



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

TERMODINÂMICA APLICADA

EFEITOS TÉRMICOS

Prof Antonio Carlos da Silva

CALORES LATENTES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

SUBSTÂNCIA PURA – composição química invariável
e homogênea

Pode existir em mais de uma fase

Exemplo: líquido e gasosa

Cada fase tem a mesma
composição química



DIAGRAMA DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

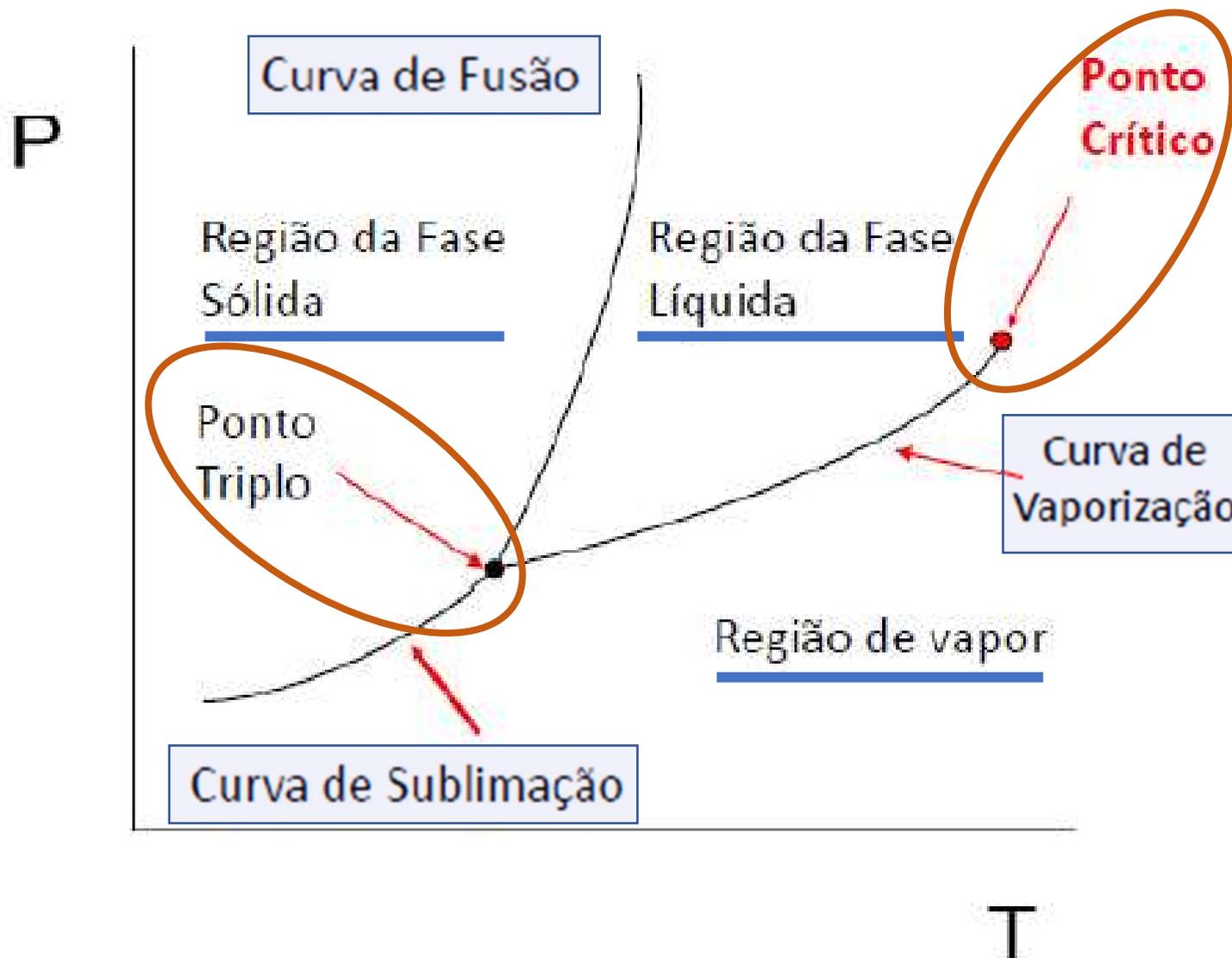


DIAGRAMA DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

PONTO CRÍTICO

- É o ponto onde o estado para o líquido e para o vapor saturado são idênticos.
- A pressão, temperatura e volume neste estado recebem a terminologia CRÍTICA.
- A curva de saturação apresenta uma inflexão com uma inclinação nula.

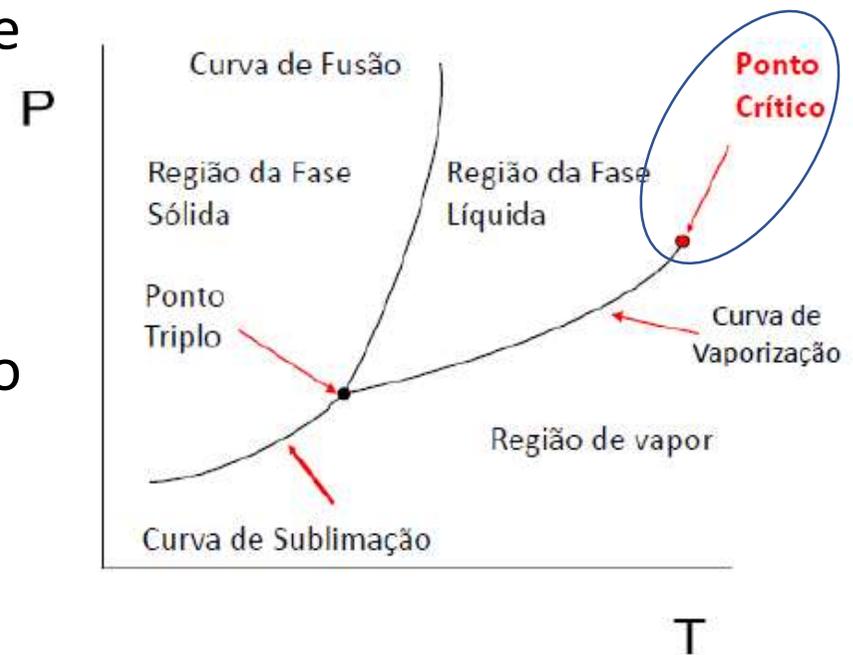


DIAGRAMA DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

PONTO CRÍTICO

Substância	Tc (K) (oC)	Pc (bar)
Ar	133 (-140)	37,7
Butano	425 (+152)	38
Propano	370 (+97)	42,7
CO ₂	304 (+31)	73,9
Hidrogênio	33,2 (-239,8)	13
CH ₄	191 (-82)	46,4
N ₂	126 (-147)	33,9
O ₂	154 (-119)	50,5
Água	647,3 (+374,3)	220,9

DIAGRAMA DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

PONTO TRIPLO

- É o ponto em que as três fases podem estar presentes no equilíbrio.
- Cada substância tem um PONTO TRIPLO.

