



# TERMODINÂMICA QUÍMICA

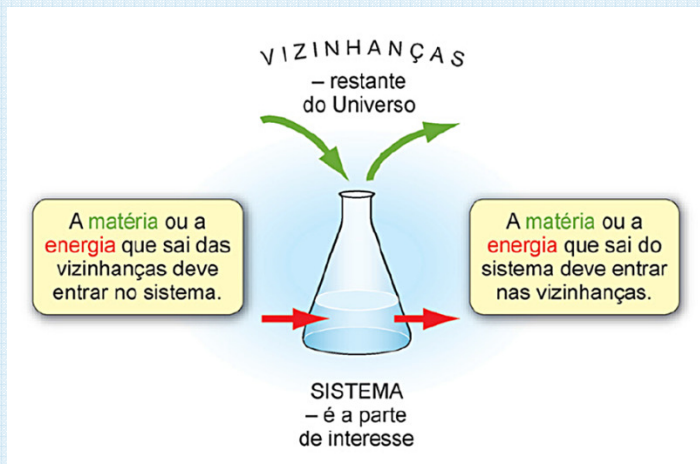
Espontaneidade e Equilíbrio





## Calculando a variação de entropia do Universo...

Critério de espontaneidade:  $\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{\text{universo}} > 0 \quad \text{processo espontâneo} \\ \Delta S_{\text{universo}} = 0 \quad \text{equilíbrio} \\ \Delta S_{\text{universo}} < 0 \quad \text{processo não espontâneo} \end{array} \right.$



$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Vizinhanças}}$$

Vizinhanças: muito maior que o sistema!

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



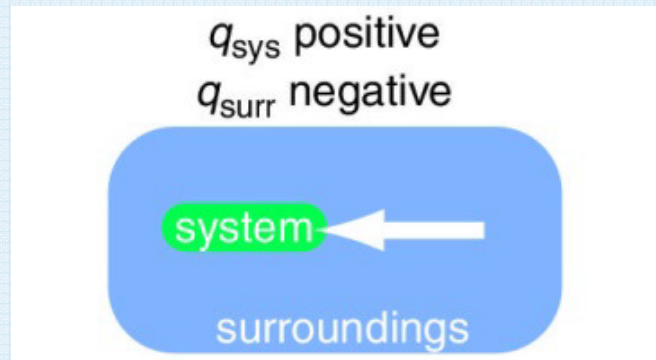


$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\text{transformação}} dS = \int_{\text{transf}} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Sis}} + \Delta S_{\text{Viz}}$$

Naturalmente:



$$dq_{\text{viz}} = -dq_{\text{sis}}$$

$$dS_{\text{viz}} = \frac{dq_{\text{rev,viz}}}{T}$$

Como “as vizinhanças” é muito maior que o sistema →  $T_{\text{viz}} = \text{constante}$

$$\Delta S_{\text{trans}} = \int_{\text{trans}} dS_{\text{viz}} = \int_{\text{trans}} \frac{dq_{\text{rev,viz}}}{T_{\text{viz}}} = \frac{q_{\text{rev,viz}}}{T_{\text{viz}}}$$





$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{q_{\text{rev,viz}}}{T_{\text{viz}}}$$

Se a transformação ocorrer a **P constante**:  $q_{\text{sis}} = \Delta H_{\text{sis}} \rightarrow q_{\text{viz}} = -\Delta H_{\text{sis}}$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \underbrace{\frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}}}_{\text{vizinhanças}} + \underbrace{\Delta S_{\text{sis}}}_{\text{sistema}}$$





## Análise termodinâmica da solidificação da água

Água: a  $t < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  : solidifica.  
 a  $t > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ : permanece líquido.

Na solidificação:  $\Delta S_{\text{sis}} < 0$

o processo é exotérmico:  $\Delta H_{\text{sis}} < 0$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{\text{sis}} < 0 \\ \Delta H_{\text{sis}} < 0 \end{array} \right\} \Delta H_{\text{viz}} > 0$$

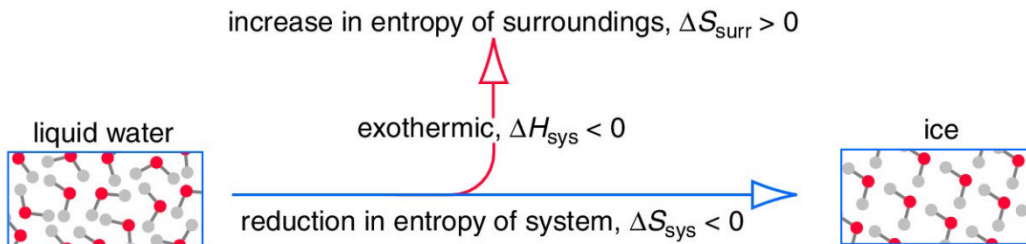


$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}} > 0$$

Como 
$$\Delta S_{\text{univ}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}} + \Delta S_{\text{sis}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \underbrace{\frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}}}_{\text{Positivo para água} \rightarrow \text{gelo}} + \underbrace{\Delta S_{\text{sis}}}_{\text{Negativo para água} \rightarrow \text{gelo}}$$

