



The slide header features the USP logo (Universidade de São Paulo) on the left and the CENA logo (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) on the right. The text is centered and includes the course code CEN5806, the title 'Fundamentos de Química Aplicados à Agricultura e ao Ambiente', the professor's name 'Prof. Alex Virgilio', and his email 'alexvirgilio@cena.usp.br'. The semester and year '2º Sem 2020' are noted in the bottom right corner.

USP
Universidade de São Paulo

Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

cena

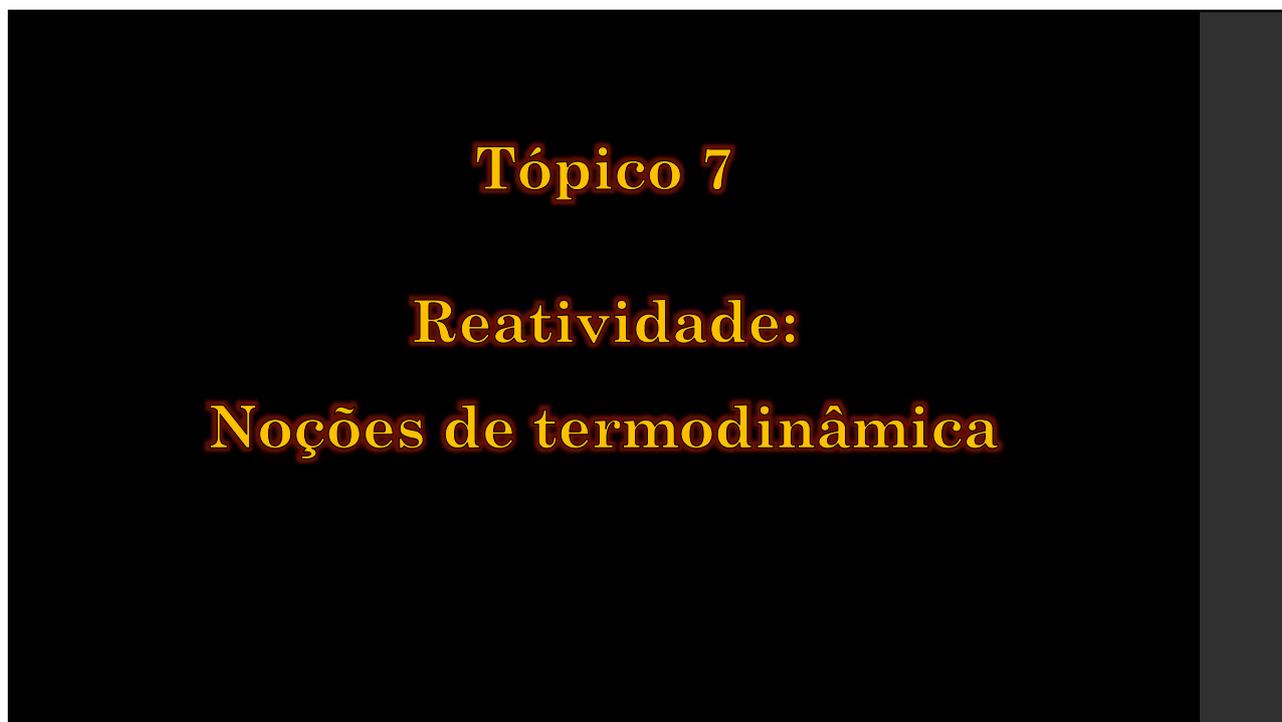
CEN5806

**Fundamentos de Química
Aplicados à Agricultura e
ao Ambiente**

Prof. Alex Virgilio

alexvirgilio@cena.usp.br

2º Sem
2020

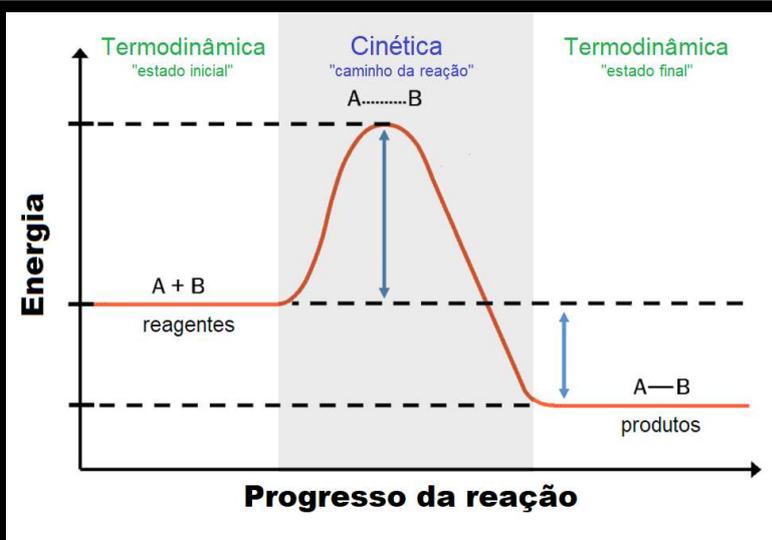


The slide content is centered and features the title 'Tópico 7' followed by 'Reatividade:' and 'Noções de termodinâmica'.

