



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico II – Termodinâmica Química

1

Energia e Química

Prof. Dr. Marcos Lanza

2

Termodinâmica química

- 1ª Lei da Termodinâmica
- Lei de Hess
- 2ª Lei da Termodinâmica
- 3ª Lei da Termodinâmica

3

Energia x Química

Correlação?

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – Gov/Brasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf; 2008 (Acesso em 15/08/2016).

4

Energia x Química

Correlação?

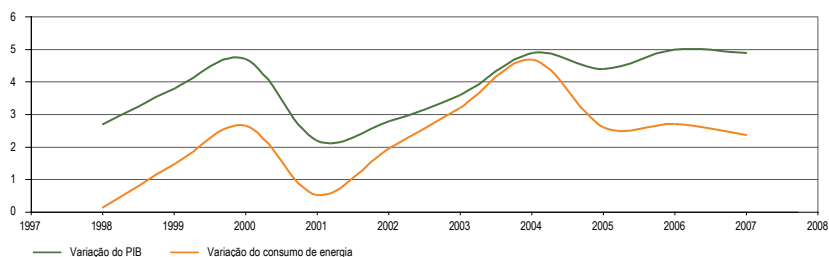


Gráfico 2.1 - Variação do PIB e variação do consumo de energia (1998 - 2007).

Fonte: Ipea, BP, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – GovBrasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf, 2008 (Acesso em 15/08/2016).

5

Energia x Química

Fontes e consumo	Carvão Mineral	Petróleo	Derivados de Petróleo	Gás Natural	Energia Nuclear	Energia Hidrelétrica	Biomassa	Outras fontes*	Total
Indústria	550,57	4,19	325,35	434,28	-	-	187,83	678,24	2.180,46
Transportes**	3,78	0,01	2.104,85	71,28	-	-	23,71	22,80	2.226,43
Outros setores	114,21	0,32	471,39	592,90	-	-	828,57	930,22	2.937,62
Usos não energéticos	29,69	6,55	568,72	134,99	-	-	-	-	739,94

(*) Outras fontes incluem: Geotérmica, solar, eólica etc.

(**) Inclui bunkers marítimos.

Fonte: IEA, 2008.

tep: tonelada equivalente de petróleo

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – GovBrasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf, 2008 (Acesso em 15/08/2016).

6

Energia x Química

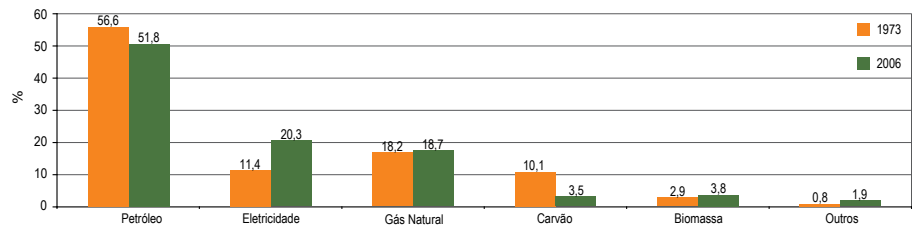


Gráfico 2.2 - Participação das diversas fontes de energia no consumo (1973 e 2006).
Fonte: IEA, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – GovBrasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf, 2008 (Acesso em 15/08/2016).

7

Energia x Química

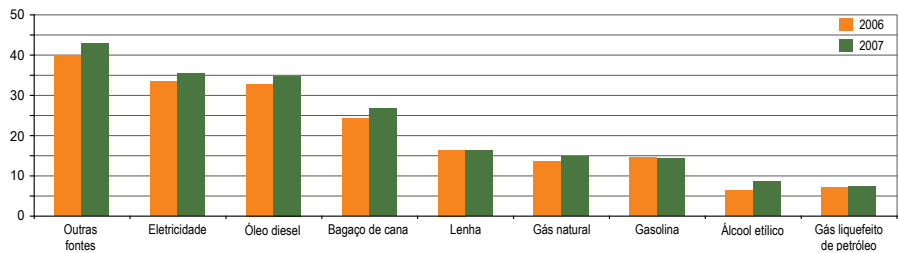


Gráfico 2.4 - Consumo final energético por fonte (Mtep) nos anos de 2006 e 2007.
Fonte: MME, 2008 (Adaptado do BEN 2008).

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – GovBrasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf, 2008 (Acesso em 15/08/2016).

