



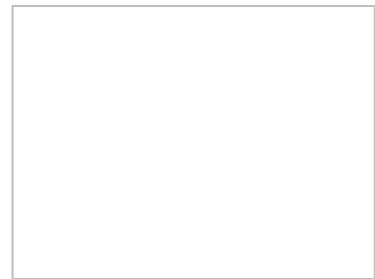
Instituto de Química – USP

QFL 0450

Química Geral e Orgânica para Biomedicina

**Termodinâmica
química**

Aula 1





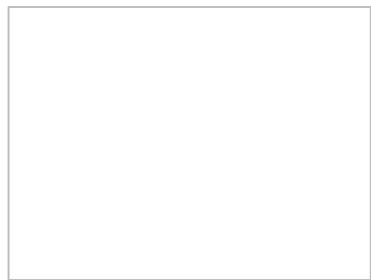
UNIVERSO

vizinhança

SISTEMA

ENERGIA

**CAPACIDADE DE PRODUZIR TRABALHO
OU PRODUZIR CALOR**





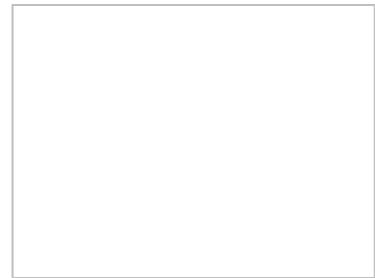
Primeira Lei da Termodinâmica

*Em um processo termodinâmico fechado,
a variação da energia interna do sistema (ΔU) é igual à
diferença entre a transferência do calor (ΔQ) acumulado pelo
sistema e da resultante do trabalho realizado (ΔW)*

A energia total do universo é constante.

A energia não é criada nem destruída.

**Há apenas uma troca de energia entre o
sistema e a vizinhança**





Para um objeto

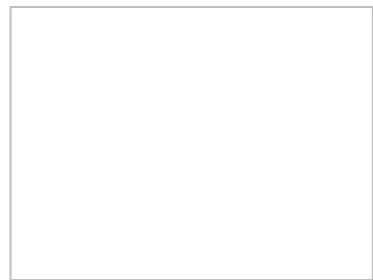
ENERGIA

POTENCIAL

CINÉTICA

$$E_{\text{cinética}} = \frac{1}{2}mv^2$$

$E_{\text{potencial}}$ → é função da posição





PARA UM SISTEMA QUÍMICO

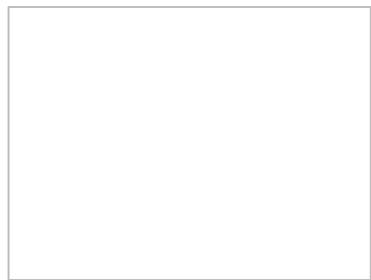
ENERGIA QUÍMICA



ENERGIA POTENCIAL

☆ **INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS**
entre núcleos e elétrons

☆ **LIGAÇÕES QUÍMICAS**





Energia

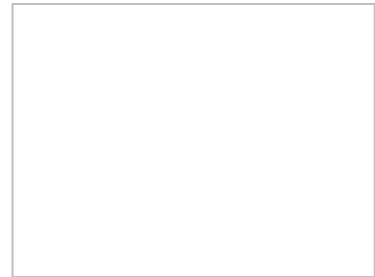
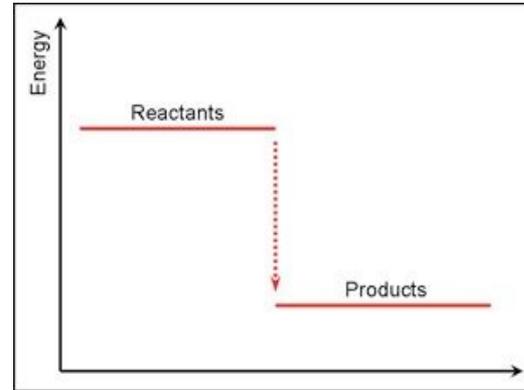
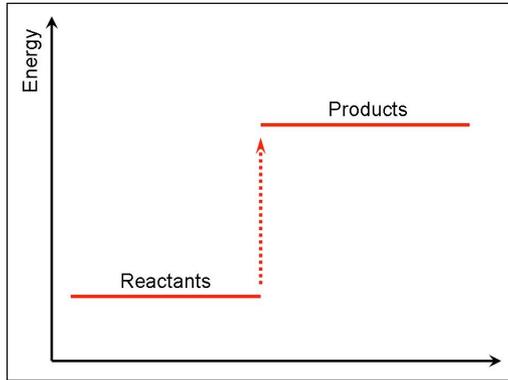
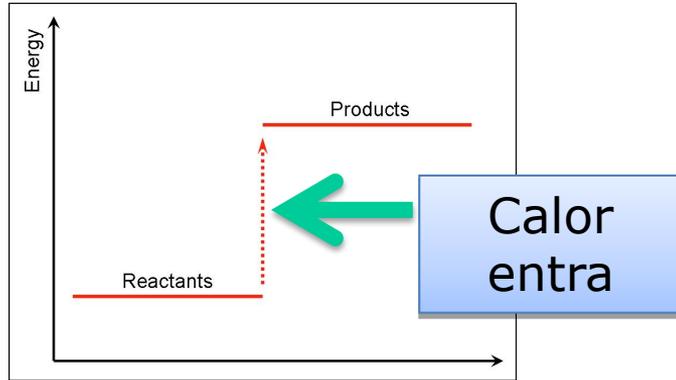




