

U

LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

Universidade de Lisboa
Instituto Superior de Agronomia



INSTITUTO
SUPERIOR DE
AGRONOMIA
Universidade de Lisboa

QUÍMICA

4^o Capítulo – Termodinâmica Química

PAULA ALVARENGA

TERMODINÂMICA QUÍMICA

A termodinâmica é o estudo das variações ou transformações de **energia** que acompanham transformações *físicas e químicas* da matéria.

Através da termodinâmica conseguimos dar resposta à pergunta: "*Porque é que se dão as reações químicas?*"

CONCEITOS BÁSICOS EM TERMODINÂMICA

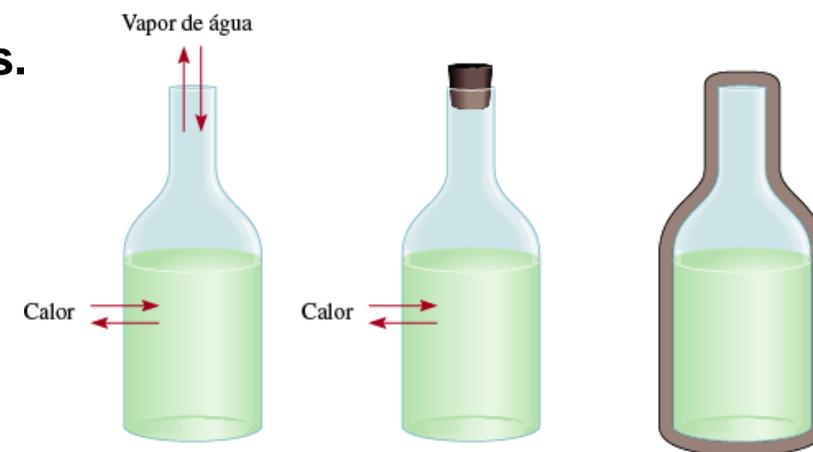
Sistema: porção do universo que está a ser investigado.

Universo: é constituído pelo sistema em estudo e pelas suas **vizinhanças**.

Sistema aberto: pode haver trocas de massa e energia com o meio exterior.

Sistema fechado: não são permitidas trocas de massa com o exterior, no entanto podem ocorrer trocas de energia.

Sistema isolado: não podem ocorrer trocas de massa nem de energia com o exterior.



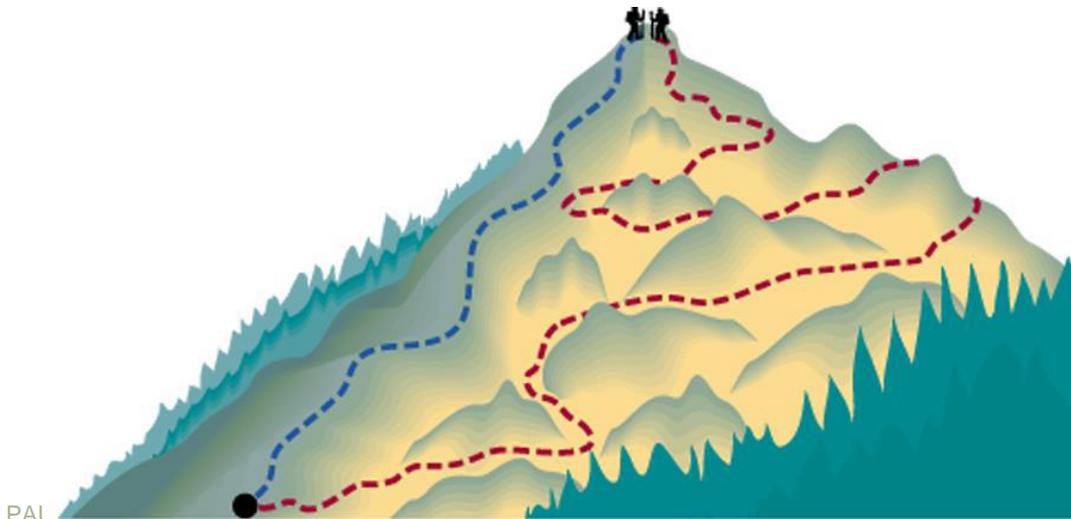
CONCEITOS BÁSICOS EM TERMODINÂMICA

Funções de Estado ou Variáveis de estado: Propriedades que são determinadas pelo estado do sistema, independentemente da maneira como foi atingido. **Exemplo: energia, temperatura, pressão e volume.**

Para as variáveis de estado pode ser sempre definido um **estado final (f)** e um **estado inicial (i)**.