8

Energia x Química

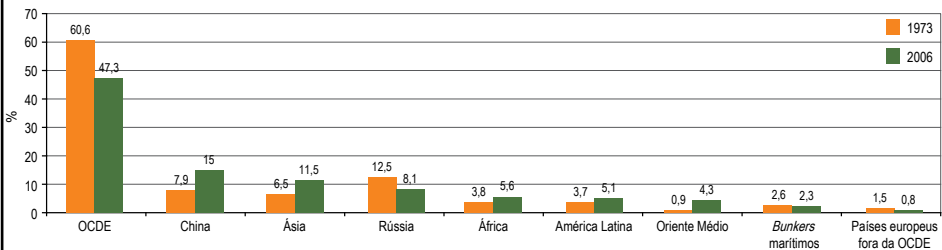


Gráfico 2.3 - Participação das diversas regiões do mundo no consumo de energia em 1973 e 2006.
Fonte: IEA, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – GovBrasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf, 2008 (Acesso em 15/08/2016).

Energia x Química

Tabela 2.4 - Evolução do consumo final energético por fonte (10³ tep)										
Identificação	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Gás natural	4.196	4.305	4.893	6.384	7.552	9.202	10.184	11.448	12.663	13.625
Carvão mineral	2.101	2.084	2.525	2.841	2.759	3.016	3.294	3.594	3.519	3.496
Lenha	12.919	13.296	13.500	13.627	13.699	14.390	15.218	15.752	16.119	16.414
Bagaga de cana	16.674	16.684	16.687	13.381	15.676	17.495	19.355	20.273	21.147	24.208
Lixivia	1.946	2.069	2.246	2.291	2.280	2.456	2.976	3.144	3.342	3.598
Outras recuperações	436	460	641	709	775	804	904	874	907	709
Gás de coqueria	1.382	1.320	1.155	1.247	1.219	1.178	1.259	1.342	1.328	1.289
Coque de carvão mineral	6.695	6.538	5.829	6.506	6.327	6.673	6.688	6.817	6.420	6.137
Eletricidade	25.333	26.394	27.144	28.509	26.626	27.642	29.430	30.955	32.267	33.536
Carvão vegetal	4.379	3.986	4.401	4.814	4.409	4.609	5.432	6.353	6.248	6.085
Alcool etílico	6.910	6.783	6.798	5.820	5.377	5.776	5.794	6.445	6.963	6.395
Outras secundárias - alcatrão	97	58	78	77	75	78	38	50	37	48
Subtotal derivados de petróleo	69.157	71.303	70.918	71.450	71.869	71.210	69.049	71.177	71.726	72.706
Óleo diesel	27.569	28.541	29.084	29.505	30.619	31.694	30.885	32.657	32.382	32.816
Óleo combustível	12.301	11.997	10.544	9.500	8.469	8.239	7.223	6.513	6.574	6.126
Gasolina	14.215	14.834	13.828	13.319	13.051	12.468	13.162	13.607	13.638	14.494
Gás liquefeito de petróleo	7.116	7.335	7.661	7.844	7.742	7.402	6.996	7.182	7.121	7.199
Nafta	4	4	4	4	4	4	0	0	0	0
Querosene	2.931	3.202	2.988	3.180	3.286	3.161	2.221	2.369	2.578	2.401
Gás canalizado	108	111	94	85	35	26	0	0	0	0
Outras secundárias de petróleo	4.914	5.279	6.715	8.014	8.664	8.216	8.562	8.848	9.433	9.670
Total	152.226	155.280	156.815	157.657	158.643	164.530	169.622	178.221	182.687	188.245

Fonte: MME, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – GovBrasil: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf, 2008 (Acesso em 15/08/2016).

Energia x Química

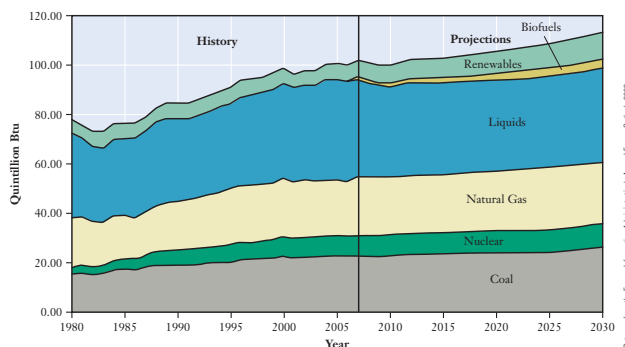


Figure 9.4 ■ U.S. consumption of energy from various sources changes slowly over time. The graph shows actual consumption for 1980–2007 and projected use for 2008–2030.

Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

11

Energia x Química

- **Termodinâmica Química:** Termoquímica
- **Energia Interna:** energia potencial + energia cinética
- **Energia Química:** energia liberada em uma reação

12

Conceitos fundamentais

Sistema: porção do universo que é objeto de estudo e é separada do meio externo por fronteiras

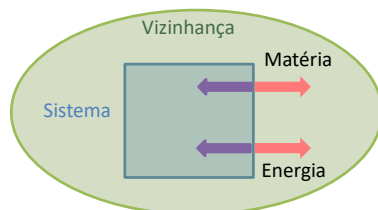
Fronteiras (limites):

Diatérmica → permitem a passagem de calor

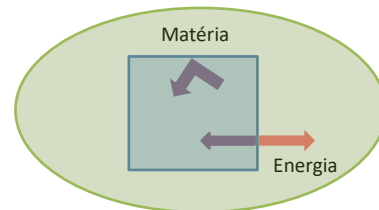
Adiabática → não permitem a passagem de calor

13

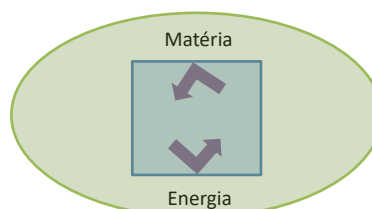
➤ Tipos de sistemas



Sistema aberto



Sistema fechado



Sistema isolado

14

Conceitos fundamentais

➤ **Função de estado:** “quando o estado de um sistema é modificado, as alterações dependem somente dos estados iniciais e finais dos sistemas e não da maneira como as transformações foram efetuadas”

15

Conceitos fundamentais

➤ **Trabalho (w):** entidade física fundamental em termodinâmica (não é função de estado)

✓ Corpo deslocado contra uma força que se opõe ao deslocamento, trabalho elétrico, etc

Ex: Pistão, motor elétrico

16

Conceitos fundamentais

➤ **Calor (q):** se manifesta de duas formas (*função de estado*)

✓ Microscopicamente: energia cinética das moléculas

✓ Macroscopicamente: ΔT do sistema com o meio externo

Calor flui de um ponto com $T \uparrow$ para um ponto com T

Ex: Mistura de soluções com temperaturas diferentes

17

1ª Lei da Termodinâmica

➤ **Lei da conservação de energia (E):**

“A energia não pode ser criada nem destruída,
apenas transferida ou transformada”

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w$$

$$\text{Energia interna} = \text{calor trocado pelo sistema} + \text{trabalho realizado pelo sistema}$$

18

Entalpia (H)

➤ Maioria das transformações químicas ocorrem sob condições de **p = cte** (não V = cte)

$$H = E + p.V$$

$$\Delta H = (q - p\Delta V) + \Delta(p.V)$$

➤ à p = cte → $\Delta(pV) = p.\Delta V$ → $\Delta H = q$

19

Conversão de Energia

Typical efficiencies of some common energy conversion devices

Device	Energy Conversion	Typical Efficiency
Electric heater	Electrical → thermal	~100
Hair drier	Electrical → thermal	~100
Electric generator	Mechanical → electrical	95
Electric motor (large)	Electrical → mechanical	90
Battery	Chemical → electrical	90
Steam boiler (power plant)	Chemical → thermal	85
Home gas furnace	Chemical → thermal	85
Home oil furnace	Chemical → thermal	65
Electric motor (small)	Electrical → mechanical	65
Home coal furnace	Chemical → thermal	55
Steam turbine	Thermal → mechanical	45
Gas turbine (aircraft)	Chemical → mechanical	35
Gas turbine (industrial)	Chemical → mechanical	30
Automobile engine	Chemical → mechanical	25
Fluorescent lamp	Electrical → light	20
Silicon solar cell	Solar → electrical	15
Steam locomotive	Chemical → mechanical	10
Incandescent lamp	Electrical → light	5

Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*; 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

20

Capacidade calorífica (C)

- Energia interna ↑ quando Temperatura ↑

$$C = q/\Delta T$$

- ✓ **Calor sensível:** variação da energia cinética das moléculas

Ex: água a 0 °C a 100 °C → sem reação química ou mudança de fase

- ✓ **Calor latente:** quando há mudança de fase (estado físico)

Ex: gelo + água a 0 °C (sólido ↔ líquido)

