

Termodinâmica Química

Anne Michelle G. P. Souza



São Cristóvão/SE
2009

Termodinâmica Química

Elaboração de Conteúdo
Anne Michelle G. P. Souza

Projeto Gráfico e Capa
Hermeson Alves de Menezes

Diagramação
Lucílio do Nascimento Freitas

Ilustração
Gerri Sherlock Araújo

Revisão
Edvar Freire Caetano

Copyright © 2009, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.
Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

**FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S729t Souza, Anne Michelle Garrido Pedroso de
Termodinâmica química / Anne Michelle Garrido Pedroso de
Souza. - São Cristóvão : Universidade Federal de Sergipe, CESAD,
2009.

1. Termodinâmica química. I. Título.

CDU 544.3

Presidente da República
Luiz Inácio Lula da Silva

Chefe de Gabinete
Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação
Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Antônio Ponciano Bezerra

Secretário de Educação a Distância
Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-coordenador da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Fábio Alves dos Santos

Reitor
Josué Modesto dos Passos Subrinho

Vice-Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica

Clotildes Farias (Diretora)
Hérica dos Santos Mota
Iara Macedo Reis
Daniela Souza Santos
Janaina de Oliveira Freitas

Núcleo de Avaliação

Guilhermina Ramos (Coordenadora)
Carlos Alberto Vasconcelos
Elizabeth Santos
Marialves Silva de Souza

Diretoria Administrativa e Financeira

Edélzio Alves Costa Júnior (Diretor)
Sylvia Helena de Almeida Soares
Valter Siqueira Alves

Núcleo de Serviços Gráficos e Audiovisuais

Giselda Barros

Coordenação de Cursos

Djalma Andrade (Coordenadora)

Núcleo de Tecnologia da Informação

João Eduardo Batista de Deus Anselmo
Marcel da Conceição Souza

Núcleo de Formação Continuada

Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Assessoria de Comunicação

Guilherme Borba Gouy

Coordenadores de Curso

Denis Menezes (Letras Português)
Eduardo Farias (Administração)
Haroldo Dorea (Química)
Hassan Sherafat (Matemática)
Hélio Mario Araújo (Geografia)
Lourival Santana (História)
Marcelo Macedo (Física)
Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria

Edvan dos Santos Sousa (Física)
Geraldo Ferreira Souza Júnior (Matemática)
Janaína Couvo T. M. de Aguiar (Administração)
Priscilla da Silva Góes (História)
Rafael de Jesus Santana (Química)
Ronilse Pereira de Aquino Torres (Geografia)
Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)
Vanessa Santos Góes (Letras Português)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)
Arthur Pinto R. S. Almeida
Carolina Faccioli dos Santos
Cassio Pitter Silva Vasconcelos
Edvar Freire Caetano

Isabela Pinheiro Ewerton
Lucas Barros Oliveira
Neverton Correia da Silva
Nycolas Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1	
Introdução a Termodinâmica Química.....	07
AULA 2	
As propriedades dos Gases	17
AULA 3	
A Primeira Lei da Termodinâmica.....	43
AULA 4	
Funções de estado: Energia Interna e Entalpia	57
AULA 5	
Atividades sobre Trabalho, Calor, Energia Interna, Primeira Lei da Termodinâmica e Entalpia	67
AULA 6	
Termoquímica	77
AULA 7	
Segunda e Terceira Leis da Termodinâmica	97
AULA 8	
Energia Livre e Potencial Químico	125
AULA 9	
Atividades sobre a Segunda e Terceira Leis da Termodinâmica, Energia Livre e Potencial Químico	143
AULA 10	
Equilíbrio Químico	153
AULA 11	
Equilíbrio Químico e de Soluções	163
AULA 12	
Exercícios de Equilíbrio Químico e Misturas	171
AULA 13	
Eletroquímica.....	181
AULA 14	
Exercícios de Eletroquímica	199
AULA 15	
Introdução à Termodinâmica Estatística	207

INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA QUÍMICA

META

Apresentar os conceitos básicos da Termodinâmica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

