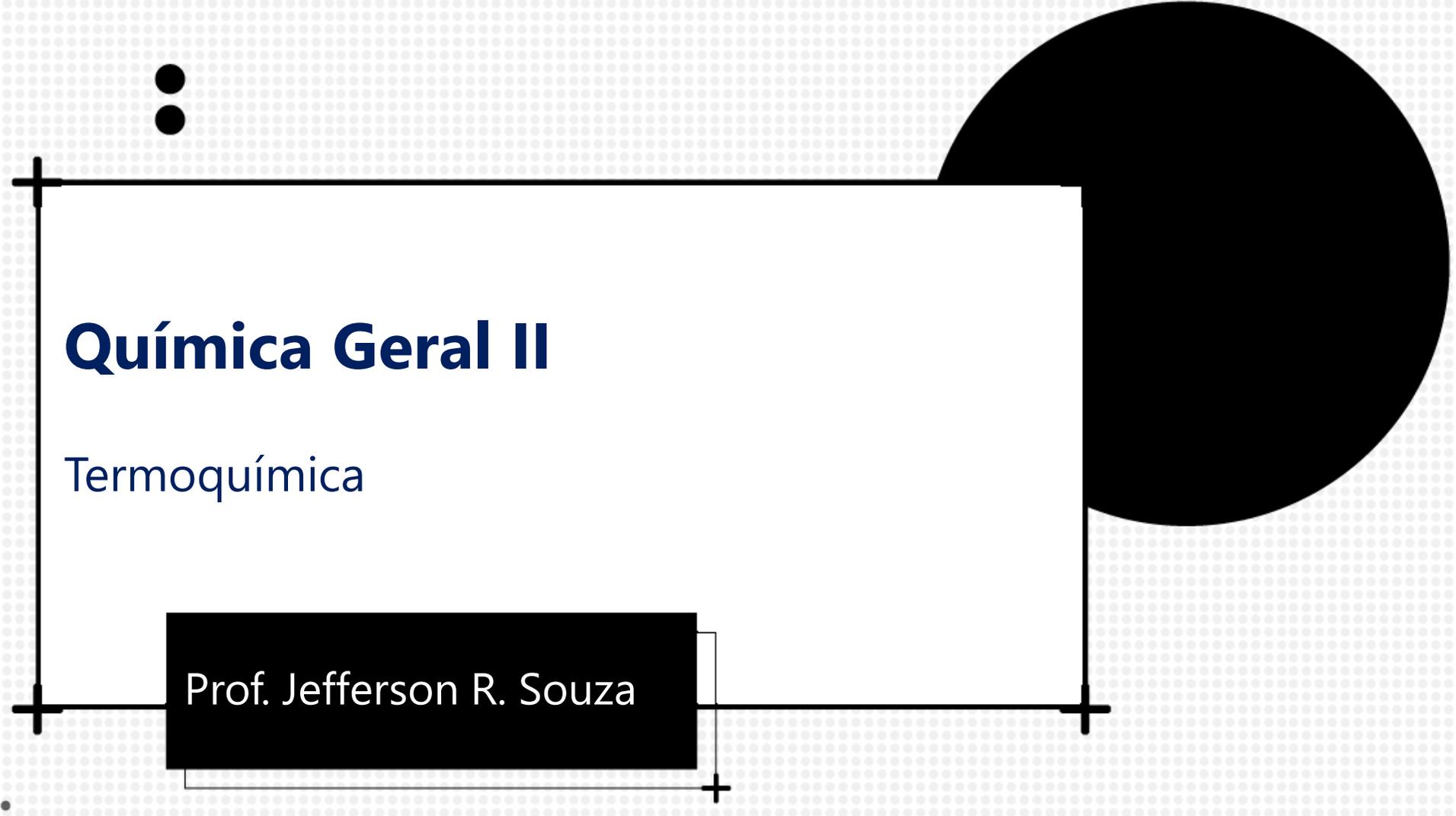


Espaço
para Logo



Química Geral II

Termoquímica

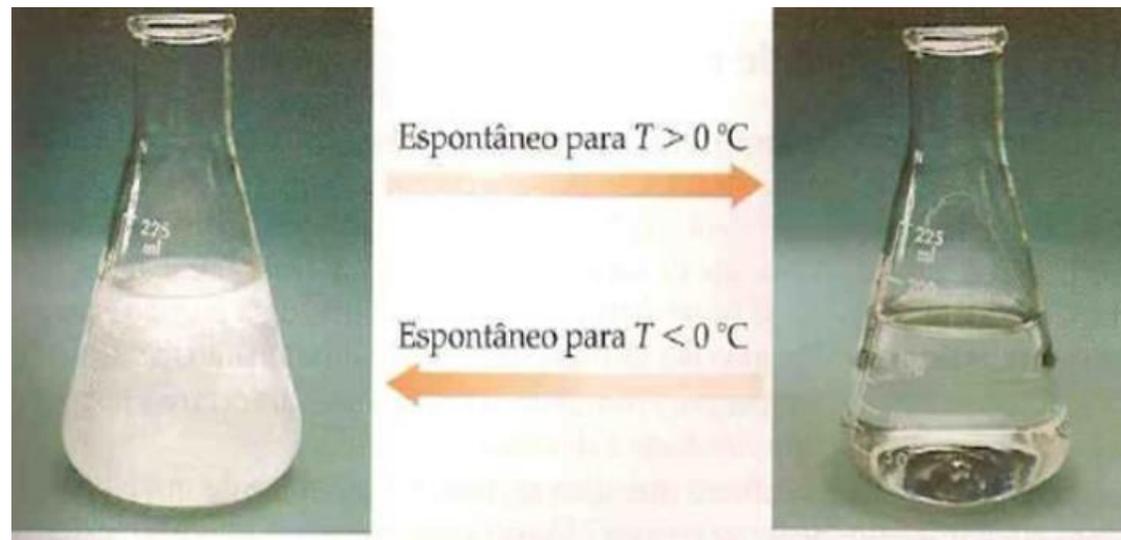
Prof. Jefferson R. Souza



Termodinâmica Química

Espaço
para Logo

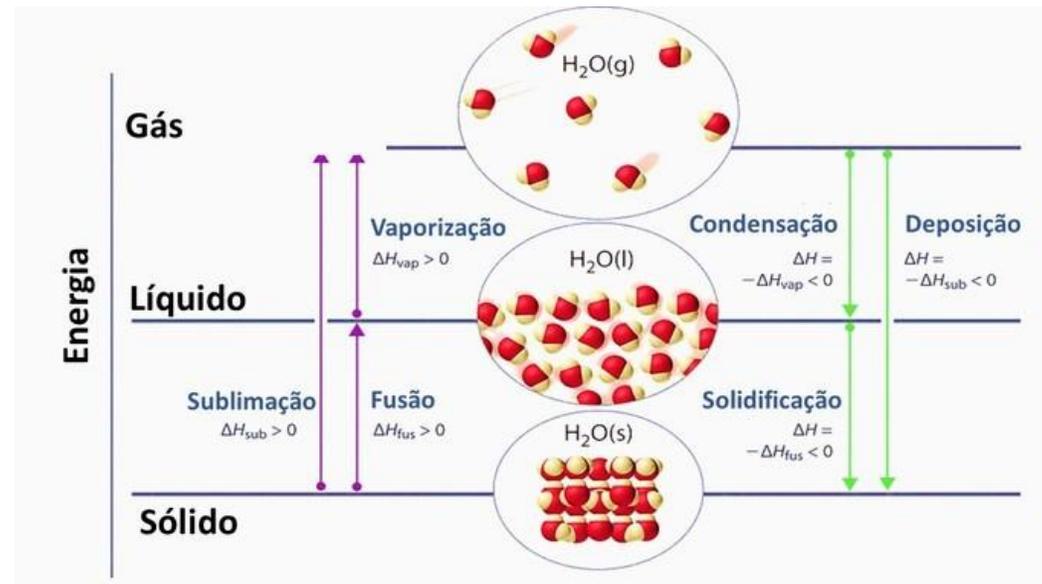
Processos espontâneos



Termodinâmica Química

Processos Reversíveis

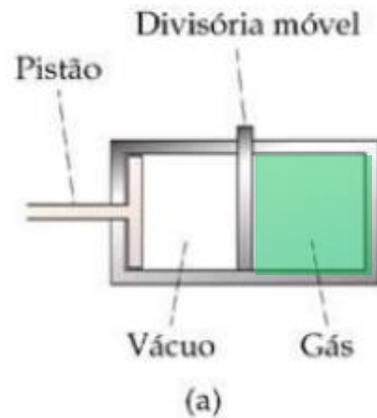
1. Uma variação feita no sistema pode ser revertido pelo processo inverso,
2. A vizinhança não é alterada após a reversão.