21

Conceitos fundamentais

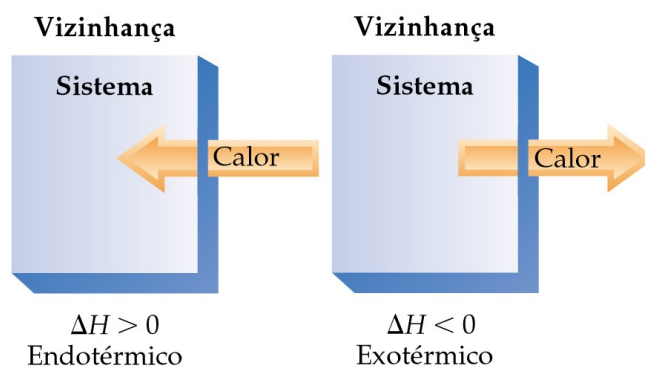
- **Processo exotérmico:** cede energia ($\Delta H < 0$)
- **Processo endotérmico:** absorve energia ($\Delta H > 0$)
- Calor específico e capacidade calorífica ($p = \text{cte}$):

$$q = mc\Delta T \quad (c - \text{calor específico, } m - \text{massa})$$

$$q = nC_p\Delta T \quad (C_p - \text{capacidade calorífica, } n - \text{número de mols})$$

22

Conceitos fundamentais



White, D. P.: Química – A Ciência Central; 9a Ed.; Pearson (USA); 2005.

23

Conceitos fundamentais

➤ **Propriedades extensivas:** depende da quantidade de matéria presente no sistema

Ex: 100 g H₂O têm capacidade calorífica 100x maior do que 1 g de H₂O → precisa de 100x da quantidade de calor de 1 g para sofrer mesma ΔT

24

Conceitos fundamentais

➤ **Propriedade intensiva:** não depende da quantidade de matéria

Ex: capacidade calorífica molar $\bar{C}_p = C_p/n$

25

Entalpia de transformações físicas

➤ Mudanças de estado ocorrem com troca de calor
(Exotérmica ou endotérmica)

➤ Calor fornecido para passagem do estado líquido para o gasoso é energia necessária para superar as forças de atração no líquido

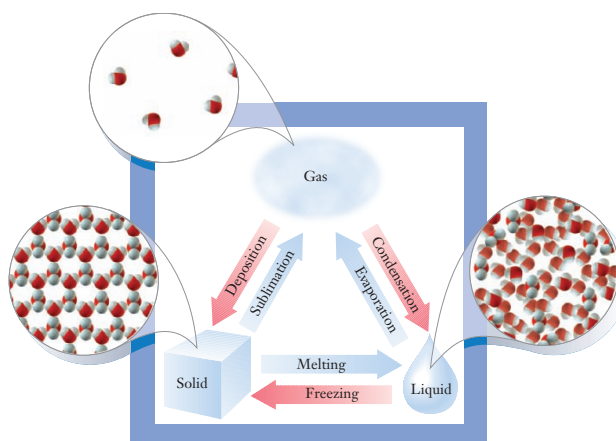
26

Entalpia de transformações físicas

- ΔH° = variação de entalpia padrão por mol
- ✓ Estado padrão = substância pura sob pressão de 1 bar
- Entalpia molar de vaporização:
Vaporização de 1 mol de substância à pressão constante

27

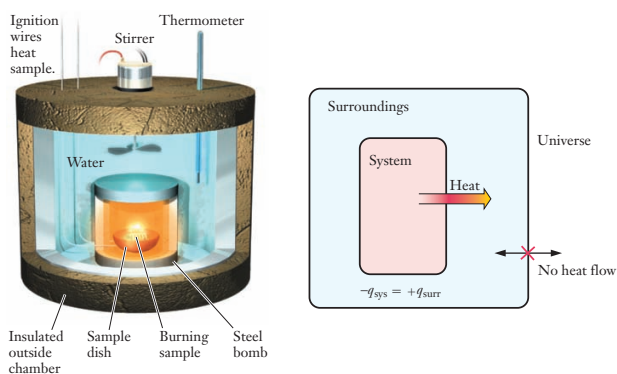
Transformações Físicas



Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*; 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

28

Calorímetro



Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*; 2a Ed.; Brooks/Cole USA); 2011; 550 p.

29

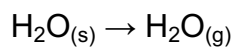
➤ Entalpia de vaporização/condensação



➤ Entalpia de fusão/solidificação



➤ Entalpia de sublimação



$$\Delta H^\ominus_{\text{sub}} = \Delta H^\ominus_{\text{vap}} + \Delta H^\ominus_{\text{fus}}$$

30

Convenções de entalpia padrão

1. Temperatura: 25 °C
2. Sólidos e líquidos: substâncias puras no estado em que estão sob pressão 1 bar
3. Gases: comportamento ideal a pressão 1 bar
4. Soluções: atividade igual a 1
5. As substâncias não interagem entre si

31

Exemplo 01

➤ 1440 cal de calor são absorvidos quando 1 mol de gelo se funde a 0 °C, à pressão constante de 1 atm. Os volumes molares do gelo e da água são, respectivamente, 0,0196 e 0,0180. **Calcule ΔH e ΔE .**

