

Universidade de São Paulo  
Instituto de Química de São Carlos  
Departamento de Físico-Química  
Laboratório de Investigações em Ensino de Ciências Naturais



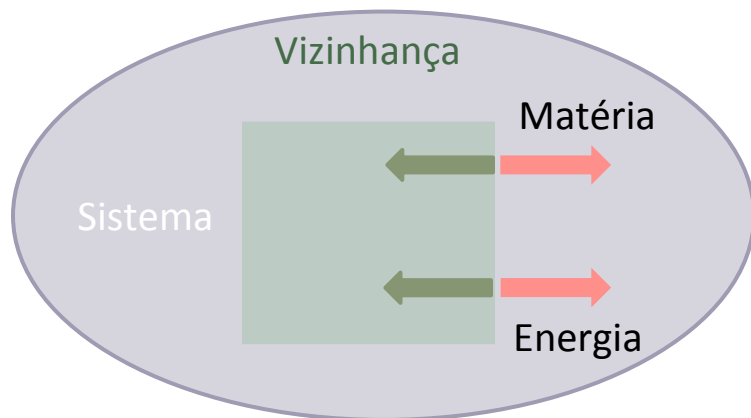
# SLC0660 - QUÍMICA GERAL I (INTRODUÇÃO À QUÍMICA) Termoquímica

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cláudia Kasseboehmer  
claudiaka@iqsc.usp.br

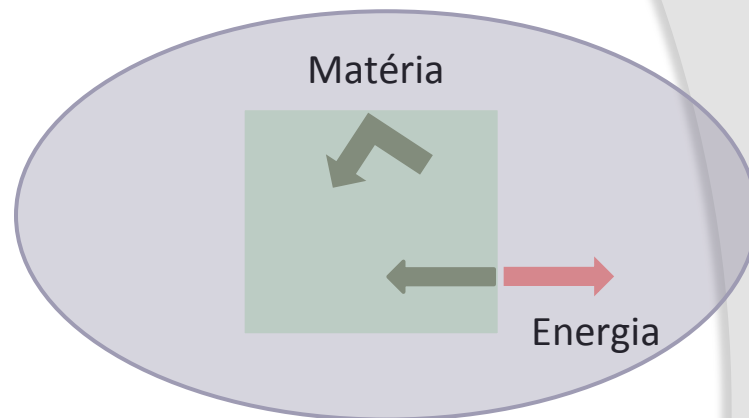
Monitor: Israel Rosalino  
israel.rosalino@yahoo.com.br

