

Espaço
para Logo



Química Geral II

Termoquímica

Prof. Jefferson R. Souza



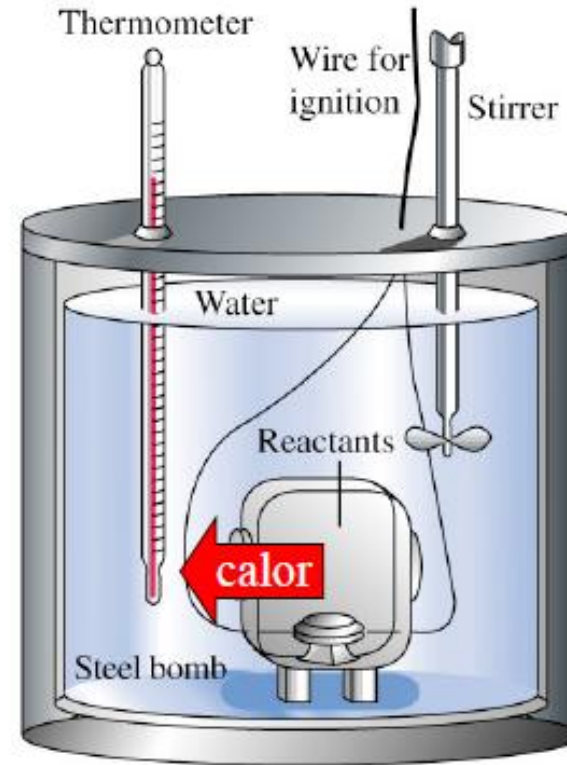
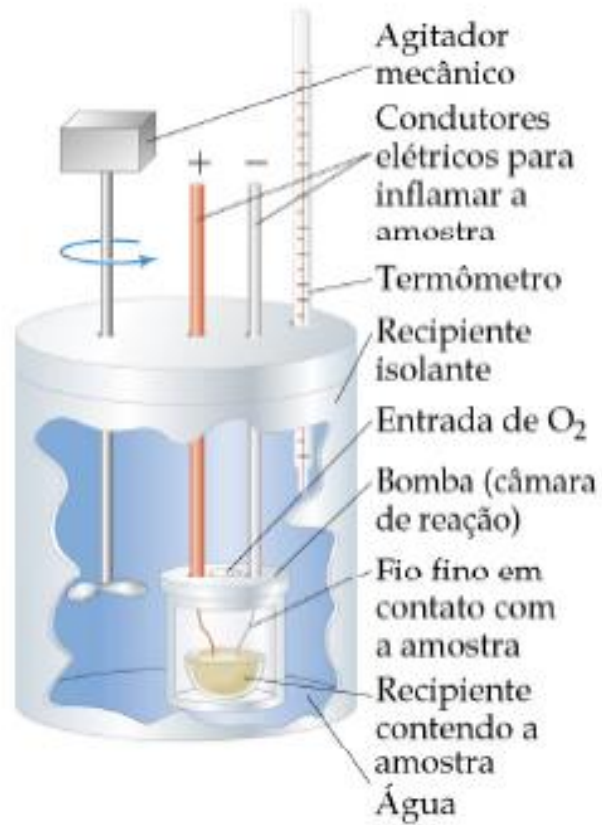
Química Analítica

- 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*

Calorimetria de volume constante

1. Pode ser utilizada para estudar a energia química potencial acumulada nas substâncias.
2. Normalmente utilizada para estudar a combustão de compostos orgânicos.
3. As reações de combustão são estudadas em um equipamento chamado **bomba calorimétrica**.

Calorimetria de volume constante



Calorimetria de volume constante

1. Para calcular o calor de combustão a partir do ΔT medido na bomba calorimétrica, precisamos conhecer o a **capacidade calorífica do calorímetro** (C_{cal}).
2. O C_{cal} é obtido pela combustão de uma amostra que libera certa quantidade de calor e pela determinação do ΔT resultante.

Calorimetria de volume constante

Exemplo:

1g de ácido benzóico, em uma bomba calorimétrica, produz 26,38 kJ de calor. Suponha que 1g de ácido benzóico sofre combustão em um calorímetro e tem sua temperatura aumentada em 4,857°C. A capacidade calorífica do calorímetro é:

$$C_{cal} = \frac{26,38kJ}{4,857^{\circ}C}$$

Assim, o calor liberado em uma reação pode ser obtido pela equação abaixo:

$$q_r = - C_{cal} \times \Delta T$$

Calorimetria de volume constante

Exemplo: Metilhidrazina (CH_6N_2) é comumente utilizado como um combustível líquido de foguete. A combustão da metilhidrazina é apresentada abaixo:



Quando 4g de metilhidrazina sofrem combustão em uma bomba calorimétrica, a temperatura do calorímetro aumenta de 25°C para $39,5^\circ\text{C}$.