Positivo para água  $\rightarrow$  gelo





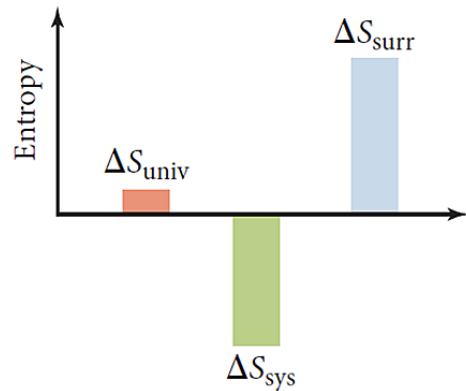
$$\Delta H_{\text{sis}} < 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \underbrace{\frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}}}_{\text{Positivo para água} \rightarrow \text{gelo}} + \underbrace{\Delta S_{\text{sis}}}_{\text{Negativo para água} \rightarrow \text{gelo}}$$

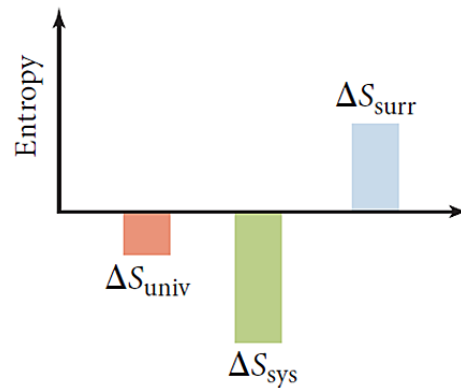
Se  $T_{\text{viz}}$  for alta  $\longrightarrow$   $\Delta S_{\text{viz}} > 0$  pequeno;  
 $\Delta S_{\text{sis}} < 0$   $\longrightarrow$   $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{viz}} + \Delta S_{\text{sis}} < 0$   
**Processo não espontâneo!**

Se  $T_{\text{viz}}$  for baixa  $\longrightarrow$   $\Delta S_{\text{viz}} > 0$  grande;  
 $\Delta S_{\text{sis}} < 0$   $\longrightarrow$   $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{viz}} + \Delta S_{\text{sis}} > 0$   
**Processo espontâneo!**

Low Temperature: Spontaneous



High Temperature: Nonspontaneous





$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}} + \Delta S_{\text{sis}}$$

Colocando em números a solidificação da água ...

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^0 = +6,01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^0 = +22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1) A - 10°C:

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{-6,01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{263} - 22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = +0,91 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{univ}} > 0$ , proc. espontâneo

2) A + 10°C:

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{-6,01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{283} - 22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = -0,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{univ}} < 0$ , proc. Não-espontâneo





# Focalizando no sistema: energia de Gibbs

Vimos:

Critério de espontaneidade:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0$

- > 0 espontâneo.
- = 0 no equilíbrio.
- < 0 não-espontâneo.

Para o cálculo :  $\Delta S = \int_i^f ds = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$

Vimos:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}}$$

Complicado para uso.

Vale para condição de pressão constante!







W.J. Gibbs → uma nova função termodinâmica, G:

$$G = H - TS$$

Energia de Gibbs

Sistema:

Propriedades de Estado:  
P, V, T, U, S, H, G

Antes chamado de energia livre, energia livre de Gibbs.

**A fórmula mais importante da termodinâmica química:**

Para uma dada transformação:  $dG = d(H - TS)$

$$dG = dH - d(TS)$$

A T constante:  $dG = dH - TdS$

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





$$\Delta G_{\text{sis}} = \Delta H_{\text{sis}} - T_{\text{sis}} \Delta S_{\text{sis}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta G_{\text{sis}}}{-T_{\text{sis}}} = \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{-T_{\text{sis}}} - T_{\text{sis}} \frac{\Delta S_{\text{sis}}}{-T_{\text{sis}}} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{sis}} = -\frac{\Delta G_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}} + \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta G_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}} + \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta G_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}} + \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T_{\text{viz}}} \\ \Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta G_{\text{sis}}}{T_{\text{sis}}} \end{array} \right\}$$

Se sistema e vizinhanças estiverem em equilíbrio térmico:  $T_{\text{sis}} = T_{\text{viz}}$

