

# Química Geral II

Termoquímica

Prof. Jefferson R. Souza



# Química Analítica

- 1. Definições*
- 2. Calor de Reação*
- 3. Entalpia de Reação*
- 4. Calorímetros, calor de solução*
- 5. Variação da entalpia de reação com a temperatura*
- 6. Energia de ligação*

# Definições

*“A termodinâmica descreve o comportamento de sistemas macroscópicos, para grandes coleções de moléculas. É um sistema lógico baseado em poucas generalizações, conhecidas como as LEIS DA TERMODINÂMICA, que descrevem de modo universal o comportamento macroscópico observado.”*

*John B. Russel, Química Geral, 2ª Edição, Vol II*

# Definições

*Termodinâmica: É a ciência das relações entre calor e outras formas de energia*

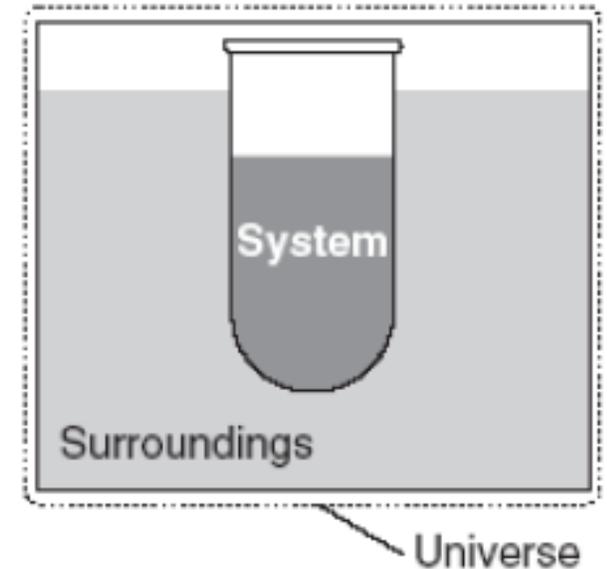
*Termoquímica: É uma das áreas da termodinâmica, que estuda as quantidades de calor absorvidas ou desprendidas nas reações químicas*

*Calor (Q): É a energia que entra ou sai de um sistema, em virtude da diferença de temperatura entre o sistema termodinâmico e as vizinhanças.*

# Universo (sistema termodinâmico)

O universo se divide em:

- **Sistema:** é a parte do universo que estamos observando e estudando (um frasco de reação)
- **Vizinhanças:** parte do universo vizinha do sistema e de onde fazemos as observações e medidas
- **Fronteira:** separação entre o sistema e a vizinhança



# Universo (sistema termodinâmico)

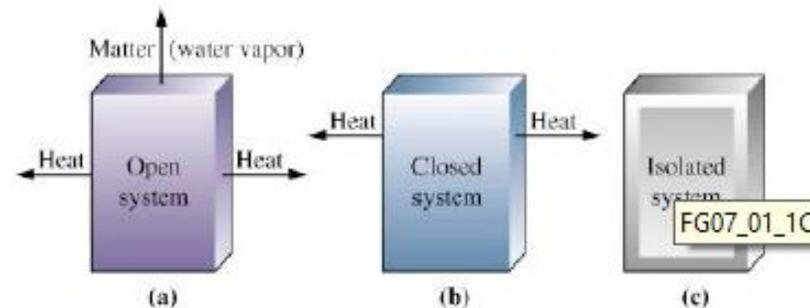


- O **sistema** inclui as moléculas que queremos estudar (no caso, as moléculas de oxigênio e hidrogênio)
- A **vizinhança** é TODO o resto (no caso, o cilindro e o pistão).

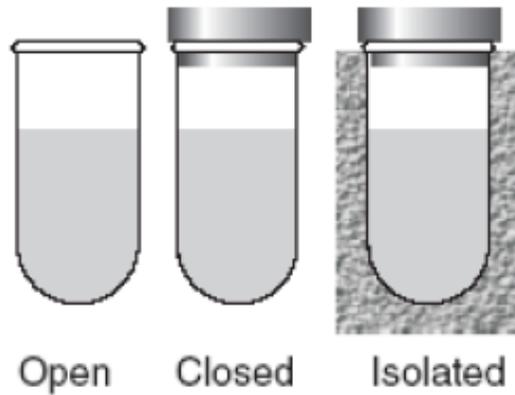
05\_03

# Universo (sistema termodinâmico)

- Sistema
  - Aberto
    - Troca de energia e matéria.
  - Fechado
    - Troca de energia.
  - Isolado
    - Não há troca
- Vizinhança



# Universo (sistema termodinâmico)

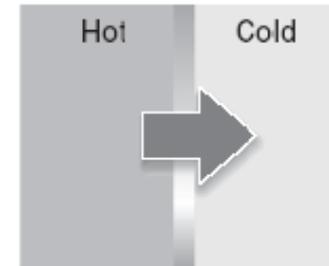


O sistema pode ser:

**Aberto:** troca matéria e energia com as vizinhanças;

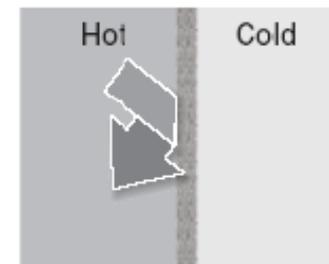
**Fechado:** troca apenas energia com as vizinhanças;

**Isolado:** não permite a troca nem de matéria nem energia



(a) Diathermic

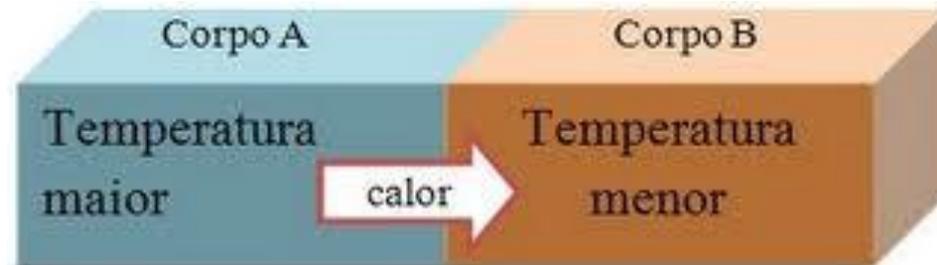
A *fronteira diatérmica* é permeável à passagem de energia na forma de calor;



(b) Adiabatic

A *fronteira adiabática* não é permeável à passagem de energia na forma de calor, mesmo que haja uma diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças;

# Calor



A energia transferida entre dois corpos (ou entre diferentes partes de um mesmo corpo) que têm temperaturas diferentes é denominada **calor** ou **energia**.