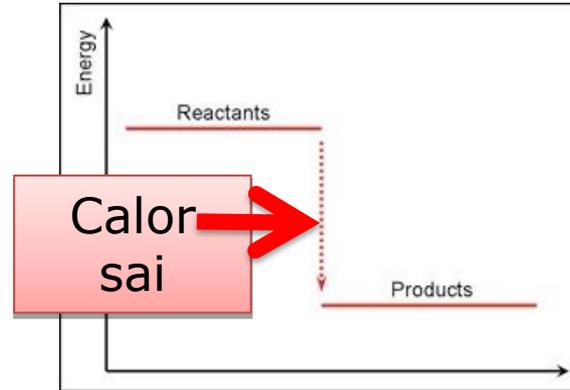
Diagrama de Níveis de Energia

Endotérmico



O nível de energia dos produtos é maior que dos reagentes, portanto o calor é absorvido do ambiente

Exotérmico



O nível de energia dos produtos é menor do que dos reagentes, portanto, o calor é liberado para o ambiente.



Entalpia

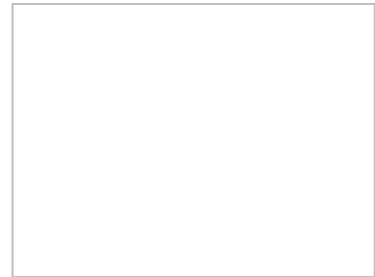
Entalpia é o conteúdo total de energia dos materiais reagentes.

É dado o símbolo H.

Varição de entalpia é o termo usado para descrever a troca de energia que ocorre com o ambiente em condições padrão e recebe o símbolo ΔH .

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Delta H_{\text{produtos}} - \Delta H_{\text{reagentes}}$$

As unidades são quilojoules por mole ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)





Entalpia

o valor de ΔH depende da temperatura e do estado físico

ΔH° = variação da entalpia sob condições-padrão, que são:

Pressão 100kPa

Temp 298K

$\Delta H^\circ \rightarrow$ 'delta H padrão'

☆ os reagentes e os produtos deverão estar em seus

estados-padrão que são:

como aparecem na natureza mas em estado puro,

na pressão de 1 bar se forem gasosos e na concentração

de 1 mol.dm^{-3} se em solução.



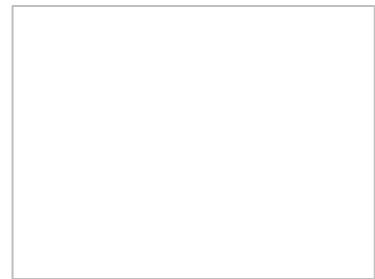
Entalpia

A ENTALPIA É UMA FUNÇÃO DE ESTADO
DEPENDE APENAS DO ESTADO INICIAL E
DO ESTADO FINAL



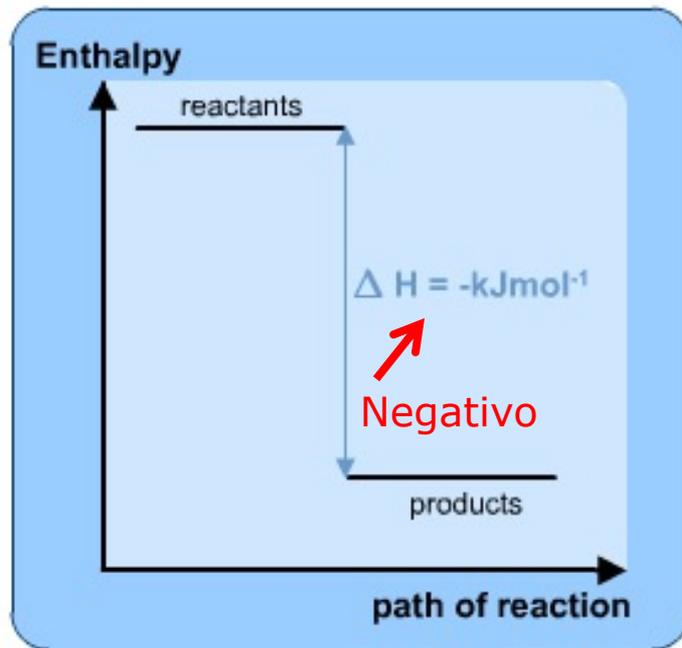
Lei de Hess

A variação de entalpia de uma reação química depende apenas dos seus estados iniciais e finais, independente do caminho da reação