Em um **experimento separado**, a capacidade calorífica total do calorímetro é medida, encontrando-se o valor de $7,794 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$. Qual é o calor de reação para a combustão de um mol de CH_6N_2 nesse calorímetro?

$$q_r = - C_{\text{cal}} \times \Delta T$$

Calorimetria de volume constante

- Calor liberado por 4g de amostra

$$\Delta T = 39,5^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C} = 14,5^{\circ}\text{C}$$

$$q_r = -C_{cal} \times \Delta T = -7,794 \frac{\text{kJ}}{^{\circ}\text{C}} \times 14,5^{\circ}\text{C}$$

$$q_r = -113 \text{ kJ}$$

*Calor Liberado por mol de CH_6N_2

Massa Molar do $\text{CH}_6\text{N}_2 = 46,1 \text{ g/mol}$

$$q_r = \left(\frac{-113 \text{ kJ}}{4 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{46,1 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = -1,3 \times 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Calorimetria de volume constante

Exercício

Uma amostra de 0,5865 g de ácido láctico ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) é queimada em um calorímetro cuja capacidade calorífica é $4,812 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. A temperatura aumenta de $23,1^\circ\text{C}$ para $24,95^\circ\text{C}$. Calcule o calor de combustão de a) ácido acético por grama e b) por mol.

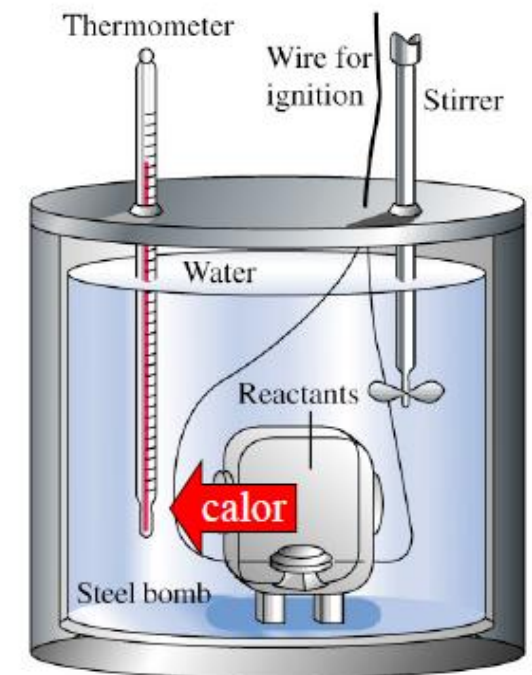
Resposta: a) $-15,2 \text{ kJ/g}$ e b) -1370 kJ/mol

Calorimetria de volume constante vs a pressão constante

Espaço
para Logo

Como $\Delta E = q + w$, então o calor medido na ausência de trabalho (volume constante) é igual a energia interna do sistema.

1. As reações em uma bomba calorimétrica ocorre à volume constante, logo, o calor transferido corresponde mais apropriadamente à variação de energia interna;
2. Um calorímetro de pressão constante mede a variação de entalpia



Capacidade calorífica dos gases

Definimos anteriormente que a capacidade calorífica como: $C = \frac{q}{\Delta T}$

1. De acordo com a primeira lei da termodinâmica temos que o calor transferido a volume constante pode ser identificado como a energia interna, ΔE . Assim, a capacidade calorífica a volume constante (C_v) é:

$$C_v = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

2. De maneira semelhante temos que a capacidade calorífica a pressão constante é:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Capacidade calorífica dos gases

1. Os valores de C_p e C_v de sólidos e líquidos possuem valores comparáveis. O mesmo não ocorre com os gases.
2. Podemos utilizar a equação da entalpia e dos gases ideais para obter uma relação quantitativa entre C_p e C_v para um gás ideal.

Entalpia $H = E + PV$

Gases ideais $PV = nRT$

Substituindo:

$$H = E + nRT$$

Quando uma amostra de um gás ideal é aquecida, H , E e a T apresentam variação, então:

$$\Delta H = \Delta E + nR\Delta T$$

Capacidade calorífica dos gases

A capacidade calorífica à pressão constante (C_p) pode ser expressa como:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E + nRT}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + nR = C_v + nR$$

$$C_p = C_v + nR$$

Se dividirmos essa equação pelo número de mols teremos a relação entre as capacidades caloríficas molares à pressão e a volume constante:

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

Como exemplo, o valor de $C_{v,m}$ do argônio é $12,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, logo, o valor correspondente em pressão constante ($C_{p,m}$) é $12,8 + 8,3 = 21,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, uma diferença de 65%.

