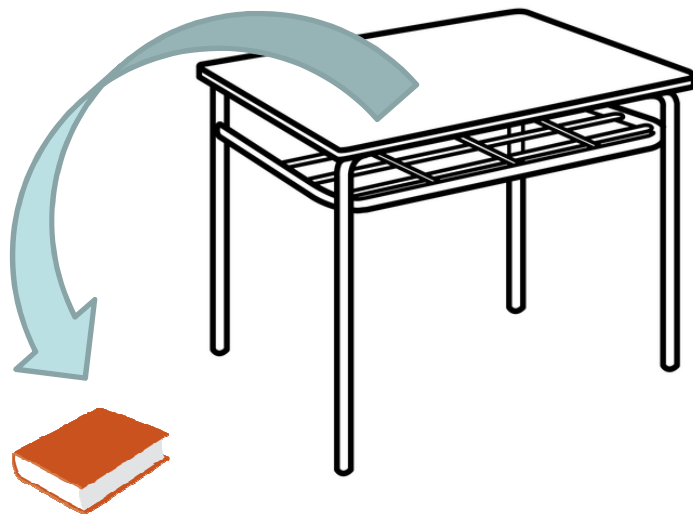


# TERMODINÂMICA QUÍMICA

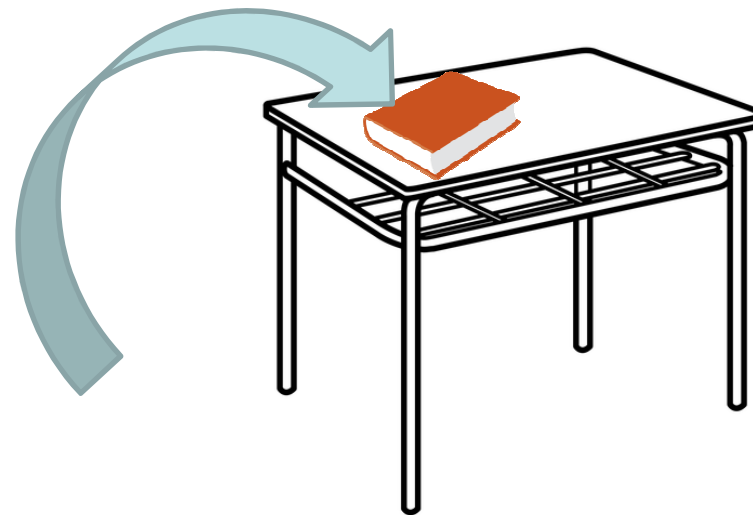


Prof. Marcos Bertani Gazola  
2015

Imagem: Zanone  
Frassat/Folhapress



**PROCESSO  
ESPONTÂNEO**

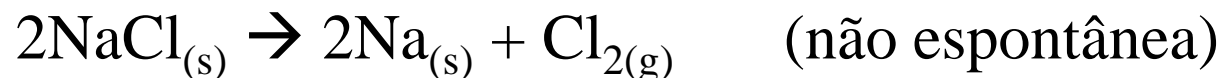


**PROCESSO  
NÃO  
ESPONTÂNEO**

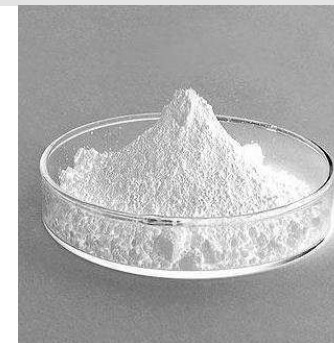
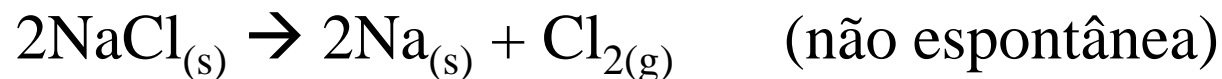
# TERMODINÂMICA

Estuda a diferença entre as transformações espontâneas e não espontâneas, definida como o estudo das alterações ou transformações de energia que acompanham as transformações físicas e químicas da matéria.

Fornece meios para prever se uma transformação química tem possibilidade de ocorrer ou não, isto é, se uma reação é espontânea ou não, sob um dado conjunto de condições.



# TERMODINÂMICA



Pode-se “forçar” a segunda reação, assim como pode-se erguer-se um livro do chão para a mesa, fornecendo energia.

Iniclamente realiza-se a fusão do  $\text{NaCl}_{(s)}$   
Após, aplica-se corrente elétrica sobre o líquido  
Desta maneira, há produção de  $\text{Na}_{(s)}$  e  $\text{Cl}_{2(g)}$

# TERMODINÂMICA

- Governada por Leis:
  1. Lei Zero da Termodinâmica
  2. Primeira Lei da Termodinâmica
  3. Segunda Lei da Termodinâmica
  4. Terceira Lei da Termodinâmica

# DEFINIÇÕES

## *Energia*

- Potencial ou capacidade de mover a matéria.
- É uma propriedade da matéria.
- Existem muitas formas de energia, como por exemplo, mecânica, elétrica, calor, nuclear, química e radiante, todas interconvertíveis.
- Energia é a capacidade de produzir trabalho.

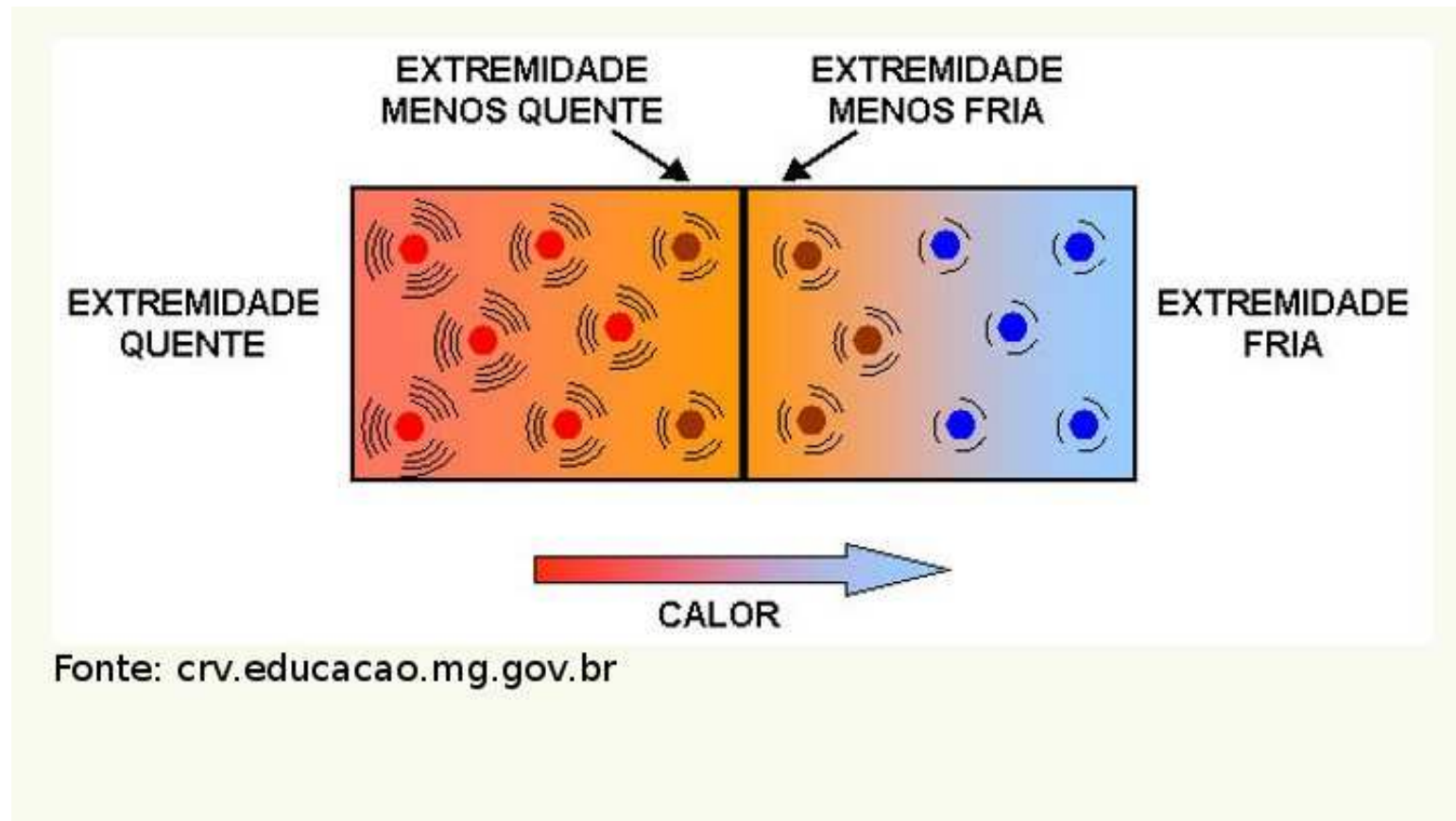
# DEFINIÇÕES

## *Calor*

- Calor (ou energia calorífica) é uma forma de energia que é diretamente transferida de um objeto mais quente para um mais frio.
- Tal energia não está na forma de calor antes ou depois da transferência, somente durante a transferência.
- Em outras palavras, calor é energia em trânsito.
- Após a absorção de energia calorífica por um objeto, não é correto dizer que o objeto "contém mais calor". Neste caso, o objeto contém mais energia, mas não calor.

# DEFINIÇÕES

## *Calor*





# DEFINIÇÕES

## *Temperatura*

- A temperatura de um objeto mede a energia cinética média de suas partículas.

(Energia cinética é chamada de energia de movimento)

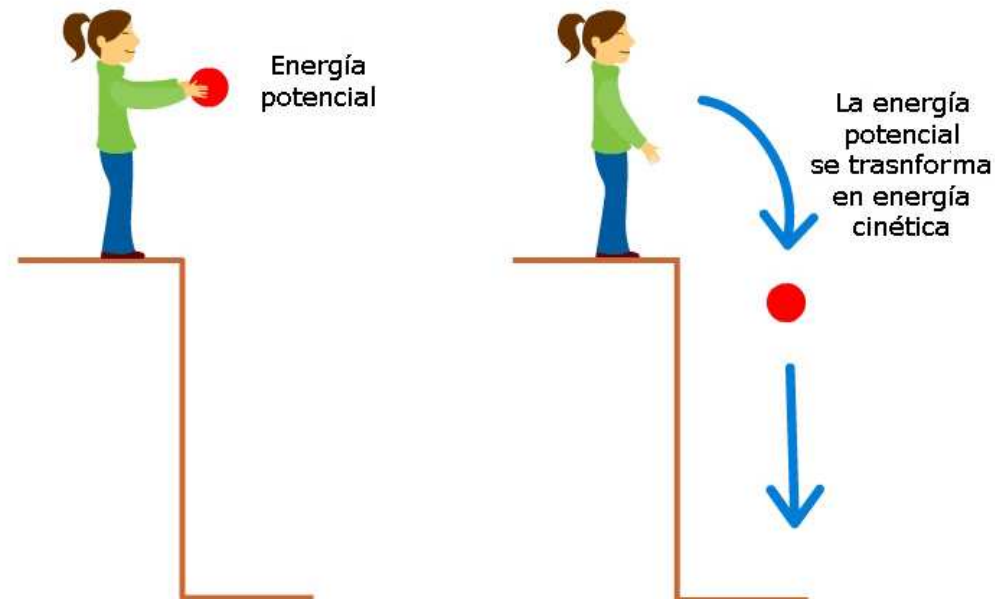
- Algumas vezes, a transferência de calor para um objeto não provoca o aumento da temperatura. Isto significa que a energia cinética média não está aumentando. Em tal situação, o que ocorreu com a energia calorífica transferida?

# DEFINIÇÕES

## *Temperatura*

- Esta energia está aumentando a energia potencial média das partículas do objeto.

(Energia potencial é a energia que pode ser armazenada em um sistema e tem a capacidade de ser transformada em energia cinética)

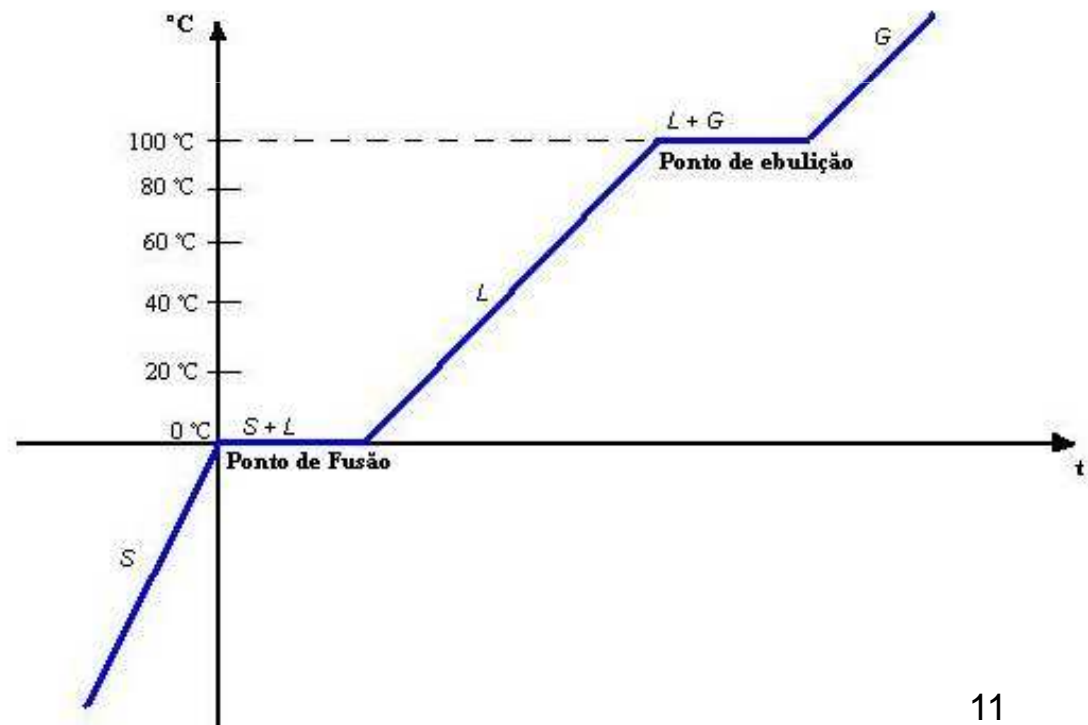


# DEFINIÇÕES

## *Temperatura*

- Isto ocorre quando uma substância sofre uma mudança de estado. A adição de calor ao gelo a  $0^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, não causa aumento de temperatura (a energia cinética média das moléculas permanece constante). O gelo funde, contudo, formando água líquida, ainda a  $0^{\circ}\text{C}$ .

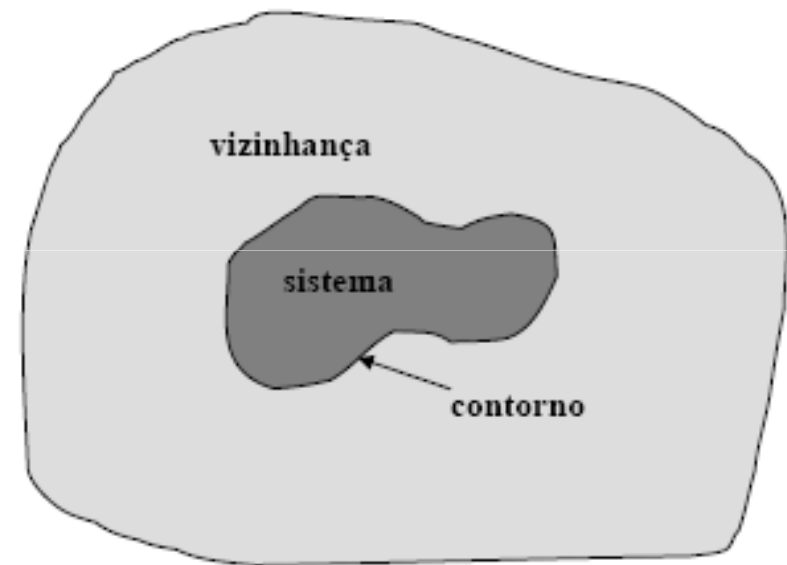
A energia potencial média das moléculas na água líquida é maior do que a das moléculas de gelo, na mesma temperatura.