Estado inicial: é o estado do sistema antes de se ter verificado a transformação.

Estado final: é o estado do sistema depois de se ter verificado a transformação.



$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

$$\Delta P = P_{\text{final}} - P_{\text{inicial}}$$

$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$$

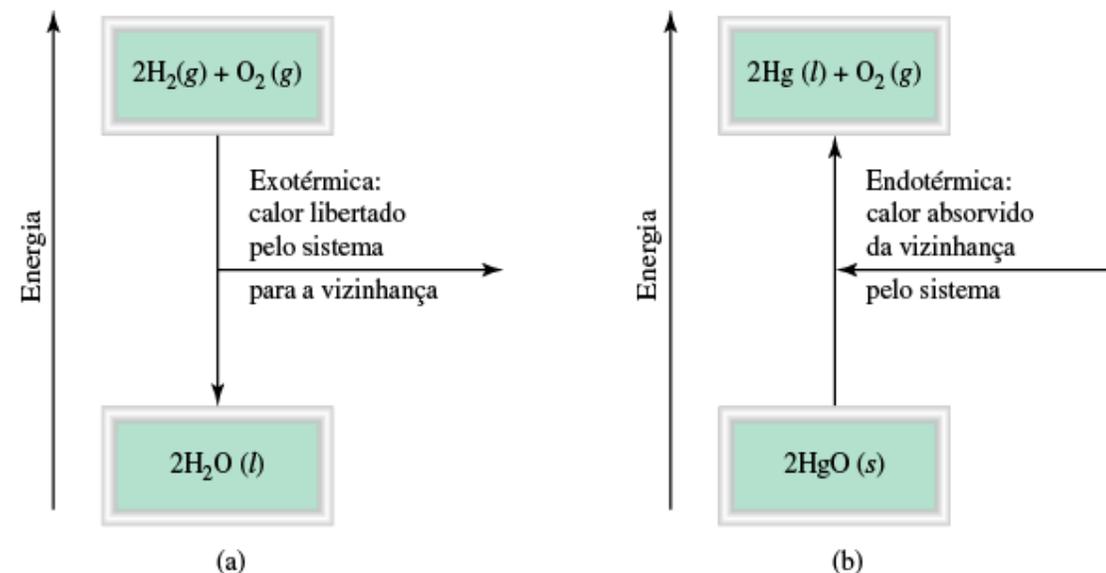
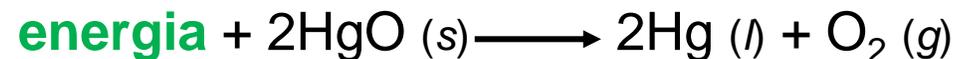
$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$$

CONCEITOS BÁSICOS EM TERMODINÂMICA

Processo exotérmico — qualquer processo que liberte calor (transfere-se energia térmica do sistema para a vizinhança).



Processo endotérmico — qualquer processo em que se tem de fornecer calor ao sistema a partir da vizinhança.



Reação Espontânea: reação que, após iniciada, prossegue sem interferência de um agente exterior.

Reação não-espontânea: é aquela que não pode realizar-se sem interferência de um agente exterior

Energia: sendo um conceito muito abstrato, é normalmente definido como a capacidade de fazer trabalho.

1º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA (ou Lei da Conservação da Energia)

A **variação de energia interna** de um sistema (designada por **E** ou **U**) resulta da diferença entre o seu estado final e o seu estado inicial:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

Num **sistema isolado** (em que não há troca de energia com o exterior), a energia interna é constante, por isso: $\Delta E = 0$

Se entendermos o Universo como um todo (sistema + vizinhança, sistema isolado), também podemos dizer que a sua energia é constante - **Lei da conservação da energia (ou 1º Princípio da Termodinâmica)**

$$\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{vizinhança}} \rightarrow 0 = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{vizinhança}} \rightarrow \Delta E_{\text{sistema}} = - \Delta E_{\text{vizinhança}}$$

“A energia no Universo não pode ser criada nem destruída”, ou ainda “a energia do Universo é constante”.

O 1º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA (Cont.)

Por outro lado, num **sistema fechado**, as trocas de energia com o exterior podem ser feitas sob a forma de **calor (Q)** ou sob a forma de **trabalho (W)**:

$$\Delta E = Q + W$$

A energia interna de um sistema pode aumentar ($\Delta E > 0$) ou diminuir ($\Delta E < 0$) por trocas de calor ou por realização de trabalho entre o **sistema e a vizinhança**.