Relação entre ΔH e ΔE

Em reações em que gases não são produzidos nem consumidos, a diferença entre ΔH e ΔE é desprezível e podemos considerar $\Delta H = \Delta E$. Entretanto, se um gás é formado na reação, muito trabalho é realizado para dar lugar aos produtos gasosos, o que pode gerar uma diferença significativa. A lei dos gases ideais pode ser utilizada para relacionar ΔH e ΔE .

$$H_{inicial} = E_{inicial} + PV_{inicial} = E_{inicial} + n_{inicial}RT$$

$$H_{Final} = E_{Final} + PV_{Final} = E_{Final} + n_{Final}RT$$

A diferença é:

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial} = \Delta E + (n_{final} - n_{inicial})RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{gás}RT$$

Relação entre ΔH e ΔE

Exemplo: Um calorímetro, em volume constante, mostrou que a perda de calor que acompanha a combustão de 1 mol de moléculas de glicose na reação é 2559 kJ em 298 K, ou seja, $\Delta E = -2559 \text{ kJ}$. Qual é a variação de entalpia da mesma reação?

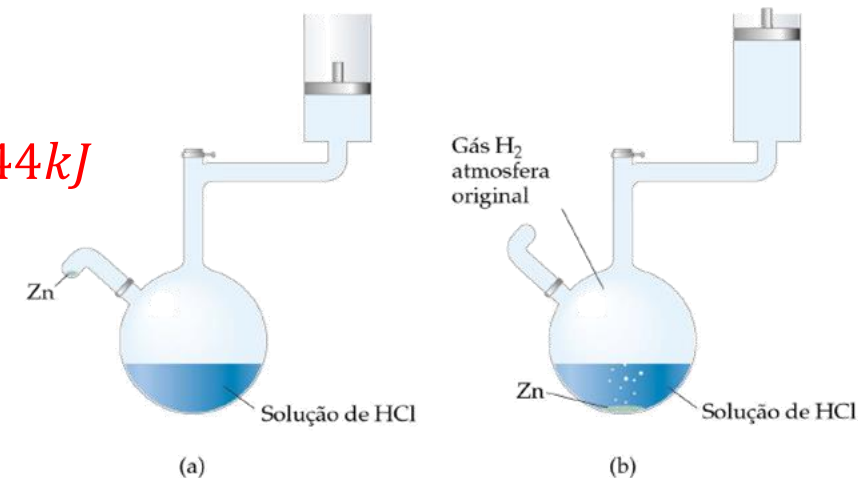


Etapa 1: Encontre $\Delta n_{\text{gás}}$

$$\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}} = 12 - 6 = +6 \text{ mol}$$

Etapa 2: $\Delta H = \Delta E + \Delta n_{\text{gás}}RT$

$$\Delta H = -2559 \text{ kJ} + \left(6 \text{ mol} \times 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times 298 \text{ K} \times \frac{\text{kJ}}{1000\text{J}} \right) = -2544 \text{ kJ}$$



