

# Termodinâmica e Termoquímica

## Introdução

A ciência que trata da energia e suas transformações é conhecida como *termodinâmica*. A termodinâmica foi a mola mestra para a revolução industrial, portanto o estudo e compreensão dos processos termodinâmicos eficientes sofreram, neste período, um grande impulso. Nas engenharias o uso da termodinâmica se dá principalmente no funcionamento dos motores. Na química, contudo, a termodinâmica tem outras aplicações também importantes tal como a explicação dos processos energéticos envolvidos nas reações e transformações químicas. Em química, veremos que a direção na qual uma reação se processa é determinado por dois fatores: as variações energéticas e entrópicas. Nesta seção, trataremos os processos e transformações energéticas, em particular na forma de calor, que pode ser obtido nas reações químicas. O estudo quantitativo das variações energéticas (calor) associadas com as reações químicas é denominada de *termoquímica*. Neste sentido, a termoquímica é uma parte de um assunto maior que é a termodinâmica.

Antes de começar nossos estudos envolvendo variações do calor e energia nas reações químicas, necessitamos estudar alguns conceitos fundamentais da termodinâmica. Iniciaremos com a energia. Energia, assim como a matéria, é um conceito muito difícil de se definir precisamente. Usaremos a seguinte definição:

*Energia é a capacidade de realizar trabalho ou transformar calor.*

Quando uma força é aplicada em um objeto para deslocá-lo de um ponto a outro, dizemos que foi realizado trabalho sobre o objeto. Este trabalho (W) pode ser calculado pela expressão:

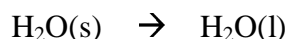
$$W = F \times d \quad (1)$$

onde, **F** é a força aplicada e **d** o deslocamento do objeto. No sistema internacional de medidas a unidade de calor é o Joule (J).

O calor é energia que é transferida num dado processo, como o resultado da variação da temperatura. O calor sempre flui do objeto mais quente para o mais frio, isto é o de mais alta temperatura para o de mais baixa. A nível atômico e molecular observa-se que a energia cinética das partículas varia com a temperatura. Se a temperatura aumenta a energia cinética média ( $E_c$ ) cresce e conseqüentemente se a temperatura diminui a energia cinética decresce. Observa-se também o fluxo de calor entre dois objetos ocorrerá até que eles atinjam a mesma temperatura.

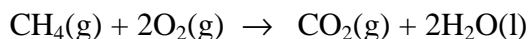
Do ponto de vista do fluxo de calor, podemos distinguir dois tipos de reações: as reações *exotérmicas* e as *endotérmicas*.

As *reações endotérmicas* são aquelas nas quais um sistema reativo absorve calor do meio ambiente. Um exemplo comum deste tipo de reação é a fusão do gelo, cujo processo é representado pela seguinte equação química:



Este processo absorve calor do meio ambiente ou o meio na qual os cubos de gelos estão em contato. Isto implica numa diminuição da temperatura do meio ambiente.

As *reações exotérmicas* se caracterizam por liberarem energia para o meio ambiente. Observa-se que a maioria das reações realizada em laboratórios é exotérmica. Um exemplo disto é a combustão do metano dada pela equação abaixo;

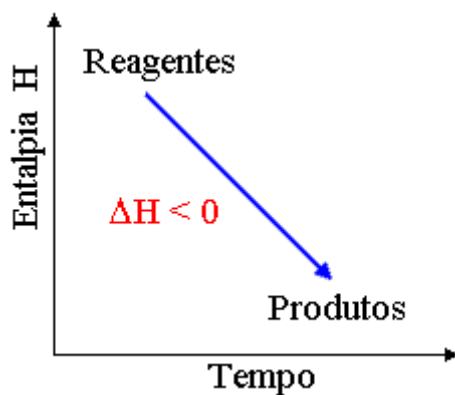


Nas reações exotérmicas há, em geral, transferência de energia para o meio ambiente implicando em um aumento de temperatura.