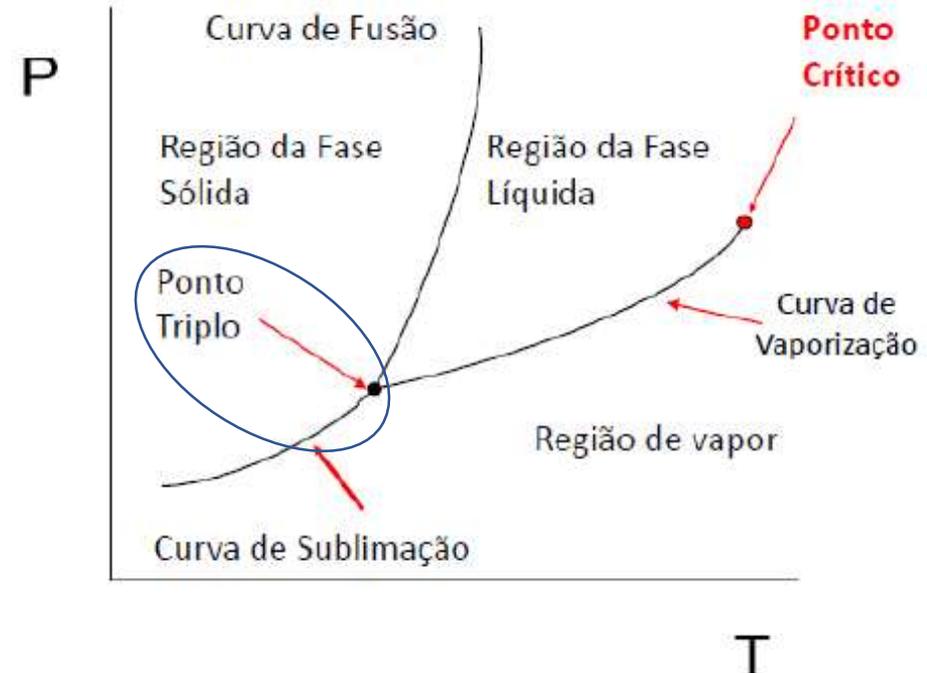
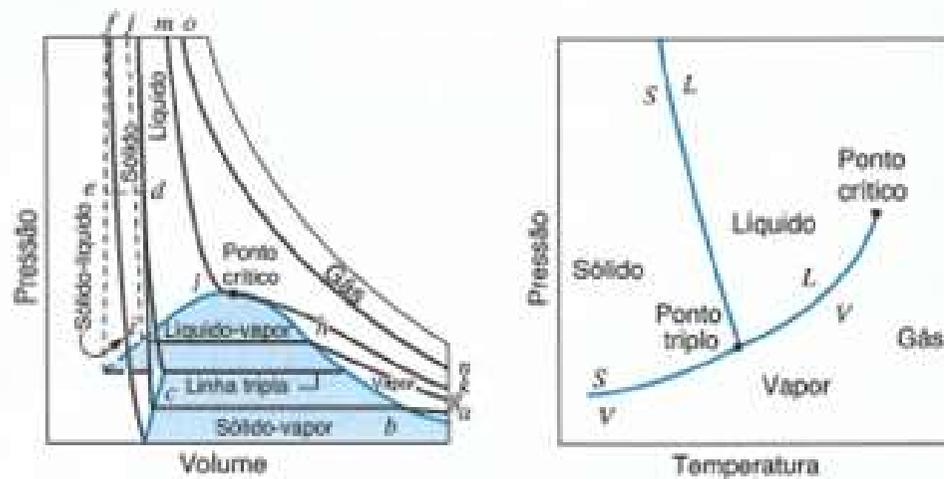
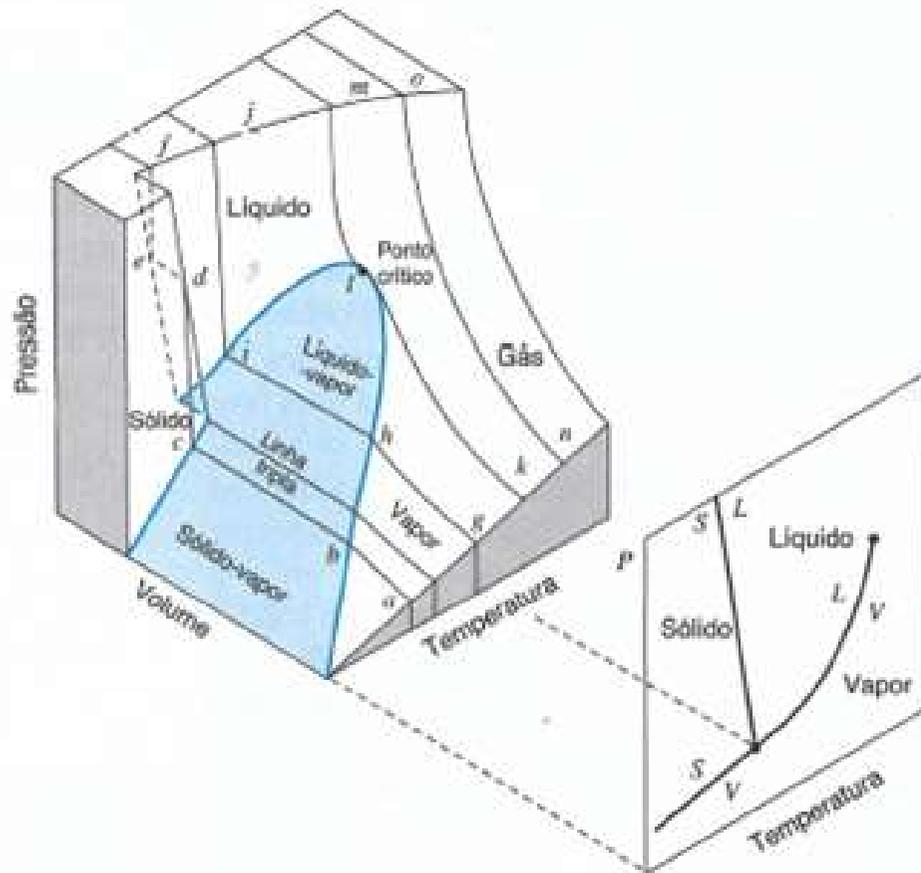


DIAGRAMA DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

PONTO TRIPLO

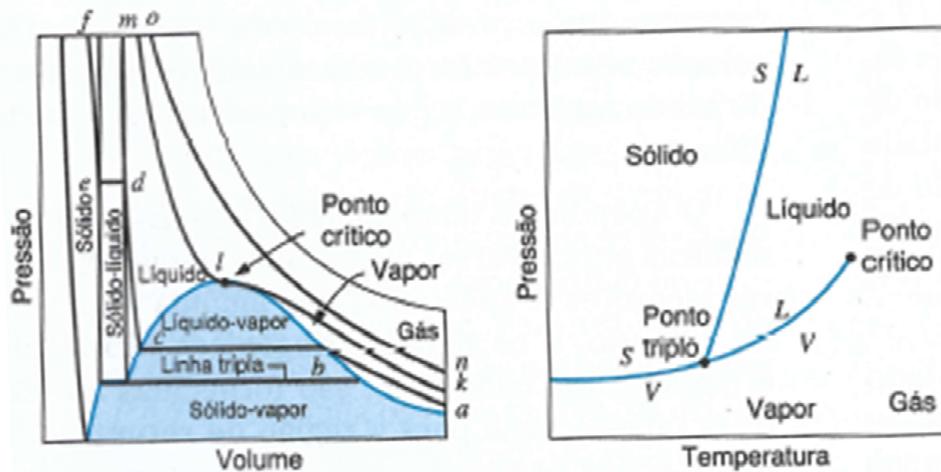
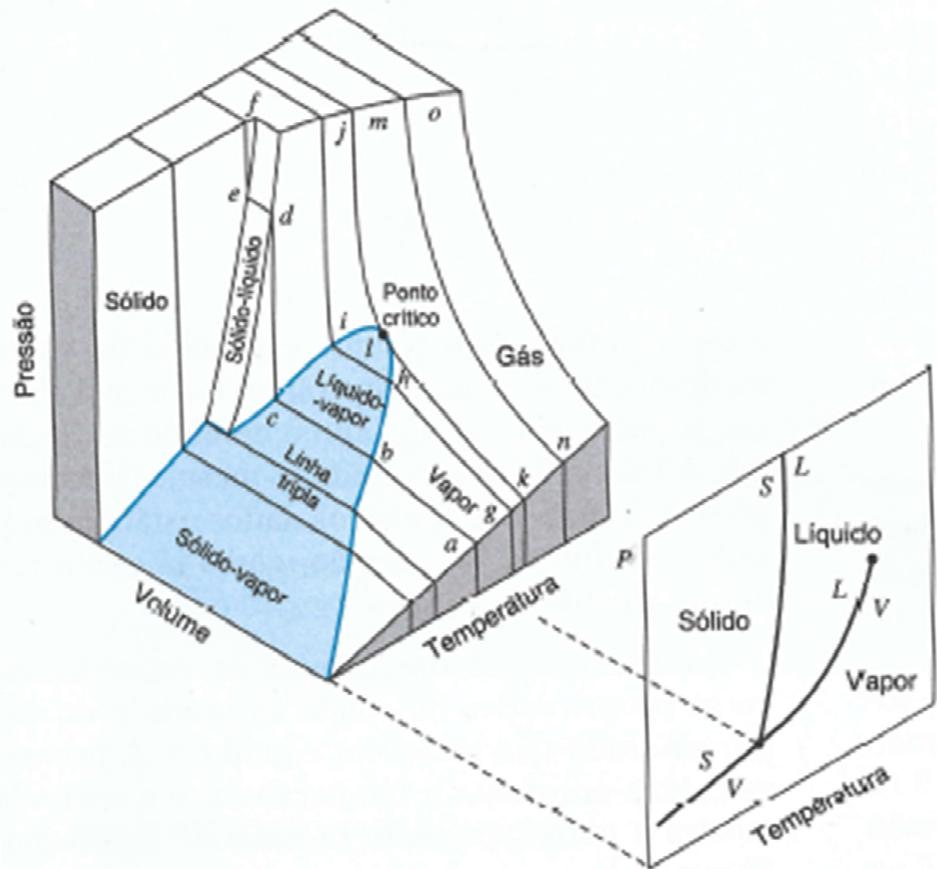
Substância	Temperatura [°C]	Pressão [atm]
Hidrogênio (normal)	-259	0.071
Nitrogênio	-210	0.1237
Oxigênio	-219	0.00150
Mercúrio	-3.9	0.00000013
Água	0.01	0.00603
Zinco	419	0.05
Prata	960	0.0001
Cobre	1083	0.00000078

