



© UPI/Corbis

Termoquímica

Capítulo 6



©Grafton Smith Photography

Energia é a capacidade de produzir trabalho.

- **Energia radiante** vem do sol e é a fonte primária de energia da Terra
- **Energia térmica** é a energia associada ao movimento aleatório de átomos e moléculas
- **Energia química** é a energia armazenada dentro das ligações das substâncias químicas
- **Energia nuclear** é a energia armazenada dentro dos neutrões e protões no átomo
- **Energia potencial** é a energia disponível, em virtude da posição de um objeto

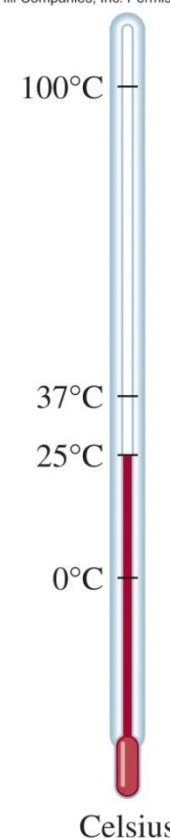
Trocas de Energia em Reações Químicas

Calor é a transferência de **Energia Térmica**, entre dois corpos que se encontram a diferentes temperaturas.

Temperatura é uma medida da **energia térmica**.

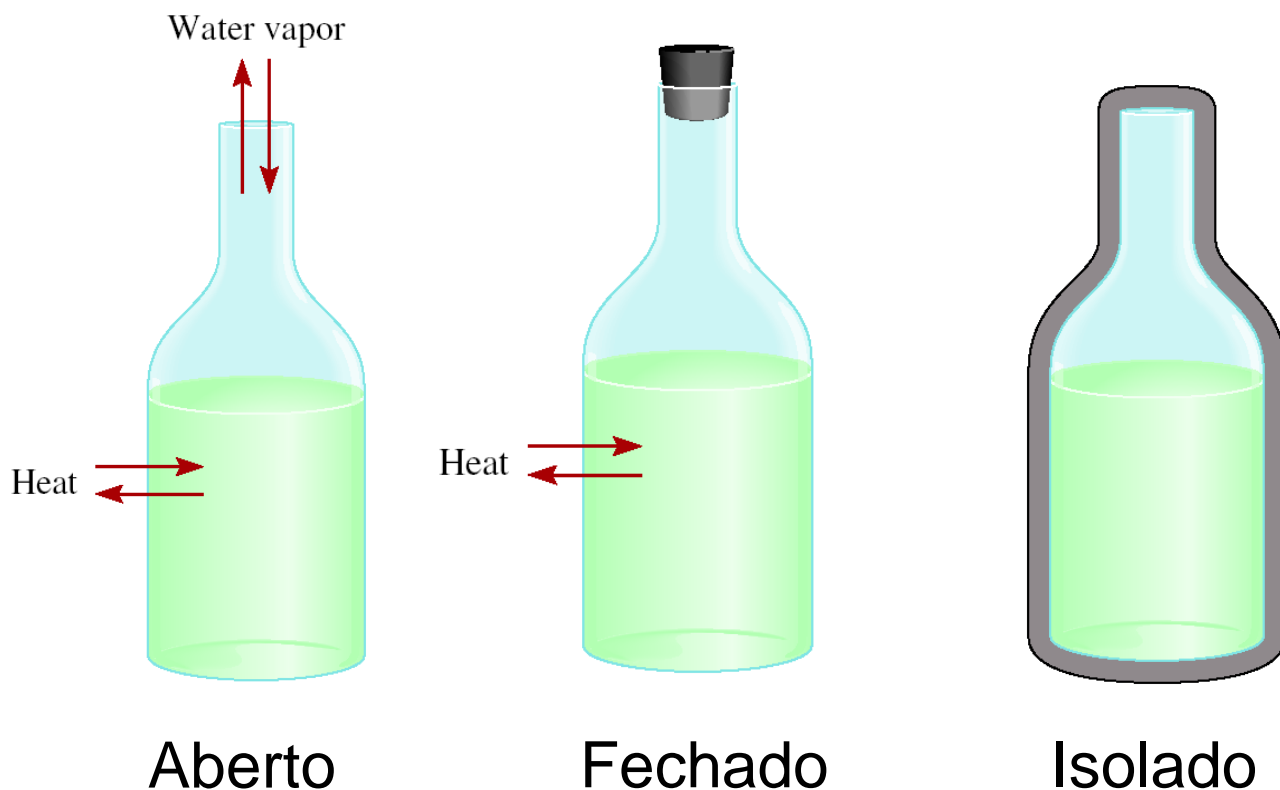
Temperatura ~~X~~ Energia Térmica

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Termoquímica é o estudo das trocas de calor nas reações químicas.

*O **sistema** é a parte específica do universo que é de interesse no estudo.*



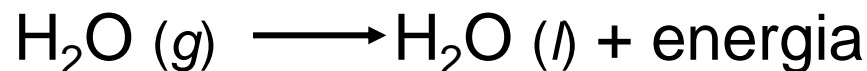
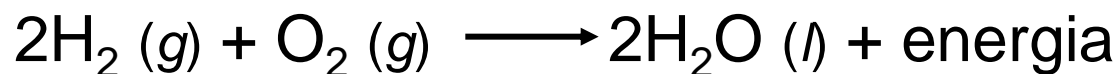
Troca:

massa & energia

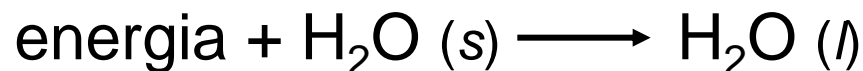
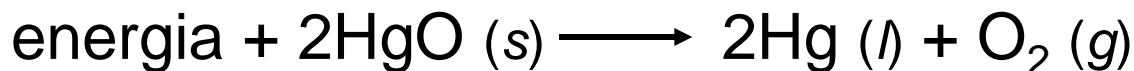
energia

nada

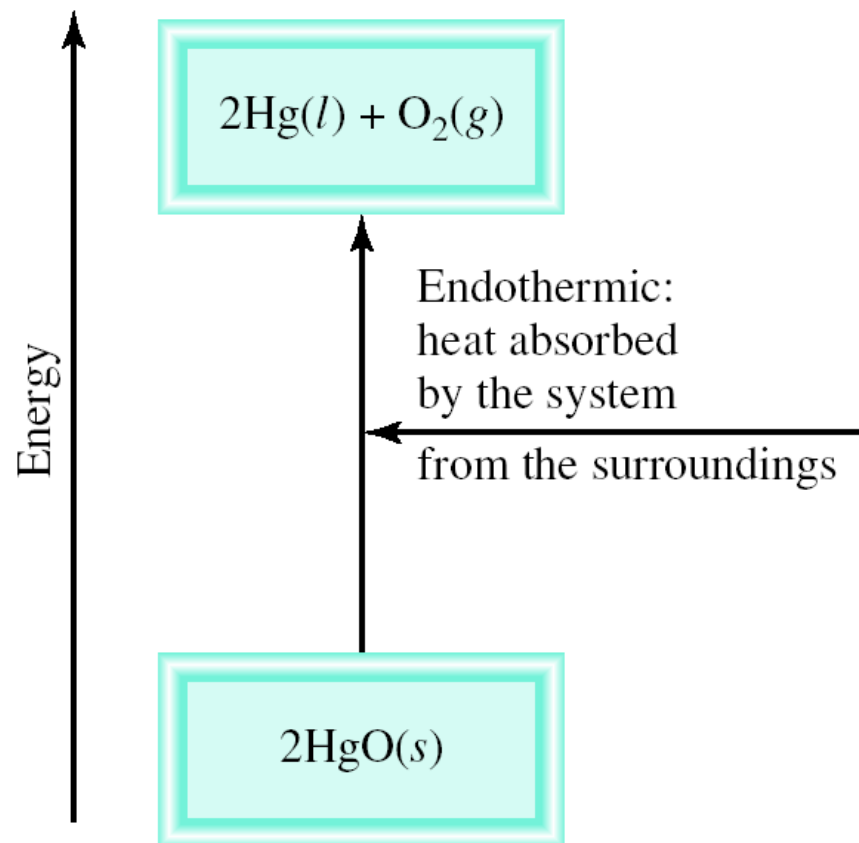
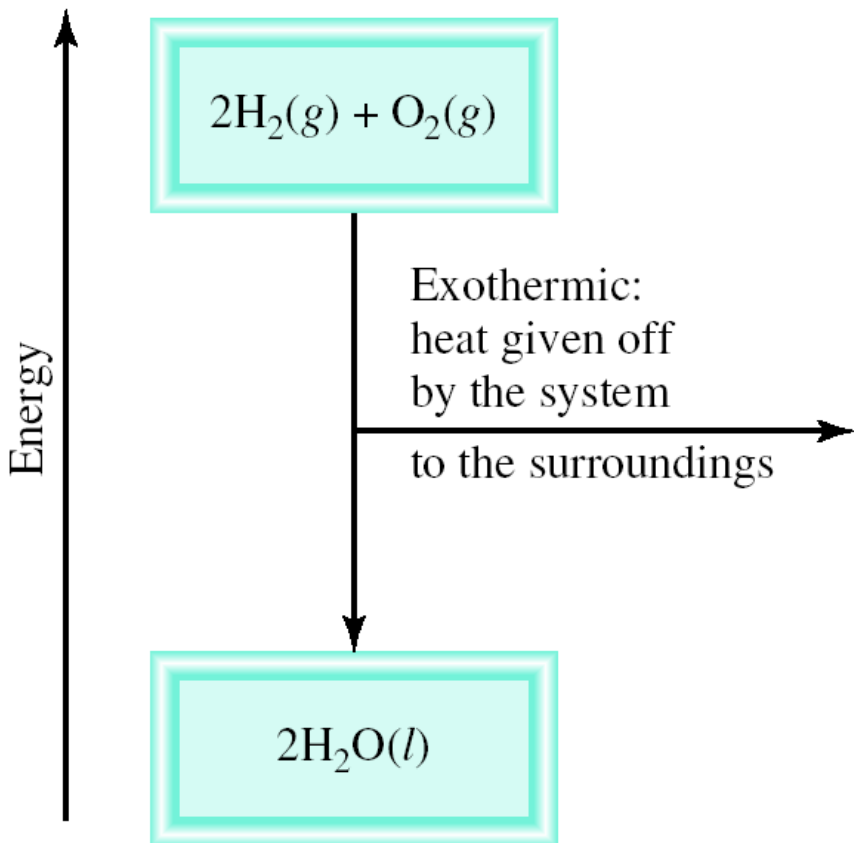
Processo Exotérmico é qualquer processo que liberta calor - transfere energia térmica do sistema para a vizinhança.