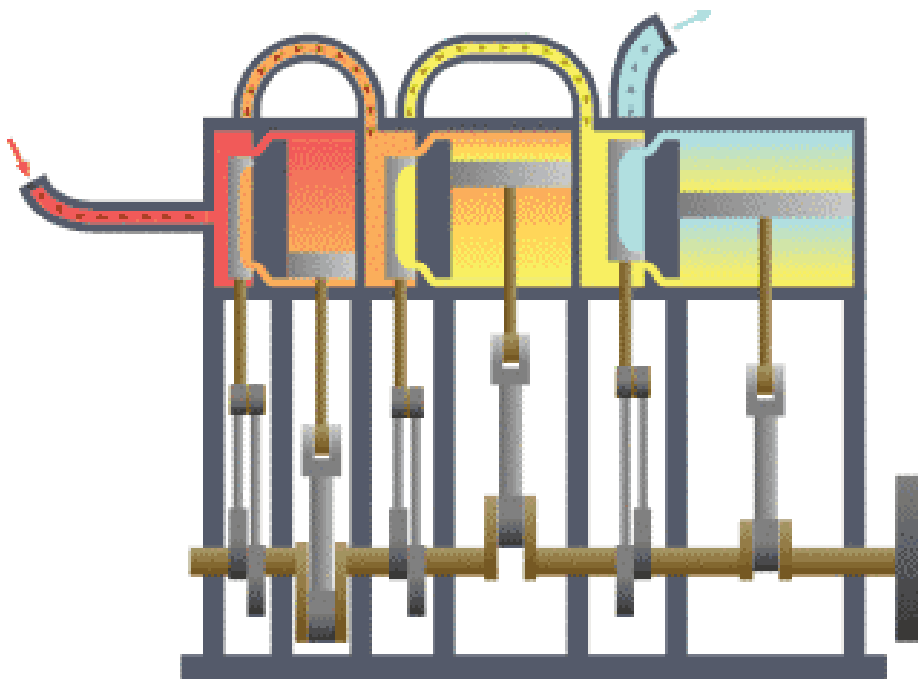
compreender alguns conceitos básicos da Termodinâmica (sistemas, vizinhança, processos, propriedades termodinâmicas);

entender algumas relações fundamentais da Termodinâmica.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender aspectos básicos de Química Geral;

conhecimento de Cálculo Diferencial e Integral.



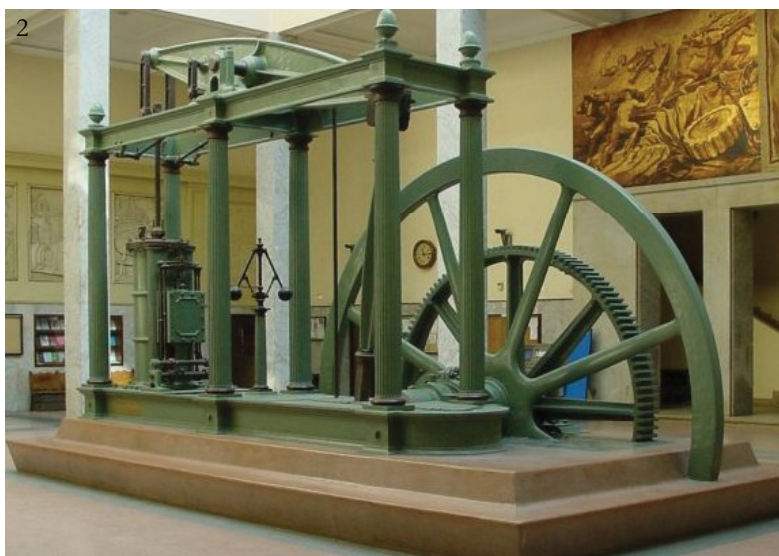
Representação de um sistema termodinâmico, mostrando entrada de uma fonte de calor (caldeira), à esquerda, e saída para um redutor de calor (condensador), à direita. O trabalho, neste caso, é extraído por uma série de pistões.