➤ Dados:

➤ $R = 8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $R = 0,08206 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

➤ $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

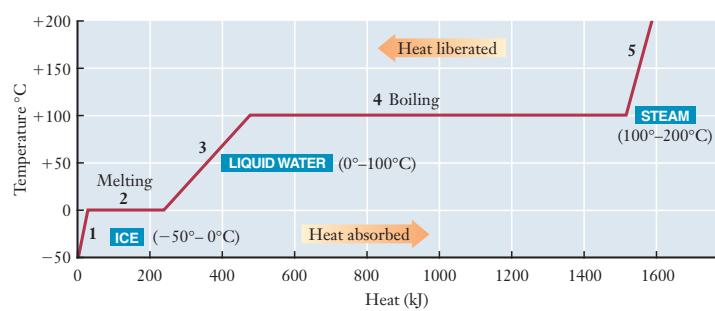
32

Aplicações Tecnológicas

?????

33

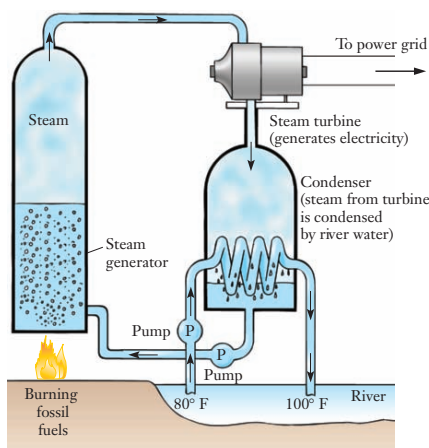
Aplicações Tecnológicas



Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*; 2a Ed.; Brooks/Cole USA); 2011; 550 p.

34

Aplicações Tecnológicas



Brown, L.S.; Holme, T.A.; *Chemistry for Engineering Students*; 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

35

Calor de Reação: Lei de Hess

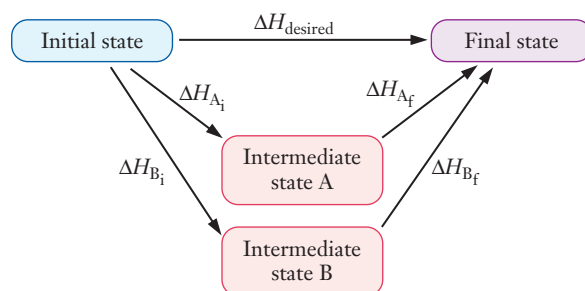
- Entalpia é função de estado: ΔH em qualquer transformação depende apenas dos estado inicial e final.
- ΔH de uma reação independe do nº de etapas (reações intermediárias), sendo a diferença entre ΔH dos produto e dos reagentes.

$$\Delta H^{\ominus}_{\text{reação}} = \sum v \cdot \Delta H^{\ominus}_{(\text{produtos})} - \sum v \cdot \Delta H^{\ominus}_{(\text{reagentes})}$$

v = coeficiente estequiométrico

36

Termos Gerais



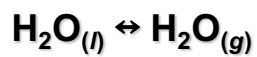
Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

37

Condições Padrão

$$\Delta H^\circ (A \rightarrow B) = - \Delta H^\circ (A \leftarrow B)$$

Ex.:

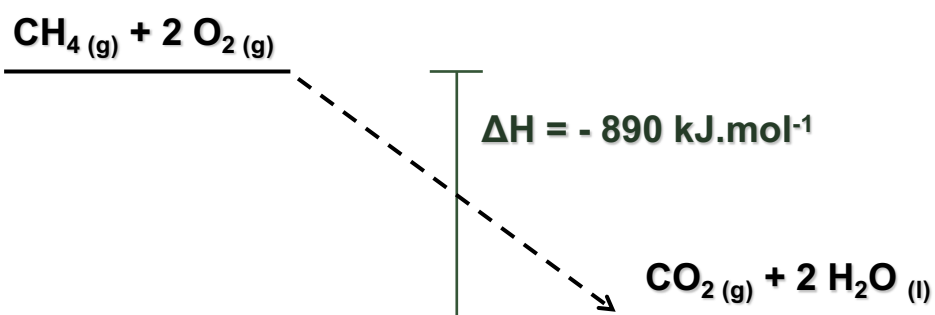
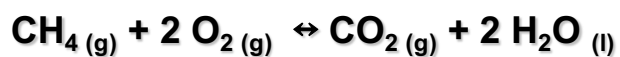


$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} = + 44 \text{ kJ.mol}^{-1} (25^\circ\text{C})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{cond}} = - 44 \text{ kJ.mol}^{-1} (25^\circ\text{C})$$