Entalpia



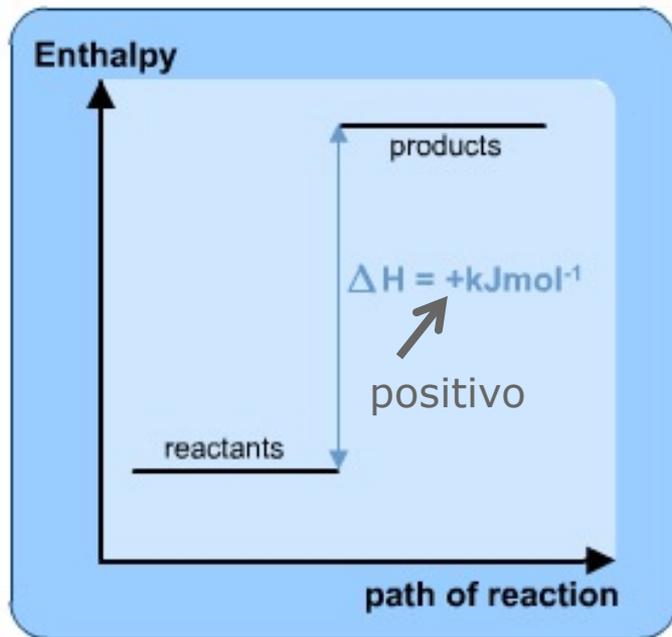
PROCESSO EXOTÉRMICO

A energia liberada na formação de ligações nos produtos é maior que a absorvida pela quebra de ligações nos reagentes.

Energia dos reagentes > energia dos produtos



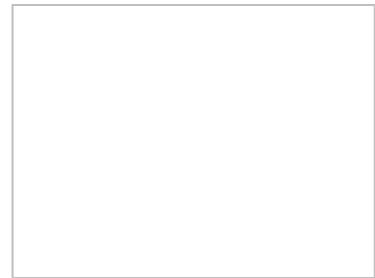
Entalpia



PROCESSO ENDOTÉRMICO

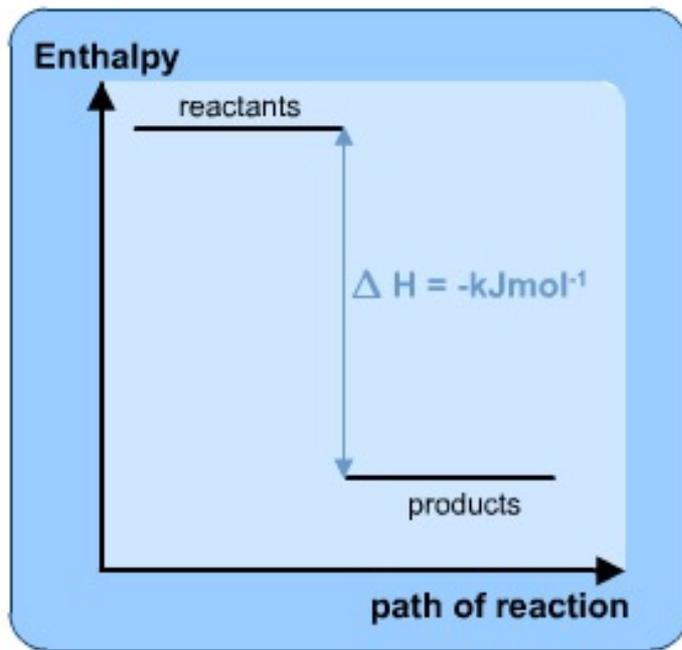
A energia necessária (absorvida) para romper as ligações nos reagentes é maior que a energia transferida para o ambiente pelas novas ligações dos produtos.

Energia do reagentes < energia dos produtos





Processo Exotérmico



Uma mudança de entalpia exotérmica sempre recebe um valor negativo, pois a energia é perdida para o ambiente.

