

## Capítulo 4- Termoquímica

**4.1-** 1º Princípio da Termodinâmica

**4.2-** Definições: energia, sistema, vizinhança, tipos de sistemas, calor e trabalho.

**4.3-** Natureza molecular do calor e do trabalho: medição do trabalho: medição do calor transferido numa reação química; calorímetro.

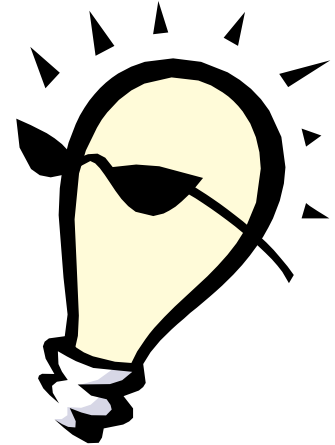
**4.4-** Energia interna: notação para o calor e trabalho aplicados a um sistema; propriedades ou funções de estado; 1º princípio; capacidade calorífica.

**4.5-** Definição de entalpia. Entalpia associada a transformações físicas (mudanças de fase) e químicas (atômicas e moleculares). Entalpias padrão.

**4.6-** Entalpias de reação. Entalpias padrão de formação  
Combinação de entalpias de reação: lei de Hess.

# **Energia** é a capacidade de realizar trabalho

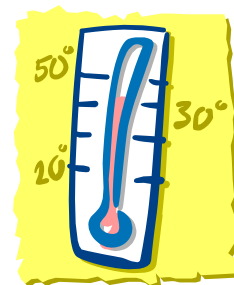
- **Energia radiante ou energia solar** — provém do Sol e é a fonte de energia primária da Terra.
- **Energia térmica** — energia associada ao movimento aleatório dos átomos e das moléculas.
- **Energia química** — energia armazenada dentro das unidades estruturais das substâncias químicas.
- **Energia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



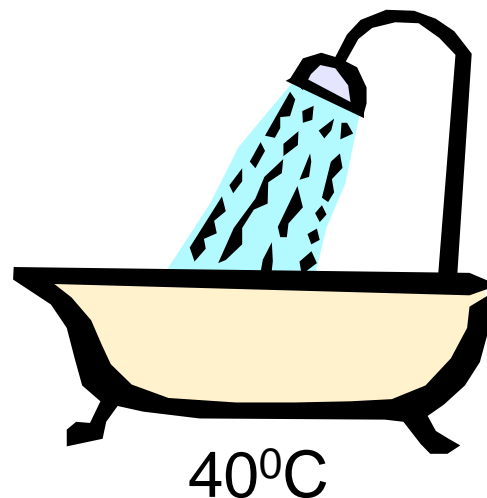
# Variações de Energia em Reacções Químicas

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

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

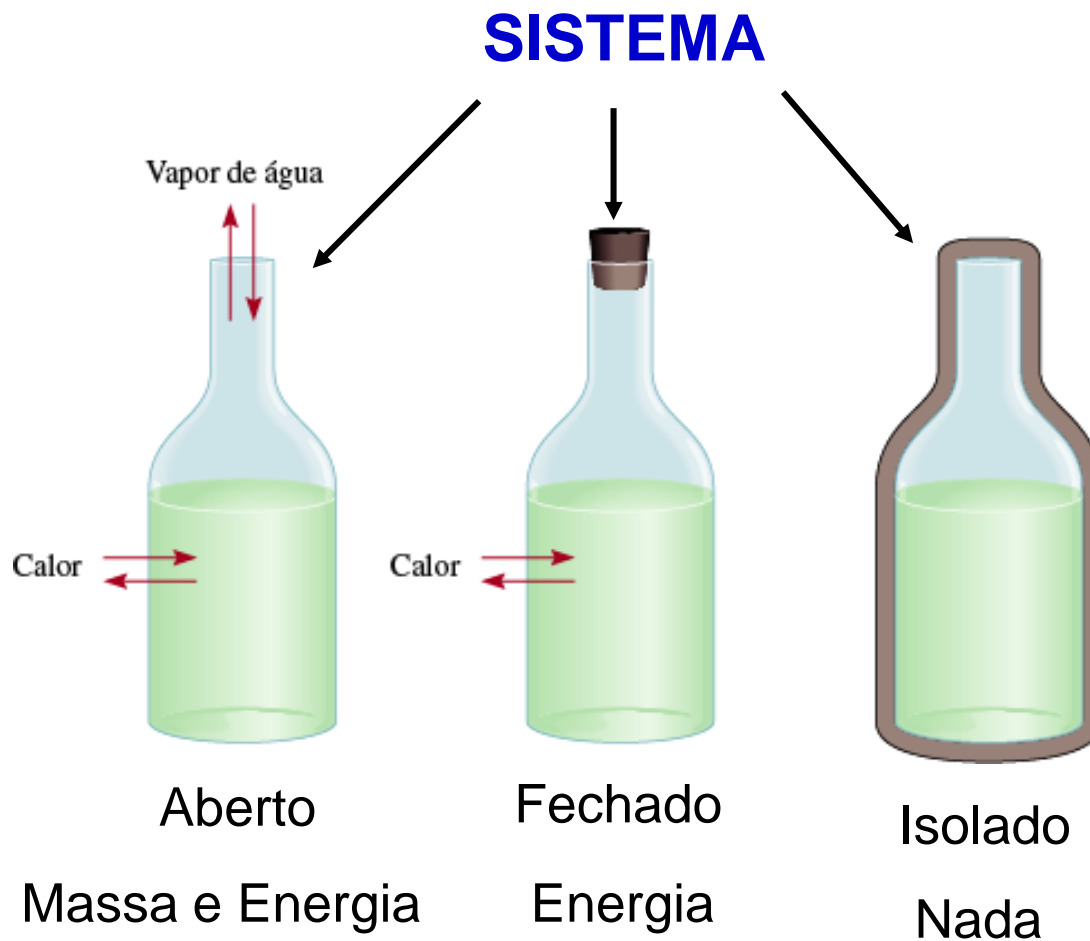


Temperatura ~~X~~ Energia térmica

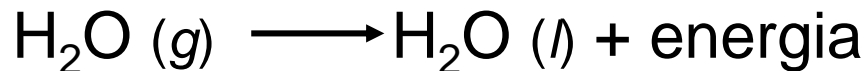
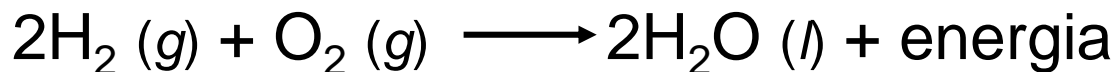


A **termoquímica** estudo do calor posto em jogo nas reacções químicas.