Processo Endotérmico é qualquer processo em que o calor tem que ser fornecido ao sistema a partir do meio exterior.



Esquema de Processos Exotérmico e Endotérmico



Termodinâmica é o estudo científico da interconversão de calor e outros tipos de energia.

Funções de Estado são propriedades que são determinadas pelo estado do sistema, independentemente de como essa condição foi alcançada.

energia, pressão, volume, temperatura

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$$

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial}$$

$$\Delta V = V_{final} - V_{inicial}$$

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

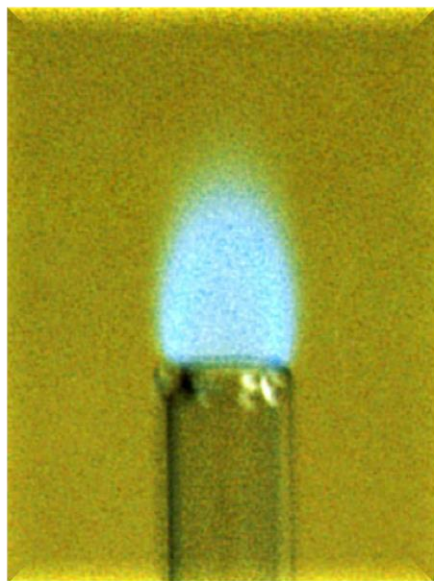
A **energia potencial** do **escalador 1** e **escalador 2** é a mesma, embora eles tenham tomado caminhos diferentes.

Primeira Lei da Termodinâmica - a energia pode ser convertida de uma forma para outra, mas não pode ser criada ou destruída.

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

ou

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



Reação química exotérmica!

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

Outra forma da **primeira lei** para $\Delta U_{\text{sistema}}$

$$\Delta U = q + w$$

ΔU representa a variação da energia interna de um sistema

q representa a troca de calor entre o sistema e a vizinhança

w é o trabalho realizado sobre (ou pelo) o sistema

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

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 6.1

Sign Conventions for Work and Heat

Process	Sign
Work done by the system on the surroundings	—
Work done on the system by the surroundings	+
Heat absorbed by the system from the surroundings (endothermic process)	+
Heat absorbed by the surroundings from the system (exothermic process)	—

Trabalho realizado pelo Sistema na vizinhança

$$w = F \times d$$

$$w = -P \Delta V$$

$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = F \times d = w$$

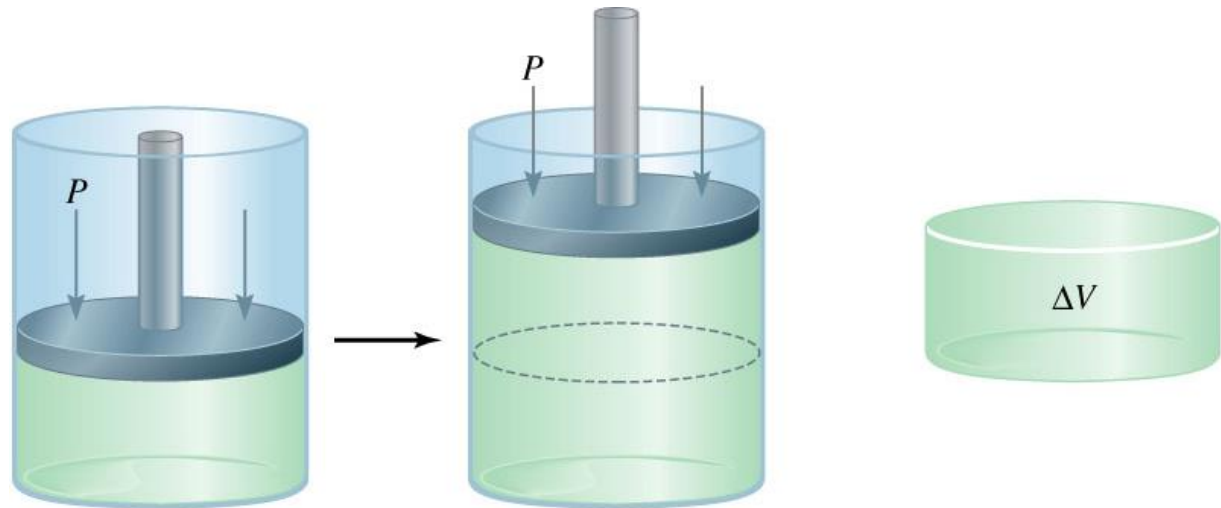
$$\Delta V > 0$$

$$-P \Delta V < 0$$

$$w < 0$$

Trabalho
não uma
função de
estado.

$$\Delta W \neq W_{final} - W_{inicial}$$



inicial

final

Example 6.1

Um certo gás expande-se em volume, de 2,0 L até 6,0 L a uma temperatura constante.

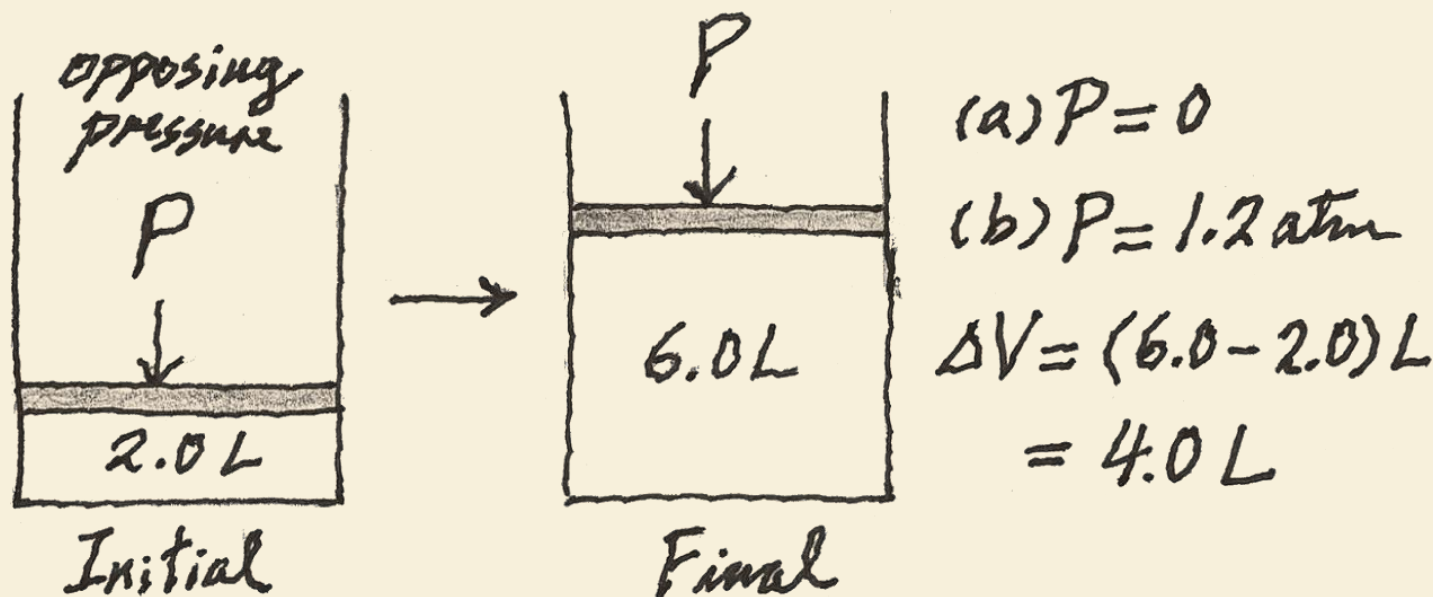
(a) Calcule o trabalho realizado pelo gás ao se expandir

(b) oposta um vácuo

(c) oposta uma pressão constante de 1,2 atm

Example 6.1

Estratégia Um simples esboço da situação é útil aqui:



O trabalho realizado na expansão do gás é igual ao produto da, a pressão externa oposta e a variação de volume.

Qual é o fator de conversão entre $\text{L} \cdot \text{atm}$ e J ?

Example 6.1

Solução

(a) porque a pressão externa é igual a zero, não se realiza trabalho em expansão.

$$\begin{aligned}w &= -P\Delta V \\&= -(0)(6.0 - 2.0) \text{ L} \\&= 0\end{aligned}$$

(b) A pressão oposta externa é de 1,2 atm, então

$$\begin{aligned}w &= -P\Delta V \\&= -(1.2 \text{ atm}) (6.0 - 2.0) \text{ L} \\&= -4.8 \text{ L} \cdot \text{atm}\end{aligned}$$

Example 6.1

Para converter a resposta para joules, escrevemos

$$\begin{aligned} w &= -4.8 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \\ &= -4.9 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$

Verificar Porque esta é uma expansão de gás (o trabalho é feito pelo sistema sobre a vizinhança), o trabalho realizado tem um sinal negativo.

Example 6.2

O trabalho realizado quando um gás é comprimido num cilindro como o mostrado na figura 6.5 é 462 J.

Durante este processo, existe uma transferência de calor de 128 J a partir do gás para a vizinhança.

Calcular a mudança de energia para este processo.

Example 6.2

Estratégia

Compressão é o trabalho realizado sobre o gás, então qual é o sinal para w ?

O calor é libertado pelo gás para a vizinhança.

É este um processo endotérmico ou exotérmico?

Qual é o sinal para q ?

Example 6.2

Solução Para calcular a variação da energia do gás, precisamos da equação (6.1). O trabalho de compressão é positivo e porque o calor é libertado pelo gás, q é negativo. Portanto, temos

$$\begin{aligned}\Delta U &= q + w \\ &= -128 \text{ J} + 462 \text{ J} \\ &= 334 \text{ J}\end{aligned}$$

Como resultado, a energia do gás aumenta em 334 J.