Tópico 7

Reatividade:

Noções de termodinâmica

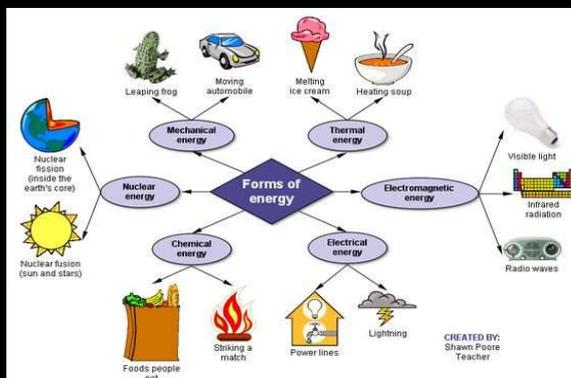
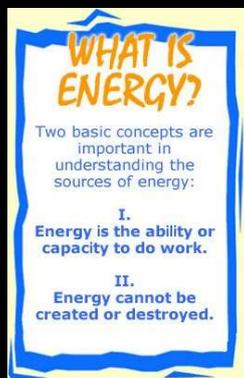


Termodinâmica – A reação é espontânea ou não?

Cinética – Com qual velocidade e por qual caminho ela ocorre?

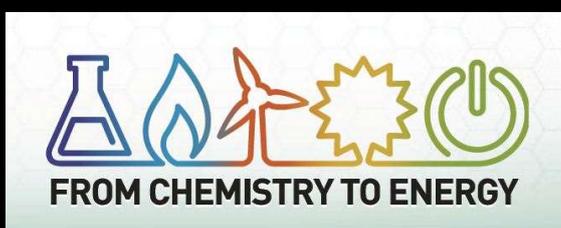
O que é energia?

- Do grego “**ENERGEIA**” que significa operação ou atividade, proveniente de “**EN**” = em + “**ERGON**” = trabalho ou ação
- **Energia** é a habilidade de realizar trabalho e o que possibilita as transformações da matéria



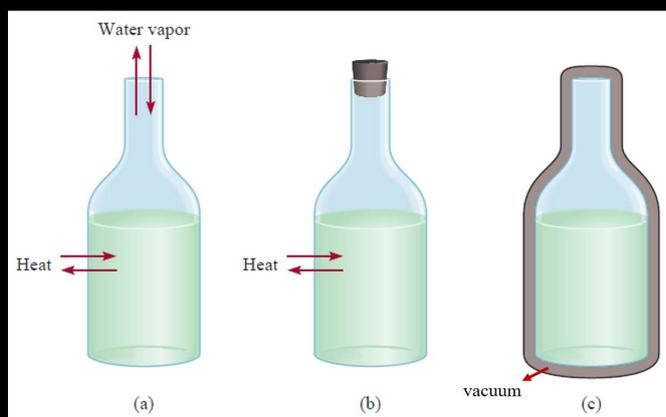
Termodinâmica Química

- A termodinâmica química refere-se às conversões de energia química em energia térmica e vice-versa, que ocorrem durante uma reação química
- Ela estuda as variáveis a elas relacionadas, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs
- Todas as conversões são feitas dentro dos limites regidos pelas leis da termodinâmica



Sistemas termodinâmicos

O que é um sistema? O que é a vizinhança?



Um **sistema termodinâmico** é definido como uma quantidade de matéria ou uma região no espaço em que a atenção é focada na análise de um problema.

A **vizinhança** é definida como sendo a parte ou região que rodeia um sistema.

Um sistema separa-se de sua vizinhança por uma fronteira.

Aberto x Fechado x Isolado

Funções de estado

- Dependem apenas do estado inicial e final do sistema



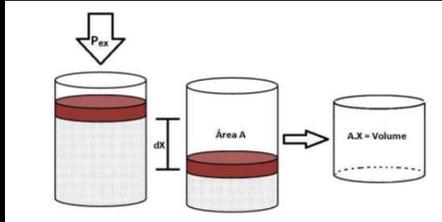
- Massa (m)
- Qtde de matéria (n)
- Temperatura (T)
- Pressão (P)
- Energia interna (U)
- Entalpia (H)
- Entropia (S)
- Energia livre de Gibbs (G)