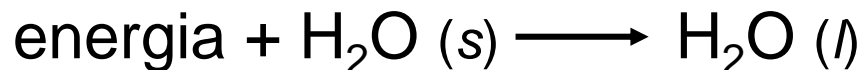
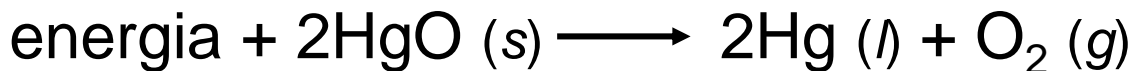
O **sistema** é a parte específica do universo que nos interessa.

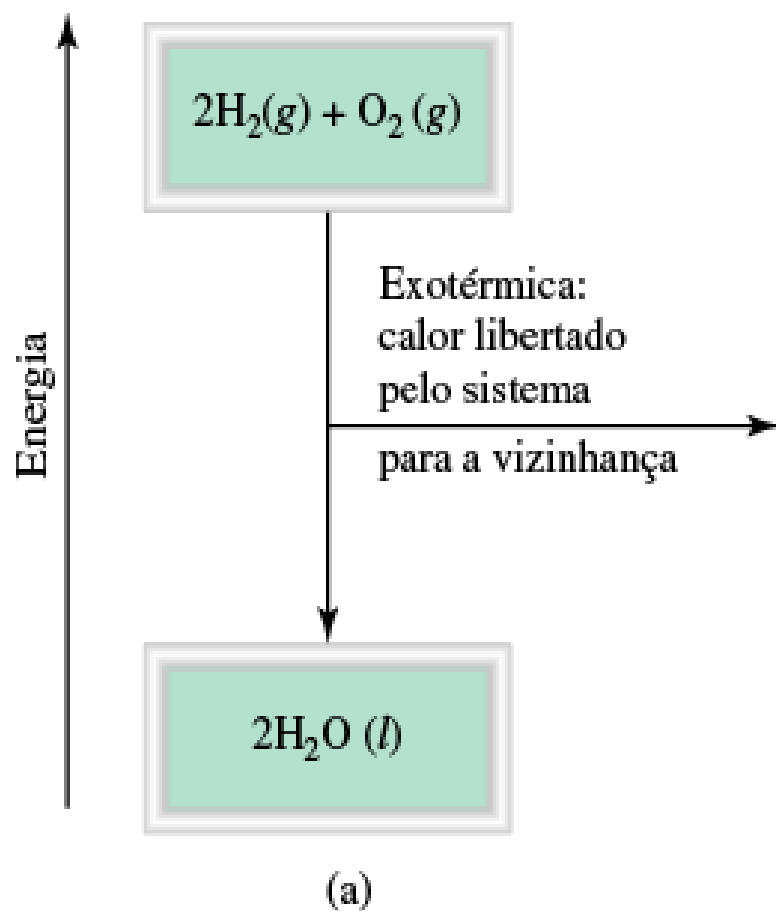


**Processo exotérmico** — qualquer processo que liberte calor (transfere energia térmica do sistema para a vizinhança).

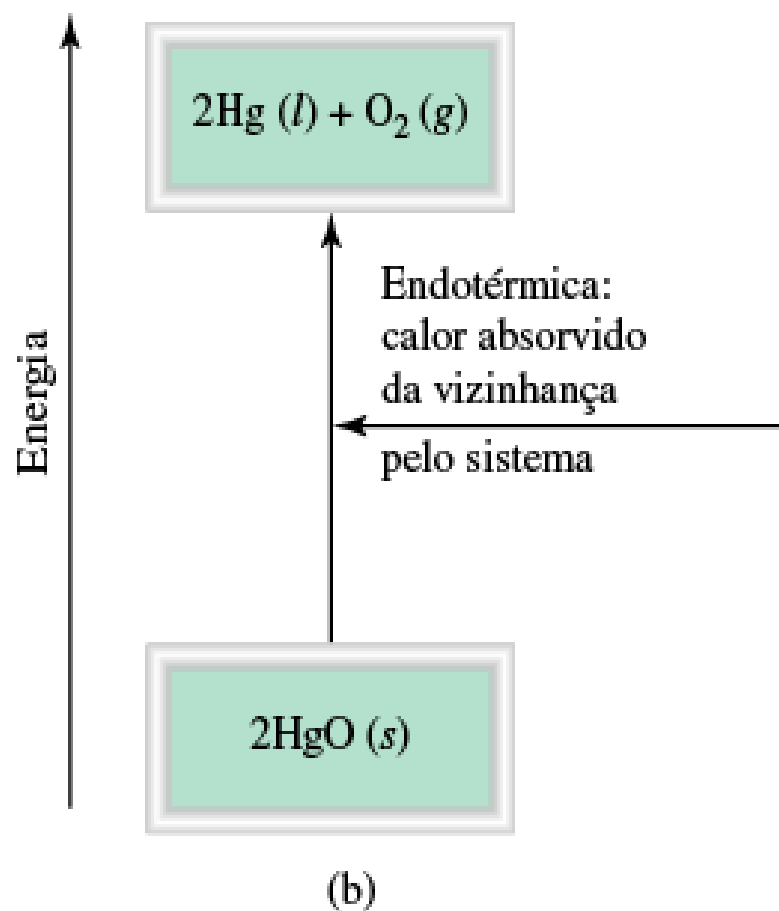


**Processo endotérmico** — qualquer processo em que se tem de fornecer calor ao sistema a partir da vizinhança.





**Exotérmico**

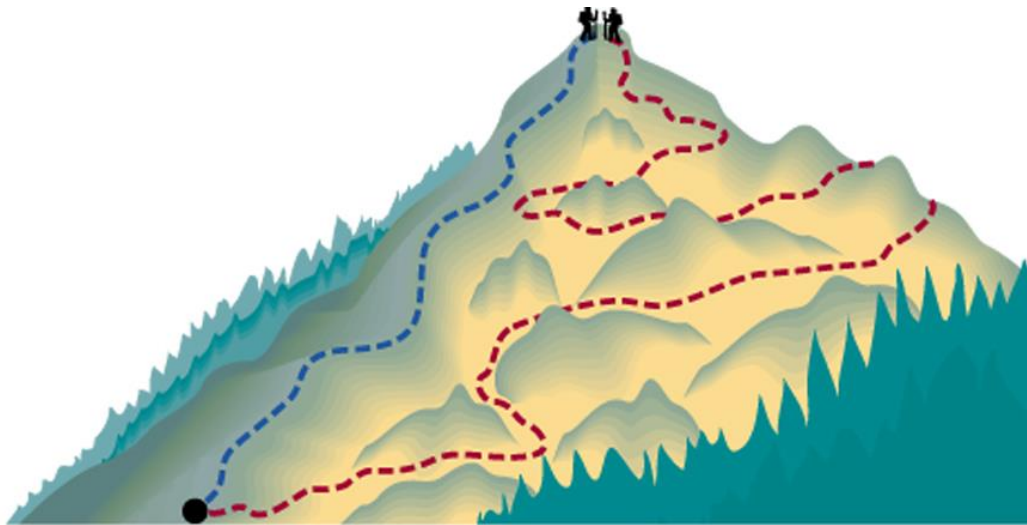


**Endotérmico**

# Termodinâmica

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

energia, pressão, volume, temperatura



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

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

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

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

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

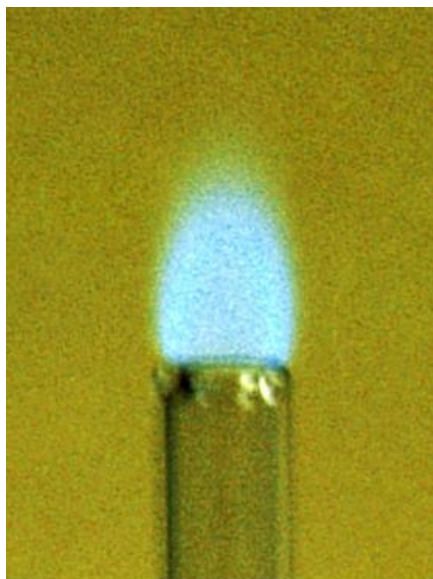


**Primeira lei da termodinâmica** — a energia pode ser convertida de uma forma noutra, mas não pode ser criada ou destruída.

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

ou

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



Reacção química exotérmica!

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