Química em Ação: Fazendo Neve

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

$$\Delta U = q + w$$

$$q = 0$$

$$w < 0, \Delta U < 0$$

$$\Delta U = C\Delta T$$

$$\Delta T < 0, \text{ NEVE!}$$



©Grafton Smith Photography

Entalpia e a Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = q + w$$

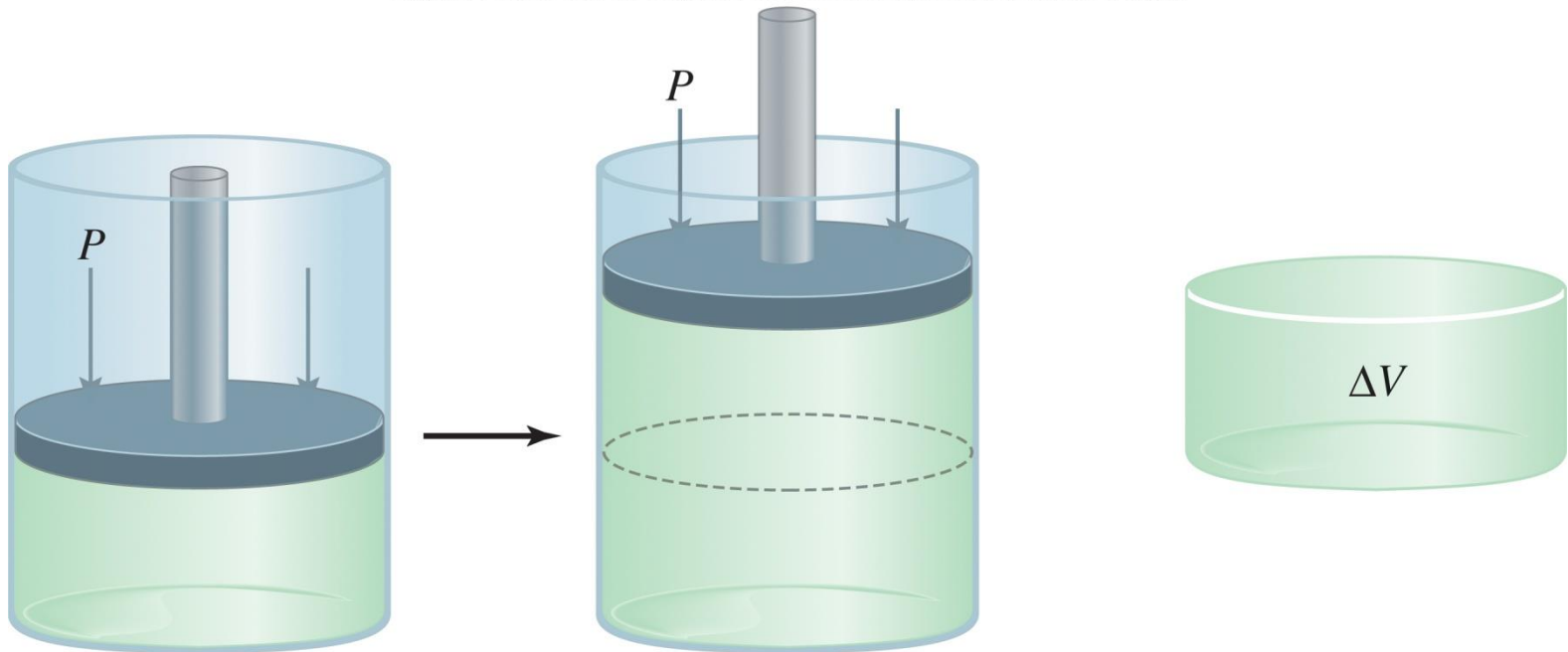
A pressão constante:

$$q = \Delta H \quad \text{e} \quad w = -P\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

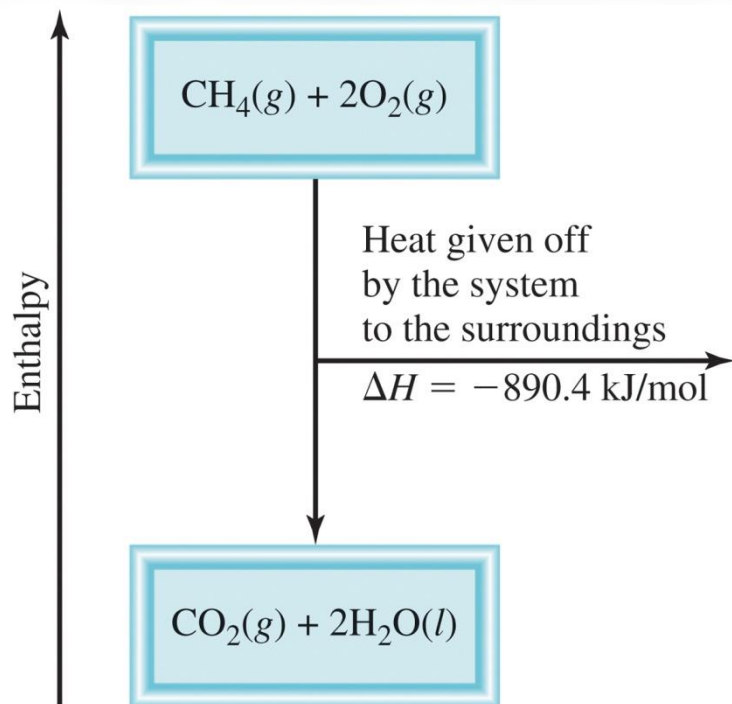
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



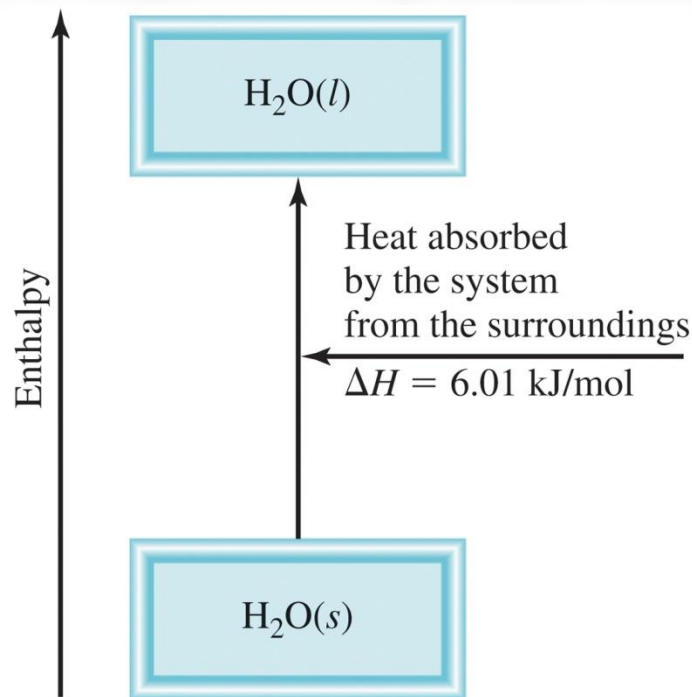
Entalpia (H) é utilizada para quantificar o fluxo de calor para dentro ou para fora de um sistema num processo que ocorre a uma pressão constante.

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

ΔH = calor libertado ou absorvido durante a reação a uma **pressão constante**

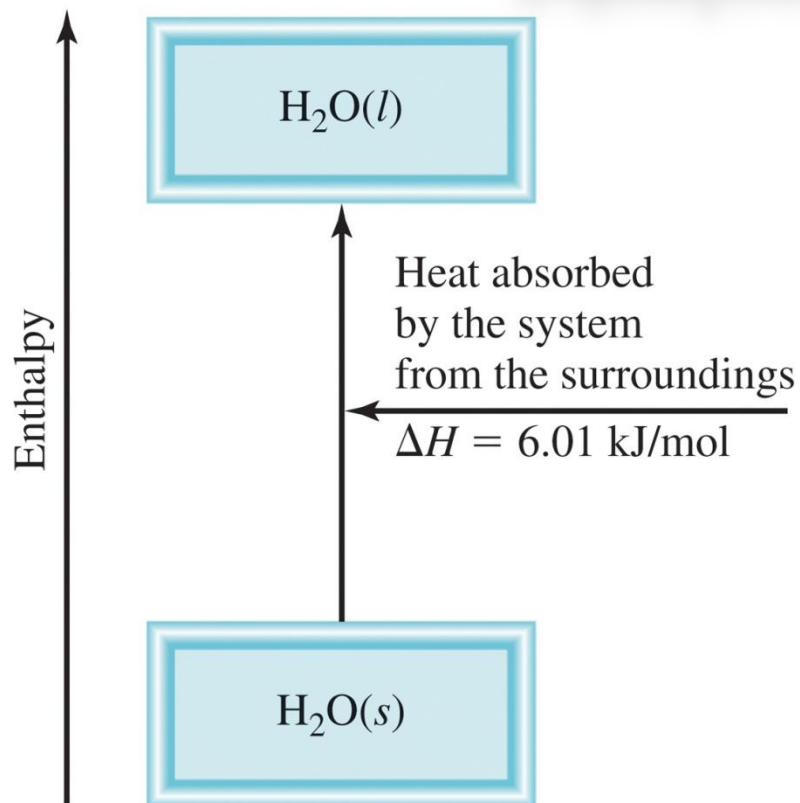


$$H_{\text{produtos}} < H_{\text{reagentes}} \\ \Delta H < 0$$



$$H_{\text{produtos}} > H_{\text{reagentes}} \\ \Delta H > 0$$

Equações Termoquímicas



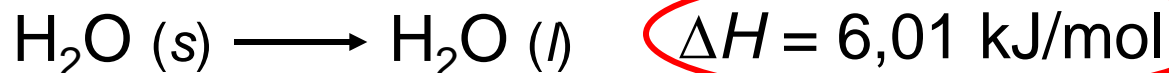
ΔH é negativo ou positivo?

O Sistema absorve calor

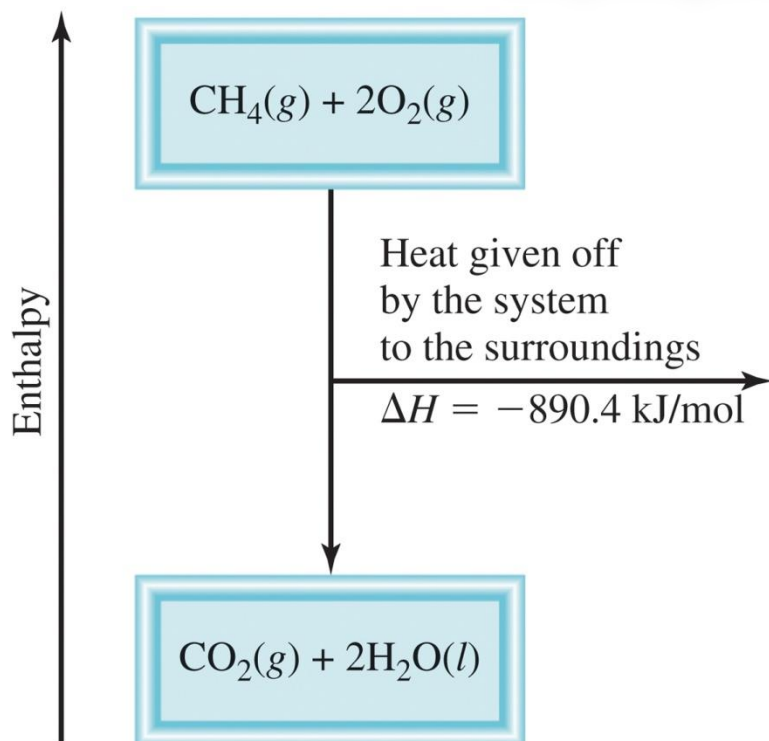
Endotérmico

$\Delta H > 0$

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



Equações Termoquímicas



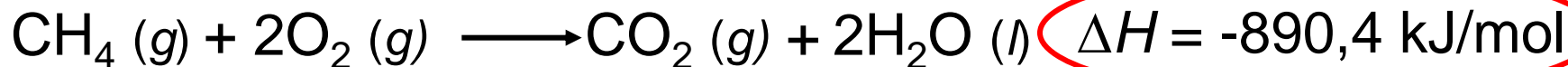
ΔH é negativo ou positivo?

