

 **OBJETIVO**

ITA
Química

10



Actinídeos
Outros metais
Não-Metálicos
Casos notáveis

Sólidos

26 Fe Ferro 55,845	27 Co Cobalto 58,9332	28 Ni Níquel 58,6934
44 Ru Ródio 101,07	45 Rh Ródio 102,9055	46 Pd Paládio 106,42
76 Os Osmio 190,23	77 Ir Iridio 192,22	78 Pt Platina 195,08
79 Au Ouro 196,967	80 Hg Mercúrio 200,59	81 Tl Telúrio 208,98

78
Pt
Platina
195,08

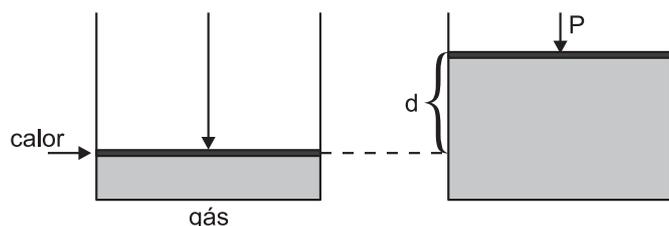
79
Au
Ouro
196,967

80
Hg
Mercúrio
200,59

81
Tl
Telúrio
208,98

MÓDULOS 37 E 38
Termodinâmica I e II
1. Trabalho de expansão à pressão constante

Vamos considerar um gás aprisionado em um cilindro com pistão móvel. Ao fornecer calor, o gás se expande realizando trabalho.



$$W = F \cdot d; \text{ como } P = \frac{F}{A}$$

$$W = P \cdot A \cdot d, \text{ como } \Delta V = A \cdot d., \text{ temos:}$$

$$W = P \cdot \Delta V$$

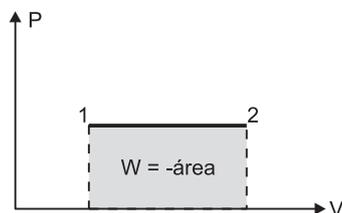
Quando um sistema se expande, ele perde energia como trabalho ou, em outras palavras, se ΔV é positivo, W é negativo. Podemos, portanto, escrever:

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

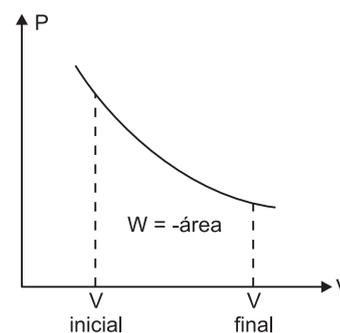
Considerando um gás ideal, temos:

$$P \cdot \Delta V = n R \Delta T$$

$$W = -n R \Delta T$$


2. Trabalho de expansão à pressão não constante

O trabalho realizado por um sistema que se expande a pressão não constante é igual à área sob a isoterma do gás ideal que está entre os volumes inicial e final.



$$W = -n R T \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

n : quantidade de gás em mols

T : temperatura

3. Primeira lei da termodinâmica

A única forma de mudar a energia interna de um sistema fechado é transferir energia como **calor** ou **trabalho**.

$$\Delta U = q + W$$

ΔU : variação da energia interna

q : calor trocado pelo sistema

W : trabalho

Se o sistema está isolado, a energia interna não pode mudar.

Se o sistema tem paredes **adiabáticas**, ou seja, paredes que não transmitem calor, a energia só pode ser transferida na forma de trabalho.

4. Calor trocado nos processos sob volume constante

Uma reação realizada em um calorímetro de volume constante mede a mudança de energia interna.

$$\text{Volume constante: } W = 0 \therefore \Delta U = q$$

$$\text{Reação endotérmica: } \Delta U > 0$$

$$\text{Reação exotérmica: } \Delta U < 0$$


5. Calor trocado nos processos sob pressão constante

A função de estado que permite obter informações sobre as variações de energia em pressão constante é chamada de **entalpia**, H :

$$H = U + PV$$

Imaginemos um sistema em pressão constante, no qual a variação de energia interna é ΔU e, a variação de volume é ΔV . Temos então:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\text{Como } \Delta U = q + W$$

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

Imaginemos que o sistema só pode executar trabalho de expansão ($W = -P\Delta V$).

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V \therefore \Delta H = q$$

Reação endotérmica: $\Delta H > 0$

Reação exotérmica: $\Delta H < 0$



O calor envolvido em uma reação realizada a pressão constante mede a mudança de entalpia.

6. Relação entre ΔH e ΔU

No caso de reações em que gases não são produzidos nem consumidos, a diferença entre ΔH e ΔU é desprezível e podemos considerar $\Delta H = \Delta U$.