# Uma forma mais útil da *primeira lei* ...

$$\Delta E = q + w$$

$\Delta E$  = variação da energia interna do sistema

$q$  = troca de calor entre o sistema e a vizinhança

$w$  = trabalho efectuado sobre (ou pelo) sistema

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

TABELA 6.1

TABELA

## 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)	-

# Trabalho Efectuado sobre o Sistema

$$w = Fd$$

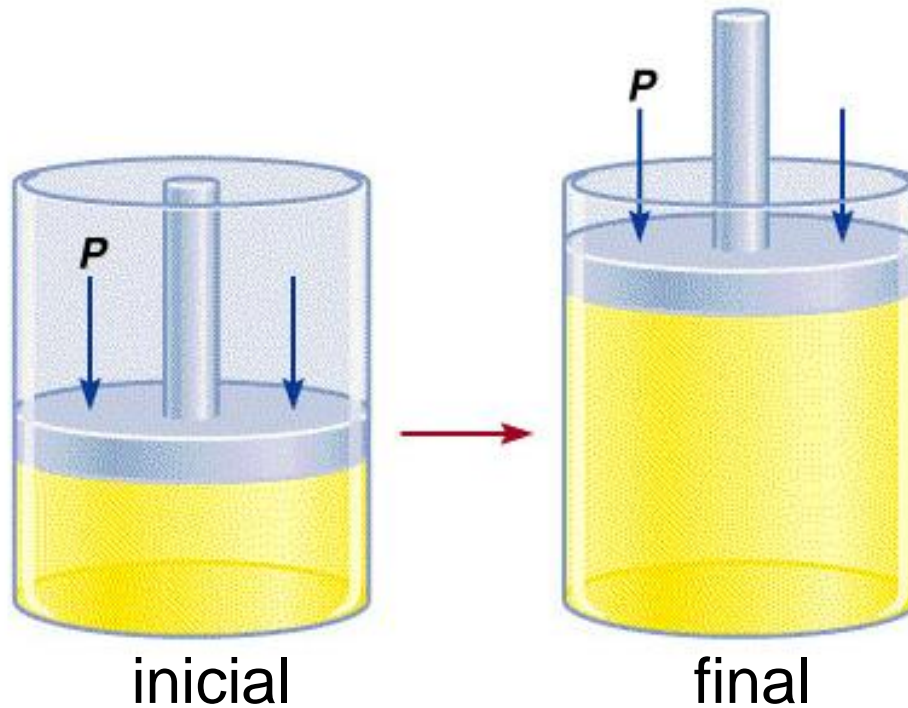
$$w = -P \Delta V$$

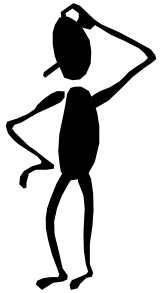
$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = Fd = w$$

$$\Delta V > 0$$

$$-P \Delta V < 0$$

$$w_{\text{sis}} < 0$$





Uma amostra de azoto gasoso expande-se em volume de 1,6 L até 5,4 L a temperature 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?

$$w = -P \Delta V$$

(a)  $\Delta V = 5,4 \text{ L} - 1,6 \text{ L} = 3,8 \text{ L}$      $P = 0 \text{ atm}$

$$W = -0 \text{ atm} \times 3,8 \text{ L} = 0 \text{ L} \cdot \text{atm} = \mathbf{0 \text{ J}}$$

(b)  $\Delta V = 5,4 \text{ L} - 1,6 \text{ L} = 3,8 \text{ L}$      $P = 3,7 \text{ atm}$

$$w = -3,7 \text{ atm} \times 3,8 \text{ L} = -14,1 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$w = -14,1 \text{ L} \cdot \text{atm} \times \frac{101,3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} = \mathbf{-1430 \text{ J}}$$

