

LISTA 4 - TERMODINÂMICA QUÍMICA

$$\textcircled{1} \quad \Delta \bar{H}_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{IP}) - \sum_j \nu_j \Delta H_f^\circ(\text{IR})$$

Produtos

Reagentes

$$\Delta \bar{U}_r^\circ = \Delta \bar{H}_r^\circ - (\Delta n)RT$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

RESULTADOS

$\Delta \bar{H}_r^\circ$	$\Delta \bar{U}_r^\circ$ (kJ/mol)
(a) - 285,40	- 287,90
(b) - 562,04	- 558,32
(c) 142,0	144,48
(d) 178,5	175,82



$$\Delta \bar{H}_r^\circ = (\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \Delta H_f^\circ \text{SO}_2(\text{g})) - (\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ \text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta \bar{H}_r^\circ = (-285,83 - 296,81) - (-20,6 + 0) = -562,04 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \bar{U}_r^\circ = \Delta \bar{H}_r^\circ - (\Delta n)RT$$

$$\Delta n = 1 - \left(\frac{3}{2} + 1\right) = -\frac{3}{2}$$

$$RT = 2,48 \text{ kJ/mol}$$

importante  
na mesma  
unidade  
kJ/mol

$$\Delta \bar{U}_r^\circ = -558,32 \text{ kJ/mol}$$

② Combustão do metanol (298,15 K 1 atm)



$$\Delta H_r^\circ = (\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - (\Delta H_f^\circ \text{metanol} + \Delta H_f^\circ \text{O}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = (-393,51 - 2 \times 285,83) - (-238,7 + 0)$$

$$\Delta H_r^\circ = -726,5 \text{ kJ/mol}$$

Reação exotérmica.

Combustão do etanol



$$\Delta H_r^\circ = (2 \times (-393,51) + 3 \times (-285,83)) - (-277,7)$$

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

Reação exotérmica

Queima completa de 100 g

Metanol  $\bar{M} = 32 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{100}{32} = 3,125 \text{ mols MeOH}$$

Etanol  $\bar{M} = 46 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{100}{46} = 2,174 \text{ mols EtOH}$$

CALOR LIBERADO  $q = n \times \Delta H_r^\circ$

Metanol  $q = 3,125 \times (-726,5) = \underline{-2.270,2 \text{ kJ}}$

Etanol  $q = 2,174 \times (-1366,8) = \underline{-2.971,3 \text{ kJ}}$

CONCLUSÃO: Etanol possui maior poder calorífico.

3) REFORMA DO METANO (CONDIÇÕES PADRÃO)



(a) Reação 1

$$\Delta H_2^\circ = (\Delta H_f^\circ \text{CO} + 3\Delta H_f^\circ \text{H}_2) - (\Delta H_f^\circ \text{CH}_4 + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l))$$

$$\Delta H_2^\circ = (-110,53 + 3 \cdot 0) - (-74,8 - 285,83)$$

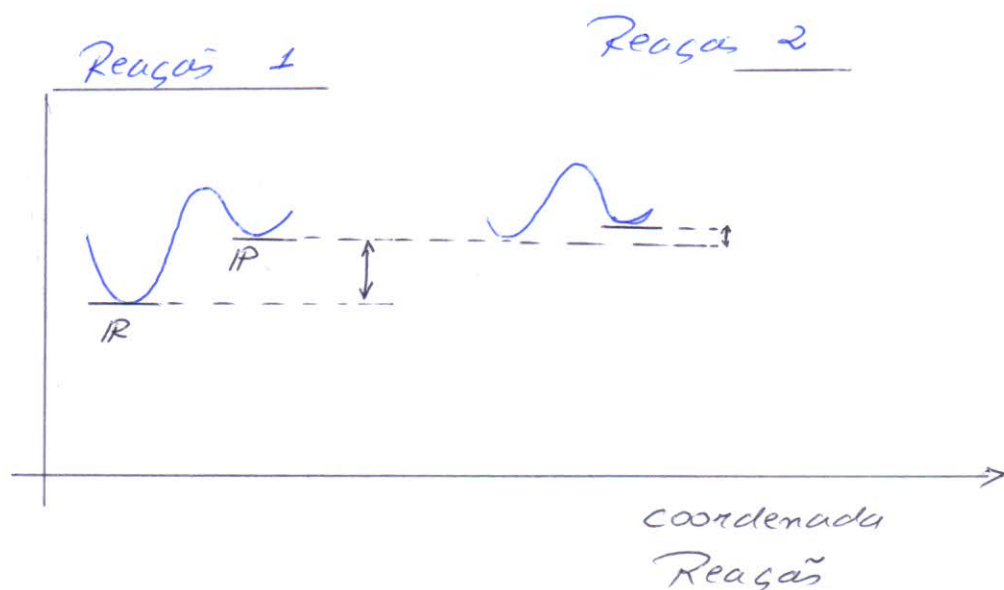
$$\boxed{\Delta H_1^\circ = 250,1 \text{ kJ/mol}} \quad \text{Reação Endotérmica}$$

