



Universidade Federal do ABC

# ***BCL 0307 – Transformações Químicas***

Prof. Dr. André Sarto Polo  
Bloco B – S. 1014 ou L202  
[andre.polo@ufabc.edu.br](mailto:andre.polo@ufabc.edu.br)

Aula 06

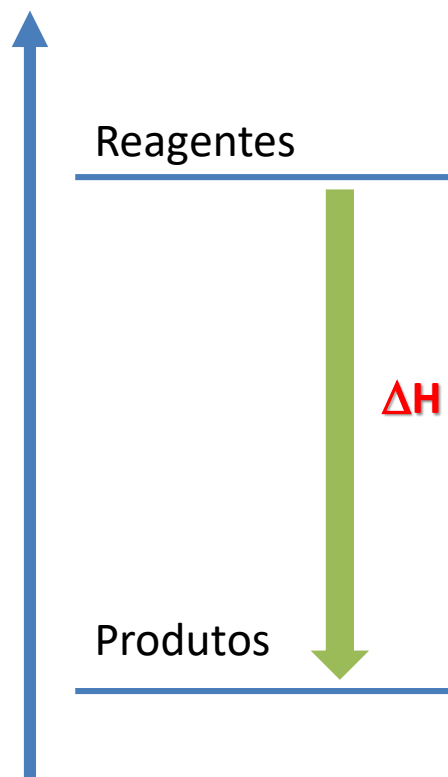


[http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup/Transformacoes\\_quimicas.html](http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup/Transformacoes_quimicas.html)



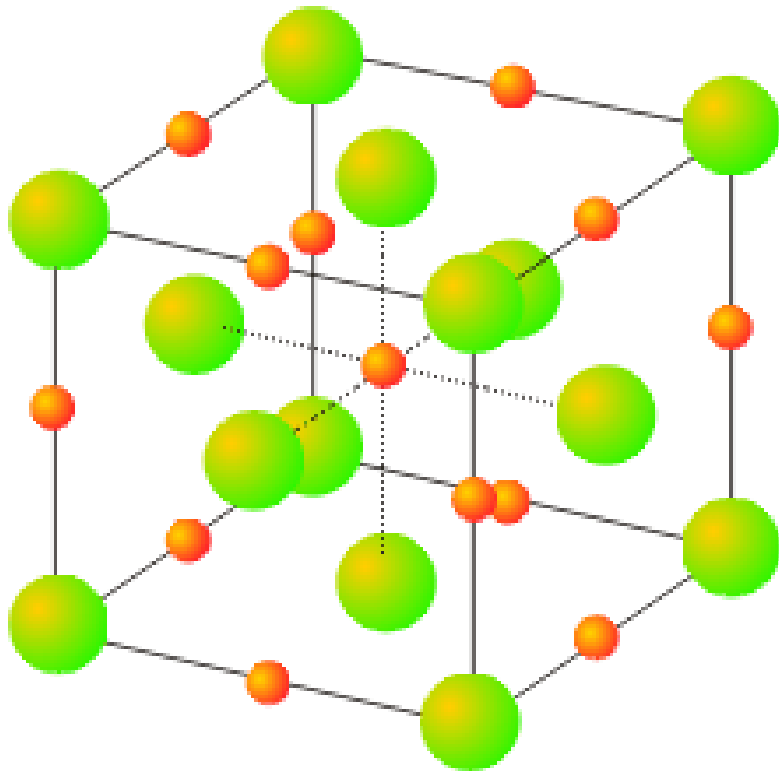
Universidade Federal do ABC

# *Ciclo termodinâmico*





# Exemplo 1: Dissolução do NaCl



- Interações intermoleculares
  - Solute – Solute
  - Solvente – solvente
  - Solute – solvente