O Sistema emite calor

Exotérmico

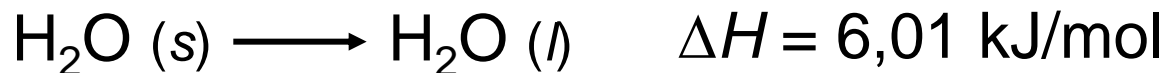
$\Delta H < 0$

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



Equações Termoquímicas

- Os coeficientes estequiométricos sempre se referem ao número de moles de uma substância



- Se reverter uma reação, o sinal de ΔH muda



- Se multiplicar ambos os lados da equação por um fator n , então ΔH deve mudar pelo mesmo fator n .



Equações Termoquímicas

- Os estados físicos de todos os reagentes e os produtos devem ser especificados nas equações termoquímicas.



Example 6.3

Solução Precisamos primeiro calcular o número de moles de SO_2 em 87,9 g do composto e, em seguida, encontrar o número de quilojoules produzidos a partir da reação exotérmica. A sequência de conversões é como se segue:

grams of SO_2 \longrightarrow moles of SO_2 \longrightarrow kilojoules of heat generated

Por conseguinte, a variação de entalpia para esta reação é dada por

$$\begin{aligned}\Delta H &= 87.9 \text{ g } \cancel{\text{SO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{SO}_2}}{64.07 \text{ g } \cancel{\text{SO}_2}} \times \frac{-198.2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } \cancel{\text{SO}_2}} \\ &= -136 \text{ kJ}\end{aligned}$$

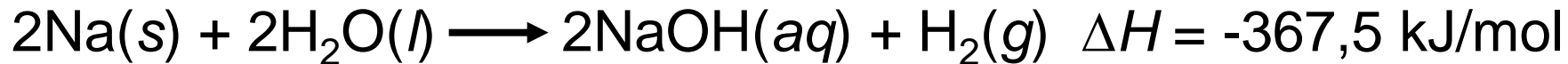
e o calor libertado para a vizinhança é de 136 kJ.

Example 6.3

Verificar

Porque 87,9 g é inferior a duas vezes a massa molar do SO_2 ($2 \times 64,07 \text{ g}$) como mostrado na equação termoquímica anterior, esperamos que o calor libertado seja inferior a 198,2 kJ.

Uma comparação de ΔH e ΔU



$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad \text{At } 25^\circ\text{C}, 1 \text{ mole } \text{H}_2 = 24,5 \text{ L at } 1 \text{ atm}$$

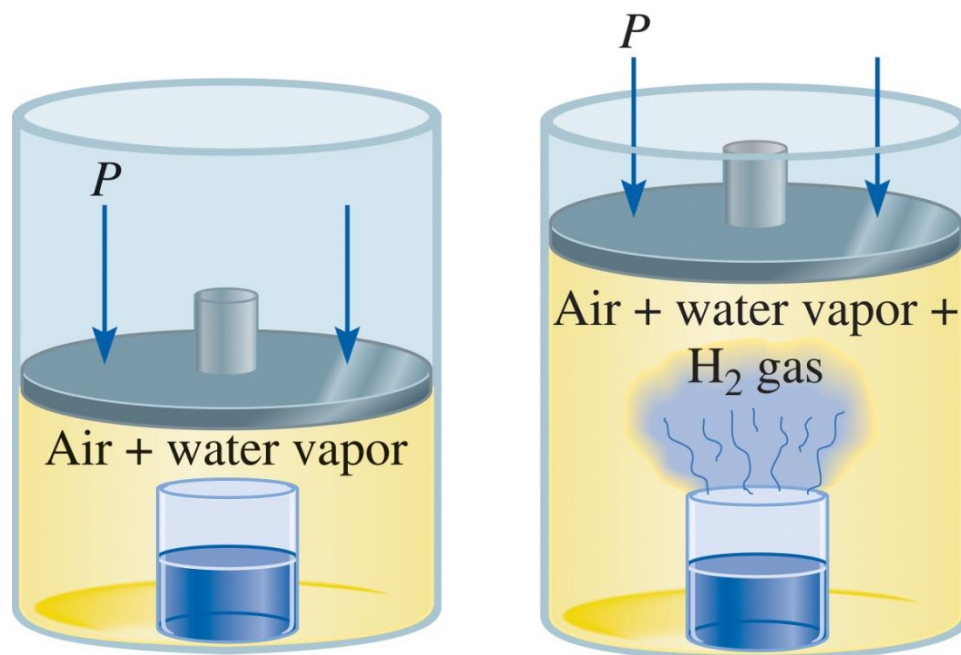
$$P\Delta V = 1 \text{ atm} \times 24,5 \text{ L} = 2,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -367,5 \text{ kJ/mol} - 2,5 \text{ kJ/mol} = -370,0 \text{ kJ/mol}$$

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



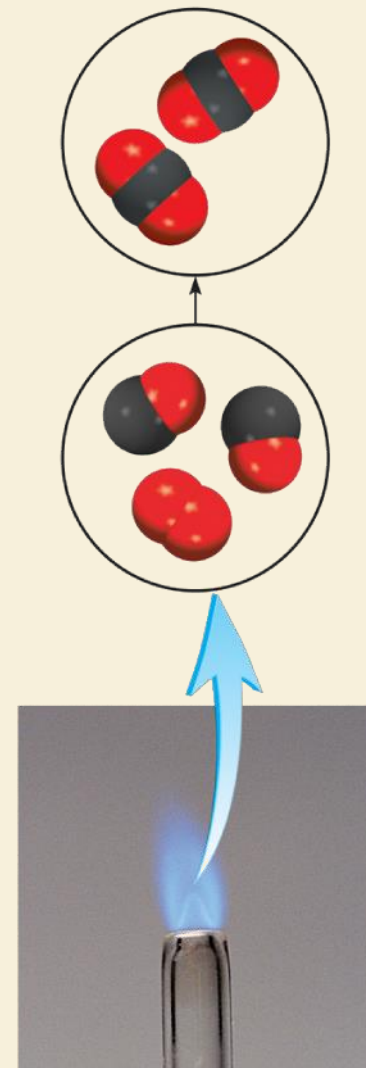
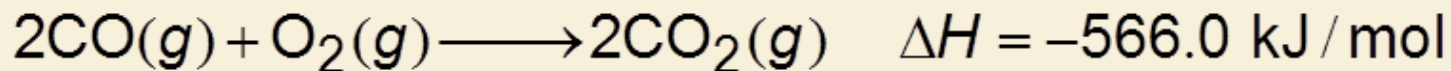
© Richard Megna/Fundamental Photographs, New York



Example 6.4

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Calcular a variação da energia interna quando 2 moles de CO são convertidos em 2 moles de CO₂, a 1 atm e 25 °C:



© McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer

***O monóxido de carbono
queima ao ar para formar
dióxido de carbono.***

Example 6.4

Estratégia

É-nos dada a variação de entalpia, ΔH , para a reação e pede-se para calcular a variação da energia interna, ΔU .

Portanto, precisamos da equação (6.10).

Qual é a alteração no número de moles de gases?

Sabendo que ΔH é dada em quilojoules, que unidades deveremos usar para R ?

Example 6.4

Solução A partir da equação química vemos que 3 moles de gases são convertidas em 2 moles de gases então,

$$\begin{aligned}\Delta n &= \text{number of moles of product gas} - \text{number of moles of reactant gases} \\ &= 2 - 3 \\ &= -1\end{aligned}$$

Usando $8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ para R e $T = 298 \text{ K}$ na Equação (6.10), escrevemos,

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - RT\Delta n \\ &= -566.0 \text{ kJ/mol} - (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) (298 \text{ K})(-1) \\ &= -563.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

O **calor específico** (s) de uma substância é a quantidade de calor (q) necessária para elevar a temperatura de um grama da substância em **um grau Celsius**.

A **capacidade de calor** (C) de uma substância é a quantidade de calor (q) necessária para elevar a temperatura de **uma dada quantidade** (m) da substância em **um grau Celsius**.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 6.2

**The Specific Heats
of Some Common
Substances**

Substance	Specific Heat (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
Pb	0.158
H ₂ O	4.184
C ₂ H ₅ OH (ethanol)	2.46

$$C = m \times s$$

Calor (q) absorvido ou libertado:

$$q = m \times s \times \Delta t$$

$$q = C \times \Delta t$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

Example 6.5

Uma amostra de 466 g de água é aquecida a partir dos 8,50 °C até aos 74,60 °C.

Calcular a quantidade de calor absorvido (em kJ) pela água.

Example 6.5

Estratégia Sabemos a quantidade de água e o calor específico da água. Com estas informações e o aumento da temperatura, podemos calcular a quantidade de calor absorvida (q).

