

Termoquímica

A termoquímica é o estudo do calor produzido ou consumido nas reações químicas. É um ramo da termodinâmica, pois o vaso da reação e seu conteúdo constituem um sistema e as reações químicas provocam troca de energia entre o sistema e suas vizinhanças

$$q_v = \Delta U$$

$$q_p = \Delta H$$

$\Delta H > 0 \Rightarrow$ processo endotérmico

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ processo exotérmico

Variações de entalpia padrão

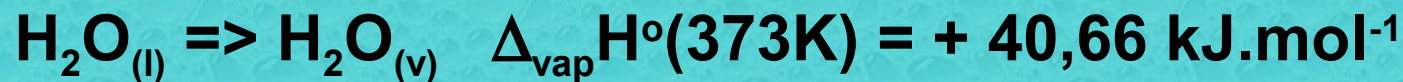
O estado padrão de uma substância numa certa temperatura é o da substância na sua forma pura sob pressão de 1 bar.

Ex. o estado padrão do etanol, a 298 K, é o etanol líquido puro, a 298 K, sob pressão de 1 bar;

Ex. O estado padrão do ferro a 500 K, é o ferro sólido a 500 K e sob pressão de 1 bar

A variação de entalpia padrão numa reação, ou num processo físico, é a diferença entre as entalpias dos produtos nos respectivos estados padrões e a entalpia dos reagentes, também nos respectivos estados padrões, todos numa certa temperatura

Entalpia de vaporização : variação de entalpia por mol quando um líquido puro, a 1 bar, se vaporiza em um gás, também a 1 bar.

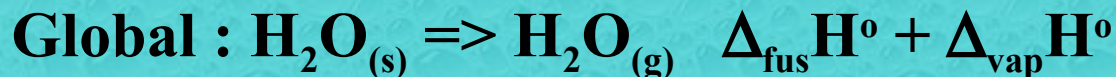
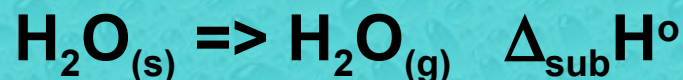


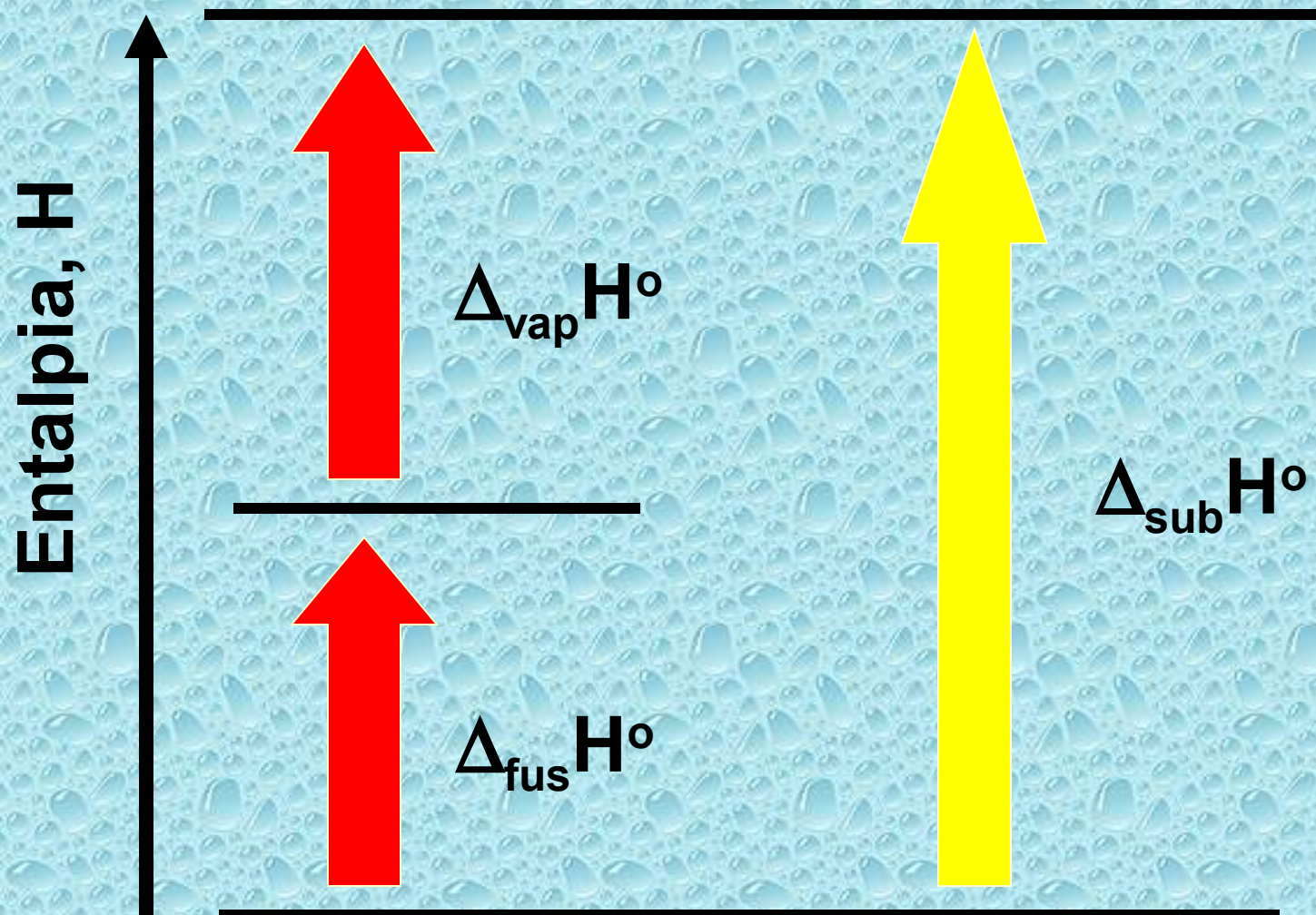
Entalpias padrões de fusão e de vaporização na temperatura de transição