# DEFINIÇÕES

## *Sistema Termodinâmico*

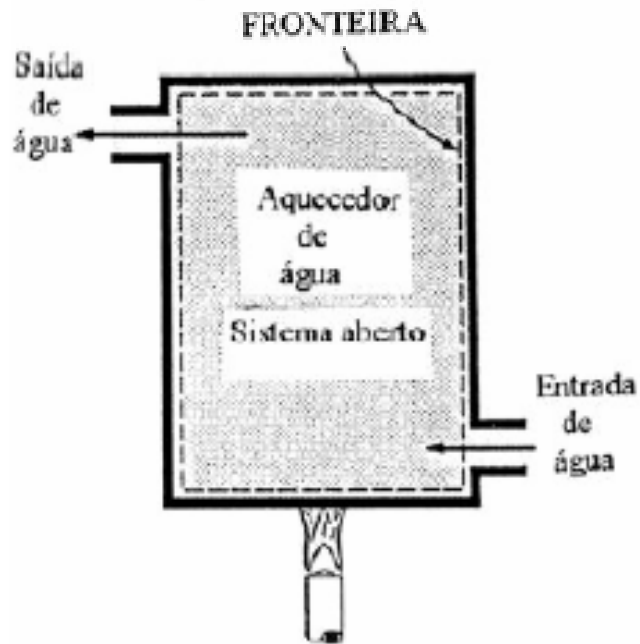
- ***Sistema Termodinâmico:*** qualquer quantidade de matéria, ou região do espaço, que se escolhe com o objetivo de estudar o seu comportamento.
- ***Vizinhança:*** matéria ou região exterior ao sistema.
- ***Contorno ou fronteira:*** superfície, real ou imaginária (sem massa), que separa o sistema de sua vizinhança. A fronteira pode ser fixa ou móvel.



# *Sistema Termodinâmico*

## *Classificação*

- ***Aberto:*** Pode haver troca de massa e de energia entre o sistema aberto e a vizinhança.



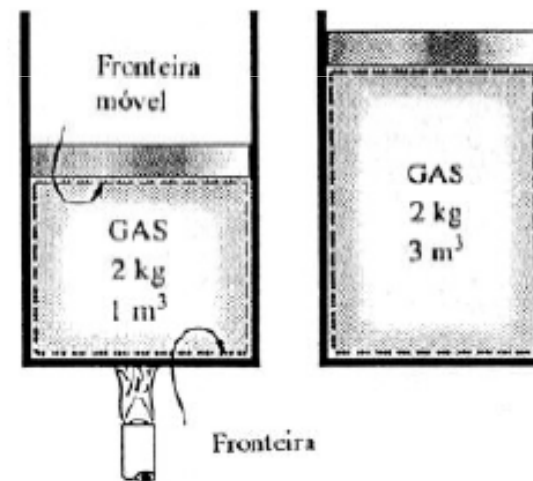
# *Sistema Termodinâmico*

## *Classificação*

- **Fechado:** quantidade fixa de matéria. Não pode ocorrer transferência de massa entre o sistema e a vizinhança. No entanto, pode haver troca de energia: trabalho, calor, onde seu volume pode variar.



Sistema fechado

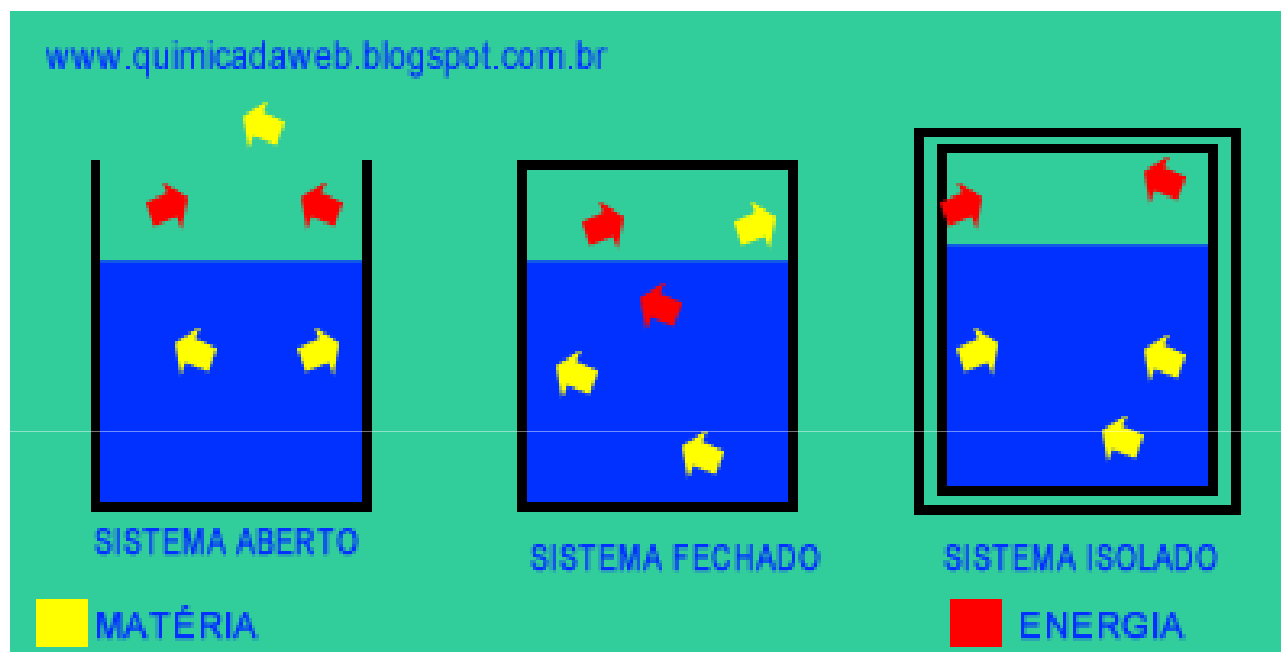


Sistema fechado com fronteira móvel

- **Isolado:** além de fechado, não há troca de energia e/ou matéria com a vizinhança.

# *Sistema Termodinâmico*

## *Classificação*

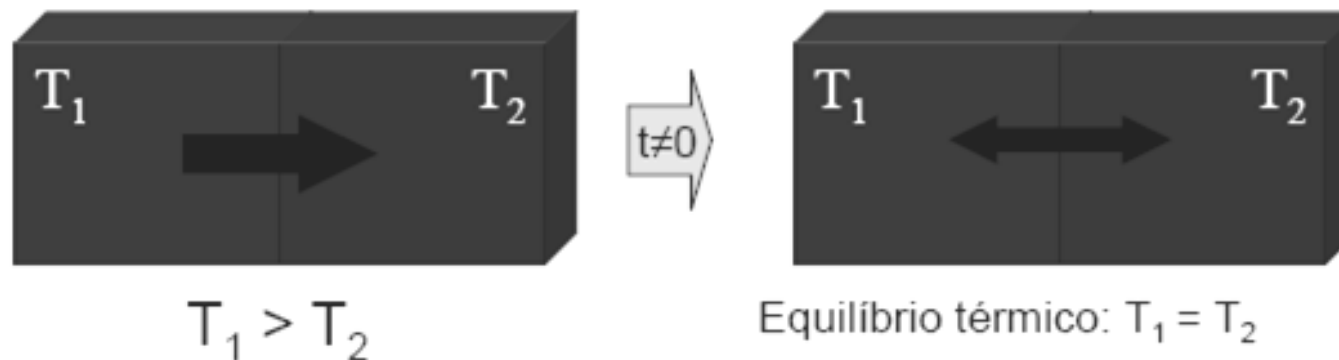


**EM UM SISTEMA ISOLADO A ENERGIA SE CONSERVA,  
OU SEJA, ELA É SEMPRE A MESMA**

**ENTÃO PODE-SE DIZER QUE  
A ENERGIA DO UNIVERSO É CONSTANTE.**

# Lei Zero da Termodinâmica

- Quando dois corpos (sistemas) de temperaturas diferentes são postos em contato, o corpo com temperatura maior esfria, enquanto que o corpo com temperatura menor esquenta, até que não ocorra mais mudanças. Quando as mudanças térmicas terminam, diz-se que os dois sistemas estão em equilíbrio térmico.



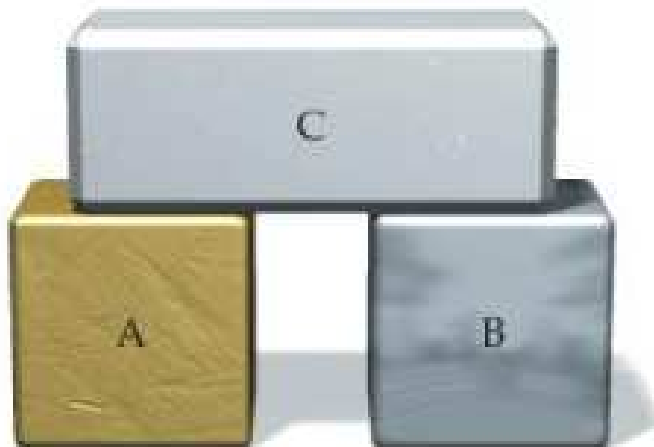
Energia é trocada sem haver trabalho macroscópico



# Lei Zero da Termodinâmica

Equilíbrio Térmico: Quando dois ou mais corpos em contato térmico atingem a mesma temperatura.

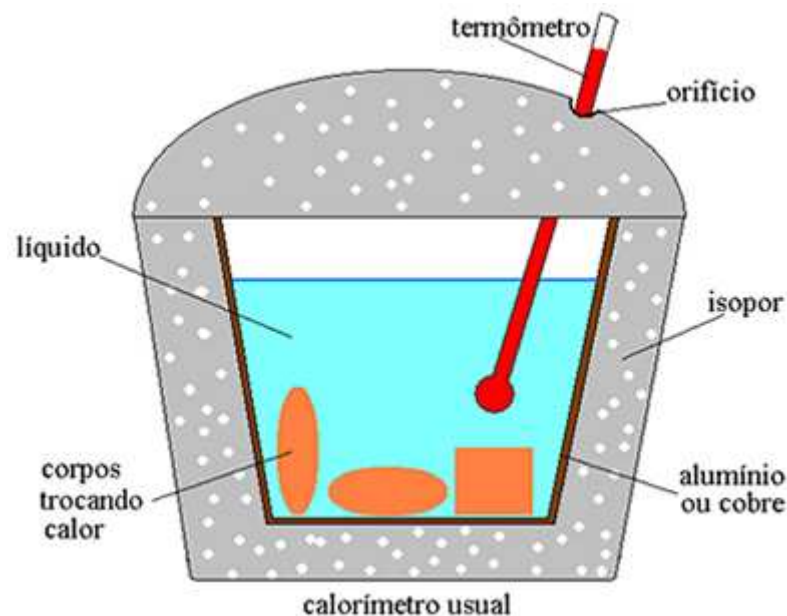
Lei Zero: Se dois corpos estão em equilíbrio térmico com um terceiro, então eles estão em equilíbrio térmico entre si.



# CALORIMETRIA

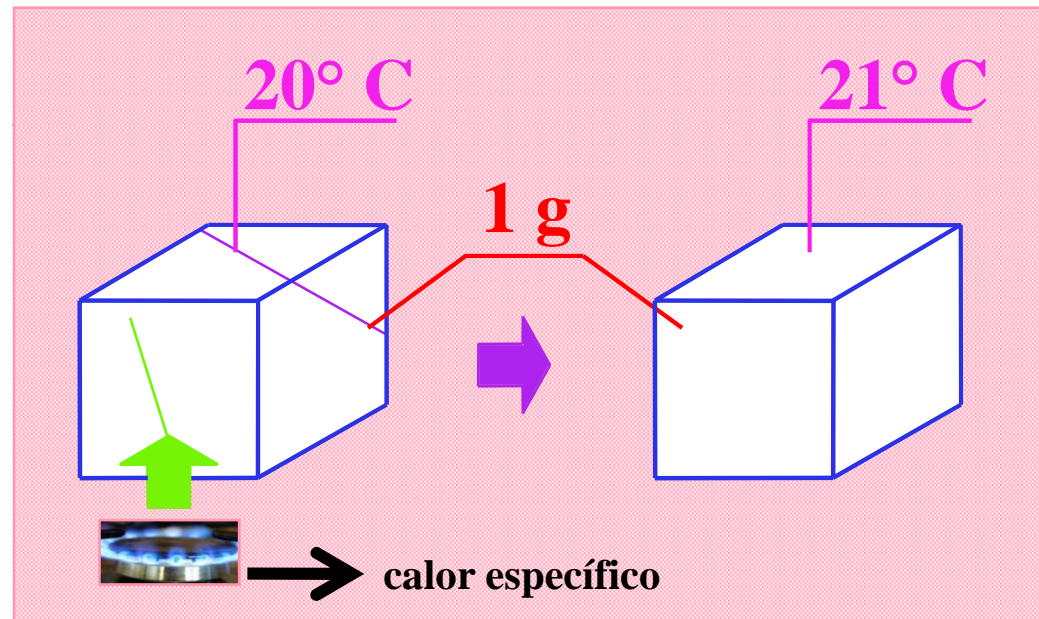
O PROCESSO DE MEDIDA DO FLUXO DE CALOR DE REAÇÃO É DENOMINADO ***CALORIMETRIA***.

O APARELHO QUE MEDE O CALOR LIBERADO OU ABSORVIDO DURANTE AS TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS É DENOMINADO ***CALORÍMETRO***.



# Calor Específico (c)

O calor específico de uma substância é a quantidade de calor necessária para aumentar de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  a temperatura de  $1\text{ g}$  da substância.



O calor específico é típico da substância. Quanto maior o calor específico da substância, mais calor é necessário fornecer para aumentar a temperatura ou mais calor é necessário retirar para diminuir a temperatura.

# Calor Específico (c)

$$q = mc\Delta T$$

$q$  = quantidade de calor (J ou cal)

$m$  = massa (g ou kg)

$c$  = calor específico (cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> ou J kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>)

$\Delta T$  = variação de temperatura (°C)

# Capacidade Calorífica

A capacidade calorífica de um sistema é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um sistema em 1 °C.

Para uma substância pura como a água num calorímetro, a capacidade calorífica é muitas vezes expressa por mol daquela substância e então é chamada capacidade calorífica molar ( $C_m$ ).

Unidade no SI para a capacidade calorífica molar:

$$\frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C mol}}$$

$$\text{J } ^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$$

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

# Capacidade Calorífica (C)

A capacidade calorífica relaciona a quantidade de calor ( $q$ ) absorvida por uma substância ao aumento de temperatura de um sistema.