SUPERFÍCIE PRESSÃO- VOLUME-TEMPERATURA



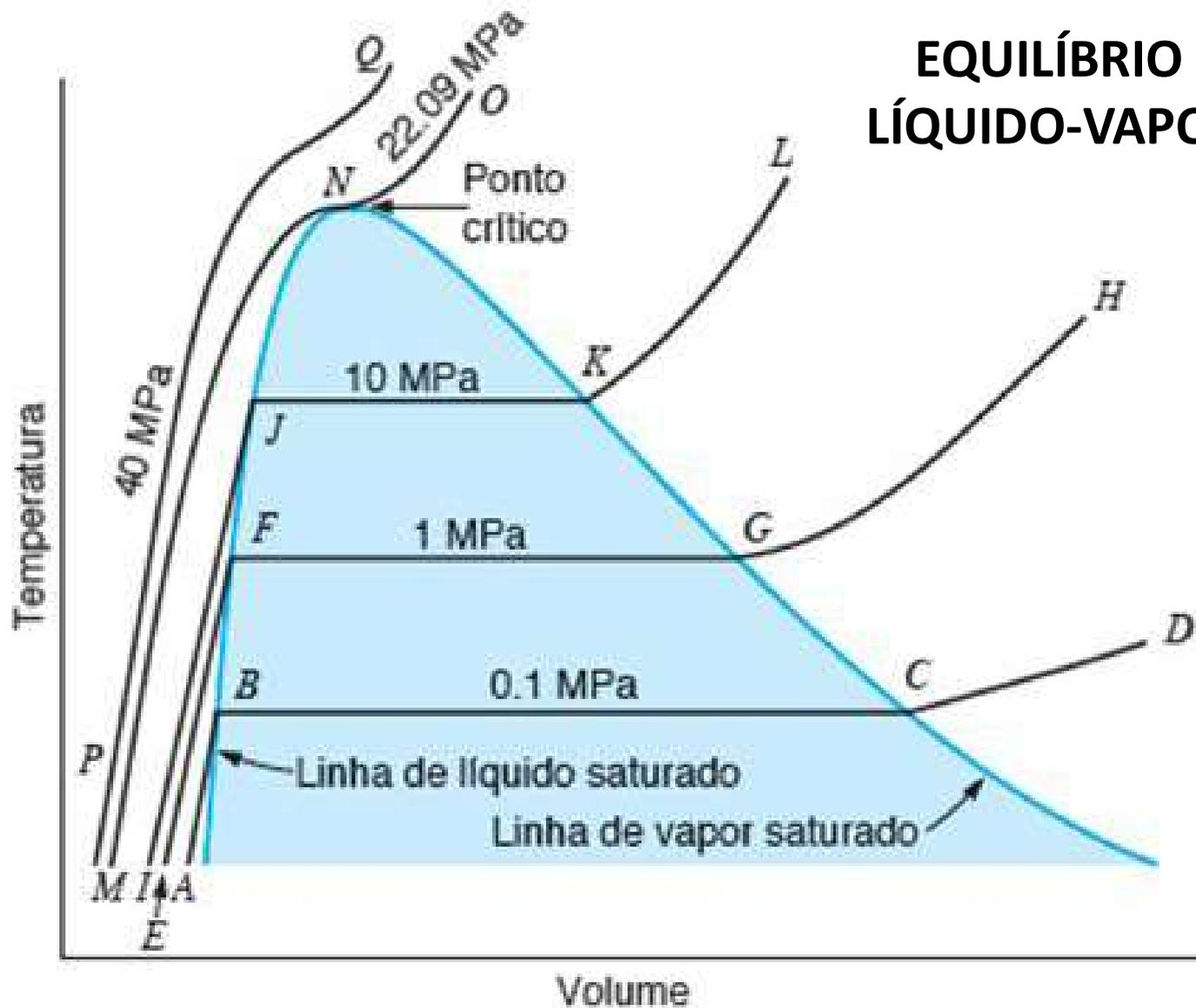
SUBSTÂNCIA QUE
EXPANDE NA
SOLIDIFICAÇÃO
Ex^o água

SUPERFÍCIE PRESSÃO-VOLUME-TEMPERATURA



**SUBSTÂNCIA QUE
CONTRAI NA
SOLIDIFICAÇÃO**

DIAGRAMA TEMPERATURA VOLUME



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O PONTO EM QUE O LÍQUIDO ENTRA EM PROCESSO DE VAPORIZAÇÃO É CHAMADO **PONTO DE SATURAÇÃO**.

PRESSÃO E TEMPERATURA DE SATURAÇÃO

INTRODUÇÃO

Este capítulo trata de alguns **efeitos térmicos** que se observam nas **reações químicas**.

O tratamento teórico desses efeitos pode ser feito com os resultados da **Primeira Lei da Termodinâmica** e constituem, na verdade, aplicações úteis e práticas desta lei.

Examinaremos os **calores de reação**, as **variações de entalpia** nos sistemas reacionais e os cálculos das **quantidades de calor** e de temperatura que se podem fazer nos sistema em que ocorrem **reações químicas**.