# *Solubilidade*

~~Semelhante dissolve semelhante~~



Universidade Federal do ABC

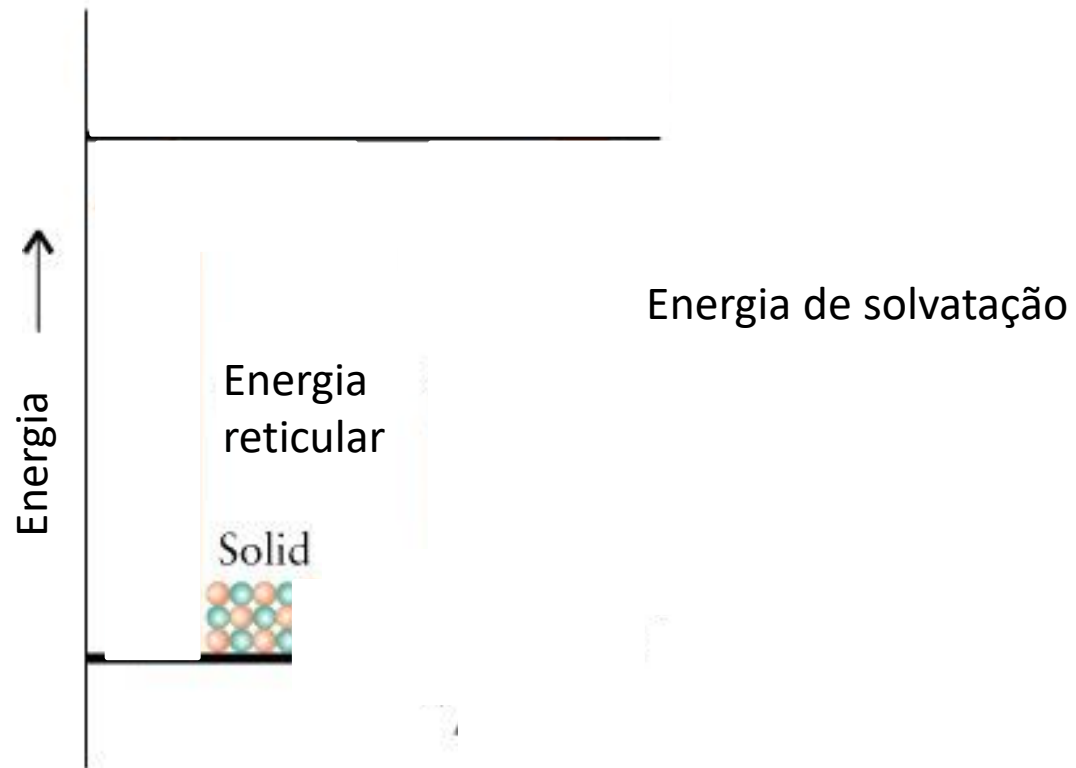
# Fatores que afetam a solubilidade

- Interações intermoleculares
  - Soluto – Soluto (Energia reticular)
  - Solvente – solvente (interações intermoleculares)
  - Soluto – solvente (Energia de solvatação)  
para água = hidratação.



# Solubilidade em termos de energia

- Ciclo termodinâmico





# Energia reticular

- Calor necessário para vaporizar o sólido. Quanto maior a energia reticular, mais energia é exigida.

**Table 8.1** Lattice enthalpies at 25°C in kilojoules per mole

Halides							
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
BeCl <sub>2</sub>	3017	MgCl <sub>2</sub>	2524	CaCl <sub>2</sub>	2260	SrCl <sub>2</sub>	2153
		MgF <sub>2</sub>	2961	CaBr <sub>2</sub>	1984		
Oxides							
MgO	3850	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
Sulfides							
MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974	BaS	2832

- É maior quanto menor os íons e maior a carga



# Energia de solvatação

- “íons gasosos mergulhando em água”: Energia é liberada

$$\begin{aligned} \text{Energia de solvatação NaCl}_{(g)} &= -444 + (-340) \\ &= -784 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Energia de solvatação LiCl}_{(g)} &= -558 + (-340) \\ &= -898 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Energia de solvatação CaCl}_{2(g)} &= -1657 + (2 \times (-340)) \\ &= -2337 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

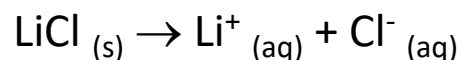
- ✓ Tanto a energia reticular quanto a energia de solvatação diminuem com o aumento do número atômico, sendo que a de solvatação diminui mais rapidamente que a reticular.

Ion	Hydration ent kJ/mol
<b>Cations</b>	
H <sup>+</sup>	-1130.
Li <sup>+</sup>	-558
Na <sup>+</sup>	-444
K <sup>+</sup>	-361
Ag <sup>+</sup>	-510.
Be <sup>2+</sup>	-2533
Mg <sup>2+</sup>	-2003
Ca <sup>2+</sup>	-1657
Str <sup>2+</sup>	-1524
Al <sup>3+</sup>	-4704
<b>Anions</b>	
F <sup>-</sup>	-483
Cl <sup>-</sup>	-340.
Br <sup>-</sup>	-309
I <sup>-</sup>	-296