Energia de um sistema

- **Energia interna (U)**: conteúdo total de energia armazenada em um sistema (capacidade de realizar trabalho)
- U não pode ser medido - inclui as energias de todos os átomos, elétrons e componentes dos núcleos.
- O melhor que podemos fazer é medir as **variações de energia (ΔU)**
- Exemplo: Se um sistema realiza apenas um trabalho de 15 J, ele consumiu uma parte da energia armazenada, dizemos que sua energia interna diminuiu em 15 J, ou $\Delta U = -15 \text{ J}$
- A energia interna de um sistema pode ser alterada pela realização de **trabalho (w)** ou troca de **calor (q)** com a vizinhança

Energia e trabalho

- O **trabalho (w)** é realizado quando move-se um objeto com alguma massa de encontro a uma força de resistência (Ex: mover um êmbolo ou pistão)

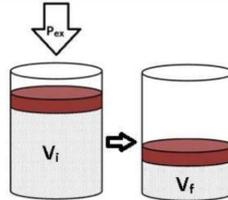


$$w = -F \cdot d \quad P = F/A$$

$$w = -P \cdot \underbrace{A \cdot d}_{\Delta V}$$

$$w = -P \cdot \Delta V$$

Trabalho de compressão de um pistão



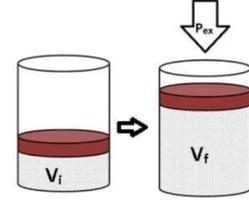
$$V_f < V_i$$

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V$$

Trabalho positivo, o meio externo realiza trabalho sobre o sistema

Supondo $Q = 0$, $\Delta U = W$, $\Delta U > 0$

Trabalho de expansão de um pistão



$$V_f > V_i$$

$$W = -P_{ex} \cdot \Delta V$$

Trabalho positivo, o sistema realiza trabalho ao meio externo

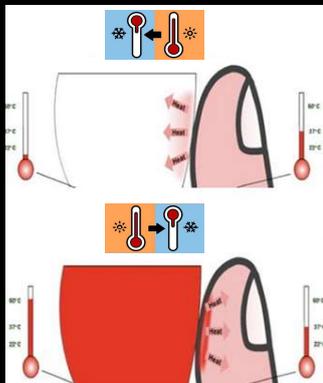
Supondo $Q = 0$, $\Delta U = W$, $\Delta U < 0$

Energia e calor

- Calor (q)** é a energia transferida em função de uma diferença de temperatura
- Se não realizar trabalho, $\Delta U = q$

- +q se a energia entra no sistema
- q se a energia sai do sistema

O que você sente em cada situação?



...e por falar em calor



Medidas de calor

- **Caloria (c)** – é a energia necessária para elevar em 1°C uma massa de 1g de H₂O

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$$

Valor Calórico (kcal)	380	95	4%
Carboidratos disponíveis (g)	89	22	6%
Proteínas (g)	4	1	2%
Gordura (g)	0	0	0
Coolesterol (mg)	0	0	0
Fibra alimentar total (g)	2	0,5	2%
Sódio (mg)	680	170	7%

(1) % Valores Diários de Referência com base em uma dieta de 2.500 calorias de acordo com a Res. n. 40 de 21/03/01 da ANVS.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL		
Porção de 200 ml (1 copo)		
Quantidade por porção		% VD (*)
Valor energético	70 kcal = 298 kJ	4
Carboidratos	7,9 g	3
Proteínas	7,2 g	10

- O acompanhamento da mudança de temperatura é um modo de medir o calor transferido
- Para converter uma mudança de temperatura em calor, é necessário conhecer a **capacidade calorífica (C)**

$$\text{Capacidade calorífica} = \frac{\text{calor fornecido}}{\text{aumento de temperatura ocasionado}}$$

Capacidade calorífica (C)

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$q = C \cdot \Delta T$$

- Quanto maior for a quantidade de material, mais calor é necessário para aumentar sua temperatura
- Para isso, é comum considerar as capacidades caloríficas **específica** e **molar**

Capacidade calorífica **específica (C_s, calor específico)**, relaciona-se à **massa da substância**

$$C_s = \frac{C}{m}$$

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

Capacidade calorífica **molar (C_m)**, relaciona-se à **quantidade de matéria da substância**

$$C_m = \frac{C}{n}$$

$$q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$

Exemplo

Qual a quantidade de calor deve ser adicionada para elevar a temperatura de um copo de café (250 mL) de 20,5 °C para 95,6°C. Suponha que água e café tenham a mesma densidade e capacidade calorífica específica ($C_s = 4,184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$)

$$\text{Massa de café} = 250 \text{ ml} \times 1 \text{ g/mL} = 250 \text{ g}$$

$$\Delta T = T_f - T_i = 95,6 - 20,5 = 75,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

$$q = 250 \text{ (g)} \cdot 4,184 \text{ (J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot 75,1 \text{ (} ^\circ\text{C)}$$

$$q = 79.000 \text{ J}$$

$$q = + 79 \text{ kJ}$$

Note: q é positivo (calor foi transferido da vizinhança para o café)

Exercício em aula

Uma piscina contém 20.000 litros de água. Sabendo que durante a noite a mesma perde $4,18 \times 10^5 \text{ kJ}$ em calor, qual a variação de temperatura da piscina? Qual seria a variação para um piscina, com a mesma massa, porém de ar?

