

Espaço  
para Logo



# Química Geral II

Termoquímica

Prof. Jefferson R. Souza



# Termodinâmica Química

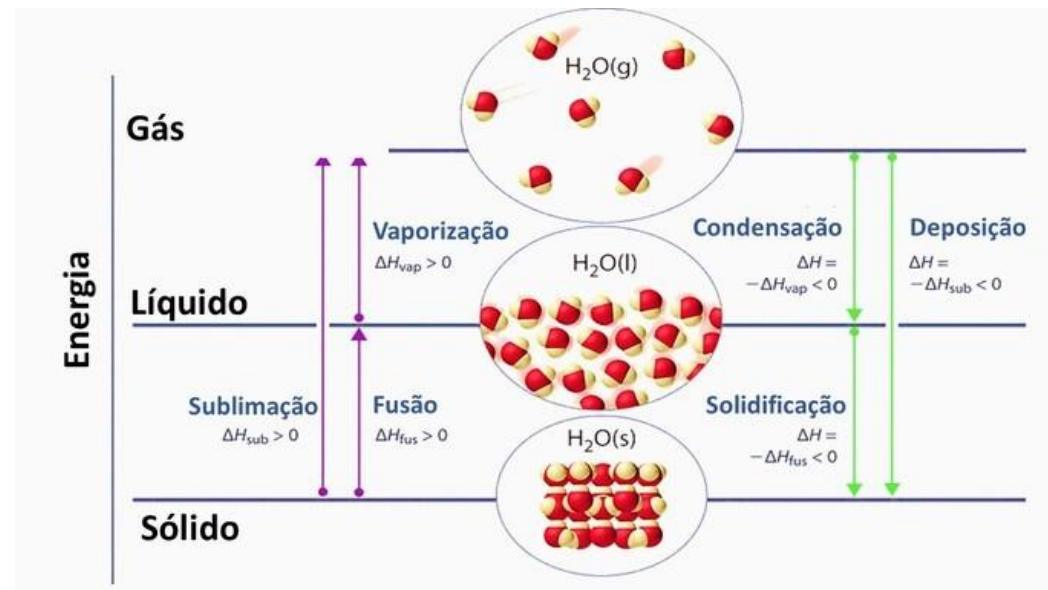
## Processos espontâneos



# Termodinâmica Química

## Processos Reversíveis

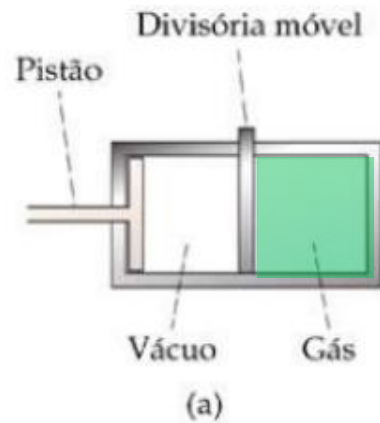
1. Uma variação feita no sistema pode ser revertido pelo processo inverso,
2. A vizinhança não é alterada após a reversão.
3. Para um processo ser verdadeiramente reversível, teríamos que adicionar e remover calor de maneira infinitamente lenta.



# Termodinâmica Química

## Processos irreversíveis

1. O sistema deve percorrer um caminho diferente para retornar ao estado original (calor e trabalho)



# Termodinâmica Química

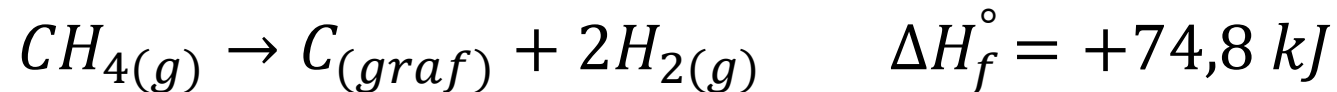
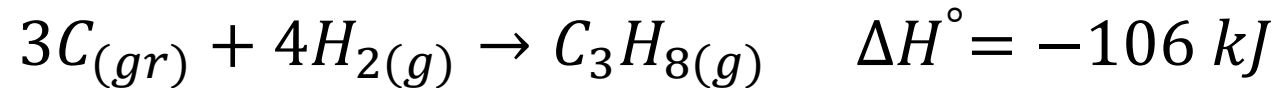
## Processos irreversíveis

1. Se um sistema químico está em equilíbrio, os reagentes e os produtos podem se interconverter reversivelmente.
2. Em qualquer processo espontâneo, o caminho entre os reagentes e os produtos é irreversível.
3. A termodinâmica pode nos dizer o sentido e extensão de uma reação, mas não diz nada sobre a velocidade

# Termodinâmica Química

## Processos espontâneos

1. A espontaneidade em termoquímica é baseada em que parâmetro? Como determinar se uma reação química é espontânea ou não espontânea?



Será que esse é o único fator determinante?

# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

## Expansão espontânea de um gás

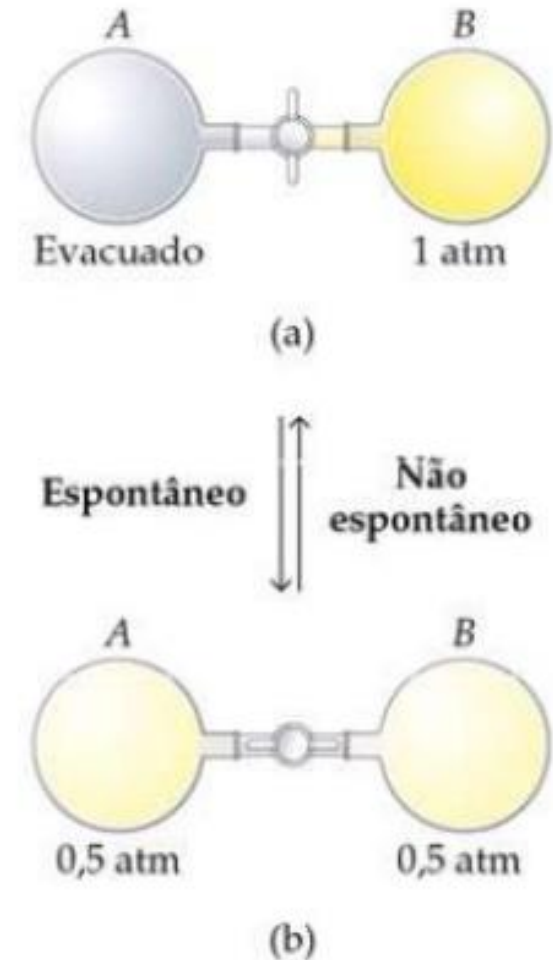
### 1. Cenário:

✓ Expansão isotérmica

✓ Trabalho ( $w$ ) = 0

✓ Variação  $\Delta E = 0$

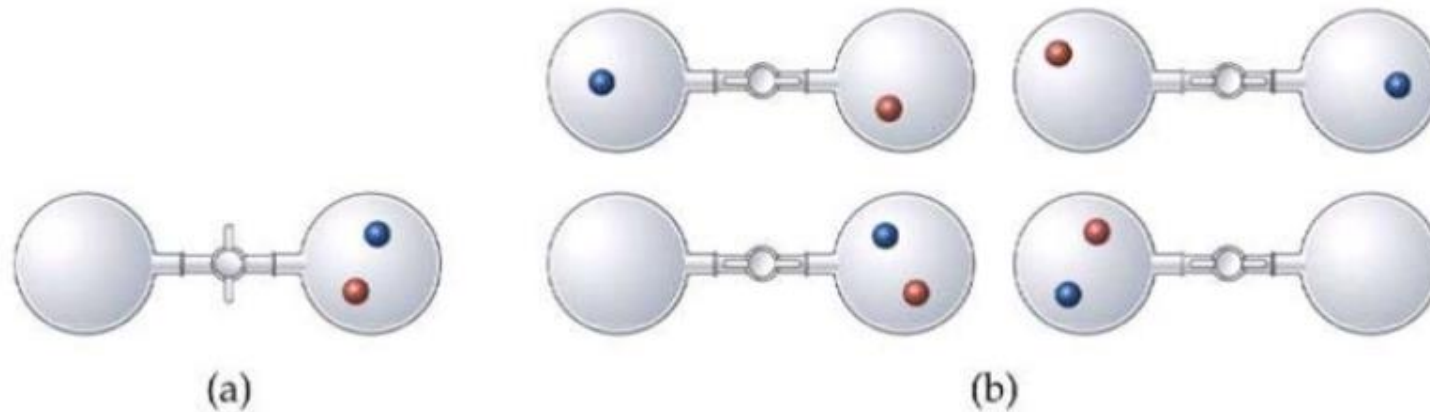
✓ Se não existe variação da energia interna e não existe trabalho, por que o gás se expande?



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

## Expansão espontânea de um gás

Existe uma maior probabilidade das moléculas de gás estarem distribuídas entre os dois compartimentos

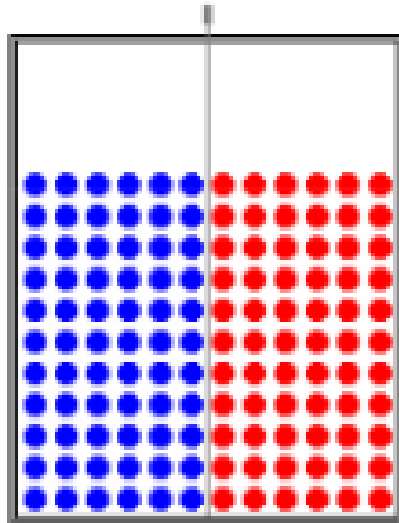




# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

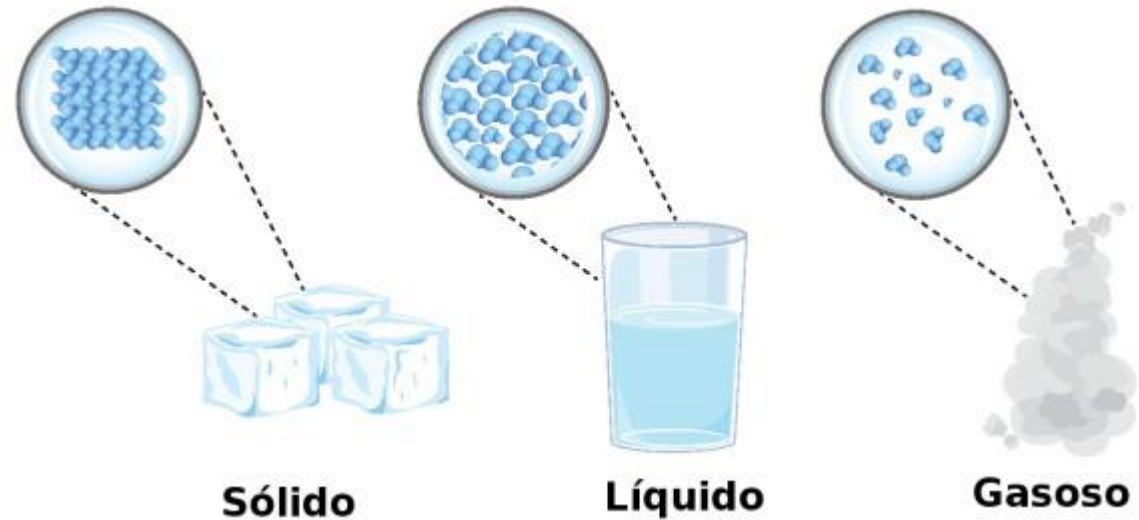
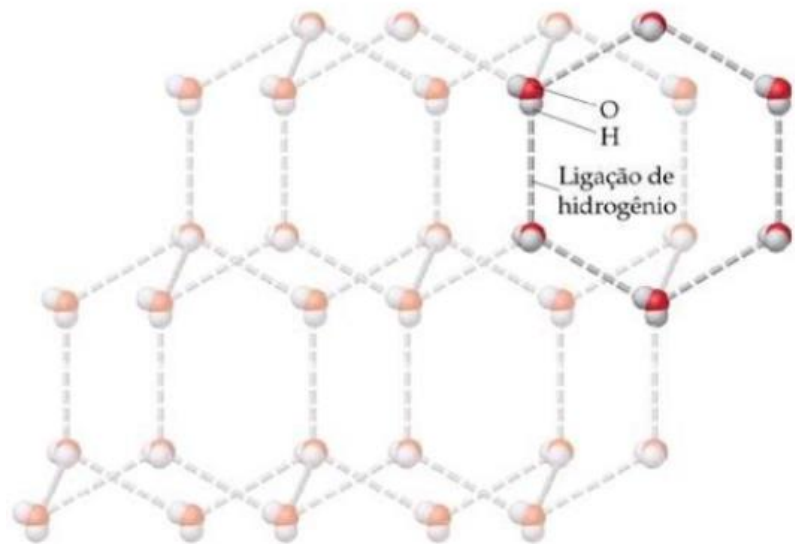
A entropia ( $S$ ) é uma medida da desordem do sistema e as reações espontâneas seguem no sentido de diminuição da energia ou aumento da entropia.