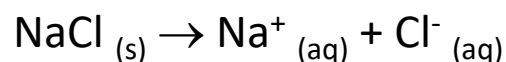


- Energia em processos de dissolução: **Energia reticular + energia de solvatação**



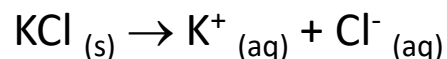
$$861 + (-898) = -37 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

exotérmica



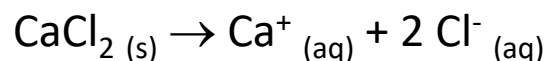
$$787 + (-784) = +3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

endotérmica



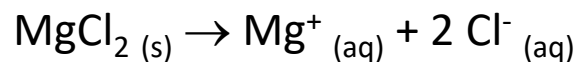
$$717 + (-701) = +16 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

endotérmica



$$2260 + (-2337) = -77 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

exotérmica



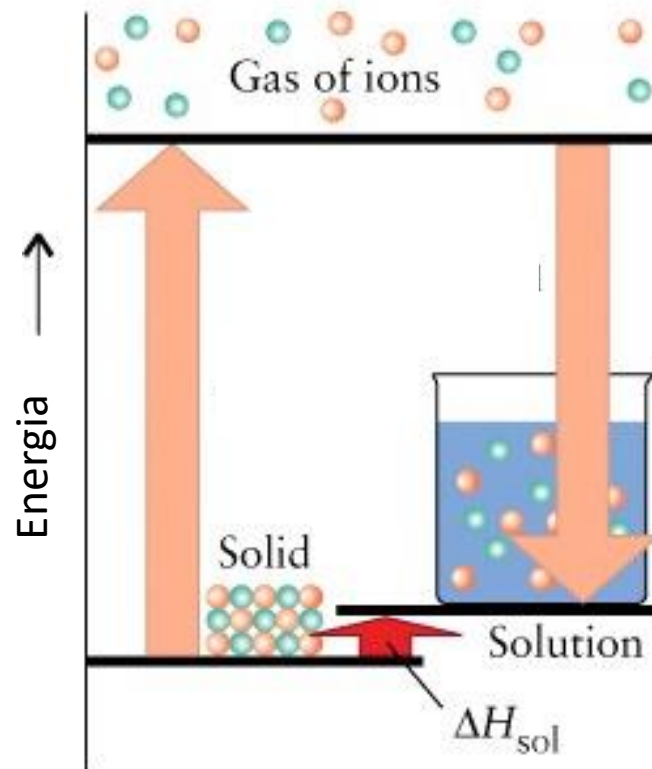
$$2524 + (-2683) = -159 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

exotérmica



# Solubilidade em termos de energia

- Ciclo termodinâmico



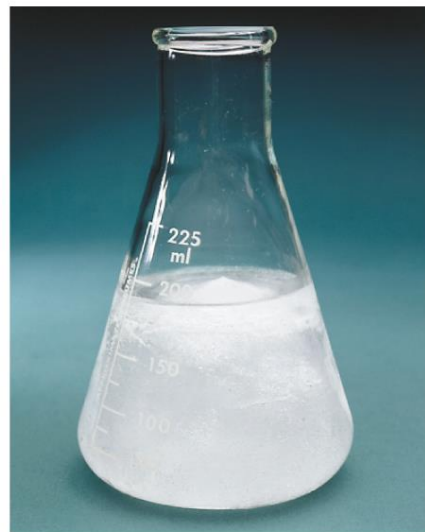


- Dissolução de LiCl e KCl
- Reação da termita
- $\text{NH}_4\text{SCN} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2 + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Gelo  $\rightarrow$  água?
- Água  $\rightarrow$  gelo?
  
- Existe outro fator que relaciona a espontaneidade com a temperatura



- Processos reversíveis e irreversíveis

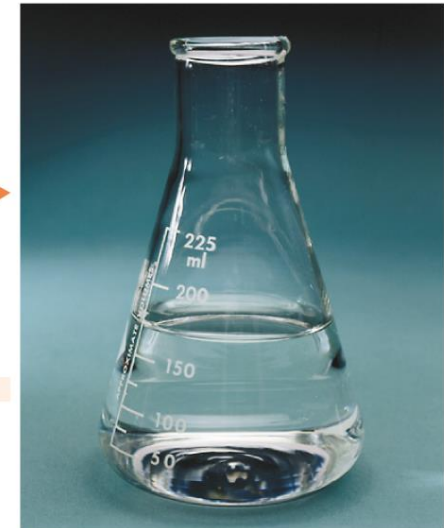
- Um processo reversível é o que pode ir e voltar entre estados pela mesma trajetória.