3. Para um processo ser verdadeiramente reversível, teríamos que adicionar e remover calor de maneira infinitamente lenta.



Termodinâmica Química

Processos irreversíveis

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



Termodinâmica Química

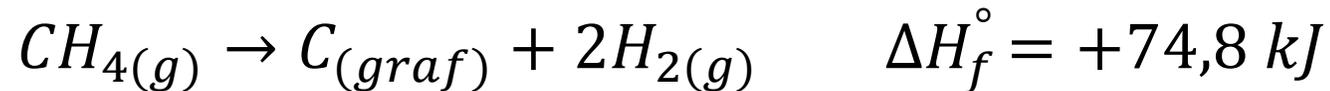
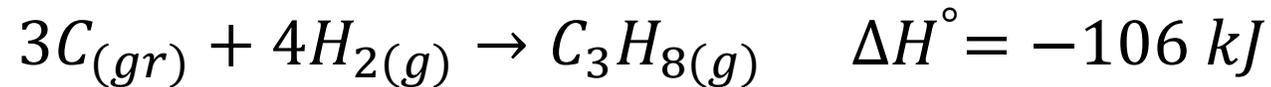
Processos irreversíveis

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

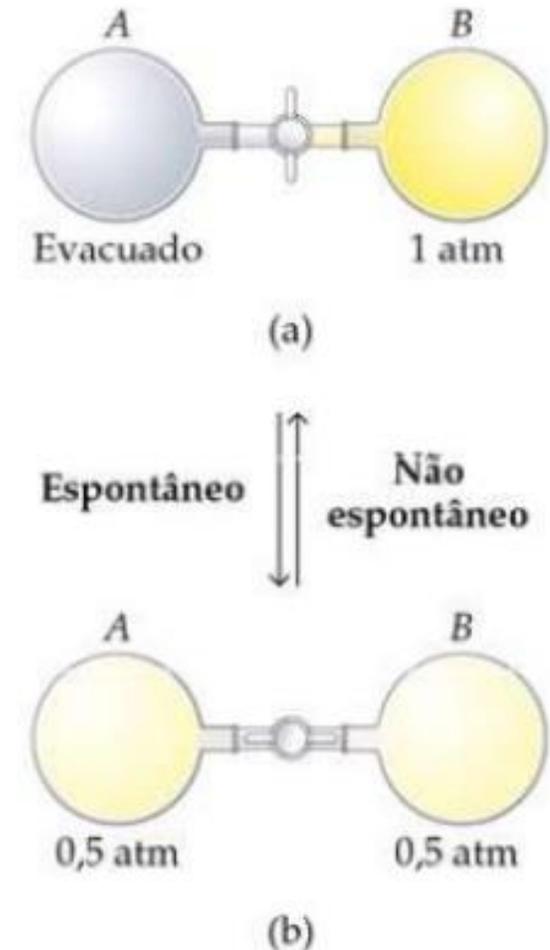
1. Cenário:

✓ Expansão isotérmica

✓ Trabalho (w) = 0

✓ Variação $\Delta E = 0$

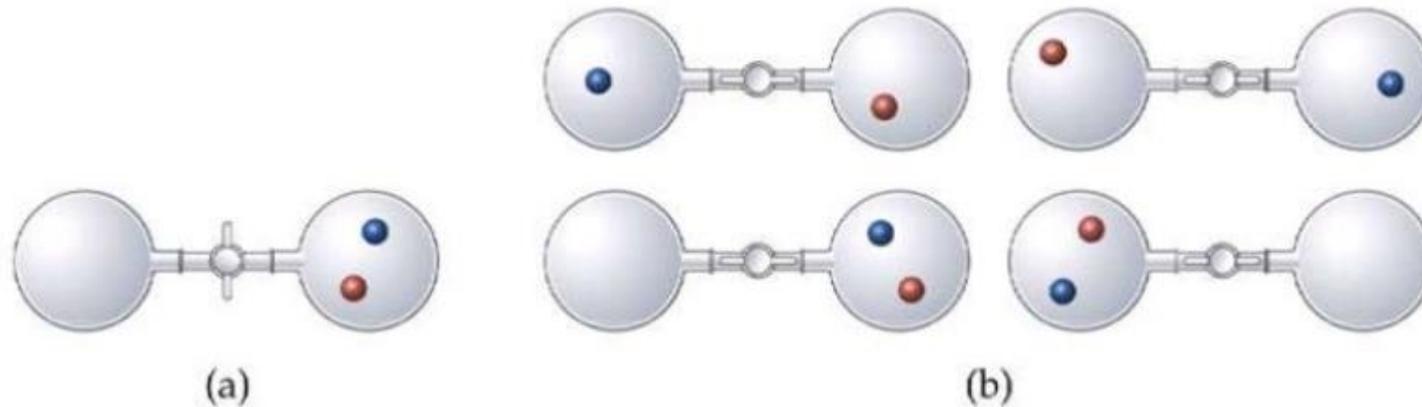
✓ Se não existe variação da energia interna e não existe trabalho, por que o gás se expande?



Entropia e a segunda lei da termodinâmica

Expansão espontânea de um gás

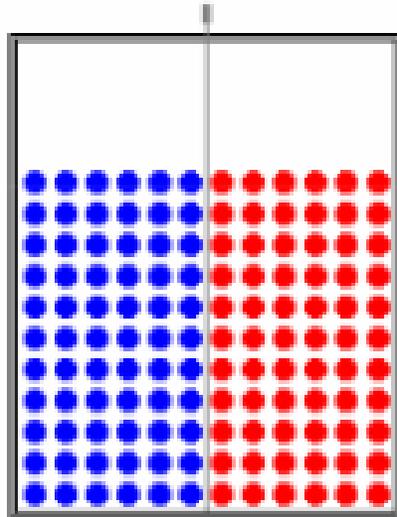
Existe uma maior probabilidade das moléculas de gás estarem distribuídas entre os dois compartimentos



Entropia e a segunda lei da termodinâmica

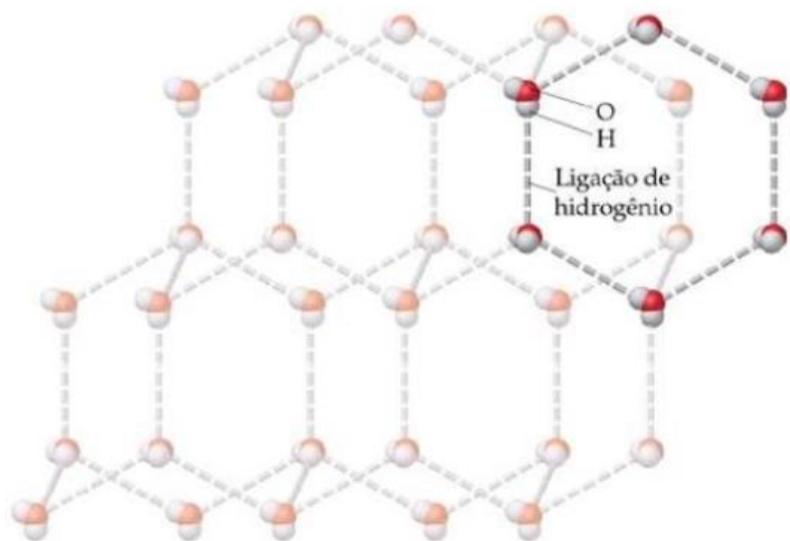
A entropia (S) é uma medida da desordem do sistema e as reações espontâneas seguem no sentido de diminuição da energia ou aumento da entropia.