# Entalpia e a Primeira Lei da Termodinâmica

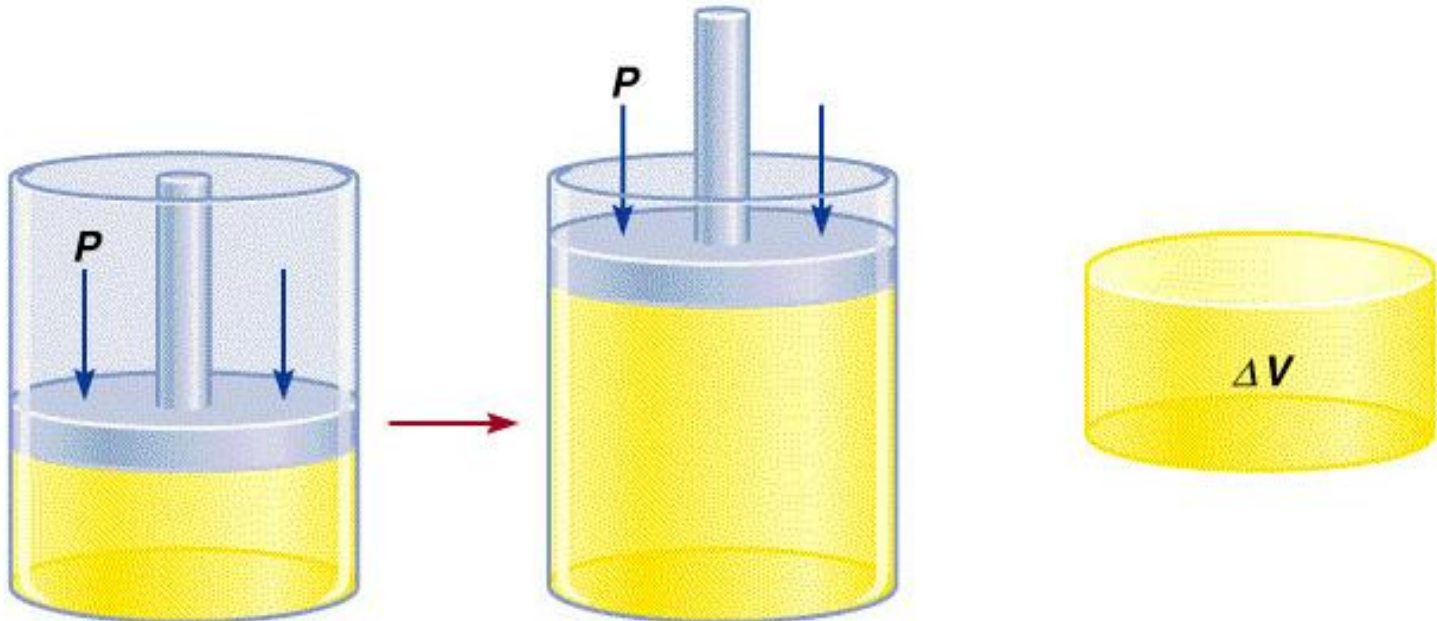
$$\Delta E = q + w$$



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

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

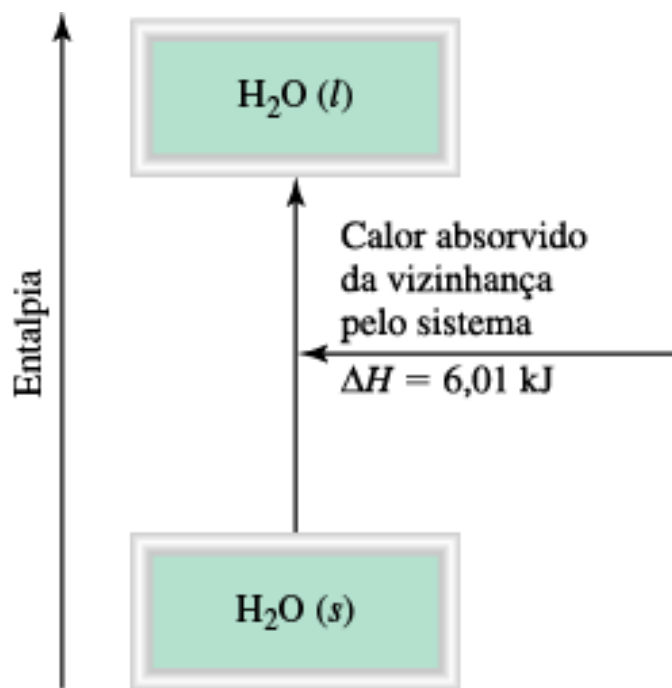
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$



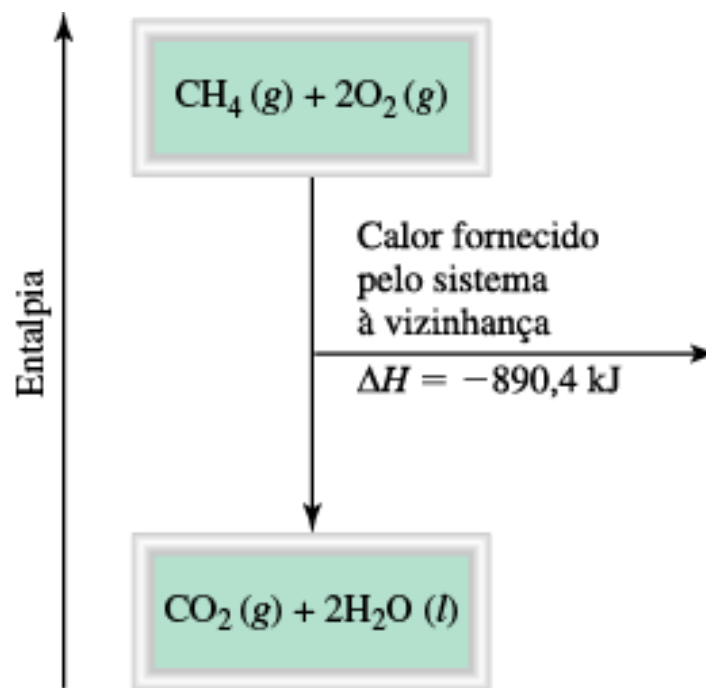
A **entalpia ( $H$ )** é utilizada para quantificar o fluxo de calor libertado ou absorvido por um sistema num processo que ocorre a pressão constante.

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

$\Delta H$  = calor libertado ou absorvido durante a reacção a *pressão constante*

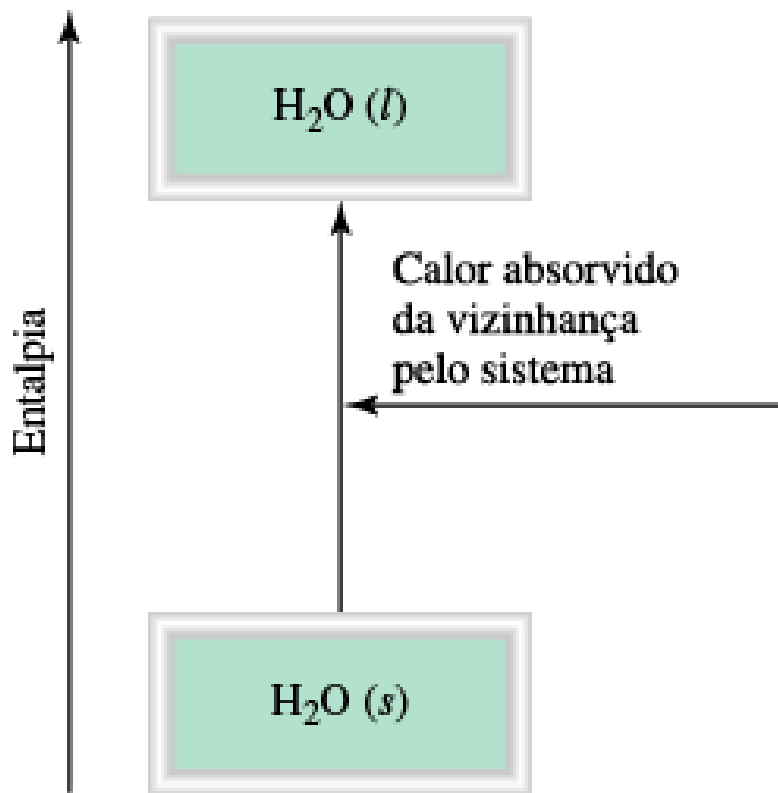


$$H_{\text{produtos}} > H_{\text{reagentes}}$$
$$\Delta H > 0$$



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

# Equações Termoquímicas



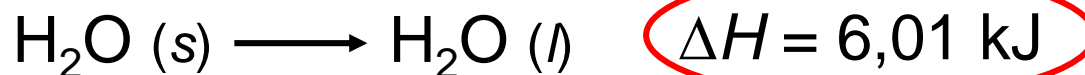
$\Delta H$  é negativo ou positivo?

