

Termoquímica

- *Variações de energia que acompanham as reacções químicas*
- *O que é a Energia?*

Energia é a capacidade de realizar trabalho

Formas de energia:

- **Energia radiante ou energia solar** — provém do Sol e é a fonte de energia primária da Terra.
- **Energia térmica** — energia associada ao movimento aleatório dos átomos e das moléculas.
- **Energia química** — energia armazenada dentro das unidades estruturais das substâncias químicas.
- **Energia nuclear** — energia armazenada no conjunto de neutrões e prótons do átomo.
- **Energia potencial** — energia disponível como consequência da posição de um objecto.



A **termoquímica** estuda do calor posto em jogo nas reacções químicas.

O **sistema** é a parte específica do universo que nos interessa.



Troca com o meio: Massa e Energia Energia Nada

3

Variações de Energia em Reacções Químicas

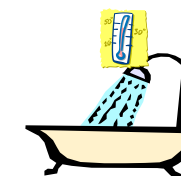
• Muitas reacções são úteis pela energia que produzem e não pelos produtos que geram (combustão gás natural, petróleo)

• A energia é libertada ou absorvida durante uma reacção química sob a forma de calor

O **calor** é a transferência de energia térmica entre dois corpos que estão a temperaturas diferentes.

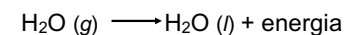
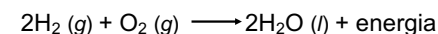
Temperatura \neq Energia térmica

T mais elevada
Massa de água menor
Energia térmica menor 90°C

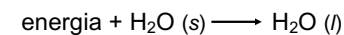
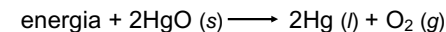


40°C
Massa de água maior
energia térmica superior 2

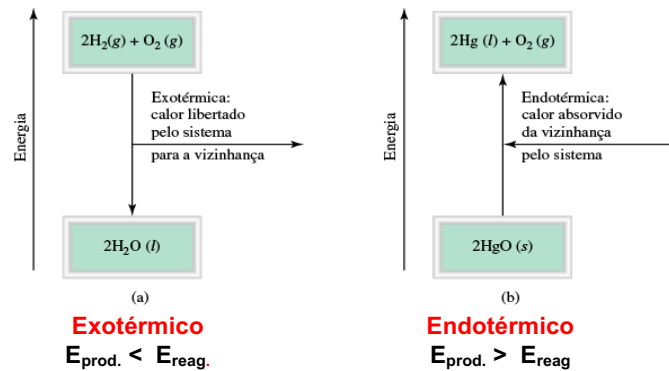
Processo exotérmico — qualquer processo que **liberte calor** (transfere energia térmica do sistema para a vizinhança).



Processo endotérmico — qualquer processo em que se tem de **fornecer calor ao sistema** a partir da vizinhança.



4



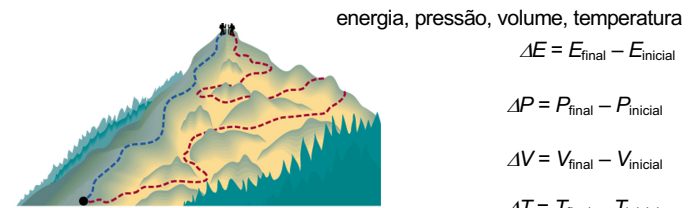
5

Termodinâmica

A termoquímica faz parte de um tema mais lato - a **Termodinâmica** que estuda a conversão do calor noutras formas de energia.

Estudam-se as **variações** no estado do **sistema** que é definido pelos valores de todas as **propriedades macroscópicas** importantes (**composição, energia, volume, temp., pressão, ...**)

Funções (variáveis) de estado — propriedades que são determinadas pelo estado do sistema, independentemente do modo como ele foi atingido.



A variação de energia potencial do **caminhante 1** e do **caminhante 2** é a mesma apesar de usarem trilhos diferentes.