TABELA 2.3* Entalpias padrões de fusão e de vaporização na temperatura de transição, $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	Fusão	T_b/K	Vaporização
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C ₆ H ₆	278,61	10,59	353,2	30,8
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656 44,016 a 298 K
He	3,5	0,021	4,22	0,084

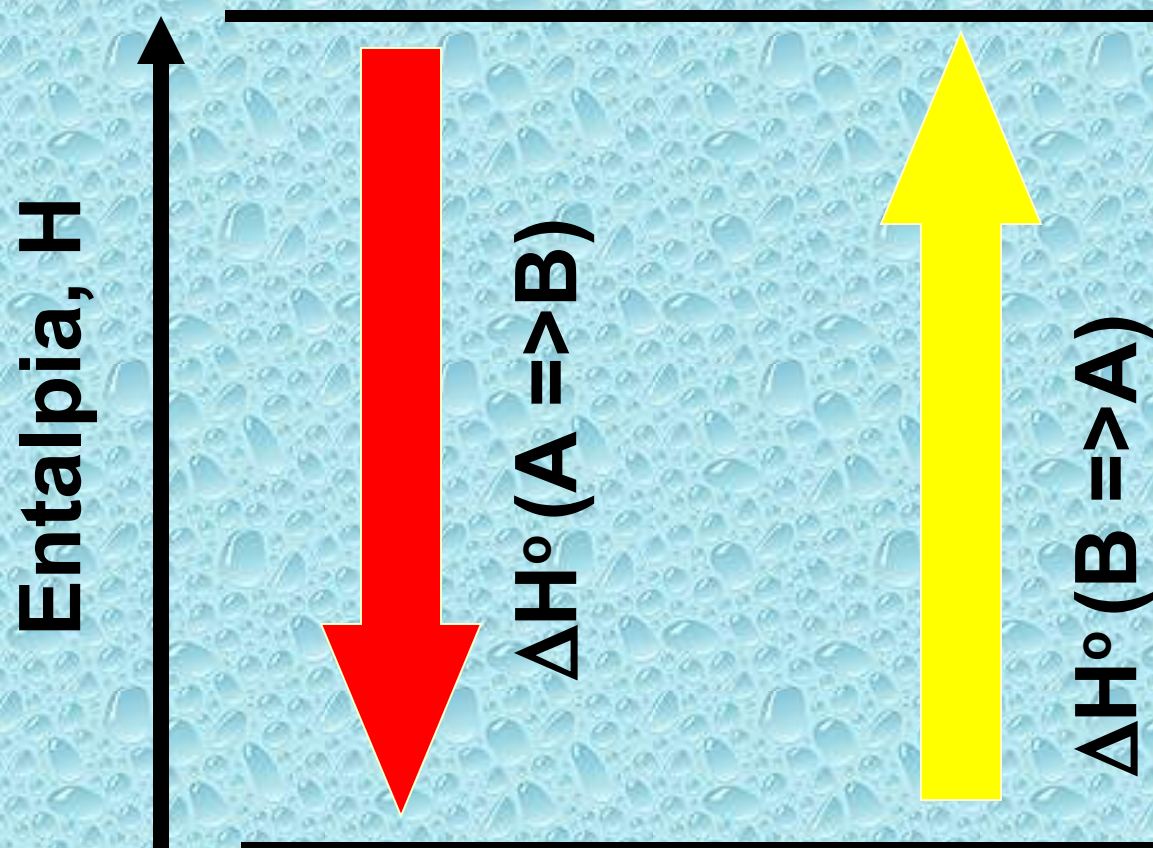
O valor de ΔH° será sempre o mesmo, qualquer que tenha sido o processo de transformação, desde que não se alterem os estados inicial e final.