Convenção de sinais: usa-se um sinal negativo (-) para tudo quanto o sistema cede à vizinhança e um sinal positivo (+) para tudo quanto o sistema capta do meio exterior.

$$Q > 0$$

Processo endotérmico (calor absorvido pelo sistema)

$$Q < 0$$

Processo exotérmico (calor libertado pelo sistema)

$$W > 0$$

Trabalho realizado sobre o sistema

$$W < 0$$

Trabalho realizado pelo sistema

ENTALPIA (H)

A expressão que traduz o valor da **transferência de energia sob a forma de trabalho**, a pressão constante, é:

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

Por outro lado, a **Entalpia (H)** é uma função termodinâmica que mede o calor absorvido ou libertado por um sistema durante uma transformação a pressão constante.

$$H = E + P.V$$

Se quisermos calcular a sua variação: $\Delta H = \Delta E + \Delta(P.V)$ \rightarrow $\Delta H = \Delta E + \Delta P.V + P. \Delta V$

Como pressão é constante: $\Delta P = 0$

Vem:

$$\Delta H = \Delta E + P. \Delta V$$

Considerando que:

$$\Delta E = Q + W = Q - P.\Delta V$$

Conjugando as duas expressões vem:

$$\Delta H = Q - P.\Delta V + P. \Delta V$$

Ou seja:

$$\Delta H = Q$$

ENTALPIA (H) (Cont.)

Entalpia (H) é, por isso, o calor absorvido ou libertado por um sistema durante uma transformação a pressão constante.

$$\Delta H = Q$$

A partir do sinal de ΔH podemos saber se uma dada reação libertou ou consumiu calor:

$\Delta H > 0$ → **Processo endotérmico** → Sistema absorve calor do exterior



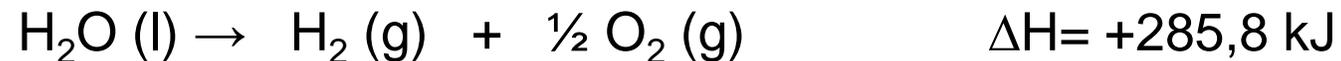
$\Delta H < 0$ → **Processo exotérmico** → Sistema liberta calor para exterior



EQUAÇÕES TERMOQUÍMICAS: equações que indicam as relações de massa e de entalpia numa reação química



Se invertemos a reação temos que trocar o sinal de ΔH :



Se multiplicarmos ambos os lados da equação por um fator (n), devemos multiplicar o ΔH por esse fator (**por exemplo n=2**):



ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO (ΔH°_f)

Varição de entalpia quando se forma 1 mol de um determinado composto à pressão de 1 atm e à temperatura de 25 °C (valores tabelados).

Por exemplo, a entalpia de formação padrão do CO_2 será o calor de reação envolvido na reação de formação do CO_2 , a partir das substâncias elementares, no **estado padrão***, que lhe dão origem:



***Estado padrão**: estado físico mais estável para cada elemento ou composto, à pressão de 1 atm e a 298 K

Por convenção, considera-se que a **entalpia de formação padrão de qualquer elemento na sua forma mais estável é zero**.

Exemplos: $\Delta H^\circ_f (\text{O}_2) = 0$
 $\Delta H^\circ_f (\text{C, grafite}) = 0$

ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO (ΔH_f°)

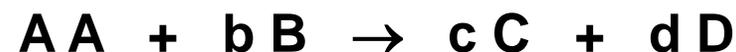
TABELA 6.4

Entalpias Padrão de Formação de Algumas Substâncias Inorgânicas a 25°C

Substância	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	Substância	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$
Ag (s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187,6
AgCl (s)	-127,0	Hg(l)	0
Al (s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8	HI(g)	25,9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr (g)	-36,2	MgO(s)	-601,8
C(grafite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112,9
C(diamante)	1,90	N ₂ (g)	0
CO (g)	-110,5	NH ₃ (g)	-46,3
CO ₂ (g)	-393,5	NO(g)	90,4
Ca (s)	0	NO ₂ (g)	33,85
CaO (s)	-635,6	N ₂ O ₄ (g)	9,66
CaCO ₃ (s)	-1206,9	N ₂ O(g)	81,56
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249,4
HCl (g)	-92,3	O ₂ (g)	0
Cu (s)	0	O ₃ (g)	142,2
CuO (s)	-155,2	S(ortorrômico)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclínico)	0,30
HF (g)	-271,6	SO ₂ (g)	-296,1
H (g)	218,2	SO ₃ (g)	-395,2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20,15
H ₂ O (g)	-241,8	ZnO(s)	-348,0
H ₂ O (l)	-285,8		

CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA DE UMA REAÇÃO

Entalpia padrão de reação (ΔH°_r): para uma determinada reação química:



A entalpia da reação nas condições padrão pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Sigma(\Delta H^\circ_f)_{\text{produtos}} - \Sigma(\Delta H^\circ_f)_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = [c \Delta H^\circ_f(\text{C}) + d \Delta H^\circ_f(\text{D})] - [a \Delta H^\circ_f(\text{A}) + b \Delta H^\circ_f(\text{B})]$$

A LEI DE HESS

Lei de Hess: "Quando os reagentes são convertidos em produtos, a variação de entalpia é a mesma, quer a reação se dê num só passo ou numa série de passos".

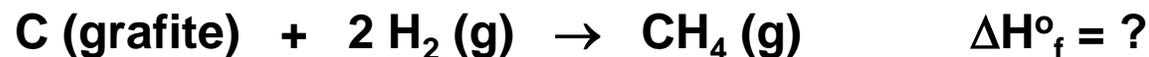
A entalpia, H , é uma **função de estado**.

Em consequência disto, a sua variação só depende do estado inicial e final do sistema, não dependendo do caminho percorrido para ir desde um estado até outro.

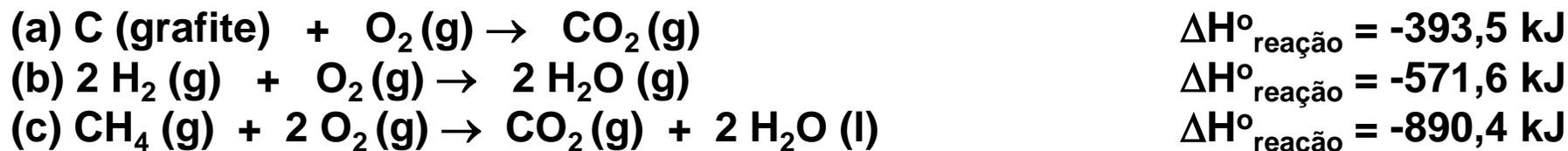
Assim, é possível calcular a variação de entalpia de uma reação química, pela soma algébrica das variações de entalpia de outras reações químicas cujas equações, depois de combinadas, reproduzem a equação inicial.

A LEI DE HESS (Cont.)

Por exemplo, para o cálculo do ΔH°_f do CH_4 (g), podemos representar a seguinte reação:

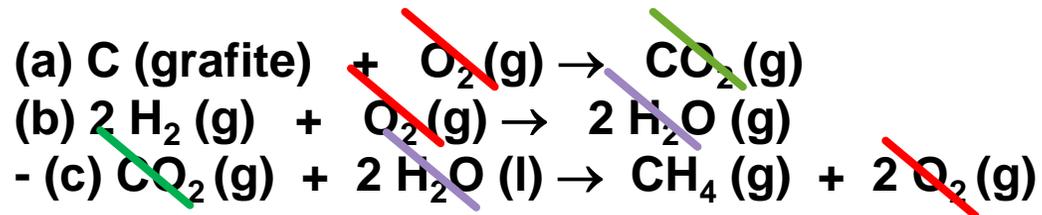


Para sabermos o valor de ΔH°_f do CH_4 (g) podemos ir ver em tabelas, ou então, podemos seguir o caminho indireto usando a **Lei de Hess**, da seguinte forma:



Uma vez que queremos obter a primeira reação, teremos que inverter a reação **(c)** (multiplicar por -1) e somar **(a)** e **(b)**:

A LEI DE HESS (Cont.)



$$\Delta H^\circ_{(a)} = - 393,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{(b)} = - 571,6 \text{ kJ}$$

$$- \Delta H^\circ_{(c)} = + 890,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{(a)} + \Delta H^\circ_{(b)} - \Delta H^\circ_{(c)}$$

$$\Delta H^\circ_f = - 393,5 - 571,6 + 890,4 = -70,7 \text{ kJ}$$

ENTROPIA (S)

É uma função de estado que dá medida direta do *estado caótico* ou *grau de desordem* de um sistema. Por outras palavras a entropia mede o grau de aleatoriedade da distribuição de átomos, moléculas ou iões numa dada região do espaço.