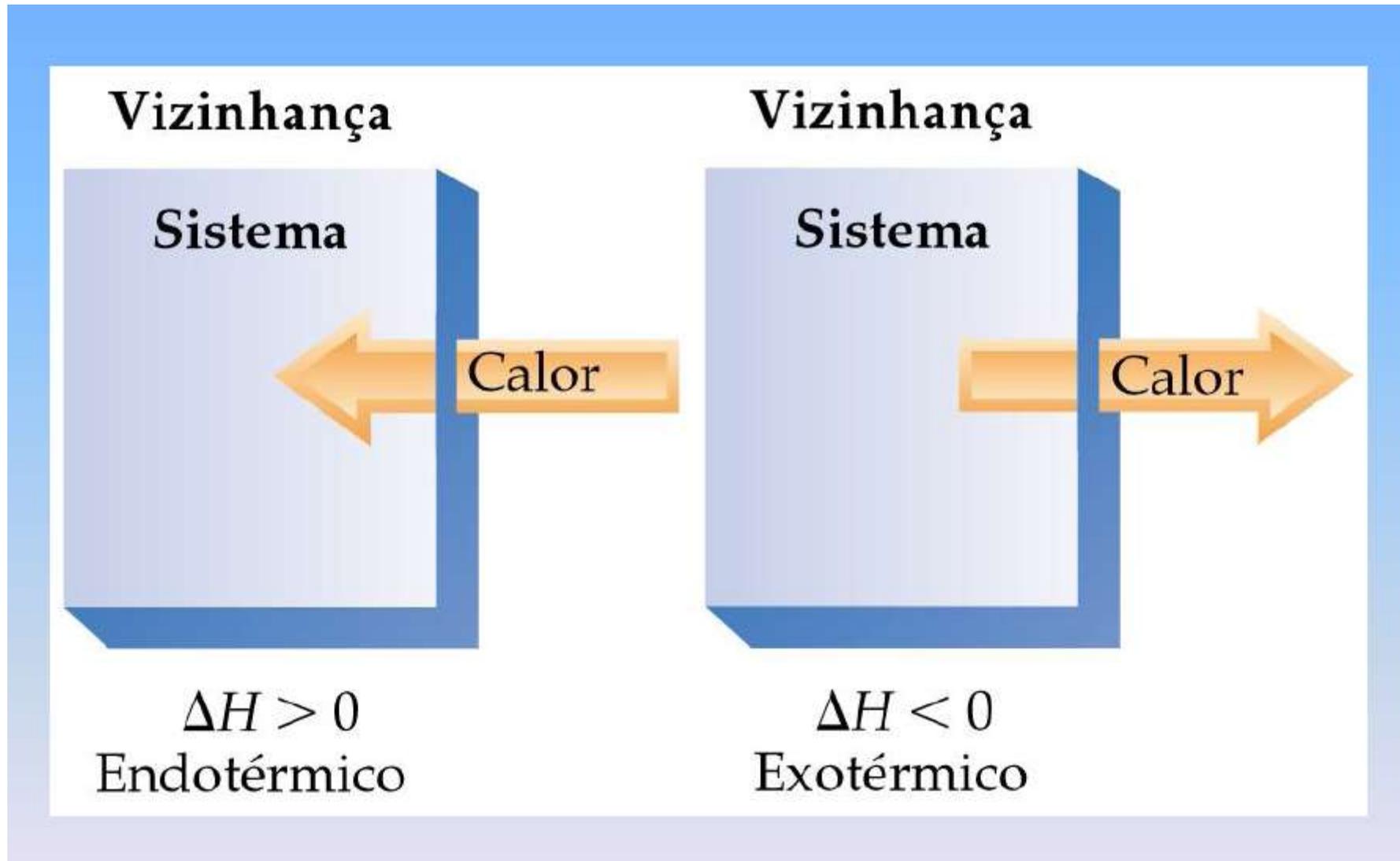
ENTALPIA

Grandeza (expressa em unidades de energia) que representa o conteúdo total de energia armazenado em um sistema, principalmente na forma de ligações.

Em outras palavras, a entalpia informa a quantidade de Energia do sistema que pode ser transformada em calor em um processo à pressão constante.

Não medimos a entalpia (H), mas sim, a variação de entalpia (ΔH), ou seja, quanto de energia o sistema ganhou ou perdeu !

ENTALPIA



ENTALPIA DAS REAÇÕES

$$\Delta H = H_{\text{(PRODUTOS)}} - H_{\text{(REAGENTES)}}$$

$$\text{Se } H_{\text{R}} < H_{\text{P}} \Rightarrow \Delta H > 0$$

REAÇÃO ENDOTÉRMICA

$$\text{Se } H_{\text{R}} > H_{\text{P}} \Rightarrow \Delta H < 0$$

REAÇÃO EXOTÉRMICA

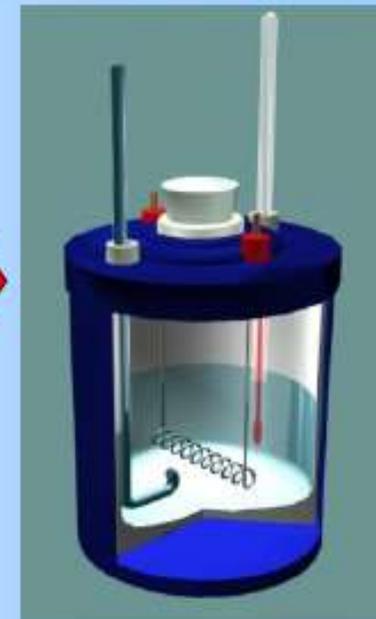
MEDIÇÃO DO CALOR DAS REAÇÕES

Para reações em meio aquoso (ex.: *neutralizações*) utiliza-se um *calorímetro*, que nada mais é do que uma garrafa térmica (figura 1). Para reações de combustão utiliza-se uma *bomba calorimétrica* (figura 2).

figura 1 - calorímetro



figura 2 - bomba calorimétrica



Nos dois casos o calor é transferido para uma massa de água e obtido a partir da expressão

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

EQUAÇÕES TERMOQUÍMICAS

1. Equação química ajustada.

2. Indicação dos estados físicos e alotrópicos (quando for o caso) dos componentes.

3. Indicação da entalpia molar, isto é, por mol de **produto formado** ou **reagente consumido**.

4. Indicação das condições de pressão e temperatura em que foi medido o ΔH .

ΔH^0

Entalpia padrão: medida à 25⁰ C e 1 atm.

ESTADOS ALOTRÓPICOS MAIS COMUNS



Grafite

Carbano



Diamante



Rômbico

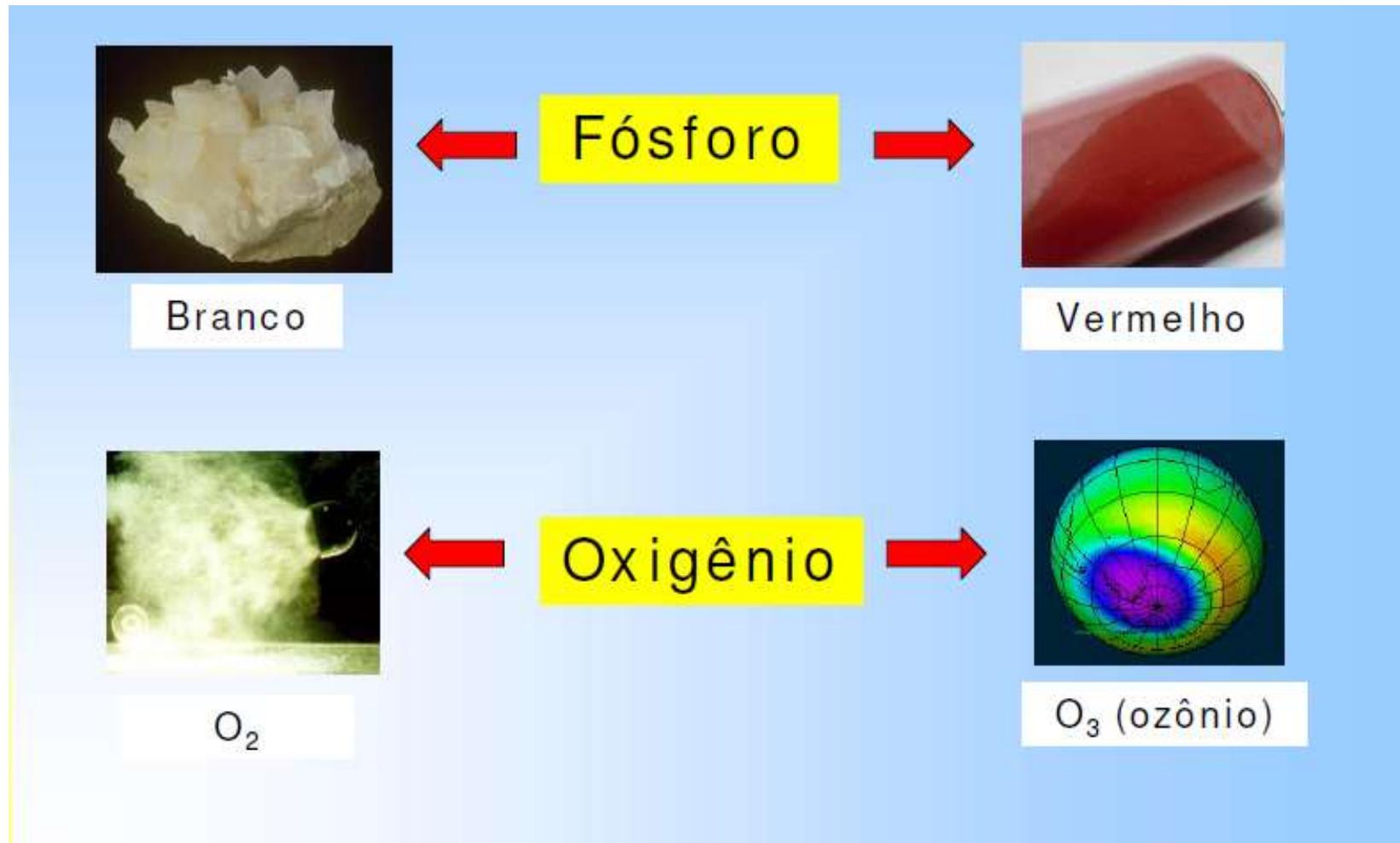
Enxofre



Monoclínico

Rômbico e monoclínico = formas diferentes de cristalização

ESTADOS ALOTRÓPICOS MAIS COMUNS



ESTADO PADRÃO

É a forma na qual a substância é encontrada quando está pura e submetida à pressão constante de 1 atm em uma determinada temperatura (geralmente a temperatura ambiente).