6

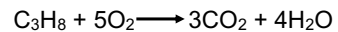
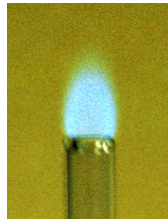


Primeira lei da termodinâmica — a energia pode ser convertida de uma forma noutra, mas não pode ser criada ou destruída.

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{vizinhança}} = 0$$

ou

$$\Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{vizinhança}}$$



Reacção química exotérmica!

Energia química **perdida** por combustão = Energia **ganha** pela vizinhança

sistema

vizinhança

7

Uma forma mais útil da primeira lei ...

Porque estamos mais interessados nas ΔE associadas ao sistema

$$\Delta E = q + w$$

ΔE = variação da energia interna do sistema

q = troca de calor entre o sistema e a vizinhança

w = trabalho efectuado sobre (ou pelo) sistema (energia ganha ou perdida envolvendo meios mecânicos)

Ex:
 $w = -P\Delta V$ quando um gás se expande contra uma pressão externa constante

TABELA 6.1

Convenções de Sinais para o Calor e o Trabalho

Processo	Sinal
Trabalho efectuado pelo sistema sobre a vizinhança	-
Trabalho efectuado sobre o sistema pela vizinhança	+
Calor absorvido pelo sistema a partir da vizinhança (processo endotérmico)	+
Calor absorvido pela vizinhança a partir do sistema (processo exotérmico)	-

8

Trabalho Efectuado pelo Sistema

Expansão de um gás contra uma pressão externa P

$$w = Fd \quad \Delta V > 0$$

$$\boxed{w = -P \Delta V} \quad -P \Delta V < 0$$

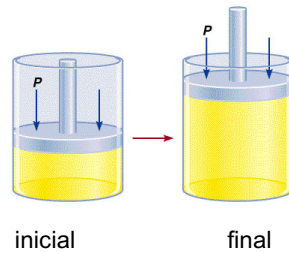
$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = Fd = w \quad w_{\text{sis}} < 0$$

Unidades comuns para W

P- atm
V- L
W- L.atm

Unidades SI – **J** (joule)

Fator de conversão: 1L.atm = 101,3J



9



Uma amostra de azoto gasoso expande-se em volume de 1,6 L até 5,4 L a temperatura constante. Qual é o trabalho efectuado em joules se o gás se expandir (a) no vácuo e (b) sob uma pressão constante de 3,7 atm?

(a)

(b)

10

Entalpia e a Primeira Lei da Termodinâmica

$$\boxed{\Delta E = q + w}$$

A maioria das reacções ocorre a pressão constante

A pressão constante: $q = \Delta H$ e $w = -P \Delta V$

$$\Delta E = \Delta H - P \Delta V \quad \Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

A **entalpia (H)** é utilizada para quantificar o fluxo de calor libertado ou absorvido por um sistema num processo que ocorre a pressão constante.

A entalpia é uma função de estado, logo para uma reacção a ΔH é definida como:

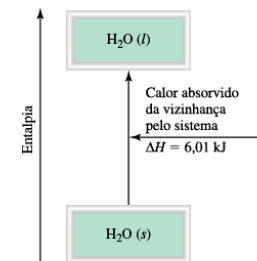
$$\boxed{\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})}$$

ΔH = calor libertado ou absorvido durante a reacção a pressão constante

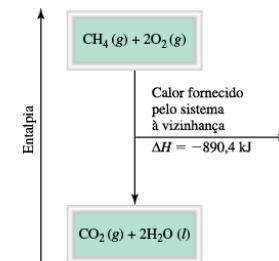
11

Vamos aplicar a ΔH a

uma transformação física
(fusão do gelo)



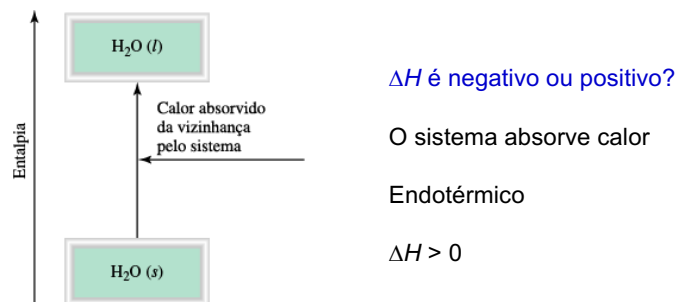
uma transformação química
(combustão do metano)



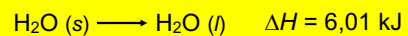
Analisemos cada um dos sistemas separadamente.