Lei de Hess

Espaço para Logo

Considere a reação hipotética: $A \longrightarrow B$ $\Delta H_x = ? ? ? ?$

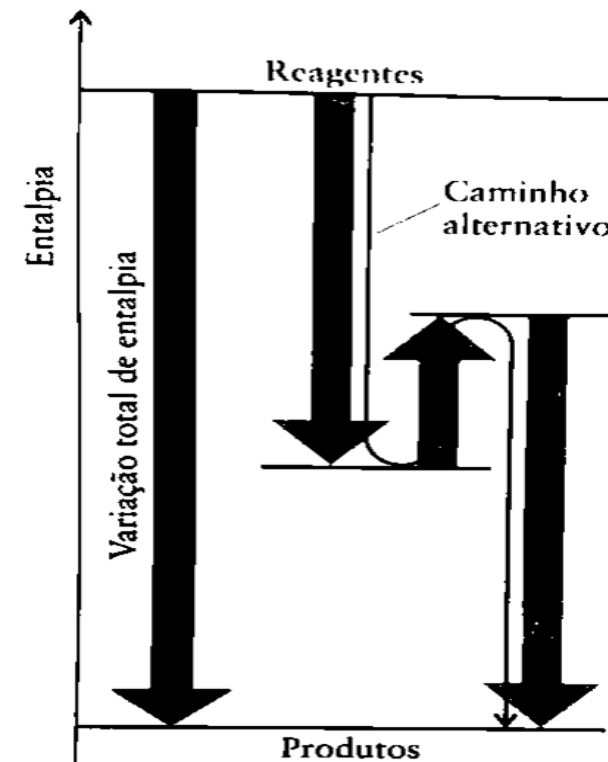
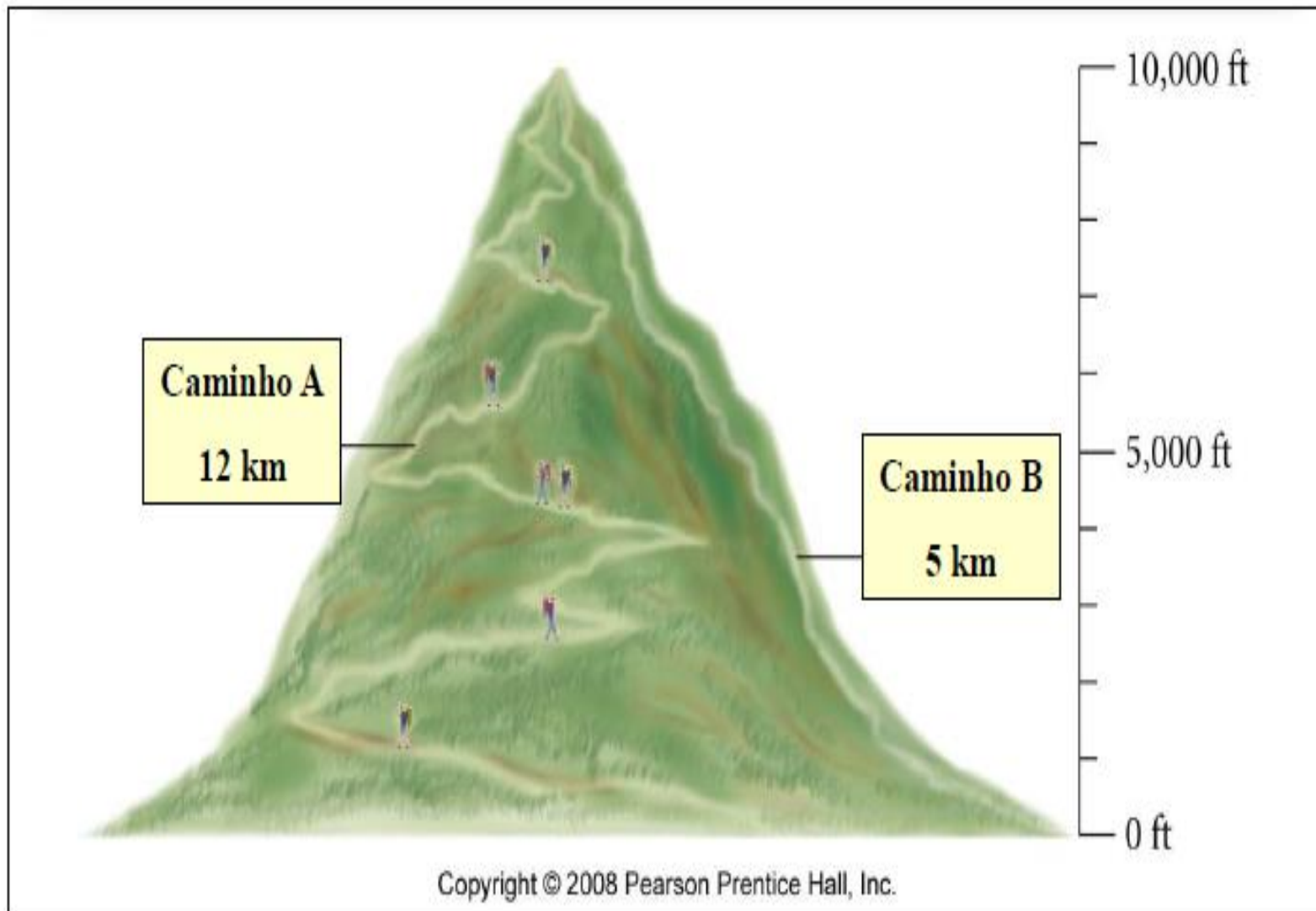


FIGURA 6.30 Se a reação total pode ser separada em um conjunto de etapas, então a entalpia da reação total é a soma das entalpias de reação de cada etapa. Nenhuma das etapas é necessariamente uma reação que ocorra de fato em laboratório.

Lei de Hess

“A entalpia da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida.”

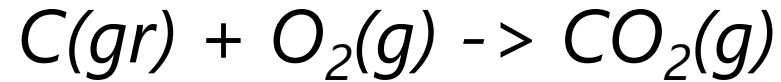
Peter Atkins, Princípios de Química, Questionando a vida moderna

“A lei de Hess estabelece que se uma reação for executada em uma série de etapas, o ΔH para a reação será igual à soma das variações de entalpia para as etapas individuais.”

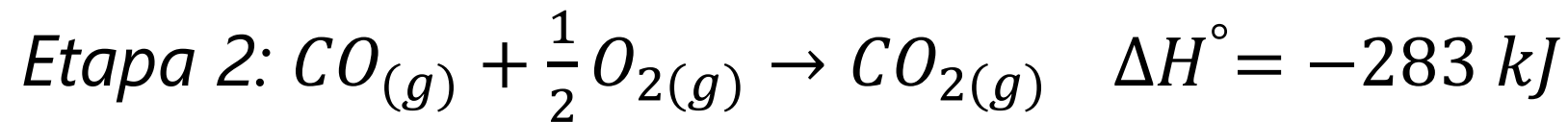
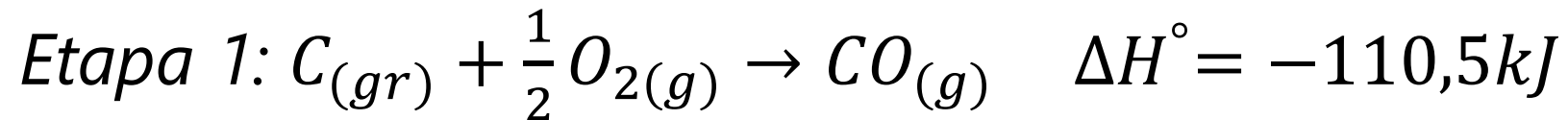
Brown, Química, a ciência central

Lei de Hess

Vamos examinar a oxidação do carbono, na forma de grafita, representado por $C(gr)$, a dióxido de carbono.