Esponâneo para  $T > 0^\circ\text{C}$



Esponâneo para  $T < 0^\circ\text{C}$



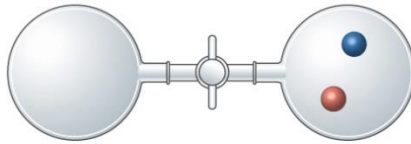


- Processos reversíveis e irreversíveis
  - Os sistemas químicos em equilíbrio são reversíveis.
  - Em qualquer processo espontâneo, a trajetória entre reagentes e produtos é irreversível.
  - A termodinâmica nos fornece o sentido de um processo. Ela não pode prever a velocidade na qual o processo irá ocorrer.
  - Por que as reações endotérmicas são espontâneas?



Universidade Federal do ABC

# Entropia - $S$



(a)

**Segunda lei da termodinâmica:** *A entropia de um sistema isolado aumenta durante uma mudança espontânea*



# Entropia e a segunda lei da termodinâmica

- A segunda lei da termodinâmica explica a razão dos processos espontâneos terem um sentido.
- Em qualquer processo espontâneo, a entropia total aumenta.
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}}$ : a variação de entropia total é a soma da variação de entropia do sistema e a variação de entropia da vizinhança.
- A entropia não é conservada:  $\Delta S_{\text{tot}}$  está aumentando
- Processos espontâneos  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ 
  - Processos irreversíveis geram entropia
  - Processos reversíveis não geram entropia



- Entropia também é função de estado.
- 3ª Lei da Termodinâmica  
A entropia é zero quando  $T = 0 \text{ K}$ .

TABELA 19.2 Entropias molares padrão de algumas substâncias a 298 K

Substância	$S^\circ, \text{ J/mol K}$
<b>Gases</b>	
$\text{H}_2(\text{g})$	130,7
$\text{N}_2(\text{g})$	191,6
$\text{O}_2(\text{g})$	205,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188,8
$\text{NH}_3(\text{g})$	192,5
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	237,6
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	269,2
<b>Líquidos</b>	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69,9
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	126,8
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	172,8
<b>Sólidos</b>	
$\text{Li}(\text{s})$	29,1
$\text{Na}(\text{s})$	51,3
$\text{K}(\text{s})$	64,7
$\text{Fe}(\text{s})$	27,3
$\text{FeCl}_3(\text{s})$	142,3
$\text{NaCl}(\text{s})$	72,3





- Relaciona a entalpia com entropia
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 
  - Se  $\Delta G < 0$ , então a reação direta é espontânea.
  - Se  $\Delta G = 0$ , então a reação está em equilíbrio e não ocorrerá nenhuma reação líquida.
  - Se  $\Delta G > 0$ , então a reação direta não é espontânea. trabalho deve ser fornecido pela vizinhança para guiar a reação.

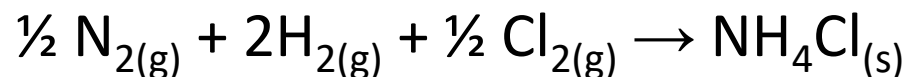


- Relaciona a entalpia com entropia
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 
  - Se  $\Delta G < 0$ , então a reação direta é espontânea.
  - Se  $\Delta G = 0$ , então a reação está em equilíbrio e não ocorrerá nenhuma reação líquida.
  - Se  $\Delta G > 0$ , então a reação direta não é espontânea. trabalho deve ser fornecido pela vizinhança para guiar a reação.



# Energia livre de Gibbs de formação - $\Delta G_f$

- Calcular o  $\Delta G_f^\circ$  do  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ :



- $\Delta H_f^\circ \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = -314.4 \text{ kJmol}^{-1}$

Substância	$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{N}_{2(g)}$	191,5
$\text{H}_{2(g)}$	130,6
$\text{Cl}_{2(g)}$	223,0
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	94,6

– Lembrando que S é função de estado



# Energia livre de Gibbs de reação - $\Delta G_R$

- Energia livre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 
  - $\Delta H$  = função de estado
  - $T$  = função de estado
  - $\Delta S$  = função de estado
  - $\Delta G$  = **também é função de estado**

$$\Delta G_R = \sum \Delta G_f \text{ produtos} - \sum \Delta G_f \text{ reagentes}$$



- Qual o  $\Delta G_R$  para a combustão do etanol?

Substância	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Etanol <sub>(l)</sub>	-174,78
CO <sub>2(g)</sub>	-394,36
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-237,13