

Capítulo 2 – Efeitos Térmicos

2.1 - Calores Latentes de Substâncias Puras

2.2 - Calor Padrão de Formação

2.3 - Calor Padrão de Combustão

2.4 - Calor de Reação Padrão

2.5 - A variação da entalpia com a Temperatura

Entalpia e Estado Padrão

Devido a 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

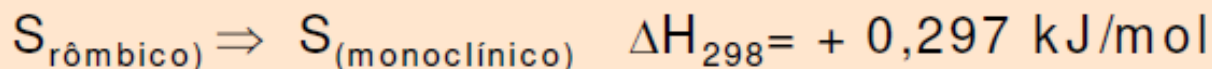
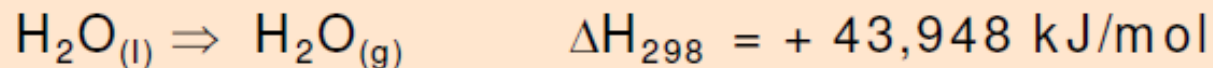
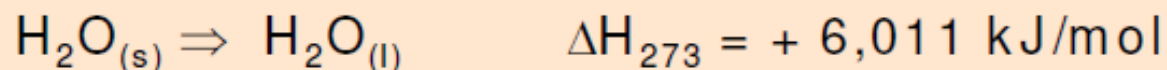
ENTALPIA ZERO $H^\circ = 0$	ENTALPIA MAIOR QUE ZERO $H^\circ > 0$
$H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ e etc $O_{2(g)}$ $C_{(grafite)}$ $S_{(r\acute{o}mbico)}$ $P_{(vermelho)}$	--- $O_{3(g)}$ $C_{(diamante)}$ $S_{(monocl\acute{í}nico)}$ $P_{(branco)}$

* A forma alotrópica menos estável tem entalpia maior que zero.

2.1 - Calor Latente das Substâncias Puras

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

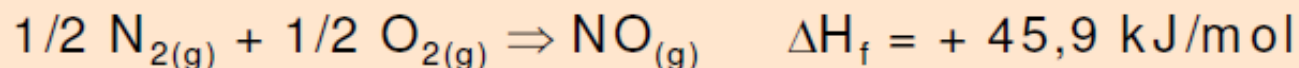
Exemplos



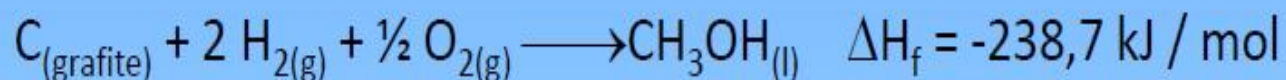
2.2 - Calor Padrão de Formação (ΔH°_f)

Corresponde à energia envolvida na **formação** de um mol de substância a partir de substâncias simples, no estado alotrópico mais comum, a 1 atm.

Exemplos



Entalpia de formação de substâncias simples é nula !



- 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.

2.3– Calor Padrão 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).

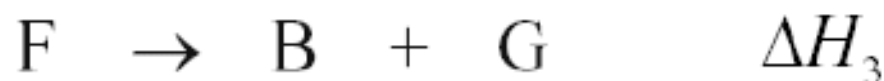
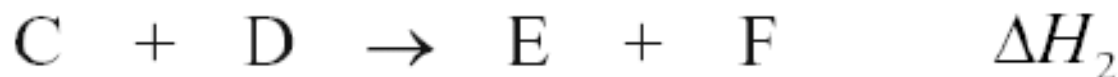
2.4 - Calor de Reação Padrão

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.