# Energia nas reações químicas

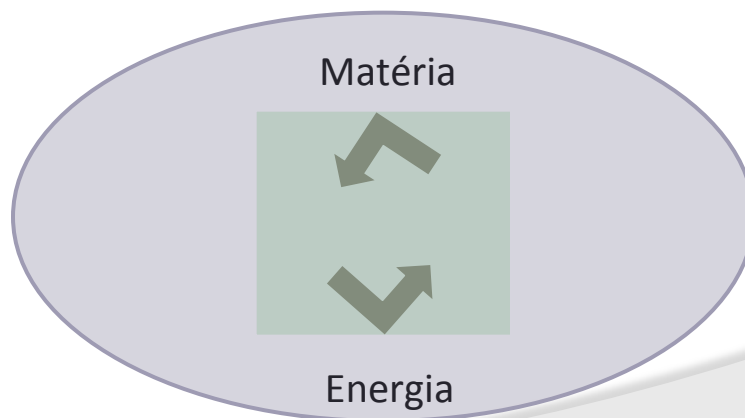
## ✓ Tipos de sistemas



**Sistema aberto**



**Sistema fechado**



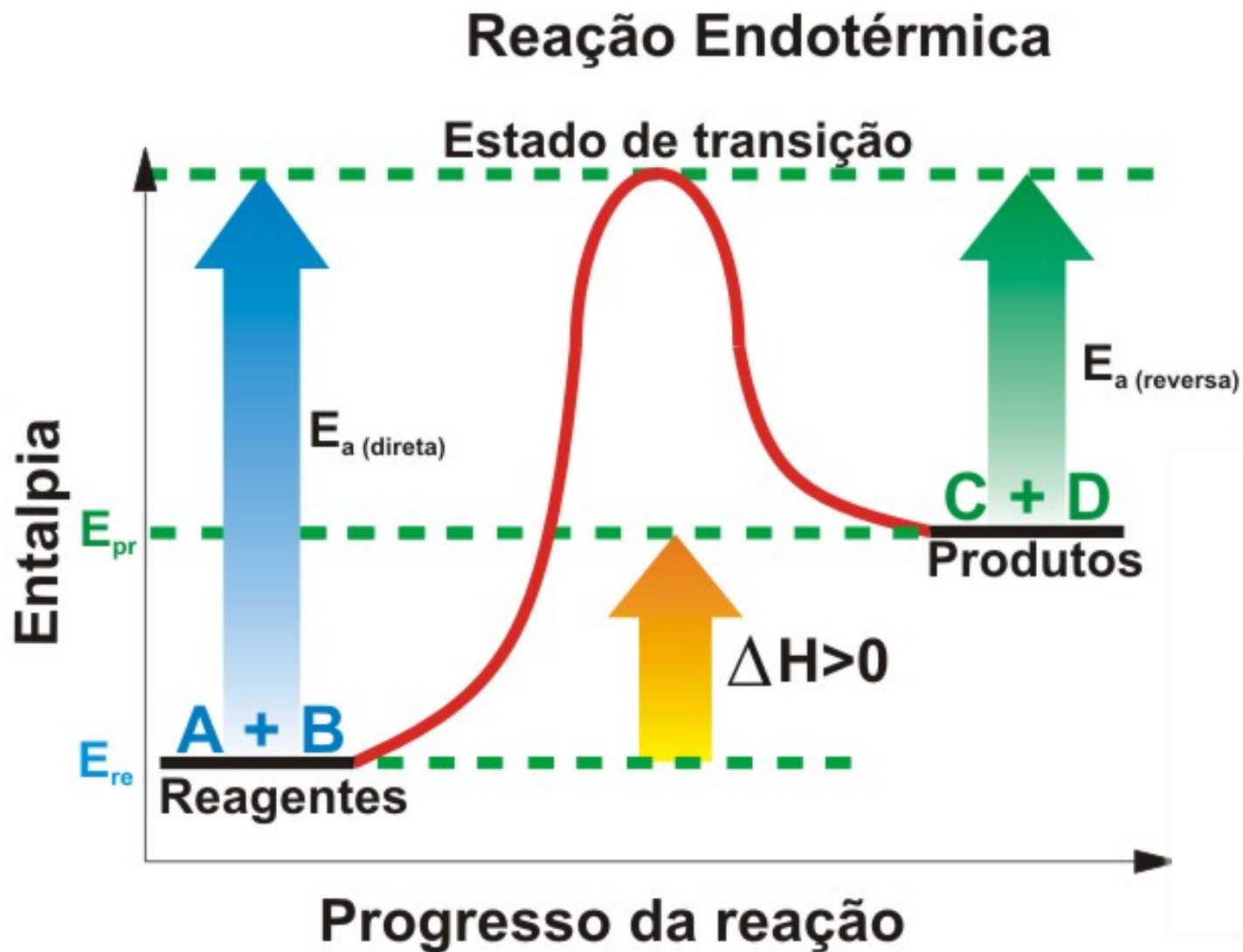
**Sistema isolado**

# Energia nas reações químicas

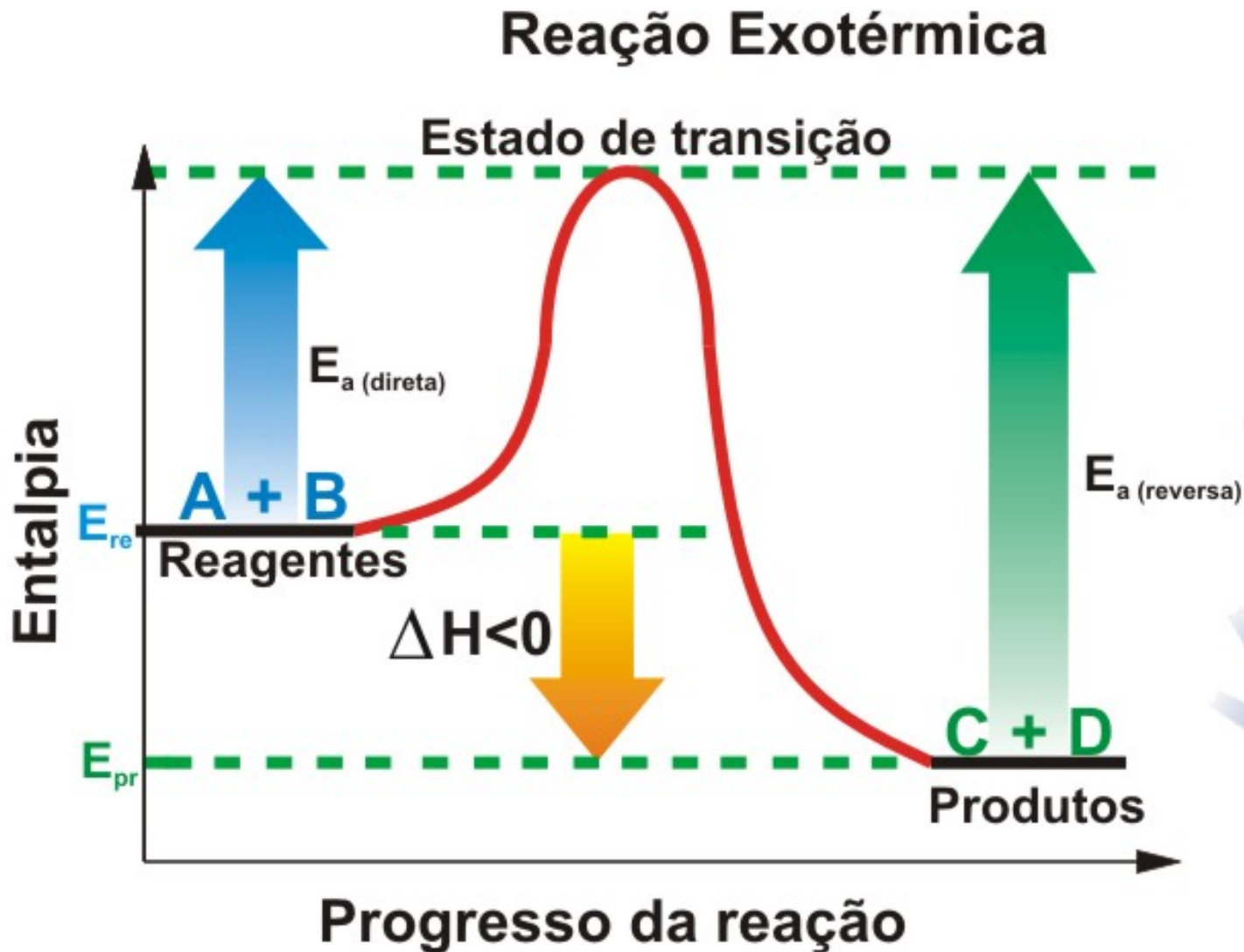
## ✓ Conceitos

- ✓ Calor;
- ✓ Calor específico;
- ✓ Calor latente;
- ✓ Energia interna;
- ✓ Temperatura.