Exemplos:

1 – O estado padrão do etanol, a 298 K, é o etanol líquido, sob pressão de 1 atm.

2 – O estado padrão do ferro, a 500 K, é o ferro sólido, sob pressão de 1 atm.

Pergunta:

Qual o estado padrão do Oxigênio a 298K e 1 atm?

ΔH PADRÃO

ΔH padrão \rightarrow é o valor de ΔH medido sob pressão constante de 1 atm em uma determinada temperatura.

FATORES QUE AFETAM O VALOR DE ΔH

Quantidade de matéria

Estado de agregação da substância

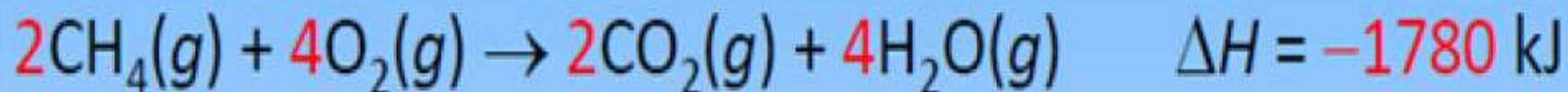
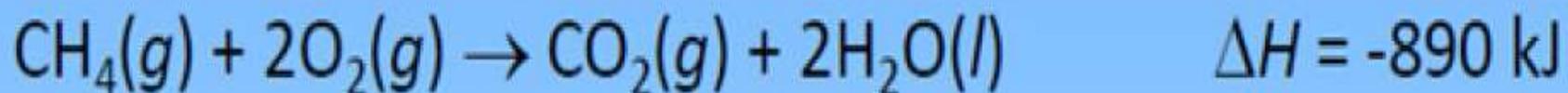
Forma alotrópica (+ estável \rightarrow < energia)

Temperatura

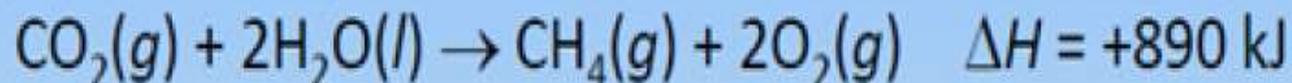
Pressão

ENTALPIA NAS REAÇÕES QUÍMICAS

QUANTIDADE DE MATÉRIA

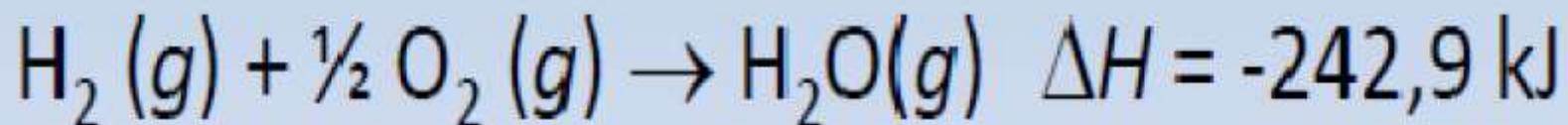
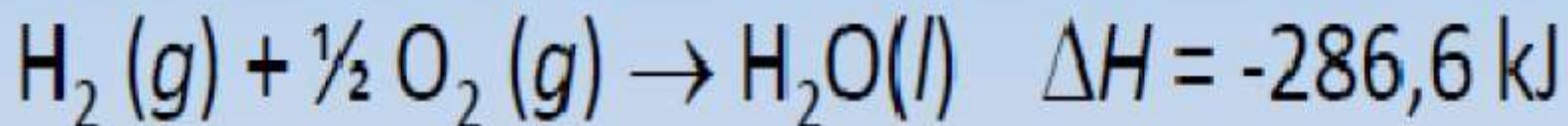


Quando invertemos uma reação, alteramos o sinal do ΔH :



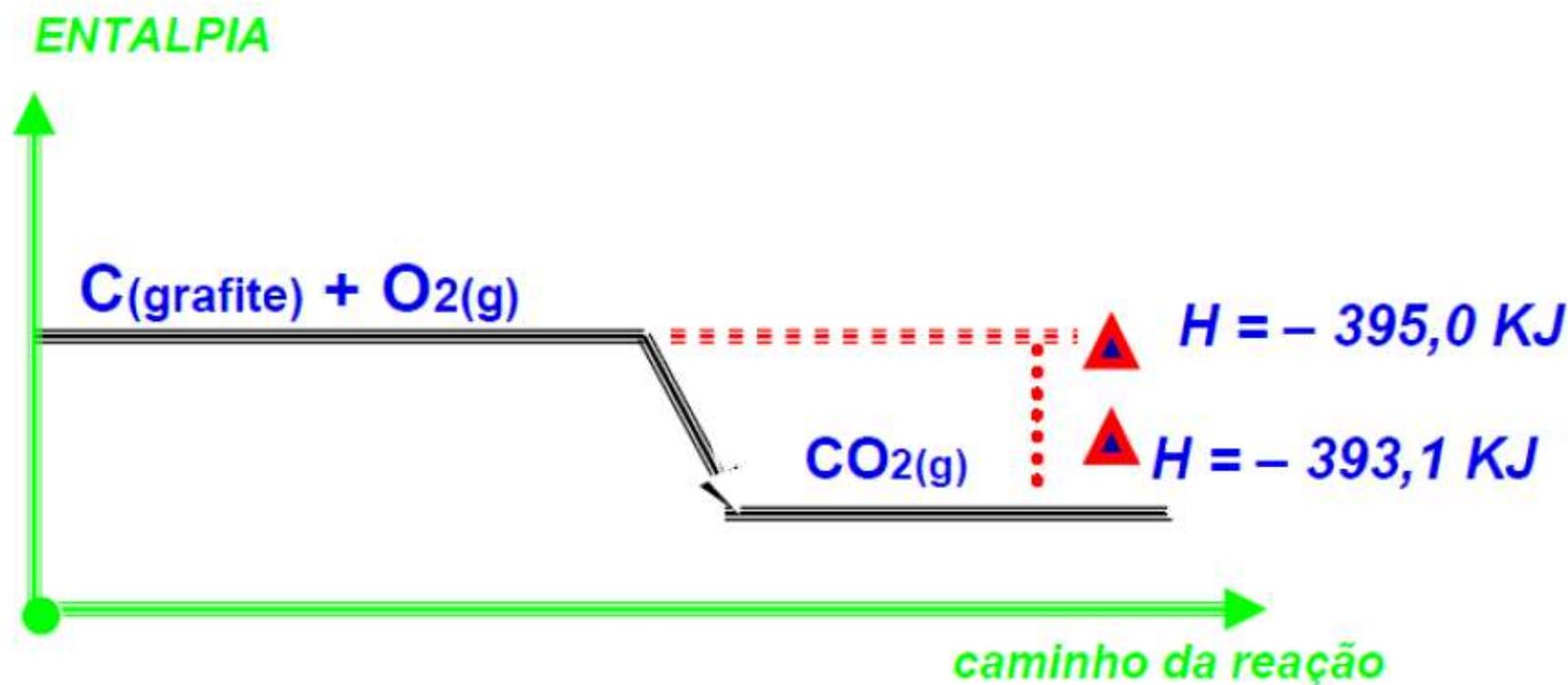
ENTALPIA NAS REAÇÕES QUÍMICAS

ESTADO DE AGREGAÇÃO DA SUBSTÂNCIA



ENTALPIA NAS REAÇÕES QUÍMICAS

ESTADO ALOTRÓPICO



ENTALPIA E ESTADO PADRÃO

Devido à impossibilidade de se determinar um valor numérico para a entalpia de cada substância, convencionou-se que a entalpia de todos os elementos no seu estado de agregação mais estável a 1 atm de pressão e 298,15 K é zero.

ENTALPIA E ESTADO PADRÃO

ENTALPIA ZERO $H^{\circ} = 0$	ENTALPIA MAIOR QUE ZERO $H^{\circ} > 0$
$H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ e etc $O_{2(g)}$ $C_{(grafite)}$ $S_{(r\hat{o}mbico)}$ $P_{(vermelho)}$	--- $O_{3(g)}$ $C_{(diamante)}$ $S_{(monocl\acute{i}nico)}$ $P_{(branco)}$

* A forma alotr\u00f3pica menos est\u00e1vel tem entalpia maior que zero.

