

Variações de calor associadas às reações químicas

Quanta energia é liberada ou absorvida nas reações químicas sob a forma de calor e como medir?

- reação de explosão em um vaso de capacidade calorífica, C , conhecida e seu envoltório, medindo ΔT :



bomba calorimétrica (câmara de reação em água+agitação+termômetro)

T_{inicial} H_2O reação em andamento T_{final} H_2O , $\Delta T = T_f - T_i$

$$q_{\text{vaso}} = - C \Delta T \text{ (variação de calor liberado)}$$

Sistema fechado, V fixo, toda energia liberada como calor, $\Delta U = q_v$

- em Sistema aberto os gases empurram o ar e $\Delta U = q + w$

A variação de calor na bomba é maior da que ocorre no sistema aberto!

Tratando as reações como em ambiente aberto, P cte, calor $q = \Delta H$

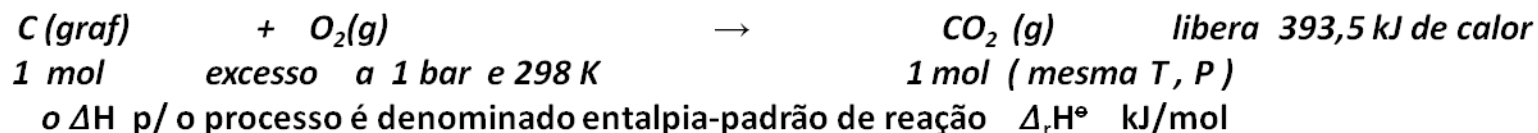
Termoquímica

Termoquímica: estudo da troca de calor : variações de calor associadas às reações químicas

Execute a reação em um vaso de capacidade calorífica conhecida e meça a ΔT : calorímetro

ΔH_r ou $\Delta_r H$ calor de reação = q_p Reag (P, T) transformação Prod (P, T)

$\Delta_r H < 0$ exo $\Delta_r H > 0$ endo (absorve q das vizinhanças)



$\Delta_r H^\theta = -393,5 \text{ kJ/mol}$ quando reagentes e produtos no estado padrão (sólido ou líquido puro e $P = 1 \text{ bar}$ e temperatura de interesse)

Para cada reação podemos medir no calorímetro o

$$\Delta H = q_p$$

Mas algo mais simples é calcular!!

Conceito básico é caracterizado como **ΔH_f de formação, a variação de entalpia quando 1 mol de substância é formado a partir de seus elementos constituintes.**

Cada substância tem um calor de formação que pode ser medido ou calculado e todo elemento em sua forma mais estável tem **$\Delta H_f = 0$**

CO(g)	-110,5 kJ/mol
CaO(s)	- 635,0
S(s)	0

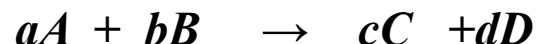
Geral :

a variação de entalpia padrão é a entalpia total dos produtos menos a entalpia total dos reagentes

$$\Delta_r H^\theta = \sum \nu H^\theta (\text{produtos}) - \sum \nu H^\theta (\text{reagentes})$$

Entalpia molar padrão H^θ

Coefficiente estequiométrico ν



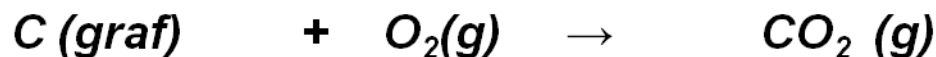
$$\Delta_r H^\theta = cH^\theta (C) + dH^\theta (D) - aH^\theta (A) - bH^\theta (B)$$

não se tem os valores absolutos da entalpia molar das substâncias

Usar a entalpia molar padrão de formação $\Delta_f H^\theta$ (qtidade intensiva)

É a ΔH quando 1 mol de composto se forma a partir de seus elementos constituintes a 1 bar e 298 K

$$\Delta_r H^\theta = \sum \nu \Delta_f H^\theta (\text{produtos}) - \sum \nu \Delta_f H^\theta (\text{reagentes}) \quad \text{Lei de Hess}$$



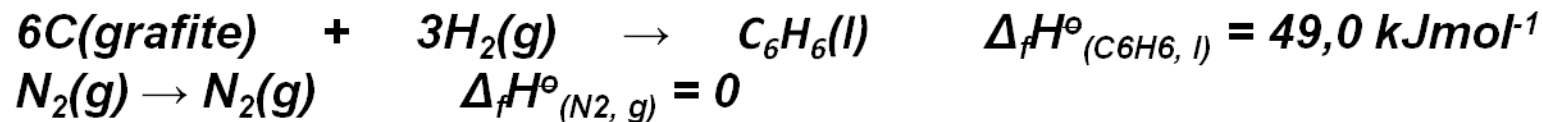
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\theta &= \Delta_f H^\theta (\text{CO}_2) - \Delta_f H^\theta (\text{grafite}) - \Delta_f H^\theta (\text{O}_2) \\ &= -393,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Para elementos na forma alotrópica mais estável $\Delta_f H^\theta = 0$

$$\Delta_f H^\theta (\text{grafite}) = 0$$

$$\Delta_f H^\theta (\text{O}_2) = 0 \quad \text{a } 298 \text{ K}$$

Então
$$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



P = 1 bar; T = determinado valor; e o seu estado mais estável (estado de referência)

