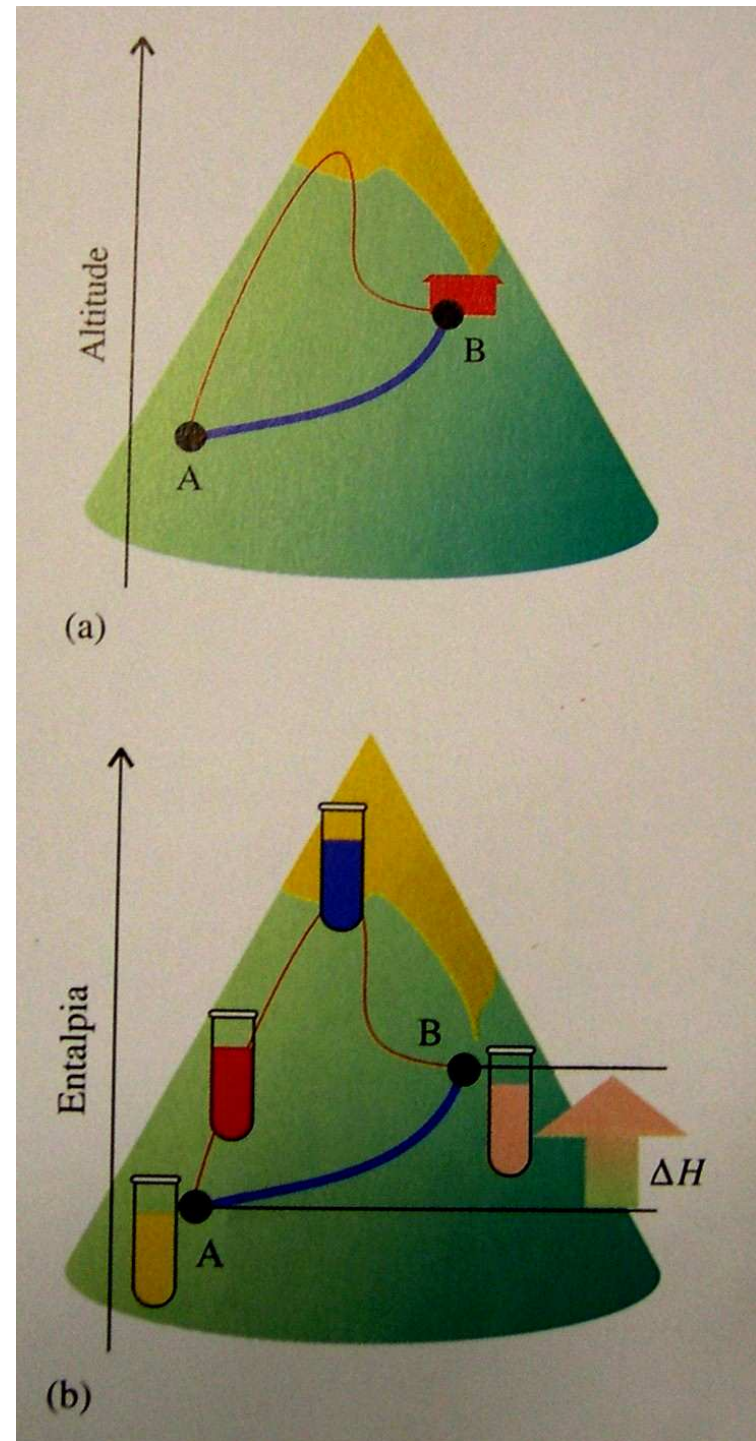


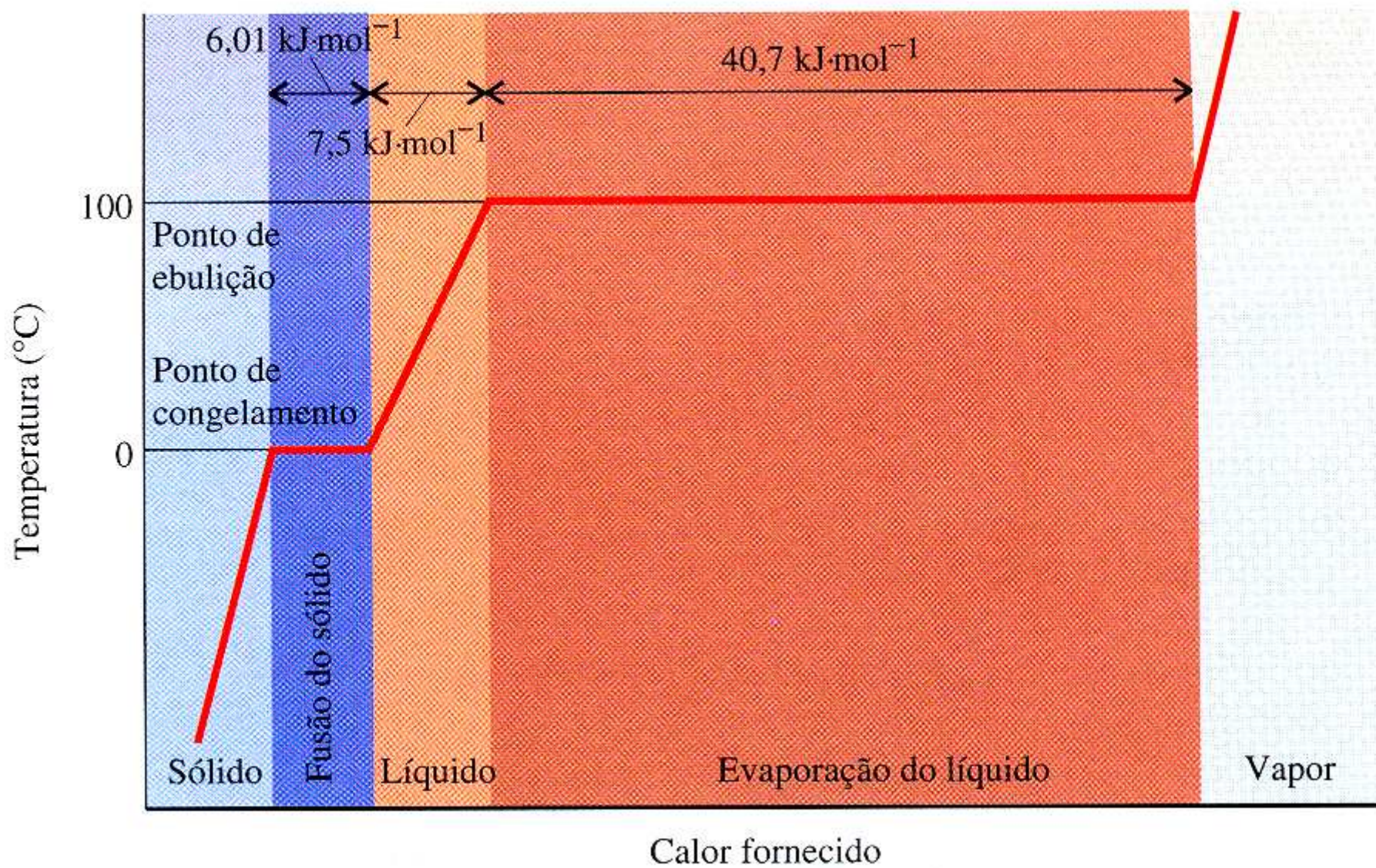
- À pressão constante, a variação de entalpia do sistema é igual ao calor que entrou ou saiu do sistema.



Energia e entalpia são funções de estado

- A energia de um sistema pode variar recebendo ou cedendo calor e/ou trabalho: $\Delta E = q + w$
- O sistema pode receber trabalho e perder calor, sem que a sua energia varie.





Transformação e espontaneidade

- Um sistema pode ser *estável* ou não
 - Um sistema estável não tende a mudar com o tempo
- Sistemas de poucos objetos macroscópicos (mecânicos) são estáveis quando sua energia potencial é mínima.
- Sistemas de muitos objetos microscópicos (moleculares) *não* são estáveis quando a sua energia potencial é mínima.
 - A atmosfera não *cai* sobre a Terra
 - “A Natureza tem horror ao vácuo”
 - Uma gota de água pode ficar suspensa em uma superfície ou na atmosfera
 - A gordura do leite *longa-vida* é menos densa que a água, mas não flutua

Um novo critério de espontaneidade

- Utiliza uma nova grandeza: **a entropia**
Boltzmann: $S = -k \ln W$ onde W é o número de microestados que um sistema pode apresentar.