(Fonte: <http://upload.wikimedia.org>)

INTRODUÇÃO

A Físico-Química é um ramo da Química que estabelece e desenvolve princípios fundamentais; seus conceitos visam a explicar e interpretar observações sobre as propriedades físicas e químicas da matéria. Esta é uma área essencial para o desenvolvimento e interpretação das técnicas modernas da determinação da estrutura e propriedades da matéria, como por exemplo, dos materiais sintéticos novos e das moléculas biológicas.

A termodinâmica é a ciência que estuda as interações da energia nas quais as variações de temperaturas são importantes. Ela é fundamentada em leis, as quais são conhecidas como leis da termodinâmica. Os processos que são realizados cotidianamente acontecem de forma a atender tais leis. Historicamente, a termodinâmica teve um grande desenvolvimento a partir do momento em que as máquinas térmicas começaram a se popularizar e um melhor entendimento teórico dos processos se fez necessário para o aumento das suas eficiências.



Representação da aeolípila de Herón (à esq.) e fotografia do motor a vapor de Watt (acima). Uma máquina térmica transforma calor em energia mecânica. A máquina térmica mais antiga foi construída pelo filósofo Herón, em Alexandria (Egito), há cerca de 2.000 anos. Conhecida como aeolípila, era um dispositivo muito simples, em que o vapor formado pelo aquecimento da água, ao escapar em sentidos opostos em dois tubos, colocava a esfera em rotação. No século XVIII, James Watt construiu um modelo de máquina a vapor que apresentava um rendimento razoável e, assim, tornava-se útil para movimentar máquinas de grande porte nas fábricas. Esta invenção impulsionou a Revolução Industrial. (Fontes: 1 - <http://crv.educacao.mg.gov.br>; 2 - <http://pt.wikipedia.org>)

Quando utilizamos a termodinâmica para analisar mudanças de energia, focalizaremos nossa atenção em uma parte do universo limitada e bem-definida. Esta parte limitada chamamos de sistema; todo resto é chamado vizinhança. Quando estudamos a variação de energia que acompanha uma reação química em laboratório, os químicos normalmente constroem um sistema. O recipiente e tudo além dele são considerados vizinhança.

Nesta aula começamos com algumas definições importantes: sistema termodinâmico e as variáveis macroscópicas que o caracterizam.

SISTEMA, VIZINHANÇA

Um sistema é qualquer parte identificada de matéria do universo que esteja sob investigação. A identificação é feita por uma fronteira ou limite, que o separa do meio. Logo o sistema não troca massa com o meio, sendo sua massa constante. Os sistemas podem ser considerados fechados ou abertos, dependendo se a massa é fixa ou o volume é fixo no espaço escolhido para estudo. Os sistemas que podemos estudar mais facilmente são chamados sistemas fechados. Um sistema fechado pode trocar energia com suas vizinhanças.

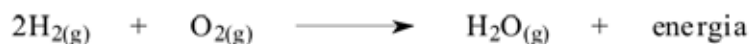
Se não há troca de energia com as vizinhanças então o sistema é designado como isolado.

Podemos citar como exemplo de um sistema o gás contido num cilindro, como ilustrado na Figura 1.



Figura 1. Ilustração de um sistema e vizinhança, veja o caso de um gás contido num cilindro.

Considere como outro exemplo, a mistura de gás hidrogênio (H₂) e gás oxigênio (O₂) em um cilindro. O sistema nesse caso é apenas o hidrogênio e o oxigênio; o cilindro, o embolo, e tudo além deles são as vizinhanças. Se os gases hidrogênio e oxigênio reagem para formar a água, onde libera-se energia:



Esse sistema não troca matéria com sua vizinhança. Entretanto, ele troca energia com ela na forma de trabalho e calor.