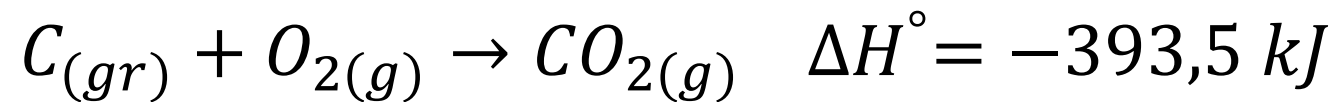
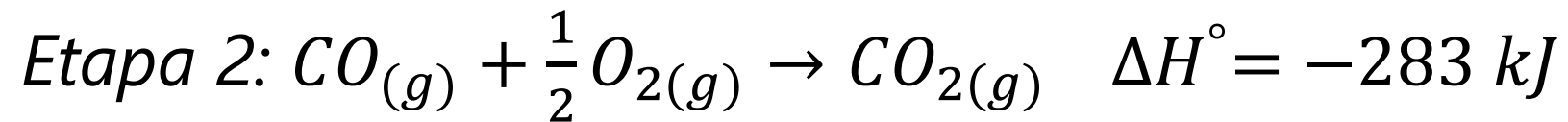
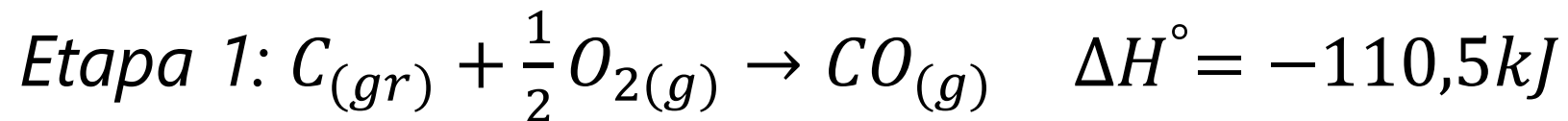


Essa reação pode ser realizada em duas etapas:



Lei de Hess

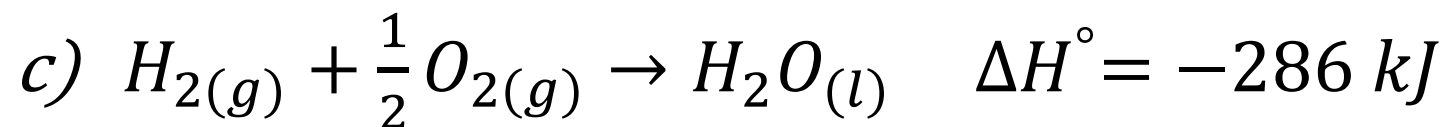
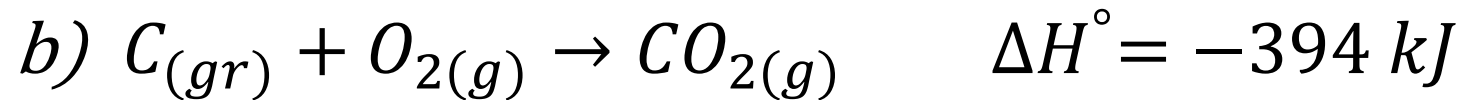
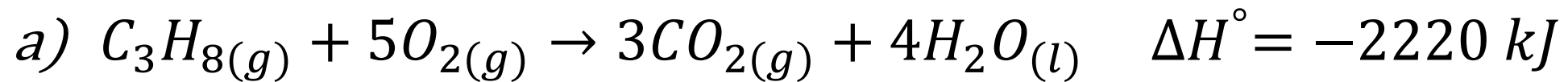
Somando as reações, temos:



Lei de Hess

Exemplo: Considere a síntese do propano, C_3H_8 , usado como combustível em fogões de acampamentos: $3C_{(gr)} + 4H_{2(g)} \rightarrow C_3H_{8(g)}$

OBS: É difícil medir o ΔH dessa reação. As entalpias de reações de combustão, porém, são mais fáceis de medir. Temos os dados experimentais:

