

ENTALPIA (H)

A variação de entalpia em um processo químico (Reações) é igual ao calor absorvido ou liberado a pressão constante

$$H = U + PV \quad U \equiv \text{ENERGIA INTERNA}$$

Assim

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

$P = \text{constante} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Pelo 1º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

$$\Delta U = q + w \quad \begin{array}{l} q: \text{CALOR} \\ w: \text{TRABALHO} \end{array}$$

$w \text{ a } P \equiv \text{CONSTANTE} \Rightarrow \boxed{w = -P\Delta V}$

$$\Delta H_P = q - P\Delta V + P\Delta V \quad \begin{array}{l} \Delta H < 0 \text{ EXOTÉRMICO} \\ \Delta H > 0 \text{ ENDOTÉRMICO} \end{array}$$

ou $\boxed{\Delta H_P = q_P}$

TRABALHO (W)

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

Produto escalar

\vec{F} : CONSTANTE NO DESLOCAMENTO Δx ENTÃO

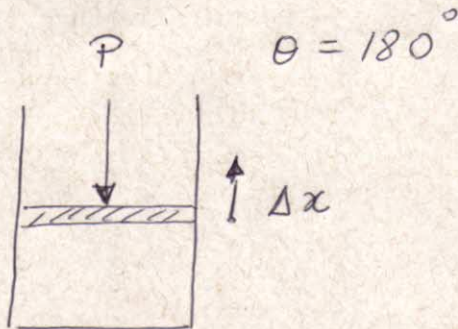
$$W = F \cdot \Delta x \cdot \cos \theta$$

θ : Ângulo entre
as retas
força e

deslocamento.

TRABALHO DE EXPANSÃO DE UM GÁS
A PRESSÃO ^{EXTERNA} \checkmark CONSTANTE

$$P_{ex} \equiv P$$



$$P = \frac{F}{A}$$

$$A = \text{ÁREA}$$

$$F = P \cdot A$$

$$W = P \cdot A \cdot \Delta x \cdot \cos \theta$$

$$\cos 180 = -1$$

$$A \Delta x = \Delta V : \text{VARIACÃO VOLUME}$$

$$W = -P \Delta V$$

Em toda a transformação ou reação isobárica ($P = \text{const}$) na qual nenhum trabalho útil é produzido, a variação de entalpia ΔH é igual ao calor trocado.

Comentário: Para reações não envolvendo gases, $\Delta(PV) \approx 0$ e assim a pressão baixas $\Delta H \approx \Delta U$

No caso de formação ou consumo de gás na reação, (Aplicando gás ideal)

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

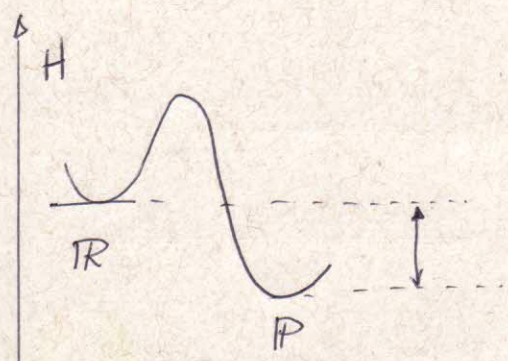
$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT$$

$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$

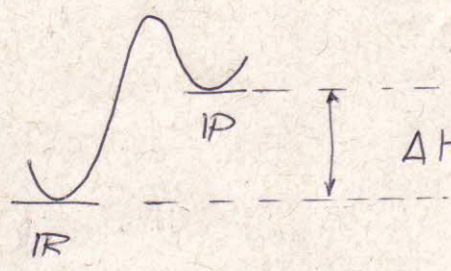
Reação a T constante.

$\Delta n \equiv$ variação de n.º de mols gasosos na reação.