# Energia nas reações químicas



# Energia nas reações químicas



# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Funções de estado

- ✓ Entalpia;
- ✓ Entropia;
- ✓ Energia Livre.

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entalpia (H)

Variação de Entalpia, ou  $\Delta H$  - calor transferido para o sistema ou do sistema a pressão constante durante uma transformação desse sistema, que pode ser física ou química.

Depende:

- ✓ Quantidade de matéria;
- ✓ Temperatura e pressão.

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ 1a. Lei da Termodinâmica

“A energia total do Universo é constante”

## ✓ Espontaneidade das reações pela entalpia

$\Delta H > 0 \rightarrow$  reação endotérmica;

$\Delta H < 0 \rightarrow$  reação exotérmica.

Reações exotérmicas são mais favoráveis do que as endotérmicas.



# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)

Função termodinâmica relacionada ao grau de dispersão ou de desordem de um sistema.

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ 2a. Lei da Termodinâmica

“A entropia total do Universo aumenta continuamente”

## ✓ Espontaneidade das reações pela entropia

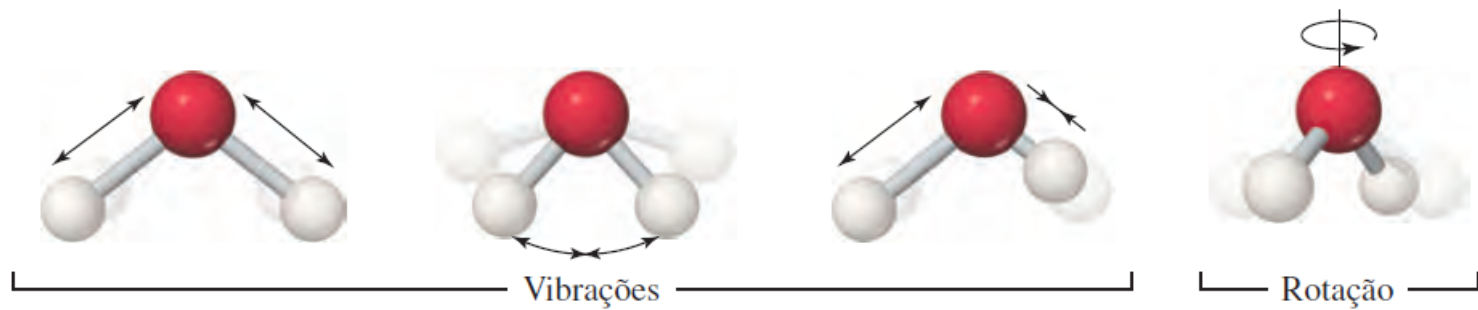
Quanto maior a entropia, mais favorável é uma reação.

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)

**Estado** – descrição macroscópica do sistema;

Um **microestado** é o único arranjo possível das posições e energias cinéticas das moléculas quando elas estão em um estado termodinâmico específico – “fotografia” de um momento do arranjo submicroscópico do sistema.



# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)

Análise da entropia de um sistema:

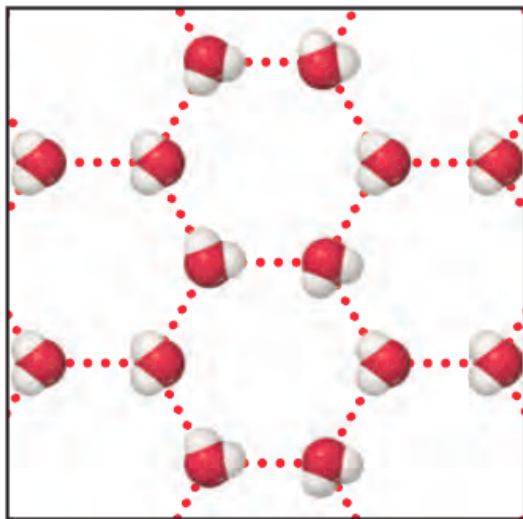
- ✓ Temperatura ou volume;
- ✓ Número de partículas que se movem de modo independente
  - seu aumento acarreta um aumento no número de microestados, que leva a um aumento na entropia;

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)

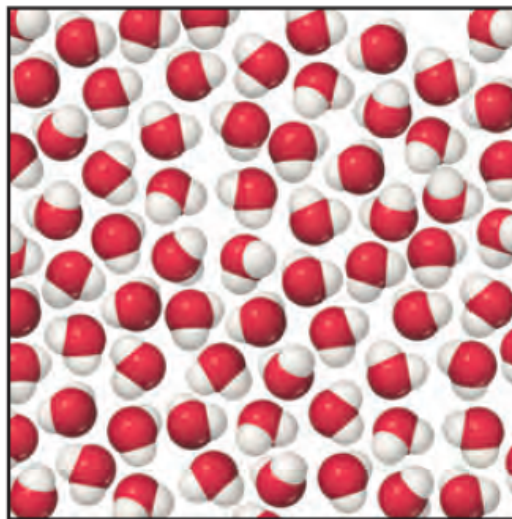
Aumento da entropia

Gelo



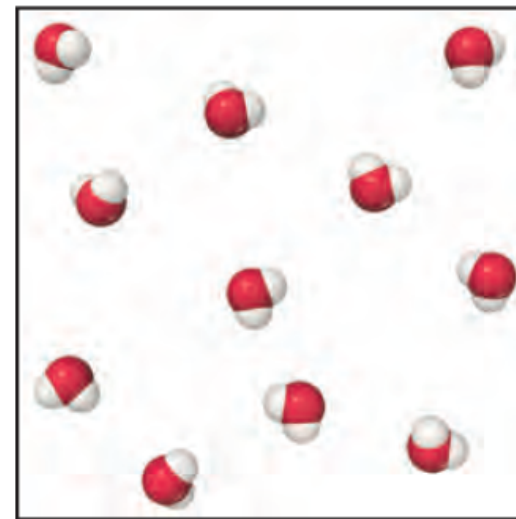
Estrutura cristalina rígida.  
Movimento restrito somente à **vibração**.  
O menor número de microestados.