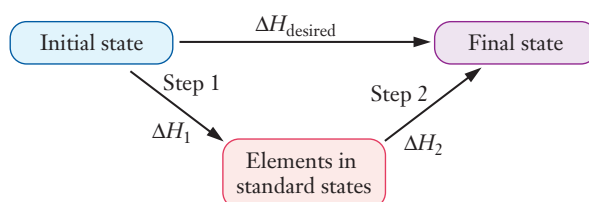
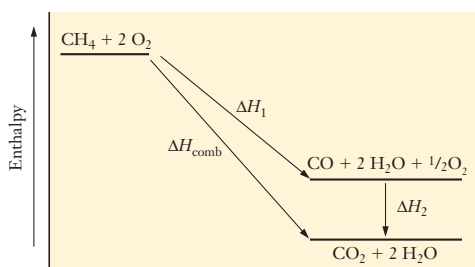
38

➤ $\Delta H^\ominus_{\text{reacao}}$ pode ser interpretado como um desnível energético entre reagentes e produtos:



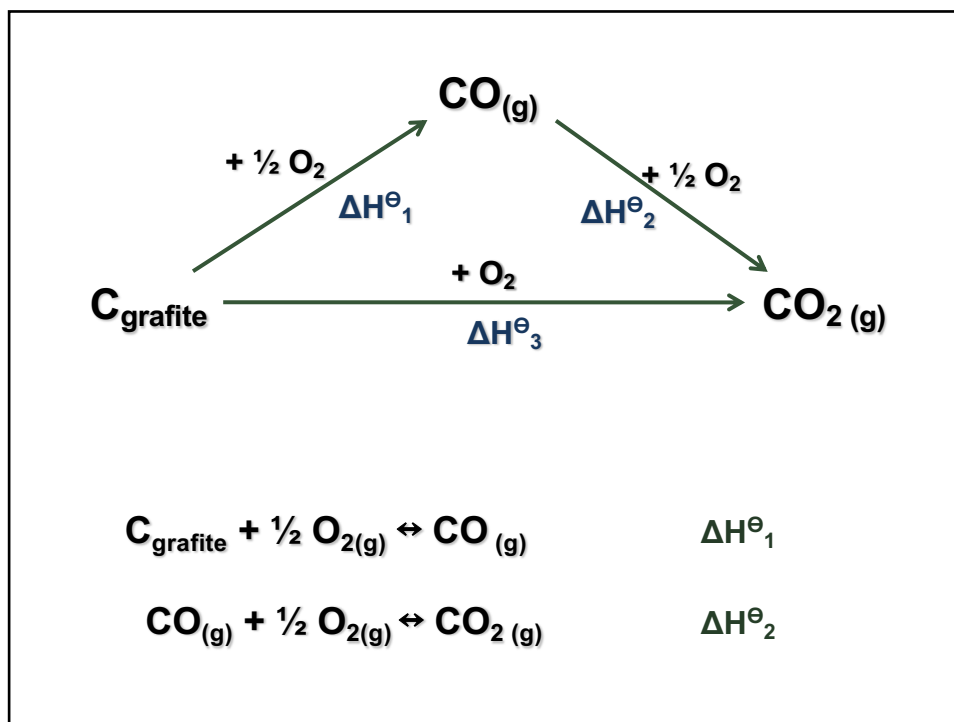
39

Termos Gerais

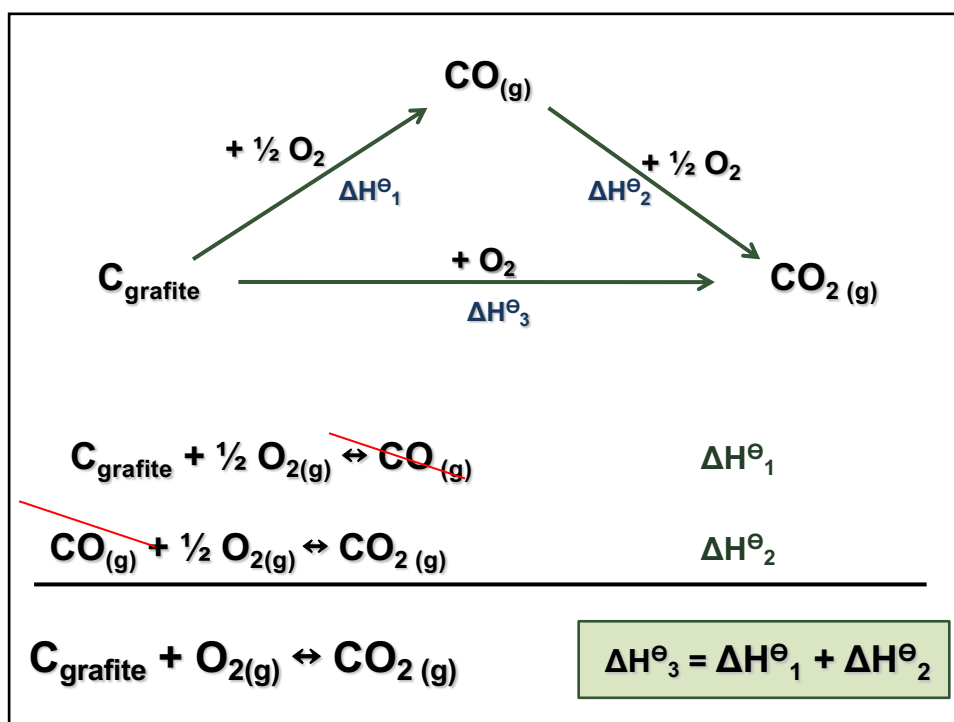


Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*; 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

40

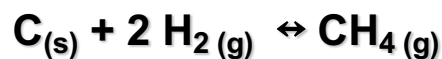


41

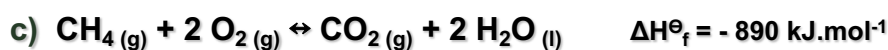


42

➤ Qual o valor do $\Delta H^\ominus_r$ para a reação abaixo ?



Dados:



43

Entalpia Padrão de Formação

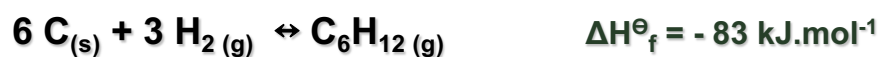
➤ “ $\Delta H^\ominus_f$ é o ΔH de reação de formação do composto puro, a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seu estado padrão.”

➤ ΔH de uma reação independe do nº de etapas (reações intermediárias), sendo a diferença entre os ΔH dos produtos e dos reagentes.

$$\Delta H^\ominus_{\text{reação}} = \sum v \cdot \Delta H^\ominus_f (\text{produtos}) - \sum v \cdot \Delta H^\ominus_f (\text{reagentes})$$

44

➤ Exemplos de entalpias padrões de formação:

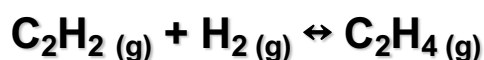


➤ Entalpia de formação de substâncias simples:

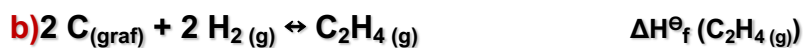
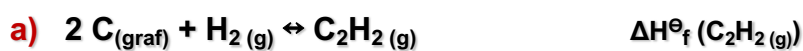


45

➤ Qual o valor do $\Delta H^\ominus_r$ para a reação abaixo ?



Dados:



46

ENTALPIA PADRÃO DE LIGAÇÃO

➤ Reação química: ligações químicas são desfeitas e refeitas. Pode-se calcular ΔH_r calculando-se entalpias necessárias para romper ou refazer as ligações envolvidas.

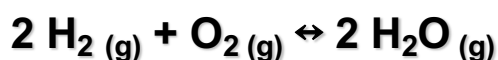
$$\Delta H_r^\ominus = \sum v \cdot \Delta H^\ominus (\text{lig. rompidas}) - \sum v \cdot \Delta H^\ominus (\text{lig. formadas})$$

Reagentes

Produtos

47

➤ Qual o valor do $\Delta H_r^\ominus$ para a reação abaixo ?



Dados:

a) H – H $\Delta H_{\text{lig}}^\ominus = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b) O – H $\Delta H_{\text{lig}}^\ominus = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$

c) O = O $\Delta H_{\text{lig}}^\ominus = 495 \text{ kJ.mol}^{-1}$

48

Principais Combustíveis

Energy densities for a few possible fuels

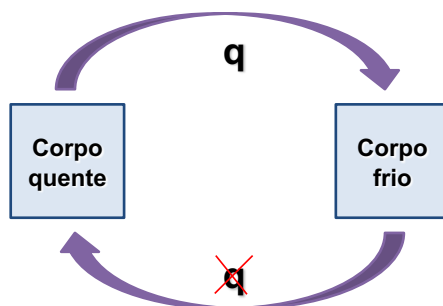
Fuel	Energy Density (MJ/kg)
Hydrogen	142.0
Methane	55.5
Octane	47.9
Propane	50.3
Aviation gasoline	43.1
Coal, anthracite	31.4
Diesel fuel	45.3
Oil, crude (petroleum)	41.9
Oil, heating	42.5
Gasoline, automotive	45.8
Kerosene	46.3
Wood, oven dry	20.0