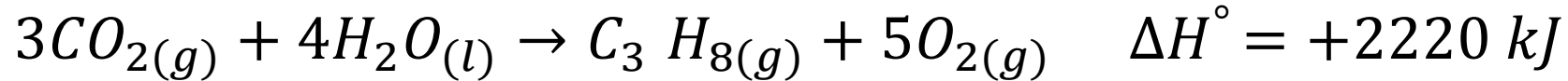


Lei de Hess

1. Multiplique a equação (b) por 3



2. Inverta a equação (a) mudando o sinal da entalpia

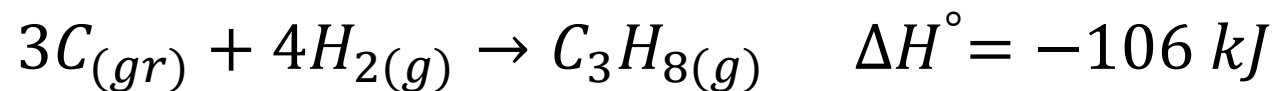
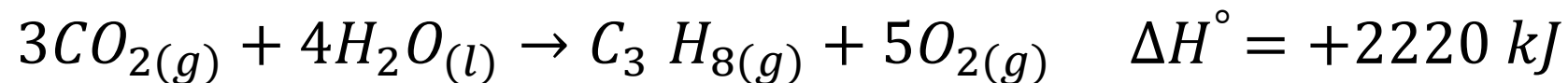


3. Multiplique a equação (c) por 4



Lei de Hess

4. Some as reações



Entalpia de formação

1. *Estado Padrão = A forma pura de uma substância em 1 bar. Para um soluto, na concentração de 1 mol/L.*
2. *Entalpia padrão de formação (ΔH_f°) = A entalpia padrão de reação, **por mol**, na síntese de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável, em 1 bar e na temperatura especificada.*
3. *Entalpia padrão de reação (ΔH_r°) = A diferença entre as **entalpias molares** dos produtos e reagentes de uma reação em seus estados padrão.*

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

Onde n = coeficientes estequiométricos

Entalpia de formação

ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS, ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)							
Substância	ΔH°_f	Substância	ΔH°_f	Substância	ΔH°_f	Substância	ΔH°_f
Ag(s)	0	Ca(s)	0	HNO ₃ (l)	-173,2	NaHCO ₃ (s)	-947,7
AgBr(s)	-100,4	CaBr ₂ (s)	-682,8	H ₂ SO ₄ (l)	-811,3	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131,0
AgCl(s)	-127,0	CaCO ₃ (s)	-1207,0	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	-487,0	NaCl(s)	-411,0
Al(s)	0	CaCl ₂ (s)	-795,0	Hg(l)	0	NaOH(s)	-426,8
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8	CaO(s)	-635,5	Hg(g)	60,8	Na ₂ SO ₄ (s)	-1384,5
C(graf)	0	Ca(OH) ₂ (s)	-986,6	I ₂ (s)	0	O ₂ (g)	0
CO(g)	-110,5	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O(s)	-1432,7	K(s)	0	Pb(s)	0
CO ₂ (g)	-393,5	CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	-2021,1	KCl(s)	-435,9	PbO(s)	-219,2
CH ₄ (g)	-74,8	Cl ₂ (g)	0	K ₂ SO ₄ (s)	-1433,7	S(s)	0
CH ₃ Cl(g)	-82,0	Fe(s)	0	N ₂ (g)	0	SO ₂ (g)	-296,9
CH ₃ I(g)	14,2	Fe ₂ O ₃ (s)	-822,2	NH ₃ (g)	-46,2	SO ₃ (g)	-395,2
CH ₃ OH(l)	-238,6	H ₂ O(g)	-241,8	NH ₄ Cl(s)	-315,4		
CO(NH ₂) ₂ (s)	-333,2	H ₂ O(l)	-285,9	NO(g)	90,4		
CO(NH ₂) ₂ (aq)	-391,2	H ₂ (g)	0	NO ₂ (g)	33,8		
C ₂ H ₂ (g)	226,8	H ₂ O ₂ (l)	-187,6	N ₂ O(g)	81,6		
C ₂ H ₄ (g)	52,3	HBr(g)	-36,0	N ₂ O ₄ (g)	9,7		
C ₂ H ₆ (g)	-84,7	HCl(g)	-92,3	N ₂ O ₅ (g)	11,0		
C ₂ H ₅ OH(l)	-227,6	HI(g)	26,6	Na(s)	0		