Baixa entropia



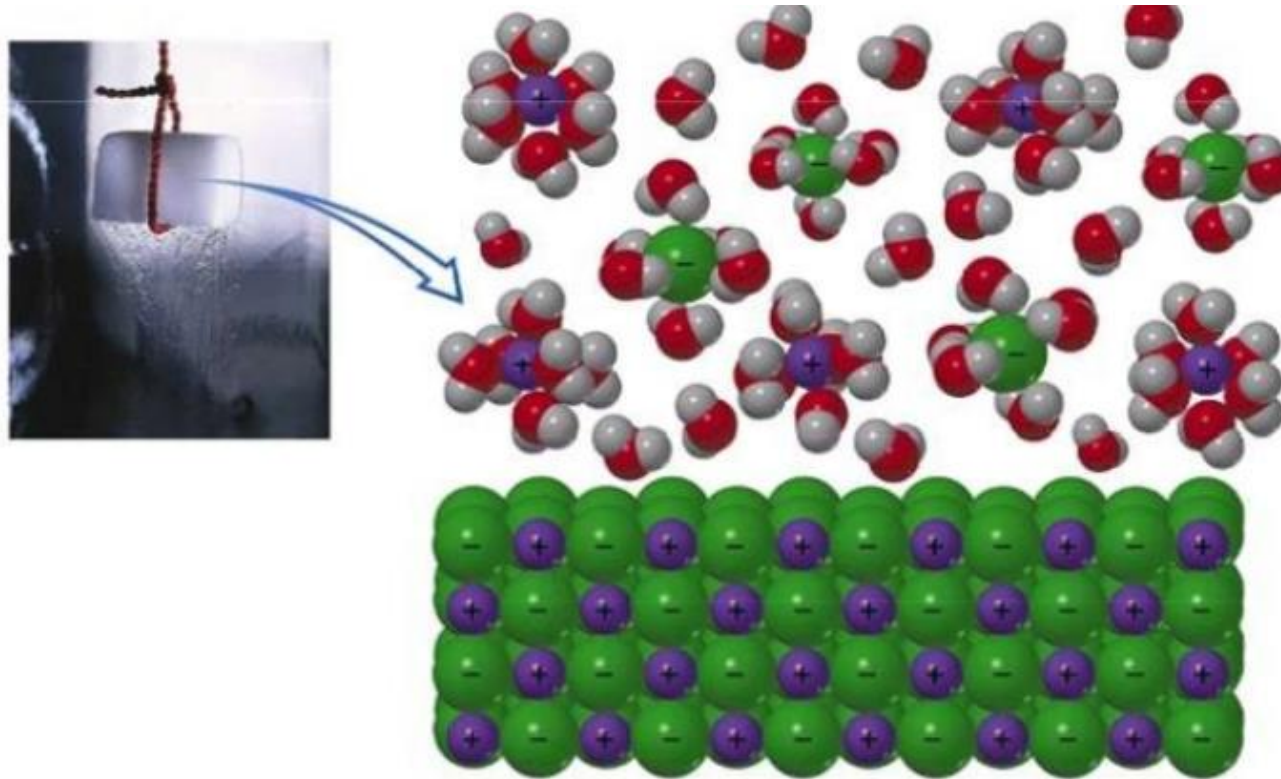
# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

A entropia ( $S$ ) é uma medida da desordem do sistema e as reações espontâneas seguem no sentido de diminuição da energia ou aumento da entropia.



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

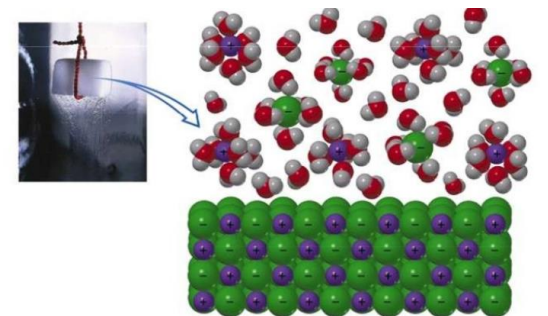
Dissociação de sólidos iônicos em água resulta em aumento da entropia



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

Atenção para os dois comportamentos:

1. A entropia da água diminui = As moléculas de água que solvatam os íons possuem menos graus de liberdade
2. Os íons solvatados possuem maior grau de liberdade em relação ao sólido (maior entropia)
3. A dissolução de um sal envolve **ambos os processos** (desordenar e ordenar)
4. **O aumento da entropia total do sistema é o processo dominante.**