O sistema absorve calor

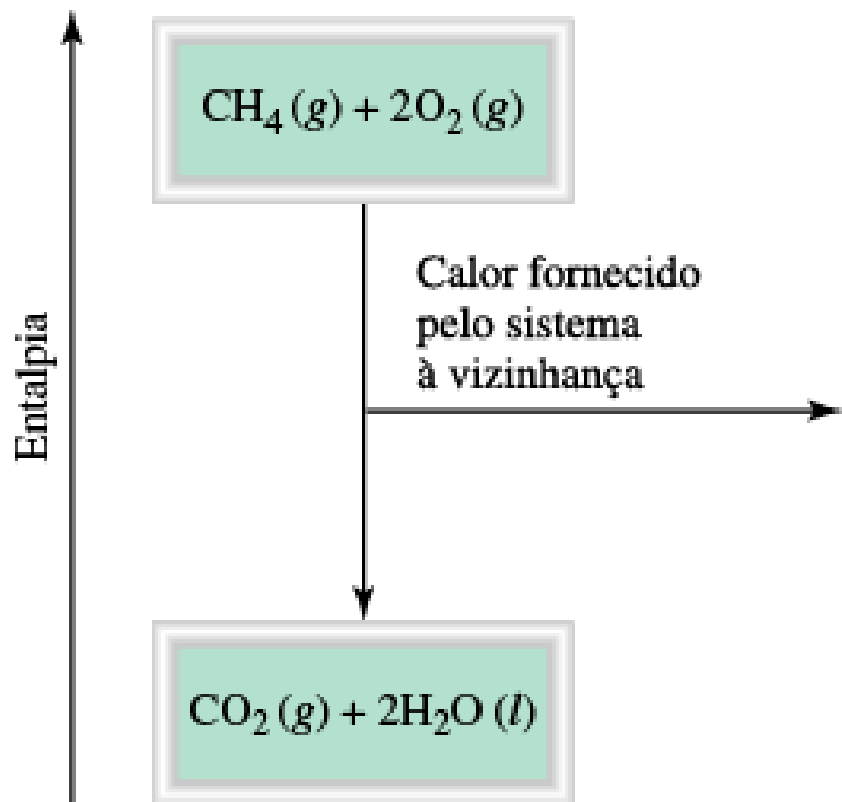
Endotérmico

$$\Delta H > 0$$

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



# Equações Termoquímicas



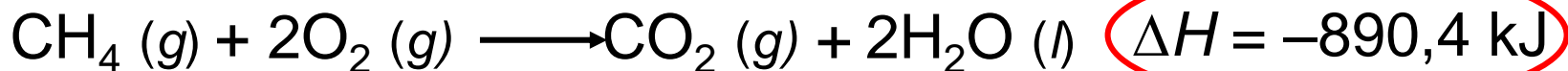
$\Delta H$  é negativo ou positivo?

O sistema liberta calor

Exotérmico

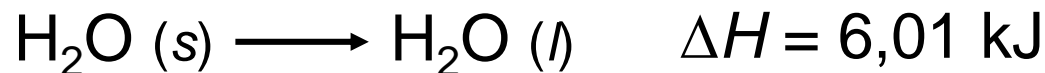
$\Delta H < 0$

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



# Equações Termoquímicas

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



- Se inverter uma reacção o sinal de  $\Delta H$  altera-se.



- Se multiplicar ambos os membros da equação por um factor  $n$  o  $\Delta H$  deve alterar-se pelo mesmo factor  $n$ .





# Equações Termoquímicas

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

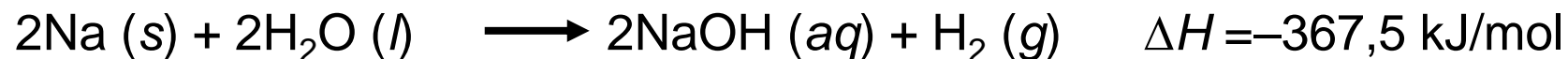


Que quantidade de calor é desenvolvido quando 266 g de fósforo branco ( $\text{P}_4$ ) ardem no ar?



$$266 \text{ g } \cancel{\text{P}_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol P}_4}}{123,9 \cancel{\text{ g P}_4}} \times \frac{3013 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{ mol P}_4}} = 6470 \text{ kJ}$$

# Comparação de $\Delta H$ e $\Delta E$

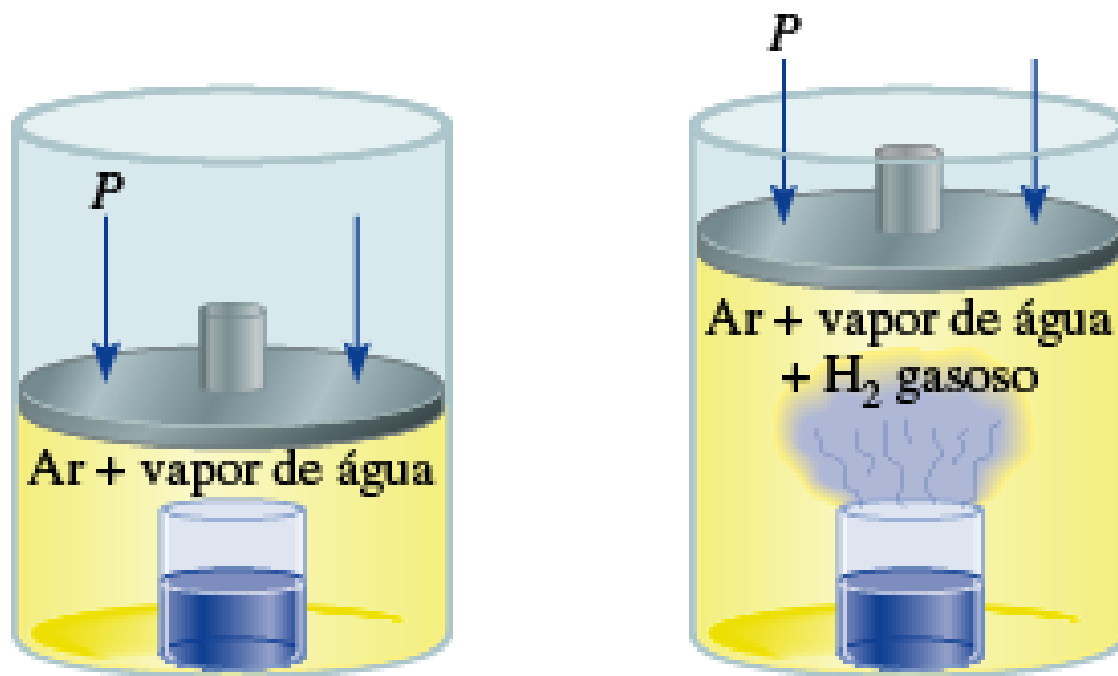


$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

A 25°C, 1 mole  $\text{H}_2 = 24,5 \text{ L}$  a 1 atm

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

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



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.