Reação 2

$$\Delta H_2^\circ = (\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + \Delta H_f^\circ \text{H}_2) - (\Delta H_f^\circ \text{CO} + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l))$$

$$\Delta H_2^\circ = (-393,51 + 0) - (-110,53 - 285,83)$$

$$\boxed{\Delta H_2^\circ = 2,85 \text{ kJ/mol}} \quad \text{Reação levemente Endotérmica}$$



$$\textcircled{3} \text{ (b)} \quad -\Delta H_r = \sum_i E_{L \text{ Formados}} - \sum_i E_{L \text{ Quebradas}}$$

Reação 1

$$-\Delta H_r \approx (C \equiv O + 3 H-H) - (4 C-H + 2 O-H)$$

$$-\Delta H_r \approx (1070 + 3 \times 432) - (4 \times 413 + 2 \times 467)$$

$$-\Delta H_r = 2366 - 2586 \quad \text{ou} \quad \boxed{\Delta H_r \approx 220 \text{ kJ/mol}}$$

ENDOTÉRMICA

Reação 2

$$-\Delta H_r \approx (2 \times C=O) + H-H) - (C \equiv O + 2 O-H)$$

$$-\Delta H_r \approx 2 \times 799 + 432 - (1070 + 2 \times 467)$$

$$-\Delta H_r \approx 2030 - 2004 \Rightarrow \boxed{\Delta H_r \approx -26 \text{ kJ/mol}}$$

EXOTÉRMICA

Para a reação 1 existe uma boa concordância mas para a reação 2 a diferença é significativa e ocorre inversão de sinal

(c) A variação da entalpia ou calor de reação GLOBAL (SOMA DAS REAÇÕES) usando os dados do item (a) e a Lei de HESS

$$\Delta H_r^\circ (\text{Global}) = \Delta H_r^\circ (1) + \Delta H_r^\circ (2)$$

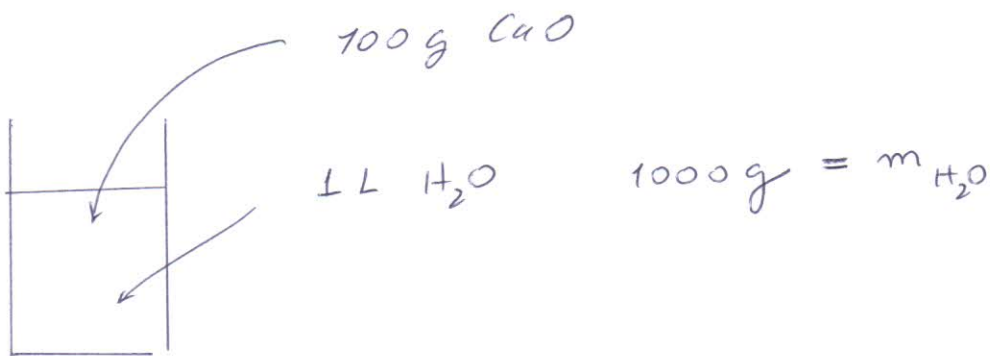
$$\Delta H_r^\circ (\text{Global}) = 250,1 + 2,85 = 252,95 \text{ kJ/mol}$$



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

$$\Delta H_r^\circ = -986,1 - (-635,09 - 285,83)$$

$$\Delta H_r^\circ = -65,18 \text{ kJ/mol} \quad \text{Reação Exotérmica.}$$



Calculo do n<sup>o</sup> mols CaO       $n = \frac{100 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 1,786$