Baixa entropia



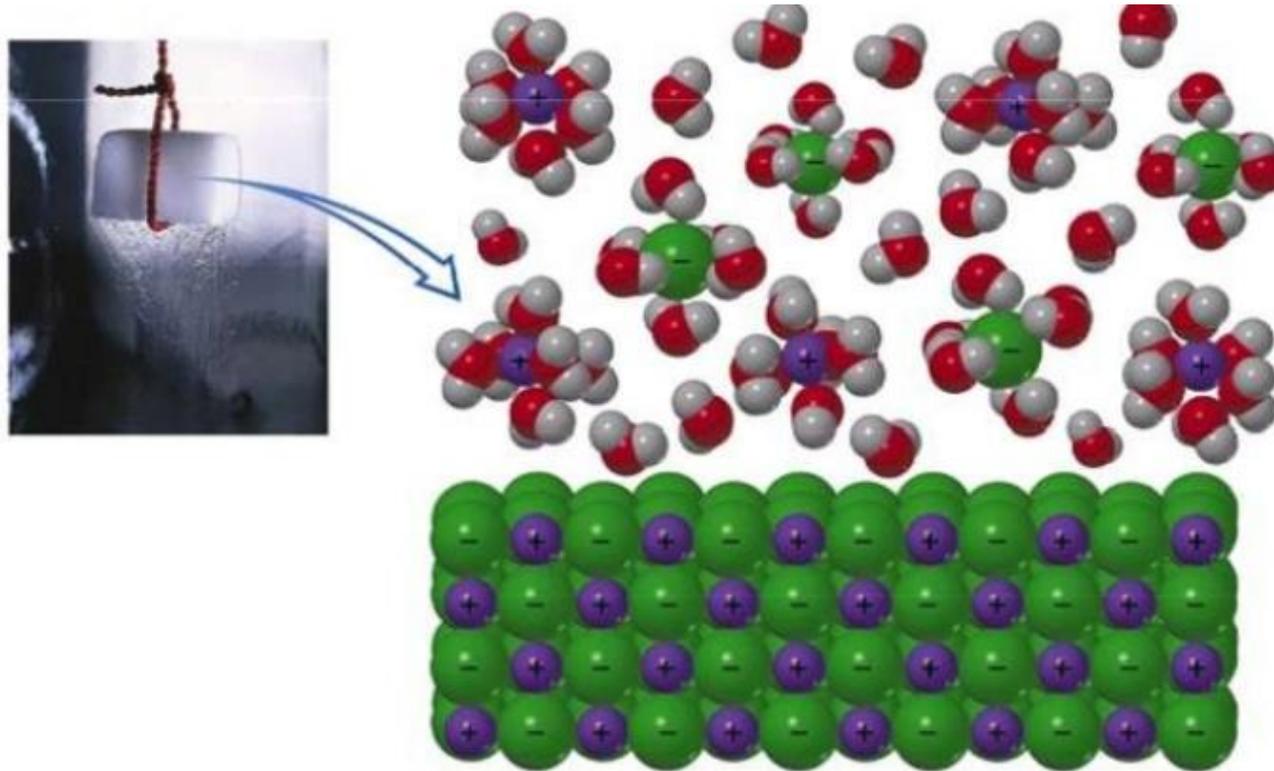
Entropia e a segunda lei da termodinâmica

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

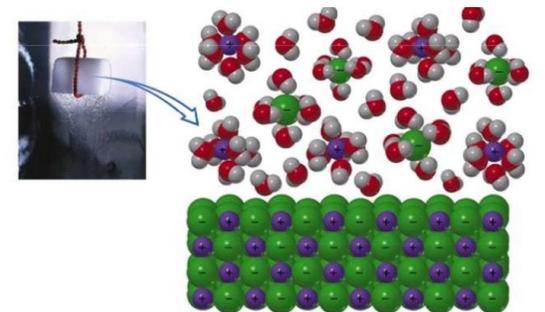
Dissociação de sólidos iônicos em água resulta em aumento da entropia



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

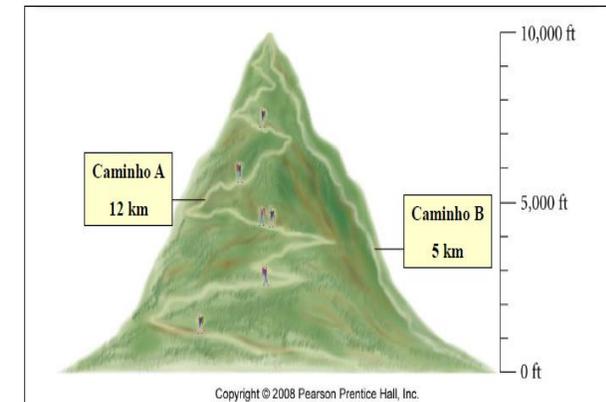
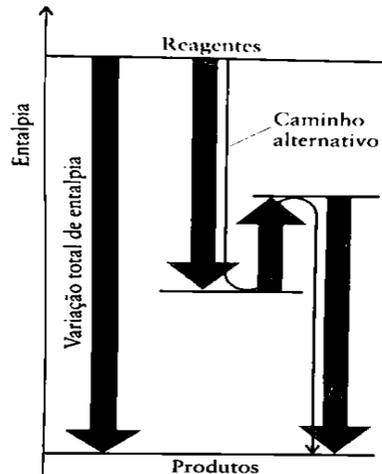
“Quanto mais desordenado ou aleatório um sistema, maior a sua entropia”