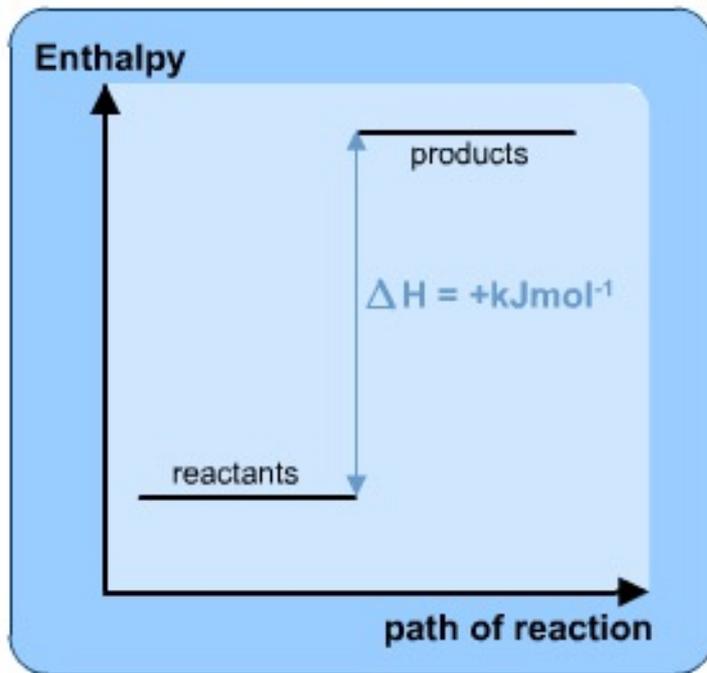
$$\Delta H = -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H \text{ produtos} - \Delta H \text{ reagentes}$$

Número pequeno

Número grande

Processo Endotérmico



Uma mudança de entalpia endotérmica sempre recebe um valor positivo, pois a energia é adquirida pelo sistema a partir do ambiente.

$$\Delta H = + kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H \text{ produtos} - \Delta H \text{ reagentes}$$

Número grande

Número pequeno



ESTADOS FÍSICOS

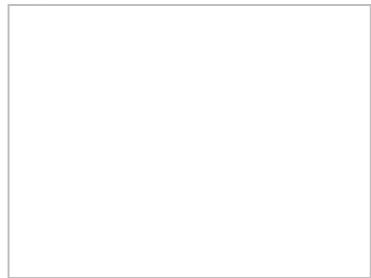
Se produtos e reagentes são sólidos, líquidos ou gases afeta a mudança de entalpia de uma reação

Calor é adicionado para mudar um líquido para um gás (endo)

Calor é emitido quando um gás se transforma em líquido (exo)

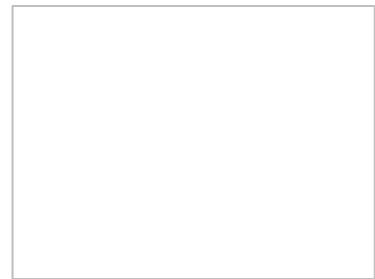


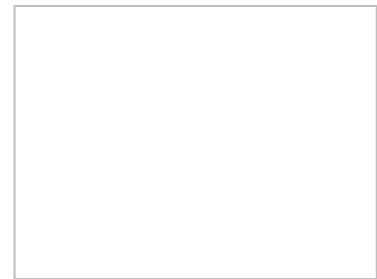
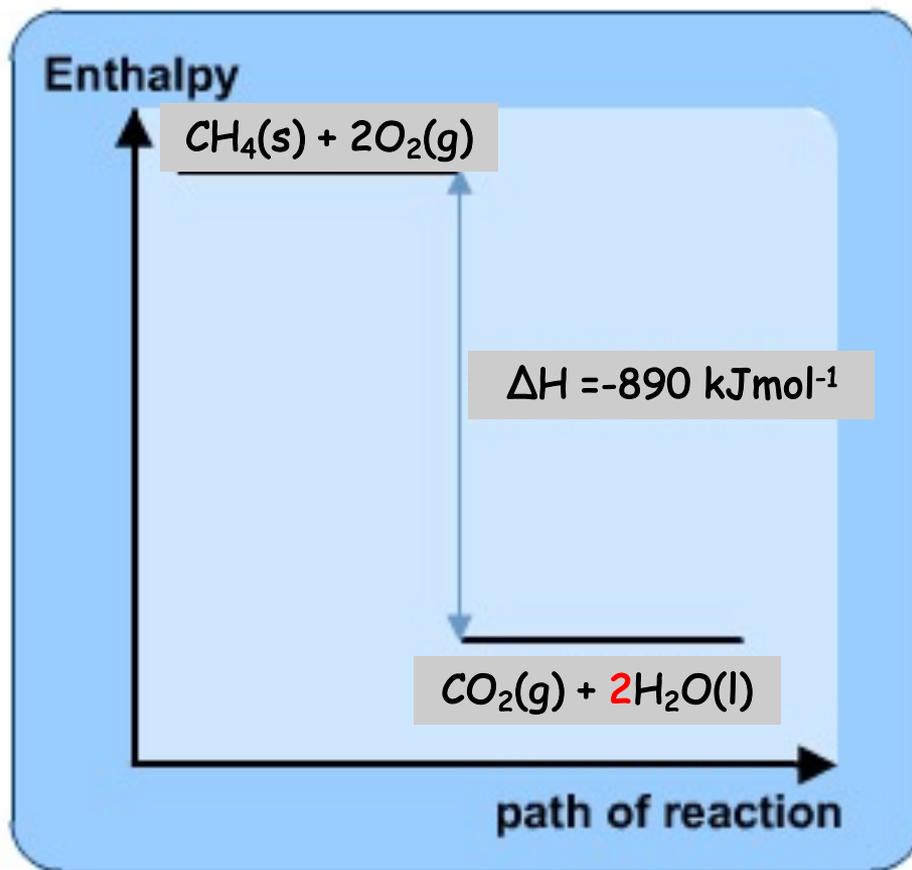
A diferença nos ΔH 's ($44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) representa a quantidade de calor necessária para transformar um mole de água em 1 mole de vapor