CALOR DE REAÇÃO A PARTIR DOS VALORES DE ENTALPIA DE FORMAÇÃO



$\Delta H_r < 0$ **EXOTÉRMICA**
(Libera calor)

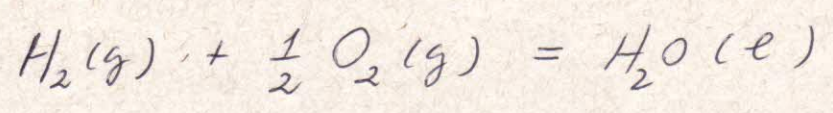


$\Delta H_r > 0$ **ENDOTÉRMICA**
(Absorve calor)

CALOR FORMAÇÃO \equiv ENTALPIA DE FORMAÇÃO

ΔH_f^0 ESTADO PADRÃO
298,15 K e 1 atm

É o calor de reação para formação do composto partindo-se dos elementos em seus estados de agregação mais estáveis



$\Delta H_f^0 = -285,83 \text{ kJ/mol}$ H_2O líquida
298,15 K e 1 atm

Assim ENTALPIA DE REAÇÃO ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Produtos}) - \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Reagentes})$$

Aplicando sobre uma reação balanceada (estequiometria)



$$\Delta H_r^\circ = (c\Delta H_{fc}^\circ + d\Delta H_{fd}^\circ) - (a\Delta H_{fA}^\circ + b\Delta H_{fB}^\circ)$$

OBS ΔH_r° é uma quantidade FORMAL em que reagentes e produtos são considerados isolados um dos outros, em estado padrão de atividade unitária sob pressão de 1 atm 298 K.

SEQUÊNCIA DE REAÇÕES E A LEI DE HESS

"ENTALPIA COMO FUNÇÃO DE ESTADO"

"Quando uma reação química global é obtida pela adição de uma série de reações, a variação global de entalpia é obtida pela soma de todas as variações de entalpia das reações individuais."

ENTROPIA PADRÃO DE REAÇÃO ΔS°_R

Entropias absolutas. Cada substância a uma dada temperatura possui um valor finito e positivo de entropia que se anula $T \rightarrow 0$ sempre que a substância pura assumir uma estrutura cristalina perfeita.

$$\Delta S^{\circ}_R = \sum_i \nu_i S_i^{\circ}(\text{Produtos}) - \sum_i \nu_i S_i^{\circ}(\text{Reagentes})$$

ENERGIA LIVRE PADRÃO DE

REAÇÃO ΔG_r°

A energia livre de Gibbs é definida como $G = H - TS$

No estado padrão T e P constantes (298,15 K 1 atm) temos

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

Assim a energia livre padrão de formação ΔG_f° é dado por:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

A energia livre padrão de formação de todos os elementos em seus estados padrão é, por definição, igual a zero

Para uma reação química

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_f^\circ (\text{Produtos}) - \sum_i \nu_i \Delta G_f^\circ (\text{Reagentes})$$

RELAÇÃO ENTRE ENERGIA LIVRE DE
REAÇÃO E A CONSTANTE DE
EQUILÍBRIO

Demonstra-se que

$$\Delta G_r^\circ = - RT \ln K_{eq}$$

ou

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT)$$

Reação ou equilíbrio genérico:

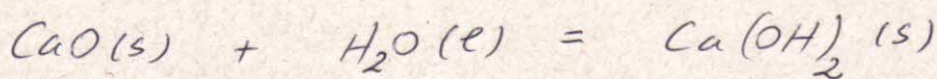


$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

(Na aproximação de conc.)

$$\Delta G_r^\circ = [c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)] - [a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B)]$$

Exemplo 1 (298K)



$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} \text{Ca}(\text{OH})_2 - (\Delta H_f^{\circ} \text{CaO} + \Delta H_f^{\circ} \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = -986,1 - (-635,09 - 285,83)$$

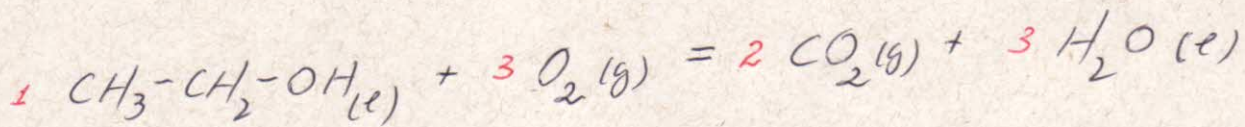
$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = -986,1 + 920,92$$