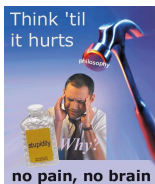
## A implicação...

$$\Delta S_{\text{univ}} \begin{cases} > 0 & \text{espontâneo.} \\ = 0 & \text{no equilíbrio.} \\ < 0 & \text{não-espontâneo.} \end{cases}$$

Em transformações a **P e T constantes**:

$$\Delta G \begin{cases} < 0 & : \text{ processo espontâneo.} \\ = 0 & : \text{ no equilíbrio.} \\ > 0 & : \text{ processo não espontâneo.} \end{cases}$$





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

### Análise termodinâmica da solidificação do gelo, novamente...

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^0 = +6,01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{e} \quad \Delta_{\text{fus}} S_m^0 = +22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1) A - 10°C:  $\Delta G = -6,01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - (-22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 263 \text{ K}$

$$\Delta G = -224 \text{ J mol}^{-1}$$

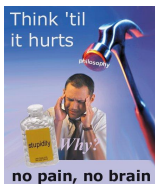
$\Delta G_{\text{sis}} < 0$ , proc. espontâneo

2) A + 10°C:  $\Delta G = -6,01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - (-22,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 283 \text{ K}$

$$\Delta G = +216 \text{ J mol}^{-1}$$

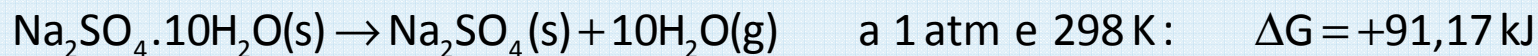
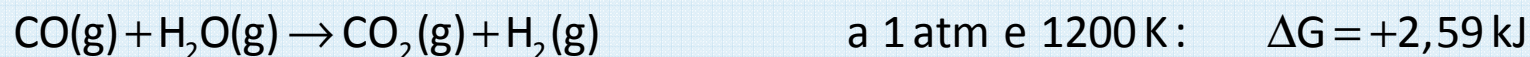
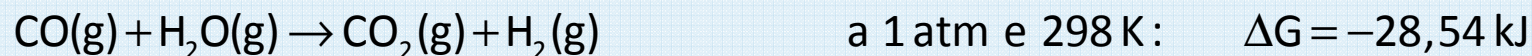
$\Delta G_{\text{sis}} > 0$ , proc. espontâneo





## As questões importantes:

- Determinada transformação  
sistema no estado A → sistema no estado B  
é ou não espontânea?
- Em que condições a situação pode se inverter?
- Qual dos dois sistemas é mais estável? Em que condições?



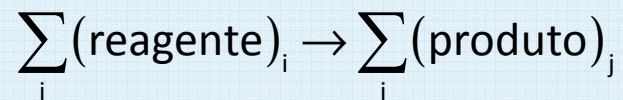


Para responder as perguntas... :  $\Delta G$ !



Para obter  $\Delta G$  :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Como  $\Delta$  indica variação, e como se trata de transformações químicas:



Calculável a partir de dados calorimétricos.

↓  
Termoquímica

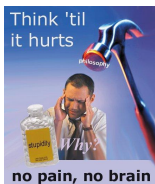
$$\Delta_r H = \sum H_{\text{produtos}} - \sum H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta_r S = \sum S_{\text{produtos}} - \sum S_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta_r G = \sum G_{\text{produtos}} - \sum G_{\text{reagentes}}$$

Calculável a partir de dados de entropias absolutas da 3ª Lei





## Aplicação da 1ª Lei da TD em Química: Termoquímica

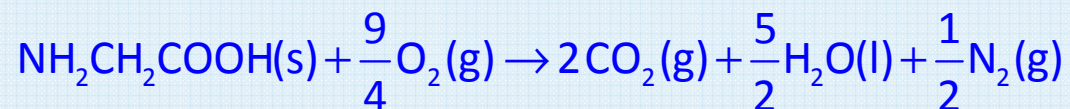
### Variações de entalpia em reações químicas

**Estado Padrão:** valores de propriedades sensíveis à pressão medidas a 1 bar (~ 1 atm)

Notação de estado padrão: (grandeza)<sup>0</sup>. Ex: S<sup>0</sup>, Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup>

Entalpias de combustão

Reação de combustão: queima completa de um composto.