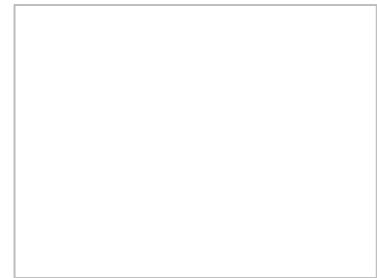
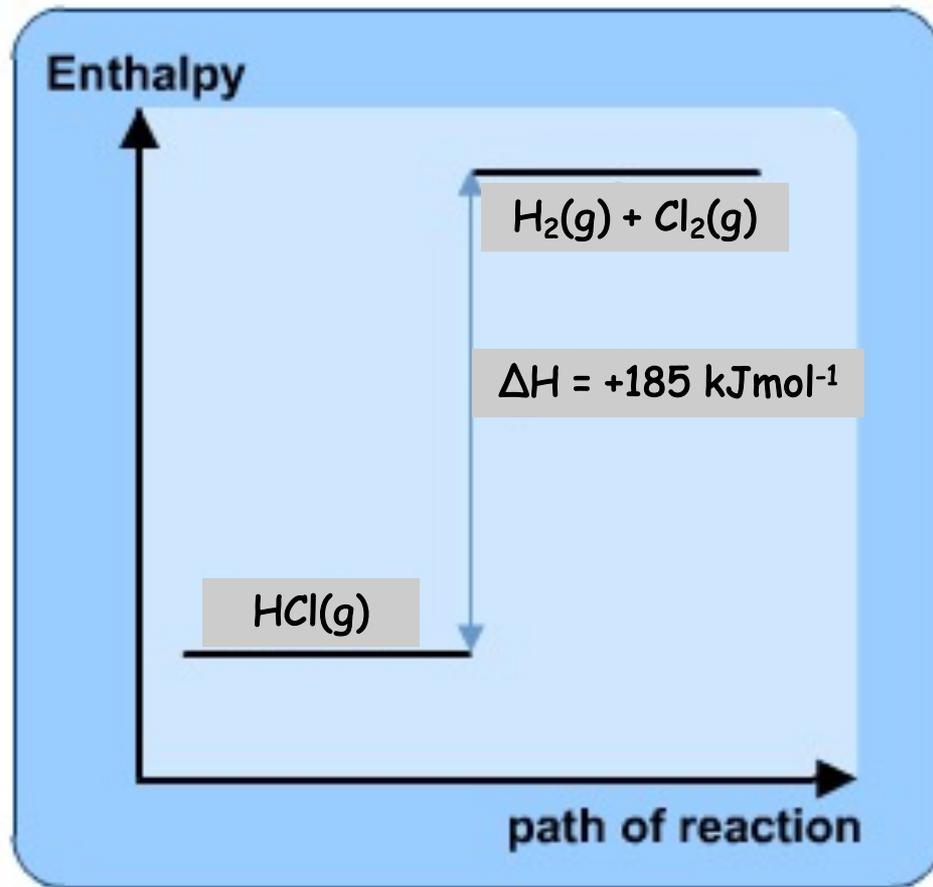