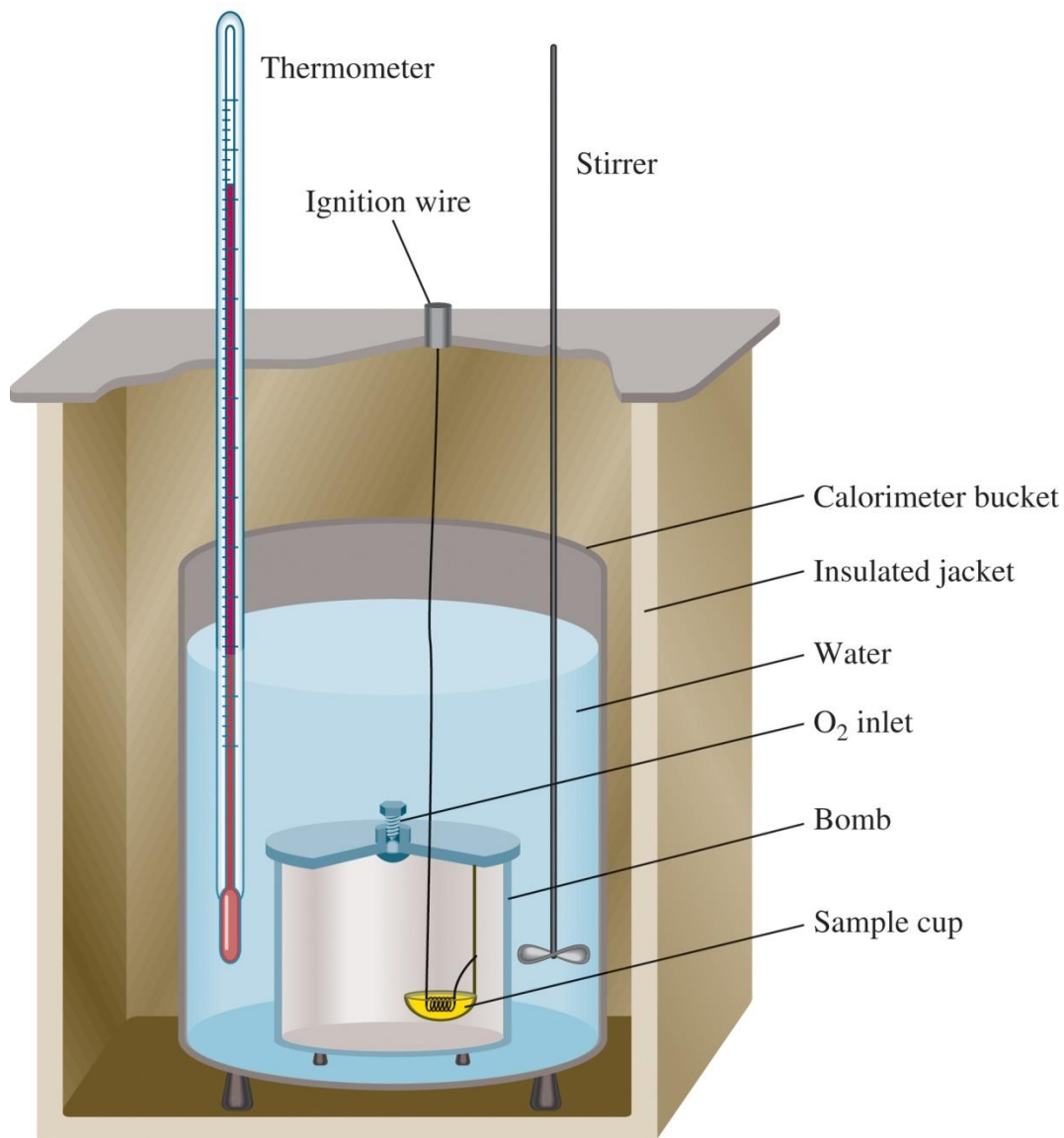
Solução Usando a Equação (6.12), escrevemos

$$\begin{aligned} q &= ms\Delta t \\ &= (466 \text{ g}) (4.184 \text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}) (74.60^{\circ}\text{C} - 8.50^{\circ}\text{C}) \\ &= 1.29 \times 10^5 \text{ J} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \\ &= 129 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Verificar As unidades g e $^{\circ}\text{C}$ cancelam, e ficamos com a unidade kJ desejada. Porque o calor é absorvido pela água da vizinhança, tem um sinal positivo.

Calorimetria Volume-Constante

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



$$q_{\text{sis}} = q_{\text{água}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{rxn}}$$

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

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{água}} + q_{\text{bomba}})$$

$$q_{\text{água}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{bomba}} \times \Delta t$$

Reação a V Constante

$$\Delta H \neq q_{\text{rxn}}$$

$$\Delta H \sim q_{\text{rxn}}$$

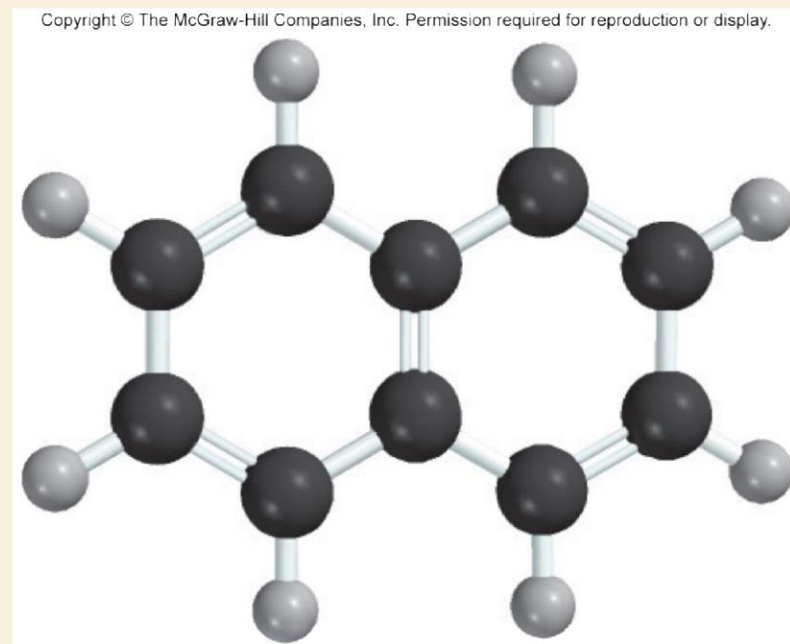
Nenhum calor entra ou sai!

Example 6.6

Uma quantidade de 1,435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$), uma substância de cheiro pungente utilizada nos repelentes de traças, foi calcinado num calorímetro de bomba de volume constante.

Consequentemente, a temperatura da água aumentou de 20,28 °C para 25,95 °C.

Se a capacidade da bomba de calor, mais água foi de 10,17 kJ /°C, calcular o calor de combustão do naftaleno numa base molar, isto é, encontrar o calor molar de combustão.



Example 6.6

Estratégia

Conhecendo a capacidade calorífica e o aumento da temperatura, como podemos calcular o calor absorvido pelo calorímetro?

Qual é o calor gerado pela combustão de 1,435 g de naftaleno?

Qual é o fator de conversão entre gramas e moles de naftaleno?

Example 6.6

Solução O calor absorvido pela bomba e água é igual ao produto da capacidade calorífica e a alteração da temperatura.

A partir da Equação (6.16), assumindo que nenhum calor é perdido para a vizinhança, nós escrevemos

$$\begin{aligned}q_{\text{cal}} &= C_{\text{cal}}\Delta t \\&= (10.17 \text{ kJ} / ^\circ\text{C}) (25.95^\circ\text{C} - 20.28^\circ\text{C}) \\&= 57.66 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Porque $q_{\text{sis}} = q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}} = 0$, $q_{\text{cal}} = -q_{\text{rxn}}$. A troca de calor da reação é - 57,66 kJ. Este é o calor libertado pela combustão de 1,435 g de C_{10}H_8 , portanto, podemos escrever o fator de conversão de

$$\frac{-57.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g C}_{10}\text{H}_8}$$

Example 6.6

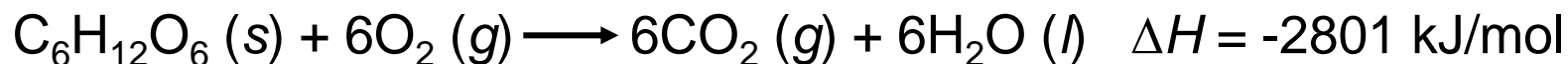
A massa molar do naftaleno é 128,2 g, de modo que o calor de combustão de uma mole de naftaleno é

$$\begin{aligned}\text{molar heat of combustion} &= \frac{-57.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g } \cancel{\text{C}_{10}\text{H}_8}} \times \frac{128.2 \text{ g } \cancel{\text{C}_{10}\text{H}_8}}{1 \text{ mol } \text{C}_{10}\text{H}_8} \\ &= -5.151 \times 10^3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Verificar Sabendo-se que a reação de combustão é exotérmica e que a massa molar do naftaleno é muito maior do que 1,4 g, esta resposta é razoável? Sob as condições de reação, pode a troca de calor (257,66 kJ) ser equiparada à variação de entalpia da reação?

Química em Ação:

Valores de Combustível de Alimentos e outras Substâncias



$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

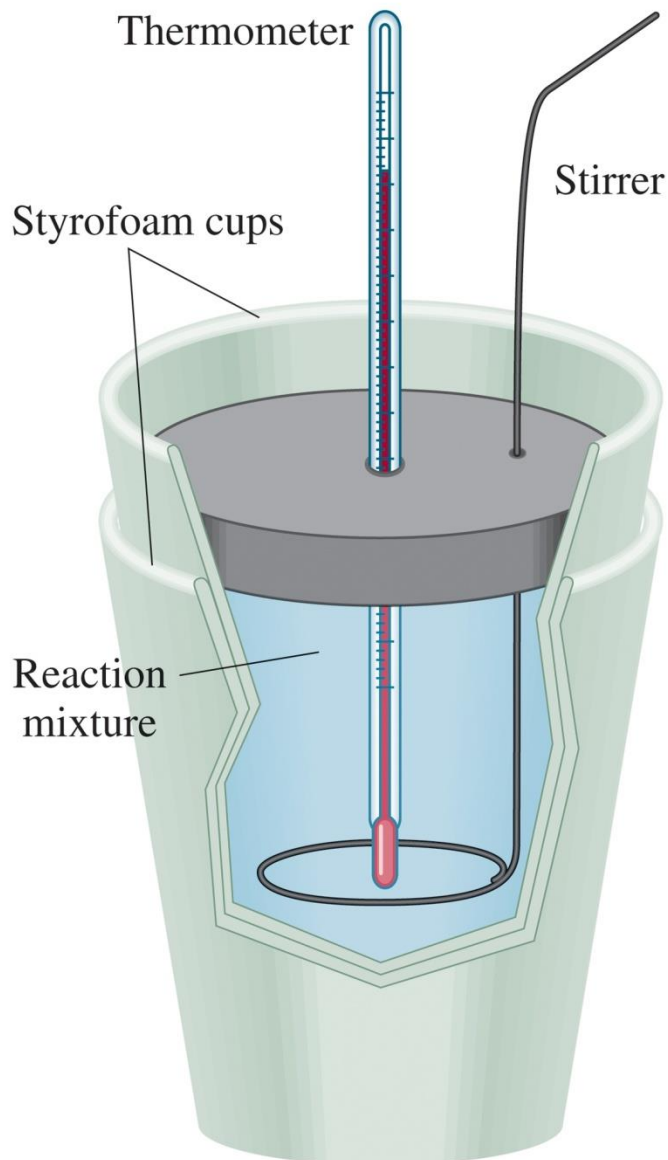
$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 4184 \text{ J}$$

Substância	$\Delta H_{\text{combustão}}$ (kJ/g)
Maçã	-2
Carne	-8
Cerveja	-1.5
Gasolina	-34

Nutrition Facts	
Serving Size 6 cookies (28g)	
Servings Per Container about 11	
Amount Per Serving	
Calories 120	Calories from Fat 30
% Daily Value*	
Total Fat 4g	6%
Saturated Fat 0.5g	4%
Polyunsaturated Fat 0g	
Monounsaturated Fat 1g	
Cholesterol 5mg	2%
Sodium 105mg	4%
Total Carbohydrate 20g	7%
Dietary Fiber Less than 1gram	2%
Sugars 7g	
Protein 2g	

Calorimetria a Pressão Constante

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



$$q_{\text{sis}} = q_{\text{water}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}}$$

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

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

$$q_{\text{água}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \times \Delta t$$

Reação a *P Constante*

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

Nenhum calor entra ou sai!