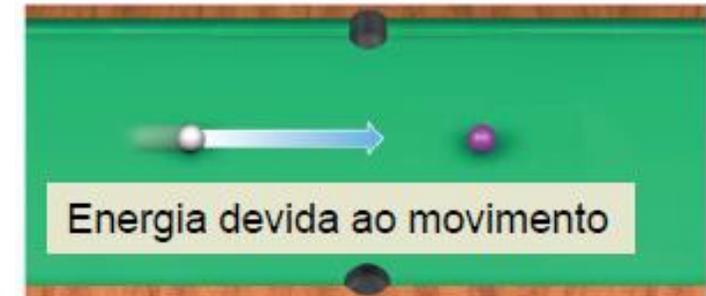
# Energia cinética x Energia Potencial

## Classificação da Energia

Energia Cinética é a energia associada ao movimento.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

- A energia térmica é cinética



(a)



(b)

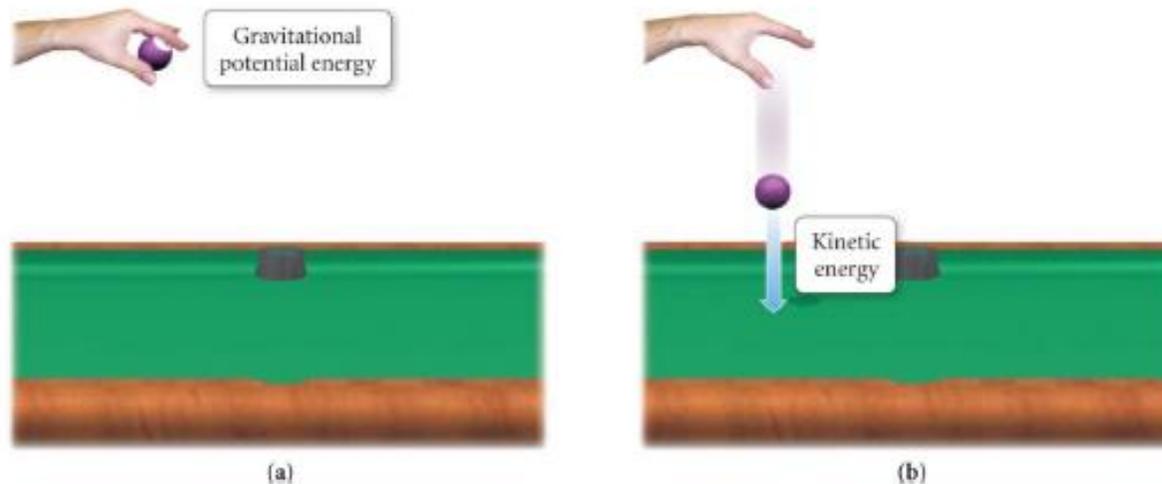


(c)

# Energia cinética x Energia Potencial

## Classificação da Energia

- Energia potencial é a energia armazenada em um objeto, ou a energia associada à composição e à posição do objeto.
- A energia armazenada na estrutura de um composto é energia potencial



# Trabalho

- A energia utilizada para mover um objeto ao longo de uma distancia é o trabalho.

$$w = F \times d$$

$$w = \text{trabalho}$$

$$F = \text{força}$$

$d$  = distancia ao longo da qual essa força é exercida

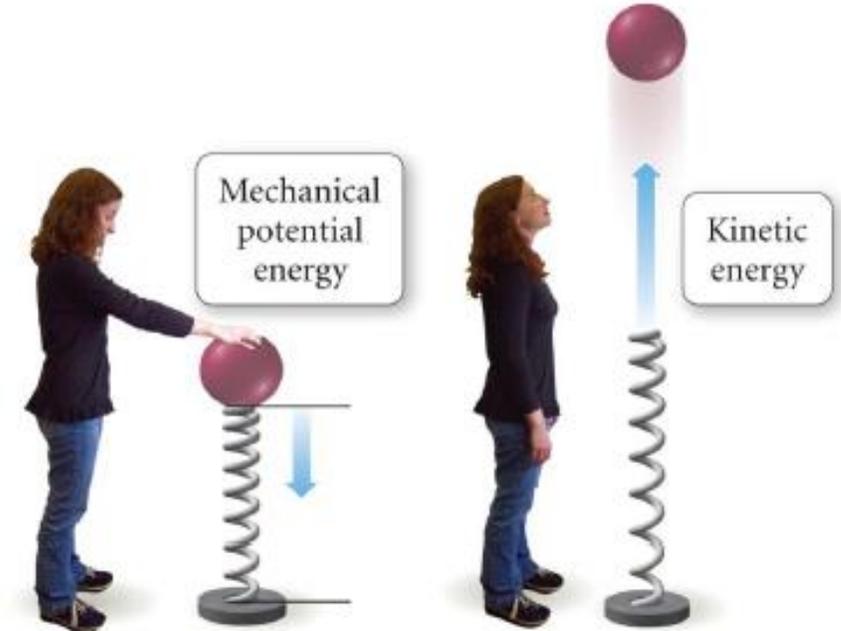


ENERGIA é a capacidade de realizar  
trabalho ou transferir calor

# Primeira lei da termodinâmica

## Lei da conservação de energia

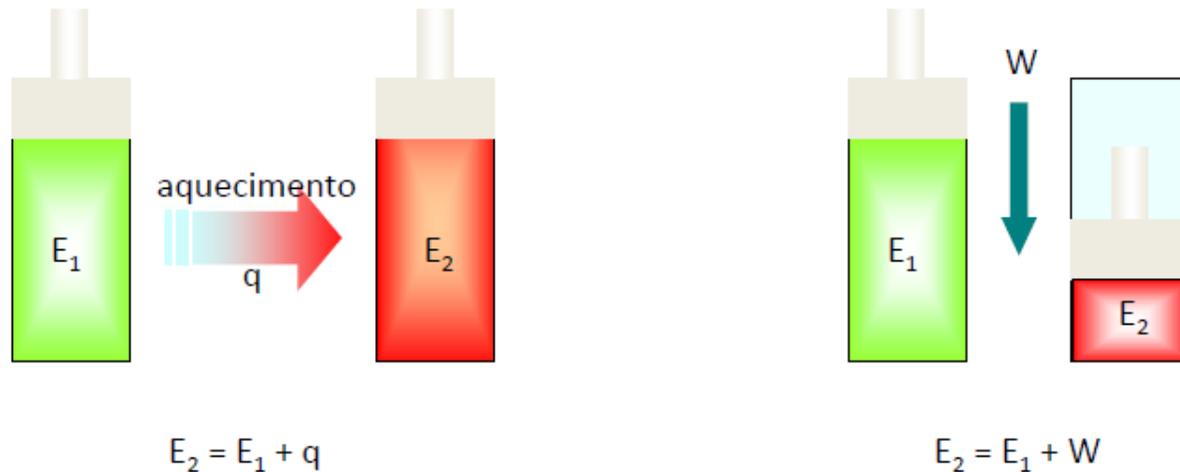
- Não é possível criar ou destruir energia
- A energia pode ser transferida entre diferentes objetos
- A energia pode ser transformada