Água líquida



Maior liberdade em relação à **translação**.  
Livre para **vibrar** e **girar**.  
Maior número de microestados.

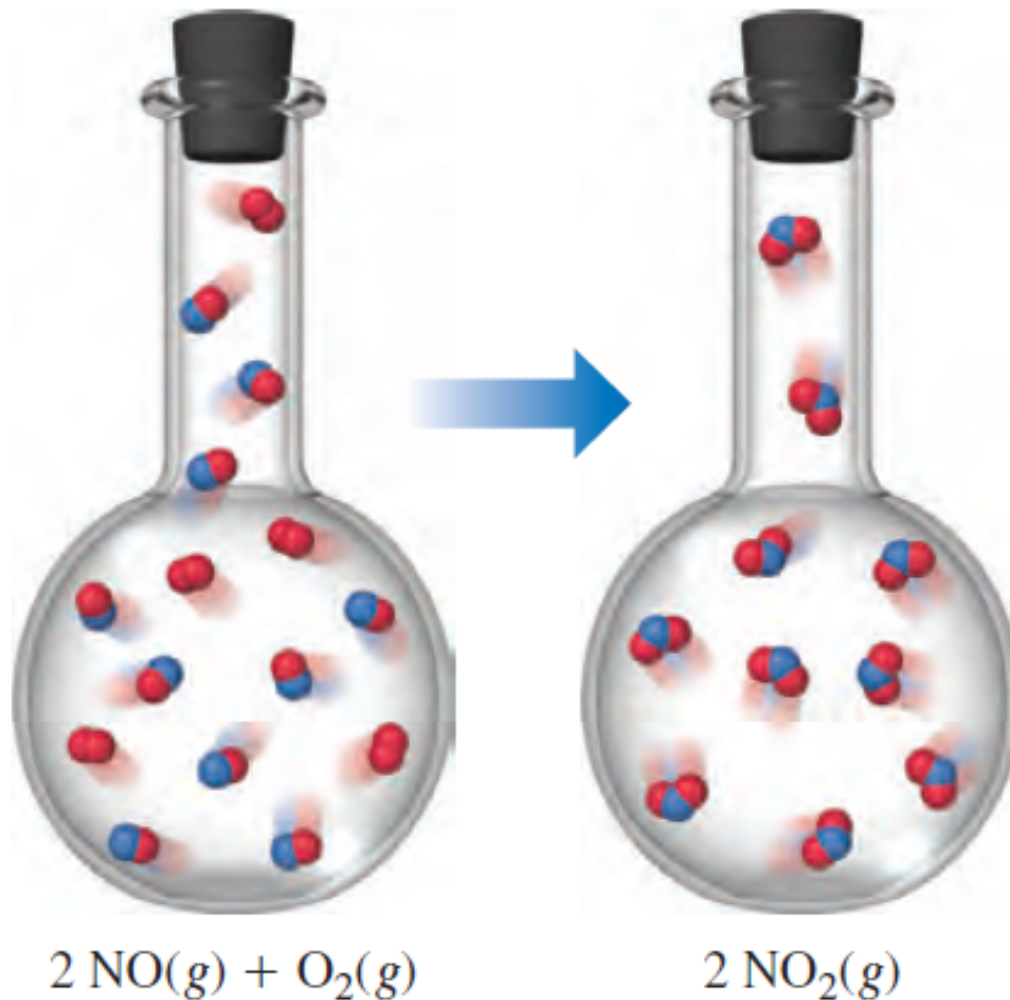
Vapor d'água



Moléculas se espalham, são essencialmente independentes umas das outras.  
Total liberdade de **translação**, **vibração** e **rotação**.  
O maior número de microestados.

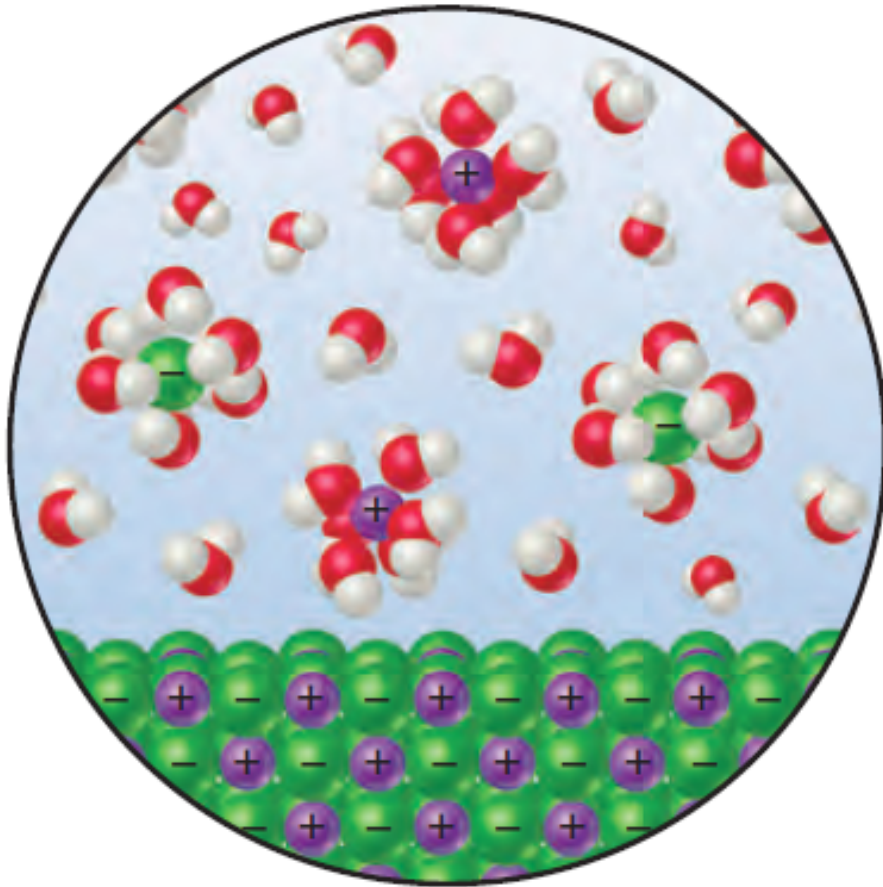
# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)



# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)



- ✓ Íons mais desordenados;
- ✓ Moléculas de água mais organizadas.

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Entropia (S)

Função termodinâmica relacionada ao grau de dispersão ou de desordem de um sistema.

- ✓ Um cristal altamente organizado a 0K - entropia zero;
- ✓ Para uma mesma substância:  
 $S_{\text{gases}} > S_{\text{líquidos}} > S_{\text{sólidos}}$ ;
- ✓  $S_{\text{moléculas simples}} < S_{\text{moléculas mais complexas}}$ ;
- ✓ Dissolução de um líquido ou sólido em um solvente aumenta a entropia do sistema.



# Espontaneidade das reações químicas

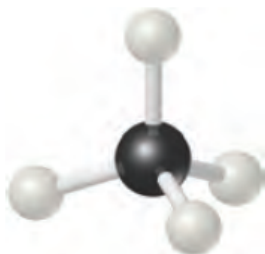
## ✓ 3a. Lei da Termodinâmica

“A entropia de uma substância cristalina perfeita, pura, no zero absoluto é igual a zero:  $S(0\text{ K}) = 0$ ”

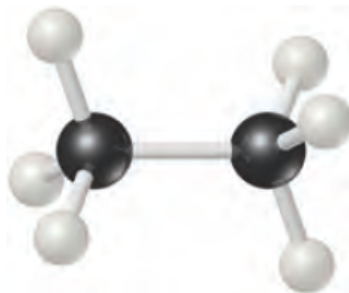
- ✓ Possibilidade de usar medidas experimentais para determinar o valor absoluto da entropia,  $S$ , a partir da variação capacidade calorífica de uma substância;
- ✓ Unidade joules por mol-kelvin (J/mol-K);
- ✓ Valores tabelados.

# Espontaneidade das reações químicas

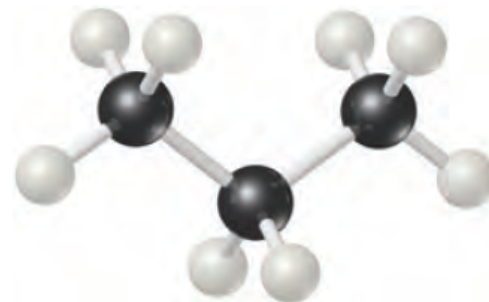
## ✓ Entropia (S)



Metano, CH<sub>4</sub>  
 $S^\circ = 186,3 \text{ J/mol-K}$



Etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
 $S^\circ = 229,6 \text{ J/mol-K}$



Propano, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>  
 $S^\circ = 270,3 \text{ J/mol-K}$

- ✓ A entropia aumenta à medida que o número de átomos na molécula aumenta.

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

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Energia Livre de Gibbs

Função de estado que permite cruzar as variáveis entalpia, entropia e temperatura para analisar, com informações apenas do sistema, se é favorável obter os produtos de uma reação ou não.

| Combustão Butano                                                                                                                       | Combustão Acetileno                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_4\text{H}_{10(g)} + \frac{13}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4 \text{CO}_{2(g)} + 5 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{calor}$ | $\text{C}_2\text{H}_{2(g)} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{calor}$ |
| Liberação de energia para o ambiente $\Delta H < 0$                                                                                    | Liberação de energia para o ambiente $\Delta H < 0$                                                                           |
| Volume gasoso: 7,5V $\rightarrow$ 9V<br>Aumento da entropia do sistema                                                                 | Volume gasoso: 3,5V $\rightarrow$ 3V<br>Diminuição da entropia do sistema                                                     |

