

Sumário 16 - Termodinâmica Química

Termodinâmica Química

Sistema e Estado de um sistema

Variáveis de Estado

Transformação de um Sistema

Energia Interna e Entalpia (1º Princípio da Termodinâmica)

Energia Interna

Calor e Trabalho

Entalpia: de Transformação, Formação e Reação

Regra de Hess

Entropia (2º e 3º Princípios da Termodinâmica)

Entropia

Energia de Gibbs em função da composição do sistema

Potencial químico

Estado padrão

Quociente de reação em função das pressões parciais e das concentrações

Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico

Termodinâmica Química - Conceitos

1. Sistema

Isolado - não há trocas de matéria nem energia

Aberto - há trocas de matéria e de energia

Fechado - não há trocas de matéria, mas há de energia

2. Estado de um sistema

Definido pelos valores das **funções de estado**

Exº (gás perfeito):

p - pressão; **V** - volume; **T** - Temperatura (K)

Equação dos gases perfeitos: **$pV = nRT$**

3. Função de estado **F**

ΔF independente do modo de transformação

$$\Delta F = F_{\text{final}} - F_{\text{inicial}}$$

Energia interna U

1. Energia total de um sistema (E)

$$E = E_c (\text{sistema}) + E_p (\text{sistema}) + U$$

2. Componentes da energia interna

$$U = E_c + E_p + E_{\text{rot.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{elect.}} + U_{\text{rel.}}$$

3. Variação da energia interna ΔU

1ª lei da Termodinâmica

$$\Delta U = q + w$$

para gases:

$$dw = Fdx = -pdV$$



$$dU = dq - pdV$$

$$\Delta U = q_v$$

A VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA É IGUAL AO
CALOR MEDIDO A VOLUME CONSTANTE ($dV=0$)

Entalpia H

$$H = U + pV$$

$$dH = dq - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = q + Vdp$$

$$\Delta H = q_p$$

A VARIAÇÃO DA ENTALPIA É IGUAL AO CALOR
MEDIDO A PRESSÃO CONSTANTE

Diferença entre entalpia e energia interna

$$\Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = p\Delta V + V\Delta p$$

A pressão constante: $\Delta H - \Delta U = p\Delta V$

Para reações em fase condensada ΔV é muito pequena.

A diferença entre as variações da entalpia e da energia interna só é significativa para reacções em fase gasosa

Medidas de ΔU e de ΔH

Capacidade calorífica molar:

$$q_p = n C_p \Delta T \quad \text{ou} \quad q_v = n C_v \Delta T$$

Capacidades caloríficas molares de gases a pressão constante e a 298 K

Substância	C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
He	20.786
Ne	20.786
Ar	20.786
O ₂	29.142
CO ₂	37.110
CH ₄	35.304

1. Entalpia de Transformação ΔH (física ou química)

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$$

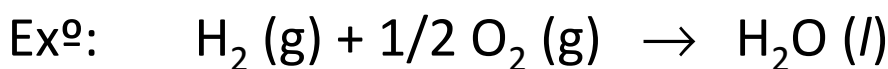
2. Entalpia de transformação padrão ΔH°

Estado padrão de gases: $p = 1 \text{ atm}$

solutos: $c = 1 \text{ mol/l}$

3. Entalpia de formação (padrão) ΔH_f°

Estado natural dos elementos



$$\Delta H^\circ = - 285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) = - 285.83 \text{ kJ/mol}$$

4. Entalpia de reação, ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \Delta H_f^\circ(\text{reagente } j)$$

Entropia (**S**)

$$S = k_B \ln W$$

W – multiplicidade do sistema

$$\Delta S = S (\text{produtos}) - S (\text{reagentes})$$

Energia livre de Gibbs (**G**)

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \text{ e a } T \text{ constante,}$$

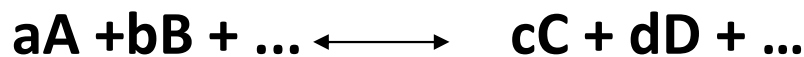
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Energia de Gibbs e composição do sistema