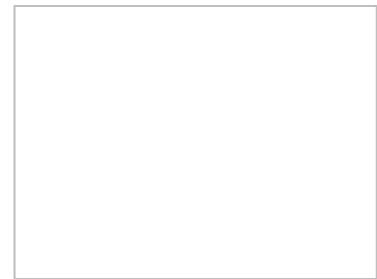
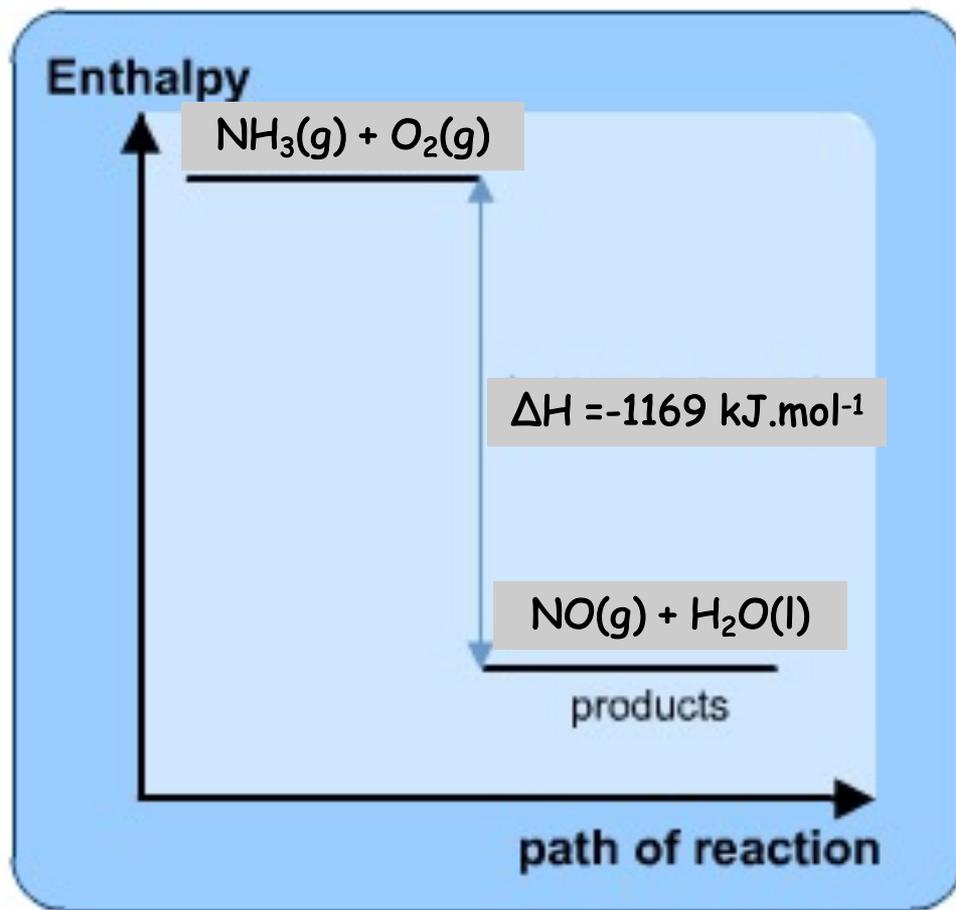


CALOR DE	TRANSFORMAÇÃO	$\Delta H^{\circ} / \text{kJ.mol}^{-1}$
NEUTRALIZAÇÃO	$\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-56,2
VAPORIZAÇÃO	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{v})$	40,7
FUSÃO	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	6,01
REAÇÃO	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{Na}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaCl}(\text{s}) + \text{Mg}(\text{s})$	- 180,2







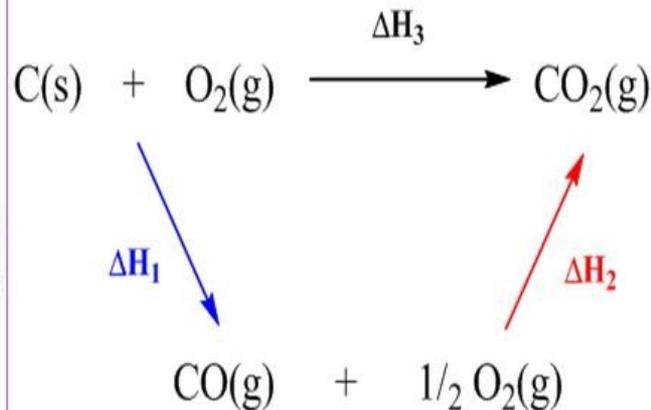




$$\Delta H^\ominus = \Delta H^\ominus + \Delta H^\ominus$$

$$= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} + (-283,0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

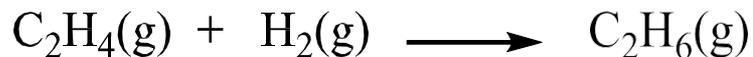
$$= -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