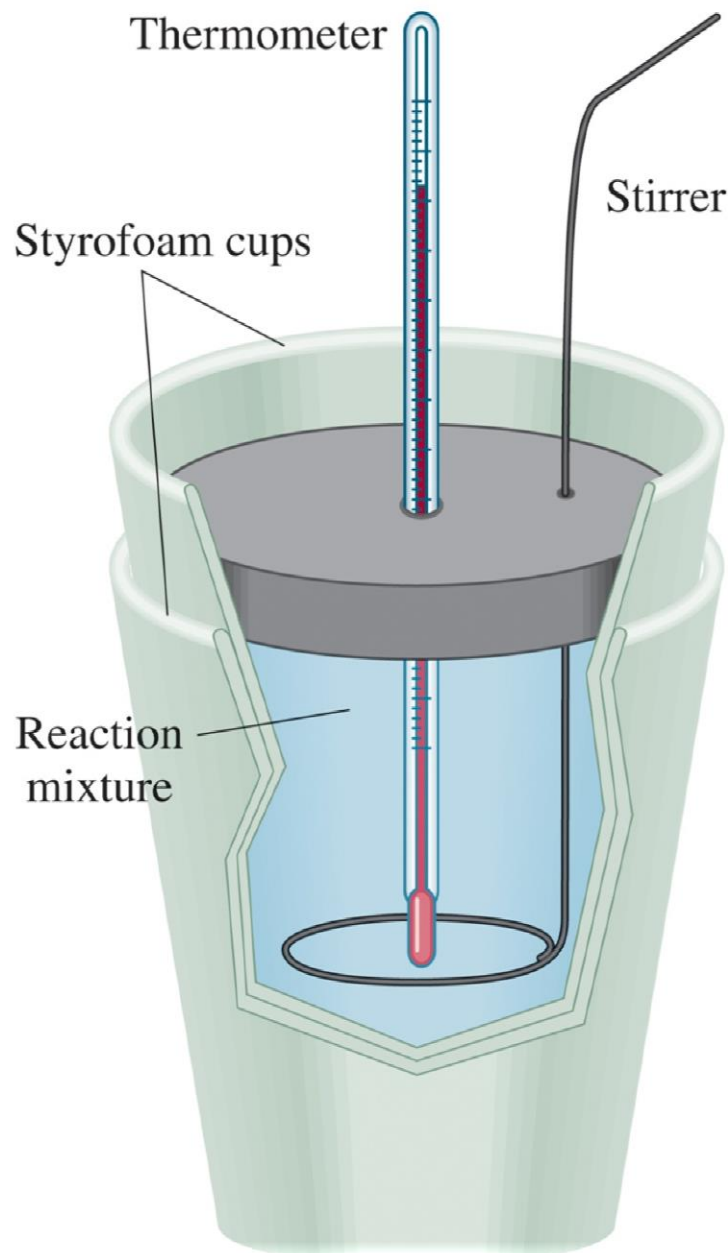
Example 6.7

Uma amostra de chumbo (Pb) com uma massa de 26,47 g a 89,98 °C, foi colocada num calorímetro de pressão constante de capacidade de calor desprezável contendo 100,0 mL de água.

A temperatura da água subiu de 22,50 °C para 23,17 °C.

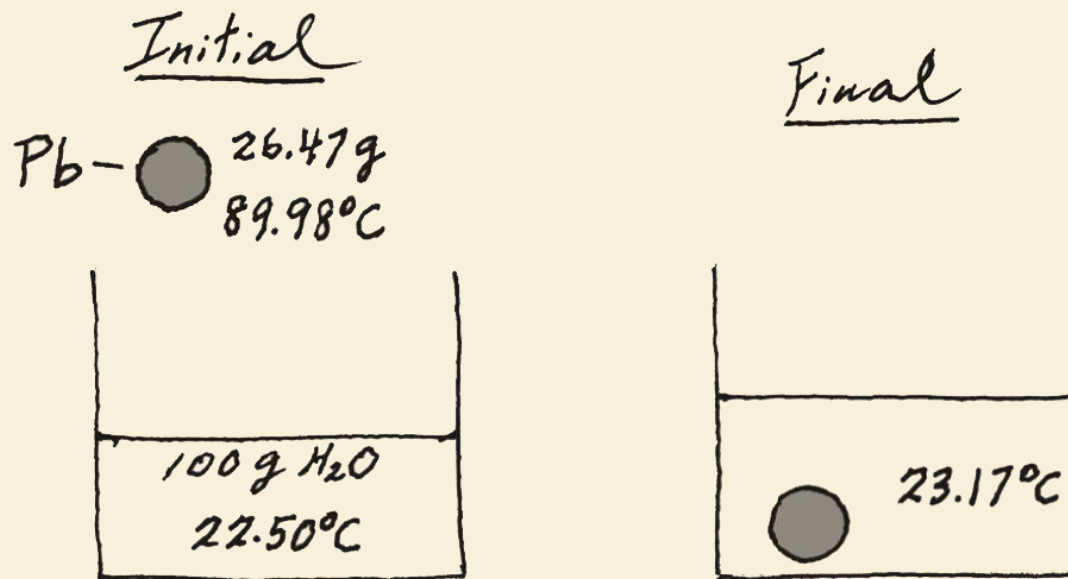
Qual é o calor específico da amostra de chumbo?

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Example 6.7

Estratégia Um esboço da situação inicial e final é como se segue:



Sabemos as massas de água e da amostra de chumbo, bem como as temperaturas iniciais e finais. Supondo que nenhum calor é perdido para a vizinhança, podemos igualar o calor perdido pela amostra de chumbo com o calor ganho pela água. Conhecendo o calor específico da água, podemos então calcular o calor específico do chumbo.

Example 6.7

Solução Ao tratar o calorímetro como um sistema isolado (não há perda de calor para a vizinhança), nós escrevemos

$$q_{\text{Pb}} + q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

ou

$$q_{\text{Pb}} = -q_{\text{H}_2\text{O}}$$

O ganho de calor pela água é determinado por

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = ms\Delta t$$

onde m e s são a massa e o calor específico e

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

Example 6.7

Portanto,

$$\begin{aligned} q_{\text{H}_2\text{O}} &= (100.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(23.17^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C}) \\ &= 280.3 \text{ J} \end{aligned}$$

Porque o calor perdido pela amostra de chumbo é igual ao calor ganho pela água, $q_{\text{Pb}} = -280,3 \text{ J}$. Resolvendo para o calor específico do Pb, podemos escrever

$$\begin{aligned} q_{\text{Pb}} &= ms\Delta t \\ -280.3 \text{ J} &= (26.47 \text{ g})(s)(23.17^\circ\text{C} - 89.98^\circ\text{C}) \\ s &= 0.158 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

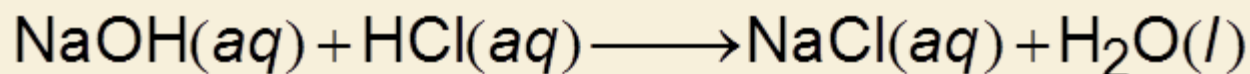
Table 6.3 Heats of Some Typical Reactions Measured at Constant Pressure

Type of Reaction	Example	ΔH (kJ/mol)
Heat of neutralization	$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	-56.2
Heat of ionization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	56.2
Heat of fusion	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	6.01
Heat of vaporization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$	44.0*
Heat of reaction	$\text{MgCl}_2(s) + 2\text{Na}(l) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s) + \text{Mg}(s)$	-180.2

*Measured at 25°C. At 100°C, the value is 40.79 kJ.

Example 6.8

Uma quantidade de $1,00 \times 10^2$ mL de HCl $0,500\text{ M}$ foi misturada com $1,00 \times 10^2$ mL de NaOH a $0,500\text{ M}$ num calorímetro de pressão constante de capacidade de calor desprezável. A temperatura inicial das soluções de NaOH e HCl foi a mesma, $22,50\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura final da solução mista era $25,86\text{ }^\circ\text{C}$. Calcular a troca de calor para a reação de neutralização numa base molar:



Assuma que as densidades e calores específicos das soluções são as mesmas que para a água ($1,00\text{ g / mL}$ e $4,184\text{ J / g} \cdot ^\circ\text{C}$, respetivamente).

Example 6.8

Estratégia

Como a temperatura aumentou, a reação de neutralização é exotérmica.

Como podemos calcular o calor absorvido pela solução combinada?

Qual é o calor da reação?

Qual é o fator de conversão para expressar o calor de reação numa base molar?

Example 6.8

Solução Supondo que nenhum calor é perdido para a vizinhança, $q_{\text{sis}} = q_{\text{soln}} + q_{\text{rxn}} = 0$, so $q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$, onde q_{soln} é o calor absorvido pela solução combinada. Como a densidade da solução é de 1,00 g / mL, a massa de uma solução de 100 mL é de 100 g.

Assim,

$$\begin{aligned} q_{\text{soln}} &= ms\Delta t \\ &= (1.00 \times 10^2 \text{ g} + 1.00 \times 10^2 \text{ g})(4.184 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C})(25.86^\circ\text{C} - 22.50^\circ\text{C}) \\ &= 2.81 \times 10^3 \text{ J} \\ &= 2.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Porque $q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$, $q_{\text{rxn}} = -2,81 \text{ kJ}$.

Example 6.8

Das molaridades dadas, o número de moles de ambos HCl e NaOH em $1,00 \times 10^2$ mL solução é

$$\frac{0.500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 0.100 \text{ L} = 0.0500 \text{ mol}$$

Por conseguinte, o calor de neutralização, quando 1,00 moles de HCl reagem com 1,00 mole de NaOH é

$$\text{heat of neutralization} = \frac{-2.81 \text{ kJ}}{0.0500 \text{ mol}} = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

Verificar O sinal está de acordo com a natureza da reação? Sob a condição de reação, pode a troca de calor ser equiparada à variação de entalpia?

Porque não há nenhuma maneira de medir o valor absoluto da entalpia de uma substância, devo medir a variação de entalpia para cada reação de interesse?

Estabelecer uma escala arbitrária com a **entalpia de formação padrão** $(\Delta H^0)_f$ como um ponto de referência para todas as expressões de entalpia.

Entalpia de formação padrão $(\Delta H^0)_f$ consiste na troca de calor, que resulta quando **um mole** de um composto é formada a partir dos seus **elementos** a uma pressão de 1 atm.