CALOR LIBERADO =  $1,786 \times 65,18 \text{ kJ} = 116,4 \text{ kJ}$

CAPACIDADE TÉRMICA DA ÁGUA

CALOR ESPECÍFICO       $c = 1,0 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$

$$q = mc \Delta T$$

$$m = 1000 \text{ g}$$

$$\Delta T = \frac{27.820 \text{ cal}}{1000 \cdot 1}$$

$$q = 116,4 \times 10^3 \text{ J}$$

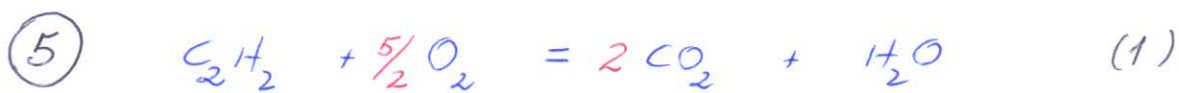
$$q = ~~4184~~ \text{ kcal}$$

$$27,82$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$\Delta T = 27 \text{ graus}$$

ou  $T_{\text{FINAL}} \approx 25 + 27 = \underline{52^\circ \text{C}}$



a)



b) CALOR DE REAÇÃO

i) Combustão completa

$$\Delta H_r^\circ = (2\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} \ell) - (\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\Delta H_f^\circ \text{O}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = -2 \times 393,51 + (-285,83) - (226,7 + 0)$$

$\Delta H_r^\circ = -1.299,55 \text{ kJ/mol}$	Processo exotérmico Libera calor
---	-------------------------------------

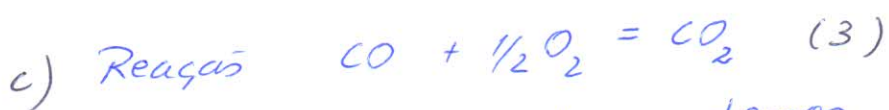
ii) Combustão incompleta

$$\Delta H_r^\circ = (2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO} + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} \ell) - (\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ \text{O}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = (2 \times (-110,53) - 285,83) - (226,7 + 0)$$

$\Delta H_r^\circ = -733,59 \text{ kJ/mol}$	Processo exotérmico Libera calor
---	-------------------------------------

CONCLUSÃO A combustão completa libera mais calor.



Usando a Lei de HESS temos

$$\text{Reação (1)} - \text{Reação (2)} \Rightarrow \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 - 2\text{CO}$$

$$\text{ou } 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 \quad \Delta H_r^\circ = \Delta H_r^\circ(1) - \Delta H_r^\circ(2)$$

Assim:

$$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 \quad \Delta H_r^\circ(3) = \Delta H_r^\circ / 2 = -\frac{1.299 + 733}{2}$$

$\Delta H_r^\circ(3) = -283 \text{ kJ/mol}$
---

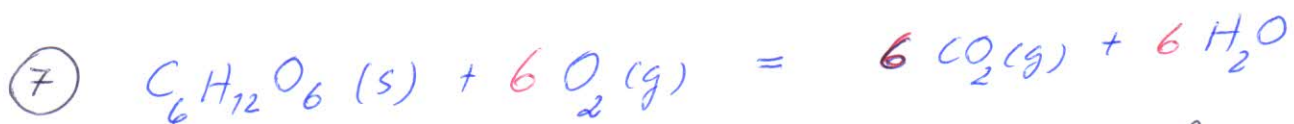
$$\textcircled{6} \quad \Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{Prod.}) - \sum_j \nu_j \Delta H_f^\circ (\text{Reag.})$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ (\text{Prod.}) - \sum_j \nu_j S_j^\circ (\text{Reag.})$$

$\nu_i, \nu_j$  : coeficientes estequiométricos da reação

### Resultados

Reação	$\Delta H_r^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S_r^\circ$ (J/K mol)
(a)	-157	-93,07
(b)	-184,6	77,93
(c)	-562,04	-195,19
(d)	178,3	158,77



$$\Delta H_r^\circ = (6(-394) + 6(-286)) - (-1268 + 6 \times 0)$$

$$\Delta H_r^\circ = -2812 \text{ kJ/mol} \quad \text{Exotérmico / calor liberado}$$

$$\Delta S_r^\circ = (6 \times (214) + 6 \times 70) - (212 + 6 \times 205)$$

$$\Delta S_r^\circ = 230 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Aumento de entropia devido ao n.º produtos gasosos.}$$

ATENÇÃO NAS ≠ UNIDADES!

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -2812 \times 10^3 - 298,15 \times 230$$

$$\Delta G_r^\circ = -2880,6 \text{ kJ/mol}$$