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

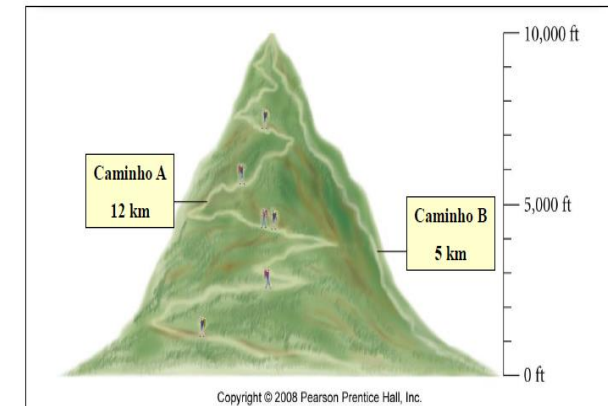
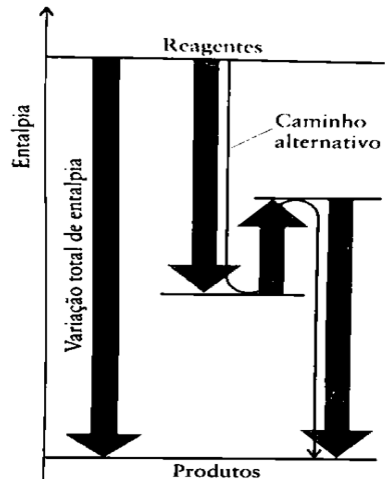
**“Quanto mais desordenado ou aleatório um sistema, maior a sua entropia”**

**“A entropia é uma função de estado”**

$$\Delta S = \Delta S_{final} - \Delta S_{inicial}$$

$\Delta S > 0$ , desordem aumenta

$\Delta S < 0$ , desordem diminui



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

*Para um processo que ocorre a temperatura constante temos:*

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

*Um exemplo de processo reversível que ocorre a pressão constante, no qual as fases estão em equilíbrio é a água entrando em ebulição.*

# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

*Calcular a variação de entropia quando 1 mol de água for convertido em 1 mol de vapor a 1 atm de pressão.*

*Dados:  $\Delta H_{vap} = q_{rev} = +40,67 \text{ kJ/mol}$ ,  $T_e = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$*

$$\Delta S_{vap} = \frac{+40,67 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} = 0,109 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \times 1 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = +109 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

*$\Delta S_{vap}$  positiva, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  têm mais desorden que as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}(l)$*

# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

## Segunda lei da termodinâmica

*“A lei que expressa o conceito de que existe um sentido inerente no qual um processo ocorre”.* **Brown, A ciência Central**

*“Uma variação espontânea é acompanhada pelo aumento da entropia total do sistema e sua vizinhança”* **Peter Atkins, Princípio de Química**



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

A variação total na entropia é a variação na entropia do universo

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

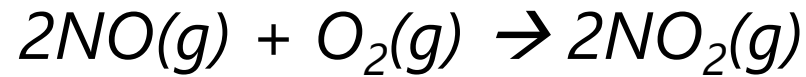
Em qualquer processo reversível:

- ✓ Processo reversível  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$
- ✓ Processo irreversível  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

**Para sistemas isolados:**  
**Processo reversível =  $\Delta S_{\text{sis}} = 0$**   
**Processo irreversível =  $\Delta S_{\text{sis}} > 0$**

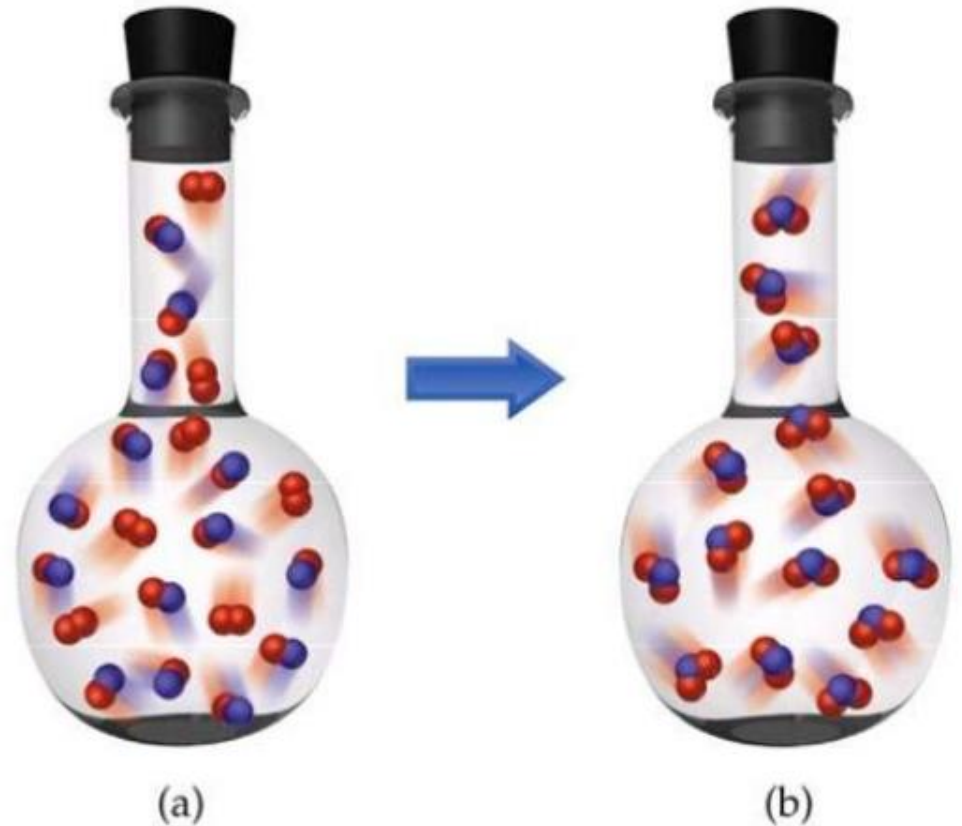
*"A entropia do universo aumenta em qualquer processo espontâneo"*