$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = -65,18 \text{ kJ/mol}$$

Reação
Exotérmica

Exemplo 2 (298K)

Combustão completa do etanol



$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = 2 \times \Delta H_f^{\circ} \text{CO}_2 + 3 \times \Delta H_f^{\circ} \text{H}_2\text{O}(l) - (\Delta H_f^{\circ} \text{etanol} + \underbrace{3 \Delta H_f^{\circ} \text{O}_2}_0)$$

$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = 2 \times (-393,51) + 3 \times (-285,83) - (-277,7 + 0)$$

$$\Delta \bar{H}_r^{\circ} = -1366,8 \text{ kJ/mol}$$

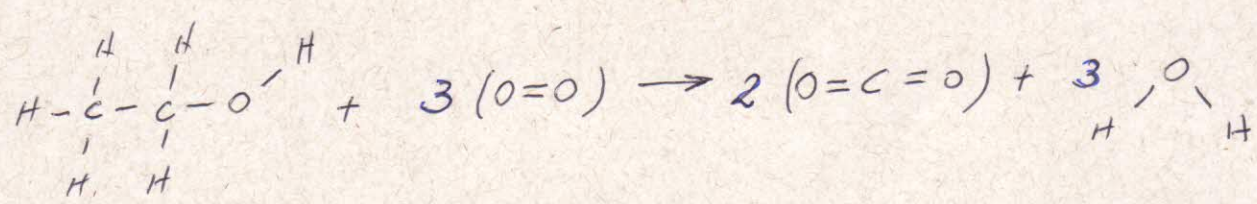
Reação exotérmica.

CÁLCULO ESTIMADO DA VARIAÇÃO DE
ENTALPIA DE REAÇÃO (ΔH_r) ATRAVÉS
 DOS VALORES DE ENERGIA MÉDIA DE
LIGAÇÕES QUÍMICAS

Aproximadamente: $R \rightarrow IP$

$$-\Delta H_r = \sum_{IP} E(\text{LIG. FORMADAS}) - \sum_{R} E(\text{LIG. QUEBRADAS})$$

Assim no caso da combustão completa do etanol



$$\Delta H_r \approx [4(C=O) + 6(O-H)] - [5(C-H) + C-C + C-O + O-H]$$

$$-\Delta H_r = 1.267 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r = -1267 \text{ kJ/mol (EXOTÉRMICO)}$$

Os produtos possuem menor energia que os reagentes. Obs1 Valor \neq do ΔH_r calculado.

Obs2 O valor negativo na equação para ΔH_r se deve que os valores tabelados $E(\text{LIG.})$ são apresentados como positivos!

Energia média de Ligação (kJ/mol) e distância de ligação (pm)

Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length
Single Bonds											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I	295	161	N—F	272	139	Si—F	565	156	S—Br	218	225
			N—Cl	200	191	Si—Cl	381	204	S—I	~170	234
C—H	413	109	N—Br	243	214	Si—Br	310	216			
C—C	347	154	N—I	159	222	Si—I	234	240	F—F	159	143
C—Si	301	186							F—Cl	193	166
C—N	305	147	O—H	467	96	P—H	320	142	F—Br	212	178
C—O	358	143	O—P	351	160	P—Si	213	227	F—I	263	187
C—P	264	187	O—O	204	148	P—P	200	221	Cl—Cl	243	199
C—S	259	181	O—S	265	151	P—F	490	156	Cl—Br	215	214
C—F	453	133	O—F	190	142	P—Cl	331	204	Cl—I	208	243
C—Cl	339	177	O—Cl	203	164	P—Br	272	222	Br—Br	193	228
C—Br	276	194	O—Br	234	172	P—I	184	246	Br—I	175	248
C—I	216	213	O—I	234	194				I—I	151	266
Multiple Bonds											
C=C	614	134	N=N	418	122	C≡C	839	121	N≡N	945	110
C=N	615	127	N=O	607	120	C≡N	891	115	N≡O	631	106
C=O	745	123	O ₂	498	121	C≡O	1070	113			

(799 in CO₂)