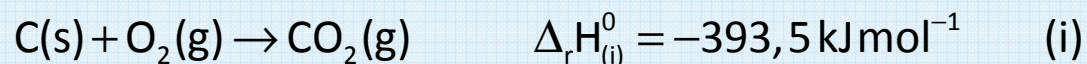


## A combinação de entalpias de reação

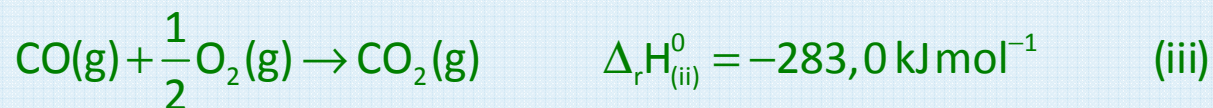
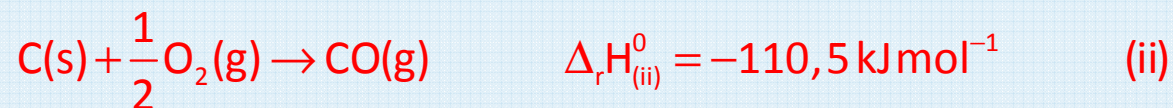
A variação de entalpia de uma reação química é independente do caminho de como a reação ocorre, contanto que os estados inicial e final sejam os mesmos (lei de Hess).

Ex. Oxidação do carbono sólido (grafite) a dióxido de carbono a 1 bar e 298 K.

Caminho 1: direta:



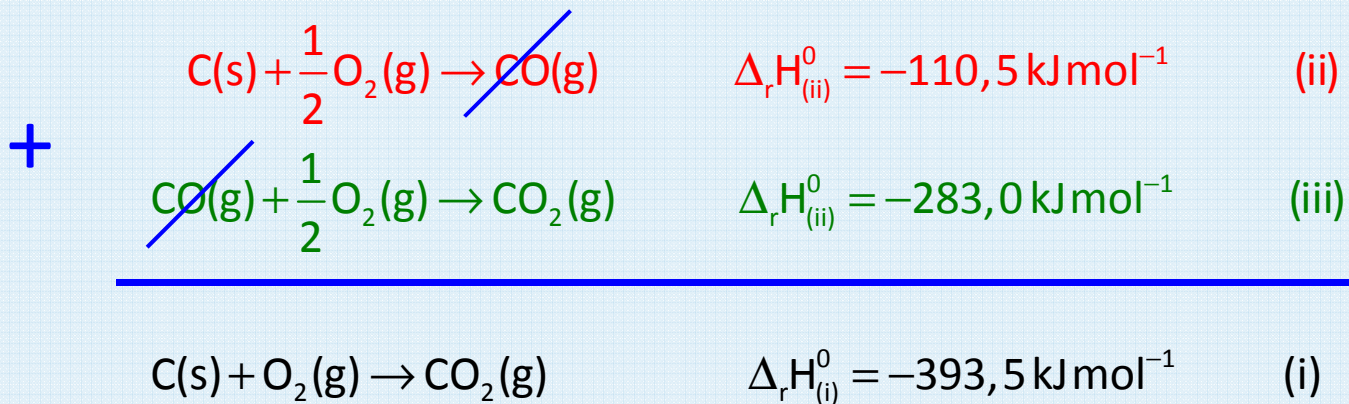
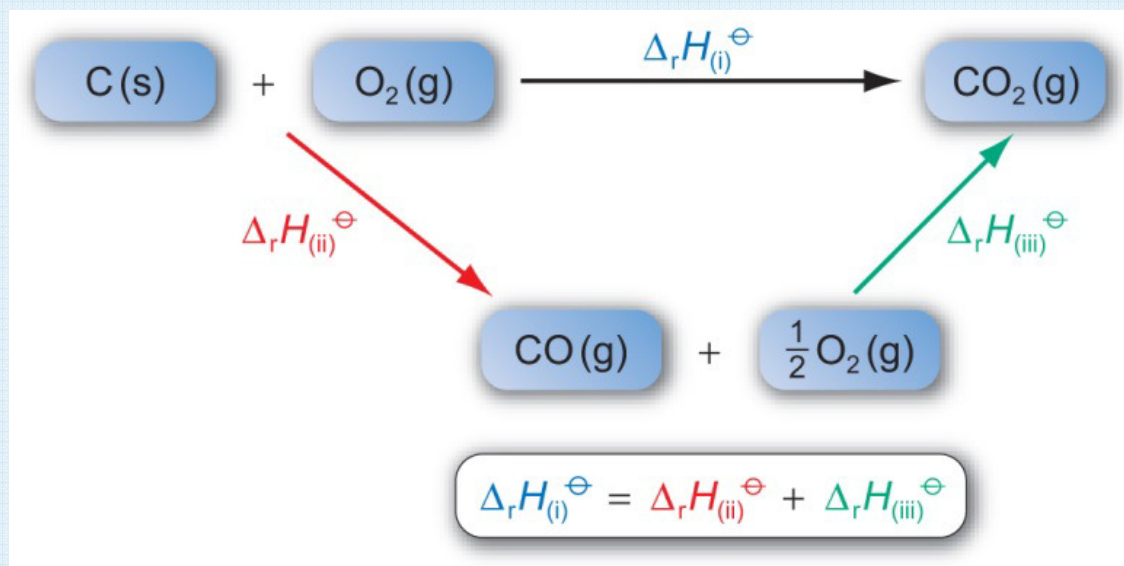
Caminho 2: em duas etapas:



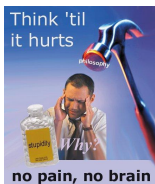
$$\begin{aligned} \text{Naturalmente: (i) = (ii) + (iii):} \quad \Delta_r H_{(i)}^0 &= \Delta_r H_{(ii)}^0 + \Delta_r H_{(iii)}^0 \\ &= (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-283,0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -393,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$







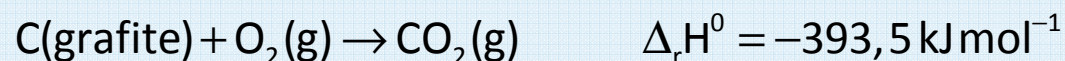




## Entalpia padrão de formação

Reação de formação: formação de 1 mol de um composto a partir dos seus **elementos** nos seus respectivos estados padrão.

Estado padrão de um elemento: a forma mais estável do elemento a 1 bar de pressão (e 298,15 K)



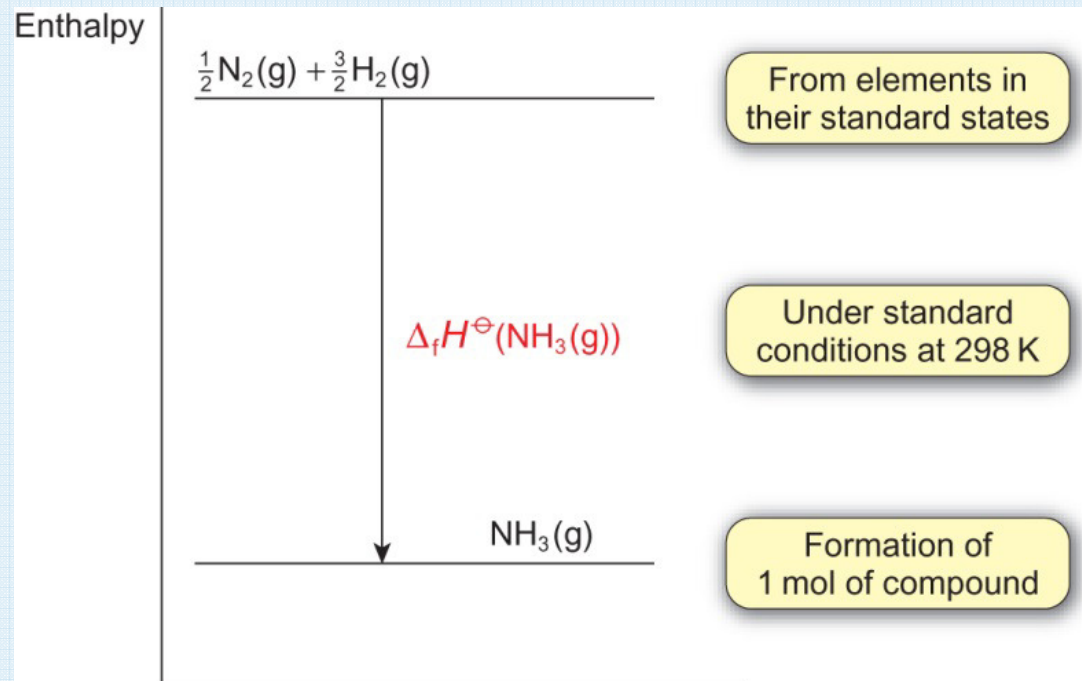
É reação de formação porque...



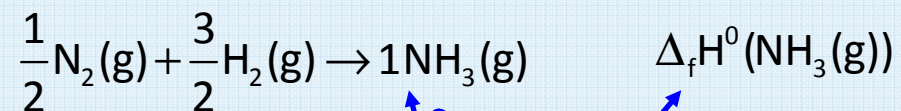
$$\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por mol do composto formado





Reação de formação do  $\text{NH}_3(\text{g})$ :



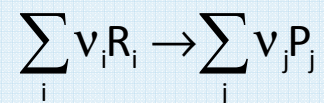
Por mol do composto formado.