# Entropia e a segunda lei da termodinâmica



1. Qualquer processo que aumenta o n° de moléculas de gás leva a um aumento da entropia

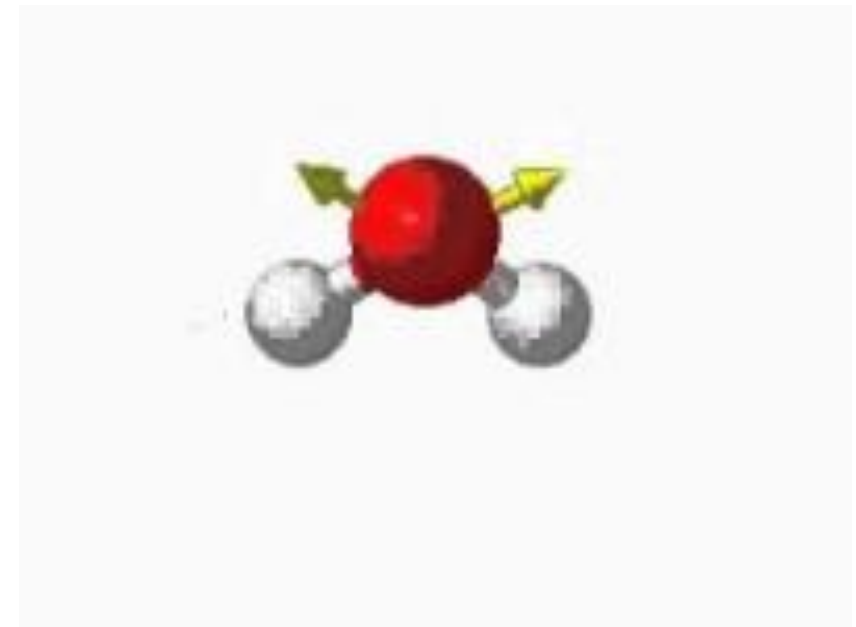
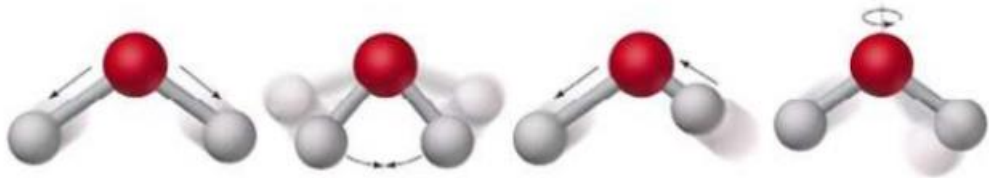
2. Quando NO(g) reage com O<sub>2</sub>(g) o n° de moléculas diminui; a entropia diminui



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

É preciso considerar o movimento translacional e o movimento vibracional

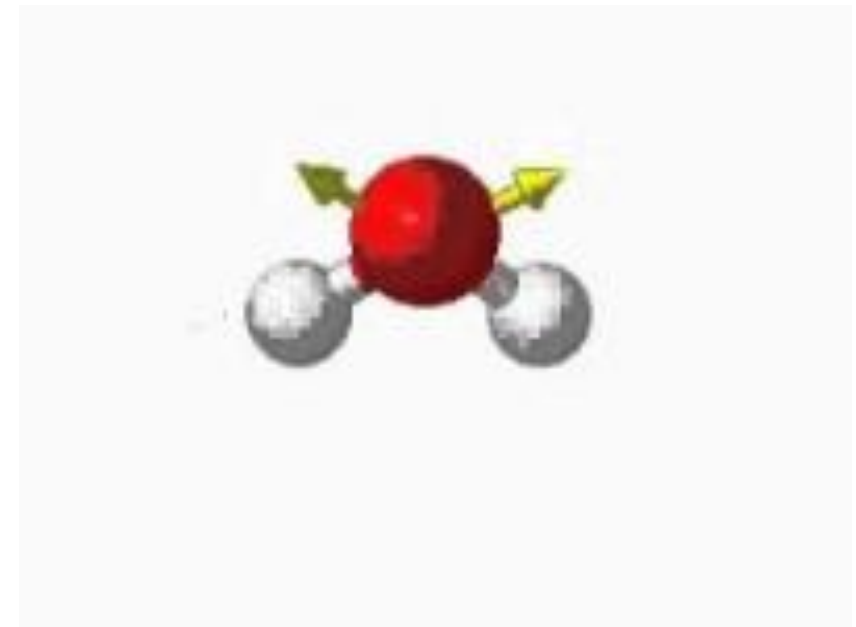
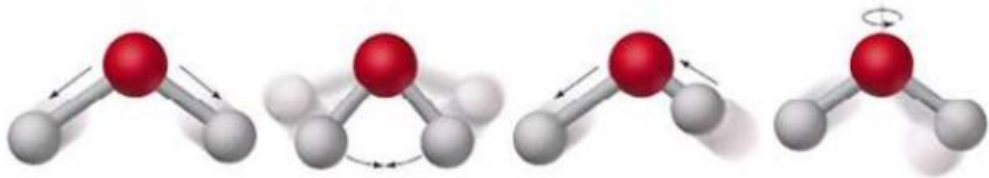
- ✓ **Translação** = deslocamento de uma molécula de um ponto a outro
- ✓ **Vibração** = Encurtamento e alongamento de ligações incluindo mudança dos ângulos de ligação
- ✓ **Rotação** = giro da molécula em torno de um eixo