$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ$$

$$\Delta H^\circ (A \Rightarrow B) = - \Delta H^\circ (B \Rightarrow A)$$



A entalpia de vaporização da água é $+44 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a 298 K, a entalpia de condensação do vapor de água, nesta temperatura, é -44 kJ.mol^{-1}

Entalpias de Transição

TABELA 2.4 Entalpias de transição

Transição	Processo	Símbolo*
Transição	Fase $\alpha \rightarrow$ fase β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Fusão	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporização	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimação	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Misturação de fluidos	Puro $\rightarrow$ mistura	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solução	Soluto $\rightarrow$ solução	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hidratação	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{\text{hid}}H$
Atomização	Espécies (s, l, g) $\rightarrow$ átomos (g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionização	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Ganho de elétron	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reação	Reagentes $\rightarrow$ produtos	Δ_rH
Combustão	Composto (s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	Δ_cH
Formação	Elementos $\rightarrow$ composto	Δ_fH
Ativação	Reagentes $\rightarrow$ complexo ativado	$\Delta^{\ddagger}H$

*Recomendações da IUPAC. Usa-se comumente o índice da transição associado ao ΔH , como em ΔH_{trs} .

Entalpias de transformações químicas

Equação termoquímica : combinação de uma equação química com a correspondente variação de entalpia padrão



Reagentes isolados, puros, nos respectivos estados padrões => produtos isolados, puros, nos respectivos estados padrões

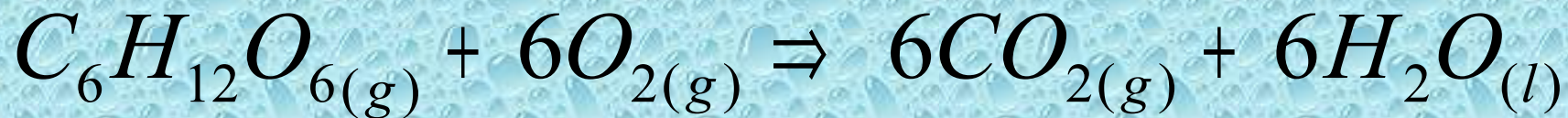


$$\Delta_r H^\circ = \left\{ 3H_m^\circ(C) + H_m^\circ(D) \right\} - \left\{ 2H_m^\circ(A) + H_m^\circ(B) \right\}$$

Onde $H_m^\circ(J)$ é a entalpia padrão molar da espécie J na temperatura de interesse

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

Entalpia padrão de combustão : é a entalpia padrão da reação de oxidação completa de um composto orgânico formando CO_2 gasoso e H_2O líquida, se o composto contiver exclusivamente C, H e O, e também N_2 gasoso, se o N estiver presente.



$$\Delta_c H^\circ = -2808 \dots \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entalpias padrões de formação e de combustão de compostos orgânicos, a 298 K

TABELA 2.5* Entalpias padrões de formação e de combustão de compostos orgânicos, a 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzeno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49,0	-3268
Etano, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7	-1560
Glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1274	-2808
Metano, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74,8	-890
Metanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238,7	-726

Propriedades termoquímicas de alguns combustíveis

Combustível	Equação de combustão	$\Delta_c H^\ominus /$ (kJ mol ⁻¹)	Entalpia específica/ (kJ g ⁻¹)	Densidade de entalpia/ (kJ L ⁻¹)
Hidrogênio	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
Metano	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
Octano	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5471	48	$3,8 \times 10^4$
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	$1,8 \times 10^4$

Lei de Hess

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

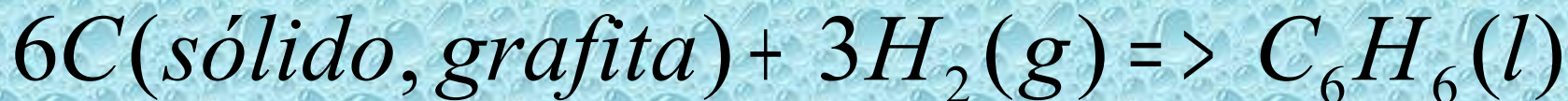
As reações parciais não são necessariamente realizáveis na prática. Para o cálculo, elas podem ser reações hipotéticas; a única exigência que se faz é a de as equações químicas estarem equilibradas

A base termodinâmica da Lei de Hess é a independência de $\Delta_r H^\circ$ em relação ao processo.

Entalpias Padrões de Formação

A entalpia padrão de formação de uma substância é a entalpia padrão da reação de formação do composto a partir dos respectivos elementos, cada qual no seu estado de referência

O estado de referência de um elemento é o seu estado mais estável, numa certa temperatura, sob pressão de 1 bar



$$\Delta_f H^\circ = +49,0 \dots kJ.mol^{-1} \dots a \dots 298K$$

As entalpias padrões de formação dos elementos nos respectivos estados de referência são nulas em todas as temperaturas. Por que???

Entalpias de reação em termos de entalpias de formação

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

Dependência das Entalpias de Reação com a Temperatura

$$H(T_f) = H(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Admitimos que não há transição de fase no intervalo de temperatura considerado

Lei de Kirchhoff

$$\Delta_r H^\circ(T_f) = \Delta_r H^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$\Delta_r C_p = \sum_{\text{produtos}} \nu C_{p,m}^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu C_{p,m}^\circ$$