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

Note que o calor é negativo nesse caso (transferido da piscina para a vizinhança)

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \times 10^3 \text{ L} \times 1 \text{ g/mL} = 20 \times 10^6 \text{ g}$$

$$q = - 4,18 \times 10^5 \text{ kJ} \quad \Delta T = ?$$

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

$$- 4,18 \times 10^5 \text{ kJ} = 20 \times 10^6 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ (J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = -5 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (água)}$$

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

$$- 4,18 \times 10^5 \text{ kJ} = 20 \times 10^6 \text{ g} \cdot 1,01 \text{ (J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = -20,9 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (ar)}$$

TABELA 4A.2 Capacidades caloríficas específicas e molares de materiais comuns*

Material	Capacidade calorífica específica, $C_s \text{ (J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1})$	Capacidade calorífica molar $C_m \text{ (J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
ar	1,01	—
benzeno	1,05	136
bronze	0,37	—
cobre	0,38	33
etanol	2,42	111
vidro (Pyrex)	0,78	—
granito	0,80	—
mármore	0,84	—
polietileno	2,3	—
aço inoxidável	0,51	—
água: sólida	2,03	37
líquida	4,184	75
vapor	2,01	34

* Outros dados estão disponíveis nos Apêndices 2A e 2D. Os dados apresentados pressupõem pressão constante. As capacidades caloríficas específicas usam, comumente, unidades em graus Celsius, e as capacidades caloríficas molares usam kelvins. Todos os valores, exceto o do gelo, são em 25°C.

Primeira Lei da Termodinâmica (Conservação da energia)

“A energia não pode ser criada nem destruída, ela só pode ser transformada”

- Quando um sistema realiza **apenas trabalho**: $\Delta U = w$
- Quando um sistema **apenas troca calor**: $\Delta U = q$
- Portanto, em um sistema fechado:

$$\Delta U = q + w$$

Mudança	Convenção de sinal	Efeito sobre U_{sistema}
Calor transferido vizinhança \rightarrow sistema	$q > 0 (+)$	U aumenta
Calor transferido sistema \rightarrow vizinhança	$q < 0 (-)$	U diminui
Trabalho realizado vizinhança \rightarrow sistema	$w > 0 (+)$	U aumenta
Trabalho realizado sistema \rightarrow vizinhança	$w < 0 (-)$	U diminui

Exemplo

Um motor de carro realiza 520 kJ de trabalho e perde 220 kJ na forma de calor. Qual a variação da energia interna do sistema do motor?



$$\Delta U = q + w$$

$w = - 520 \text{ kJ}$ (realizou trabalho do sistema para a vizinhança)

$q = - 220 \text{ kJ}$ (calor foi transferido do sistema para a vizinhança)

$$\Delta U = - 220 + (-520)$$

$$\Delta U = - 740 \text{ kJ}$$

Entalpia (H)

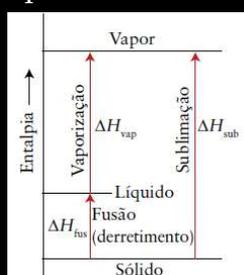
- A maioria das reações químicas em laboratório são realizadas em frascos abertos, ou seja, com **pressão atmosférica constante**
- Com isso, é útil ter uma grandeza específica para **medir a transferência de calor em reações químicas** sob essas circunstâncias
- A quantidade de calor de uma substância, a pressão constante, é denominada **entalpia (H)**
- Assim como para U, não mede-se o valor de H e sim a sua variação (ΔH)

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

Mudança	Convenção de sinal
Energia transferida vizinhança \rightarrow sistema	$\Delta H > 0 (+)$
Energia transferida sistema \rightarrow vizinhança	$\Delta H < 0 (-)$

Variação de Entalpia (ΔH) em mudanças de fase

- As mudanças de fase também envolvem transferência de energia e variação de entalpia de uma substância (m)



Substância	Fórmula	Ponto de fusão, T_f/K	$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ponto de ebulição, T_b/K	$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)
acetona	CH ₃ COCH ₃	177,8	5,72	329,4	29,1
amônia	NH ₃	195,4	5,65	239,7	23,4
benzeno	C ₆ H ₆	278,6	10,59	353,2	30,8
etanol	C ₂ H ₅ OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélio	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercúrio	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
metano	CH ₄	90,7	0,94	111,7	8,2
metanol	CH ₃ OH	175,2	3,16	337,8	35,3
água	H ₂ O	273,2	6,01	373,2	40,7

Entalpia de vaporização (ΔH_{vap})

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_m (\text{vapor}) - \Delta H_m (\text{líquido})$$