No caso de reações em que gases participam, usaremos as equações $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ e $P\Delta V = \Delta n R T$. Temos, então:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}} R T$$

$$\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$$

Exercícios

1. **(ITA-SP)** – Num cilindro, provido de um pistão móvel sem atrito, é realizada a combustão completa de carbono (grafita). A temperatura no interior do cilindro é mantida constante desde a introdução dos reagentes até o final da reação.

Considere as seguintes afirmações:

- I. A variação da energia interna do sistema é igual a zero.
- II. O trabalho realizado pelo sistema é igual a zero.
- III. A quantidade de calor trocada entre o sistema e a vizinhança é igual a zero.
- IV. A variação da entalpia do sistema é igual à variação da energia interna.

Destas afirmações, está(ão) correta(s)

- a) apenas I.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas I, II e III.
- d) apenas II e IV.
- e) apenas III e IV.

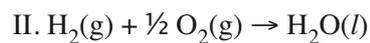
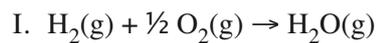
2. **(ITA-SP)** – Considere as seguintes afirmações a respeito da variação, em módulo, da entalpia (ΔH) e da energia interna (ΔU) das reações químicas, respectivamente representadas pelas equações químicas abaixo, cada uma mantida a temperatura e pressão constantes:

- I. $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$; $|\Delta H_{\text{I}}| > |\Delta U_{\text{I}}|$
- II. $4\text{NH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$; $|\Delta H_{\text{II}}| < |\Delta U_{\text{II}}|$
- III. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HF}(\text{g})$; $|\Delta H_{\text{III}}| > |\Delta U_{\text{III}}|$
- IV. $\text{HCl}(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HClO}_4(\text{l})$; $|\Delta H_{\text{IV}}| < |\Delta U_{\text{IV}}|$
- V. $\text{CaO}(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{CaC}_2(\text{s})$; $|\Delta H_{\text{V}}| > |\Delta U_{\text{V}}|$

Das afirmações acima, estão corretas

- a) apenas I, II e V. b) apenas I, III e IV.
- c) apenas II, IV e V. d) apenas III e V.
- e) todas.

3. (ITA-SP) – Considere duas reações químicas, mantidas à temperatura e pressão ambientes, descritas pelas equações abaixo:



Assinale a opção que apresenta a afirmação **errada** sobre estas reações.

- a) As reações I e II são exotérmicas.
- b) Na reação I, o valor, em módulo, da variação de entalpia é menor que o da variação de energia interna.
- c) O valor, em módulo, da variação de energia interna da reação I é menor que o da reação II.
- d) O valor, em módulo, da variação de entalpia da reação I é menor que o da reação II.
- e) A capacidade calorífica do produto da reação I é menor que a do produto da reação II.

Termodinâmica III e IV

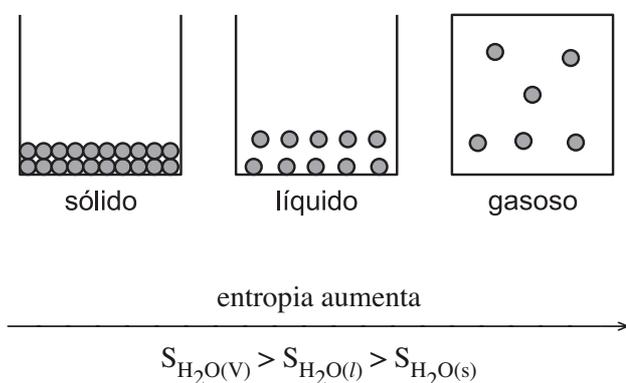
1. Entropia (S)

❑ Conceito

A entropia (S) é uma grandeza termodinâmica relacionada ao **grau de desordem do sistema**. Quanto maior o grau de desordem de um sistema, maior será a entropia.

❑ Entropia e o estado físico

Assim, para uma mesma substância nos três estados físicos, temos a situação representada a seguir.



❑ Variação da entropia (ΔS)

A variação da entropia é dada por:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

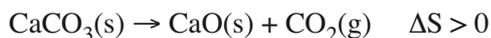
Logo:

$\Delta S > 0$: entropia aumenta (aumento da desordem)

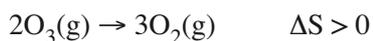
$\Delta S < 0$: entropia diminui (diminuição da desordem)

❑ Previsão do sinal do ΔS

a) Reação em que uma molécula se divide em duas ou mais moléculas pequenas ($\Delta S > 0$).



b) Reação em que há aumento da quantidade de mols de gás ($\Delta S > 0$).



c) Processo em que um sólido se transforma em líquido ou em gás, ou em que um líquido se transforma em gás ($\Delta S > 0$).