# Primeira lei da termodinâmica

A relação entre  $\Delta E$  a calor e trabalho

- A energia do sistema é a soma de toda energia cinética e potencial do sistema.



$$\Delta E = E_2 - E_1$$

# Primeira lei da termodinâmica

A relação entre  $\Delta E$  a calor e trabalho

“quando um sistema sofre qualquer mudança física ou química, a variação obtida em sua energia interna,  $\Delta E$ , é dada pelo calor adicionado ou liberado pelo sistema,  $q$ , mais o trabalho ( $w$ ) realizado pelo ou no sistema:

$$\Delta E = q + w$$

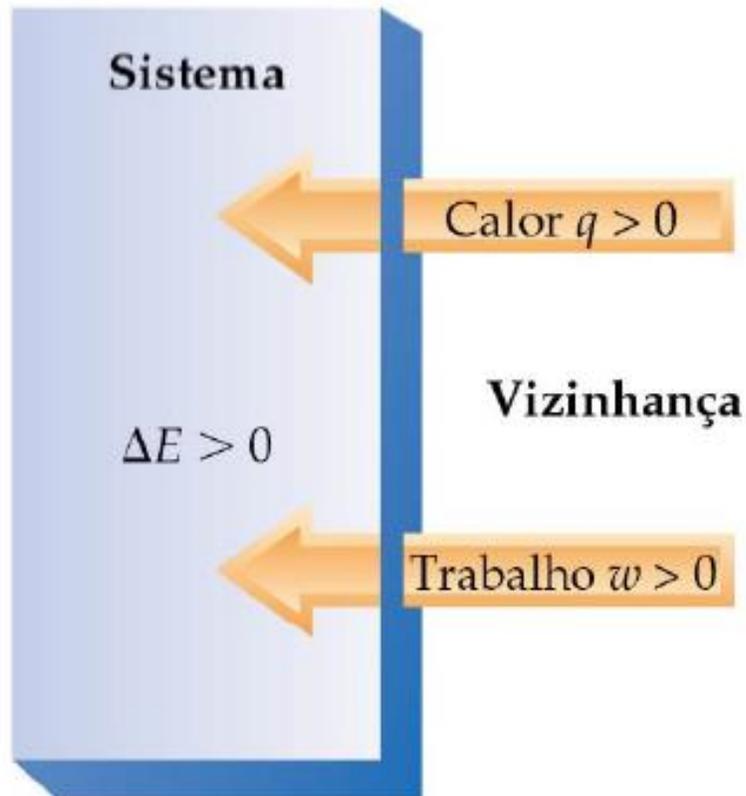
# Primeira lei da termodinâmica

A relação entre  $\Delta E$  a calor e trabalho

- A energia não pode ser destruída ou criada
- Toda energia transferida de um sistema deve ser transferida para as vizinhanças (e vice-versa)