Entalpia de fusão (ΔH_{fus})

$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_m (\text{líquido}) - \Delta H_m (\text{sólido})$$

Entalpia de sublimação (ΔH_{sub})

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_m (\text{vapor}) - \Delta H_m (\text{sólido})$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

Variação de Entalpia (ΔH) em reações químicas

- Todas as reações químicas acompanham uma variação de entalpia



- A formação da água é um processo que **libera energia** para a vizinhança

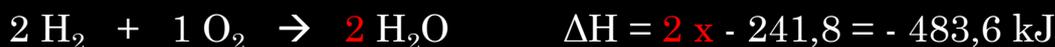
PROCESSO EXOTÉRMICO: ($\Delta H < 0$)



- A decomposição da água é um processo de **absorve energia** da vizinhança

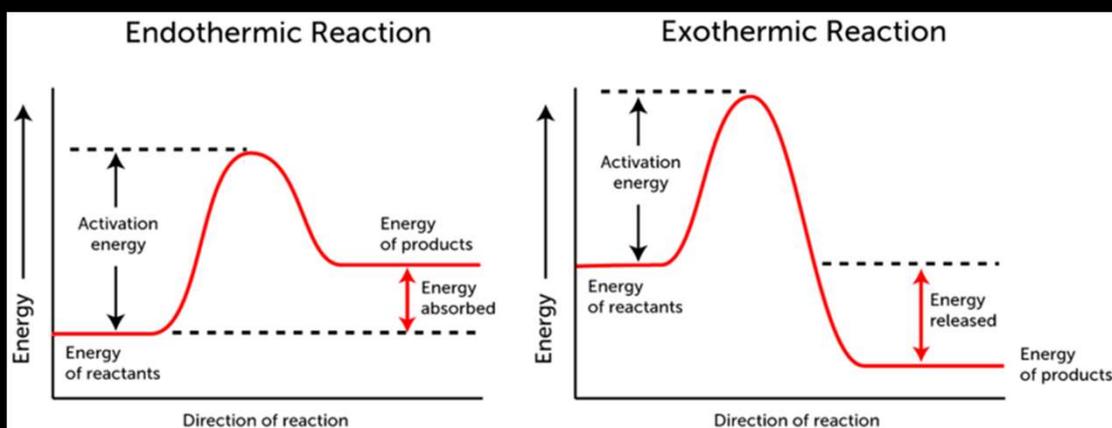
PROCESSO ENDOTÉRMICO: ($\Delta H > 0$)

- O ΔH é proporcional à **nº de mols** (expressa-se $\Delta H = \text{___ kJ / mol}$)



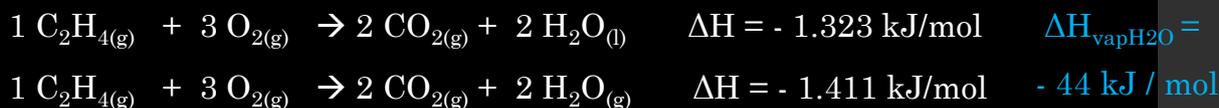
Processos endotérmicos e exotérmicos

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



Estado padrão (ΔH^0)

Por que as variações de entalpia são diferentes?



- A entalpia de reação depende de condições (como a por exemplo a pressão)
- O **estado padrão (0)** é quando uma substância se encontra em sua forma pura, em exatamente 1 bar de pressão (0,987 atm) e geralmente a 25°C (298 K)
- A **entalpia padrão de reação (ΔH^0)** é a entalpia de reação quando os reagentes e produtos se encontram em seus estados padrão.



Entalpias padrão de combustão (ΔH_c^0)



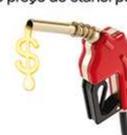
TABELA 4D.1 Entalpias padrão de combustão em 25°C^*

Substância	Fórmula	$\Delta H_c^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)	Entalpia específica (kJ·g ⁻¹)	Densidade de entalpia (kJ·L ⁻¹)
benzeno	C ₆ H ₆ (l)	-3268	41,8	3,7 × 10 ⁴
carbono	C(s, grafita)	-394	32,8	7,4 × 10 ⁴
etanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-1368	29,7	2,3 × 10 ⁴
etino (acetileno)	C ₂ H ₂ (g)	-1300	49,9	53
glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808	15,59	2,4 × 10 ⁴
hidrogênio	H ₂ (g)	-286	142	12
metano	CH ₄ (g)	-890	55	36
octano	C ₈ H ₁₈ (l)	-5471	48	3,4 × 10 ⁴
propano	C ₃ H ₈ (g)	-2220	50,35	91
ureia	CO(NH ₂) ₂ (s)	-632	10,52	1,4 × 10 ⁴

Como saber qual combustível está mais vantajoso?
Divide-se o preço do etanol pelo da gasolina

Se o resultado for maior que **0,7** vale abastecer com gasolina

Se o resultado for menor que **0,7** vale abastecer com etanol



$$\frac{D\Delta H_{\text{octano}}}{D\Delta H_{\text{etanol}}} = \frac{3,4 \times 10^4}{2,3 \times 10^4} = 0,68$$

Coincidência??