PROPRIEDADES E ESTADO TERMODINÂMICO

Propriedade de um sistema é uma característica observável e passível de medida do sistema. Elas podem ser intensivas e extensivas. As propriedades intensivas são aquelas que não dependem da massa do sistema. Exemplo: pressão, temperatura, etc. Por outro lado, as propriedades extensivas são aquelas que dependem da massa do sistema. Exemplo: volume, entalpia, entropia, etc. Algumas observações são importantes de serem destacadas:

- Todas as propriedades extensivas específicas são intensivas. Exemplo: volume específico $v = V/m$ (m³/kg).
- Qualquer propriedade pode ser expressa como função de duas outras propriedades independentes. Exemplo: $z = f(x, y)$ ou $P = P(V, T)$.
- Uma propriedade independe do “caminho” do processo.

Um estado termodinâmico é a condição em que um sistema se encontra, num determinado instante, caracterizado pelas suas propriedades independentes. Duas propriedades independentes identificam um estado termodinâmico. Exemplo: uma certa massa de ar está contida num cilindro, provido de um pistão, que se desloca a pressão constante de 200 kN/m², variando o seu volume de 3 m³ até 6 m³.

- Estado inicial (1) $P_1 = 200 \text{ kN/m}^2$ e $V_1 = 3 \text{ m}^3$.
- Estado final (2) $P_2 = 200 \text{ kN/m}^2$ e $V_2 = 6 \text{ m}^3$

Durante a mudança de fase de uma substância pura, a pressão e a temperatura são dependentes. Então é preciso, para identificar o estado termodinâmico, mais uma propriedade independente.

Quando pelo menos uma propriedade termodinâmica do sistema varia o seu valor numérico, dizemos que o sistema experimenta uma mudança de

estado ou realizou um processo. Então a mudança de estado é definida pela variação do valor numérico das propriedades. O “caminho” da mudança de estado é chamado de processo termodinâmico. No exemplo anterior, o volume variou de 3 m^3 para 6 m^3 e a pressão permaneceu constante. Num diagrama $P \times V$, o processo é representado pelo segmento $1 \rightarrow 2$, indicando a mudança do estado 1 para o estado 2, conforme ilustrado na Figura 2.

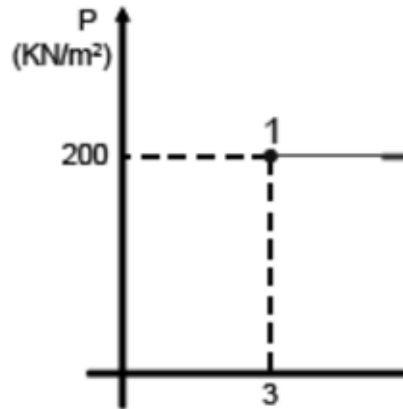


Figura 2. Ilustração de um diagrama $P \times V$.

Quando não há tendência de variação de estado termodinâmico de um sistema, dizemos que o mesmo está em equilíbrio. Durante o equilíbrio termodinâmico não há variação do valor numérico das propriedades. Exemplo: Um tanque, isolado termicamente, contém um líquido qualquer mantido a pressão e temperatura constantes. As válvulas de entrada e de saída estão fechadas.

PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

Um processo reversível é aquele que pode ser invertido sem deixar vestígio, no sistema e no meio, da sua ocorrência. Trata-se de um processo lento, no qual as propriedades apresentam variações infinitesimais, implicando numa série contínua de estados de equilíbrio. Fala-se que um processo reversível é aquele que pode fazer parte de um ciclo reversível. É evidente que se trata de um processo ideal.

Um processo irreversível (processo real) é aquele no qual o sistema e o meio ficam afetados após a sua realização. Na prática ele é estudado através de um modelo, idealizado por um processo reversível entre os dois estados. O valor real é conseguido através do ajuste do valor encontrado com o uso de um fator, que é chamado “eficiência do processo”.