Representando  $\Delta T$  como a variação de Temperatura ( $\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$ ),  $C_m$  como a capacidade calorífica molar, e  $n$  como o número de mols de substância, então:

C varia pouco com a temperatura e depende de a pressão ou o volume serem constantes

$$q = n C_m \Delta T$$

$$C_m = \frac{q}{n \cdot \Delta T}$$

# Capacidade Calorífica (C)

Exemplo 1: Uma amostra de 15,0 g de ouro (capacidade calorífica  $25,4 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) é aquecida de  $16,1 ^\circ\text{C}$  para  $49,3 ^\circ\text{C}$ . Na hipótese de que a capacidade calorífica do ouro seja constante neste intervalo, calcule a quantidade de calor absorvida pelo ouro. (massa molar do ouro =  $197 \text{ g mol}^{-1}$ )

# Capacidade Calorífica (C)

Exercício 1: Um pedaço de cobre de 75,0 g é resfriado de 128,2 para 24,1 °C. Sabendo que a capacidade calorífica do cobre é 24,4 J °C<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, calcule quanto calor é liberado pelo cobre. (massa molar do cobre = 63,55 g mol<sup>-1</sup>)



# Trabalho de Expansão

Trabalho (w) é uma medida da energia transferida pela aplicação de uma força ao longo de um deslocamento.

$$w = F \cdot d$$

w: trabalho

F: força

d: deslocamento

Trabalho de Expansão é o trabalho provocado pela variação de volume do sistema contra uma pressão externa.

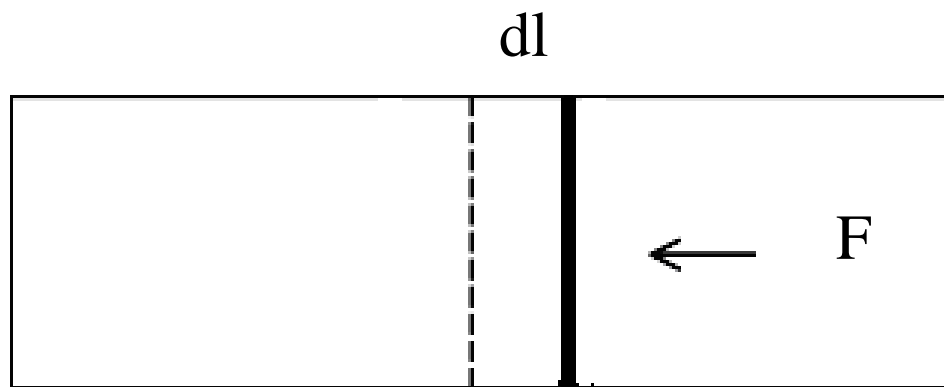
Este tipo de trabalho é realizado pelo gás ao se expandir e deslocar a atmosfera.

# Trabalho de Expansão

## Expressão geral do trabalho

O trabalho é a energia produzida pelo deslocamento de uma força (pressão externa).

Seja o pistão de área  $A$ , se deslocando numa distância infinitamente pequena  $dl$  sob o efeito da força aplicada  $F$ , temos:



# Trabalho de Expansão

De onde:  $dw = - F \cdot dl$  (negativo pois é expansão)

Como:  $F = P_{\text{externa}} \cdot A$

Então:  $dw = - P_{\text{externa}} \cdot A \cdot dl$

Neste caso como:  $A \cdot dl = dV$

Portanto:  $dw = - P_{\text{externa}} \cdot dV$

Integrando a equação entre os volumes inicial e final, temos:

$$W = - \int_{V_{\text{inicial}}}^{V_{\text{final}}} P_{\text{externa}} \cdot dV$$

# Trabalho de Expansão

## 1) Expansão contra pressão constante

$$W = -P_{\text{externa}} \int_{V_{\text{inicial}}}^{V_{\text{final}}} dV$$

E, portanto, geralmente, simplifica-se a escrita na forma:

$$W = -P.\Delta V$$

Grandeza	Medida
Trabalho	Joule (J)
Pressão	Pascal (Pa)
Volume	metros cúbicos (m <sup>3</sup> )

# Trabalho de Expansão

## 2) Expansão isotérmica reversível

$$dw_{\text{rev}} = - P_{\text{ext}} \cdot dV \quad \text{Como:} \quad P_{\text{gas}} V = nRT$$

Se o processo é reversível, durante a expansão  $p_{\text{ext}} \approx p_{\text{gas}}$ .

$$\text{Então: } P_{\text{ext}} = nRT / V$$

$$dw_{\text{rev}} = - \frac{nRT dV}{V}$$

Integrando:

$$w = -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

# Trabalho de Expansão

Exemplo 2: Uma amostra de 6,56 g de argônio gasoso ocupa o volume de 18,5 L a 305 K . (massa molar Ar = 40 g mol<sup>-1</sup>)

- (a) Calcule o trabalho feito quando o gás se expande isotermicamente contra a pressão externa constante de 7,7 kPa até o seu volume **aumentar de 2,5 L** .
- (b) Calcule o trabalho realizado se a mesma expansão fosse reversível.

# Trabalho de Expansão

Exercício 2: Calcular o trabalho desenvolvido por uma substância quando ela se expande, passando seu volume de 14,00 a 18,00 litros, contra uma pressão externa constante de 1,00 atm. Dê a sua resposta em:

a) litros-atmosfera

b) joule (1 litro-atm = 101,3 J)

# Trabalho de Expansão

Exercício 2': Uma amostra de 1,00 mol de Ar que se expande isotermicamente a 0 °C, de 22,4 L até 44,8 L. Calcule o trabalho realizado por este gás nas seguintes condições:

- a) Expansão isotérmica reversível
- b) Expansão contra uma pressão externa de 5,50 kPa
- c) Expansão livre (pressão externa nula)

Dado: Massa molar Ar = 40 g mol<sup>-1</sup>



# 1ª Lei da Termodinâmica

- Em um sistema isolado não há passagem de matéria ou energia para dentro ou para fora do sistema. Logo, se a energia não pode nem entrar ou sair, a energia interna do sistema não varia.
- Logo, pode-se afirmar que:

A energia interna de um sistema isolado é constante.

- Cuidado!!!!!! Isto não significa que o sistema permanece estático ou imutável.

# 1ª Lei da Termodinâmica

- Através de investigações de variações de energia em sistemas **não isolados**, verificou-se que a energia total de um sistema varia como trabalho e/ou calor.
- Portanto a 1ª Lei da Termodinâmica, aplicada em um sistema fechado, relaciona a energia interna (U) deste sistema com o calor (q) e o trabalho (w):

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q - P\Delta V$$

*q: calor*

*w: trabalho*

# 1ª Lei da Termodinâmica

$w < 0 \rightarrow$  o sistema realizou trabalho sobre a vizinhança

$w > 0 \rightarrow$  a vizinhança realizou trabalho sobre o sistema

$q < 0 \rightarrow$  o sistema perdeu calor

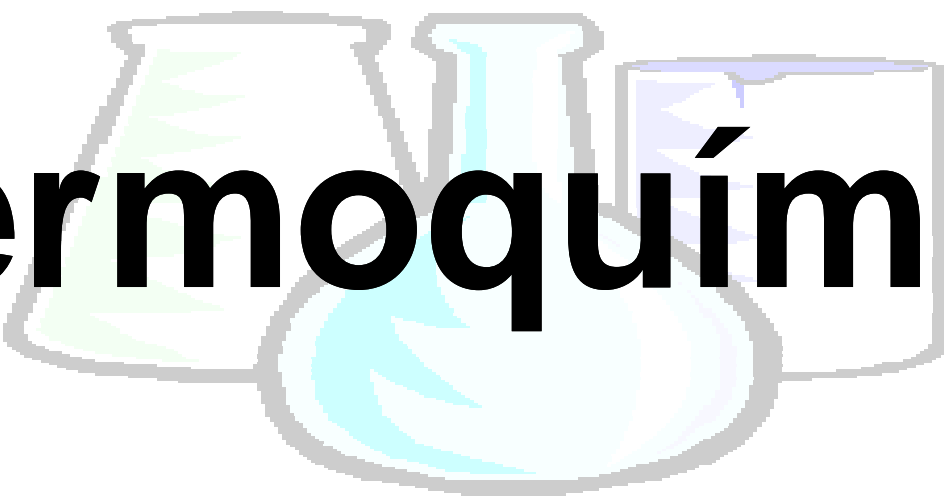
$q > 0 \rightarrow$  o sistema recebeu calor

# 1ª Lei da Termodinâmica

Exemplo 3: Um motor de automóvel realiza 520 kJ de trabalho e perde 220 kJ de energia como calor. Qual é a variação da energia interna do motor? Tratar motor, combustível e gases do escapamento como um sistema fechado.

# 1ª Lei da Termodinâmica

Exercício 3: Quando uma bateria elétrica aciona um tocador de CD, realiza 250 J de trabalho em um dado período. Enquanto a bateria está operando, 35 J de energia são perdidos como calor. Qual é a variação de energia interna da bateria?



# Termodinámica

# TERMOQUÍMICA

Estuda as variações de energia que ocorrem junto a uma reação química

Ao ocorrer uma reação química sempre haverá uma variação de energia.

Essa energia provém de um novo arranjo das ligações químicas

# Entalpia

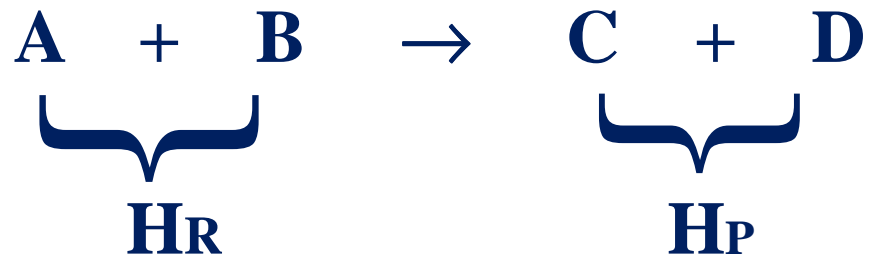
- ENTALPIA DE UM SISTEMA (H):

Pode ser conceituada como o conteúdo energético do sistema, medido à pressão constante.

- VARIAÇÃO DE ENTALPIA ( $\Delta H$ )

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

$$\Delta H = H_P - H_R$$



$H_P$  é a entalpia dos produtos e  
 $H_R$  é a entalpia dos reagentes.



# Reações Químicas e o calor

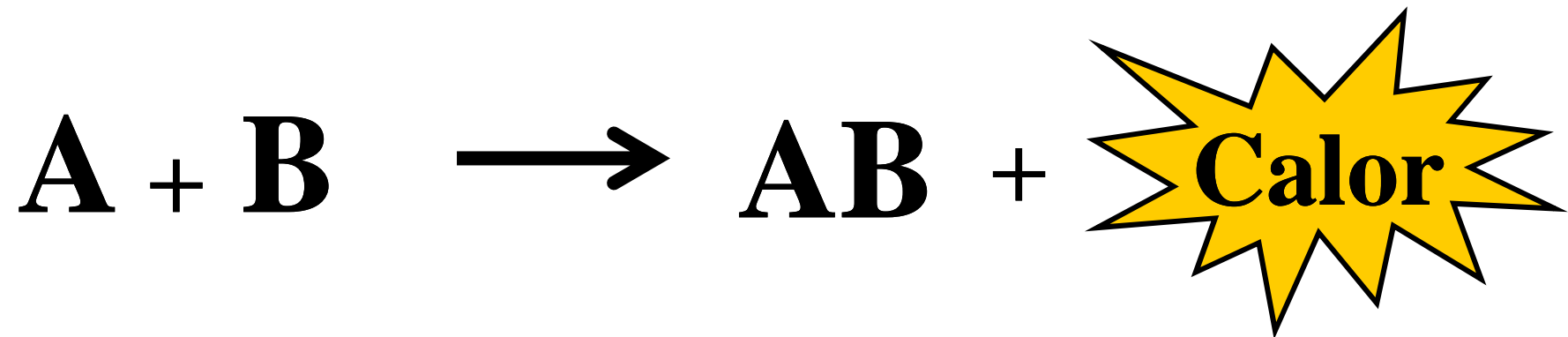
Em relação às trocas de calor, as reações químicas podem ser classificadas em:

**Reações Exotérmicas**

**Reações Endotérmicas**

# Reações Exotérmicas

Equação geral



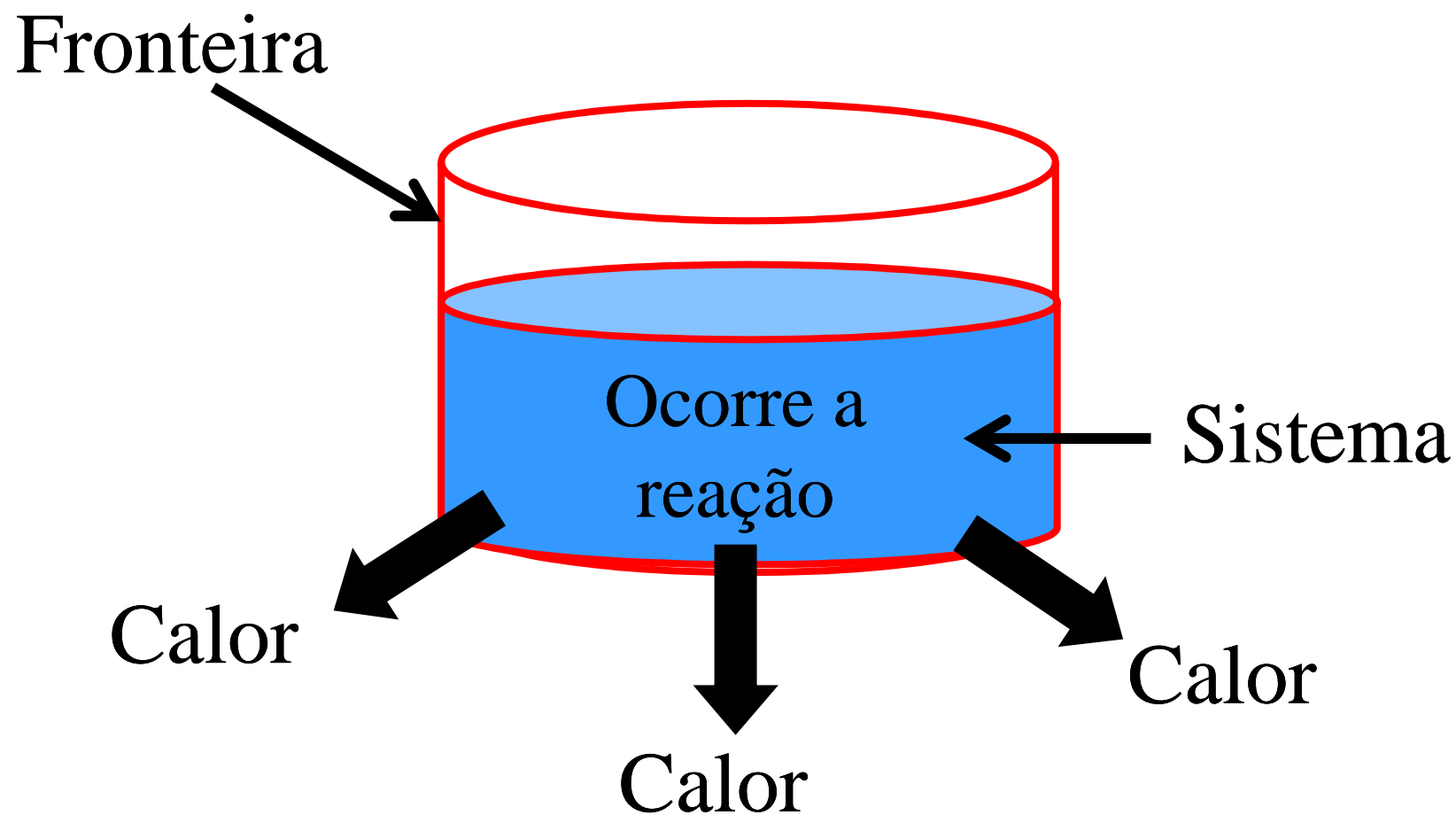
Ocorre liberação de energia na forma de calor