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

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

ΔS_{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 = $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

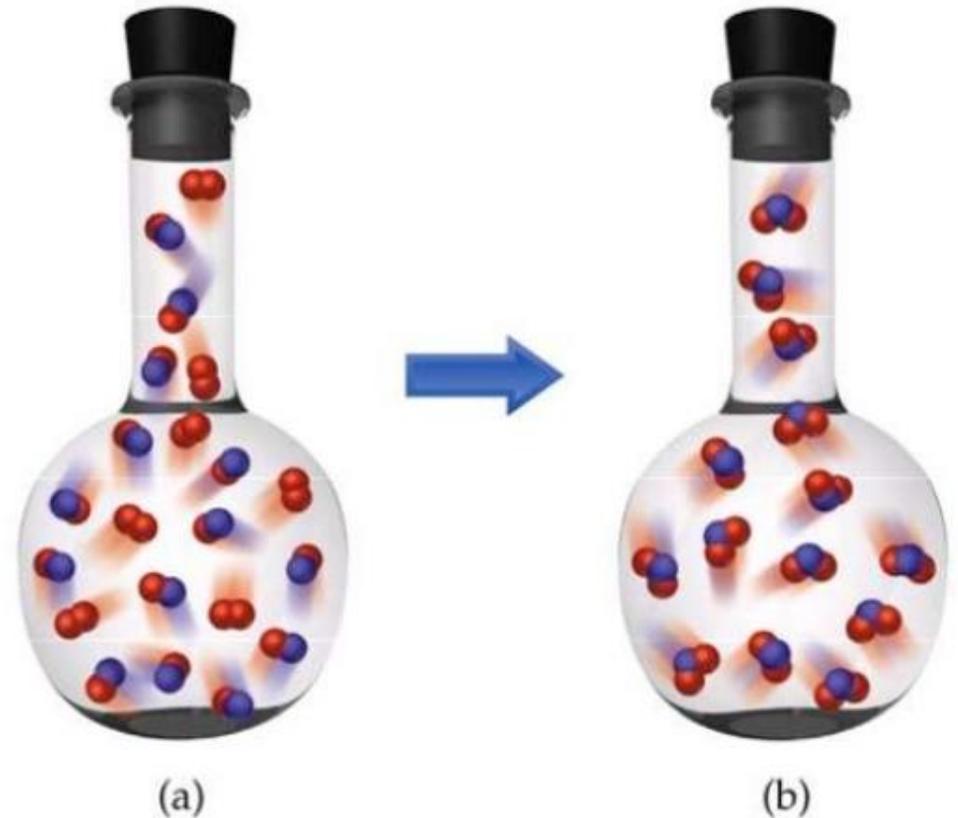
"A entropia do universo aumenta em qualquer processo espontâneo"

Entropia e a segunda lei da termodinâmica



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

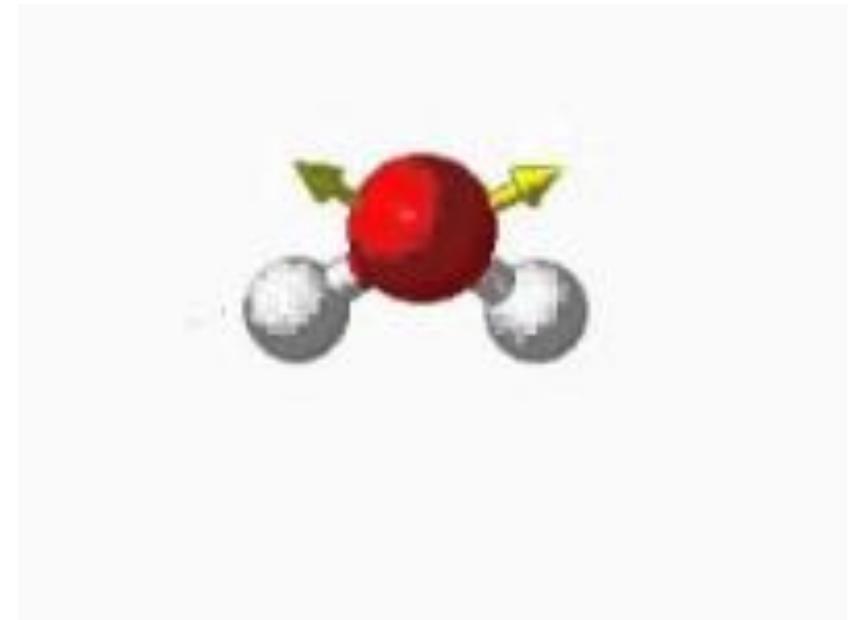
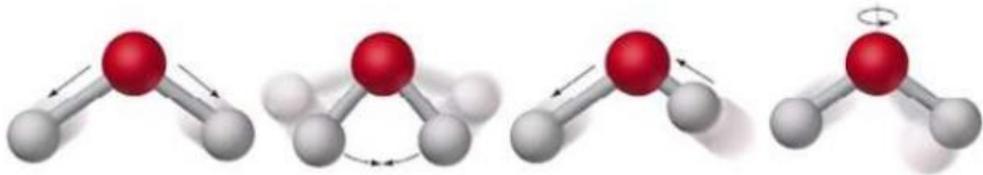
2. Quando NO(g) reage com O₂(g) o n° de moléculas diminui; a entropia diminui



