



DET 05970 Termodinâmica e Transmissão de Calor

Termoquímica

Aula 13-14

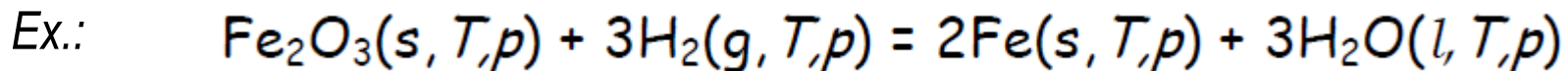
Prof. Dr. Yuri Nariyoshi

yuri.nariyoshi@ufes.br

Objetivo

Prever ΔH para cada reação química.

O calor de reação ΔH_{rx} é o ΔH para reação *isotérmica* a **pressão constante**.



$$[\Delta H_{rx} = H(\text{products}) - H(\text{reactants})]$$

$$\Delta H_{rx}(T, p) = 2\bar{H}_{\text{Fe}}(T, p) + 3\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T, p) - 3\bar{H}_{\text{H}_2}(T, p) - \bar{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(T, p)$$

Não é possível medir valores de \bar{H} , porque não existe escala absoluta para entalpia, somente é possível medir diferenças em relação a um referencial.

Escala de referência

$$\bar{H}(298.15\text{K}, 1 \text{ bar}) \equiv 0$$

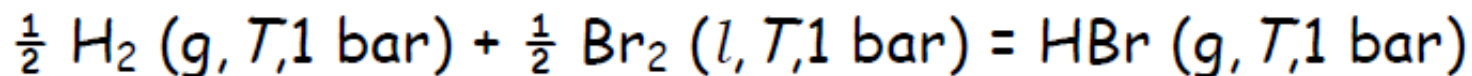
Para todo elemento em sua forma mais estável a 1 bar e 298,15 K

$$\text{Ex.: } \left. \begin{array}{l} \bar{H}_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ}(298.15\text{K}) = 0 \\ \bar{H}_{\text{C}(\text{graphite})}^{\circ}(298.15\text{K}) = 0 \end{array} \right\}$$

“o” significa padrão, 1 bar

$\Delta H_f^{\circ}(298.15\text{K})$: o calor de reação é aquele necessário para formação de 1 mol de determinado composto a partir de seus elementos constituintes em suas formas mais estáveis

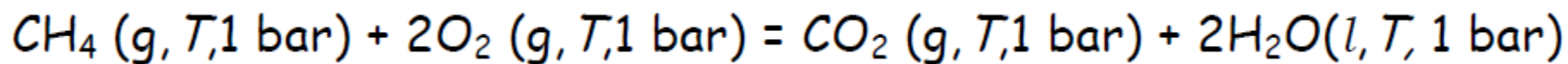
Exemplo (T=298,15 K)



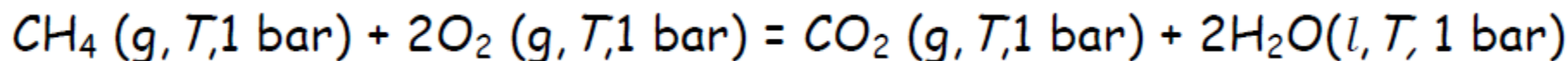
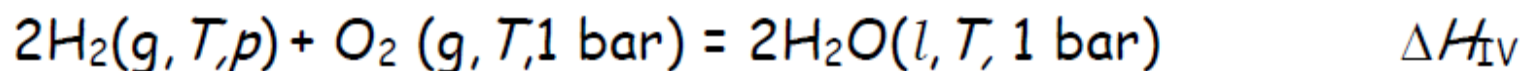
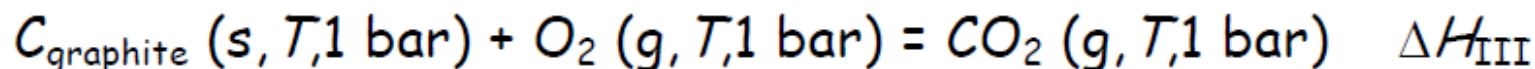
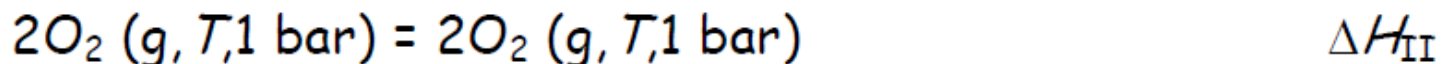
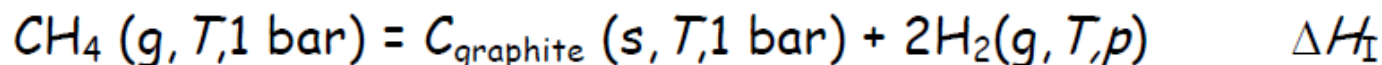
$$\begin{aligned} \Delta H_{rx} &= \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{products}) - \Delta \bar{H}_f^\circ (\text{reactants}) \\ &= \Delta \bar{H}_{f, \text{HBr}}^\circ (\text{g}, T) - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{f, \text{H}_2}^\circ (\text{g}, T) - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{f, \text{Br}_2}^\circ (\text{l}, T)}_{\text{elementos nas formas mais estáveis}} = \Delta \bar{H}_{f, \text{HBr}}^\circ (\text{g}, T) \end{aligned}$$