12

Equações Termoquímicas mostram as relações de massa e entalpia

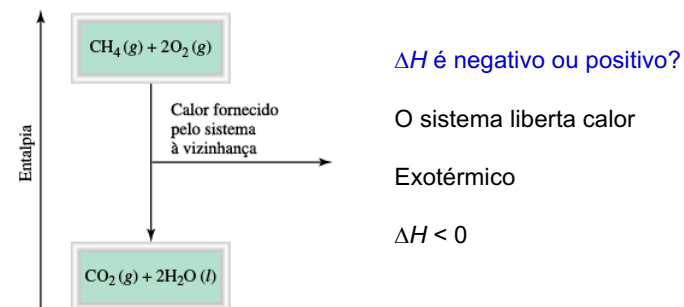


6,01 kJ são absorvidos por cada mole de gelo que funde a 0°C e 1 atm.



13

Equações Termoquímicas



890,4 kJ são libertados por cada mole de metano queimado a 25°C e 1 atm.



14

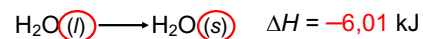
Equações Termoquímicas

- O coeficiente estequiométrico refere-se sempre **ao número de moles** de uma substância.

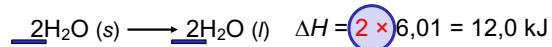


Leitura: Quando se forma uma mole de água a partir de uma mole de gelo a 0°C, a ΔH é de 6,01 kJ

- Se **inverter uma equação** o sinal de ΔH altera-se.



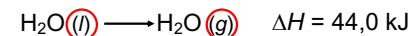
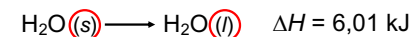
- Se **multiplicar** ambos os membros da equação **por um factor n** o ΔH deve **alterar-se pelo mesmo factor n**.



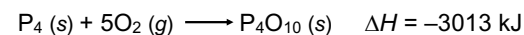
15

Equações Termoquímicas

- O **estado físico** de todos os reagentes e produtos deve ser **especificado**.



Que quantidade de calor é produzido quando 266 g de fósforo branco (P₄) ardem no ar?



Ar(P)=30,97

Mr(P₄)=123,9

16

Calorimetria

A matéria pode receber ou ceder energia sob a forma de calor

O **calor específico (c)** de uma substância é a **quantidade de calor** necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de um grama da substância. (**J/g.°C**)

A **capacidade calorífica (C)** de uma substância é a **quantidade de calor** necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de uma dada quantidade da substância. (**J/°C**)

Calores Específicos de Algumas Substâncias	
Substância	Calor Específico (J/g · °C)
Al	0,900
Au	0,129
C (grafite)	0,720
C (diamante)	0,502
Cu	0,385
Fe	0,444
Hg	0,139
H ₂ O	4,184
C ₂ H ₅ OH (etanol)	2,46

$$C = mc$$

C = capacidade calorífica (J/°C)
m = quantidade de substância (g)
c = calor específico (J/g.°C)

Calor (q) absorvido ou libertado:

$$q = mc\Delta T$$

$$q = C\Delta T$$

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$$

17



Quanto calor é libertado quando uma barra de ferro com 869 g arrefece de 94°C para 5°C?

$$q = ?$$

$$T_f = 5^\circ\text{C}$$

$$T_i = 94^\circ\text{C}$$

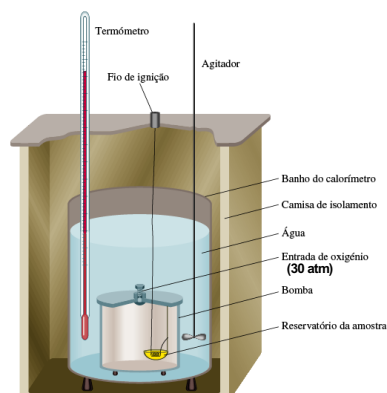
$$m(\text{Fe}) = 869\text{g}$$

$$c(\text{Fe}) = 0,444 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

18

Calorimetria a Volume Constante

Medição de calores de combustão No lab o calor posto em jogo em processos físicos ou químicos mede-se com um calorímetro