- Em sistemas térmicos
$$dS = dq/T$$
- A palavra entropia é hoje usada em muitos diferentes contextos, desde o seu uso por Shannon na Teoria da Informação
 - Uma medida da incerteza a respeito de um sistema (que é tanto maior quanto maior o número de microestados).

What is Entropy?

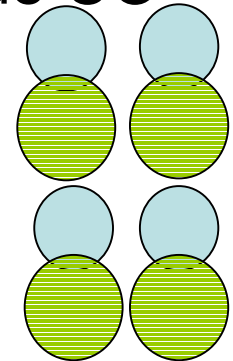
Entropy is an alternative night club based in Bath, near Bristol in the UK. Bath has many clubs, but few play the kinds of music you'll find at Entropy. Basically, Jim and Mike got fed up of having to travel to London and Bristol for a good night out all the time. Although Discord (every Thursday at Babylon) is good, it caters more towards the Metal and Punk scene than Industrial and Goth, whilst Exile - a monthly night, plays only Goth and Industrial. We feel that Entropy fills a niche between the two, playing more Industrial than Discord, but more 80s, dance and Indie than Exile - just the way we like it.

<http://www.curiosity-shoppe.com/entropy/info.shtml>

Cálculo de entropia

- Sólido formado por quatro moléculas diatômicas de CO alinhadas, a $T = 0$ K.