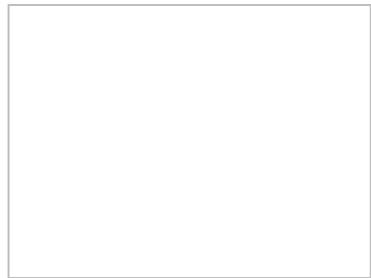
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

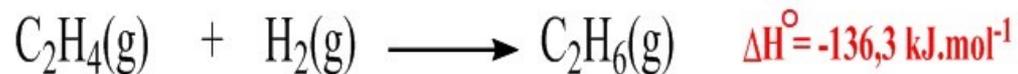
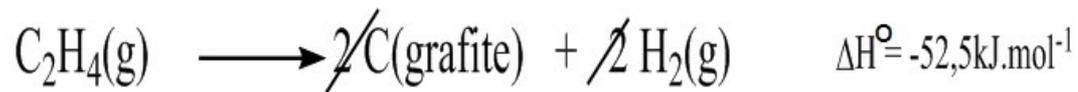


Calcule a entalpia-padrão , a 298 K , para a seguinte reação :



Sabendo que :





$$\Delta_f H^\circ$$

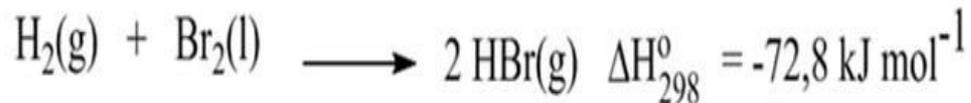
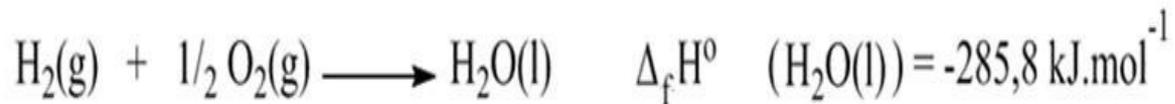


$$\Delta H_{298}^\circ = -393,5 \text{ kJmol}^{-1} = \Delta_f H_{298}^\circ$$

O $\Delta_f H^\circ$ de um composto é a entalpia para formação de 1 mol do mesmo, nas condições padrão, a partir de seus elementos

O $\Delta_f H^\circ$ de um elemento é zero

exemples :

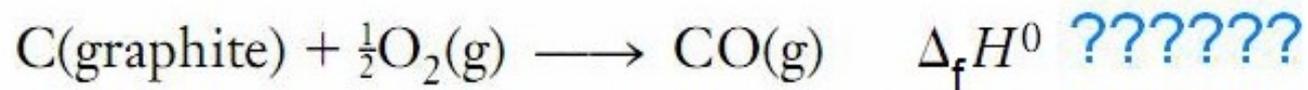


$$\Delta_f H^\circ (\text{HBr}(\text{g})) = -36,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

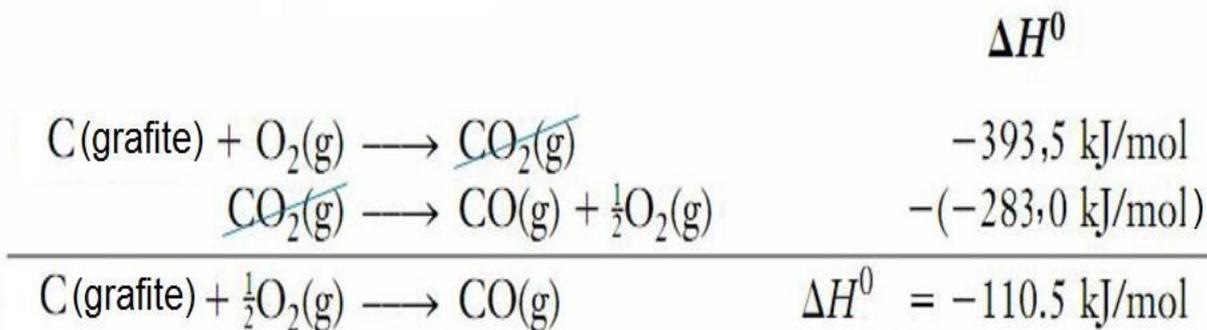
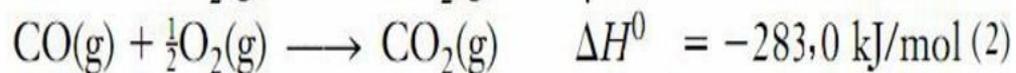
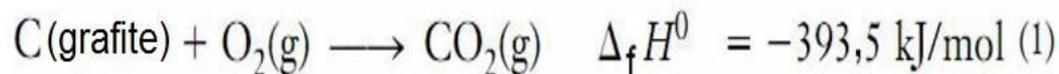
substância	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	substância	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
Br ₂ (ℓ)	0	HgS(s) red	-58.2
Br ₂ (g)	30.91	H ₂ (g)	0
C(diamond)	1.897	HBr(g)	-36.4
C(graphite)	0	H ₂ O(ℓ)	-285.8
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	NO(g)	90.25
C ₆ H ₆ (ℓ)	49.03	Na(s)	0
C ₂ H ₅ OH(ℓ)	-277.7	NaCl(s)	-411.0
CO(g)	-110.5	O ₂ (g)	0
CO ₂ (g)	-393.5	SO ₂ (g)	-296.8
CaO(s)	-635.5	SiH ₄ (g)	34.0
CaCO ₃ (s)	-1207.0	SiCl ₄ (g)	-657.0
Cl ₂ (g)	0	SiO ₂ (s)	-910.9