Para os elementos nos respectivos estados de referência são nulas em todas T.
Estado de referência : N₂(g) ; C(grafite); Hg(l); Sn (branco, metálico)

Entalpia de Formação: $\Delta_f H^\circ$



$P = 1 \text{ bar}$; $T =$ determinado valor; e o seu estado mais estável (estado de referência)

Para os elementos nos respectivos estados de referência são nulas em todas T .

Estado de referência $N_2(\text{g})$ $Hg(\text{l})$ Sn (branco, metálico) $C(\text{grafite})$

$\Delta_f H^\circ$ são expressas como H por mol do composto

\therefore a $\Delta_f H^\circ$ do benzeno líquido, à 298 K é a entalpia de reação da reação (1).

Para os elementos é nula

Entalpia de reação em termos de entalpia de formação

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f H^\circ$$

$\nu =$ coeficiente estequiométrico

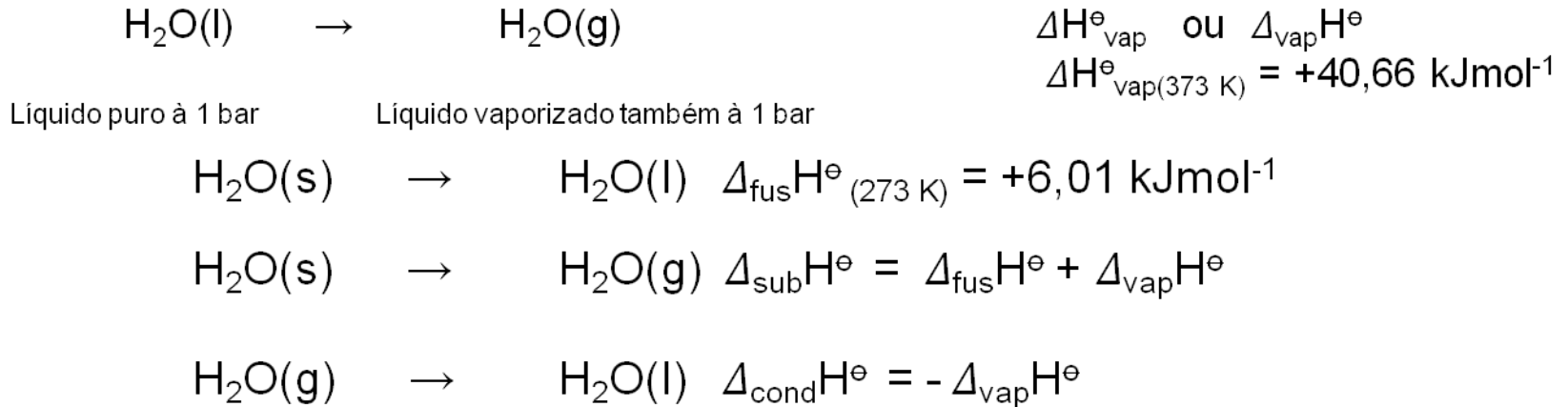
Entalpias molares padrão de formação no estado padrão a 298 K e 1 Bar

Substância	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
C(grafite)	0
C(diamante)	1,90
CO(g)	-110,5
O ₂ (g)	0
O ₃ (g)	142,7
H ₂ O(g)	-241,8
H ₂ O(l)	-285,8
CH ₄ (g)	-74,85
C ₂ H ₆ (g)	-84,7
CH ₃ OH(l)	-238,7

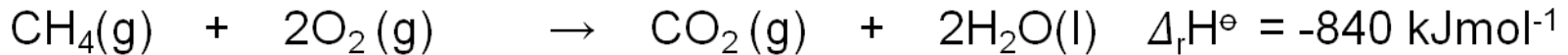
compostos com $\Delta_f H^\ominus < 0$ tendem a ser mais estáveis, deve ser fornecida energia para decomposição em seus elementos (o inverso para $\Delta_f H^\ominus > 0$)

Obs.: Entalpias de ligação e de dissociação de ligação também ajudam no estudo das variações de energia de reações químicas quando $\Delta_f H^\ominus$ não estiverem disponíveis: $\Delta_r H^\ominus = \sum EL_{\text{reagentes}} - \sum EL_{\text{produtos}}$
= energia total fornecida - energia total liberada

Entalpia de Mudança de Estado



-Transformação química:



1 mol gás puro à 1 bar 2 mols gás puro à 1 bar 1 mol gás puro à 1 bar 2 mols gás puro à 1 bar

isolados e puros nos respectivos estados padrões