- Só há uma maneira (microestado) de empacotar quatro moléculas de CO alinhadas, portanto $S = k \ln 1 = 0$

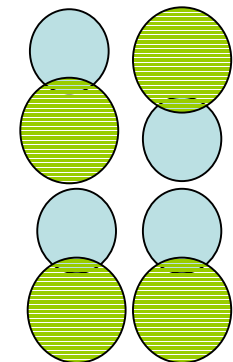


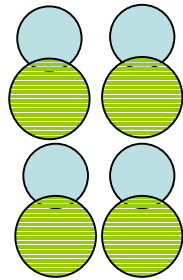
- Sólido formado por quatro moléculas diatômicas de CO, qualquer alinhamento a $T = 0$ K.

- Cada molécula pode ser alinhada de duas formas. Portanto, cada molécula tem dois microestados e o número de arranjar as quatro moléculas é $W = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$

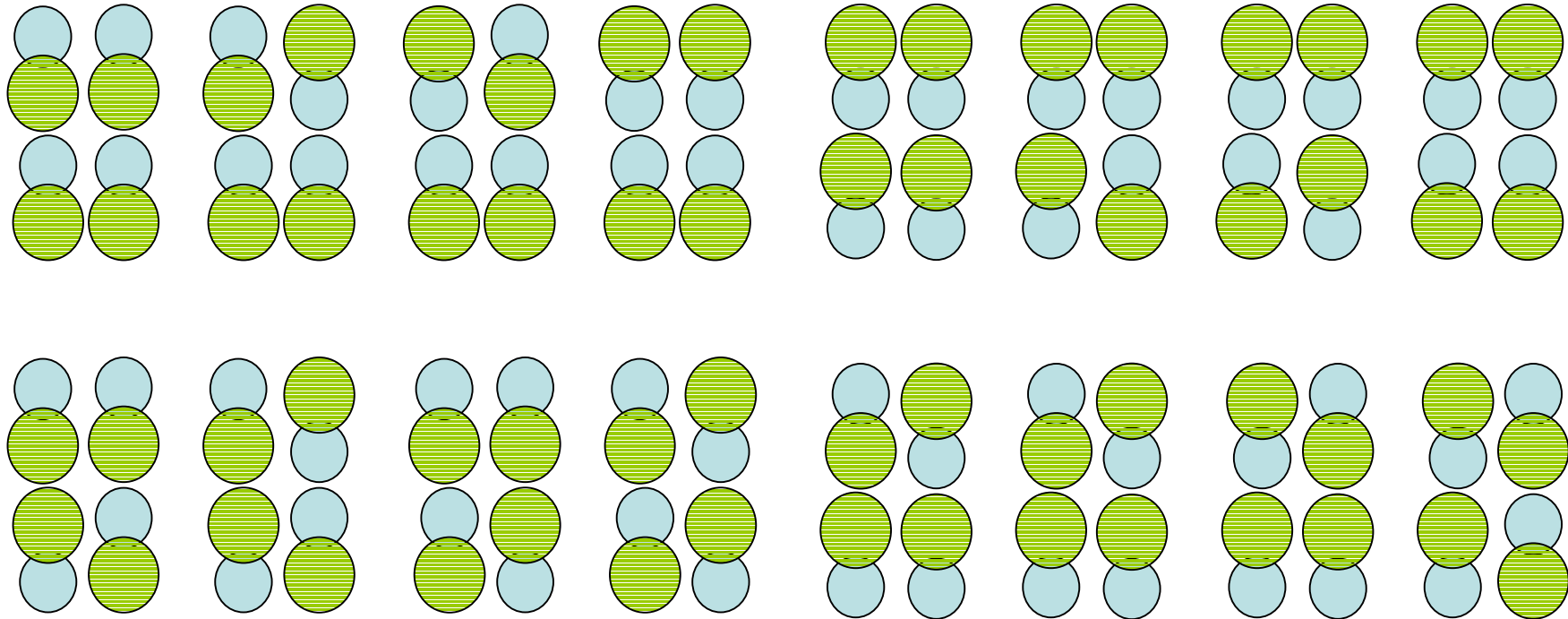
- $S = k \ln 2^4 = 3,8 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

- *O sólido mais desordenado tem maior entropia.*





Moléculas alinhadas, um único microestado, $S = 0$



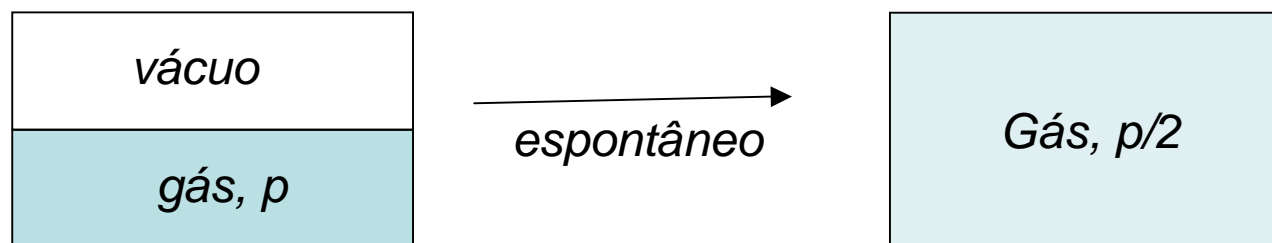
Cada molécula tem duas possibilidades de alinhamento, $S > 0$