Exemplos:

Respiração Animal

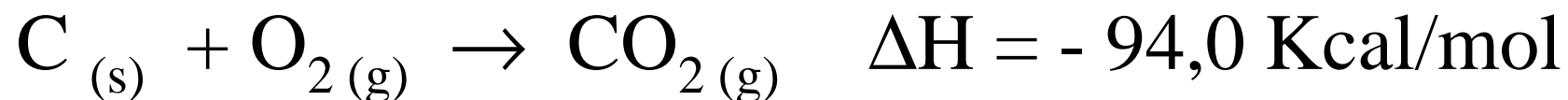
Processos de queima (Combustão)

# Reações Exotérmicas

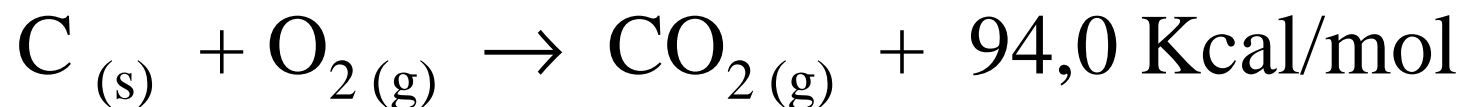


# Reações Exotérmicas

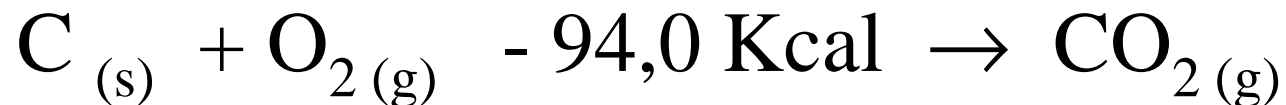
## Representação



ou

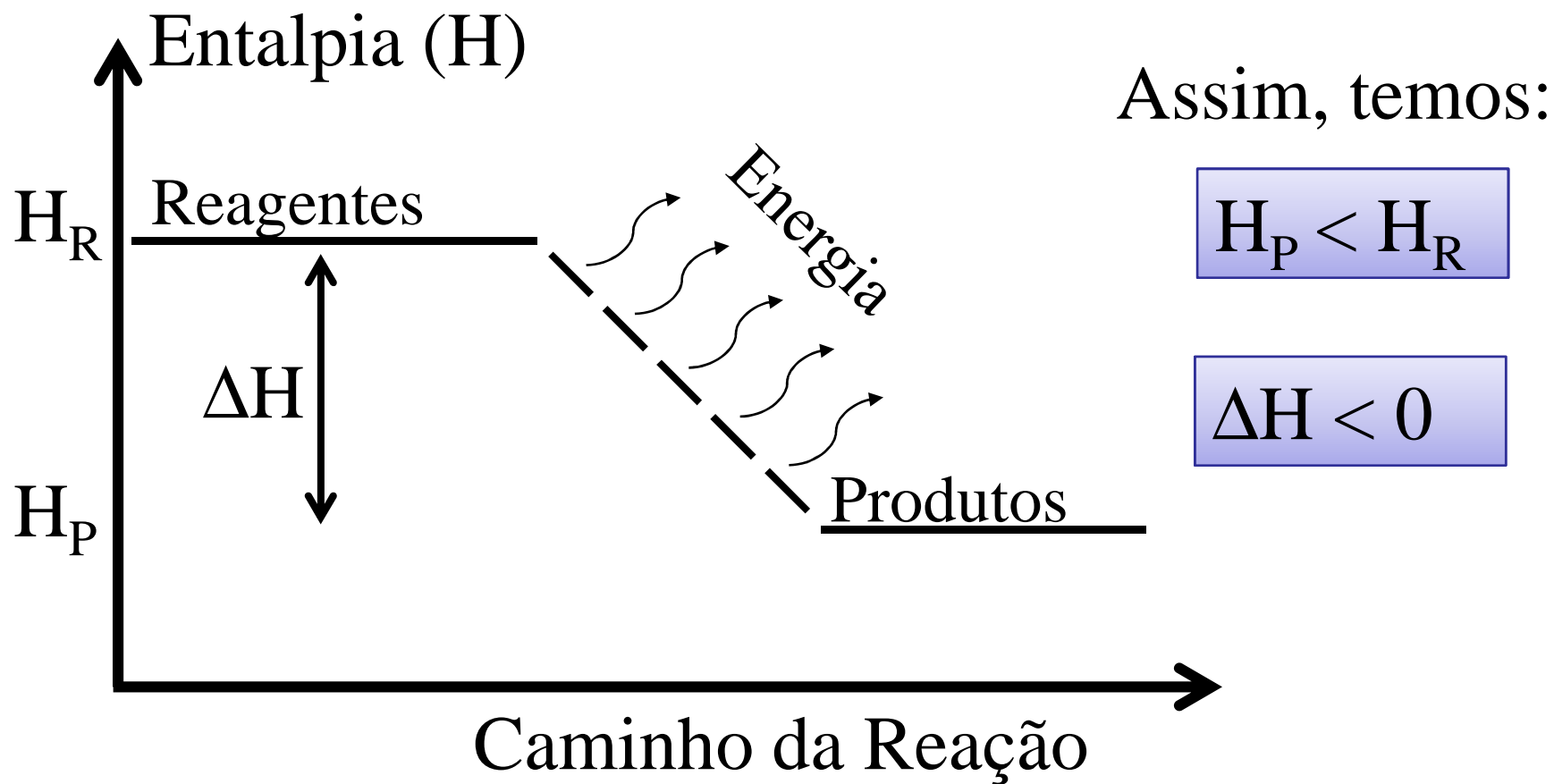


ou



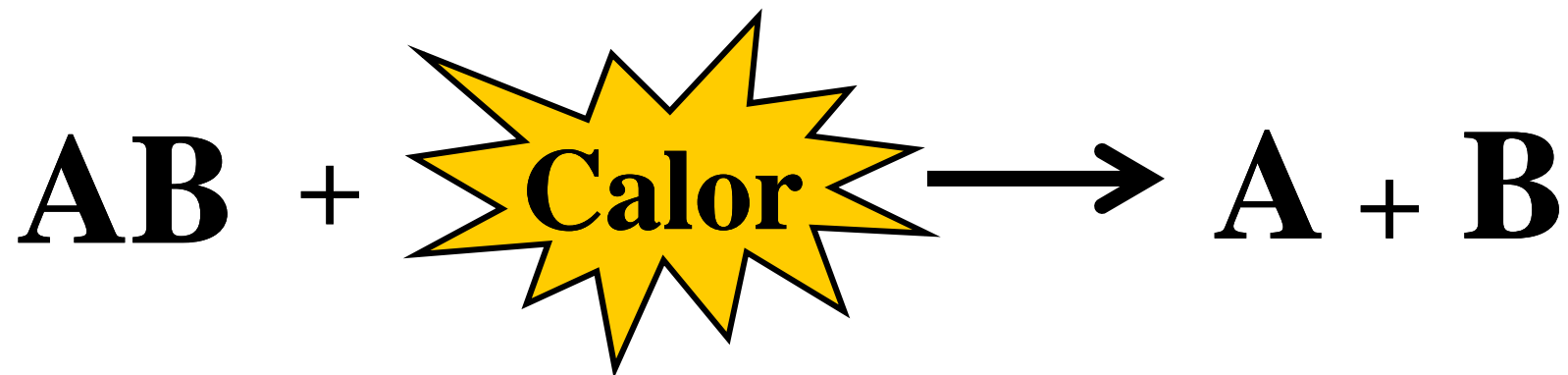
# Reações Exotérmicas

## Análise Gráfica



# Reações Endotérmicas

Equação geral



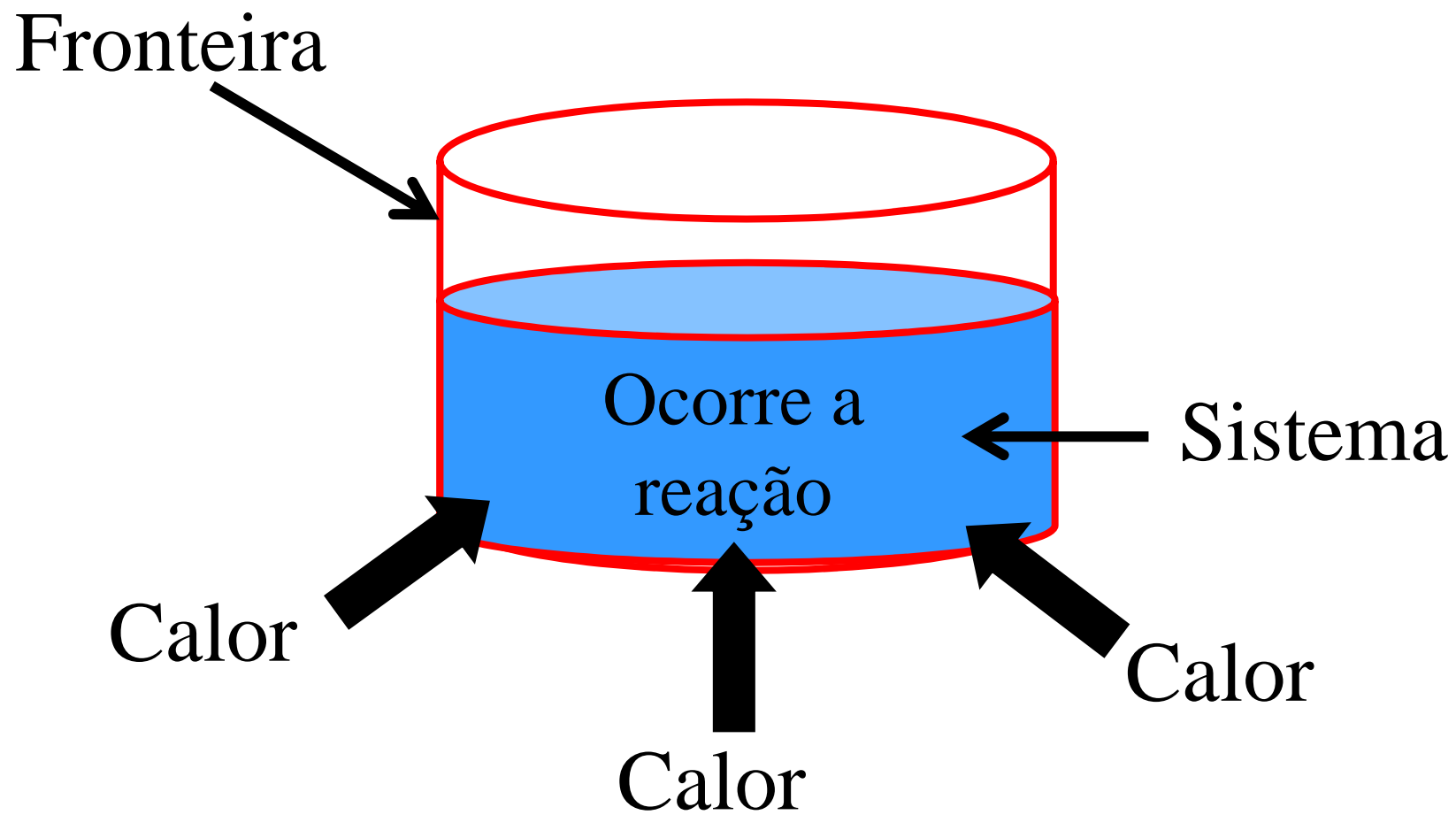
Ocorre absorção de energia na forma de calor

Exemplos:

Fotossíntese

Cozimento de alimentos

# Reações Endotérmicas

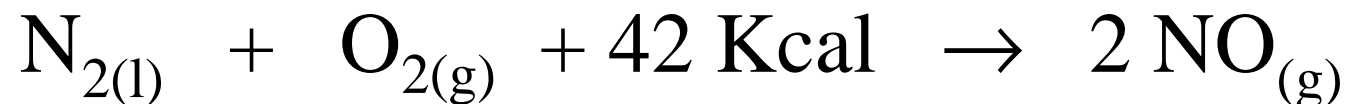


# Reações Endotérmicas

Representação:



ou



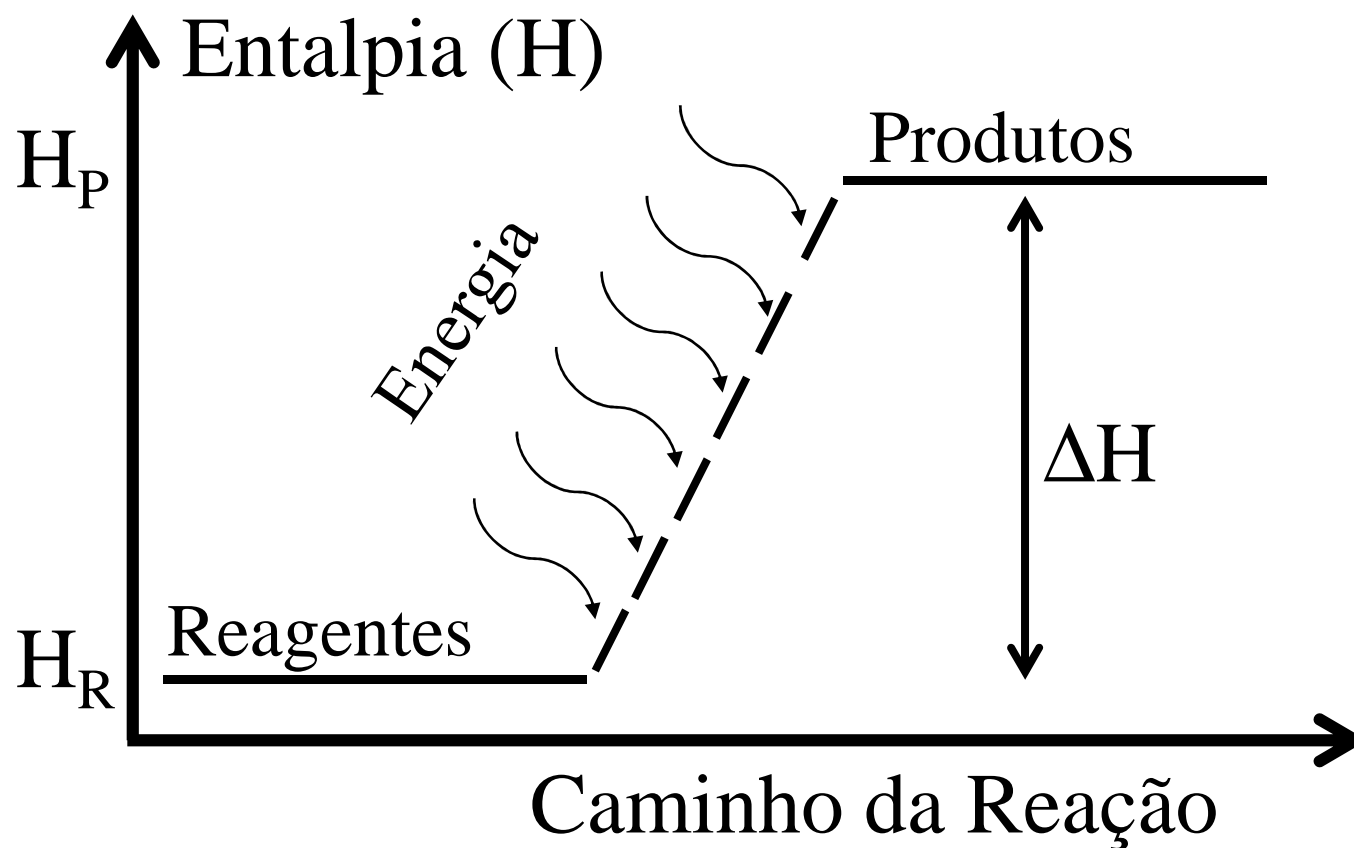
ou





# Reações Endotérmicas

## Análise Gráfica



Assim, temos:

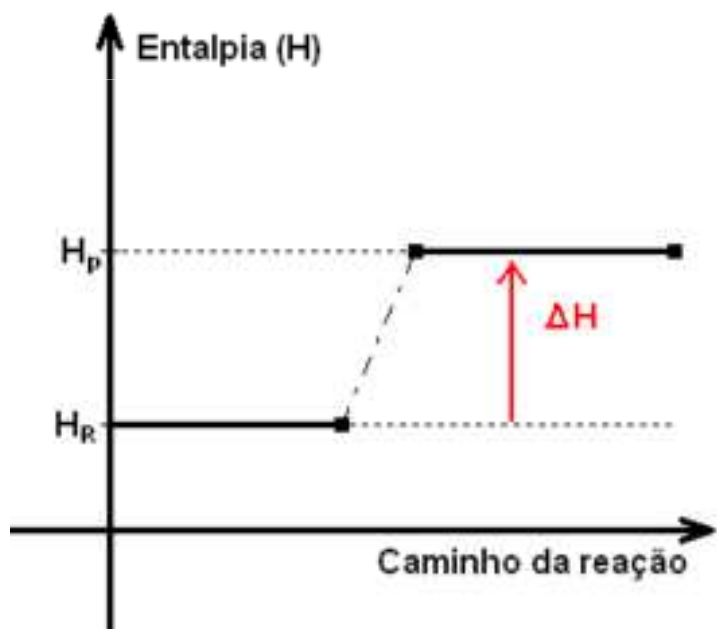
$$H_P > H_R$$

$$\Delta H > 0$$

# Reações Exotérmicas x Endotérmicas (Resumo)

## REAÇÃO ENDOTÉRMICA:

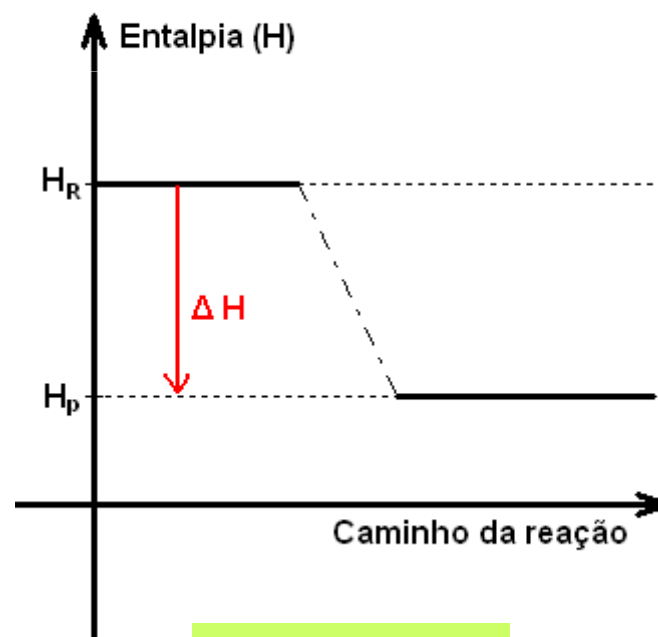
- Absorção de calor
- Vizinhança resfria
- $\Delta H > 0$



$$H_P > H_R$$

## REAÇÃO EXOTÉRMICA:

- Liberação de calor
- Vizinhança aquece
- $\Delta H < 0$



$$H_P < H_R$$

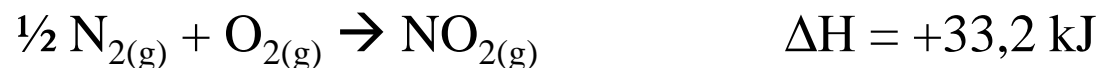
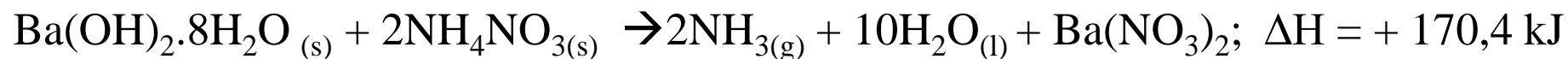
# Equações Termoquímicas

Uma equação termoquímica é formalmente uma equação química com a correspondente variação na entalpia para os números estequiométricos de mols de substâncias.

A entalpia de reação é a variação de entalpia por mol de substância, expressa pelos números estequiométricos na equação química.

# Equações Termoquímicas

- Valores de variação de entalpia são apresentados após a equação.



# Entalpia

- \* Convencionou-se entalpia zero para determinadas substâncias simples, em razão de não ser possível medir o valor real da entalpia de uma substância.
- \* Foram escolhidas condições-padrão para estabelecer medidas relativas.
- \* Terá entalpia zero qualquer substância simples que se apresente nos estados físico e alotrópico mais comum, a 25°C e 1 bar de pressão.

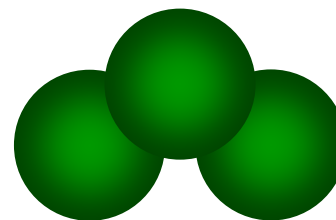
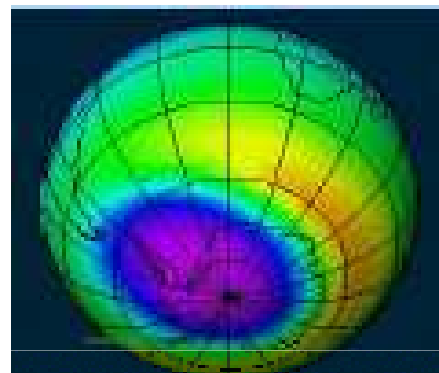
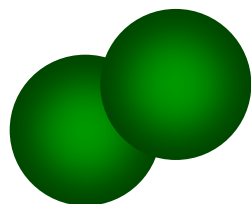
# Condições Padrão

- Temperatura de 25°C;
- Pressão de 1 bar ( $\approx$  1 atm);
- Estrutura cristalina ou alotrópica mais estável (se for o caso);
- Estado físico usual da substância

# Alotropia

Elemento	Forma alotrópica mais estável	Forma alotrópica menos estável
Oxigênio	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Carbono	C <sub>grafite</sub>	C <sub>diamante</sub>
Enxofre	S <sub>rômbico</sub>	S <sub>monoclínico</sub>
Fósforo	P <sub>vermelho</sub>	P <sub>branco</sub>

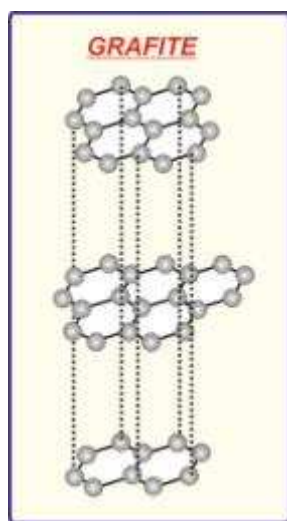
# Alotropia





# Alotropia

## CARBONO GRAFITE



## CARBONO DIAMANTE

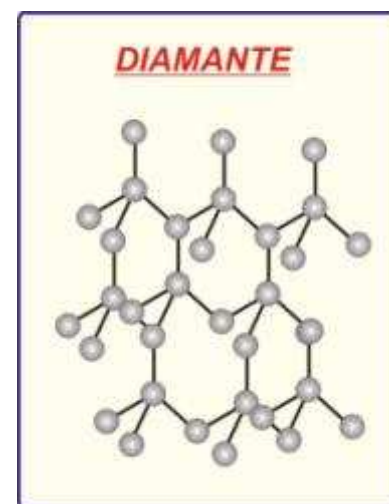
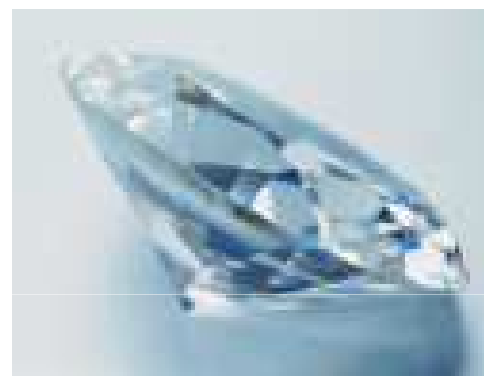
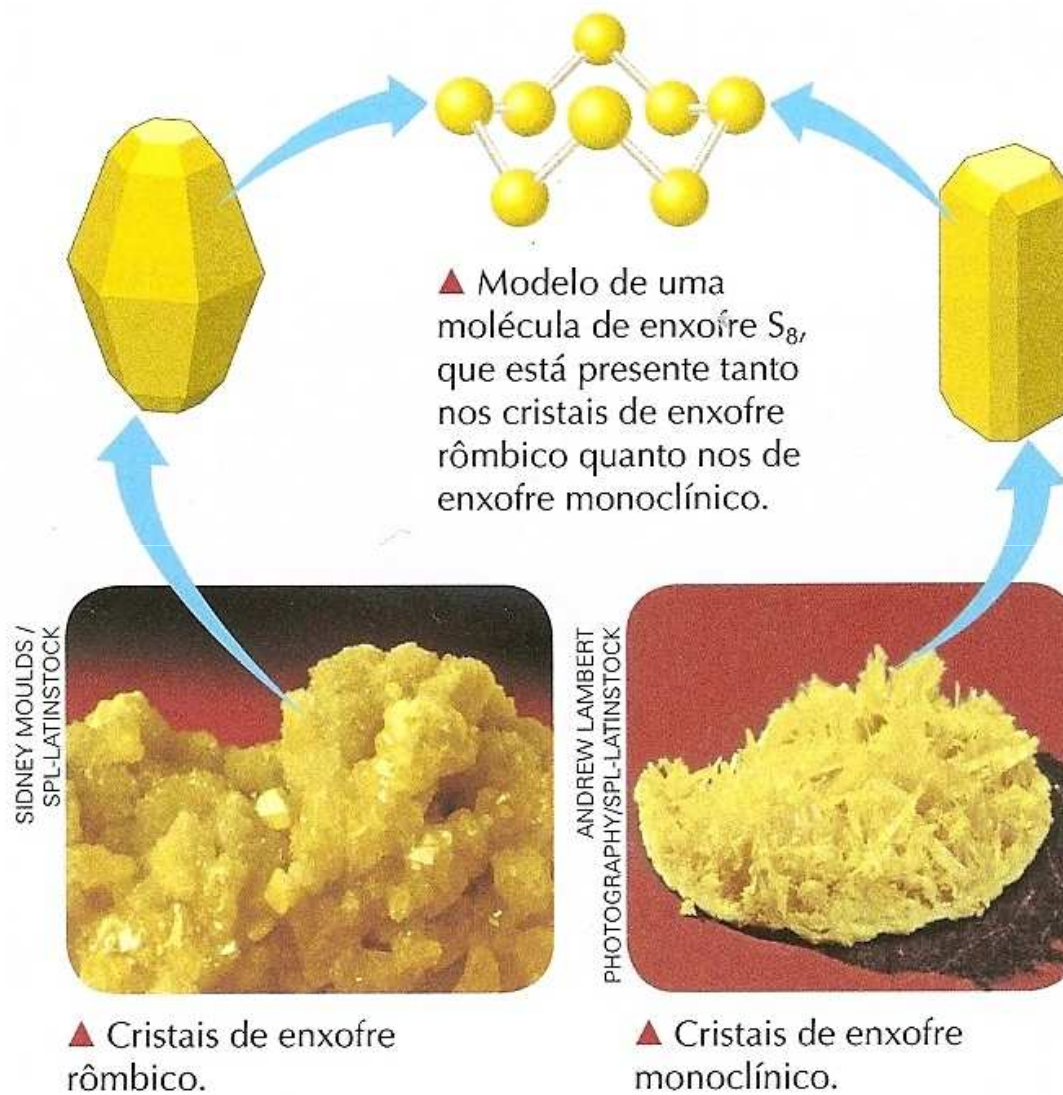


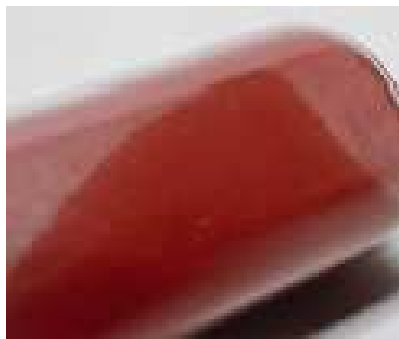
Imagem:  
Ana Karoline Maia;  
Ronne Viana

# Alotropia

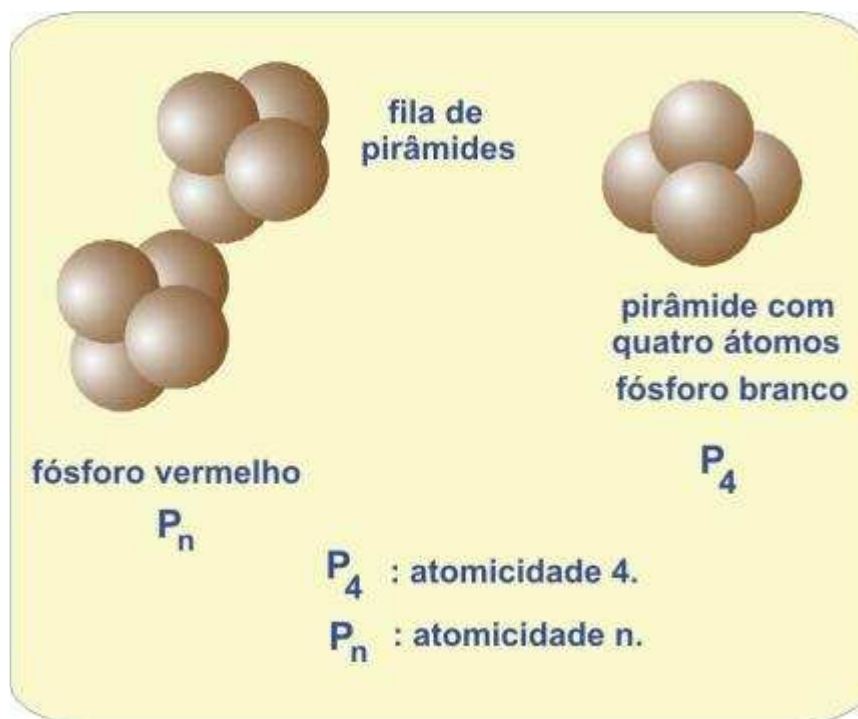


# Alotropia

## FÓSFORO VERMELHO



## FÓSFORO BRANCO



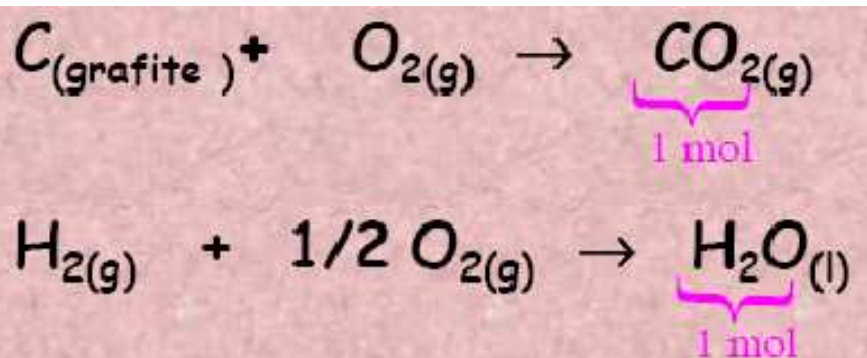
# Calor (Entalpia) de Formação

- $\Delta H$  necessário para formação de 1 mol de uma substância a partir da reação de suas **moléculas simples constituintes** (no estado padrão  $\rightarrow$  estado mais estável do elemento a 25 °C e 1 bar).