MATÉRIA

Uma substância é uma forma pura, bem definida, de matéria. A quantidade de substância n (ou número de mols) numa amostra é dada em termos de uma unidade especial, o mol. A definição formal de 1 mol é a de uma quantidade de substância que contém tantas unidades discretas (átomos, moléculas, íons, etc) quantos são os átomos em 12g exatos de carbono 12. Esse número, determinado experimentalmente, é cerca de $6,02 \times 10^{23}$. Se uma amostra contém N unidades discretas, o número de mols na amostra será $n = N/N_A$, onde N_A é o número de Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

ENERGIA

O conceito central de todas as explicações na físico-química, e também em muitos outros ramos da ciência, é o de energia. Usaremos uma lei da natureza que, aparentemente, é universal: “a energia se conserva”. Ou seja, a energia nem é criada nem é destruída. Assim, embora se possa transferir energia de um sistema para outro, a energia total se mantém constante. A unidade no SI (Sistema Internacional) é o joule (J), que equivale a:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Um joule é uma unidade muito pequena de energia. Por exemplo, cada batimento do nosso coração consome cerca de 1 J. A energia molar é a energia de uma amostra dividida pelo número de mols presentes na amostra. Normalmente se mede em joules por mol (J mol^{-1}) ou num múltiplo desta unidade (kJ mol^{-1}). Em muitos casos, há adoção de outras unidades, como por exemplo, o elétron-volt, caloria ou quilocaloria. A relação entre elétron-volt e o joule é:

$$1 \text{ ev} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J};$$

Já a relação entre caloria e joule é: $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Uma quantidade de energia de 1 cal é suficiente para elevar de 10C a temperatura de 1 g de água.

CONCEITOS DE ESTADO DA MATÉRIA E SUBSTÂNCIA PURA

O que é uma substância pura? Propriedades características (ou específicas) exibidas pela matéria em seus diferentes estados:

a) O Estado Fluido: caracterizado pela aptidão da matéria de escoar mais

ou menos facilmente, o que corresponde a um deslocamento livre das moléculas umas em relação às outras. Neste estado destacam-se:

a.1 Gás: forma e volume variáveis, pouco denso, compressível, alto nível de desordem molecular, forte desagregação de partículas, máxima energia e movimentação de partículas.

a.2 Líquido: forma variável e volume definido, denso, pouco compressível, forte agregação de partículas, mediana organização de partículas e moderada energia e movimentação relativa de partículas.

b) Estado sólido: estado condensado da matéria que se caracteriza por apresentar arranjo geométrico definido, no qual os átomos se distribuem regularmente em posições relativas fixas. São características específicas exibidas por esse estado:

- Fragilidade: facilidade de se quebrar;
- Dureza: facilidade de riscar outros materiais;
- Resistência: qualidade de suportar forças de tração sem se romper;
- Elasticidade: tendência de retornar à sua forma original quando cessam as forças que o deformava.
- Ductilidade e Maleabilidade: qualidade daquilo que é maleável, plasticidade;

A partir de observações experimentais pode-se perceber que a água sólida, a água líquida e a gasosa representam estados distintos de uma mesma substância, caracterizados facilmente a partir de suas propriedades específicas e que só existem em condições físicas características de temperatura e pressão como demonstra a Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas da água.

Substância	Estado	Pressão	Temperatura (K)
Água	Sólido	1 atm	$\leq 273,15$
	Líquido		$= 273,15$
	Vapor		$\geq 373,15$

Como vemos, a água pode transitar entre os estados sólido, líquido e gasoso, ela transforma-se em gelo, seu estado sólido, quando a temperatura ambiente torna-se inferior a 273,15 K (0 °C). À temperatura de 273,15 ela se liquefaz, enquanto que a 373,15 K (100 °C) ela se vaporiza, passa para o estado comumente conhecido como gasoso, terceiro estado no qual a matéria pode se apresentar na natureza.

Um estado físico da matéria é a forma homogênea sob a qual se apresenta qualquer substância de composição fixa (substância pura), caracterizável a partir de propriedades físicas como: a densidade, o calor, a viscosidade, índice de refração, entre outras.

CONCEITO DE FASE

a) Estado líquido

A Figura 3 retrata uma gota d'água ampliada 10^9 vezes. Nela, os átomos de hidrogênio (esfera cinza) e de oxigênio (esfera preta) possuem raios da ordem de 1 a 2 angströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Trata-se de uma representação idealizada, já que os átomos constituintes das moléculas são representados por esferas bem delineadas, o que não corresponde à realidade. Além disso, as moléculas são partes integrantes de um arranjo bidimensional, quando na íntegra se movimentam em três dimensões.