Entalpia de formação

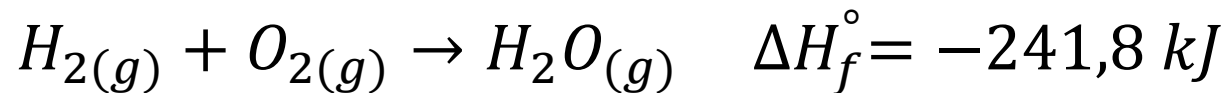
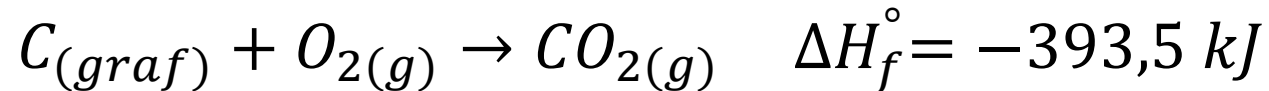
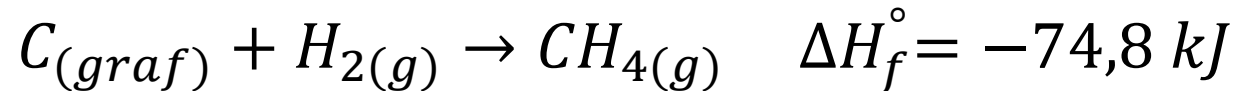
Seja a reação: $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

Calcule a entalpia de reação.

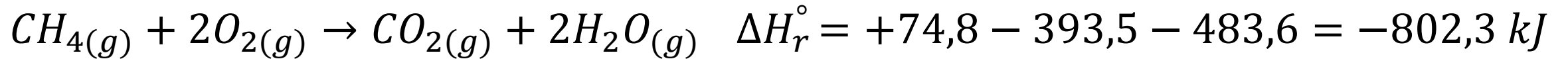
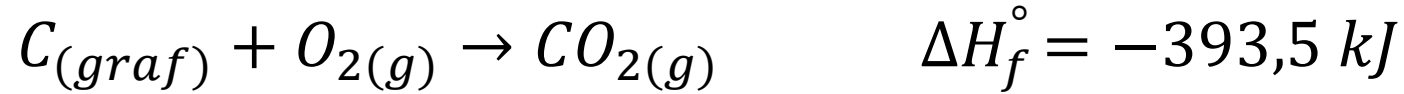
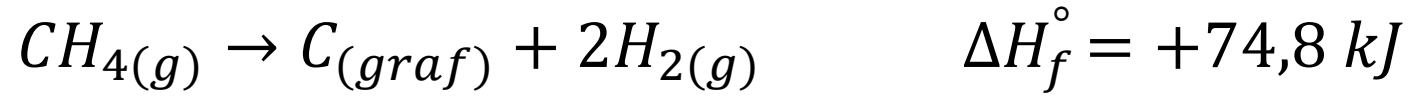
Utilizando a equação $\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$

$$\Delta H_{\text{reação}}^\circ = (-393,5) + 2(-241,8) - [(-74,8) + 2(0)] = -802,3 \text{ kJ}$$