**$\Delta H^{\circ f}$**

O índice sobrescrito  $^{\circ}$  significa estado padrão.

O índice subscrito **f** significa formação.



$$\Delta H^{\circ f} = -393,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ f} = -68 \text{ kcal mol}^{-1}$$

# Calor (Entalpia) de Formação

Os valores de  $\Delta H$  são pré-estabelecidos e encontrados em tabelas, para aqueles compostos que estejam na sua forma mais estável a 1 atm de pressão, ou seja, no **estado padrão**.

## Valores de Entalpia de Formação Padrão de Algumas Substâncias

SUBSTÂNCIA	H°f kJ/mol	SUBSTÂNCIA	H°f kJ/mol
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,8	C diamante	+2,1
CH <sub>4</sub> (g)	-74,8	NH <sub>3</sub> (g)	-45,9
CO(g)	-110,3	NaCl (s)	-412,1
CO <sub>2</sub> (g)	-393,3	O <sub>3</sub> (g)	+143
H <sub>2</sub> O(v)	-242	SO <sub>2</sub> (g)	-297
H <sub>2</sub> O(l)	-286	SO <sub>3</sub> (g)	-396

# Calor (Entalpia) de Formação

ENTALPIA ZERO $H^\circ = 0$	ENTALPIA DIFERENTE DE ZERO $H^\circ \neq 0$
$H_{2(g)}$ , $N_{2(g)}$ e etc $O_{2(g)}$ $C_{(grafite)}$ $S_{(r\acute{o}mbico)}$ $P_{(vermelho)}$	--- $O_{3(g)}$ $C_{(diamante)}$ $S_{(monocl\acute{í}nico)}$ $P_{(branco)}$

\* A forma alotrópica menos estável  
tem entalpia diferente de zero.

# Calor (Entalpia) de Formação

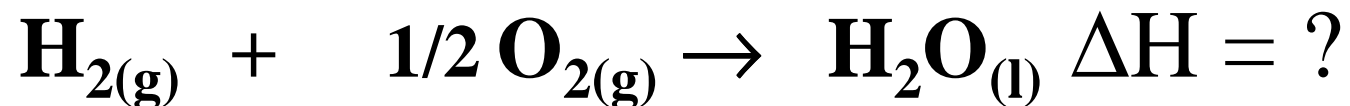
Observe a reação de formação (síntese )  
de um mol de água, a 25°C e 1 atm de pressão.



Cálculo da entalpia de formação:

$$\Delta H = H_{(\text{produtos})} - H_{(\text{reagentes})}$$

# Calor (Entalpia) de Formação



$$\Delta H = H_{(\text{produtos})} - H_{(\text{reagentes})}$$

$$\Delta H = H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} - \left( H^\circ_{\text{H}_{2(g)}} + \frac{1}{2} H^\circ_{\text{O}_{2(g)}} \right)$$

COMO

$$H^\circ_{\text{H}_{2(g)}} = H^\circ_{\text{O}_{2(g)}} = \text{zero}$$

$$\Delta H = H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} \quad \text{e} \quad H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = -68,4 \text{ kcal/mol}$$

ENTÃO

$$\Delta H = -68,4 \text{ kcal/mol}$$



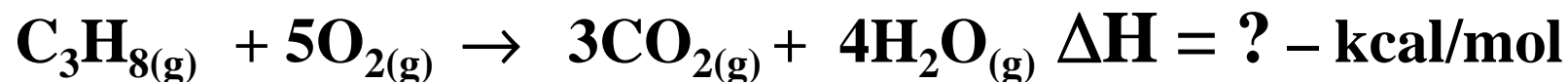
# Entalpia de uma Reação

A variação de entalpia de uma reação pode ser calculada, conhecendo-se apenas as entalpias de formação dos seus reagentes e produtos.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{(produtos)}} - \sum \Delta H_{\text{(reagentes)}}$$

# Entalpia

## Exemplo 4:

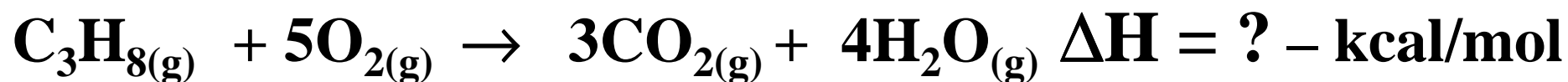


Consultando a tabela de calores de formação:

SUBSTÂNCIAS	$\Delta H$
$\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$	-24,8kcal/mol
$\text{CO}_{2(g)}$	-94,1kcal/mol
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-57,8kcal/mol
$\text{O}_{2(g)}$	zero

# Entalpia

## Exemplo 4:



$$\Delta H = \sum \Delta H_{(\text{produtos})} - \sum \Delta H_{(\text{reagentes})}$$

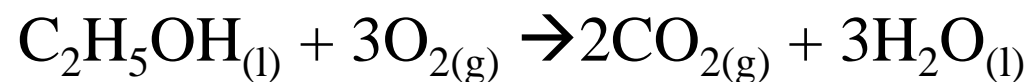
$$\Delta H = [3\Delta H_{\text{CO}_{2(g)}} + 4\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}] - (\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_{8(g)}} + 5\Delta H_{\text{O}_{2(g)}})$$

$$\Delta H = [3(-94,1) + 4(-57,8)] - (-24,8 + \text{zero})$$

$$\Delta H = -488,7 \text{ kcal/mol}$$

# Entalpia

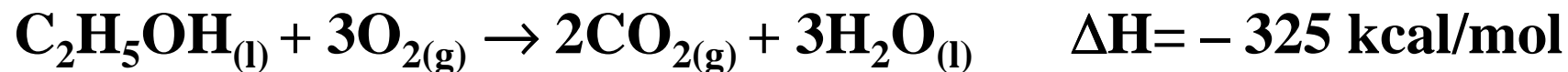
Exercício 4: Calcule a variação de entalpia da reação abaixo:



Dados:  $\Delta H_f^0$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} = -277,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta H_f^0$   $\text{CO}_{2(g)} = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta H_f^0$   $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

# Calor Padrão de Combustão ou Entalpia Padrão de Combustão

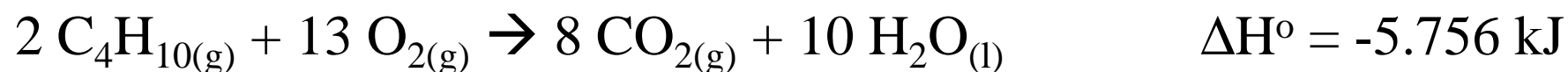
- $\Delta H$  observada na combustão total de **1 mol** de moléculas da substância no estado padrão (25°C e 1 atm)



- Combustão: reação de uma substância com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) em que ocorre liberação de energia ( reação exotérmica)

# Entalpia

Exemplo 5: A equação termoquímica para a combustão do metano está representada abaixo. Que massa de butano necessita ser queimada para fornecer 350 kJ de calor?



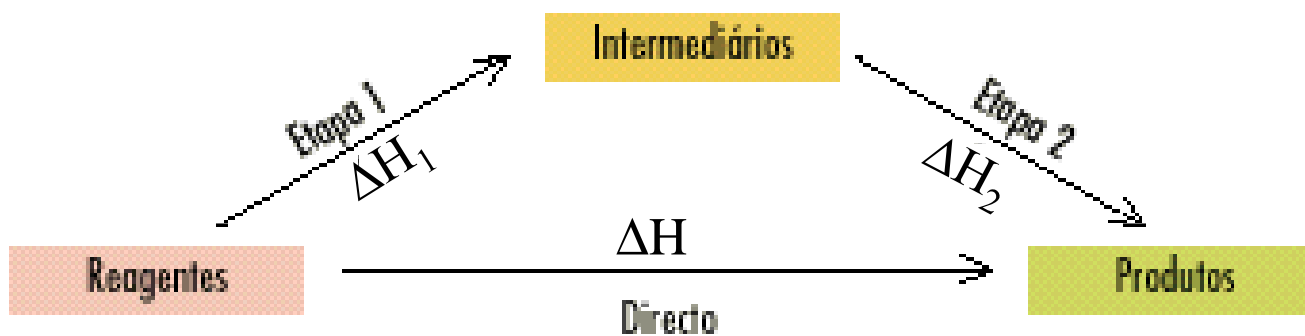
# Lei de Hess

- Germain Henri Hess
- Em 1840, enunciou a lei que permite calcular  $\Delta H$  teórica de uma transformação química qualquer



*A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de uma reação depende apenas do estado inicial dos reagentes e do final dos produtos (não depende dos estados intermediários).*

# Lei de Hess



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$



# Lei de Hess

Exemplo 6: Cálculo da entalpia da reação de formação do gás carbônico:



OBSERVE AS EQUAÇÕES:



# Lei de Hess

## Exemplo 6:

EFETUAMOS A SOMA ALGÉBRICA DAS MESMAS.

Note que os termos semelhantes em membros opostos se anulam.



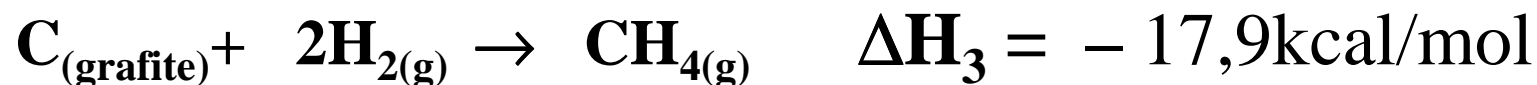
CONCLUINDO

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2$$

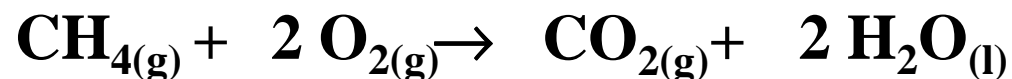
$$\Delta\text{H} = -94,0\text{kcal/mol}$$

# Lei de Hess

Exemplo 7: Dadas as equações:



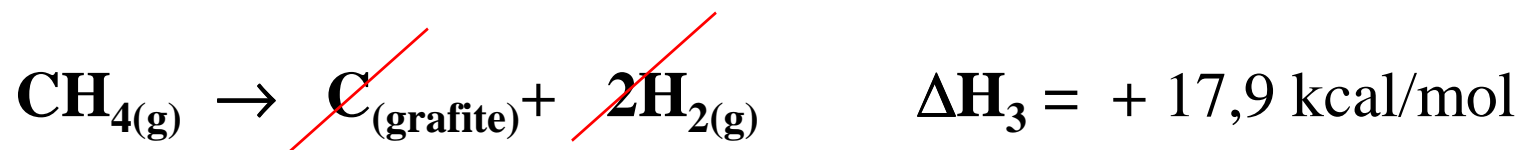
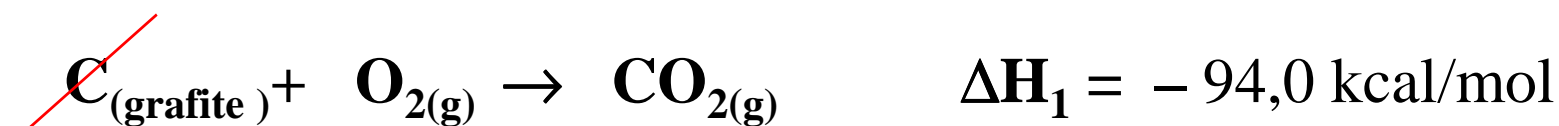
Calcule a entalpia da reação:



# Lei de Hess

## Exemplo 7:

Observe os cortes:



$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3$$

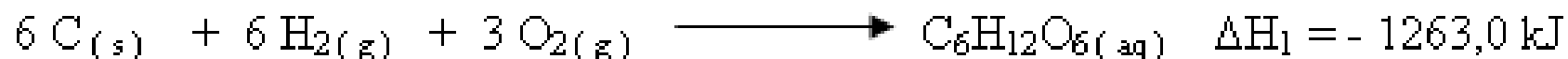
# Lei de Hess

Exercício 5: Calcule a entalpia de combustão do  $\text{CH}_4(\text{g})$ , conhecendo-se:

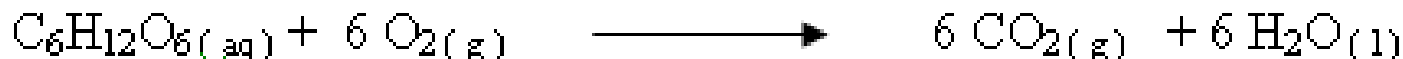


Exercício 6: Determine a energia liberada, na respiração celular aeróbia, na queima de 1 mol de glicose na presença de oxigênio.

Dados:



Combustão da glicose :

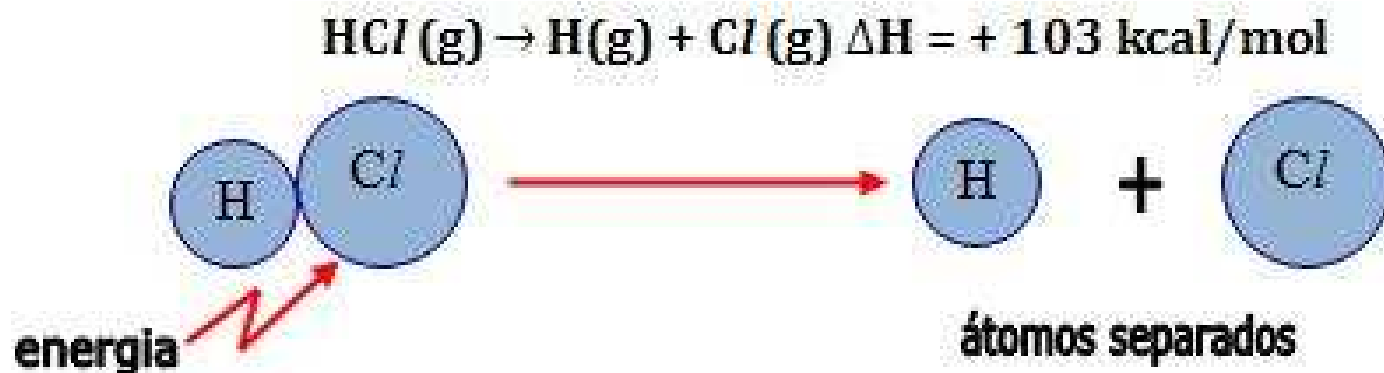


# Lei de Hess – Observações

- **Somar equações:** como se fossem equações matemáticas, visando obter a equação desejada.
- **Inverter equações,** e com isso, invertendo o sinal do  $\Delta H$  da reação.
- **Multiplicar ou dividir** equações por um numero diferente de zero, multiplicando ou dividindo também o valor do  $\Delta H$ .