Exemplo

Qual a quantidade de calor liberada na queima de 454 g de propano (C₃H₈) ?



$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ ----- } 44 \text{ g} \\ x \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ ----- } 454 \text{ g} \\ X = 10,3 \text{ mols} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ ----- } - 2.220 \text{ kJ} \\ 10,3 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ ----- } \Delta H \\ \Delta H = - 22.900 \text{ kJ} \end{array}$$

Exercício em aula

A sacarose pode ser oxidada a CO₂ e H₂O para produzir energia para o organismo. Calcule a variação de entalpia para a oxidação de 1 colher de chá (5 g) do açúcar. Converta o valor obtido para quilocalorias (1 cal = 4,18 J). Dados: C = 12 g/mol, H = 1 g/mol, O = 16 g/mol.



$$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342 \text{ g/mol}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \text{ ----- } 342 \text{ g} \\ x \text{ mol} \text{ ----- } 5 \text{ g} \\ x = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mols} \end{array}$$

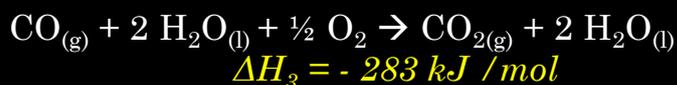
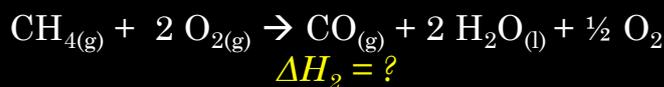
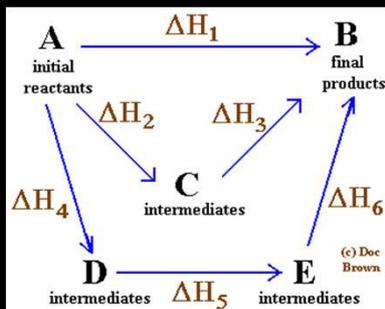
$$\begin{array}{r} 1 \text{ kcal ----- } 4,18 \text{ kJ} \\ x \text{ ----- } -82 \text{ kJ} \\ x = - 19,6 \text{ kcal/mol} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \text{ ----- } - 5.645 \text{ kJ} \\ 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \text{ ----- } \Delta H \\ \Delta H = -82 \text{ kJ} \end{array}$$

Lei de Hess (Soma das Entalpias)

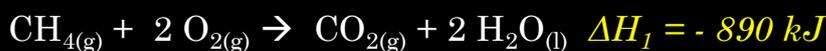
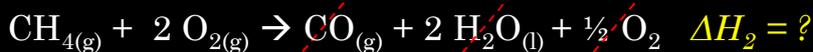
“Se uma reação for a soma de outras reações, o ΔH do processo global é a soma dos valores de ΔH dos processo individuais”

Conhecendo-se as entalpias de formação do CO_2 (ΔH_1 e ΔH_3) qual o calor liberado (ΔH_2) da reação de formação do CO ?



Lei de Hess

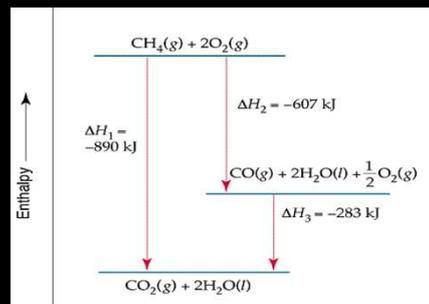
Se necessário, multiplique e/ou inverta as equações (e os valores/sinais de ΔH)



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = -890 - (-283) = -607 \text{ kJ/mol}$$



Entalpias padrão de formação (ΔH_f°)

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

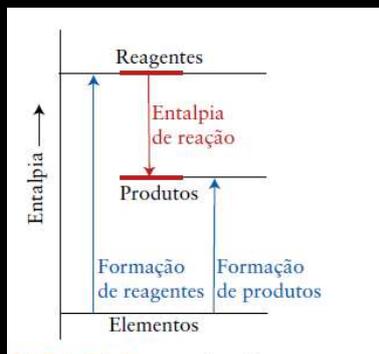


TABELA 4D.2 Entalpias padrão de formação em 25°C*

Substância	Fórmula	$\Delta H_f^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)	Substância	Fórmula	$\Delta H_f^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)
Compostos inorgânicos			Compostos orgânicos		
Amônia	NH ₃ (g)	-46,11	benzeno	C ₆ H ₆ (l)	+49,0
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	-393,51	etanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-277,69
Monóxido de carbono	CO(g)	-110,53	etino	C ₂ H ₂ (g)	+226,73
Tetróxido de dinitrogênio	N ₂ O ₄ (g)	+9,16	(acetileno)		
Cloreto de hidrogênio	HCl(g)	-92,31	glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268
Fluoreto de hidrogênio	HF(g)	-271,1	metano	CH ₄ (g)	-74,81
Dióxido de nitrogênio	NO ₂ (g)	+33,18			
Óxido nítrico	NO(g)	+90,25			
Cloreto de sódio	NaCl(s)	-411,15			
Água	H ₂ O(l)	-285,83			
	H ₂ O(g)	-241,82			