# Primeira lei da termodinâmica

A relação entre  $\Delta E$  a calor e trabalho



$$\Delta E = q + w$$

Convenção de sinal para  $q$

$q > 0$ : o calor é transferido da vizinhança para o sistema

$q < 0$ : o calor é transferido do sistema para a vizinhança

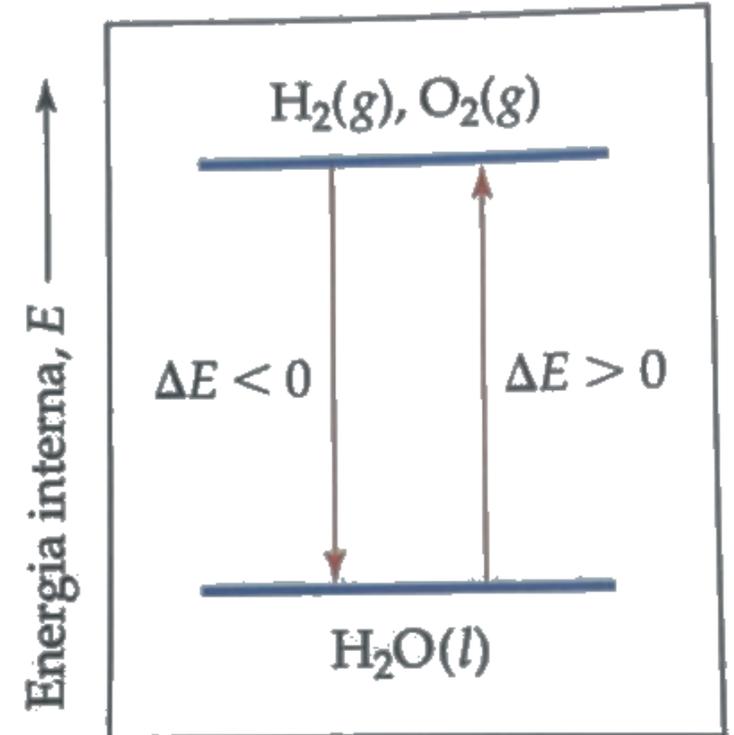
Convenção de sinal para  $w$

$w > 0$ : o trabalho é realizado pela vizinhança no sistema

$w < 0$ : o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança

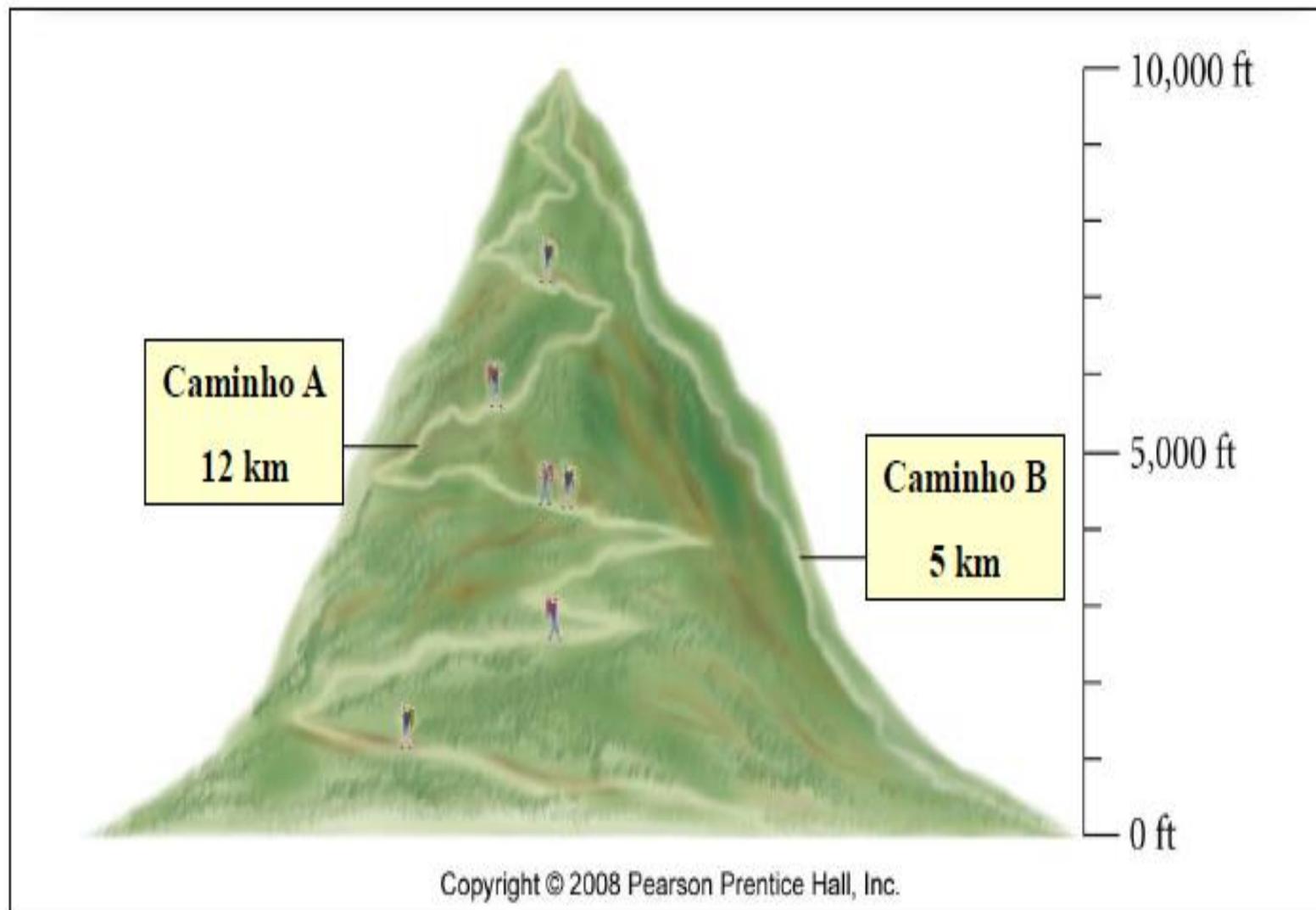
# Processos endotérmicos e exotérmicos

- **Endotérmico:** Absorve calor da vizinhança  
Ex. Uma reação endotérmica apresenta-se fria
- **Exotérmico:** Transfere calor para a vizinhança  
Ex. Uma reação exotérmica apresenta-se quente



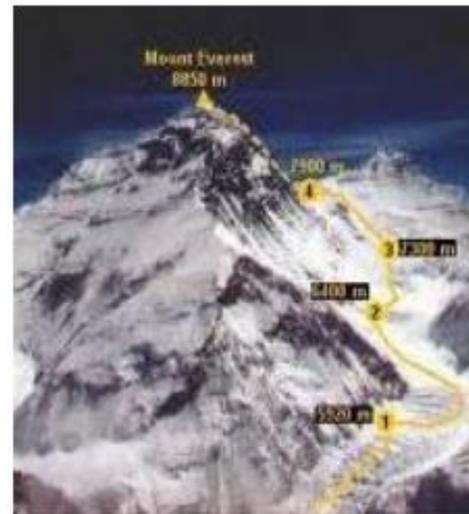
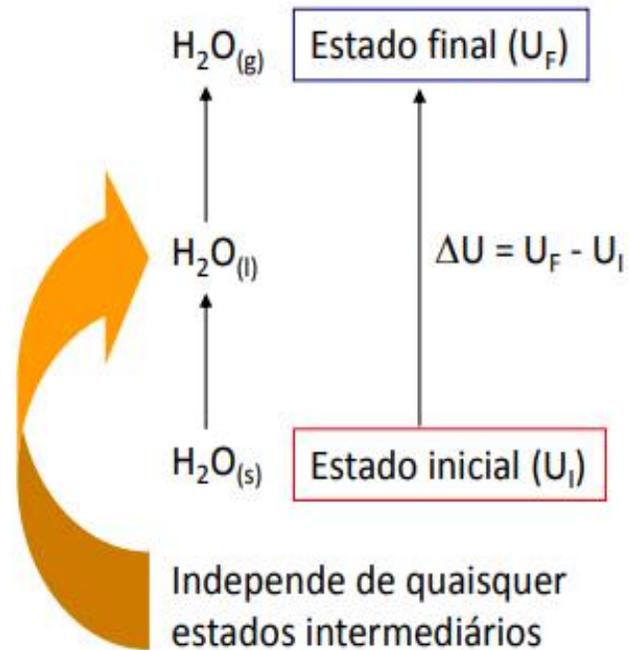
# Funções de Estado