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.

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 <sub>2</sub> O	4,184
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (etanol)	2,46

TABELA 6.2

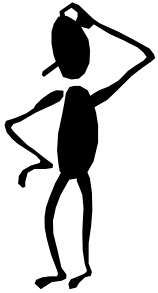
$$C = ms$$

Calor ( $q$ ) absorvido ou libertado:

$$q = ms\Delta t$$

$$q = C\Delta t$$

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



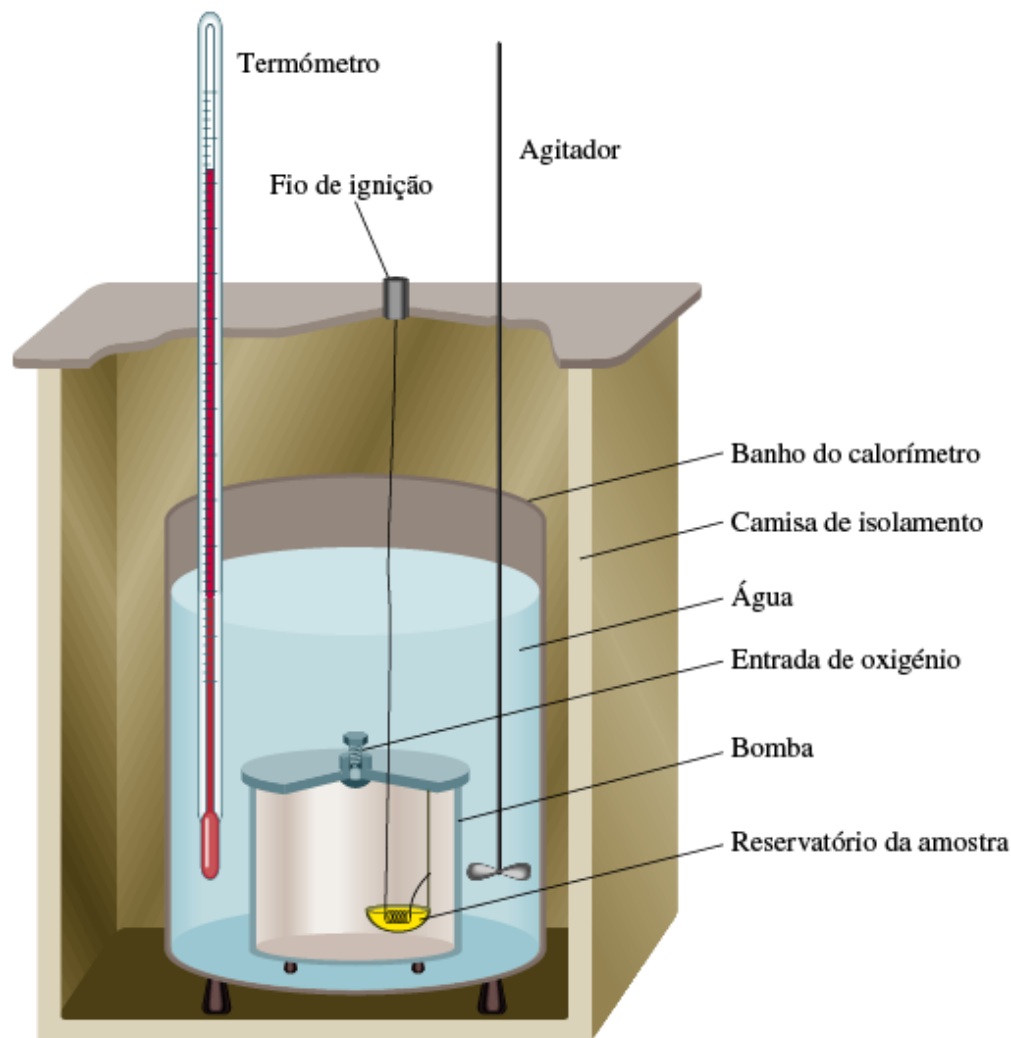
Quanto calor é libertado quando uma barra de ferro com 869 g arrefece de 94°C para 5°C?

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

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}} = 5^\circ\text{C} - 94^\circ\text{C} = -89^\circ\text{C}$$

$$q = ms\Delta t = 869 \cancel{\text{g}} \times 0,444 \cancel{\text{J/g}} \cdot \cancel{^\circ\text{C}} \times -89\cancel{^\circ\text{C}} = -34\ 000 \text{ J}$$