Vimos que nos dois tipos de reações há troca de calor entre o sistema reativo e o meio ambiente. Este fluxo de calor é denominado de *entalpia*. De acordo com esta definição podemos dizer que:

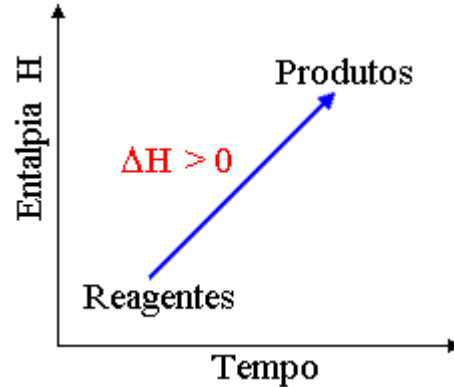
-Nas reações *exotérmicas* a *entalpia decresce* e a *entalpia dos produtos é menor do que a dos reagentes*, isto é

$$\Delta H = \left[ \sum_i H_{\text{produtos}} - \sum_j H_{\text{reagentes}} \right] < 0 \quad (\text{reação exotérmica})$$



Nas *reações endotérmicas* a *entalpia do sistema reativo cresce*, isto é, a entalpia dos produtos é maior do que a dos reagentes, veja figura abaixo.

$$\Delta H = \left[ \sum_i H_{\text{produtos}} - \sum_j H_{\text{reagentes}} \right] > 0 \quad (\text{reação endotérmica})$$



## As Leis Fundamentais da Termodinâmica

### 1)- Primeira Lei da Termodinâmica

Uma das conseqüências mais importantes dos processos reativos está na conservação de energia, conhecida *como primeira lei da termodinâmica*. Esta lei pode ser enunciada de várias formas distintas tais como;

*A energia não pode ser criada ou destruída, mas somente transformada de uma forma a outra.*

Um outro enunciado alternativo desta lei é o seguinte;

*A energia total de um sistema isolado do seu entorno é uma constante.*

Ou ainda;

*A variação de energia interna de um sistema é igual à diferença entre o calor trocado pelo sistema e o trabalho realizado durante o processo.*

Por sistema entendemos qualquer parte do universo na qual temos um particular interesse, como por exemplo as substâncias que fazem parte de uma reação química no interior de um recipiente. Pelo seu entorno entendemos todo o resto do universo envolvendo as substâncias (o sistema). A energia pode ser transferida tanto do sistema para o meio ambiente como do meio ambiente para o sistema. O que se conserva é a energia envolvida no processo como um todo, isto é

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = q + W \quad (2)$$

A variação da energia  $\Delta E$  é igual a soma do calor ( $q$ ) transferido ou recebido mais o trabalho realizado. Esta expressão matemática é a própria lei de conservação de energia, conhecida também como a primeira lei da termodinâmica.

Nos **processos reativos** pode ocorrer, por exemplo, uma variação de volume ( $\Delta V$ ). Esta expansão implica numa realização de trabalho, a qual pode ser matematicamente escrita por;

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = q + W = q - P\Delta V$$

onde P é a pressão sobre o sistema. Dai tiramos que se não há variação de volume não haverá realização de trabalho e toda a energia transferida no processo, será em forma de variação de calor (q).

A equação acima pode ser reescrita também da seguinte forma;

$$\Delta E + P\Delta V = q$$

Muitas reações se processam em ambientes abertos e, portanto a uma pressão constante. Para estas reações o calor que flui a uma pressão constante não é igual à variação da energia interna do sistema, mas sim igual a  $\Delta E + P\Delta V$ . Nestes casos é conveniente introduzir uma outra propriedade do sistema, denominada **entalpia**. A entalpia é definida pela expressão

$$H = E + PV$$

Sendo a energia (E), a pressão (P) e o volume (V) **funções de estado** tem-se que a entalpia (H) também o é. Portanto,

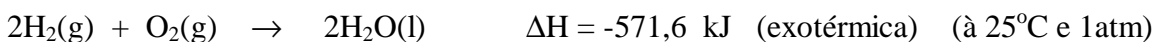
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

Como a pressão é constante, tem-se que:

**entalpia é igual fluxo de calor envolvido no processo a um pressão constante**  
isto é

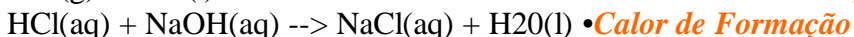
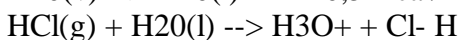
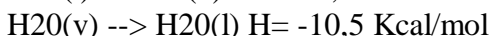
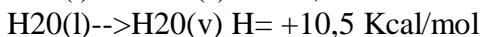
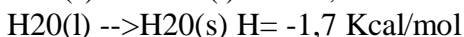
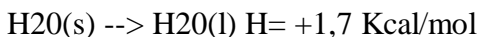
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q$$

Por exemplo;



## Calor ou entalpia de reação

### •Calor de Fusão



•**Calor de solidificação**

•**Calor de Vaporização**

•**Calor de Condensação**

•**Calor de dissolução**

•**Calor de Neutralização**

- \* Um mol de uma substância simples;
- \* Condições ambientes de 25°C e 1 atm;
- \* Estado físico habitual, nas condições ambientes;
- \* Estado alotrópico mais estável.

### •Calor de Combustão

Combustão é a reação entre um combustível e um comburente, liberando calor.  
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -212,8 \text{ Kcal/mol}$

## Lei de Hess

*O valor de  $\Delta H$  para uma reação é o mesmo, seja a reação direta ou em etapas.* Isto significa que, se uma equação termoquímica puder ser expressa pela soma de duas ou mais outras equações,

$$\text{Equação (3)} = \text{Equação (1)} + \text{Equação (2)} + \dots$$

Então  $\Delta H$  para a equação total é a soma dos  $\Delta H$  das equações individuais:

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

Esta relação é conhecida como **Lei de Hess**.

## Energia de Ligação

•A força de uma ligação entre dois átomos pode ser descrita pela energia de ligação. (Mais apropriada, porém não tão comum, é a denominação entalpia de ligação). *A energia de ligação é o  $\Delta H$  quando 1 mol de ligações é quebrado no estado gasoso.*

Tabela 9.6 Energias de ligações simples (kJ/mol) a 25°C

	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	436	414	389	464	339	565	431	368	297
C		347	293	351	259	485	331	276	218
N			159	222		272	201	243	
O				138		184	205	201	201
S					226	285	255	213	
F						153	255	255	277
Cl							243	218	209
Br								193	180
I									151

## Energia de Ligação

Tabela- Comparação entre energias de ligação (kJ/mol)

Ligação simples	Energia de ligação	Ligação dupla	Energia de ligação	Ligação tripla	Energia de ligação
C-C	347	C=C	612	C≡C	820
C-N	293	C=N	615	C≡N	890
C-O	351	C=O	715	C≡O	1075
C-S	259	C=S	477		
N-N	159	N=N	418	N≡N	941
N-O	222	N=O	607		
O-O	138	O=O	498		
S-O	347	S=O	498		

### A variação da Entropia $\Delta S$

Para se decidir se uma certa reação será espontânea a uma dada temperatura e pressão, devemos considerar outro fator além do  $\Delta H$ , que é a variação de entropia para a reação  $\Delta S$ :

$$\Delta S = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}}$$

A entropia de uma substância, como a sua entalpia, é uma de suas propriedades características. Como veremos nas próximas seções, a entropia é uma medida do grau de desordem de uma substância.

### A variação da energia livre $\Delta G$

Afirmamos anteriormente que há duas grandezas termodinâmicas que afetam a espontaneidade de uma reação. Uma delas é entalpia (H) e a outra é entropia (S). O problema é como associar estas duas grandezas para gerar uma única função que descreva o grau de espontaneidade de uma reação. Este problema foi resolvido, matematicamente, pela primeira vez por Gibbs. Gibbs estabeleceu que:

*Para uma reação, a variação de energia livre,  $\Delta G$ , é diferença entre as energias livres dos produtos e reagentes.*

$$\Delta G = \Delta G_{\text{produtos}} - \Delta G_{\text{reagentes}}$$

Gibbs demonstrou experimentalmente que o sinal de  $\Delta G$  pode ser usado para determinar se uma reação é ou não espontânea. Para uma reação executada a temperatura e pressão constante:

i)- Se  $\Delta G$  é negativo ( $\Delta G < 0$ ), a reação é espontânea

- ii)- Se  $\Delta G$  é positivo ( $\Delta G > 0$ ) a reação não é espontânea
- iii)- Se  $\Delta G$  é zero ( $\Delta G = 0$ ), o sistema reativo está em equilíbrio

Nestes termos Gibbs propôs a seguinte relação matemática para o cálculo da energia livre ( $\Delta G$ );

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

Então, podemos dizer que uma reação exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) acompanhada de uma variação positiva na entropia ( $\Delta S > 0$ ) privilegia as reações espontâneas.

## Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

Lembrando alguns conceitos básicos

- **Termodinâmica** é o nome que se dá ao estudo dos processos nos quais a energia é transferida como calor ou trabalho

- Não confundir trabalho com calor:

- Calor é definido como a transferência de energia por variação de temperatura
- Trabalho é uma forma de transferir energia sem variar a temperatura

- **O que é um sistema?**

Sistema é qualquer objeto ou conjunto de objetos que desejamos estudar. Tem-se vários tipos de sistemas:

- **Sistema fechado:** neste caso não há perda ou ganho de massa
- **Sistema aberto:** neste caso há troca de massa com a vizinhança
- **Sistema isolado:** neste caso não há troca de qualquer forma de energia com a sua vizinhança

- **Primeira Lei da Termodinâmica:** "A energia se conserva"

- **Como Verificar se a Primeira Lei não está sendo Violada?**

Por exemplo: Um copo de vidro ao cair de uma mesa ele transforma energia potencial em cinética e em seguida se quebra transformando esta energia cinética em diferentes formas de energia. Sabemos que espontaneamente o copo **não faz** o caminho inverso, isto é, os pedaços são agrupados formando o copo que sobe novamente à mesa nas mesmas condições iniciais.

*Este é um dos enumeráveis processos que não são reversíveis.*

Como podemos mostrar que a energia se conserva, num caso como este?

Para explicar esta questão de reversibilidade cientistas, no final do século XIX formularam a **segunda lei da termodinâmica**. Esta lei vem estabelecer quais processos

ocorrem na natureza e quais não e de que forma eles ocorrem. Ela pode ser formulada de varias formas. Uma das formas mais conhecidas foi dada por Clausius (1822-1888).

*Calor flui naturalmente de um objeto quente para um frio; calor não flui espontaneamente de um objeto frio para um quente.*

Esta forma de enunciar a segunda lei se aplica apenas a um processo irreversível muito particular. Nesta forma não é óbvio compreender a sua aplicabilidade em outros processos, como por exemplo no caso do copo de vidro que se quebra, discutido anteriormente.

A segunda lei também pode ser enunciada da seguinte forma:

*É impossível construir uma máquina, operando em ciclos, que absorva calor a uma temperatura constante e o converta completamente em trabalho.*

Podemos dizer, então que existem várias aspectos da segunda lei da termodinâmica, assim como várias formas de enunciá-la.

### - Como generalizar esta Lei ?

Somente no final do século XIX que ficou estabelecida uma forma aceitável de generalização segunda lei a qual foi proposta por Clausius introduzindo o conceito de Entropia (S).

De acordo com Clausius a variação na entropia S de um sistema, quando uma quantidade de calor Q lhe é adicionada a uma temperatura constante é dada por;

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

### - Algumas Propriedade da Entropia:

- Ela é função dos estados de um sistema qualquer
- Ela pode ser interpretada como uma medida da ordem e desordem de um sistema
- Assim como a energia potencial, o que é importante é a variação na entropia e não o seu valor absoluto
- Ela é aditiva, isto é :  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$
- A entropia de um sistema fechado isolado nunca decresce, isto é  $\Delta S > 0$ .

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0$$

### a)- Exemplo: Calculo da Variação Entrópica para um Sistema Único

Um cubo de gelo (massa igual a 60) é tirado de um refrigerador a 0 °C e após alguns minutos, a metade de sua massa é derretida e transformada em água também a 0 °C. Encontre a variação da entropia neste caso, isto é para transformar água em gelo.