Entropia e a segunda lei da termodinâmica

É preciso considerar o movimento translacional e o movimento vibracional

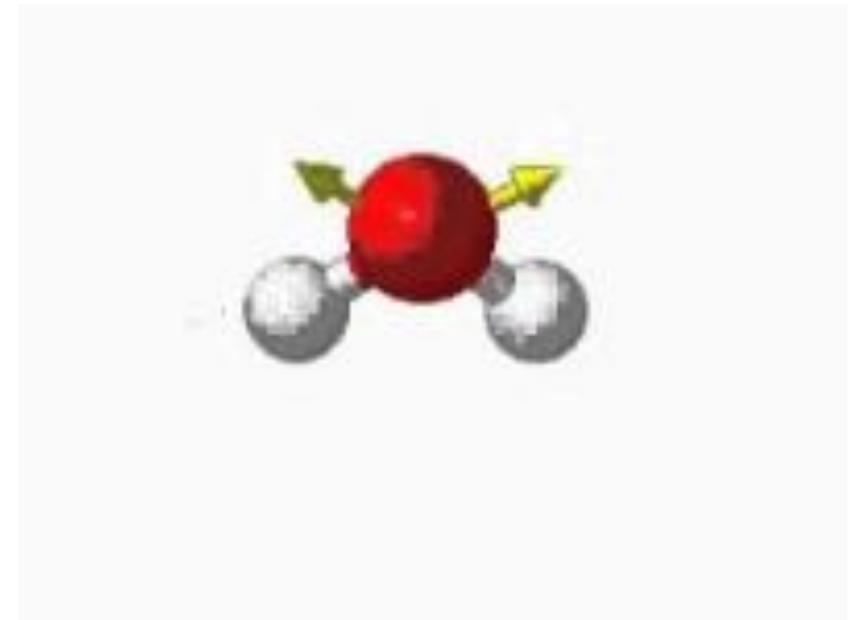
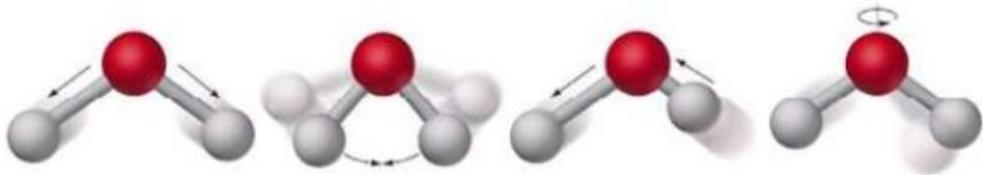
- ✓ **Translação** = deslocamento de uma molécula de um ponto a outro
- ✓ **Vibração** = Encurtamento e alongamento de ligações incluindo mudança dos ângulos de ligação
- ✓ **Rotação** = giro da molécula em torno de um eixo



Entropia e a segunda lei da termodinâmica

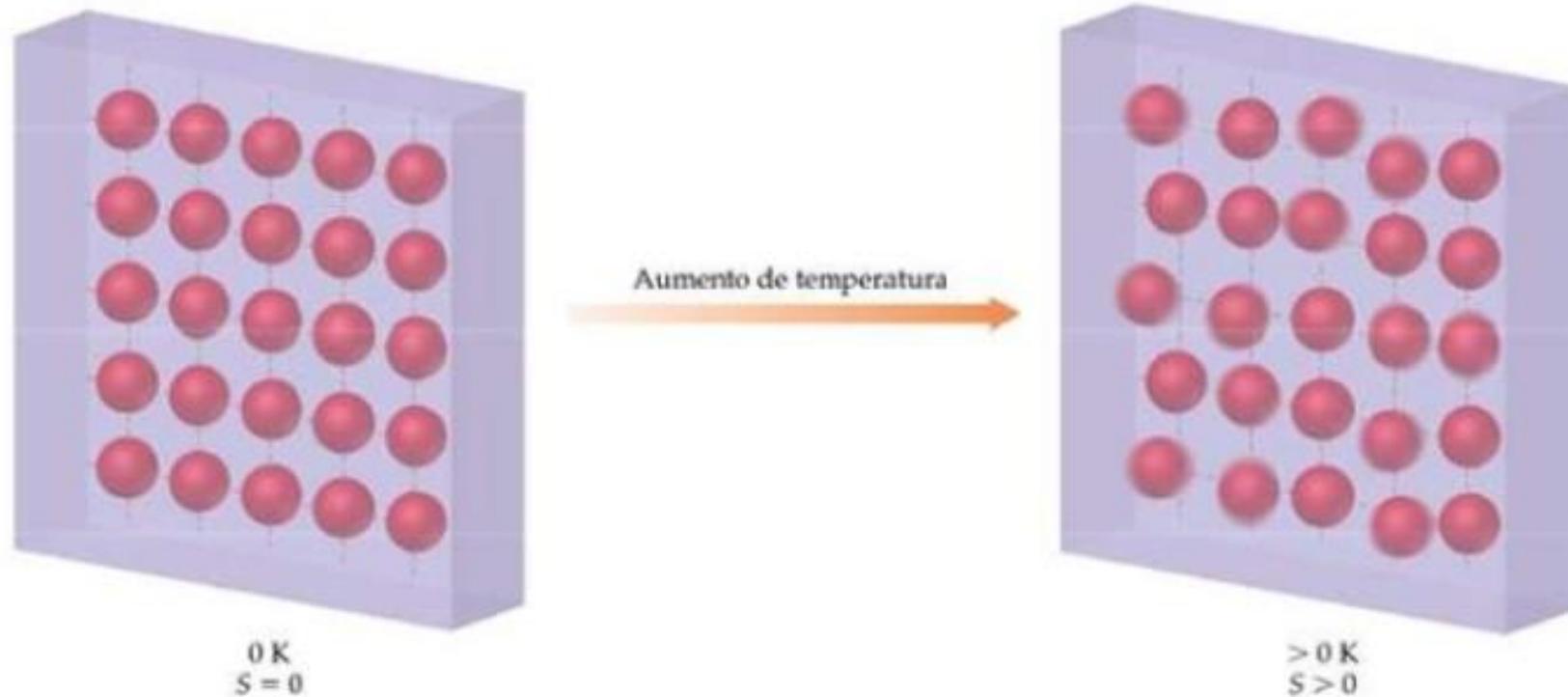
É preciso considerar o movimento translacional e o movimento vibracional