Portanto, para uma reação qualquer:  $aA + bB + \dots \rightarrow rR + sS + \dots$



$$\Delta_r H_{298}^\ominus = \underbrace{\sum \nu_i \Delta_f H_{298}^\ominus (\text{products})}_{\text{The sum of all the standard enthalpy changes of formation of the products}} - \underbrace{\sum \nu_i \Delta_f H_{298}^\ominus (\text{reactants})}_{\text{The sum of all the standard enthalpy changes of formation of the reactants}}$$

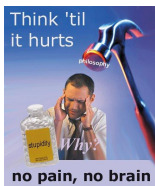
The sum of all the standard enthalpy changes of formation of the *products*

The sum of all the standard enthalpy changes of formation of the *reactants*

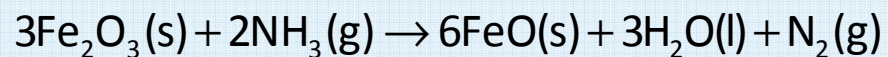
Tabelados

Todo item 14.3 (Variações de entalpia em reações químicas): estudar!





Calcular a variação de entalpia padrão de reação a 298 K para a reação



Dados tabelados:

Fórmula	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^0(298) / \text{kJ mol}^{-1}$	-824,2	-46,1	-266,3	-285,8

$$\Delta_r H_{298}^0 = +110 \text{ kJmol}^{-1}$$

Resolver usando a lei de Hess?





## 14.4. Variações de Entalpia com a Temperatura

### 1. Entalpia de uma substância

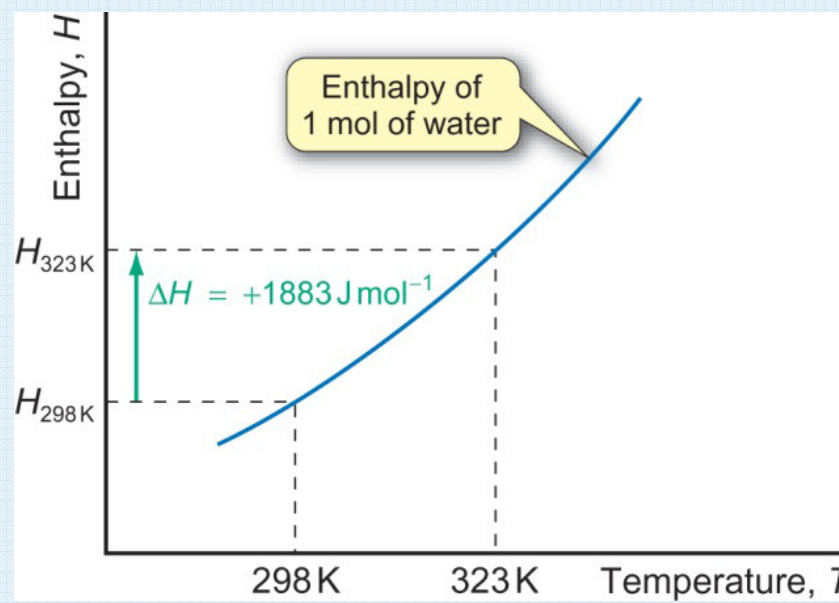
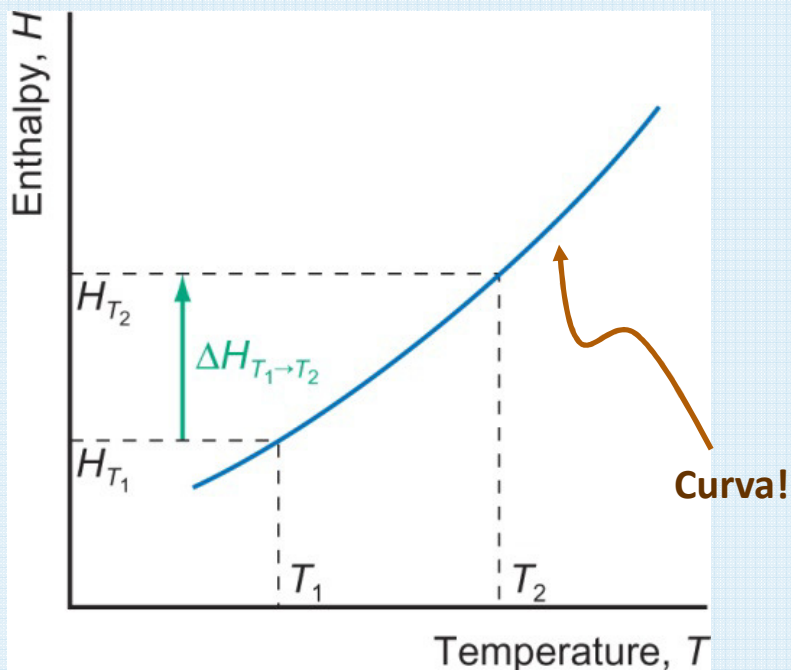
Para uma transformação a P constante, de  $T_i \rightarrow T_f$ :  $\Delta H = q_p$