# Calorimetria a Volume Constante



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

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

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

$$q_{\text{água}} = ms\Delta t$$

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

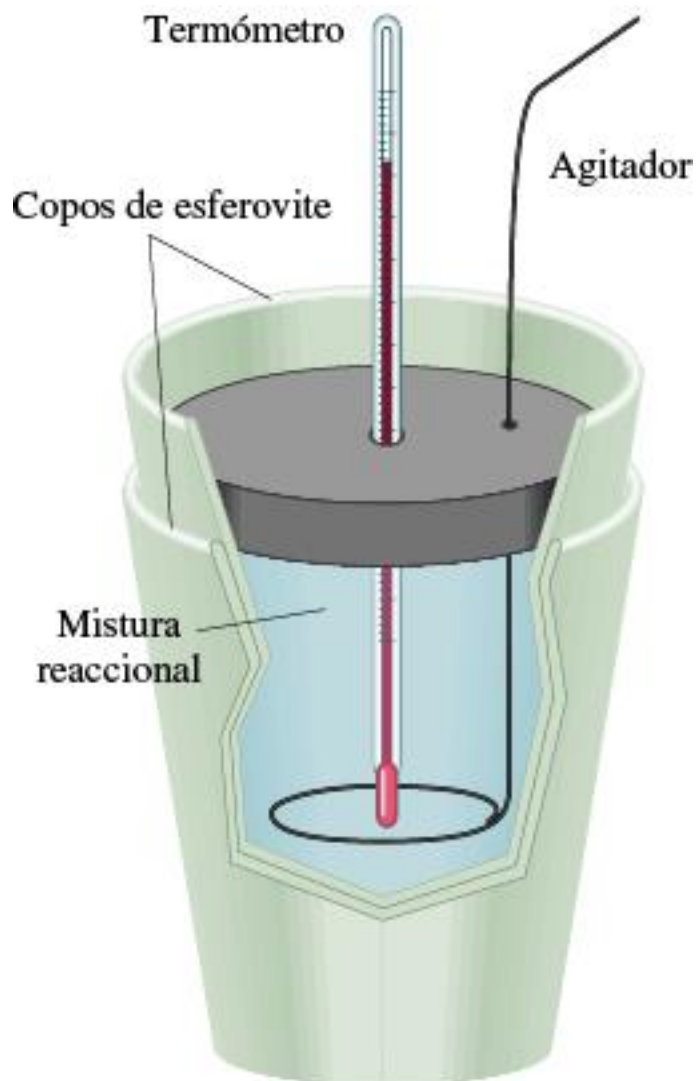
**Reacção a  $V$  constante**

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

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

**Não há entrada nem saída de calor!**

# Calorimetria a Pressão Constante



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

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

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

$$q_{\text{água}} = ms\Delta t$$

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

**Reacção a  $P$  constante**

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

**Não há entrada nem saída de calor!**

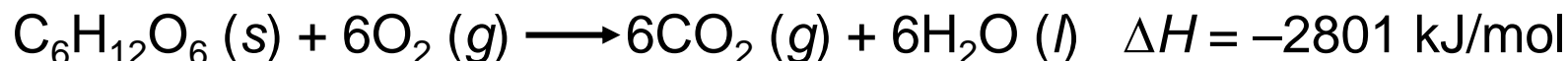
## Calores de Algumas Reacções Comuns Medidos a Pressão Constante

Tipo de Reacção	Exemplo	$\Delta H$ (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	$\text{H}_2\text{O} (l) \longrightarrow \text{H}^+ (aq) + \text{OH}^- (aq)$	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 reacção	$\text{MgCl}_2 (s) + 2\text{Na} (l) \longrightarrow 2\text{NaCl} (s) + \text{Mg} (s)$	-180,2

\* Medido a 25°C. A 100°C, o valor é 40,79 kJ/mol.

# Química em Ação:

## Valores Energéticos de Alimentos e de Outras Substâncias



$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

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

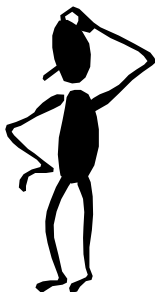
### Informação Nutricional

#### Valores médios por 100g

---

Valor energético	377 kcal 1593 KJ
Proteínas	4,9 g
Glícidos/hidratos de carbono	73,6 g
Lípidos	7,0 g
Fibras alimentares	4,4 g
Sódio	0,4 g





Como não há maneira de determinar o valor absoluto da entalpia de uma substância tenho que medir as alterações da entalpia para cada uma das reacções em causa?

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

**Entalpia de formação padrão** ( $\Delta H_f^0$ ) — calor posto em jogo quando se forma **uma mole** de um composto a partir dos seus **elementos** à pressão de 1 atm.

A *entalpia de formação padrão* de qualquer elemento na sua forma mais estável é **zero**.

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

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

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

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

## Entalpias Padrão de Formação de Algumas Substâncias Inorgânicas a 25°C

Substância	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	Substância	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$
Ag (s)	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,6
AgCl (s)	-127,0	Hg(l)	0
Al (s)	0	I <sub>2</sub> (s)	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1669,8	HI(g)	25,9
Br <sub>2</sub> (l)	0	Mg(s)	0
HBr (g)	-36,2	MgO(s)	-601,8
C(grafite)	0	MgCO <sub>3</sub> (s)	-1112,9
C(diamante)	1,90	N <sub>2</sub> (g)	0
CO (g)	-110,5	NH <sub>3</sub> (g)	-46,3
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	NO(g)	90,4
Ca (s)	0	NO <sub>2</sub> (g)	33,85
CaO (s)	-635,6	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,66
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206,9	N <sub>2</sub> O(g)	81,56
Cl <sub>2</sub> (g)	0	O(g)	249,4
HCl (g)	-92,3	O <sub>2</sub> (g)	0
Cu (s)	0	O <sub>3</sub> (g)	142,2
CuO (s)	-155,2	S(ortorrômbico)	0
F <sub>2</sub> (g)	0	S(monoclínico)	0,30
HF (g)	-271,6	SO <sub>2</sub> (g)	-296,1
H (g)	218,2	SO <sub>3</sub> (g)	-395,2
H <sub>2</sub> (g)	0	H <sub>2</sub> S(g)	-20,15
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8	ZnO(s)	-348,0
H <sub>2</sub> O (l)	-285,8		

**Entalpia de formação padrão** ( $\Delta H^0_{\text{reac}}$ ) — entalpia de uma reacção levada a cabo a 1 atm.

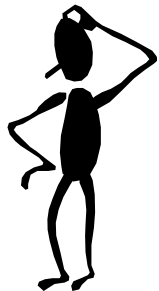


$$\Delta H^0_{\text{reac}} = [c\Delta H^0_f(\text{C}) + d\Delta H^0_f(\text{D})] - [a\Delta H^0_f(\text{A}) + b\Delta H^0_f(\text{B})]$$

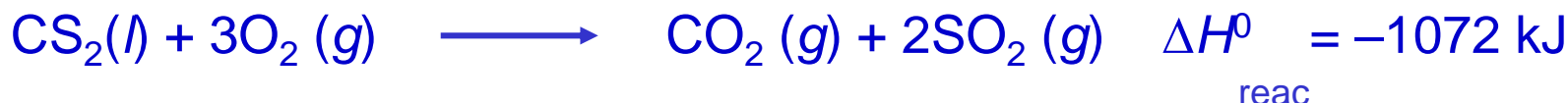
$$\Delta H^0_{\text{reac}} = \Sigma n\Delta H^0_f(\text{produtos}) - \Sigma m\Delta H^0_f(\text{reagentes})$$

**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.



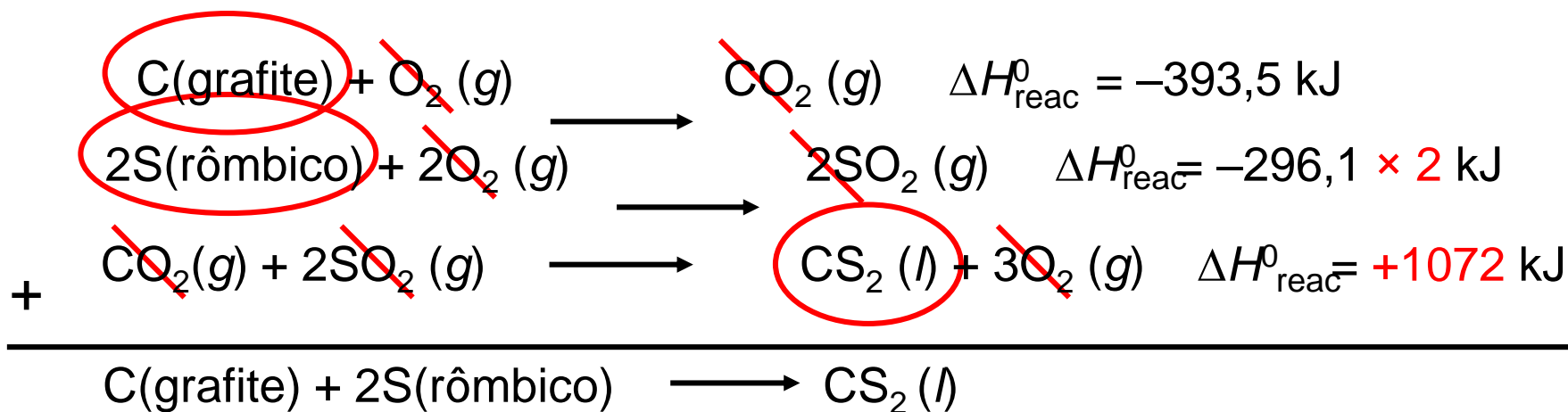
## Calcule a entalpia de formação padrão do CS<sub>2</sub> (l):