TIPOS DE ENTALPIAS OU CALORES DE REAÇÃO

1. Entalpia de Mudança de Fase.
2. Entalpia ou Calor de Formação.
3. Entalpia ou Calor de Decomposição.
4. Entalpia de Combustão.
5. Entalpia de Dissolução.
6. Entalpia de Neutralização.
7. Entalpia ou Energia de Ligação.

ENTALPIA DE MUDANÇA DE FASE

Corresponde à energia envolvida na mudança de estado físico ou cristalino de um mol de substância simples ou composta.

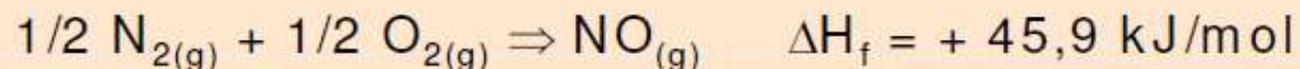
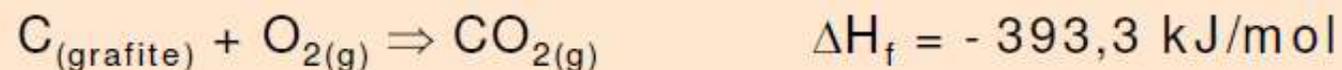
Exemplos



ENTALPIA DE FORMAÇÃO (ΔH_f)

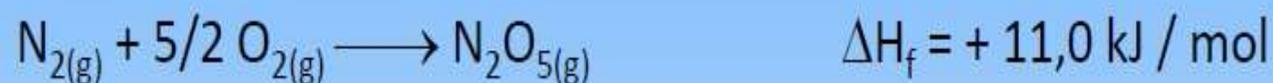
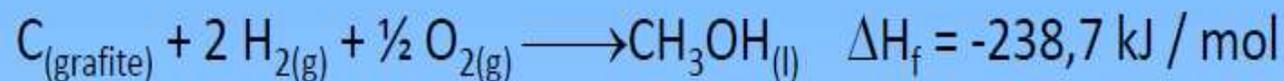
Corresponde à energia envolvida na **formação** de um mol de substância a partir de substâncias simples, no estado alotrópico mais comum.

Exemplos



Entalpia de formação de substâncias simples é nula !

ENTALPIA DE FORMAÇÃO (ΔH_f)



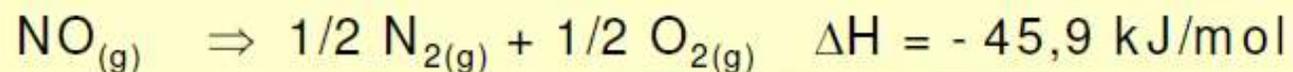
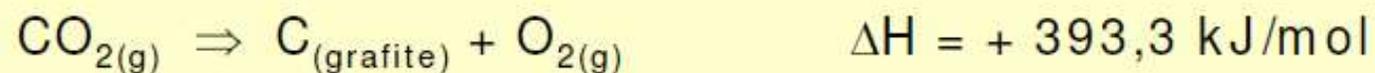
- Pela definição, $\Delta H = \sum H_{(\text{produtos})} - \sum H_{(\text{reagentes})}$
- Como neste caso $\sum H_{(\text{reagentes})} = 0$, então:

O calor de formação de uma substância é sua própria entalpia no estado padrão.

ENTALPIA DE DECOMPOSIÇÃO

Pode ser considerada como a entalpia inversa à de formação de uma substância.

Exemplos



Observe que ao inverter a equação a variação de entalpia troca de sinal algébrico !

ENTALPIA DE COMBUSTÃO

Corresponde à energia **liberada** na reação de 1 mol de substância (combustível) com O_2 puro (comburente).

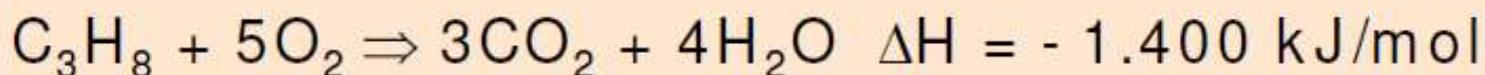
Se o combustível for material orgânico (C,H e O) a combustão pode ser de dois tipos:

I - Completa: os produtos são CO_2 e H_2O .

II - Incompleta: além dos produtos acima forma-se, também, CO e/ou C (fuligem).

ENTALPIA DE COMBUSTÃO

Combustão completa → CHAMA AZUL



Na combustão incompleta a chama é alaranjada.



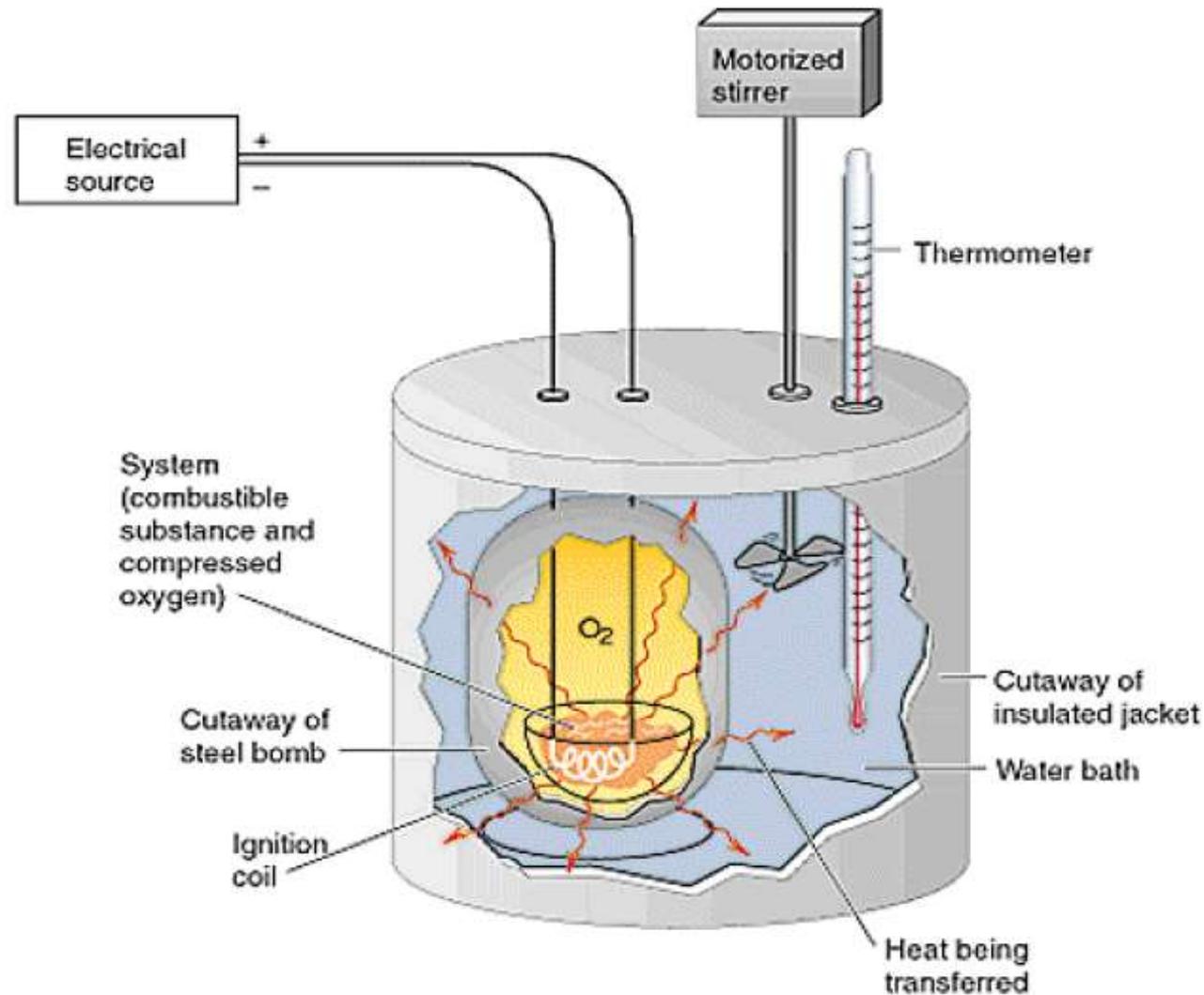
A combustão incompleta origina menor calor liberado do que a combustão completa .