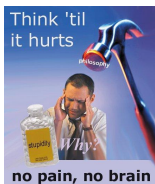
$$\text{Como } C_{P,m} = \frac{dq_p}{dT}$$

$$dH = dq_p = nC_{P,m}dT$$

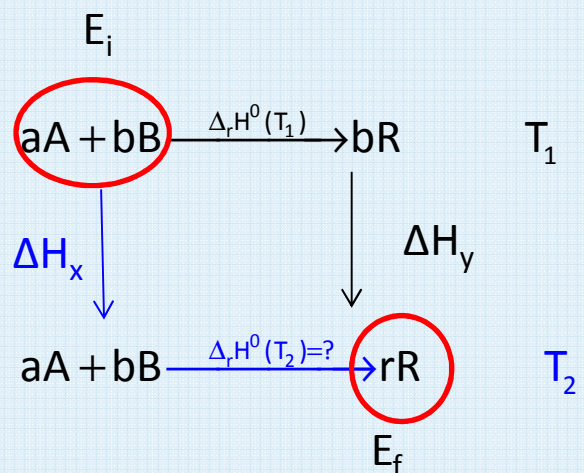
Se no intervalo  $T_i \rightarrow T_f$   $C_{P,m} \approx \text{constante}$

$$\Delta H = nC_{P,m}\Delta T$$





## Dependência da variação de entalpia de reação com a temperatura



Como calcular o  $\Delta H$  para ir do  $E_i$  até  $E_f$ ? Não esquecer o que significa a notação  $\Delta$ !

Dois possíveis caminhos...

a) Caminho em azul:  $\Delta H_x^0 + \Delta_r H^0(T_2)$

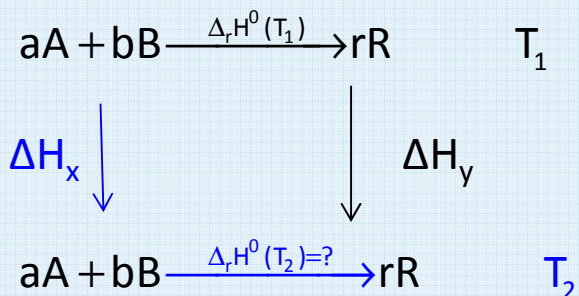
b) Caminho em preto:  $\Delta_r H^0(T_1) + \Delta H_y^0$

Naturalmente:

$$\Delta H_x^0 + \Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta H_y^0$$







$$\Delta H_x^0 + \Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta H_y^0$$

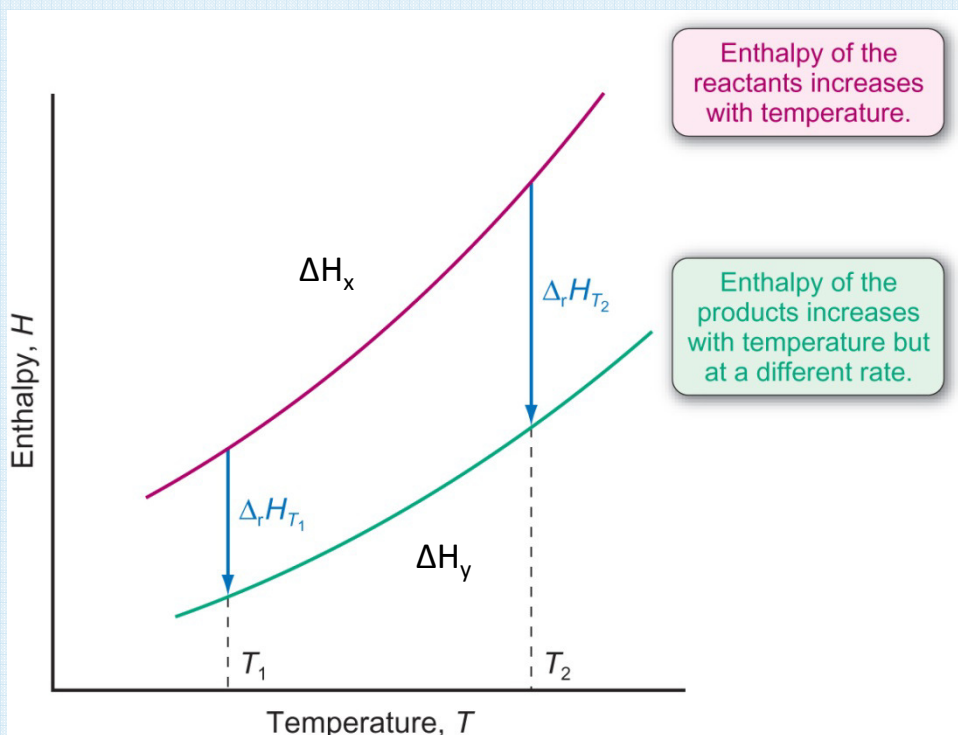
$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta H_y^0 - \Delta H_x^0$$