Espaço para Logo

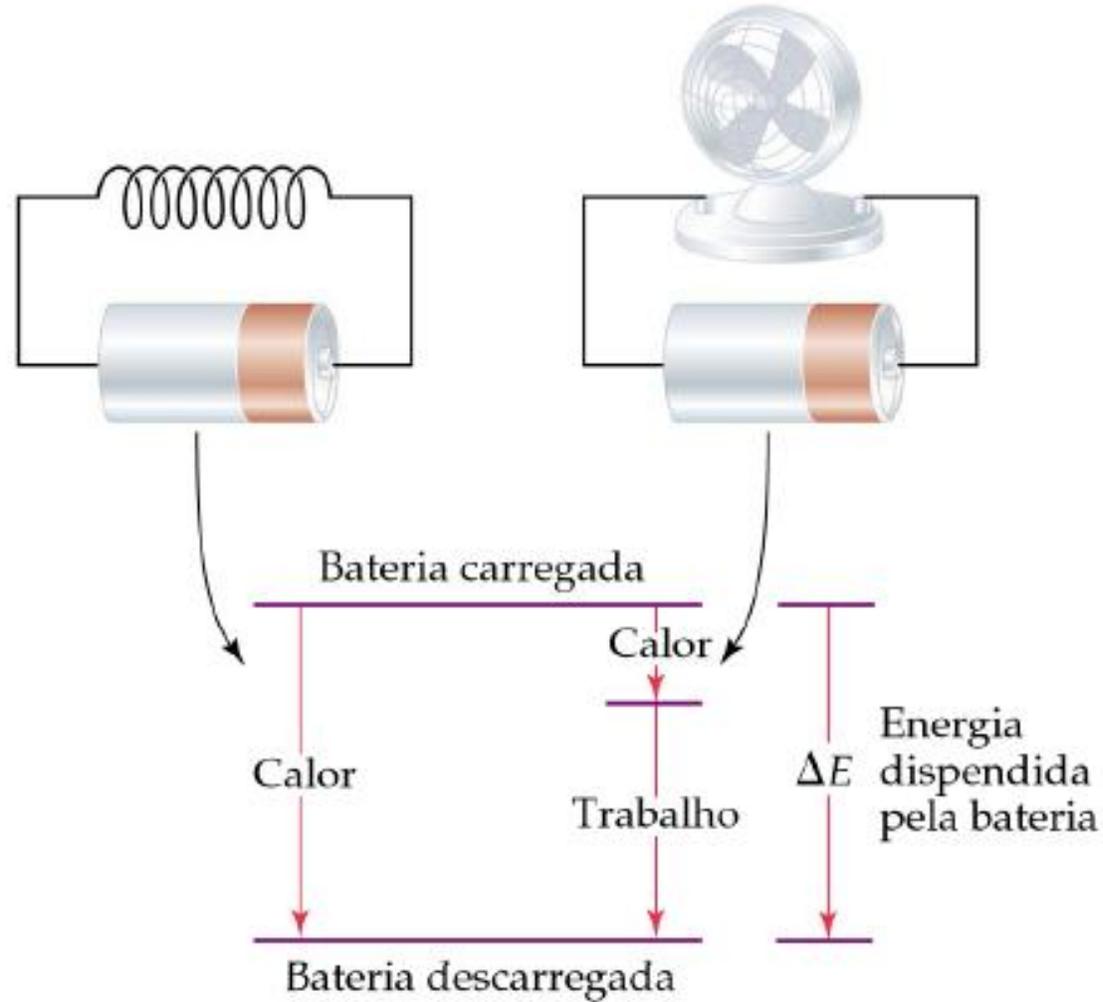


# Funções de Estado

A energia interna é uma função de estado, uma propriedade cujo valor depende apenas do estado atual do sistema e é independente da maneira pela qual o estado foi obtido.

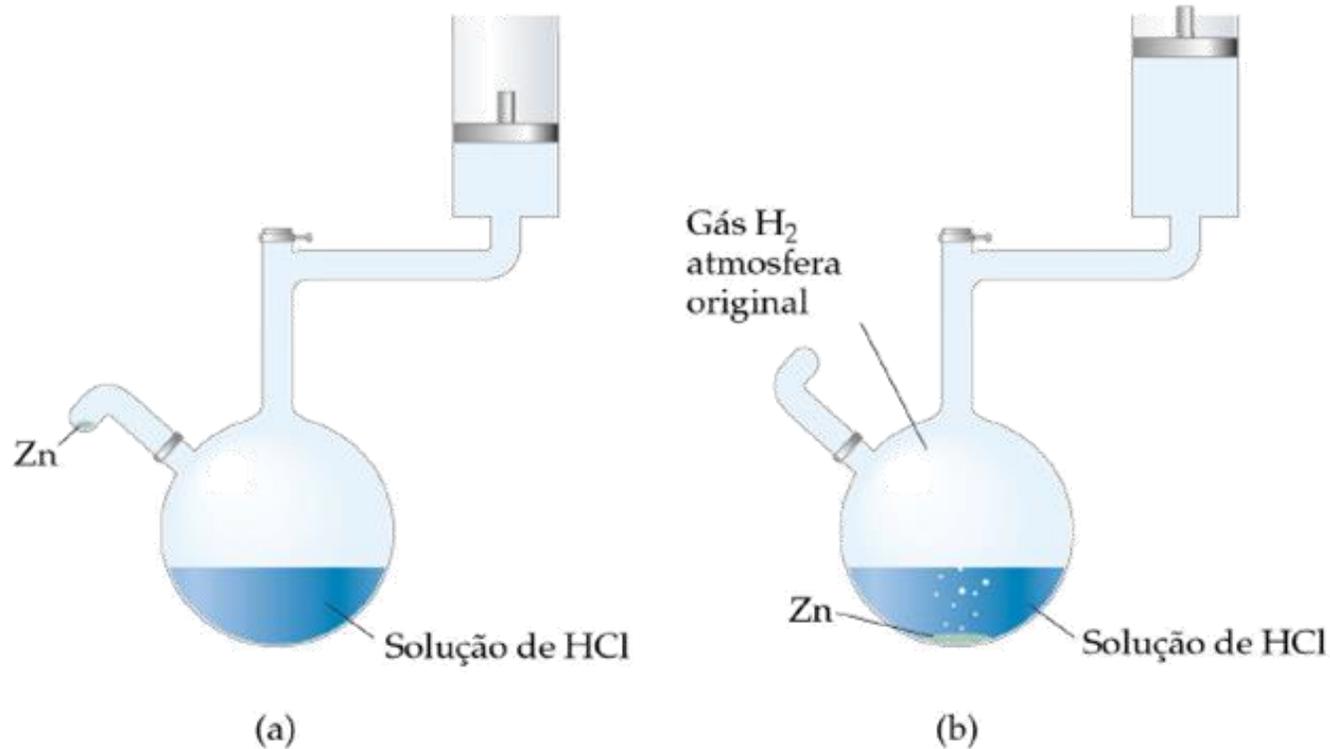


# Funções de Estado



# Entalpia

As reações químicas podem absorver ou liberar calor. No entanto elas também podem promover a realização de trabalho pela produção gás