❑ Variação de entropia em uma mudança de estado

A variação de entropia é resultado exclusivo do calor absorvido ou liberado. Portanto,

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (T \text{ constante})$$

Exemplo



$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \therefore \Delta S = + \frac{6000\text{J/mol}}{273\text{K}}$$

$$\Delta S = + 22,0\text{J/K} \cdot \text{mol}$$

❑ Segunda lei da termodinâmica

“Um processo é espontâneo se ele é acompanhado pelo aumento de entropia total do sistema e vizinhança”

Nota: Reação espontânea é aquela que prossegue por si mesma.

❑ Terceira lei da termodinâmica

“A entropia de uma substância cristalina a 0K é zero.”

Como consequência: a entropia de uma substância aumenta quando ela se funde e quando vaporiza.

2. Energia livre de Gibbs (G ou F)

❑ Conceito

Os dois fatores responsáveis pela espontaneidade de uma reação química são a entalpia (H) e a entropia (S). Sempre que uma reação química tende a **diminuir** a sua **entalpia** e a **aumentar** a sua entropia, a reação deve ocorrer **espontaneamente**.

As variações de entalpia e entropia relacionam-se com a variação de energia livre da seguinte maneira:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{em temperatura constante}$$

Assim, pela equação, temos:

• $\Delta G < 0 \rightarrow$ liberação de energia livre (reação espontânea)

• $\Delta G > 0 \rightarrow$ absorção de energia livre (reação não espontânea)

• $\Delta G = 0 \rightarrow$ equilíbrio

Os valores do ΔG podem determinar a maior ou menor espontaneidade de uma reação. Quanto menor for o ΔG , mais espontânea será a reação.

☐ Fatores que favorecem a espontaneidade

ΔH	ΔS	Espontâneo?
exotérmico ($\Delta H < 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	não, $\Delta G > 0$
exotérmico ($\Delta H < 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	sim, se $ T\Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, se $ T\Delta S > \Delta H $, $\Delta G < 0$

Exercícios

1. (IME) – Considere as supostas variações de entropia (ΔS) nos processos abaixo:

- I) cristalização do sal comum ($\Delta S > 0$)
II) sublimação da naftalina (naftaleno) ($\Delta S > 0$)
III) mistura de água e álcool ($\Delta S < 0$)
IV) ferro (s) $\xrightarrow{\text{fusão}}$ fusão ferro (l) ($\Delta S > 0$)
V) ar $\xrightarrow{\text{compressão}}$ compressão ar comprimido ($\Delta S < 0$)

As variações de entropia indicadas nos processos que estão corretas são:

- a) I, III e IV. b) III, IV e V.
c) II, III e V. d) I, II e IV.
e) II, IV e V.

2. (ITA-SP) – Para cada um dos processos listados abaixo, indique se a variação de entropia será maior, menor ou igual a zero.

Justifique suas respostas.

- a) $N_2(g, 1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}) \rightarrow N_2(g, 0,1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K})$
b) $C(\text{grafite}) \rightarrow C(\text{diamante})$
c) solução supersaturada \rightarrow solução saturada
d) sólido amorfo \rightarrow sólido cristalino
e) $N_2(g) \rightarrow N_2(g, \text{ adsorvido em sílica})$

3. (IME) – Uma fábrica que produz cal, Ca(OH)_2 , necessita reduzir o custo da produção para se manter no mercado com preço competitivo para seu produto. A direção da fábrica solicitou ao departamento técnico o estudo da viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de carbonato de cálcio, dos atuais 1500K para 800K. Considerando apenas o aspecto termodinâmico, pergunta-se: o departamento técnico pode aceitar a nova temperatura de calcinação? Em caso afirmativo, o departamento técnico pode fornecer uma outra temperatura de operação que proporciona maior economia? Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para se operar o forno da calcinação?

Dados:

	ΔS (J/mol . K)	ΔH (kJ/mol)
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	92,9	– 1206,9
$\text{CaO}(\text{s})$	39,8	– 635,1
$\text{CO}_2(\text{g})$	213,6	– 393,5

exercícios-tarefa

☐ Termodinâmica

- Entre as afirmativas abaixo, escolha a verdadeira.
 - Numa transformação espontânea, a entropia total do sistema + ambiente diminui, conforme estabelece o segundo princípio da Termodinâmica.
 - O produto $T \cdot \Delta S$ é chamado de energia de organização apenas nas transformações nas quais haja variação muito pequena de entropia.
 - Quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais dificilmente ocorrerá uma reação em sistema aberto.
 - A quantidade de trabalho obtida numa transformação espontânea real é sempre maior que o máximo previsto pelo ΔG .
 - Quanto mais próxima uma dada transformação estiver do equilíbrio, menor a quantidade de trabalho disponível que pode ser utilizada.
- (ITA) – Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas balanceadas:
 - $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow 2C(s) + 3H_2O(g)$;
 $\Delta H_I(T)$; $\Delta E_I(T)$,
 - $C_2H_5OH(l) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO(g) + 3H_2O(l)$;
 $\Delta H_{II}(T)$; $\Delta E_{II}(T)$,sendo $\Delta H(T)$ e $\Delta E(T)$, respectivamente, a variação da entalpia e da energia interna do sistema na temperatura T . Assuma que as reações acima são realizadas sob pressão constante, na temperatura T , e que a temperatura dos reagentes é igual à dos produtos.