Potencial químico, μ_i

1. **GÁS i** numa mistura ideal ($p^0 = 1 \text{ atm}$)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

$$Q_p = \frac{p_C^c \times p_D^d \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots}$$

Q_p – quociente reaccional (pressões parciais)

2. **Substância i** numa solução ideal (estado padrão $a = 1 \text{ M}$)

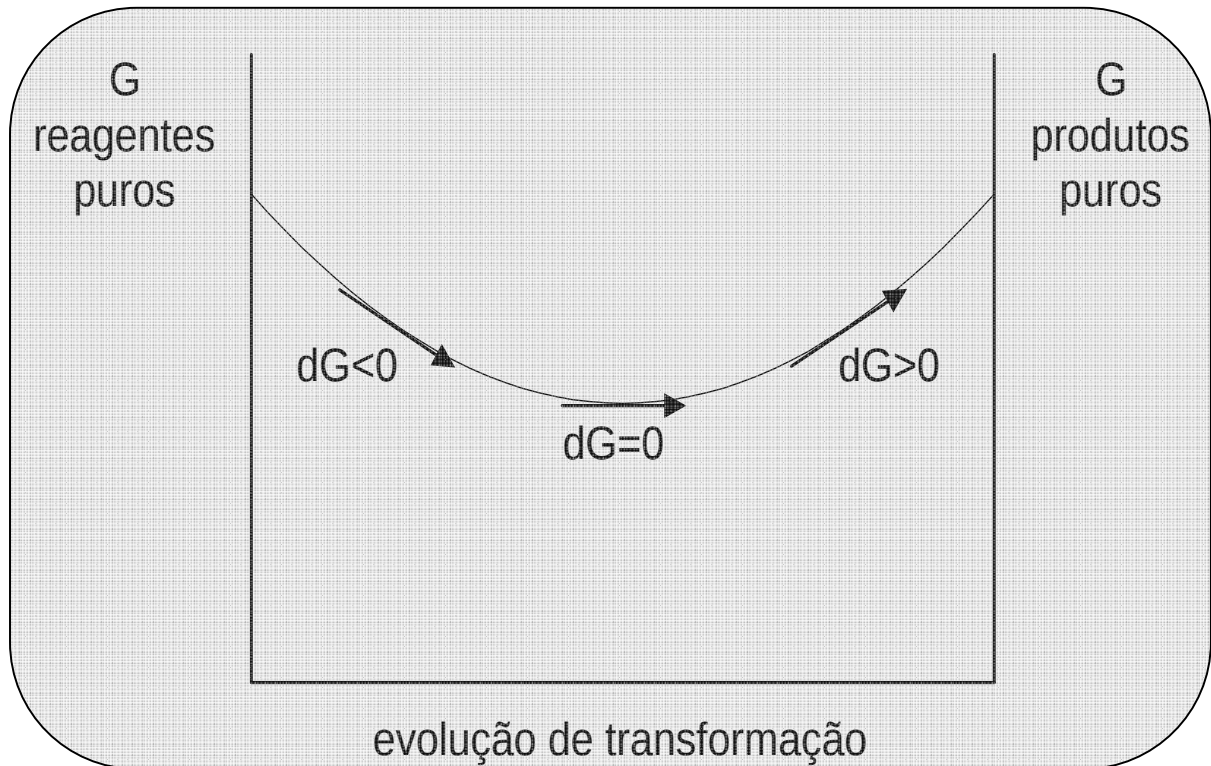
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_a$$

a_i - atividade da espécie i $\approx$ concentração

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Spontaneidade e Equilíbrio



$\Delta G < 0$ reação directa espontânea

$\Delta G > 0$ reação inversa espontânea

$\Delta G = 0$ equilíbrio

$$\ln K_{eq} = -\Delta G^0 / RT$$

Equação de Van't Hoff