**-Solução:** O calor necessário para descongelar 30 g de água pode ser obtido a partir do calor latente no processo de fusão, isto é:

$$Q = mL = (30g)(79,7 \text{ cal/g}) = 2400 \text{ cal} = 2,4 \text{ kcal}$$



Desde que a temperatura mantém-se constante no processo temos que a variação na entropia pode ser calculada por

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{2400\text{cal}}{273\text{K}} = +8,8\text{cal/K}$$

Note que variação da entropia do ar nas vizinhanças do cubo de gelo não foi considerada.

### - A Entropia como uma medida da Ordem e Desordem

O conceito de entropia foi nestes últimos séculos um tema extremamente polémico devido a sua característica abstrata. Ele esteve sempre relacionado com a medida da ordem ou desordem de um sistema. Neste sentido a segunda lei da termodinâmica pode ser formulada da seguinte forma:

Os processos naturais tendem-se a evoluir para um estado de maior desordem.

O significado exato de desordem, neste caso, também não é muito claro. Como entender isto?

Para entender esta formulação, analisaremos o caso de um copo contendo, inicialmente, uma camada de pimenta moída sobre uma camada de sal. Podemos dizer que esta situação inicial (ou estado inicial) é mais organizada do que qualquer caso agitando o copo com as duas substâncias. Observamos que qualquer movimento feito no copo produzirá estados cada vez mais desorganizados.

Facilmente podemos concluir que este processo é não reversível o que implica em uma ordem crescente.

Crescimento na entropia → aumento na desordem

Assim, podemos ordenar os estados da matéria em função do seu grau de desorganização,

Sólido	Líquido	Gasoso
S pequeno	S médio	S grande

### 10)- A Entropia e a Estatística

A idéia que correlaciona desordem com entropia é melhor compreendida com o uso da estatística ou análise probabilística. Este caso foi primeiramente estudado por Ludwig Boltzmann (1844-1906).

Vamos tomar um exemplo prático analisando as possíveis combinações (cara e coroa) de um sistema com quatro (4) moedas. Denominaremos por estado cada uma destas combinações:

Macroestados	Numero de estados possíveis	Nº. de Microestado
4 caras	UUUU	1

3 caras e 1 coroa	UUUD, UUDU, UDUU, DUUU	4
2 caras e 2 coroas	UUDD, UDUD, UDDU, DUUD, DUDU, DDUU	6
1 cara e 3 coroas	UDDD, DUDD, DDUD, DDDU	4
4 coroas	DDDD	1

Temos um total de 16 possibilidades ou 16 estados. Qual situação ou microestado é a mais provável?

Nesta tabela, vemos que o estado desorganizado (2 caras e 2 coroas) é o mais provável de ser encontrado, a chance de encontra-lo nesta desorganização é de 6/16.

### 11)- Outras exemplos: Sistemas de Spins

O paramagnetismo, diamagnetismo e o ferromagnetismo dos materiais podem ser entendido estudando o comportamento e organização dos spin eletrônicos em um sistema atômico e molecular.

- Já imaginou quantos elétrons existem em um centímetro cúbico de ferro?
- Como calcular a desordem de um sistema tão complexo como este?
- Tente aplicar o mesmo procedimento usado no caso das moedas para calcular os possíveis estados de organização dos spins (up ↑) (down ↓).

Vejamos para o caso de apenas 100 spins

↑	↓	Numero de Microestados
100	0	1
99	1	$1,0 \times 10^2$
80	20	$5,4 \times 10^{20}$
60	40	$1,4 \times 10^{28}$
50	50	$1,0 \times 10^{29}$
40	60	$1,0 \times 10^{28}$
20	80	$5,4 \times 10^{20}$
1	99	$1,4 \times 10^{28}$
0	100	1

### 12)- A Entropia de Boltzmann

Boltzmann (1844-1906) propôs uma forma de calcular a entropia destes sistemas complexos.