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

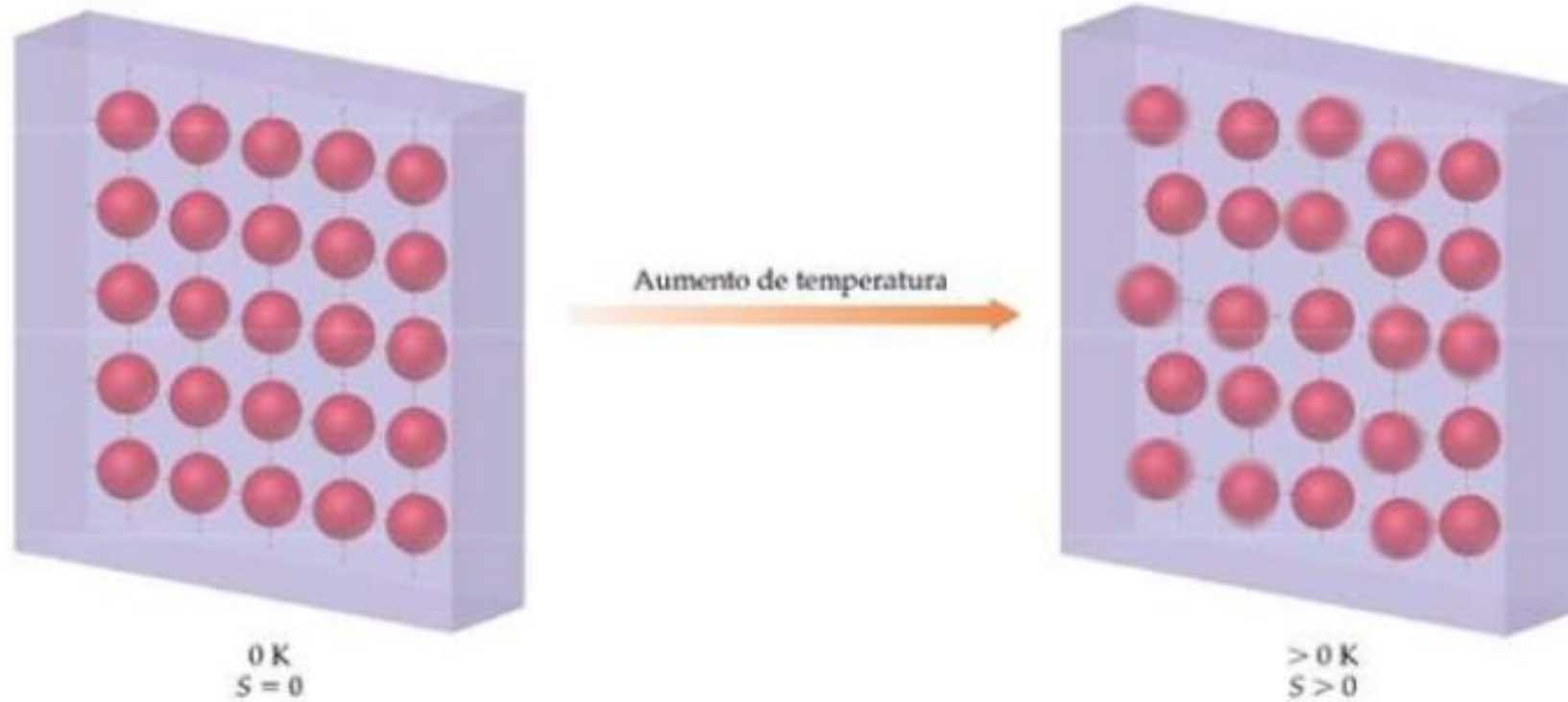
É preciso considerar o movimento translacional e o movimento vibracional

- ✓ **Translação** = deslocamento de uma molécula de um ponto a outro
- ✓ **Vibração** = Encurtamento e alongamento de ligações incluindo mudança dos ângulos de ligação
- ✓ **Rotação** = giro da molécula em torno de um eixo