# Energia de Ligação

- Energia necessária para romper (quebrar) **1,0 mol** de ligações, supondo todas as substâncias no estado **gasoso a 25°C e 1 atm.**



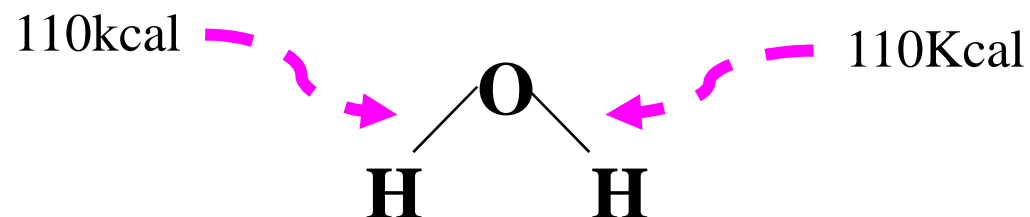
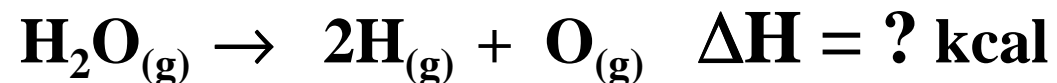
EX. Para romper um mol de ligação **H – O** são necessárias **110kcal.**  
Para romper um mol de ligação **H – C** são necessárias **100kcal.**  
Para romper um mol de ligação **O = O** são necessárias **118kcal.**

\* esses valores são tabelados

# Energia de Ligação

## Exemplo 8:

Para romper um mol de água no estado gasoso, teremos:

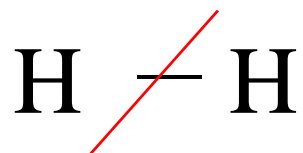




# Energia de Ligação

Maior agitação → rompimento da ligação

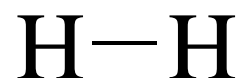
A quebra de ligação envolve  
absorção de calor



Processo  
endotérmico

Processo  
exotérmico

A formação de ligação envolve  
liberação de calor



Moléculas muito agitadas se **chocam** e liberam energia (ex. faísca)

# Energia de Ligação

. . . REAGENTES

A quebra de uma ligação é um processo endotérmico.

$(\Delta H > 0)$ : SINAL (+)

. . . PRODUTOS

A formação de uma ligação é um processo exotérmico.

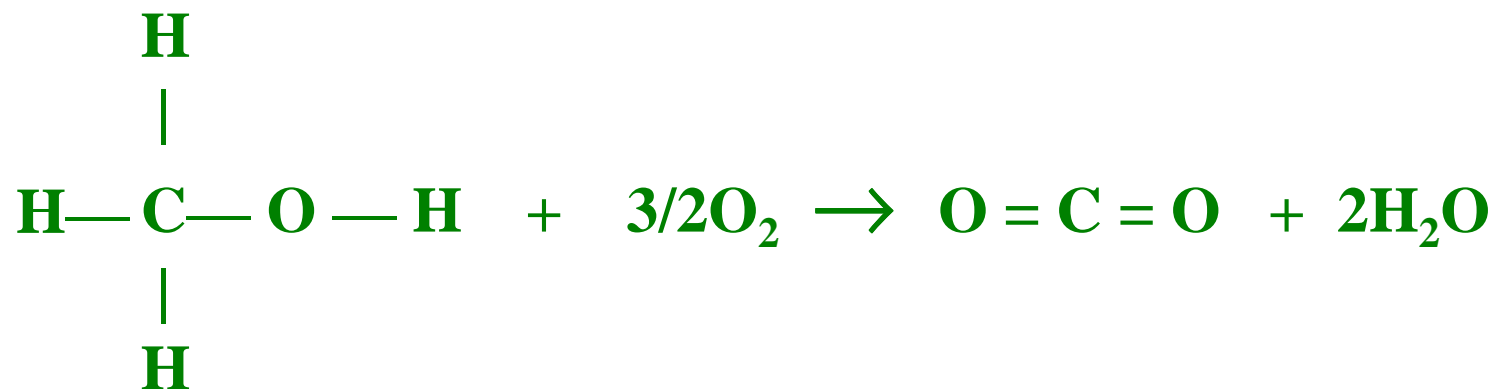
$(\Delta H < 0)$ : SINAL (-)

$$\Delta H = \sum \Delta H \text{ reagentes} + \sum \Delta H \text{ produtos}$$

# Energia de Ligação

## Exemplo 9:

Observe a reação em que todos os participantes estão no estado gasoso:



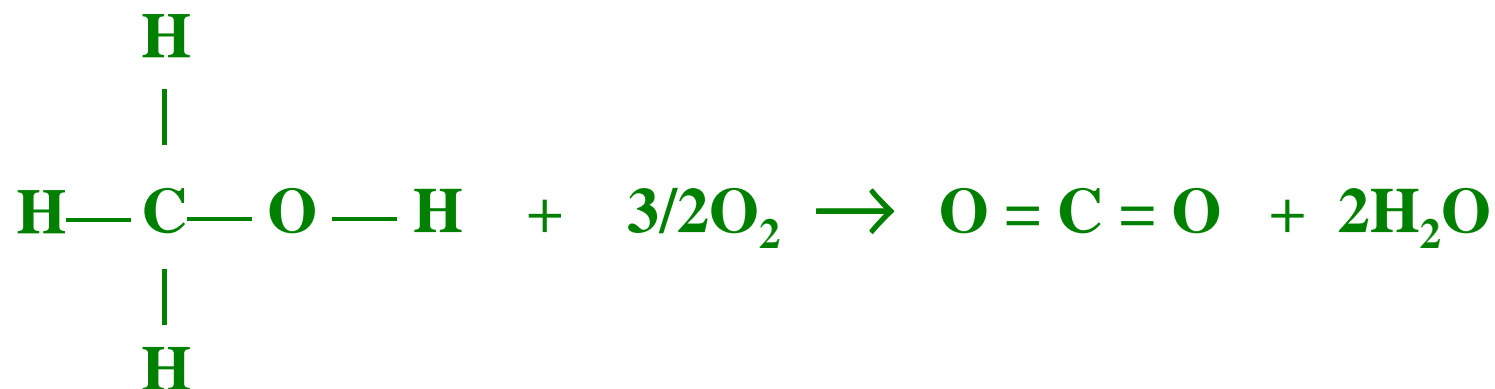
Para romper as ligações intramoleculares do metanol e do oxigênio, serão absorvidos, para:

1 mol de $\text{O} - \text{H}$	$\Rightarrow +464,0 \text{ kJ}$	$+ 464,0 \text{ kJ}$
1 mol de $\text{C} - \text{O}$	$\Rightarrow +330,0 \text{ kJ}$	$+ 330,0 \text{ kJ}$
3 mols de $\text{C} - \text{H}$	$\Rightarrow 3 (+413,0 \text{ kJ})$	$+ 1.239,0 \text{ kJ}$
3/2 mols de $\text{O} = \text{O}$	$\Rightarrow 3/2 (+493,0 \text{ kJ})$	$+ 739,5 \text{ kJ}$
TOTAL ABSORVIDO		$+ 2.772,5 \text{ kJ}$

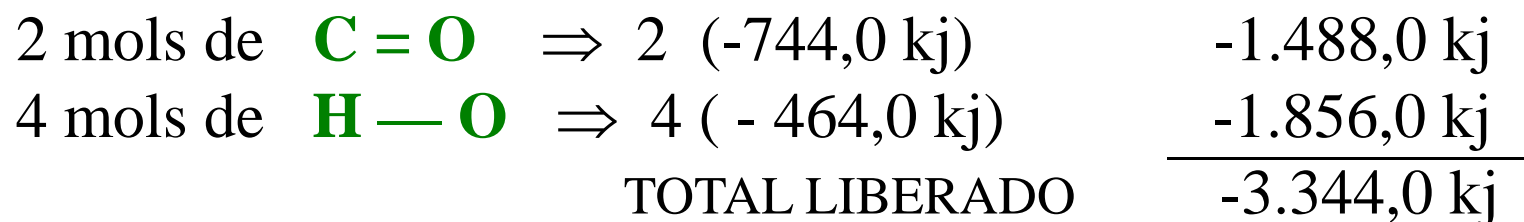
# Energia de Ligação

## Exemplo 9:

Cômputo dos produtos:



Para formar as ligações intramoleculares do  $\text{CO}_2$  e da água, serão liberadas:



# Energia de Ligação

## Exemplo 9:

O cálculo final será:

$$\Delta H = 2.772,5\text{kJ} - 3.344,0\text{ kJ}$$

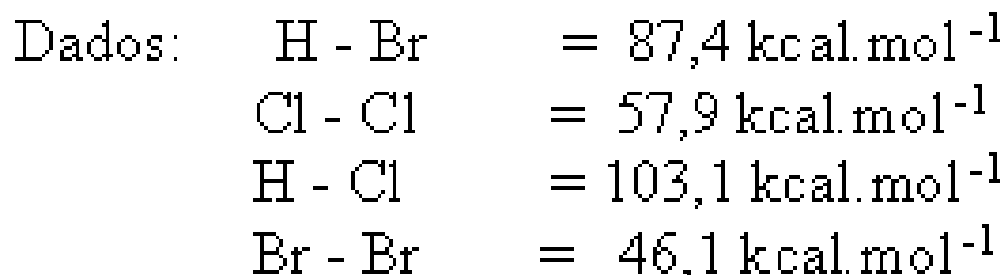
CALOR  
ABSORVIDO

CALOR  
LIBERADO

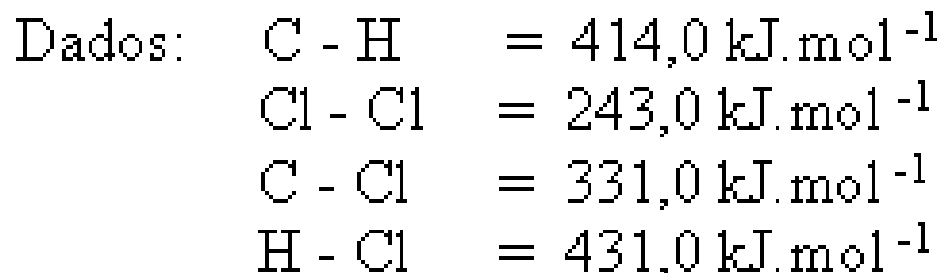
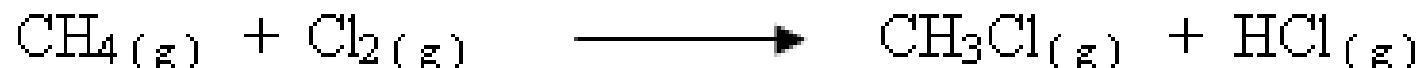
$$\Delta H = - 571,5\text{kJ}$$

# Energia de Ligação

Exercício 7: Determine a variação de entalpia na reação:



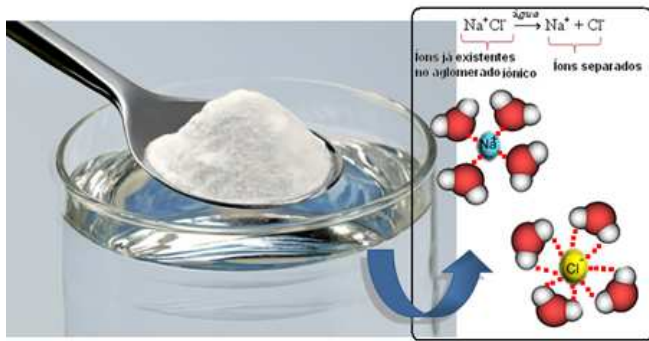
Exercício 8: Calcule variação de entalpia na reação:



# ESPONTANEIDADE

**Processos espontâneos** = uma vez iniciados prosseguem sem a necessidade de ajuda externa.

Ex = A dissolução do sal em água, a queima de carvão



**Processos não-espontâneos** = são aqueles que apenas são possíveis através do fornecimento contínuo de energia.

Ex = O cozimento de alimentos, a obtenção de metais



# ESPONTANEIDADE

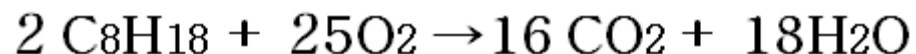
Combustão  
da Gasolina

Espontâneo!?



Para iniciar a combustão há necessidade de chama ou faísca.  
Mas, a combustão continua sem nenhuma intervenção adicional.

Combustão completa da gasolina





# ESPONTANEIDADE

## Princípio de Thompsen e Berthelot (1867)

*"Dentre um conjunto de reações químicas possíveis, ocorrerá primeiro, espontaneamente, aquela que for mais exotérmica."*

A reação mais exotérmica é aquela que libera maior quantidade de energia na forma de calor.

# ESPONTANEIDADE

Nesta época cientistas tinham a consciência que uma reação química acontece espontaneamente se, e somente se, os produtos forem menos energéticos que os reagentes, ou seja, mais estáveis. Portanto:

- Quanto mais estável um composto, menos energético ele é;
- Quanto menos energético um composto, menor a variação de entalpia da sua reação de formação (lembrando que, como o sinal da entalpia é negativo para as reações exotérmicas, os números decrescem com o módulo: logo, -50 é maior que -51);
- Quanto menor a variação da entalpia de formação, mais espontânea ela é.

# ESPONTANEIDADE

A constatação de que a **maioria** dos processos espontâneos ocorre com liberação de energia, levou à idéia de *que apenas processos exotérmicos, que ocorriam com diminuição de energia do sistema, eram espontâneos.*

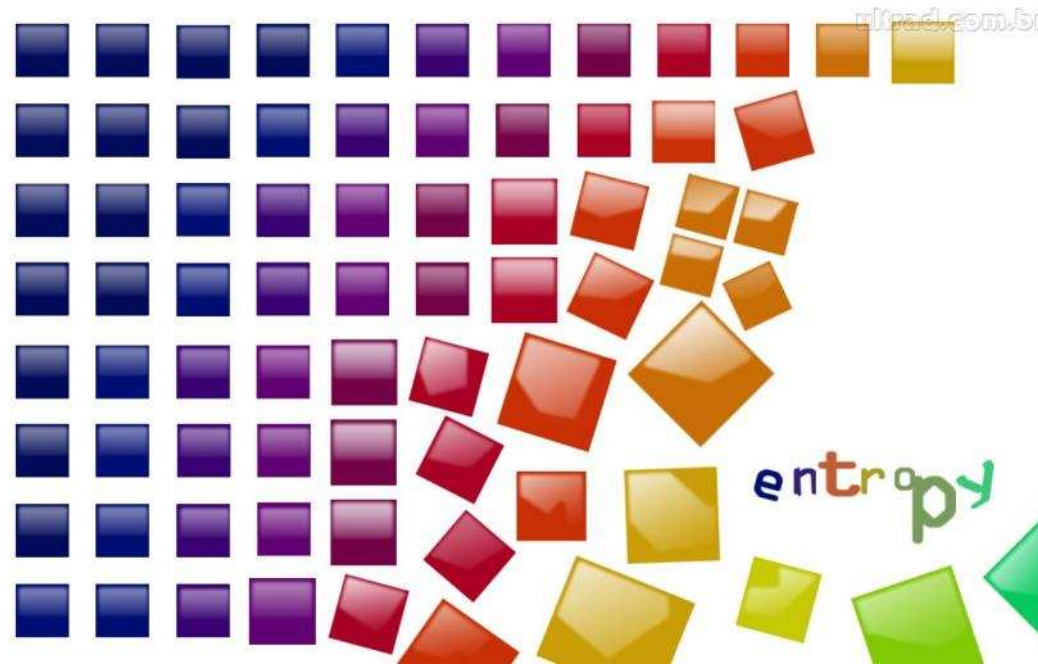
De fato, isto é verdade para muitas reações; existem, no entanto, *processos espontâneos que absorvem calor.*



# ESPONTANEIDADE

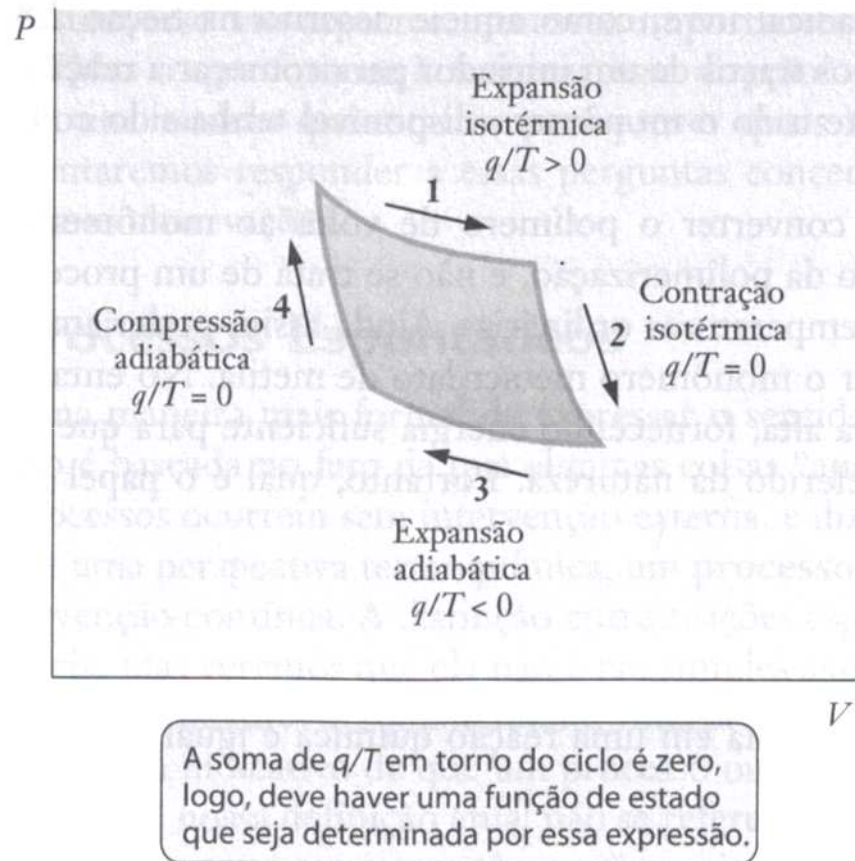
Portanto, além do fator energia, existe um outro que influencia a espontaneidade de um processo.