1. Escreva a entalpia de formação da reacção para CS<sub>2</sub>



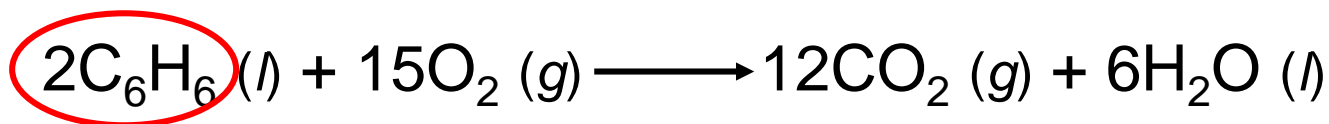
2. Adicione as entalpias dadas:



$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = -393,5 + (2 \times -296,1) + 1072 = 86,3 \text{ kJ}$$



O benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) arde no ar e produz dióxido de carbono e água líquida. Calcule o calor libertado por mole de benzeno consumido? A entalpia de formação padrão do benzeno é 49,04 kJ/mol.



$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{produtos}) - \sum m \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{reagentes})$$

$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = [12 \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{CO}_2) + 6 \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{H}_2\text{O})] - [2 \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{C}_6\text{H}_6)]$$

$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = [12 \times -393,5 + 6 \times -187,6] - [2 \times 49,04] = -5946 \text{ kJ}$$

$$\frac{-5946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -2973 \text{ kJ/mol C}_6\text{H}_6$$

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

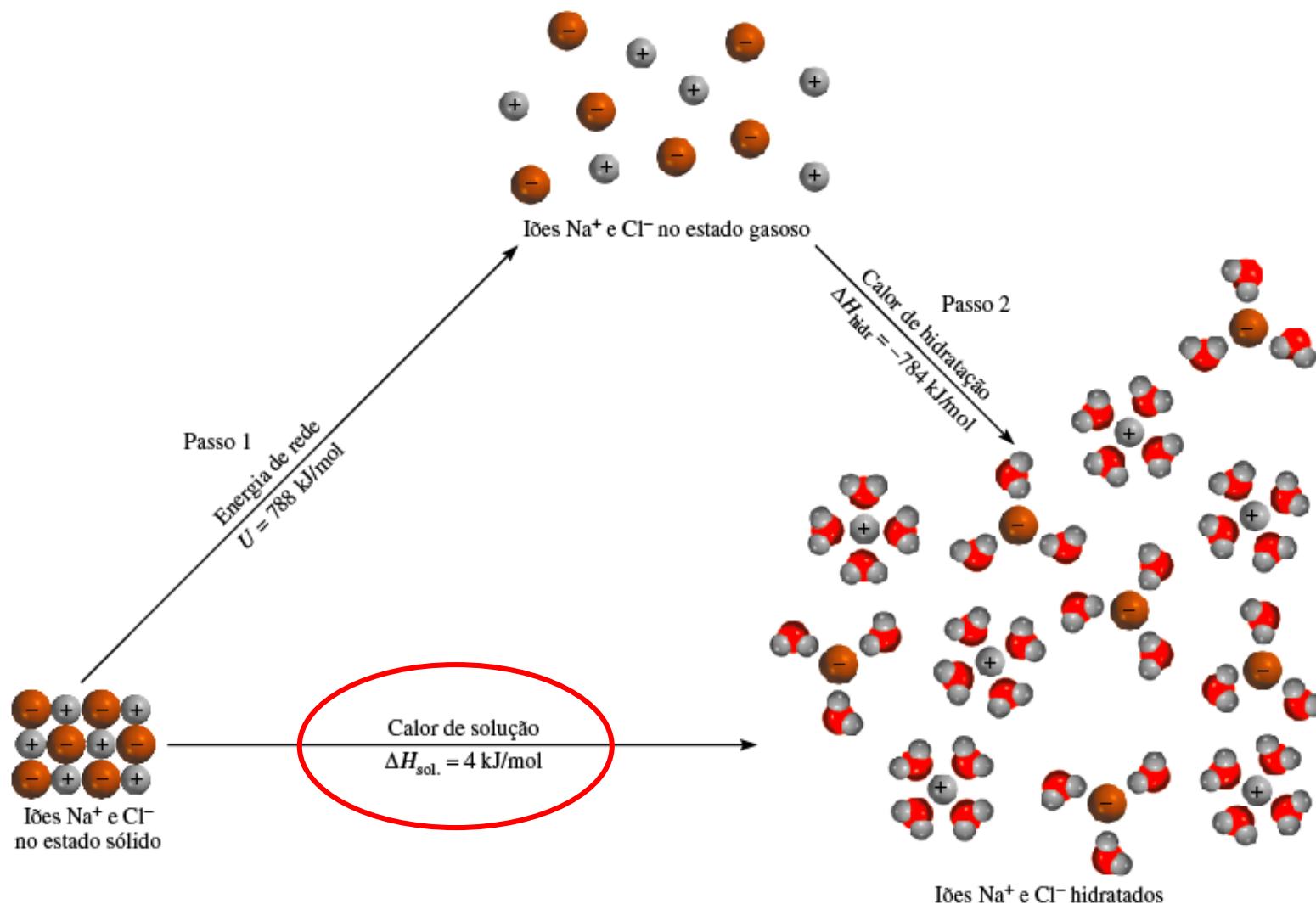
$$\Delta H_{\text{sol.}} = H_{\text{sol.}} - H_{\text{componentes}}$$

Calores de Solução de Alguns Compostos Iônicos		TABELA 6.5
Composto	$\Delta H_{\text{sol.}}$ (kJ/mol)	
LiCl	-37,1	
CaCl <sub>2</sub>	-82,8	
NaCl	4,0	
KCl	17,2	
NH <sub>4</sub> Cl	15,2	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	26,2	

Que substância(s) podem ser utilizadas para fundir gelo?

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

# Processo de Dissolução do NaCl



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