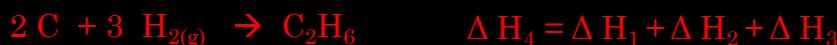
Exercício em aula

Qual é a variação de entalpia para a formação do etano (C₂H₆) a partir de carbono (C) e hidrogênio (H₂)?



$$\Delta H_4 = -1641 + 1560$$

$$\Delta H_4 = -81 \text{ kJ}$$



Espontaneidade

- Uma mudança espontânea é a que tende a ocorrer por si só, sem ser induzida
- Mudanças espontâneas não são necessariamente rápidas

Por que alguns processos são favorecidos e outros não ?



Espontaneidade

Por que alguns processos são reversíveis e outros não ?



Segunda Lei da Termodinâmica (Entropia, S)

“A entropia do universo (sistema + vizinhança) aumenta em processos espontâneos”

- A **entropia (S)** é a propriedade associada à desordem de um sistema
- Processos espontâneos resultam na dispersão de matéria e energia

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

- Estado padrão (ΔS^0): 1 mol, 1 bar, 25 °C

$$\Delta S_{\text{reação}} = \sum S^0_{\text{produtos}} - \sum S^0_{\text{reagentes}}$$

Standard Entropy Values (S°) for Some Substances at 25°C

Substance	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(g)	188.7
Br ₂ (l)	152.3
Br ₂ (g)	245.3
I ₂ (s)	116.7
I ₂ (g)	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH ₄ (methane)	186.2
C ₂ H ₆ (ethane)	229.5

Terceira Lei da Termodinâmica (Entropia)

O ponto de referência para os valores de entropia é o **zero absoluto**

“Em um cristal perfeito a 0K, a entropia é igual a zero (S=0)”

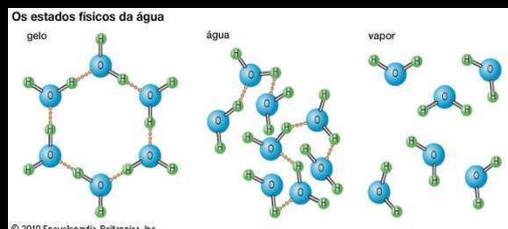
$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Unidade $\Delta S = \text{J} / \text{K}$

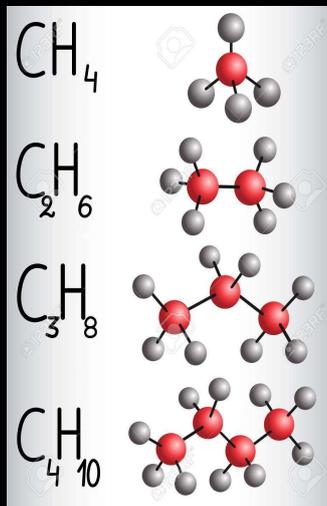
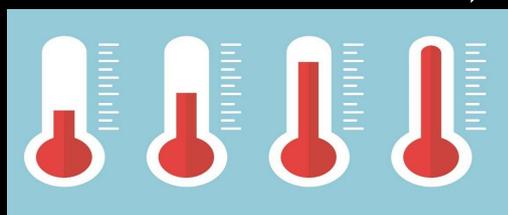
O subscrito “rev” em q significa que a energia tem de ser transferida reversivelmente

- Se muita energia é transferida na forma de calor (q_{rev} grande), ocorre grande **aumento da desordem no sistema** e na entropia
- Para uma **mesma transferência de energia**, ΔS é maior quando a **temperatura é baixa** do que quando ela é alta. Espirro em uma biblioteca silenciosa vs. rua barulhenta, em qual será mais facilmente notado?

Aumento de Entropia



Entropia →



↓ Entropia

Standard Entropy Values (S°) for Some Substances at 25°C	
Substance	S° (J/K · mol)
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188.7
$\text{Br}_2(l)$	152.3
$\text{Br}_2(g)$	245.3
$\text{I}_2(s)$	116.7
$\text{I}_2(g)$	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH_4 (methane)	186.2
C_2H_6 (ethane)	229.5

Espontâneo ou não?