Não há entrada nem saída de calor!

$$q_{\text{sis}} = q_{\text{água}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{reac}}$$

$$q_{\text{sis}} = 0$$

$$q_{\text{reac}} = -(q_{\text{água}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{água}} = mc\Delta T$$

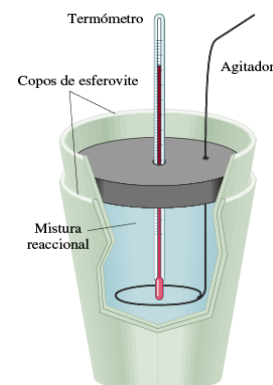
$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta T$$

Ex.1

19

Calorimetria a Pressão Constante

Para medir calores de reacção que não sejam combustões usa-se um calorímetro mais simples que funciona a pressão const.



Não há entrada nem saída de calor!

$$q_{\text{sis}} = q_{\text{água}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{reac}}$$

$$q_{\text{sis}} = 0$$

$$q_{\text{reac}} = -(q_{\text{água}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{água}} = mc\Delta T$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta T$$

Reacção a P constante

$$\Delta H = q_{\text{reac}}$$

20

A pressão constante $\Delta H = q$

TABELA 6.3

Calores de Algumas Reações Comuns Medidos a Pressão Constante			
Tipo de Reação	Exemplo		ΔH (kJ/mol)
Calor de neutralização	$\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \longrightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$		-56,2
Calor de ionização	$\text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$		56,2
Calor de fusão	$\text{H}_2\text{O (s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$		6,01
Calor de vaporização	$\text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$		44,0*
Calor de reação	$\text{MgCl}_2 \text{(s)} + 2\text{Na (l)} \longrightarrow 2\text{NaCl (s)} + \text{Mg (s)}$		-180,2

Ex.2 + 3 21

TABELA 6.4

Entalpias Padrão de Formação de Algumas Substâncias Inorgânicas a 25°C			
Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag (s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187,6
AgCl (s)	-127,0	Hg (l)	0
Al (s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8	HI (g)	25,9
Br ₂ (l)	0	Mg (s)	0
HBr (g)	-36,2	MgO (s)	-601,8
C (grafite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112,9
C (diamante)	1,90	N ₂ (g)	0
CO (g)	-110,5	NH ₃ (g)	-46,3
CO ₂ (g)	-393,5	NO (g)	90,4
Ca (s)	0	NO ₂ (g)	33,85
CaO (s)	-635,6	N ₂ O ₄ (g)	9,66
CaCO ₃ (s)	-1206,9	N ₂ O (g)	81,56
Cl ₂ (g)	0	O (g)	249,4
HCl (g)	-92,3	O ₂ (g)	0
Cu (s)	0	O ₃ (g)	142,2
CuO (s)	-155,2	S (ortorrômbico)	0
F ₂ (g)	0	S (monoclínico)	0,30
HF (g)	-271,6	SO ₂ (g)	-296,1
H (g)	218,2	SO ₃ (g)	-395,2
H ₂ (g)	0	H ₂ S (g)	-20,15
H ₂ O (g)	-241,8	ZnO (s)	-348,0
H ₂ O (l)	-285,8		

23

A ΔH pode ser calculada a partir:

- do calor posto em jogo numa dada transformação ($\Delta H = q$)
- da diferença de entalpia entre produtos e reagentes ($\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}}$)

Não há maneira de determinar a entalpia absoluta de uma substância

É necessário uma referência

Estabelecida uma escala arbitrária com a **entalpia padrão de formação** (ΔH_f°) como ponto de referência para todas as expressões de entalpia.