# Espontaneidade das reações químicas

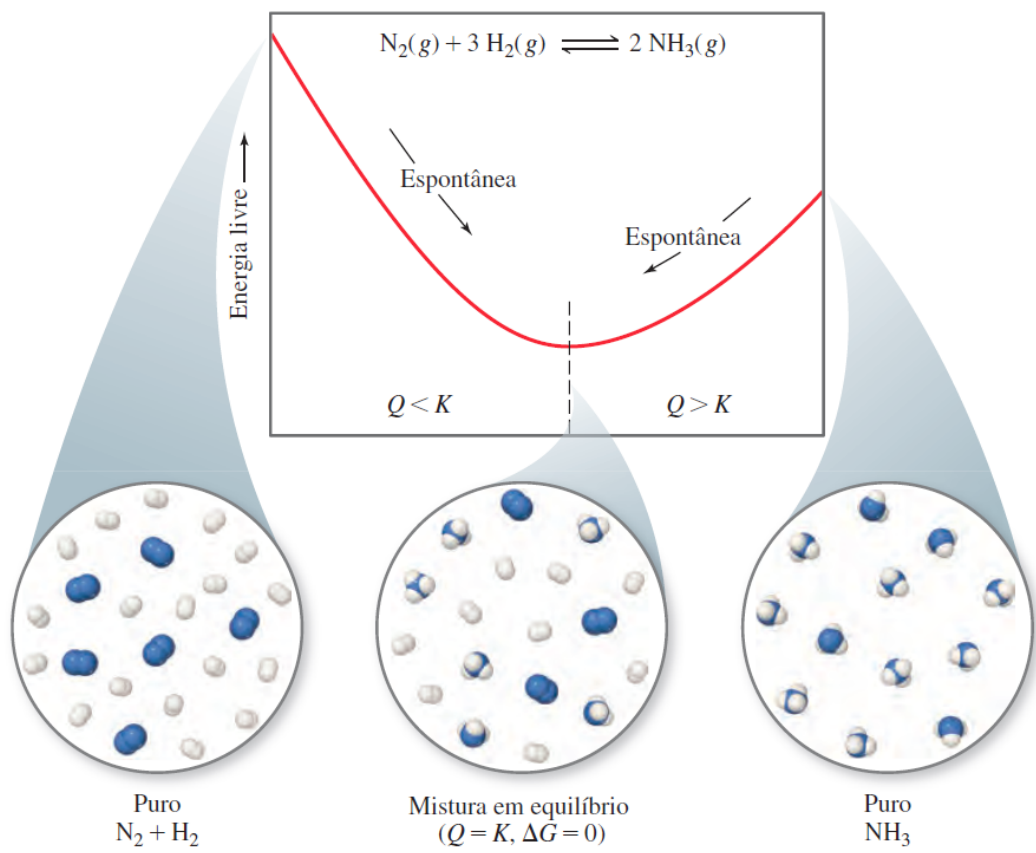
## ✓ Espontaneidade das reações

- ✓ Se  $\Delta G < 0$ , a reação é espontânea no sentido direto.
- ✓ Se  $\Delta G = \text{zero}$ , a reação está em equilíbrio.
- ✓ Se  $\Delta G > 0$ , a reação no sentido direto não é espontânea (trabalho deve ser realizado para que ela ocorra), mas a reação inversa é espontânea.

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

# Espontaneidade das reações químicas

## ✓ Espontaneidade das reações

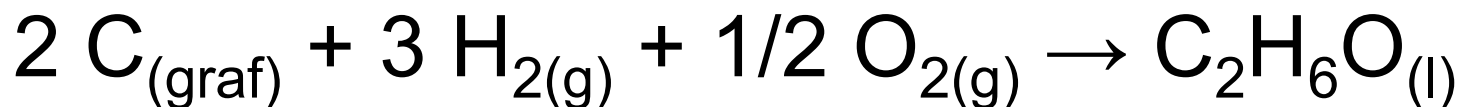


- Em reações que atingem equilíbrio, a energia livre do sistema diminui progressivamente à medida que a reação move no sentido do equilíbrio, que representa um mínimo na energia livre.

# Cálculo da entalpia

## ✓ Entalpia padrão de formação

Variação de entalpia da reação de formação dessa substância a partir de substâncias simples em seu estado padrão