**Entropia (S).**



# ENTROPIA

## CICLO DE CARNOT



No Ciclo de Carnot, um gás ideal sofre uma série de quatro processos. Dois desses (rotulados como 1 e 3 na figura) são isotérmicos, ou seja, ocorrem a temperatura constante. As outras duas etapas (2 e 4) são adiabáticas, ou seja, não há troca de calor ( $q=0$ ). Carnot demonstrou que a soma da quantidade  $q/T$  para todo o ciclo é igual a zero. Uma vez que o ciclo começa e termina com o sistema no mesmo estado, isso significa que deve haver uma função de estado igual a  $q/T$ . Essa função é chamada de entropia.

# Segunda Lei da Termodinâmica

Entropia é a grandeza física proporcional ao grau de desordem de um sistema.

É uma função de estado (é uma medida da desordem de um sistema e depende somente de seu estado atual e é independente de como este estado foi atingido)

*A entropia total de um sistema termodinâmico isolado tende a aumentar com o tempo, aproximando-se de um valor máximo.*

(A entropia de um sistema isolado aumenta em qualquer processo espontâneo).

$$\Delta S > 0$$

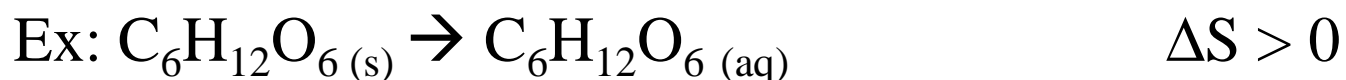
(Transformação espontânea; sistema isolado )

# Entropia (S)

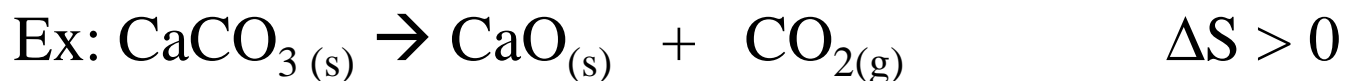
- A entropia é representada pelo símbolo S;
- Quando comparada com a mesma substância ou com substâncias similares, valores de entropia de gases são muito maiores do que de líquidos e os líquidos maiores do que de sólidos;
- valores de entropia de moléculas mais complexas são maiores do que de moléculas mais simples, especialmente em séries relacionadas; Ex.:  $S^0 \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) > S^0 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) > S^0 \text{CH}_4(\text{g})$ ;
- Geralmente, a entropia aumenta quando um líquido puro ou um sólido puro é dissolvido em um solvente;
- A entropia aumenta quando um gás dissolvido escapa da solução;

# Entropia (S)

- A dissolução de qualquer substância em um líquido também produz um sistema em que a desorganização é maior.



- O aumento do número de moléculas aumenta a entropia do sistema.



- Para moléculas assemelhadas, as mais complexas possuem uma entropia maior.





# Entropia (S)

A variação da entropia pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\frac{\text{J}}{\text{K}} \text{ ou } \text{JK}^{-1}$$

q: energia transferida como calor (J)

T: temperatura (K)

rev: indica que a energia foi transferida reversivelmente.

*Para que uma transferência reversível de energia como calor, a temperatura das vizinhanças deve ser a mesma que a do sistema. Um aumento infinitesimal na temperatura das vizinhanças resulta em um fluxo de energia para o sistema; uma diminuição infinitesimal na temperatura resulta em um fluxo de energia do sistema.*

# Entropia (S)

Se uma grande quantidade de energia é transferida como calor ( $q_{\text{rev}}$  grande), uma grande desordem é provocada no sistema e esperamos um correspondente aumento na entropia.

Espera-se uma maior variação na desordem (variação de entropia) quando a temperatura é baixa que quando é alta. As moléculas de um sistema frio tem pouco movimento térmico, então o aumento de energia agita-as mais do que o sistema já estivesse quente com as moléculas se agitando vigorosamente.

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$q_{\text{rev}}$  é proporcional a  $\Delta S$

$T$  é inversamente proporcional a  $\Delta S$

# Entropia (S)

Exemplo 10: Um frasco grande de água foi colocado em contato com um aquecedor, e 100 J de energia foram transferidos reversivelmente à água a 25 °C. A variação de entropia da água é?

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{100 \text{ J}}{(273 + 25) \text{ K}} = +0,33 \text{ JK}^{-1}$$

Observe que a entropia da água aumenta como resultado do fluxo de calor para ela.

# Entropia (S)

Exercício 9: Calcule a variação na entropia de uma amostra grande de gelo quando 50 J de energia na forma de calor são removidos reversivelmente dela a 0 °C em uma geladeira.

# Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com Variação de Energia

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}, \text{ somente quando } T \text{ for constante}$$

Para uma transferência infinitesimal ( $dq$ ) à temperatura  $T$ , o aumento de entropia também é infinitesimal, portanto:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Quando uma quantidade infinitesimal de energia  $dq$  é fornecida como calor, a temperatura aumenta uma quantidade infinitesimal  $dT$ , logo:

$$dq = CdT$$

# Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com Variação de Energia

Se a variação na temperatura é feita a volume constante, usamos a capacidade calorífica a volume constante ( $C_V$ ). Se a variação ocorrer à pressão constante, usamos  $C$  a pressão constante ( $C_P$ ). Se a transferência for reversível, temos:

$$dS = \frac{CdT}{T}$$

Supondo que a temperatura de uma amostra aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , a variação global na entropia é soma (integral) de todas as variações infinitesimais: (assumindo que  $C$  é independente da temperatura no intervalo de interesse)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com Variação de Energia à Pressão Constante

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Observe que, como  $T_2 > T_1$ ,  $\Delta S > 0$ , indicando aumento na entropia quando a temperatura é aumentada.

Exemplo 11: A temperatura de 100 g de água, à pressão constante ( $C_P = 418 \text{ JK}^{-1}$ ), foi aumentada de  $0^\circ\text{C}$  (273 K) para  $100^\circ\text{C}$  (373 K). Determine a variação de entropia.

$$\Delta S = (418 \text{ JK}^{-1}) \cdot \ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = +130 \text{ JK}^{-1}$$

# Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com Variação de Energia à Pressão Constante

Exercício 10: A temperatura de 1,00 mol de  $\text{He}_{(g)}$  é aumentada de 25 °C para 300 °C à pressão constante. Qual é a variação na entropia do hélio? Assuma comportamento ideal e usar  $C_{P,m} = 5/2 R$ .

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



# Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com Temperatura Constante

Lei de Boyle: “O volume de certa quantidade fixa de um gás mantido à temperatura constante é inversamente proporcional à pressão”.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$P_1$ : Pressão inicial

$P_2$ : Pressão final

# Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com Temperatura Constante

Exercício 11: Calcule a variação de entropia quando a pressão de 70,9g de gás cloro aumenta isotermicamente de 3,00 kPa para 24,00 kPa. Assuma comportamento ideal. (Massa molar do gás cloro: 71 g mol<sup>-1</sup>.)

# Terceira Lei da Termodinâmica

Sabendo que a entropia é uma medida de desordem, pode-se imaginar um estado perfeitamente ordenado da matéria (sem desordem alguma), que corresponde à entropia zero: um “zero absoluto” da entropia.

*A entropia de um cristal perfeito de qualquer substância pura aproxima-se de zero à medida que a temperatura aproxima-se do zero absoluto.*

**Cristal Perfeito:** substância na qual todos os átomos estão em um arranjo perfeitamente ordenado.

# Terceira Lei da Termodinâmica

Tendo em vista que todas as substâncias (em princípio) poderiam ser resfriadas até temperaturas próximas de zero, é possível estimar a entropia de um mol de qualquer substância sob condições padrão, determinando a variação na entropia de 0 K a 298 K, sob pressão de 1 bar, fornecendo a entropia padrão ( $S^\circ$ ) da substância.

Composto	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Composto	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
H <sub>2(g)</sub>	130,6	NH <sub>3(g)</sub>	213,6
O <sub>2(g)</sub>	205,0	CH <sub>4(g)</sub>	186,2
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	69,91	C <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>	219,5
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	188,7	C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>	310,03

# Variação da Entropia Padrão em uma Reação

$$\Delta S^{\circ} = \sum_i \nu_i S^{\circ}(\textit{produto})_i - \sum_j \nu_j S^{\circ}(\textit{reagente})_j$$

$\Delta S^{\circ}$ : variação da entropia padrão molar

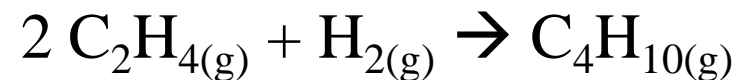
$S^{\circ}$ : entropia padrão molar

$\nu(\text{nu})$ : coeficiente estequiométrico

i e j: referem-se às espécies individuais do produto e do reagente

# Variação da Entropia Padrão em uma Reação

Exemplo 12: Calcule o  $\Delta S^\circ$  para a reação abaixo:



# Vizinhanças

Se um sistema não está isolado, podendo, portanto trocar energia com as suas vizinhanças, o sistema e as suas vizinhanças podem ser considerados como um sistema único, maior e isolado.

Neste caso, a variação de entropia total  $\Delta S_{\text{total}}$  é igual à soma das variações das entropias do sistema (original),  $\Delta S_{\text{sistema}}$ , e das vizinhanças,  $\Delta S_{\text{vizinhanças}}$ . Isto é:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}}$$

Se  $\Delta S_{\text{total}} > 0$ : processo espontâneo

# Vizinhanças

À pressão constante:  $\Delta H = q$

Sabendo que:

$$\Delta S_{\text{vizinhanças}} = \frac{\text{calor absorvido pelas vizinhanças}}{T_{\text{vizinhanças}}}$$

E que o calor absorvido pelas vizinhanças é  $-q$  (calor absorvido pelo sistema), temos que, à pressão constante:

$$q = \Delta H_{\text{sistema}}$$

Então para as vizinhanças, à temperatura e pressão constantes:

$$\Delta S_{\text{vizinhanças}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$



# Vizinhanças

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

# Vizinhanças

Exemplo 13: Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando 1,00 mol de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  vaporiza a 90 °C e 1 bar. Considere a entalpia de vaporização da água como 40,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

# Energia Livre de Gibbs

- A espontaneidade de um processo é determinada pelos fatores entalpia e entropia. São espontâneos os processos que ocorrem com diminuição de entalpia e aumento de entropia.
- Não são espontâneos os processos que ocorrem com aumento de entalpia e diminuição de entropia.
- **Quando um processo ocorre com aumento ou diminuição simultânea de entalpia e entropia**, para se prever a espontaneidade ou não da reação é necessário uma grandeza que relaciona a entropia e a entalpia.

# Energia Livre de Gibbs

- Esta grandeza, que é uma função de estado, é a **energia livre de Gibbs (G)** e é dada pela equação:

$$G = H - TS$$

- Gibbs percebeu que as variações nessa função poderiam prever se um processo é ou não espontâneo, sob condições de pressão e temperatura constantes.

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

# Energia Livre de Gibbs

- Anteriormente verificou-se que, para um processo à pressão e temperatura constantes:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

- Multiplicando ambos os lados por T:

$$T\Delta S_{\text{total}} = T\Delta S_{\text{sistema}} - T \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

$$T\Delta S_{\text{total}} = T\Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}$$

- Sabendo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{sistema}} \qquad -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S_{\text{sistema}}$$

- Tem-se:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{total}}$$

# Fatores que Favorecem a Espontaneidade

$\Delta H$	$\Delta S$	Espontâneo?
-	+	Sim, $\Delta G < 0$
-	-	Sim, se $ T\Delta S  <  \Delta H $ , $\Delta G < 0$
+	+	Sim, se $ T\Delta S  >  \Delta H $ , $\Delta G < 0$
+	-	Não, $\Delta G > 0$

*Os processos espontâneos à temperatura e pressão constantes são acompanhados por uma diminuição da energia livre de Gibbs.*

# Energia Livre de Gibbs e Reações Químicas

- Estado Padrão:
  - Pressão de 1 bar
  - Soluções com concentrações de 1 mol L<sup>-1</sup>
- Nas condições do estado padrão, a variação de energia livre é a variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ).

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_f^\circ (\textit{produto})_i - \sum_j \nu_j \Delta G_f^\circ (\textit{reagente})_j$$

$\Delta G^\circ$ : variação da energia livre de Gibbs padrão

$\Delta G_f^\circ$ : energia livre de formação

$\nu(\text{nu})$ : coeficiente estequiométrico

i e j: referem-se às espécies individuais do produto e do reagente

# Energia Livre de Gibbs e Reações Químicas

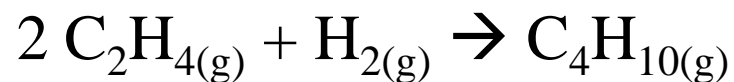
- $\Delta G^\circ_f$  é zero para elementos em seus estados padrão.

Composto	$\Delta G^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Composto	$\Delta G^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2(g)</sub>	0	NH <sub>3(g)</sub>	-16,3
O <sub>2(g)</sub>	0	CH <sub>4(g)</sub>	-50,75
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-237,2	C <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>	68,12
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-228,6	C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>	-15,71



# Energia Livre de Gibbs e Reações Químicas

Exemplo 14: Calcule a variação da energia livre padrão para a reação abaixo:



# Energia Livre de Gibbs

Exercício 12: Calcule a variação da energia livre padrão para a reação abaixo:



Dados:

$$\Delta G^\circ_f \text{CH}_{4(g)} = -50,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{O}_{2(g)} = 0,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -228,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{CO}_{2(g)} = -394,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# **LISTA DE** **EXERCÍCIOS**

**LE-TQ 01**