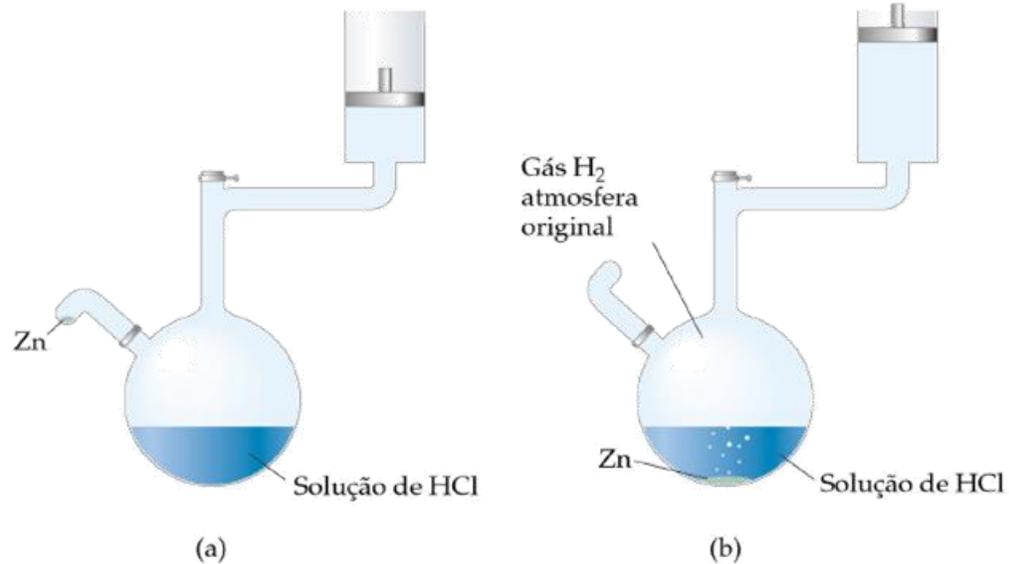


**Trabalho de pressão x volumen  
(ou trabalho PV)**

# Entalpia

Considerando que nesse exemplo a pressão é constante, temos:

$$w = - P\Delta V$$



# Entalpia

A função termodinâmica chamada entalpia representa o fluxo de calor nas mudanças químicas que ocorrem à pressão constante.

A entalpia (H) é iguala e energia interna mais o produto da pressão pelo volume:

$$H = E + PV$$

# Entalpia

Vamos considerar uma alteração no sistema à pressão constante, teremos:

$$\Delta H = \Delta(E + PV)$$

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

Sabemos que o trabalho de expansão de um gás é  $w = -P\Delta V$  e,

$\Delta E = q + w$  temos,

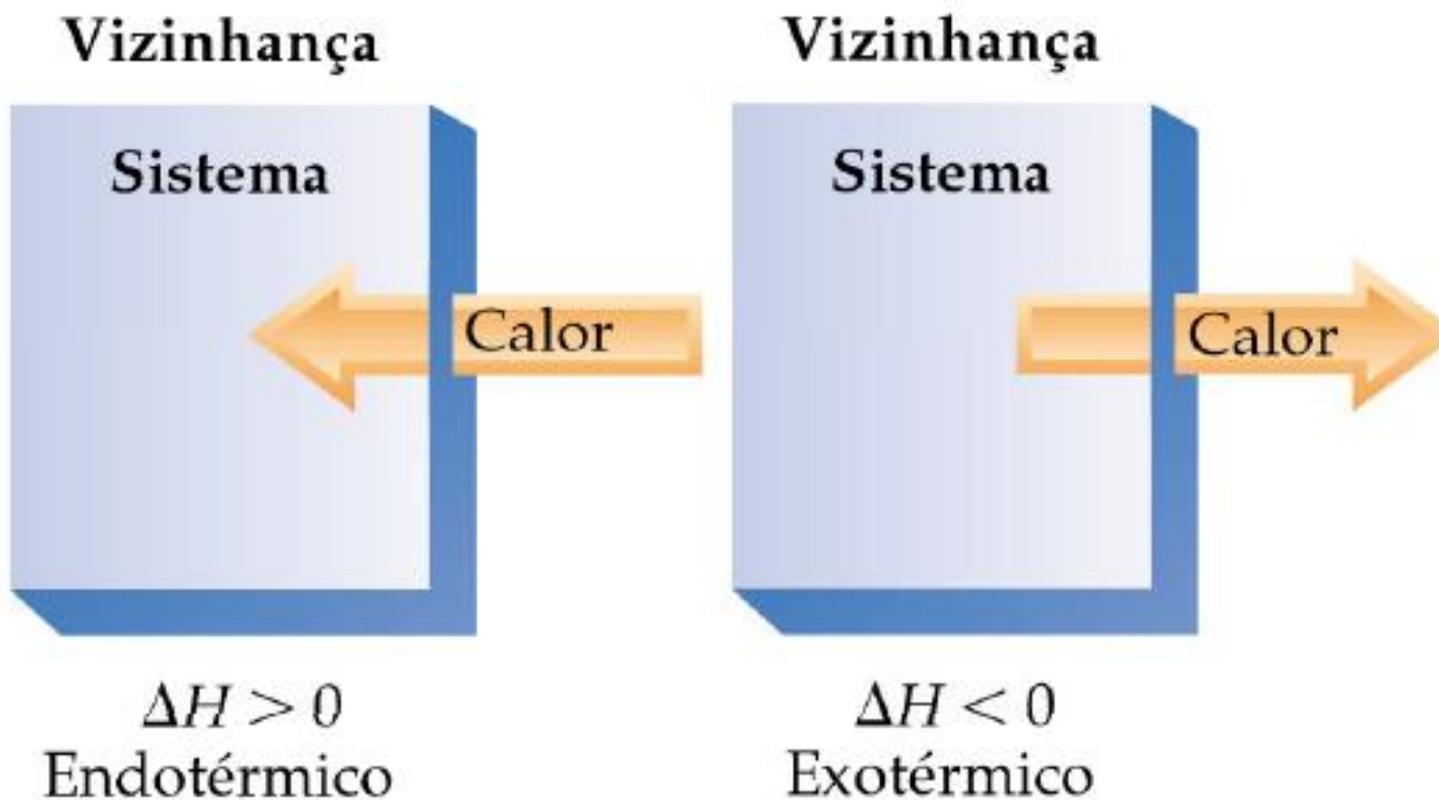
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q_p + w - w = q_p$$

$$\Delta H = q_p$$

# Entalpia

- Entalpia,  $H$  = calor transferido entre sistema e vizinhança à pressão constante.
- Entalpia é uma função de estado
- Quando  $\Delta H$  é positivo, o sistema gana calor da vizinhança
- Quando  $\Delta H$  é negativo, o sistema libera calor para vizinhança

# Entalpia



# Entalpias de Reação

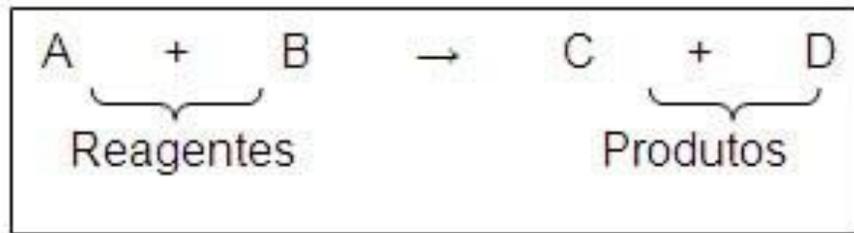
Entalpia de reação é a energia absorvida ou liberada em uma reação.