A entalpia de formação de um elemento na sua forma mais estável é zero.

$$\Delta H^0_f (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H^0_f (\text{O}_3) = 142 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_f (\text{C, grafite}) = 0$$

$$\Delta H^0_f (\text{C, diamante}) = 1,90 \text{ kJ/mol}$$

Table 6.4**Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C**

Substance	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	Substance	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$
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(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	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(g)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
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(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	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	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285.8	ZnO(s)	-348.0

A **entalpia de reação padrão** (ΔH_{rxn}^0) é a entalpia de uma reação realizada a 1 atm.



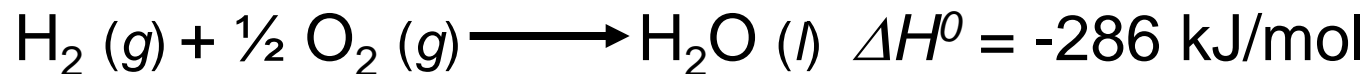
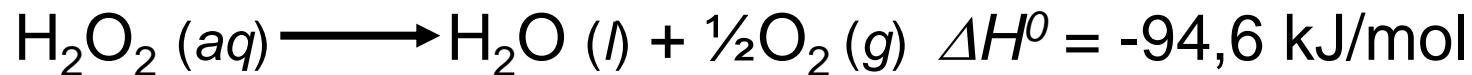
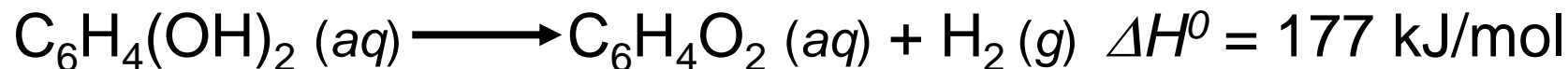
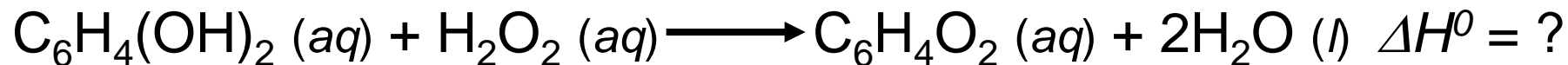
$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = [c\Delta H_f^0 (C) + d\Delta H_f^0 (D)] - [a\Delta H_f^0 (A) + b\Delta H_f^0 (B)]$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \Sigma n\Delta H_f^0 (\text{produtos}) - \Sigma m\Delta H_f^0 (\text{reagentes})$$

Lei de Hess: Quando os reagentes são convertidos em produtos, a variação da entalpia é a mesma se a reação tem lugar num único passo ou numa série de etapas.

(Entalpia é uma função de estado. Não importa como se vai chegar lá, apenas quando começa e termina.)

Química em ação: Defesa do Escaravelho Bombardeiro



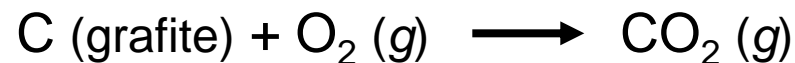
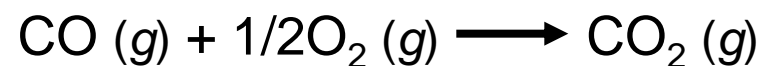
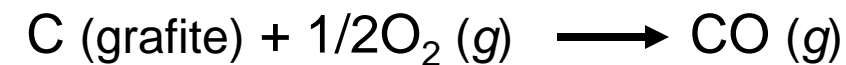
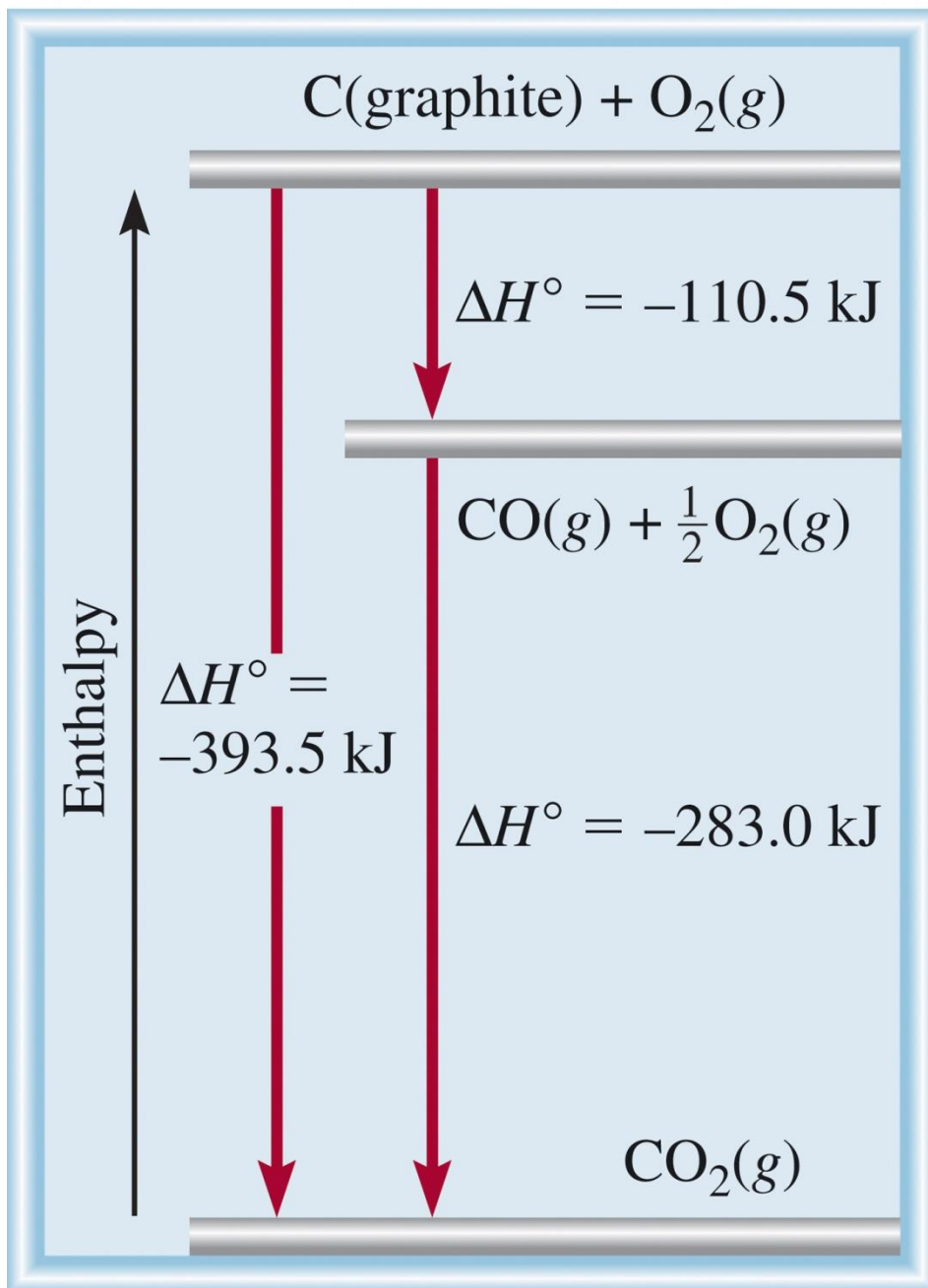
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



©Courtesy of T. Eisner and Daniel Aneshansley/Cornell University

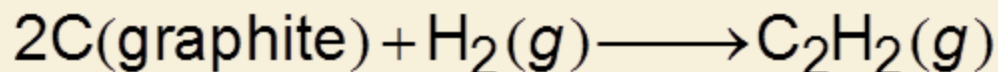
$$\Delta H^0 = 177 - 94,6 - 286 = -204 \text{ kJ/mol}$$

Exotérmica!

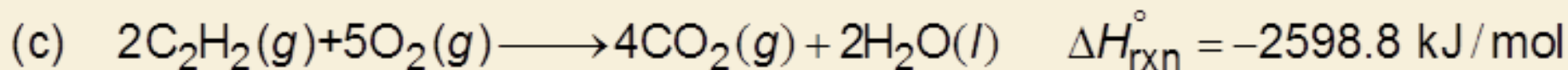
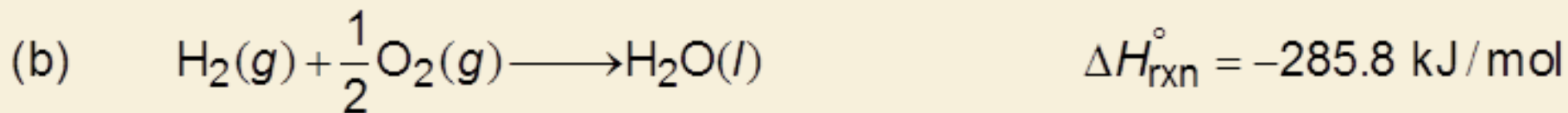
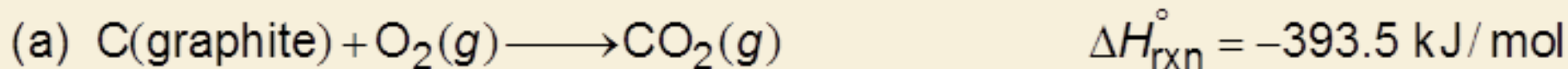


Example 6.9

Calcule a entalpia de formação do acetileno (C_2H_2) a partir dos seus elementos:



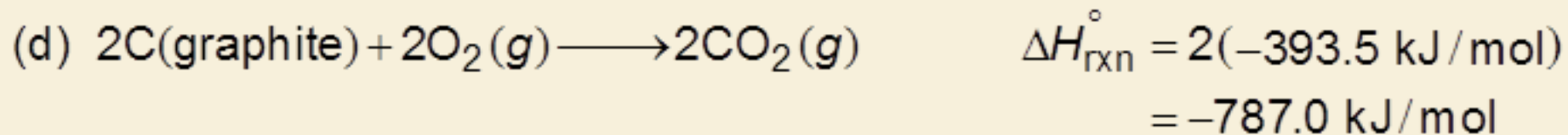
As equações para cada etapa, assim como as correspondentes modificações são entalpia



Example 6.9

Estratégia O nosso objetivo aqui é para calcular a variação de entalpia para a formação do C_2H_2 a partir dos seus elementos C e H_2 . A reação não ocorre diretamente, no entanto, por isso, tem de utilizar uma via indireta utilizando a informação dada pelas equações (a), (b), e (c).