Segunda Lei da Termodinâmica

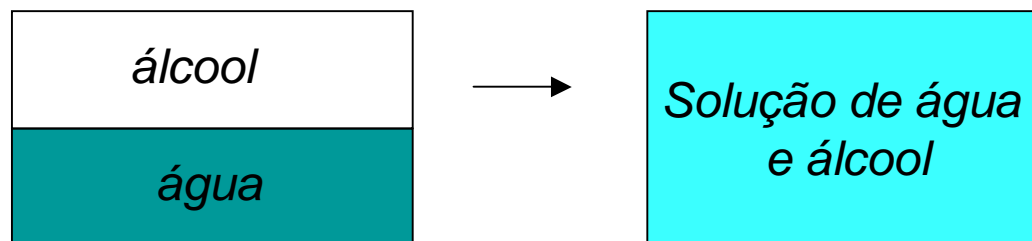
- Hoje, pode ser afirmada como um *postulado* de uma *ciência exata*.
- Tem resistido a todas as verificações e tentativas de invalidação.
- Coloca limites à possibilidade de conversão de energia térmica em trabalho (ciclo de Carnot, *rendimento máximo de uma máquina térmica*).

Entropia aumenta, em muitos processos espontâneos

- Um gás tende a ocupar todo o seu recipiente



- Quando uma substância se dissolve em outra, suas moléculas se mesclam



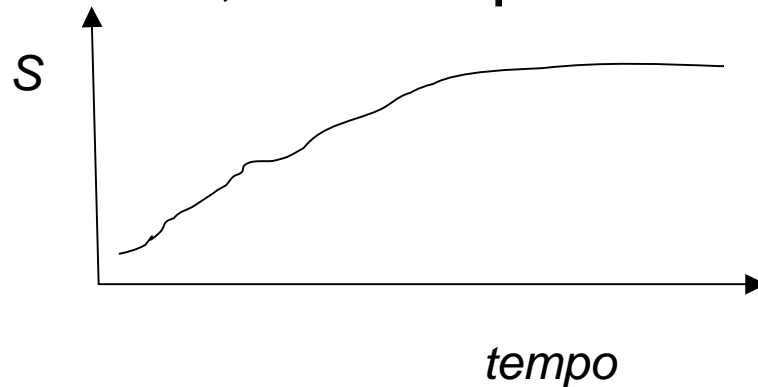
- ...apesar de que a energia potencial aumente.

A estabilidade de sistemas de muitas partículas

- Tem de considerar duas tendências opostas
 - Minimização da energia
 - Maximização da entropia
- Obedece a diferentes critérios
 - Em sistemas isolados
 - Em sistemas P, T
 - Em sistemas V, T
 - ...

Em sistemas isolados

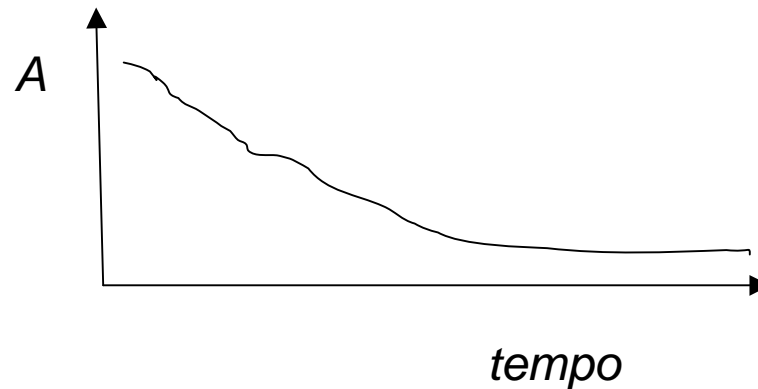
- A entropia tende a crescer, em qualquer transformação espontânea.
 - $dS > 0$, sempre
- No equilíbrio, a entropia é máxima.



- A energia não é levada em conta porque ela não pode variar, em sistemas isolados.

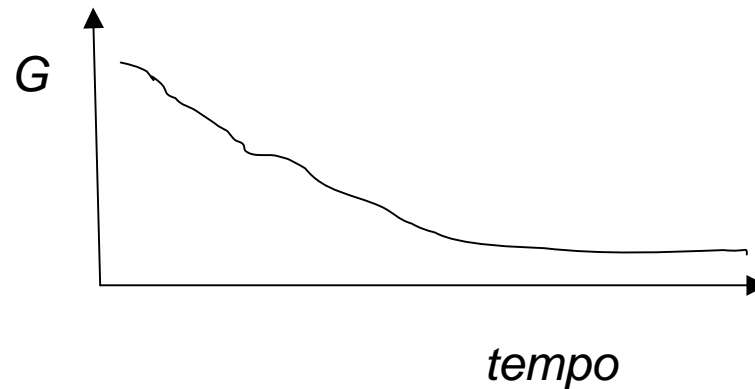
Em sistemas V, T

- O critério de espontaneidade é dado pela função $A = E - TS$
 - No equilíbrio, A é mínimo
 - A diminui, em qualquer transformação espontânea



