

ENTALPIA (H)

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

$$H = U + PV$$

U ≡ ENERGIA INTERNA

Assim

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

P = constante

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Pelo 1º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

$$\Delta U = q + w$$

q: CALOR
w: TRABALHO

w a P ≡ CONSTANTE =>

$$w = -P\Delta V$$

$$\Delta H_P = q - P\Delta V + P\Delta V$$

$\Delta H < 0$ EXOTÉRMICO

$\Delta H > 0$ ENDOTÉRMICO

ou

$$\Delta H_P = q_P$$

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 baixa $\Delta H \approx \Delta U$

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

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

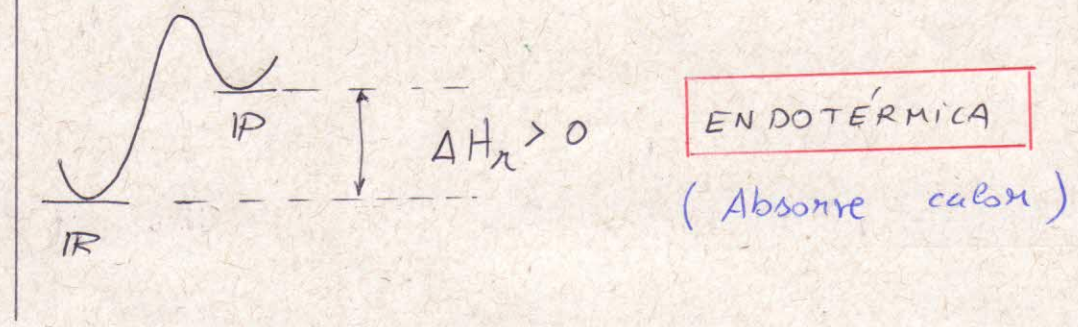
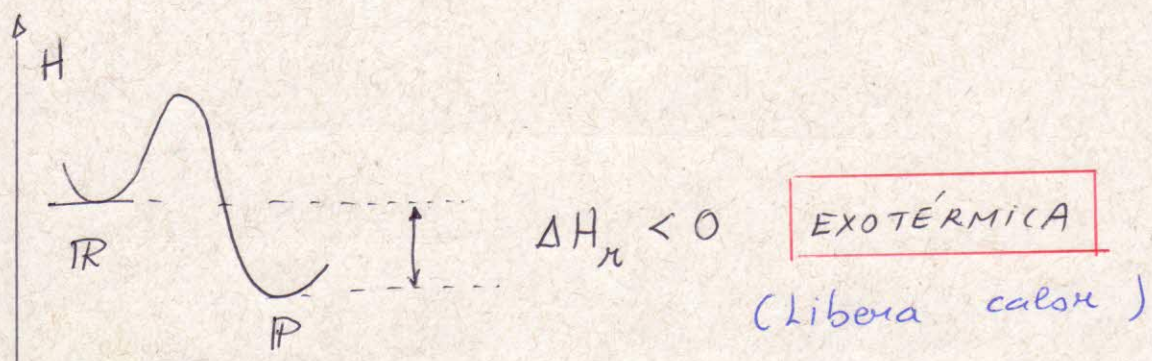
$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT$$

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

Reação a T constante.

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

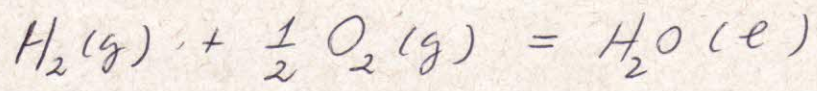
CALOR DE REAÇÃO A PARTIR DOS VALORES DE ENTALPIA DE FORMAÇÃO



CALOR FORMAÇÃO ≡ ENTALPIA DE FORMAÇÃO

ΔH_f° 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



$$\Delta H_f^{\circ} = -285,83 \text{ kJ/mol} \quad H_2O \text{ líquida}$$

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 (estequiométrica)



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

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_M^0

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.

$$\Delta S_M^0 = \sum_i \nu_i S_i^0(\text{Produtos}) - \sum_i \nu_i S_i^0(\text{Reagentes})$$

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.)

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