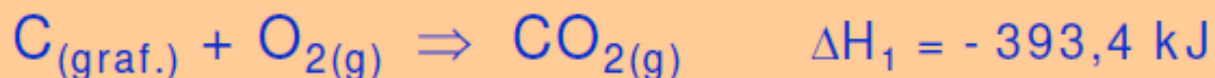
Henri Hess



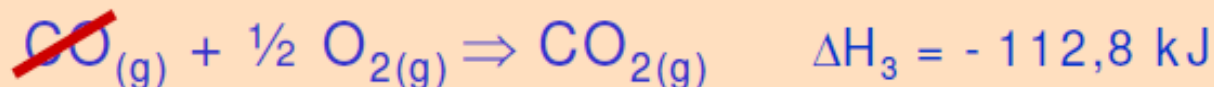
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

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

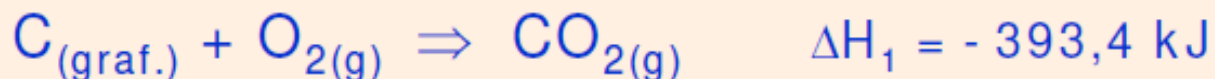
Caminho 1



Caminho 2



Somando as duas equações resulta:



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

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) $\Delta H_{\text{formação}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = - 285,5 \text{ kJ/mol}$

Solução

Desenvolvendo as equações relativas à formação dos componentes:

1. formação do CH_4



2. formação do CO_2



3. formação da H_2O



Solução

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)



Solução



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”.

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.

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

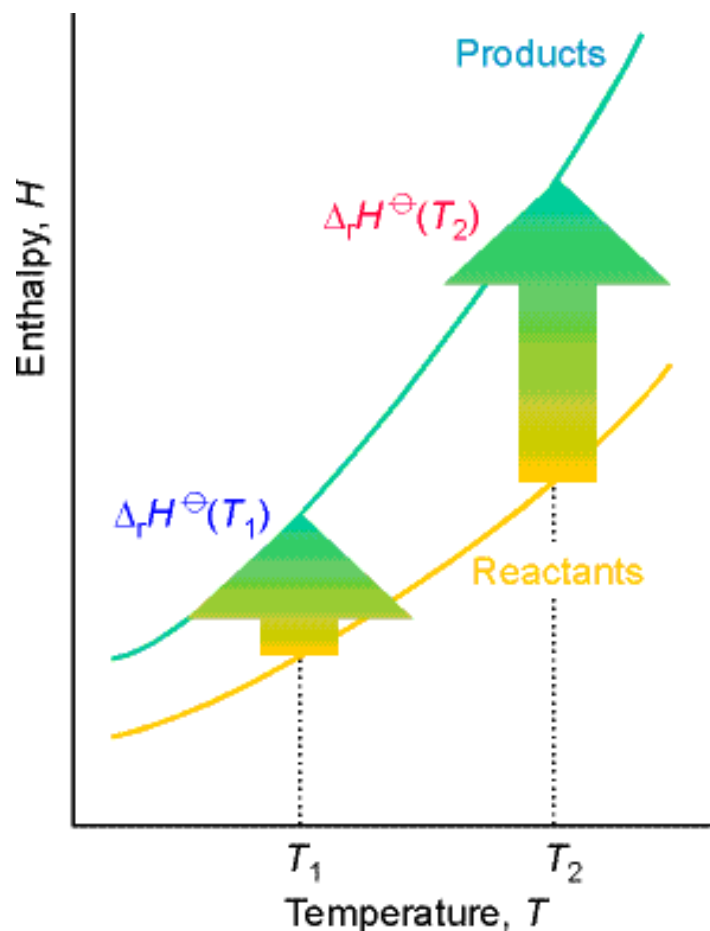
Metano (GNV) = 49,0 kJoule/grama

Glicose (carbohidrato) = 17,5 kJoule/grama

Lipídio (gorduras) = 38,6 kJoule/grama

2.5 – A variação da Entalpia com a Temperatura

A maior parte das reações químicas com interesse laboratorial ou industrial ocorre a temperaturas diferentes de 298,15 K. Como é que podemos calcular o ΔH nestas temperaturas?



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)”.

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

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

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).

VARIAÇÃO DA ENTALPIA A VOLUME CONSTANTE

REAGENTES	→	PRODUTOS
T, P, V		T, P', V

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

ou

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

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

Lista 4 – Exercícios

Entregar na próxima aula dia 03 de outubro de 2019

Livro: Fundamentos de Físico-Química – Gilbert Castellan

- 7.38
- 7.39
- 7.40
- 7.44
- 7.52