A combustão do C também é a formação do CO_2 !

CALORÍMETRO ADIABÁTICO

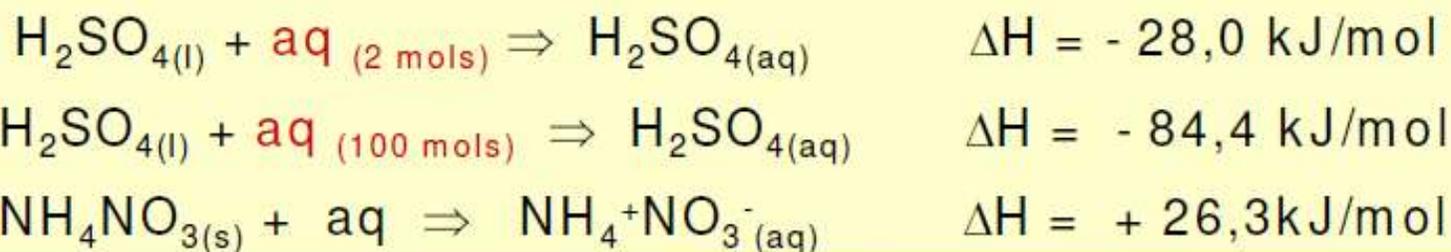
DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE COMBUSTÃO



ENTALPIA DE DISSOLUÇÃO

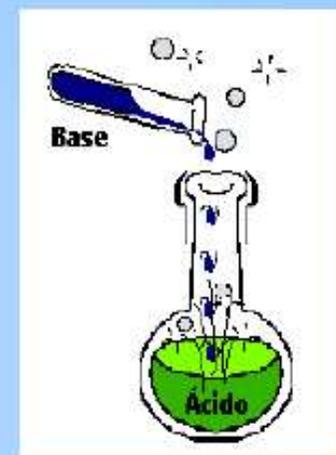
Corresponde ao calor liberado ou absorvido na dissolução (*às vezes seguida de dissociação*) de 1 mol de substância de tal modo que pela adição de quantidades crescentes de água, seja alcançado um limite a partir do qual não há mais liberação ou absorção de calor.

Exemplos

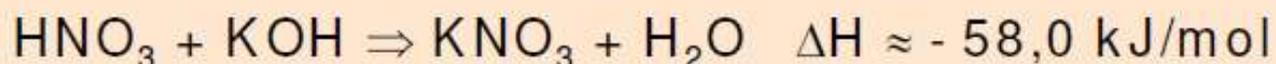
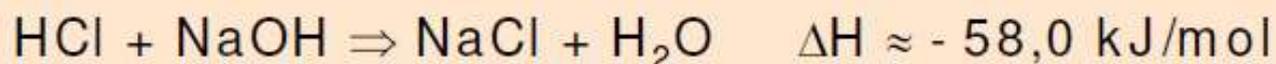


ENTALPIA DE NEUTRALIZAÇÃO

Corresponde ao calor liberado na formação de 1 mol de água, a partir da neutralização de 1 mol de íons H^+ por 1 mol de íons OH^- , em solução aquosa diluída.



Exemplos



Na reação de ácidos fortes com bases fortes a variação de entalpia é aproximadamente constante pois a reação é sempre: $H^+ + OH^- \Rightarrow H_2O$!

ENTALPIA OU ENERGIA DE LIGAÇÃO

É a quantidade de calor absorvida na quebra de $6,02 \cdot 10^{23}$ ligações de determinada espécie, supondo as substâncias no estado gasoso, à 25°C .

A quebra de ligações é sempre um processo **endotérmico** enquanto a formação de ligações será sempre **exotérmico**.

Nos reagentes sempre ocorrerá **quebra** de ligações ($\Delta H > 0$) e nos produtos ocorrerá **formação** de ligações ($\Delta H < 0$).

ENTALPIA OU ENERGIA DE LIGAÇÃO

Ligação	Energia (kJ/mol)
C-C	347,8
C=C	613,6
C≡C	838,5
C-H	412,9
C-O	357,4
C=O	744,0
H-H	424,0
F-F	146,0
H-F	543,0
H-Cl	419,0
H-Br	354,0
H-I	287,0

CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO



+ 838,8 kJ

Energia total absorvida para
quebrar as ligações das
moléculas reagentes

- 1012,7 kJ

Energia total liberada na
formação das ligações das
moléculas produzidas

$$\text{Total} = +838,8 \text{ kJ} - 1012,7 \text{ kJ} = - 173,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -173,9 \text{ kJ}$$

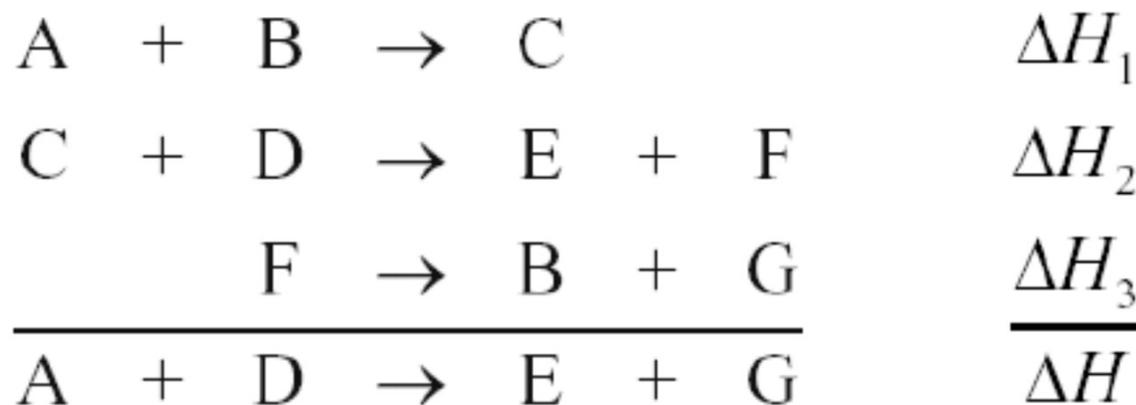
CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

Lei de Hess:

A entalpia padrão de uma reação é igual à soma das entalpias padrões das reações parciais em que a reação possa ser dividida.



Henri Hess

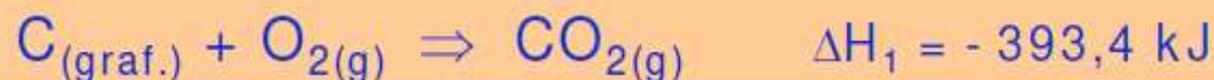


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

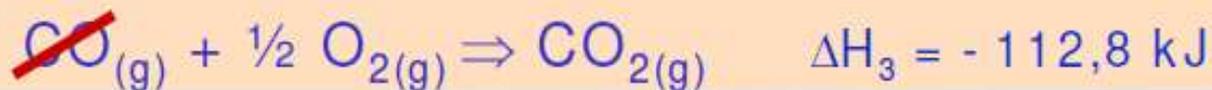
CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

A Lei de Hess pode ser demonstrada a partir do seguinte exemplo:

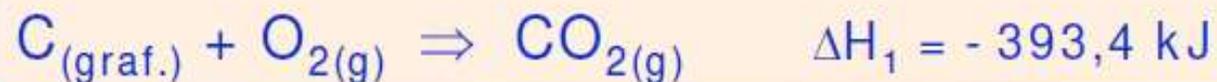
Caminho 1



Caminho 2



Somando as duas equações resulta:

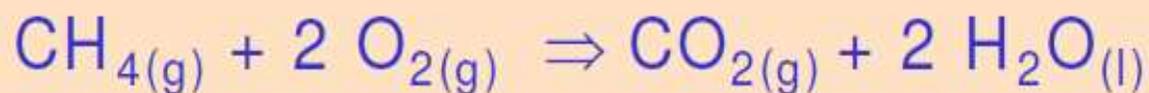


A entalpia final será $\Delta H_2 + \Delta H_3$

CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

EXEMPLO

Calcular a variação de entalpia envolvida na combustão de 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$, expressa por:



sabendo que:

- 1) $\Delta H_{\text{formação}} \text{CH}_4(\text{g}) = - 74,82 \text{ kJ/mol}$
- 2) $\Delta H_{\text{formação}} \text{CO}_2(\text{g}) = - 393,4 \text{ kJ/mol}$
- 3) $\Delta H_{\text{formação}} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = - 285,5 \text{ kJ/mol}$

CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

EXEMPLO

Desenvolvendo as equações relativas à formação dos componentes:

1. formação do CH_4



2. formação do CO_2



3. formação da H_2O



CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

EXEMPLO

Aplicando a Lei de Hess, para obter a combustão do CH_4 deveremos:

- a) **inverter** a equação de formação do CH_4 ;



- b) utilizar da **forma apresentada** a equação de formação do CO_2 ;



- c) utilizar a equação de formação da água **multiplicada por 2** (inclusive a entalpia)



CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

EXEMPLO

TERMOQUÍMICA



que somadas, resulta



A variação da entalpia será:

$$\Delta H_{\text{RQ}} = + 74,82 + (- 393,4) + (- 571,0)$$

$$\Delta H_{\text{RQ}} = - 889,58 \text{ kJ/mol de CH}_4$$

Esse método é conhecido como “método das equações termoquímicas”.

CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

EXEMPLO

A Lei de Hess pode ser aplicada usando o “**método da entalpia final e inicial**”, considerando que a variação de entalpia de uma reação química só depende do estado de energia de reagentes e produtos.

$$\Delta H_{RQ} = \sum v_i(\Delta H_f)_{\text{produtos}} - \sum v_i(\Delta H_f)_{\text{reagentes}}$$

onde v_i são os coeficientes estequiométricos de reagentes e produtos da reação.

CÁLCULO DO ΔH DE UMA REAÇÃO

EXEMPLO

Portanto para a reação:



A variação de entalpia será:

$$\Delta H_{\text{RQ}} = [\Delta H_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f(\text{CH}_4) + 0]$$

$$\Delta H_{\text{RQ}} = [(-393,4) + 2(-285,5)] - (-74,82)$$

$$\Delta H_{\text{RQ}} = -889,58 \text{ kJoule/mol}$$

A Entalpia de formação do O_2 é nula .
(substância simples)

APLICAÇÕES DA LEI DE HESS

1. Previsão de calores de reação, a partir de entalpias conhecidas.
2. Determinação do poder calorífico de combustíveis automotivos e alimentos.

Exemplos

Octano (gasolina) = 47,8 kJoule/grama

Etanol (álcool comum) = 44,7 kJoule/grama

Metano (GNV) = 49,0 kJoule/grama

Glicose (carbohidrato) = 17,5 kJoule/grama

Lipídio (gorduras) = 38,6 kJoule/grama

VARIAÇÃO DA ENTALPIA COM A TEMPERATURA

Reações químicas com interesse
laboratorial ou industrial

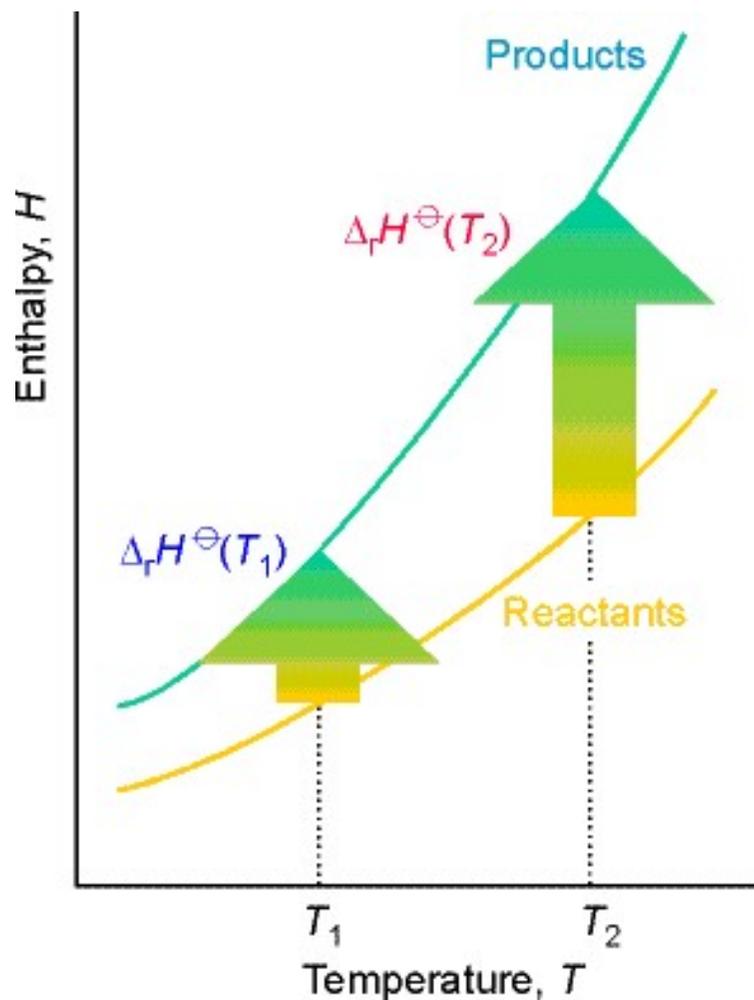


Temperaturas diferentes de 298,15 K



Como calcular o ΔH nessas temperaturas?

VARIAÇÃO DA ENTALPIA COM A TEMPERATURA



Lei de Kirchhoff

“Quando a temperatura se eleva, as entalpias padrões dos produtos e dos reagentes aumentam, mas numa extensão diferentes (depende da C_p das substâncias)”.

VARIAÇÃO DA ENTALPIA COM A TEMPERATURA

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT$$

OBS: válida desde que não haja mudança de fase no intervalo de temperatura considerado.

VARIAÇÃO DA ENTALPIA COM A TEMPERATURA

Para uma reação genérica: $aA + bB \rightarrow cC + Dd$

$$\Delta C_p = [cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + bC_p(B)]$$

A capacidade calorífica à pressão constante (C_p) dos gases é função da temperatura e para muitas substâncias assume a forma:

$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$, onde a, b, c, d, \dots são constantes para uma dada substância

Tab. 7.1 Capacidade calorífica dos gases em função da temperatura

$$\bar{C}_p/R = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Faixa de temperatura: 300 K a 1500 K

	a	$b/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$c/10^{-7} \text{ K}^{-2}$	$d/10^{-9} \text{ K}^{-3}$
H ₂	3,4958	- 0,1006	2,419	
O ₂	3,0673	+ 1,6371	- 5,118	
Cl ₂	3,8122	1,2200	- 4,856	
Br ₂	4,2385	0,4901	- 1,789	
N ₂	3,2454	0,7108	- 0,406	
CO	3,1916	0,9241	- 1,410	
HCl	3,3876	0,2176	+ 1,860	
HBr	3,3100	0,4805	0,796	
NO	3,5326	- 0,186	12,81	-0,547
CO ₂	3,205	+ 5,083	- 17,13	
H ₂ O	3,633	1,195	+ 1,34	
NH ₃	3,114	3,969	- 3,66	
H ₂ S	3,213	2,870	- 6,09	
SO ₂	3,093	6,967	- 45,81	+ 1,035
CH ₄	1,701	9,080	- 21,64	
C ₂ H ₆	1,131	19,224	- 55,60	
C ₂ H ₄	1,424	14,393	- 43,91	
C ₂ H ₂	3,689	6,352	- 19,57	
C ₃ H ₈	1,213	28,782	- 88,23	
C ₃ H ₆	1,637	22,703	- 69,14	
C ₃ H ₄	3,187	15,595	- 47,59	
C ₆ H ₆	-0,206	39,061	-133,00	
C ₆ H ₅ CH ₃	+0,290	47,048	-157,14	
C(grafita)	-0,637	7,049	- 51,99	1,384

Calculados a partir da compilação de H. M. Spencer e J. L. Justice, *J. Am. Chem. Soc.*, 56:2311 (1934); H. M. Spencer e G. N. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 64:2511 (1942); H. M. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, 40:2152 (1948).

Fonte:
Fundamentos de Físico-
Química (Sistema SI)
Gilbert Castellan
1ª edição, 1986

VARIAÇÃO DA ENTALPIA COM A TEMPERATURA



$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

ou

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Onde: $\Delta n = (\sum n_p - \sum n_R)$ → variação dos coeficientes estequiométricos das substâncias gasosas