Em sistemas P, T

- O critério de espontaneidade é dado pela função $G = E + PV - TS = H - TS$
 - No equilíbrio, G é mínimo
 - G diminui, em qualquer transformação espontânea

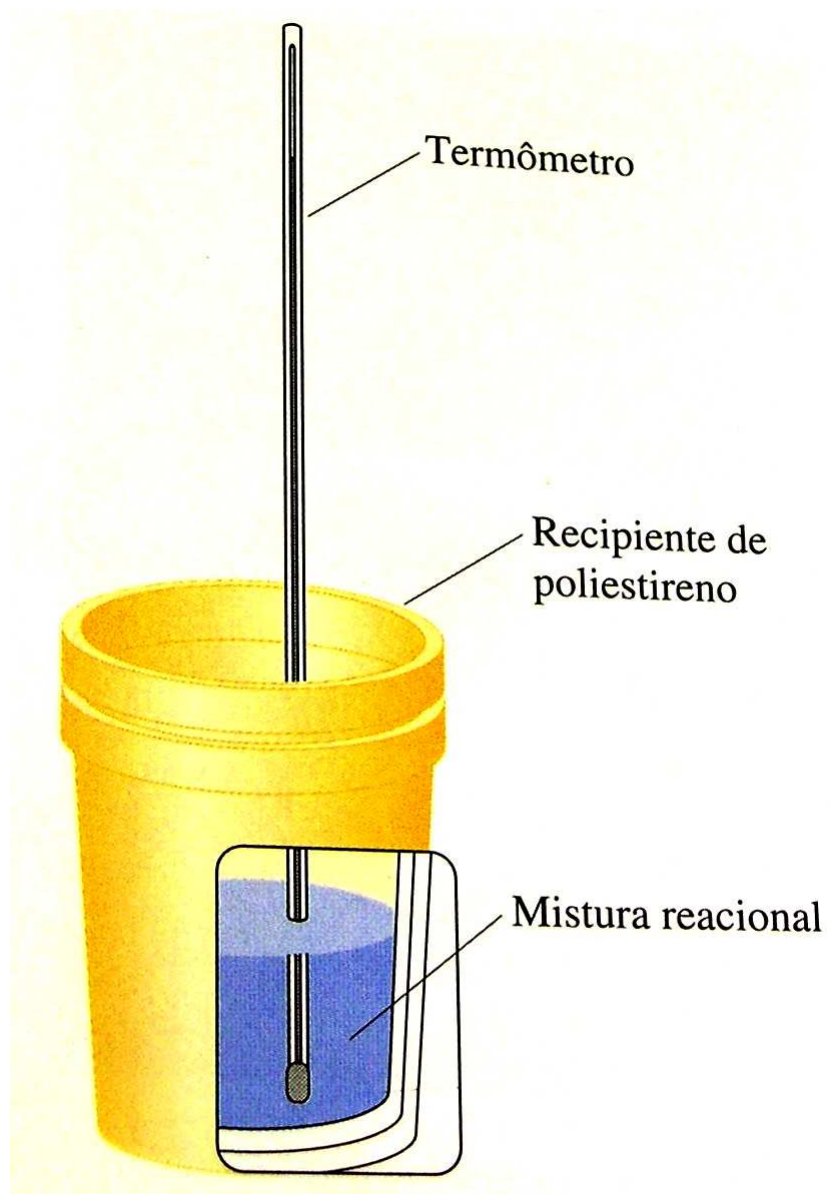


Objetivos dos cálculos termodinâmicos

- Quanta energia pode ser obtida?
- Quanto trabalho pode ser realizado?
- Qual é a quantidade de energia exigida pelo processo de fabricação de uma substância?
- Ao realizar uma reação, vai haver desprendimento ou absorção de calor? A temperatura vai aumentar ou diminuir?

Dados e equações necessários para os cálculos

- Valores de energia, entalpia e entropia-padrão, capacidades caloríficas (obtidos de tabelas).
- Equações que definem as várias grandezas, *em forma adequada a cada situação experimental*.
 - Separar claramente as funções de estado das grandezas de processo.