- ✓ **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

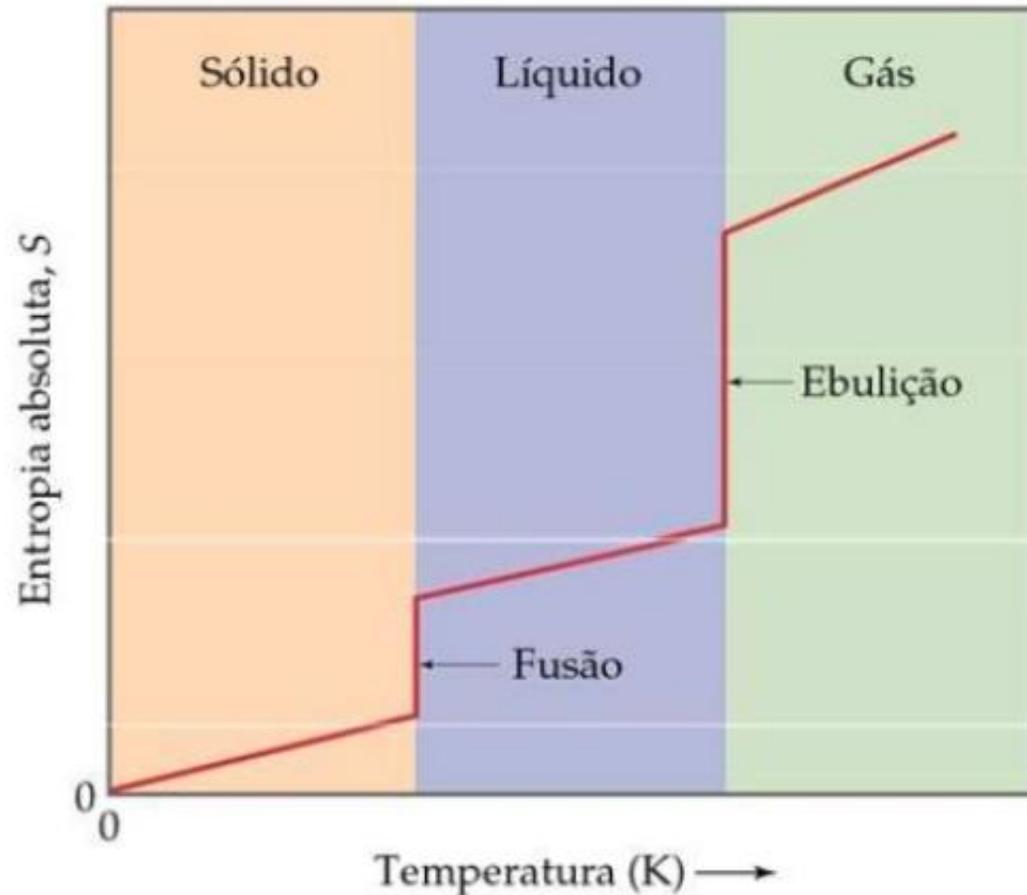


Entropia e a segunda lei da termodinâmica

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:

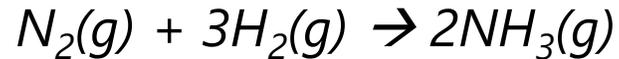
$$\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{produtos}) - \sum mS^\circ(\text{reagentes})$$

Onde n e m são os coeficientes estequiométricos da equação química

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

Variações de entropia nas reações químicas

Calcule ΔS° 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, ΔS° , para a seguinte reação a 298 K.



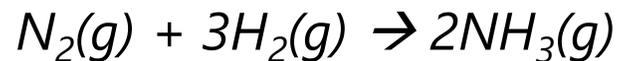
Resposta: 180,39 J/K

Variações de entropia nas reações químicas

Variação da entropia na vizinhança

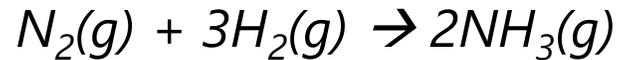
$$\Delta S_{viz} = \frac{-q_{sis}}{T}$$

Para uma reação que ocorre a pressão constante, q_{sis} é simplesmente o ΔH . 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



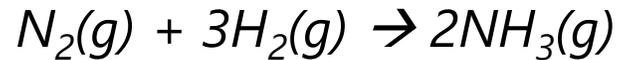
$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$$

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

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???