Entalpia padrão de formação (ΔH_f°) — calor posto em jogo quando se forma **uma mole** de um composto a **partir dos seus elementos nas condições padrão (P=1 atm)**. (Usaremos valores de ΔH_f° medidos a 25°C.

Por convenção, a entalpia padrão de formação de qualquer elemento na sua forma mais estável é **zero**.

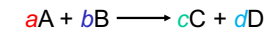
$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C, grafite}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_3) = 142 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C, diamante}) = 1,90 \text{ kJ/mol} \quad 22$$

Entalpia padrão de reação ($\Delta H_{\text{reac}}^\circ$) — entalpia de uma reação levada a cabo a 1 atm.



$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{produtos}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{reagentes})$$

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = [c \Delta H_f^\circ (\text{C}) + d \Delta H_f^\circ (\text{D})] - [a \Delta H_f^\circ (\text{A}) + b \Delta H_f^\circ (\text{B})]$$

Lei de Hess — quando os reagentes são convertidos em produtos, a variação de entalpia é a mesma quer a reacção se dê num só passo ou numa série de passos.

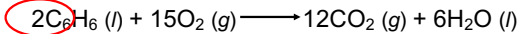
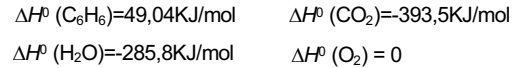
A entalpia é uma **função de estado**. Não interessa como se chega lá, apenas é importante onde se começa e onde se acaba.

24

Método direto



O benzeno (C_6H_6) arde no ar e produz dióxido de carbono e água líquida. Escreva a equação química e calcule o calor libertado por mole de benzeno consumido?



$$\Delta H^0_{\text{reac}} = \sum n \Delta H^0_f(\text{produtos}) - \sum m \Delta H^0_f(\text{reagentes})$$

$$\Delta H^0_{\text{reac}} = [12 \Delta H^0_f(CO_2) + 6 \Delta H^0_f(H_2O)] - [2 \Delta H^0_f(C_6H_6)]$$

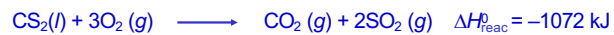
$$\Delta H^0_{\text{reac}} = [12 \times (-393,5) + 6 \times (-285,8)] - [2 \times 49,04] = -6534,88 \text{ kJ}$$

$$\frac{-6534,88 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -3267,44 \text{ kJ/mol } C_6H_6$$

25



Calcule a entalpia de formação padrão do $CS_2(l)$ a partir dos seus elementos sabendo que:

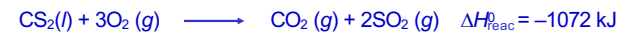
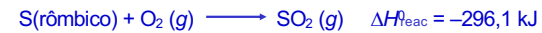


27

Método indireto



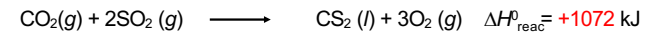
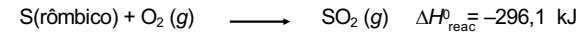
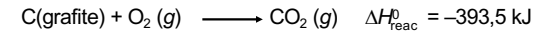
Calcule a entalpia de formação padrão do $CS_2(l)$ a partir dos seus elementos sabendo que:



1. Escreva a equação da reação de formação de CS_2



2. Escreva as equações fornecidas de forma adequada:



26

Entalpia de solução (ΔH_{sol}) ou **calor de solução** — calor libertado ou absorvido quando uma certa quantidade de soluto se dissolve numa certa quantidade de solvente.

$$\Delta H_{\text{sol}} = H_{\text{sol}} - H_{\text{componentes}}$$

H_{sol} = entalpia da solução final

H_{comp} = entalpia (solvente + soluto)

Calores de Solução de Alguns Compostos Iônicos	
Composto	ΔH_{sol} (kJ/mol)
LiCl	-37,1
CaCl ₂	-82,8
NaCl	4,0
KCl	17,2
NH ₄ Cl	15,2
NH ₄ NO ₃	26,2

TABELA 6.5

Que substâncias(s) podem ser utilizadas para um emplastro quente?

R:

Que substâncias(s) podem ser utilizadas para um emplastro frio?

R:

28