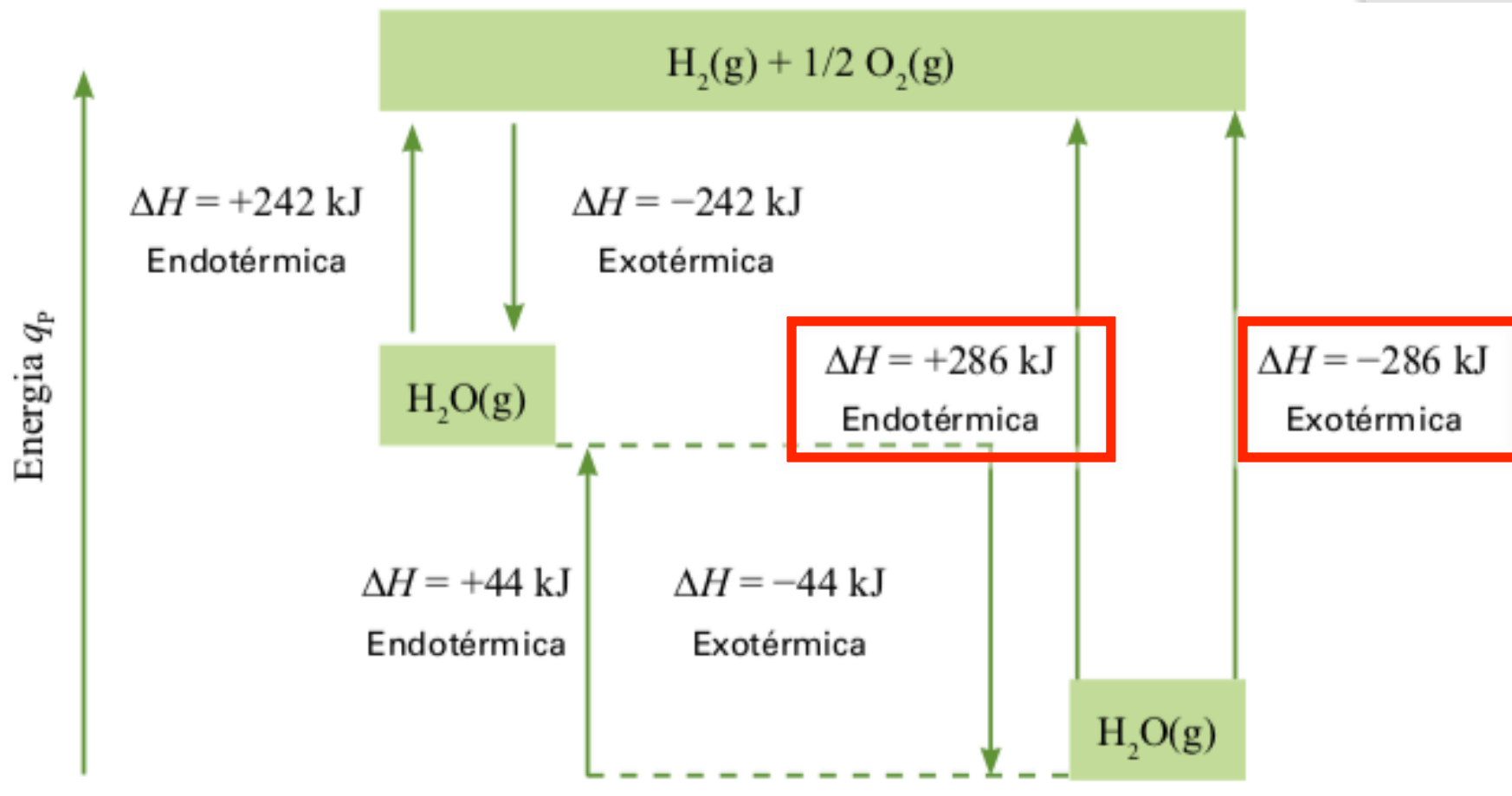
$$\Delta H = -277,6 \text{ KJ/mol}$$

Tabela 15 -1:  $\Delta H_f^\circ$  para alguns compostos de interesse ambiental e energético

| Compostos                           | Nome                   | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>                   | Carbonato d cálcio     | -1207.0                     |
| CH <sub>4</sub> (g)                 | Metano                 | -74.8                       |
| CH <sub>3</sub> OH(l)               | Metanol                | -238.6                      |
| CO(g)                               | Monóxido de carbono    | -110.5                      |
| CO <sub>2</sub> (g)                 | Dióxido de carbono     | -393.5                      |
| H <sub>2</sub> O(l)                 | Água líquida           | -285.8                      |
| H <sub>2</sub> O(g)                 | Água gasosa            | -241.8                      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)  | Ácido sulfúrico        | -811.3                      |
| NH <sub>3</sub> (g)                 | Amônia                 | -46.2                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)   | etileno                | +52.3                       |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)   | propano                | -103.8                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l) | etanol                 | -277.6                      |
| NO(g)                               | Monóxido de nitrogênio | +90.4                       |
| NO <sub>2</sub> (g)                 | Dióxido de nitrogênio  | +33.9                       |
| SO <sub>2</sub> (g)                 | Dióxido de enxofre     | -296.1                      |

Fonte: CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 89th ed. editor-in-chief, David R. Lide, Boca Raton, London: CRC, 2008.

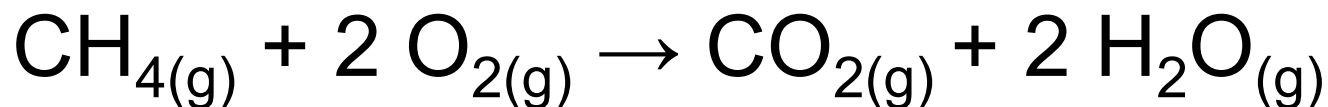
# Cálculo da entalpia





# Cálculo da entalpia

## ✓ Variação da Entalpia em uma reação



| Substância                    | $\text{CH}_{4(g)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{CO}_{2(g)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ |
|-------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| $\Delta H_f$ a 298 K (KJ/mol) | - 74,8             | 0                 | - 393,5            | - 241 KJ                   |

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

$$\Delta H = [(\Delta H_f \text{CO}_2) + 2. (\Delta H_f \text{H}_2\text{O})] - [2. (\Delta H_f \text{O}_2) + (\Delta H_f \text{CH}_4)]$$

$$\Delta H = [(-393,5) + 2. (-241,8)] - [2. (0) + (-74,8)]$$

$$\Delta H = [-393,5 + (-483,6)] - [0 - 74,8]$$

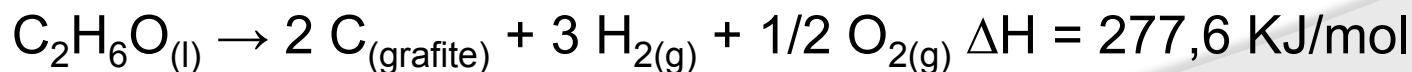
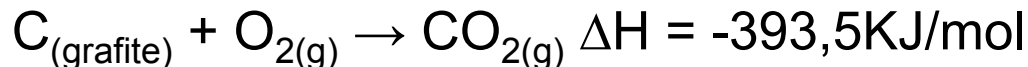
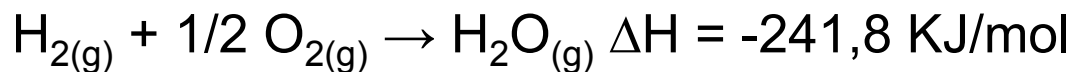
$$\Delta H = - 1177,1 + 74,8$$

$$\Delta H = - 1102,3 \text{ KJ/mol}$$

# Cálculo da entalpia

## ✓ Lei de Hess

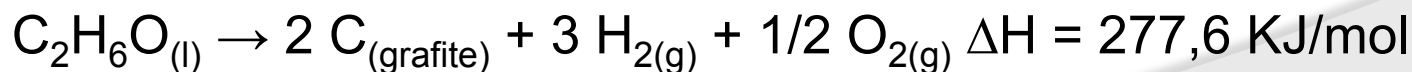
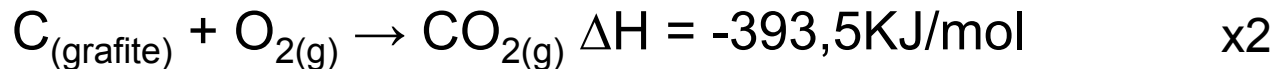
“A variação de entalpia de uma reação independe das etapas pelas quais a reação passou”