No Sistema Internacional de Unidades a unidade da entalpia é o joule (J), e esta grandeza é geralmente representada pelo símbolo H.

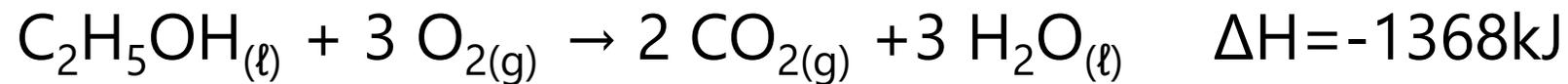
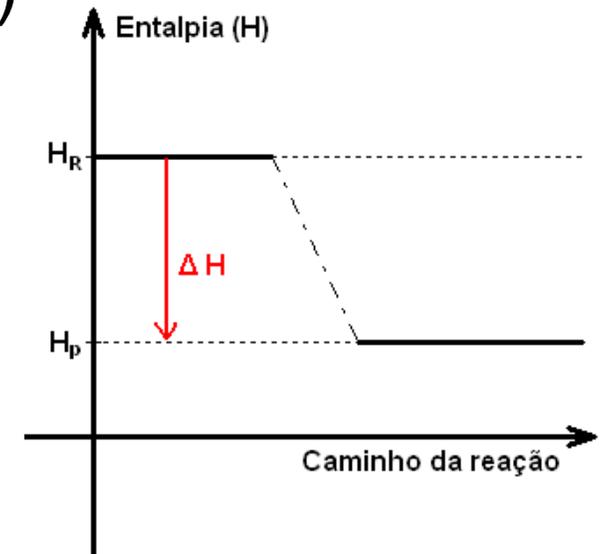
A variação de entalpia é representado pelo símbolo  $\Delta H$ .

# Entalpias de Reação

Só é possível calcular o valor do  $\Delta H$  se forem conhecidas as entalpias absolutas dos reagentes ( $H_R$ ) e dos produtos ( $H_P$ ).



$$\Delta H = H_P - H_R$$

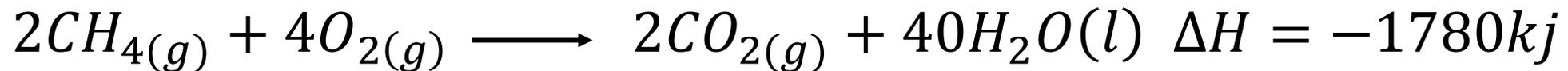
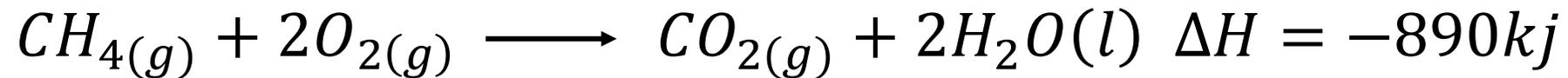


**Equações Termoquímicas**

# Entalpias de Reação

## Importante

1 – A entalpia é uma propriedade extensiva, ou seja, dependente da quantidade de matéria



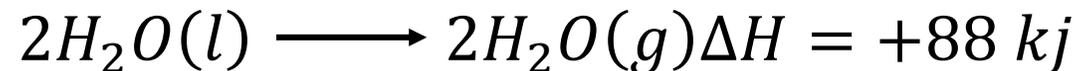
# Entalpias de Reação

## Importante

2 – A variação de entalpia para uma reação é igual em valores absolutos, mas oposta em sinais para  $\Delta H$  da reação inversa.



3 – A variação de entalpia para uma reação depende do estado dos reagentes e dos produtos



# Calorimetria

O valor de  $\Delta H$  pode ser determinado experimentalmente pela medida do fluxo de calor que acompanha uma reação à pressão constante.

A medição do fluxo de calor é a calorimetria; o aparelho utilizado para medir esse fluxo é o calorímetro.

# Capacidade calorífica e calor específico

- **Capacidade calorífica (C)**: Quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do objeto em  $1^{\circ}\text{C}$ . Quanto maior a capacidade calorífica maior o calor necessário para produzir um determinado aumento de temperatura.
- A capacidade calorífica de 1 g de substância é chamada de **capacidade calorífica específica**, ou **calor específico**.
- A capacidade calorífica de 1 mol de substância pura é chamada de **capacidade calorífica molar**.

# Capacidade calorífica e calor específico

$$\text{Calor Específico} = \frac{(\text{quantidade de calor transferido})}{(\text{massa da subst.}) \times (\text{variação de temperatura})}$$

$$c = \frac{q}{m \times \Delta T} \quad \text{ou} \quad q = m \times c \times \Delta T$$

Por exemplo, são necessários 209 j para aumentar a temperatura de 50 gramas de água em 1K, logo o calor específico da água é:

$$c = \frac{209j}{50 \text{ g} \times 1 \text{ K}} = 4,18 \frac{j}{gK}$$

# Capacidade calorífica e calor específico

TABELA 5.2 Calores específicos de algumas substâncias a 298 K

Elementos		Compostos	
Substância	Calor específico (J/g K)	Substância	Calor específico (J/g K)
$N_2(g)$	1,04	$H_2O(l)$	4,18
$Al(s)$	0,90	$CH_4(g)$	2,20
$Fe(s)$	0,45	$CO_2(g)$	0,84
$Hg(l)$	0,14	$CaCO_3(s)$	0,82

# Capacidade calorífica e calor específico

1 - Qual a quantidade de calor necessária para aquecer 250 g de água de 22°C para 98°C?

2 – Qual a capacidade calorífica molar da água?

# Capacidade calorífica e calor específico

$$1 - q = m c \Delta T$$

$$\Delta T = 98^{\circ}\text{C} - 22^{\circ}\text{C} = 76^{\circ}\text{C} = 76\text{K}$$

$$q = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g K}} \times 250 \text{ g} \times 76 \text{ K} = 7,9 \times 10^4 \text{ J}$$

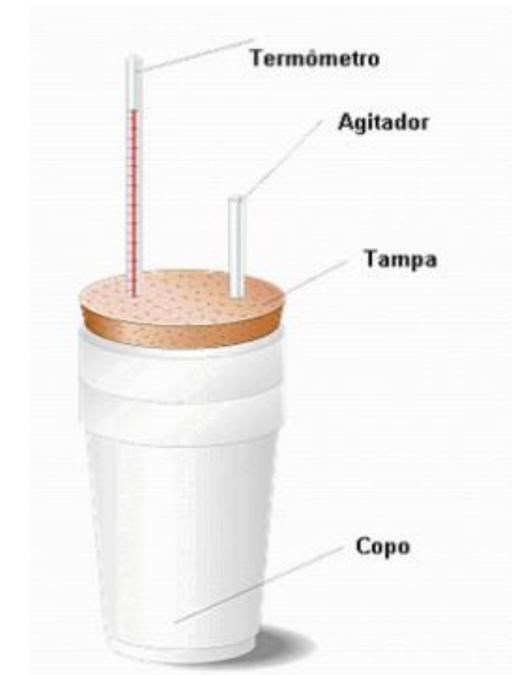
# Capacidade calorífica e calor específico