Calor para aquecer n mols de uma substância a P constante e admitindo  $C_{P,m}(T)$  constante:

$$\Delta H = nC_{P,m}\Delta T$$

$$\Delta H_y^0 = rC_{P,m}^0(R)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_x^0 = [aC_{P,m}^0(A) + bC_{P,m}^0(B)](T_2 - T_1)$$

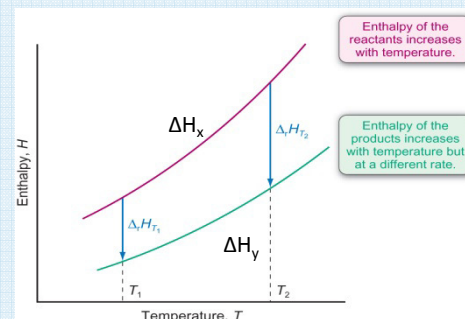






$$\Delta H_y^0 - \Delta H_x^0 = \underbrace{\left[ \sum_i v_i C_{P,m}^0 (\text{produtos}) - \sum_i v_i C_{P,m}^0 (\text{reagentes}) \right]}_{\Delta_r C_p} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r C_p = \sum_i v_i C_{P,m}^0 (\text{produtos}) - \sum_i v_i C_{P,m}^0 (\text{reagentes})$$



$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta H_y^0 - \Delta H_x^0$$

Standard enthalpy change of reaction at temperature,  $T_2$

Standard enthalpy change of reaction at  $T_1$

Temperature change ( $T$  in kelvin)

$$\Delta_r H_{T_2}^\ominus = \Delta_r H_{T_1}^\ominus + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

The difference in heat capacity of reactants and products in the reaction

Eq. De Kirchhoff





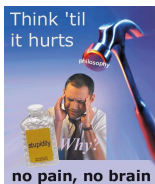
## Variações de entalpia-padrão em reações químicas

$$\Delta_r H^0 = \sum_i (v_i \Delta_f H_{m,i}^0)_{\text{produtos}} - \sum_i (v_i \Delta_f H_{m,i}^0)_{\text{reagentes}}$$

## Variações de entropia-padrão em reações químicas

$$\Delta_r S^0 = \sum_i (v_i S_{m,i}^0)_{\text{produtos}} - \sum_i (v_i S_{m,i}^0)_{\text{reagentes}}$$

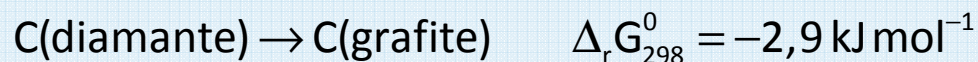
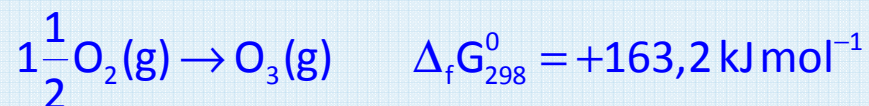
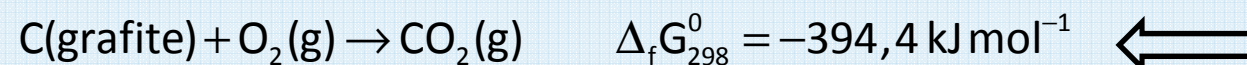
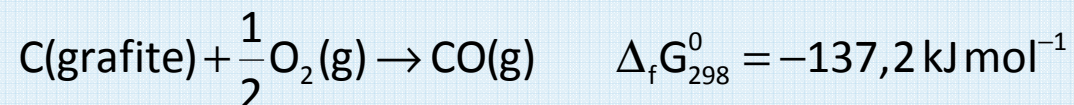




## Variações de energia de Gibbs de formação e de reação

$\Delta_f G^0_{298}$  é a variação de energia de Gibbs quando é formado 1 mol de um composto a 1 bar e 298 K a partir de seus elementos no estado padrão.

Convenção:  $\Delta_f G^0_{298}$  de elementos puros no estado padrão é zero.



$$\Delta_r G^0 = \sum_i (v_i \Delta_f G^0_{m,i})_{\text{produtos}} - \sum_i (v_i \Delta_f G^0_{m,i})_{\text{reagentes}}$$