Para qualquer substância, verifica-se sempre:

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

Varição de entropia (ΔS): a variação de entropia associada a uma transformação é a diferença entre a entropia final e a entropia inicial:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$\Delta S > 0$ → corresponde a um processo em que houve aumento de entropia, ou seja, aumento da desordem do sistema. Veremos adiante que estes correspondem a processos espontâneos.

$\Delta S < 0$ → corresponde a um processo em que houve diminuição de entropia, diminuição da desordem. Um sistema mais ordenado é um sistema com uma menor probabilidade termodinâmica associada.

2º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

Os sistemas tendem a mudar espontaneamente para estados mais desordenados, ou seja, a entropia do universo aumenta numa transformação espontânea.

Processo espontâneo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}} > 0$$

Processo em equilíbrio:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}} = 0$$

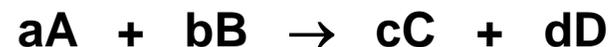
3º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

Um estado de ordem máxima é um estado de entropia mínima → **3º Princípio da Termodinâmica** diz-nos que a entropia dum sólido cristalino, puro e perfeito, no zero absoluto (0°K), é igual a zero.

Entropia absoluta: é a entropia que uma substância possui a determinada temperatura. Possui sempre valores positivos ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

Entropias-padrão absolutas (S°): entropias absolutas das substâncias nos seus estados padrão (valores tabelados).

Sabendo os valores das entropias-padrão absolutas (S°), podemos calcular a variação de entropia de uma determinada reacção química:



$$\Delta S^\circ_{\text{reação}} = [c S^\circ (\text{C}) + d S^\circ (\text{D})] - [a S^\circ (\text{A}) + b S^\circ (\text{B})]$$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G)

A segunda lei da termodinâmica, diz-nos que para uma reação ser espontânea, tem de provocar um aumento de entropia no universo, pelo que para sabermos se uma reação é ou não espontânea, teríamos de calcular o $\Delta S_{\text{sistema}}$ e o $\Delta S_{\text{vizinhanças}}$, que é por vezes de difícil cálculo.

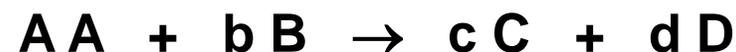
Por outro lado, **uma transformação espontânea pode ser um processo endotérmico ou exotérmico, desde que leve a um aumento de entropia**, mas, um processo é mais favorável se levar a um abaixamento de energia do sistema (aumento de estabilidade), ou seja, se a reação for exotérmica.

Para que se possa exprimir de um modo mais direto o critério de espontaneidade de uma reacção, introduzimos uma nova função de estado termodinâmica, designada **Energia Livre de Gibbs (G)**:
Sendo:

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

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G) (Cont.)

Variações de Energia de Gibbs Padrão numa reação (ΔG°_r):



$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Sigma(\Delta G^\circ_f)_{\text{produtos}} - \Sigma(\Delta G^\circ_f)_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = [c \Delta G^\circ_f(C) + d \Delta G^\circ_f(D)] - [a \Delta G^\circ_f(A) + b \Delta G^\circ_f(B)]$$

Da mesma forma que para a variação de entalpia, por convenção, considera-se que a **variação de energia livre de Gibbs de formação padrão de qualquer elemento na sua forma mais estável é zero.**

Exemplos:

$$\Delta G^\circ_f(\text{O}_2) = 0$$
$$\Delta G^\circ_f(\text{C, grafite}) = 0$$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G) (Cont.)

Ou então, podemos calcular $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}}$ se soubermos $\Delta H^{\circ}_{\text{reação}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{reação}}$ aplicando a expressão acima:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{reação}}$$

Quando não estamos nas condições padrão, usamos ΔG em vez de ΔG° .

A relação entre ΔG e ΔG° é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

R = 8,314 J/K.mol (constante dos gases perfeitos)

sendo Q o quociente da reação.

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G) (Cont.)

Se a reação atingir o estado de equilíbrio,

$$Q = K \text{ (constante de equilíbrio)} \quad \text{e,} \quad \Delta G = 0$$

então:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Esta expressão é muito importante porque permite-nos relacionar a variação de energia livre de Gibbs padrão de uma determinada reação com a constante de equilíbrio, K, da mesma.

Critérios de espontaneidade: Para avaliar se determinado processo é ou não espontâneo devemos considerar o sinal da variação de energia livre de Gibbs associada a esse processo:

ΔG (P, T ctes.)	Processo
< 0	Espontâneo
> 0	Não espontâneo
$= 0$	Sistema em equilíbrio