Consideremos, por exemplo, dois sistemas moleculares  $A_1$ ,  $A_2$  os quais estão separados no estado de equilíbrio. Os macroestados de  $A_1$ ,  $A_2$  podem ser representados por

$$(n_1, V_1, E_1) \quad e \quad (n_2, V_2, E_2)$$

onde  $n_i$ ,  $V_i$  e  $E_i$  são respectivamente os números de partículas, volume e a energia de cada sistema.

$A_1$	$A_2$
$n_1, V_1, E_1$	$N_2, V_2, E_2$

O número de microestados no sistema  $i$  é descrito por  $Z_i(E_i)$ , conhecida como função partição.

$Z_i(E_i)$  é o número de microestados possíveis em cada sistema  $A_i$

$Z_{12}(E_1 E_2) = Z_1(E_1) Z_2(E_2)$  número de microestados dos sistema  $A_1 + A_2$

Um dos passos importantes na análise do comportamento desta função é buscar os seus extremos (maximização ou minimização). Isto é feito derivando  $Z$  em termos das energias envolvidas e igualando a zero:

$$\frac{\partial Z_{12}}{\partial E_1} = Z_2 \frac{\partial Z_1}{\partial E_1} + Z_1 \frac{\partial Z_2}{\partial E_1} = Z_2 \frac{\partial Z_1}{\partial E_1} + Z_1 \frac{\partial Z_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad \text{no equilíbrio}$$

Como,

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1 \quad \text{pois} \quad E_1 + E_2 = E(\text{constante})$$

Então das duas equações acima deduzimos que

$$\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial E_1} = \frac{1}{Z_2} \frac{\partial Z_2}{\partial E_2}$$

Esta equação acima pode ser re-escrita por

$$k \frac{\partial \ln Z_1}{\partial E_1} = k \frac{\partial \ln Z_2}{\partial E_2} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

onde  $S = k \ln Z(E)$  é a Entropia de Boltzmann. Boltzmann mostrou ainda que a entropia estava relacionada com a temperatura pela equação,

$$\beta_i = \frac{1}{kT_i} = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}$$

### 13)- Sobre a Aditividade da Entropia - A Entropia é Aditiva ?

Se estamos tratando de dois sistemas isolados, a propriedade de aditividade de qualquer conceito físico é representado por uma soma direta dos conceitos, isto é;

$$N = n_1 + n_2 \quad \text{número de partículas nos dois sistemas}$$

$$V = V_1 + V_2 \quad \text{volume total dos sistemas 1 e 2}$$

$$E = E_1 + E_2 \quad \text{Energia total}$$

Por definição de entropia temos que a entropia do sistema composto é igual a;

$$\begin{aligned} S &= k \ln Z_{12}(E_1, E_2) = k \ln [Z_1(E_1)Z_2(E_2)] \\ &= k \ln Z_1(E_1) + k \ln Z_2(E_2) = S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Daí tiramos que a entropia de Boltzmann é também é aditiva, isto é;

$$S = S_1 + S_2$$

### 15)- Caso Geral

O caso geral é quando temos um número grande de sistemas interagentes e cada um destes sistemas tem incontáveis micro-estados. Neste caso a entropia de Boltzmann pode ser escrita por;

$$S_N = k \ln(P_N) = k \ln \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_N!}$$

A probabilidade de se encontrar um estado qualquer  $N_i$  é dado por  $N_i / N = p_i$ . Usando os resultados acima juntamente com a fórmula de Stirling

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

a entropia pode ser re-escrita da seguinte forma,

$$S_N = k \left[ N \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i) \right] = k \left[ N \ln(N) - \sum_i N p_i \ln(N p_i) \right]$$

ou

$$S_N = k \left[ N \ln(N) - \sum_i N p_i \ln(N) - \sum_i N p_i \ln(p_i) \right]$$

Levamos em conta, também, que soma de todas as probabilidades tem que ser igual a um ou normalizada, isto é,

$$\sum_i p_i = 1$$

Destas equações tiramos que a entropia é igual a

$$S = \frac{1}{N} S_N = -k \sum_i p_i \ln(p_i)$$

Conhecida também como entropia de Shanon.