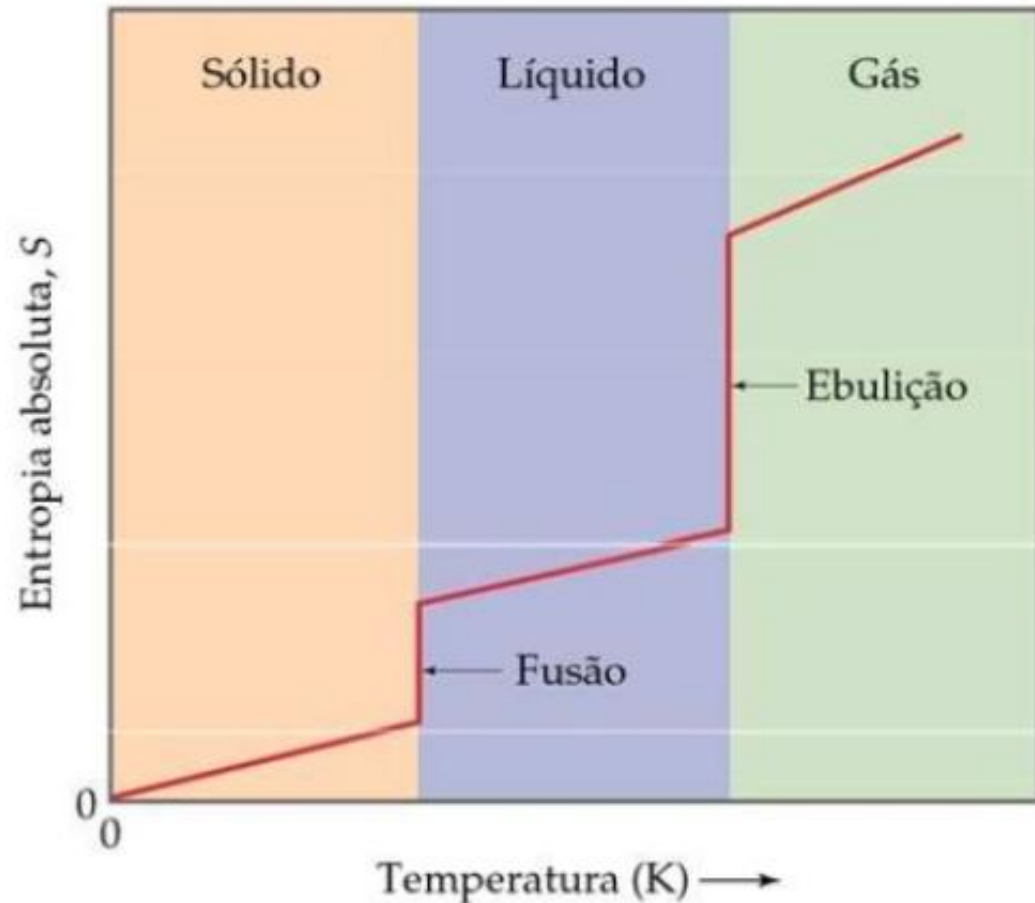


# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

*A entropia de uma substância cristalina pura no zero absoluto é zero*



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica



$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gás}}$$

# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

*Em geral, espera-se que a entropia aumente para processos nos quais:*

- 1. Os líquidos ou soluções sejam formados a partir de sólidos*
- 2. Os gases sejam formados a partir de sólidos ou líquidos*
- 3. O número de moléculas de gás aumente durante uma reação química*
- 4. A temperatura aumenta*

# Variações de entropia nas reações químicas

*A variação de entropia em um reação química é determinada pela soma das entropias dos produtos menos a soma das entropias dos reagentes:*

$$\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{produtos}) - \sum mS^\circ(\text{reagentes})$$

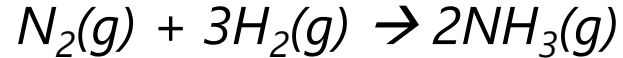
*Onde n e m são os coeficientes estequiométricos da equação química*

Substância	S°, J/mol K
<b>Gases</b>	
H <sub>2</sub> (g)	130,7
N <sub>2</sub> (g)	191,6
O <sub>2</sub> (g)	205,2
H <sub>2</sub> O(g)	188,8
NH <sub>3</sub> (g)	192,5
CH <sub>3</sub> OH(g)	237,6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	269,2
<b>Líquidos</b>	
H <sub>2</sub> O(l)	69,9
CH <sub>3</sub> OH(l)	126,8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	172,8
<b>Sólidos</b>	
Li(s)	29,1
Na(s)	51,3
K(s)	64,7
Fe(s)	27,3
FeCl <sub>3</sub> (s)	142,3
NaCl(s)	72,3



# Variações de entropia nas reações químicas

Calcule  $\Delta S^\circ$  para a síntese de amônia a partir de  $N_2(g)$  e  $H_2(g)$  a 298 K:



$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(NH_3) - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$$

$$\Delta S^\circ = (2 \text{ mol}) \times \left(192,5 \frac{J}{\text{mol K}}\right) - \left[ (1 \text{ mol}) \times \left(191,6 \frac{J}{\text{mol K}}\right) + (3 \text{ mol}) \times \left(130,6 \frac{J}{\text{mol K}}\right) \right] = -198,4 \frac{J}{K}$$

# Variações de entropia nas reações químicas

Usando as entropias-padrão do apêndice C, calcule a variação de entropia-padrão,  $\Delta S^\circ$ , para a seguinte reação a 298 K.



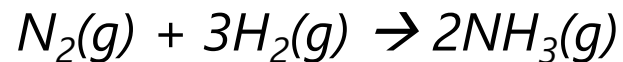
Resposta: 180,39 J/K

# Variações de entropia nas reações químicas

Variação da entropia na vizinhança

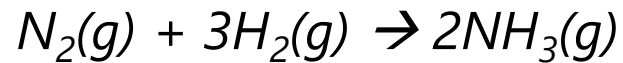
$$\Delta S_{viz} = \frac{-q_{sis}}{T}$$

Para uma reação que ocorre a pressão constante,  $q_{sis}$  é simplesmente o  $\Delta H$ . Vamos considerar a reação de formação de  $NH_3(g)$  em seu estado padrão:



$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$$

# Variações de entropia nas reações químicas



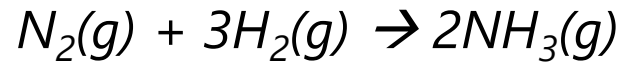
$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$$

$$\Delta H_r^\circ = 2(-46,19) - [3(0) + (0)] = -92,38 \text{ kJ}$$

Assim, a 298 K a reação é exotérmica. O calor liberado pela reação será absorvida pela vizinhança impactando sua entropia.

$$\Delta S_{viz} = -\frac{q_{sis}}{T} = -\left(-\frac{92,38 \text{ kJ}}{298 \text{ K}}\right) = 0,310 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = 310 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

# Variações de entropia nas reações químicas



Mas e a entropia total???

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

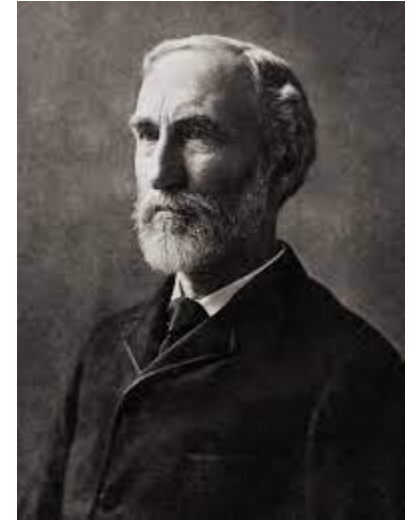
$$\Delta S_{\text{univ}} = -198,4 \text{ J/K} + 310 \text{ J/K} = +112 \text{ J/K}$$

Como  $\Delta S_{\text{univ}}$  é positivo para qualquer reação espontânea, podemos dizer que a reação de obtenção de amônia (em seu estado padrão) se desloca espontaneamente no sentido de formação dos produtos.