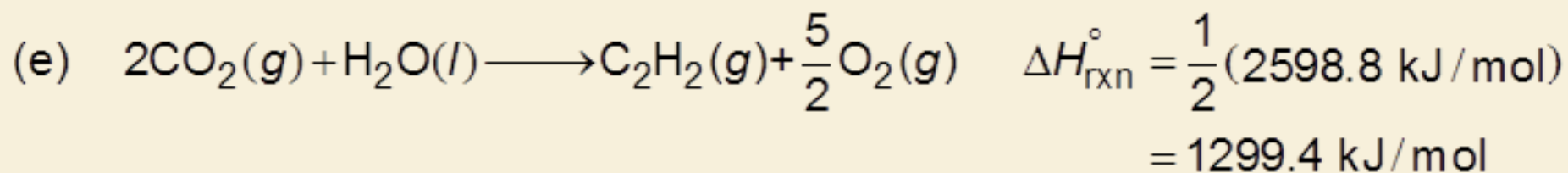
Solução Olhando para a síntese do C_2H_2 , que necessita de 2 moles de grafite como reagente. Então, nós multiplicamos a equação (a) por 2 para obter:



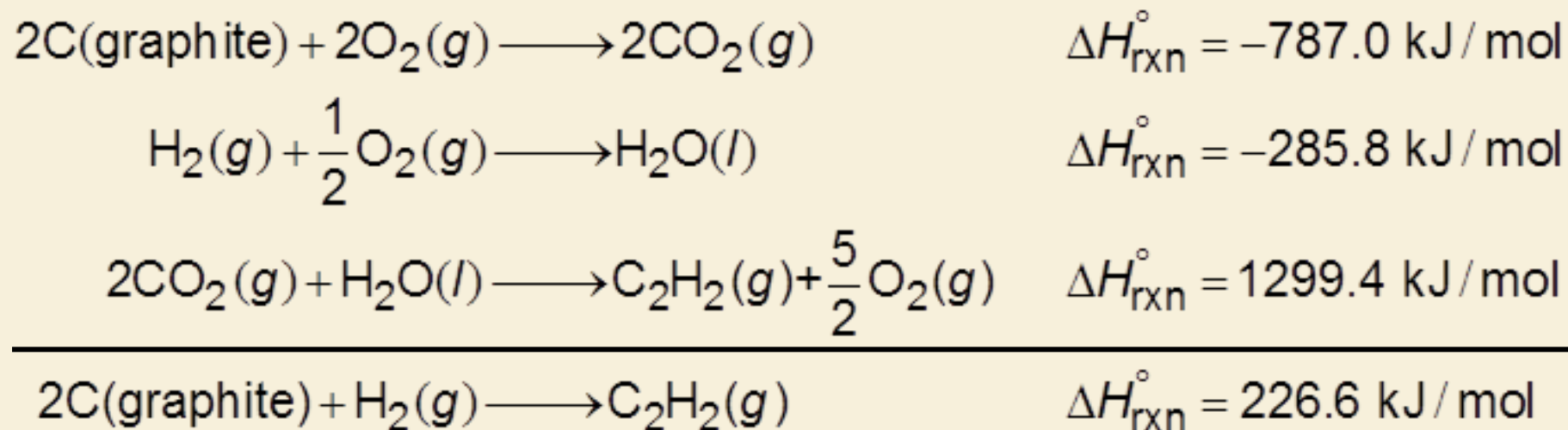
Em seguida, temos um mol de H_2 como reagente e isso é fornecido pela Equação (b). Por último, é necessário 1 mole de C_2H_2 como produto.

Example 6.9

A equação (c) tem 2 moles de C_2H_2 como reagente para isso precisamos de inverter a equação e dividi-la por 2:



Adicionando as equações (d), (b) e (e) juntando, ficamos



Example 6.9

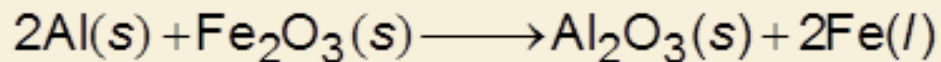
Portanto,

$$\Delta H_f^\circ = 226.6 \text{ kJ/mol}$$

Este valor significa que, quando uma mole de C_2H_2 é sintetizada a partir de 2 moles de C (grafite) e 1 mole de H_2 , são absorvidos pelo sistema de reação 226,6 kJ de calor a partir da vizinhança. Assim, este é um processo endotérmico.

Example 6.10

A reação termite envolve alumínio e óxido de ferro (III)



Esta reação é altamente exotérmica, e o ferro líquido formado é usado para soldar metais.

Calcule o calor libertado em quilojoules por grama de Al que reagiu com Fe_2O_3 . O ΔH_f° para o $\text{Fe}(l)$ é 12,40 kJ/mol.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



O ferro fundido formado numa reação termite é derramado num molde entre as extremidades de dois carris da ferrovia. No arrefecimento, os carris ficam soldados.

Example 6.10

Estratégia

A entalpia de reação é a diferença entre a soma das entalpias dos produtos bem como a soma das entalpias dos reagentes.

A entalpia de cada espécie (reagente ou produto) é dada pelos seus coeficientes estequiométricos da entalpia de formação das espécies.

Example 6.10

Solução Usando o valor de ΔH_f° para o Fe(l) e outros valores de ΔH_f° no Apêndice 3 e a Equação (6.18), escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= \left[\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\Delta H_f^\circ (\text{Fe}) \right] - \left[2\Delta H_f^\circ (\text{Al}) + \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) \right] \\ &= \left[(-1669.8 \text{ kJ/mol}) + 2(12.40 \text{ kJ/mol}) \right] - \left[2(0) + (-822.2 \text{ kJ/mol}) \right] \\ &= -822.8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Esta é a quantidade de calor libertado por 2 moles de Al que reagiu. Usamos a seguinte proporção

$$\frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}}$$

para converter em kJ/g de Al.

Example 6.10

A massa molar do Al é 26,98 g, então

$$\begin{aligned}\text{heat released per gram of Al} &= \frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Al}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} \\ &= 15.25 \text{ kJ/g}\end{aligned}$$

Verificar É o sinal negativo consistente com a natureza exotérmica da reação? Como verificação rápida, vemos que 2 moles de Al pesam cerca de 54 g e emitem cerca de 823 kJ de calor quando reagem com Fe_2O_3 . Assim, o calor emitido por grama de Al que reagiu é aproximadamente $-830 \text{ kJ}/54 \text{ g}$ ou $-15,4 \text{ kJ/g}$.

A **entalpia de solução** (ΔH_{soln}) é o calor gerado ou absorvido quando uma certa quantidade de soluto se dissolve numa certa quantidade de solvente.

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

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

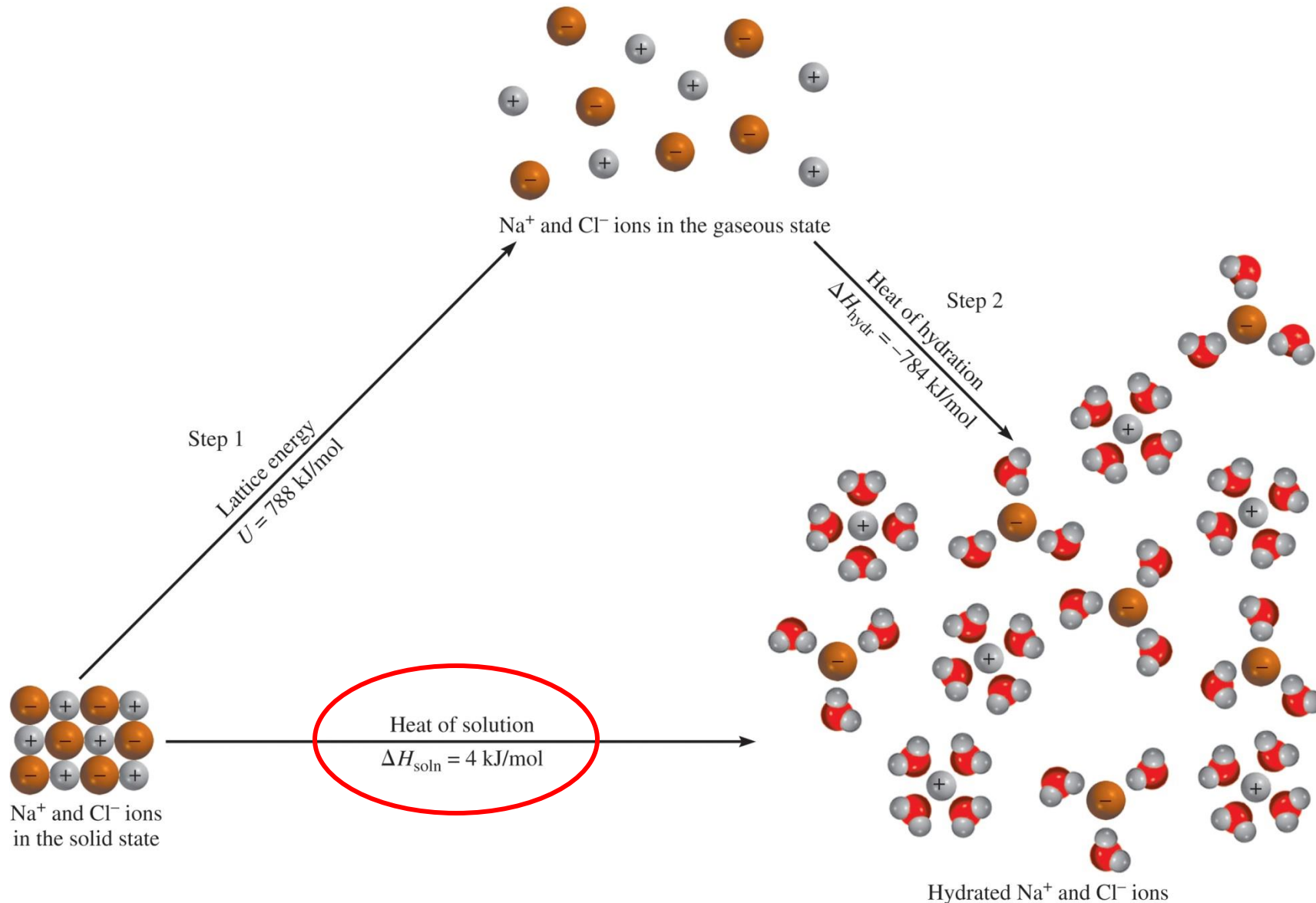
Table 6.5

Heats of Solution of Some Ionic Compounds

Compound	ΔH_{soln} (kJ/mol)
LiCl	−37.1
CaCl ₂	−82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH ₄ Cl	15.2
NH ₄ NO ₃	26.6

O Processo Solução para NaCl

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



$$\Delta H_{\text{soln}} = \text{Passo 1} + \text{Passo 2} = 788 - 784 = 4 \text{ kJ/mol}$$