Para substâncias elementares como H₂, Br₂, Cl₂, O₂, C(grafite)

$$\Delta_f H^0 = 0$$



Difícil determiná-lo diretamente pela interferência
do CO_2 que se forma concomitantemente



Portanto, para o CO, $\Delta_f H^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$



Composto	$\Delta_f \text{H}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fe_2O_3	-824,2
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,1
$\text{FeO}(\text{s})$	-266,3
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8
$\text{N}_2(\text{g})$	0

$$\Delta \text{H}^\circ = ??$$

$$\Delta \text{H}^\circ_{298} = \sum n_i \Delta_f \text{H}^\circ_{\text{produtos}} - \sum n_i \Delta_f \text{H}^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$[(6 \times (-266,3)) + 3 \times (-258,8) + 0]_{\text{PRODUTOS}} - [(3 \times (-824,2)) + 2 \times (-46,1)]_{\text{REAGENTES}}$$

$$= + 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



ENERGIA MÉDIA DE DISSOCIAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO

REAÇÕES QUÍMICAS = QUEBRA DE LIGAÇÕES DOS REAGENTES
FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES NOS PRODUTOS

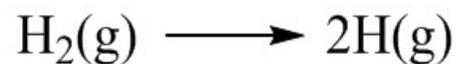
ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO (ED) = Quantidade de energia necessária

para romper **um mol** de ligações

estado gasoso sob temperatura

e pressão constantes.

ENERGIA MÉDIA DE DISSOCIAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO



$$\Delta\text{H}^\circ = \text{ED} = +435\text{kJ/mol de ligações}$$

As Energias de Dissociação Médias são obtidas a partir das energias de dissociação da mesma ligação em vários compostos análogos, como por exemplo : etano, hexano etc.

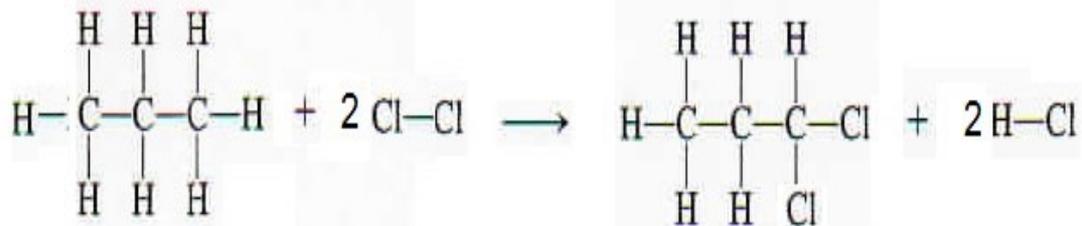
ENERGIA MÉDIA DE DISSOCIAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO

energia média de ligações simples kJ/mol de ligações

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
435	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	H
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	C
		159	201	272	—	209	—	201	243?	—	N
			138	184	368	351	—	205	—	201	O
				159	540	490	327	255	197?	—	F
					176	213	226	360	289	213	Si
						213	230	331	272	213	P
							213	251	213	—	S
								243	218	209	Cl
									192	180	Br
										151	I

energia média de ligações duplas kJ/mol de ligações

N=N	418	C=C	611	O=O	498
N≡N	946	C≡C	837		
C=N	615	C=O	741		
C≡N	891	C≡O	1070		



$$\Delta H^{\circ} [(2 \times \text{ED}_{\text{CH}}) + (2 \times \text{ED}_{\text{Cl-Cl}})] - [(2 \times \text{ED}_{\text{C-Cl}}) + (2 \times \text{ED}_{\text{H-Cl}})]$$

$$[828 + 486] - [660 + 862] = -208 \text{ kJ/mol}$$