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

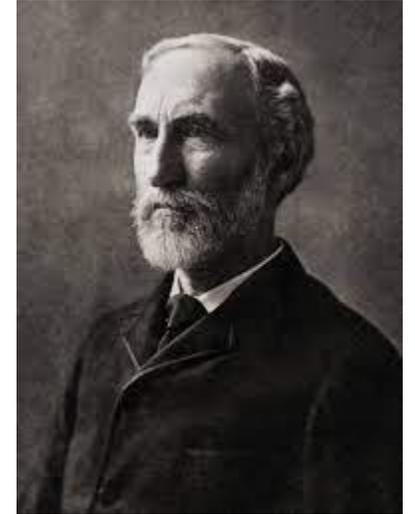
$$\Delta S_{\text{univ}} = -198,4 \text{ J/K} + 310 \text{ J/K} = +112 \text{ J/K}$$

Como ΔS_{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

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

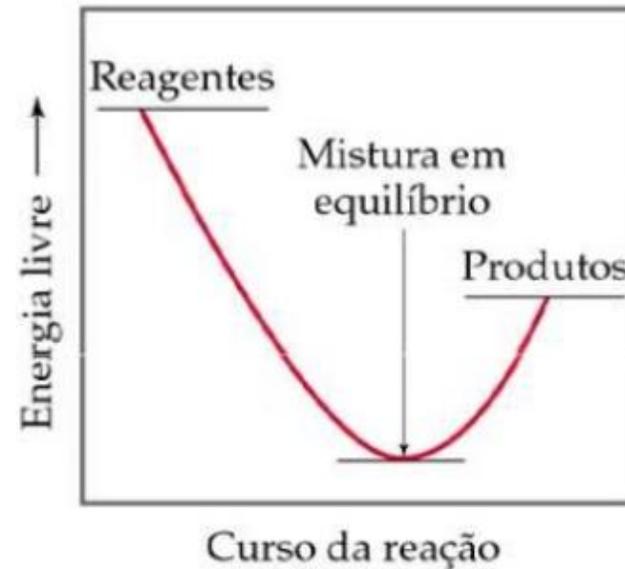
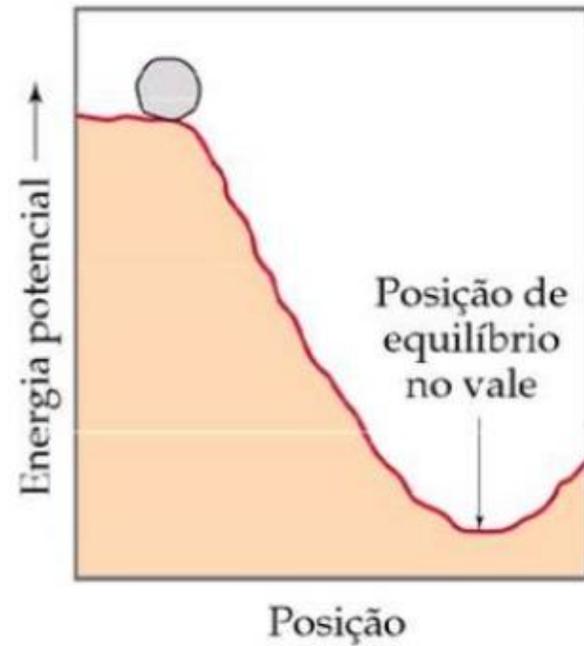
1. Se ΔG é negativo, reação espontânea
2. Se $\Delta G = 0$, reação está em equilíbrio
3. Se ΔG é positivo, reação não espontânea



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

Energía Livre de Gibbs

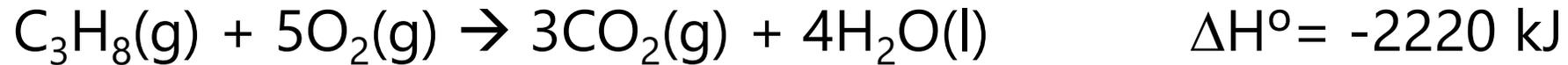
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Energia Livre de Gibbs

Variações na energia livre padrão:

Considere a seguinte reação:



- a) Sem usar os dados do apêndice C, determine se ΔG° para essa reação é mais negativo ou menos negativo que o ΔH° .

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

Energia Livre de Gibbs

Variações na energia livre padrão:

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

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

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

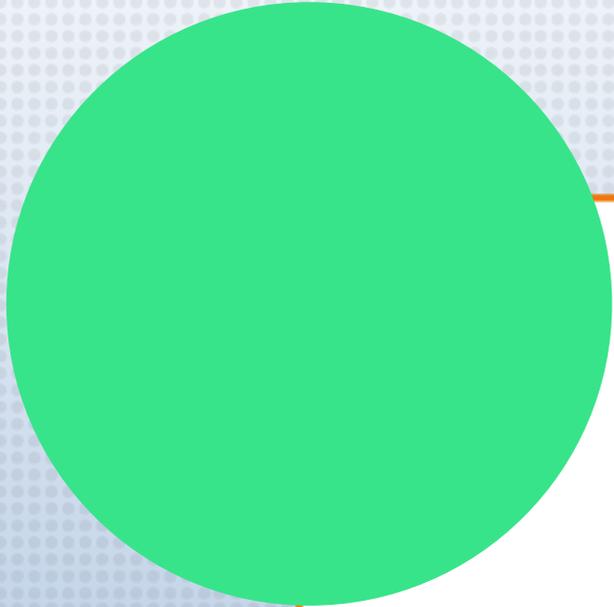
De fato, ΔG° é menos negativo que ΔH° por causa da diminuição da entropia

Energia Livre de Gibbs

Energia Livre e temperatura

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

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	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!!