Brown, L.S.; Holme, T. A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

49

2ª Lei da Termodinâmica

➤ Fenômenos espontâneos ocorrem apenas em um determinado sentido (direção)



50

Entropia (S)

- Entropia: “aleatoridade” ou desordem de um sistema (função de estado)
- Matéria e energia tendem a se dissiparem de maneira caótica (desordenadamente)
- O aquecimento de um sistema aumenta a sua entropia
- A 2ª lei da termodinâmica identifica o sentido da mudança espontânea através da **entropia**

51

Entropia (S)

“Em qualquer processo espontâneo, a variação total de entropia do universo é positiva”

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}}$$

52

3ª Lei da Termodinâmica

“Cada substância possui uma entropia finita e absoluta, que se anula na temperatura do zero absoluto sempre que a substância, extremamente pura, assumir a estrutura de um cristal perfeito”

53

Energia Livre de Gibbs (G)

➤ É uma função de estado (J. W. Gibbs)

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

➤ Em processos isotérmicos e isobáricos ($\Delta H = q$):

$$\Delta S = -q_p/T = -\Delta H_{\text{sist}}/T$$

54

Energia Livre de Gibbs (G)

➤ da 2ª Lei: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T}$

$T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = T \cdot \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}}$ * em condições isotérmicas

$$T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = - \Delta G_{\text{sis}}$$

55

Espontaneidade

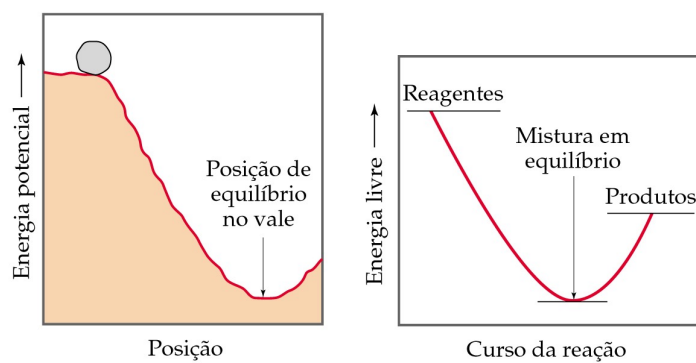
➤ Processo reversível (Equilíbrio) $\rightarrow \Delta G_{p,T} = 0$

➤ Processo espontâneo $\rightarrow \Delta G_{p,T} < 0$

➤ Processo não espontâneo $\rightarrow \Delta G_{p,T} > 0$

56

Esponaneidade



White, D. P.; Química – A Ciência Central; 9a Ed.; Pearson (USA); 2005.

57

Condições

The four possible combinations for the signs of ΔH and ΔS

Sign of ΔH	Sign of ΔS	Implications for Spontaneity
–	+	Spontaneous at all temperatures
+	–	Never spontaneous
–	–	Spontaneous only at low temperatures
+	+	Spontaneous only at high temperatures

Brown, L.S.; Holme, T. A.; Chemistry for Engineering Students; 2a Ed.; Brooks/Cole USA; 2011; 550 p.

58

ΔS e ΔG

➤ Como ΔS e ΔG também são funções de estado, vale o mesmo raciocínio feito para ΔH :

$$\Delta S^\ominus_r = \sum v. \Delta S^\ominus_{(\text{produtos})} - \sum v. \Delta S^\ominus_{(\text{reagentes})}$$

$$\Delta G^\ominus_r = \sum v. \Delta G^\ominus_{(\text{produtos})} - \sum v. \Delta G^\ominus_{(\text{reagentes})}$$

59

➤ Calcule $\Delta H^\ominus_r$, $\Delta G^\ominus_r$ e $\Delta S^\ominus_r$ para a reação:



Dados:

SUBSTÂNCIA	$\Delta H^\ominus$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^\ominus$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
NO _(g)	90,25	86,55	210,65
NO _{2(g)}	33,18	51,29	239,95
O _{3(g)}	142,7	163,2	238,82
O _{2(g)}	-	-	205,03

60

APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA

→ Cálculo da energia envolvida em processos metabólicos

“Valor calórico” de uma substância

➤ Por exemplo na indústria de alimentos

SUBSTÂNCIA	$\Delta H^{\ominus}_{\text{comb}}$ (kJ.mol ⁻¹)	kJ.g ⁻¹
Glicose	-2.808	- 15,6
Frutose	- 2.810	- 15,6
Sacarose	-5.646	- 16,5