# Energia Livre de Gibbs

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

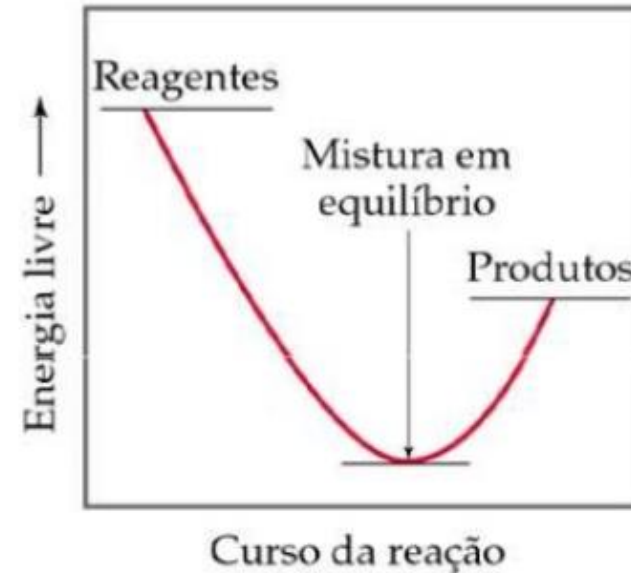
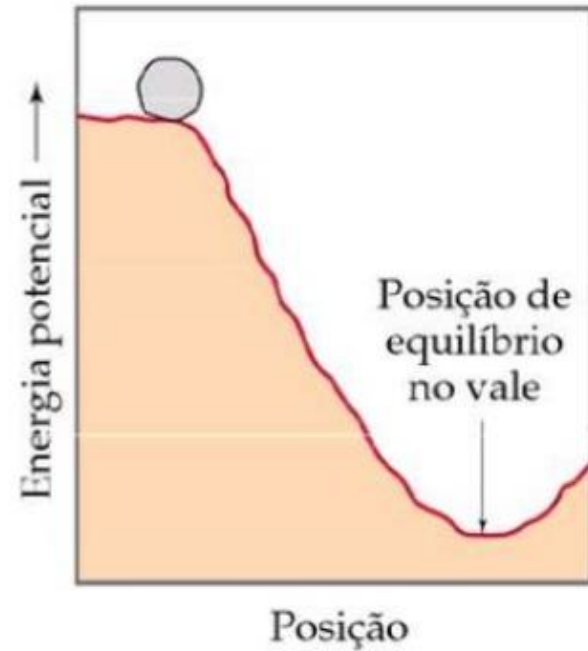
1. Se  $\Delta G$  é negativo, reação espontânea
2. Se  $\Delta G = 0$ , reação está em equilíbrio
3. Se  $\Delta G$  é positivo, reação não espontânea



*“Em temperatura e pressão constante, o processo espontâneo sempre é acompanhado da diminuição da energia de Gibbs”*

# Energía Livre de Gibbs

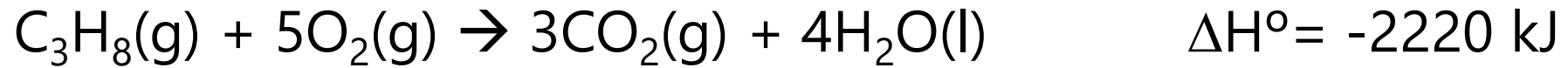
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



# Energía Livre de Gibbs

Variações na energia livre padrão:

Considere a seguinte reação:



- a) Sem usar os dados do apêndice C, determine se  $\Delta G^\circ$  para essa reação é mais negativo ou menos negativo que o  $\Delta H^\circ$ .

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



# Energia Livre de Gibbs

Variações na energia livre padrão:

b) Agora utilizando os valores de energia livre padrão do apêndice C

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_f^\circ(\text{reagentes})$$

$$\Delta G^\circ = 3 \text{ mol} \left( -394,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 4 \text{ mol} \left( -237,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left[ 1 \text{ mol} \left( -23,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 5(0) \right] = -2108 \text{ kJ}$$

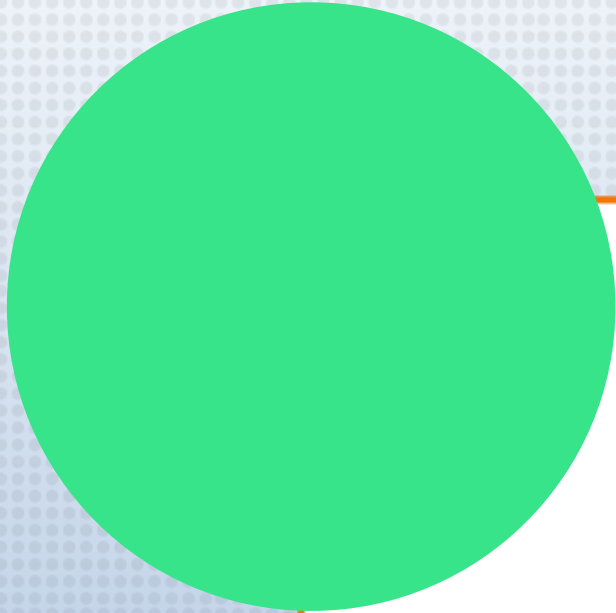
De fato,  $\Delta G^\circ$  é menos negativo que  $\Delta H^\circ$  por causa da diminuição da entropia

# Energia Livre de Gibbs

## Energia Livre e temperatura

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$\Delta H$	$\Delta S$	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Característica da Reação	Exemplo
-	+	-	Sempre Negativo	Espontânea a todas as temperaturas	$2 \text{ O}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{ O}_2(\text{g})$
+	-	+	Sempre Positivo	Não espontânea a todas as temperaturas; reação inversa sempre espontânea	$3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ O}_3(\text{g})$
-	-	+	Negativo a baixas T; Positivo a alta T	Espontânea a Baixa T; torna-se não espontânea a altas T	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	-	Positivo a baixas T; Negativo a altas T	Não espontânea a baixas T, torna-se espontânea a altas T	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



**Até a próxima semana!!**