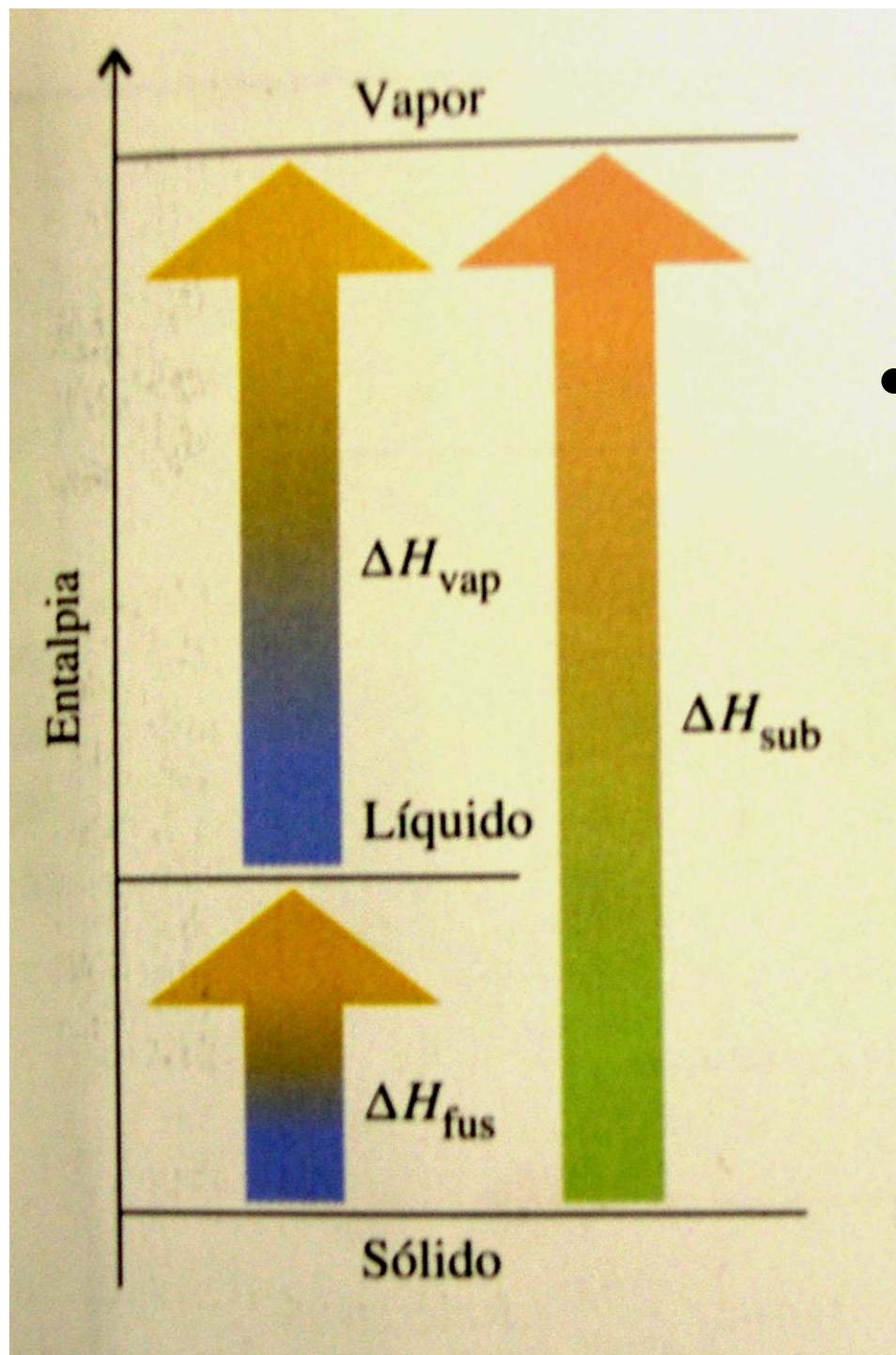


*Um
calorímetro:
usado para
medir calor
específico,
calor de
reação...*

Tabela 6.1 Capacidade caloríficas específicas e molares de materiais comuns*

Material	Capacidade calorífica específica $\text{J} \cdot (\text{°C})^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Capacidade calorífica molar $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
ar	1,01	—
benzeno	1,05	136
latão	0,37	—
cobre	0,38	33
etanol	2,42	111
vidro (Pyrex)	0,78	—
granito	0,80	—
mámore	0,84	—
polietileno	2,3	—
aço inoxidável	0,51	—
água: sólida	2,03	37
líquida	4,184	75
vapor	2,01	34

* Mais valores estão disponíveis nos Apêndices 2A e 2D; os valores apresentados assumem pressão constante.