Considere que, para as reações representadas pelas equações acima, sejam feitas as seguintes comparações:

- I. $|\Delta E_I| = |\Delta E_{II}|$. II. $|\Delta H_I| = |\Delta H_{II}|$.
III. $|\Delta H_{II}| > |\Delta E_{II}|$. IV. $|\Delta H_I| < |\Delta E_I|$.

resolução dos exercícios-tarefa

☐ Termodinâmica

- Falsa.** Numa transformação espontânea, a entropia total do sistema + ambiente (entropia do universo) aumenta.
 - Falsa.** O produto $T \cdot \Delta S$ é sempre denominado de energia de organização.
 - Falsa.** Quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais facilmente ocorrerá uma reação.
 - Falsa.** A quantidade de trabalho útil máximo

Das comparações acima, está(ão) correta(s)

- apenas I.
- apenas I e II.
- apenas II.
- apenas III.
- apenas IV.

3. Qual é o trabalho realizado pela reação $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ a $27^\circ C$

4. Em uma reação química realizada a temperatura constante, encontramos os seguintes valores termodinâmicos:

$$\Delta E = -3,2 \text{ kcal} \quad \Delta H = -3,6 \text{ kcal}$$

Pergunta-se:

- A reação é exotérmica ou endotérmica?
- A reação se processa com aumento ou com diminuição de volume?
- Qual é o trabalho correspondente?

5. De uma certa reação, sabe-se que a variação de entalpia é igual a 20 kcal/mol e a variação de entropia igual a $90 \text{ cal/mol} \cdot K$.

O valor da energia livre em kcal/mol , a $327^\circ C$, é:

- $-53,9$
- $-34,0$
- $-9,4$
- $-29,4$
- $+74,0$

6. Das alternativas adiante, qual representa a mudança de estado físico que ocorre em consequência do aumento da entropia do sistema?

- $CO_2(g) \rightarrow CO_2(s)$
- $CO_2(l) \rightarrow CO_2(g)$
- $CH_3OH(l) \rightarrow CH_3OH(s)$
- $CH_3OH(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
- $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$

obtida numa transformação espontânea é igual ao ΔG .

e) **Verdadeira.** Em um sistema em equilíbrio, temos:

$$\Delta G = 0, \Delta G = \tau, \tau = 0$$

2) Para uma reação química que ocorre a pressão e temperatura constantes, temos a seguinte relação entre a variação de entalpia e da energia interna:

$$\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V$$

- I) *Falso*: para reações químicas diferentes, as variações de energia interna são diferentes, $|\Delta E_I| \neq |\Delta E_{II}|$.
- II) *Falso*: para reações químicas diferentes, as variações de entalpia são diferentes, $|\Delta H_I| \neq |\Delta H_{II}|$.
- III) *Falso*: na reação II, não há variação de volume gasoso, portanto, $|\Delta H_{II}| = |\Delta E_{II}|$.
- IV) *Verdadeiro*: na reação I, há aumento de volume de gases, portanto, parte da energia liberada pela reação é convertida em trabalho para a expansão volumétrica; assim, em módulo, a variação de energia interna é maior que a variação de entalpia.

$$|\Delta H_I| < |\Delta E_I|$$

Matematicamente, teríamos:

$$\Delta V = V_f - V_i > 0$$

$$\Delta H < 0, \Delta E < 0$$

$$\Delta H = -x \quad \Delta E = -y$$

$$-x = -y + p\Delta V$$

$$x = y - p\Delta V$$

$$x < y$$

$$|\Delta H| < |\Delta E|$$

Resposta: E

3) $\tau = \Delta n R T$

$$\Delta n = 0 \therefore \tau = 0$$

4) a) Exotérmica

b) Diminuição de volume ($\tau < 0$)

c) $\Delta H = \Delta E + \tau$

$$-3,6\text{kcal} = -3,2\text{kcal} + \tau$$

$$\tau = -0,4\text{kcal}$$

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

$$\Delta G = 20\text{kcal} - \left(600\text{K} \cdot 90 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{K}} \right)$$

$$\Delta G = -34\text{kcal}$$

Resposta: B

6) B