Processos espontâneos resultam em aumento da desordem, porém, nem todo processo com menos ordem é espontâneo

Tipo	ΔH^0 sistema	ΔS^0 sistema	Processo espontâneo?
1	Processo exotérmico ($\Delta H < 0$)	Menos ordem ($\Delta S > 0$)	Espontâneo sob todas as condições
2	Processo exotérmico ($\Delta H < 0$)	Mais ordem ($\Delta S < 0$)	Depende dos valores de ΔH e ΔS . Favorecida em baixas temperaturas
3	Processo endotérmico ($\Delta H > 0$)	Menos ordem ($\Delta S > 0$)	Depende dos valores de ΔH e ΔS . Favorecida em altas temperaturas
4	Processo endotérmico ($\Delta H > 0$)	Mais ordem ($\Delta S < 0$)	Não espontâneo sob todas as condições

A energia livre de Gibbs (G)

- Como a espontaneidade depende de valores de ΔH^0 e ΔS^0 , não seria mais conveniente termos uma única função?
- A energia livre de Gibbs (G), assim como H não pode ser medida
- Porém, sua variação (ΔG) pode ser determinada a partir da temperatura (T) e das variações de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Tipo	ΔG^0 sistema ou reação	Espontânea?
1	$\Delta G < 0$	Reação espontânea
2	$\Delta G > 0$	Reação não espontânea
3	$\Delta G = 0$	Reação em equilíbrio

Espontaneidade e parâmetros termodinâmicos

TABELA 19.4 Efeito da temperatura na espontaneidade de reações

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características da reação	Exemplo
-	+	-	Sempre negativo	Espontânea a todas as temperaturas	$2\text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$
+	-	+	Sempre positivo	Não espontânea a todas as temperaturas; reação inversa sempre espontânea	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
-	-	+	Negativo a baixas T ; positivo a altas T	Espontânea a baixa T ; torna-se não espontânea a altas T	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	-	Positivo a baixas T ; negativo a altas T	Não espontânea a baixas T ; torna-se espontânea a altas T	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Mesmo que uma reação tenha um ΔG negativo, ela pode ocorrer muito lentamente para ser observada.

Exemplo

Determine se a reação abaixo é espontânea ou não a 298K.



	$\text{C}_{(\text{grafite})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$
ΔH_f^0 (kJ/mol)	0	0	-74,9
S^0 (J/ K. mol)	5,6	130,7	186,3

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = \Delta H_{f \text{ prod}}^0 - \Delta H_{f \text{ reag}}^0$$

$$\Delta S_{\text{reação}}^0 = S_{\text{prod}}^0 - S_{\text{reag}}^0$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = [1 \times -74,9] - [(1 \times 0) + (2 \times 0)]$$

$$\Delta S_{\text{r}}^0 = (1 \times 186,3) - [(1 \times 5,6) + (2 \times 130,7)]$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = -74,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{r}}^0 = -80,7 \text{ J/K ou } 0,0807 \text{ kJ/ K.mol}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = \Delta H_{\text{reação}}^0 - T \Delta S_{\text{reação}}^0$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -74,9 - (298 \times -0,0807)$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -50,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 < 0$$

espontânea

Exercício em aula

A conversão do calcário (CaCO_3) a cal (CaO) não é espontânea a 298K. a-) Calcule o valor de ΔG^0 para essa reação; b-) Determine a partir de qual temperatura a reação se torna espontânea



	$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	$\text{CaO}_{(\text{s})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$
ΔH_f^0 (kJ/mol)	-1208	-635	-393
S^0 (J/ K. mol)	92	38	214

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = \Delta H_{f \text{ prod}}^0 - \Delta H_{f \text{ reag}}^0$$

$$\Delta S_{\text{reação}}^0 = S_{\text{prod}}^0 - S_{\text{reag}}^0$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = [(1 \times -635) + (1 \times -393)] - [(1 \times -1208)]$$

$$\Delta S_{\text{r}}^0 = [(1 \times 38) + (1 \times 214)] - [(1 \times 92)]$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = +180 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{r}}^0 = +160 \text{ J/K ou } 0,16 \text{ kJ/ K mol}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = \Delta H_{\text{reação}}^0 - T \Delta S_{\text{reação}}^0$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = \Delta H_{\text{reação}}^0 - T \Delta S_{\text{reação}}^0$$

$$180 = T \times 0,16$$

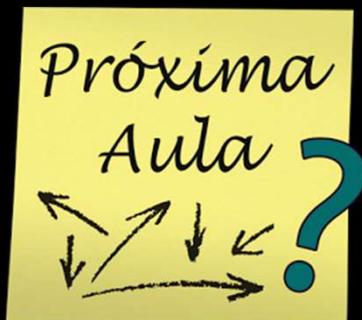
$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = 180 - (298 \times 0,16)$$

$$0 = \Delta H_{\text{reação}}^0 - T \Delta S_{\text{reação}}^0$$

$$T = 1125 \text{ K ou } 852 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = 132,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = T \Delta S_{\text{reação}}^0$$



Reatividade: Noções de cinética)