Os valores de $\Delta \bar{H}_f^\circ (298.15\text{K})$ são tabulados para todos os compostos conhecidos.

Os valores de $\Delta \bar{H}_{rx}^\circ (T)$ são calculados para qualquer reação ($T = 298,15 \text{ K}$).



- Decompor os reagentes nos seus elementos
- Juntar os elementos para formar os produtos
- Lei de Hess (H é uma função de estado, logo é possível adicionar ΔH)



$$\Delta H_{rx} = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} + \Delta H_{IV}$$

$$\Delta H_I = \bar{H}_C + 2\bar{H}_{H_2} - \bar{H}_{CH_4} = -\Delta H_{f,CH_4}^\circ$$

$$\Delta H_{II} = \bar{H}_{O_2} - \bar{H}_{O_2} = 0$$

$$\Delta H_{III} = \bar{H}_{CO_2} - \bar{H}_C - \bar{H}_{O_2} = \Delta H_{f,CO_2}^\circ$$

$$\Delta H_{IV} = 2\bar{H}_{H_2O} - 2\bar{H}_{H_2} - \bar{H}_{O_2} = 2\Delta H_{f,H_2O}^\circ$$

$$\therefore \Delta H_{rx} = 2\Delta H_{f,H_2O}^\circ + \Delta H_{f,CO_2}^\circ - \Delta H_{f,CH_4}^\circ$$

Em geral:

$$\Delta H_{rx} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^{\circ} (\text{products}) - \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^{\circ} (\text{reactants})$$

$\nu \equiv$ coeficiente estequiométrico

ΔH à pressão constante e processo reversível é
$$\Delta H = q_p$$

\Rightarrow calor da reação é o calor fluindo da reação para a vizinhança

Se $\Delta H_{rx} < 0$, $q_p < 0$ exotérmico

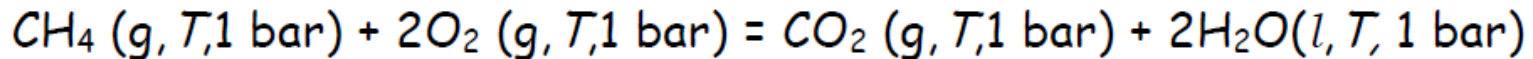
Se $\Delta H_{rx} > 0$, $q_p > 0$ endotérmico

Dependência de ΔH_{rx} da temperatura

relembrando $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$

$$\therefore \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} (\text{products}) - \sum_i \nu_i C_{p,i} (\text{reactants})$$

Ex.:



$$\Delta C_p = \bar{C}_{p,\text{CO}_2} (g, T, 1 \text{ bar}) + 2\bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}} (l, T, 1 \text{ bar}) - \bar{C}_{p,\text{CH}_4} (g, T, 1 \text{ bar}) - 2\bar{C}_{p,\text{O}_2} (g, T, 1 \text{ bar})$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \underbrace{\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p}_{\Delta C_p} dT = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

(simples quando ΔC_p é dependente somente de T)