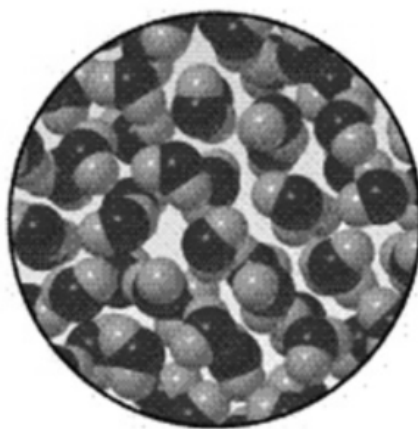


Figura 3. Água no estado líquido.

Ainda, na mesma figura, as moléculas são estáticas, quando na realidade estão zigzagueando umas em relação às outras em girando em torno de um eixo imaginário em movimento de rotação e com seus átomos vibrando incessantemente como molas em oscilações contínuas. Outro aspecto não ilustrado na Figura 10 é o fato dos átomos de hidrogênio estarem ligados aos átomos de oxigênio através de ligações covalentes e, também, das moléculas de água se unirem entre si através de interações menos intensas. São as ligações por pontes de hidrogênio, ligações essas responsáveis pela integridade da gotinha d'água. Assim ela mantém seu volume e flui de um local para outro mantendo a sua integridade, graças à atração molecular.

b) Estado gasoso (vapor)

Visto que a agitação molecular decorrente do movimento de translação molecular também é sinônimo de calor, o aquecimento da gotinha d'água agitará as moléculas o suficiente para vencer as forças atrativas entre elas e separá-las umas das outras, como ilustra a Figura 4.

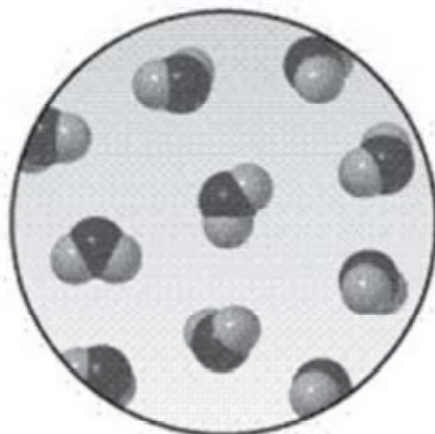


Figura 4. Água no estado de vapor.

Esta é a forma pela qual se produz vapor a partir da água líquida. O aumento de temperatura promove o movimento de translação com intensidade suficiente para romper as ligações por pontes de hidrogênio e assim manter as verdadeiras moléculas de água (H_2O) livres com características semelhantes às discriminadas na Figura.

Agora, seguramente, podemos afirmar que uma fase é a identificação precisa de um estado da matéria, o que nos permite por em evidência a possibilidade de existência de várias fases distintas para um mesmo estado sólido. Por sua vez, para gases a distinção entre fase e estado não tem muito sentido, haja vista não ser possível caracterizar devido à agitação molecular, total desordem, a posição das moléculas presentes no seio da massa gasosa como no caso dos sólidos e líquidos. Como exemplo, citamos o nitrogênio, principal constituinte do ar atmosférico onde se encontra presente em uma única fase no estado gasoso.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os conceitos básicos e introdutórios da termodinâmica. Procuramos definir o que é a termodinâmica, os conceitos iniciais (Sistemas, Processos, Propriedades Termodinâmicas etc.), bem como algumas relações básicas da termodinâmica.

RESUMO

As observações que a físico-química organiza e explica estão condensadas em leis científicas. Uma lei é um sumário de experiências. As leis da termodinâmica resumem as relações entre as propriedades macroscópicas da matéria e em especial,relata as observações sobre as transformações de energia.

Nesta aula são apresentados algumas ideias fundamentais, cujos conceitos novos serão tratados com mais detalhes no decorrer do curso.





PRÓXIMA AULA

As propriedades dos gases.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**, v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**, v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**, v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**, 4 ed. New York: Oxford, 1990.