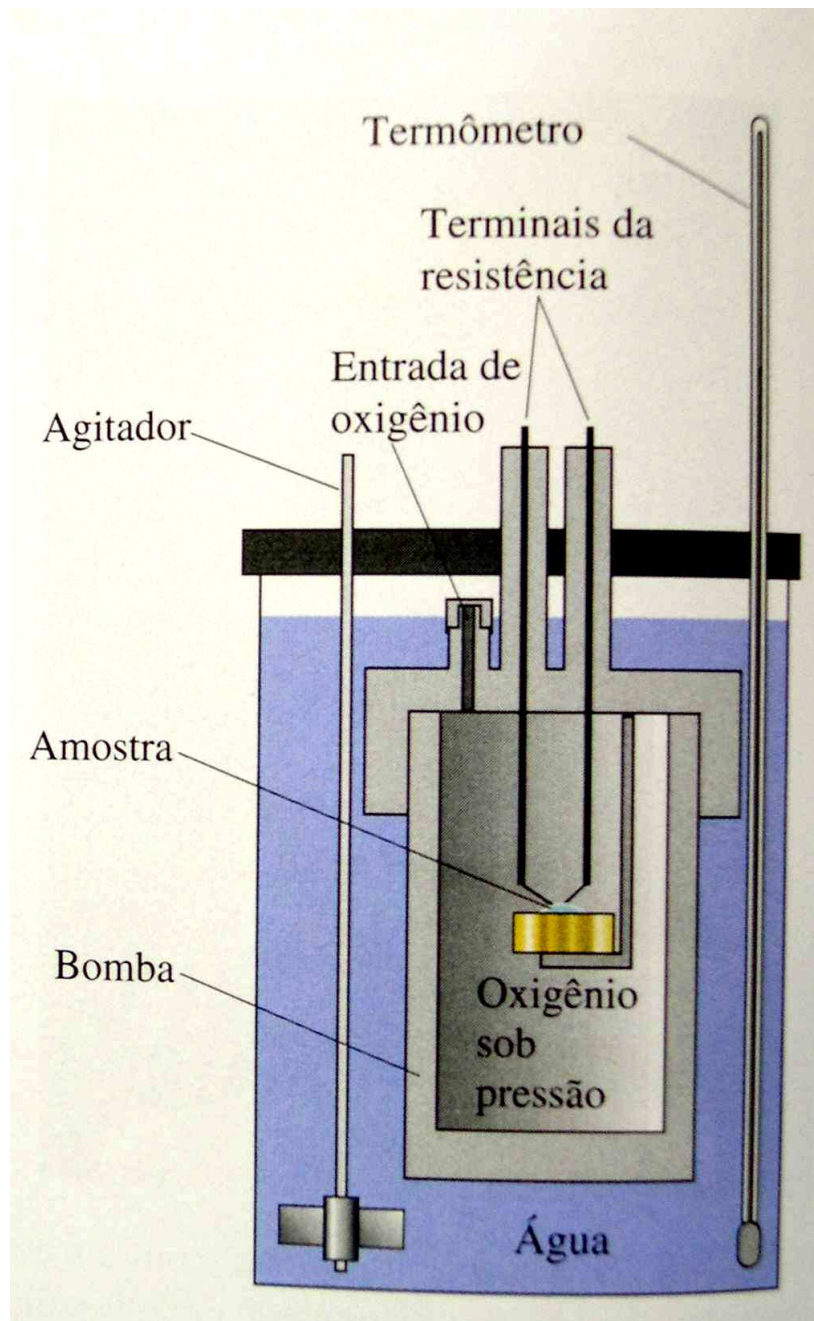
- Variações de entalpia nas mudanças de estado físico de uma substância.

Tabela 6.2 Entalpias-padrão de mudanças físicas*

Substancia	Fórmula	Ponto de congelamento, K	ΔH_{fus}° , kJ.mol ⁻¹	Ponto de ebulição, K	ΔH_{vap}° , kJ.mol ⁻¹
acetona	CH ₃ COCH ₃	177,8	5,72	329,4	29,1
amônia	NH ₃	195,4	5,65	239,7	23,4
argônio	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzeno	C ₆ H ₆	278,6	10,59	353,2	30,8
etanol	C ₂ H ₅ OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélio	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercúrio	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
metano	CH ₄	90,7	0,94	111,7	8,2
metanol	CH ₃ OH	175,2	3,16	337,8	35,3
água	H ₂ O	273,2	6,01	373,2	40,7

(44,0 a 25°C)

* Os valores correspondem à temperatura da mudança de fase. O sinal ° sobrescrito significa que a mudança ocorre a 1 bar e que a substância é pura.



- Calorímetro para medir calor de combustão

Tabela 6.3 Entalpias-padrão de combustão a 25°C*

Substâncias	Fórmulas	$\Delta H_c^\circ = \text{kJ.mol}^{-1}$
benzeno	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3.268
carbono	$\text{C}(\text{s, grafite})$	-394
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1.368
etino (acetileno)	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1.300
glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-2.808
hidrogênio	$\text{H}_2(\text{g})$	-286
metano	$\text{CH}_4(\text{g})$	-890
octano	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-5.471
propano	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2.220
uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$	-632

* Na combustão, carbono é convertido a dióxido de carbono, hidrogênio a água líquida e nitrogênio a nitrogênio gasoso. Mais valores são dados no Apêndice 2A.