2 – A capacidade calorífica molar é a capacidade calorífica de 1 mol de substância. Utilizando os pesos atômicos do hidrogênio e do oxigênio, temos que  $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$

$$\textit{capacidade calorífica molar} = 4,18 \frac{j}{g K} \times \left( \frac{18 g}{mol} \right) = 75,2 \frac{j}{mol K}$$

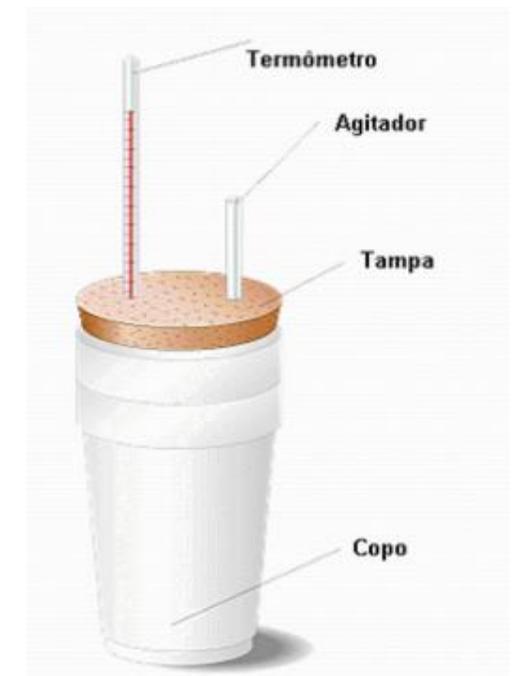
# Calorimetria a pressão constante

As técnicas e os equipamentos aplicados em calorimetria dependem da natureza do processo estudado. Para muitas reações, como as que ocorrem em solução, é fácil controlar a pressão para que  $\Delta H$  seja medido diretamente (Lembrar que  $\Delta H = q_p$ ).



# Calorimetria a pressão constante

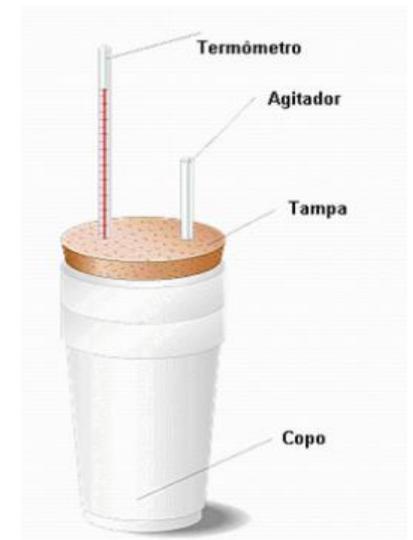
1. Supondo que a troca de energia entre sistema e vizinhança é desprezível, o calor obtida pela solução do calorímetro foi produzido pela reação química;
2. Para uma reação exotérmica o calor é "dispendido" pela reação e "recebido" pela solução, portanto, a temperatura aumenta. O contrario ocorre para reações endotérmica



# Calorimetria a pressão constante

3. O calor absorvido pela solução,  $q_{\text{solução}}$ , é igual em valor absoluto e de sinal contrário ao  $q_{\text{reação}}$ , ou seja,  $q_{\text{solução}} = -q_{\text{reação}}$ .

$$q_{\text{solução}} = \text{calor específico da solução} \times \text{massa da solução} \times \Delta T = -q_r$$



# Calorimetria a pressão constante

Quando um aluno mistura 50 mL de HCl 0,1 mol/L e 50 mL de NaOH 0,1 mol/L em um calorímetro de copo de isopor, a temperatura da solução resultante aumenta de 21°C para 27,5°C. Calcule a variação de entalpia para a reação, supondo que o calorímetro perde apenas uma quantidade desprezível de calor, que a densidade é 1g/mL e que seu calor específico é 4,18 j/gK.

# Calorimetria a pressão constante

$$q_{\text{reação}} = -(\text{calor específico da solução} \times \text{massa da solução} \times \Delta T)$$

$$\Delta T = 27,5^{\circ}\text{C} - 21^{\circ}\text{C} = 6,5^{\circ}\text{C} = 6,5\text{K}$$

$$d = \frac{m}{v} \equiv m = d \times v \equiv m = 100 \text{ mL} \times 1 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 100 \text{ g}$$

$$q_r = -\left(4,18 \frac{\text{J}}{\text{g K}}\right) \times (100 \text{ g}) \times 6,5 \text{ K} = -2,7 \times 10^3 \text{ J ou } -2,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = q_r = -2,7 \text{ kJ}$$

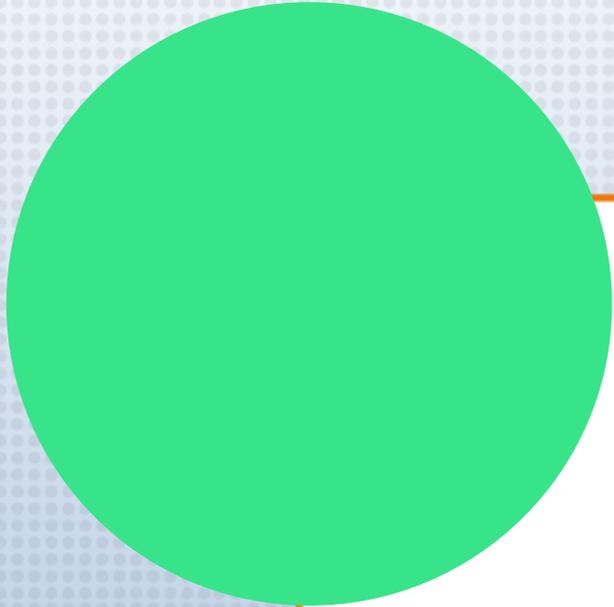
# Calorimetria a pressão constante

Para expresar a variação de entalpia em termos de quantidade de matéria precisamos considerar o número de mols envolvidos na reação.

$$M = \frac{n(\text{mol})}{V (\text{L})} = 0,05 \text{ L} \times 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,05 \text{ mol}$$

Assim, a variação de entalpia por mol de HCl é:

$$\Delta H = \frac{-2,7 \text{ kJ}}{0,05 \text{ mol}} = -54 \text{ kJ/mol}$$



**Até a próxima semana!!**