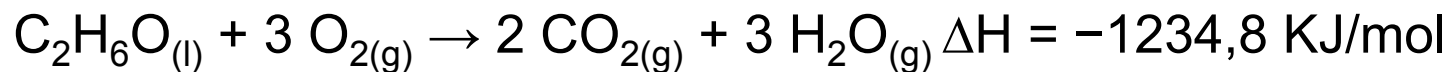
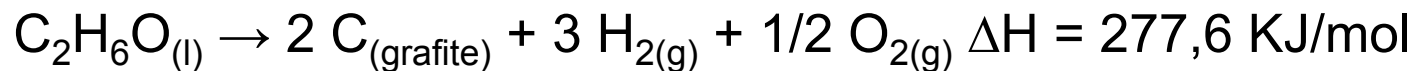
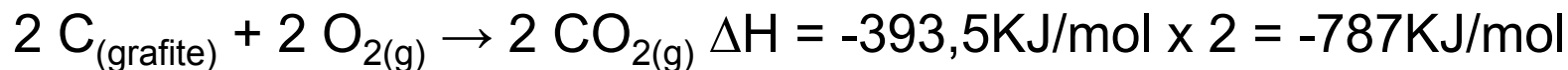
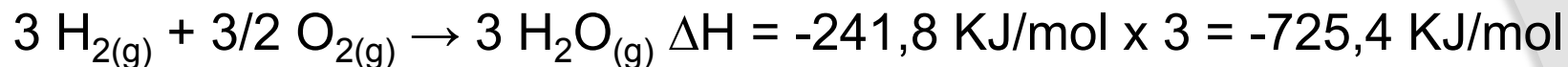
# Cálculo da entalpia

## ✓ Lei de Hess

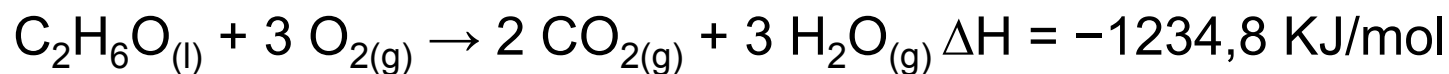
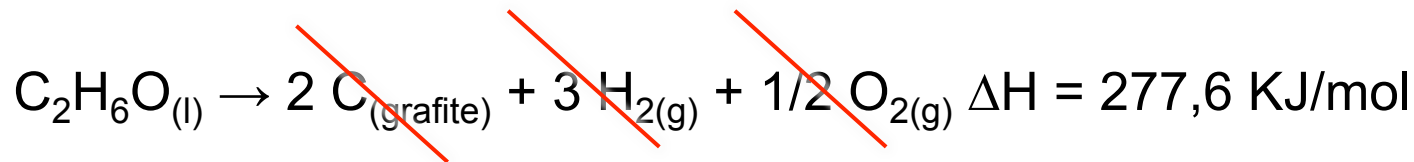
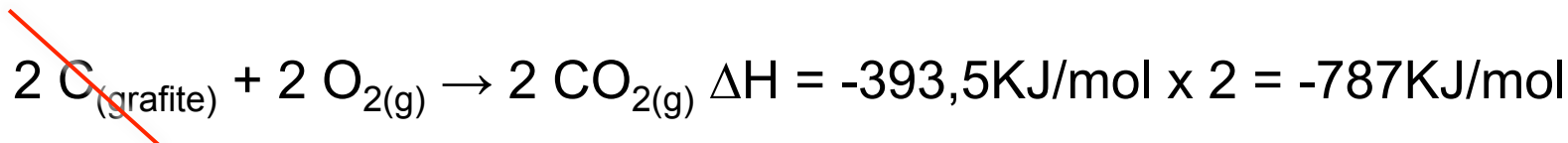
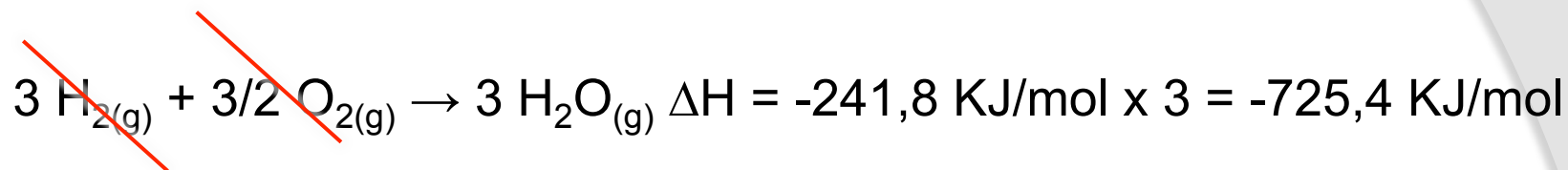
“A variação de entalpia de uma reação independe das etapas pelas quais a reação passou”



# Cálculo da entalpia



# Cálculo da entalpia



# Espontaneidade das reações químicas

- ✓ Termodinâmica: direção e extensão das reações espontâneas;