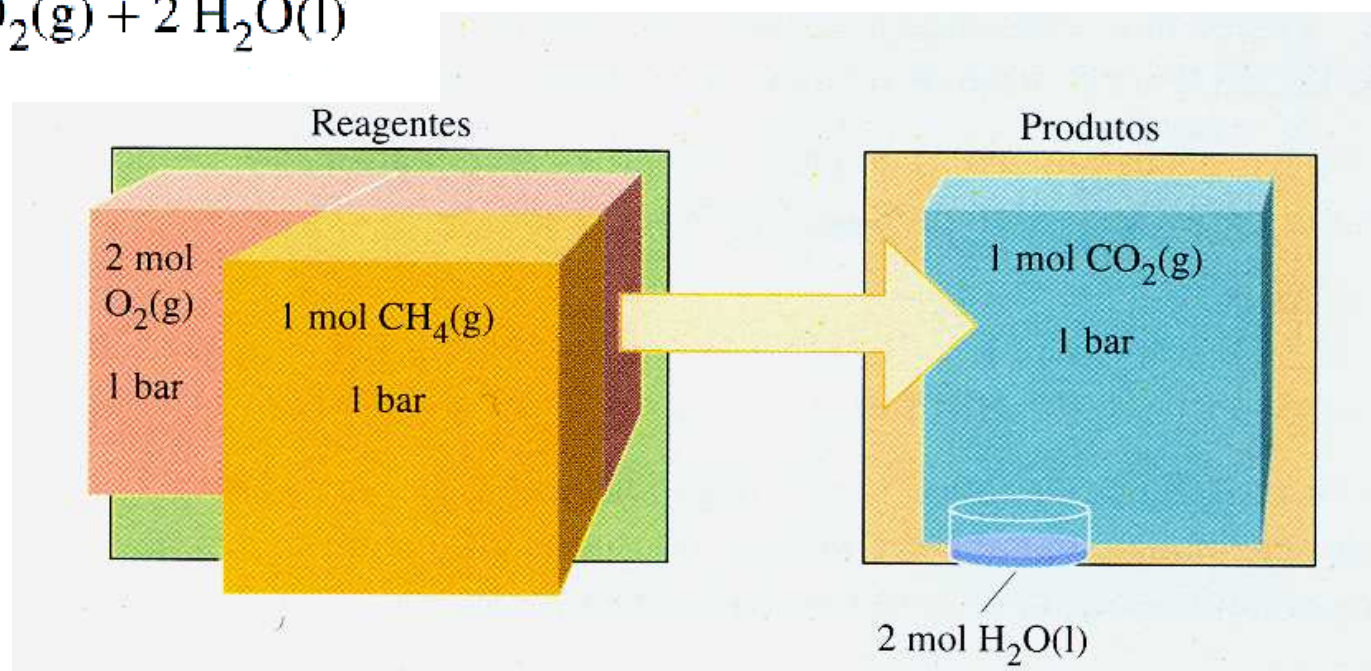
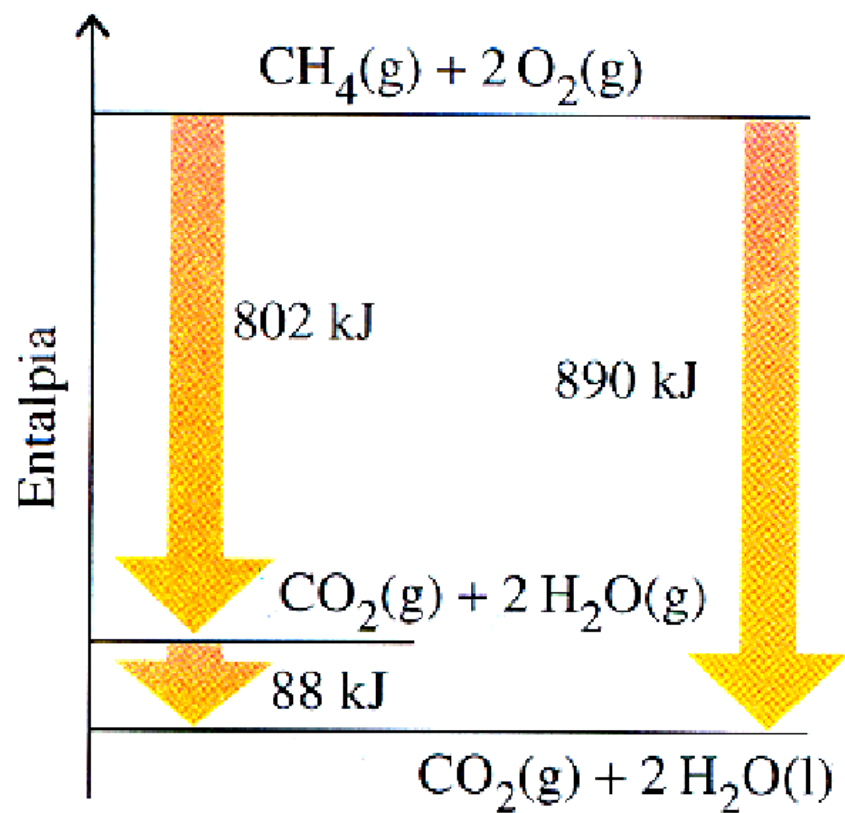


Tabela 6.7 Entalpias de ligação médias, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ligação	Entalpia de ligação média	Ligação	Entalpia de ligação média
C-H	412	C-I	238
C-C	348	N-H	388
C=C	612	N-N	163
C \cdots C*	518	N=N	409
C \equiv C	837	N-O	210
C-O	360	N=O	630
C=O	743	N-F	195
C-N	305	N-Cl	381
C-F	484	O-H	463
C-Cl	338	O-O	157
C-Br	276		

* No benzeno.