Utilizando a lei de Hess



Entalpia de formação



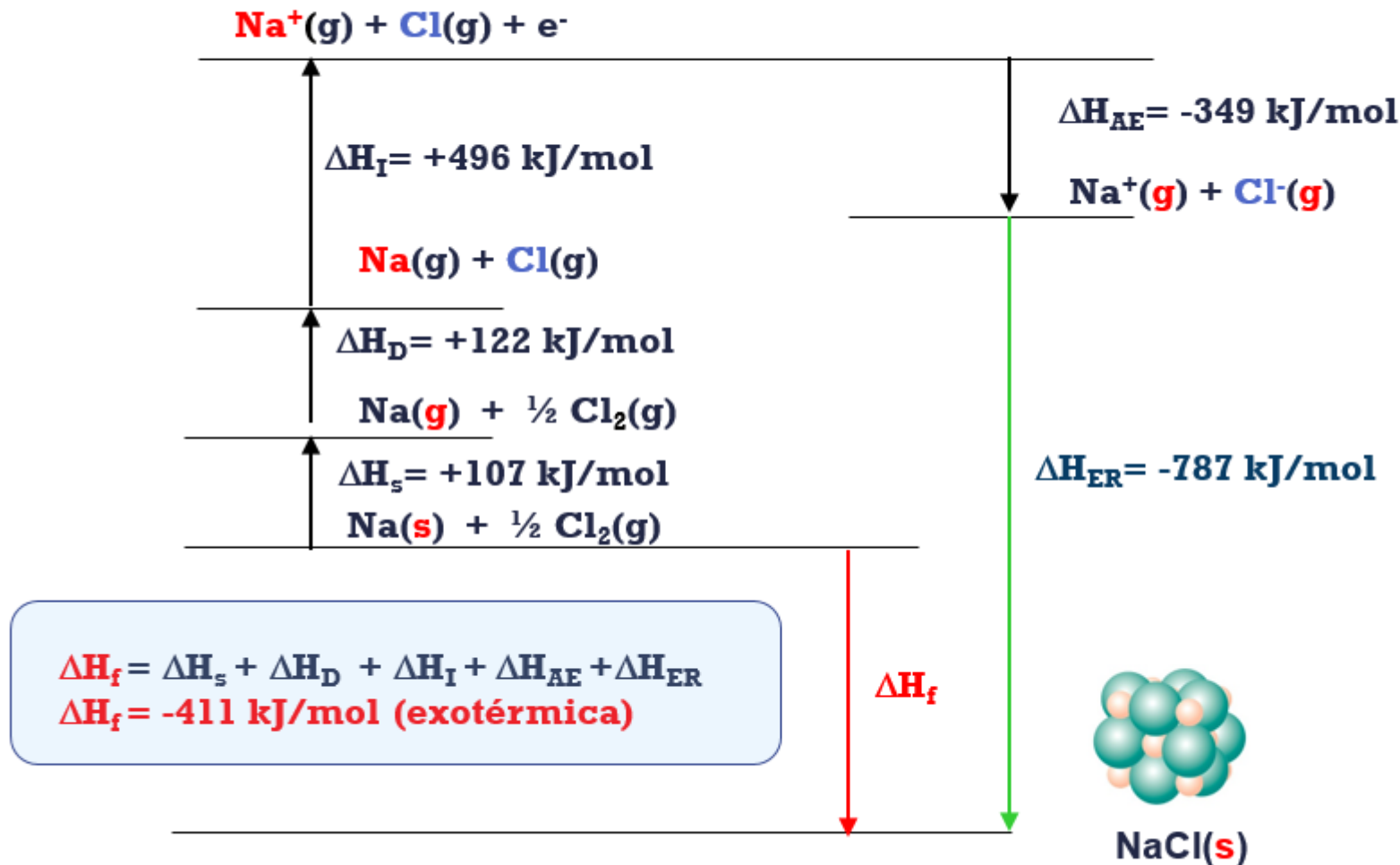
Ciclo de Born-Haber

Energia de rede: é a energia necessária para separar completamente um mol de um composto sólido iônico em íons gasosos.

A energia de rede é um conceito útil porque ela se relaciona diretamente à estabilidade de um sólido iônico. Ela não pode ser determinada diretamente por experimento, mas **pode ser calculada pela visualização** da formação de um composto iônico como ocorre **em uma série de etapas bem definidas.**

Ciclo de Born-Haber

ENERGIAS ASSOCIADAS À FORMAÇÃO DE COMPOSTOS IÔNICOS



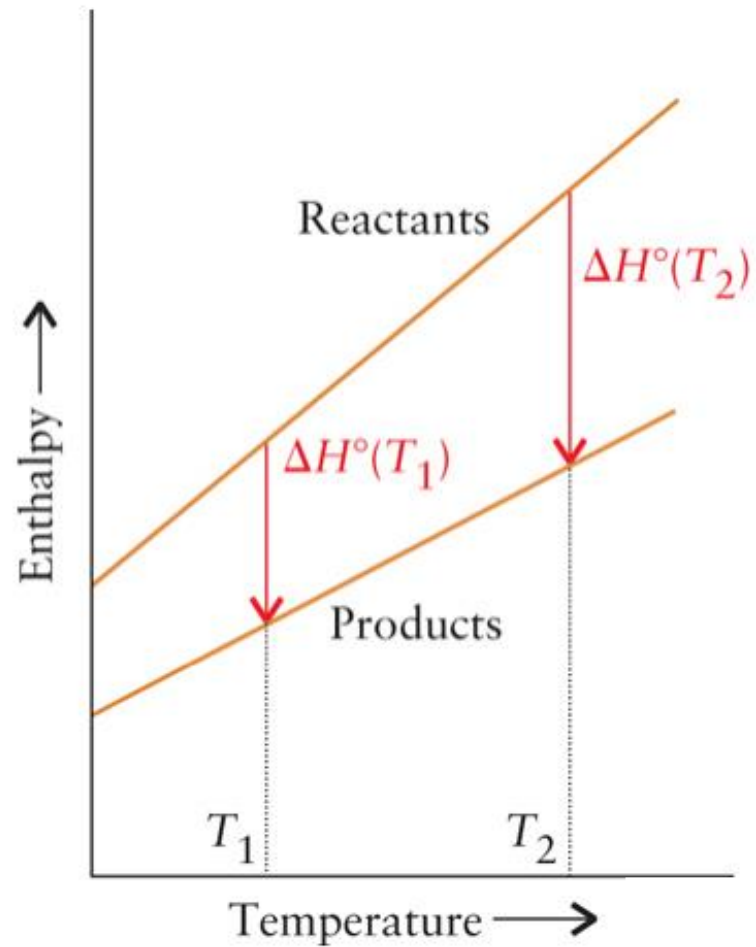
Ciclo de Born-Haber para 1 mol de NaCl



Varição da Entalpia de Reação com a Temperatura

1. As entalpias dos reagentes e produtos aumentam com a temperatura,
2. Se a entalpia total dos reagentes aumenta mais do que a dos produtos para um mesmo ΔT então a reação adquire um comportamento mais exotérmico.

Variação da Entalpia de Reação com a Temperatura



Varição da Entalpia de Reação com a Temperatura

Lei de Kirchhoff

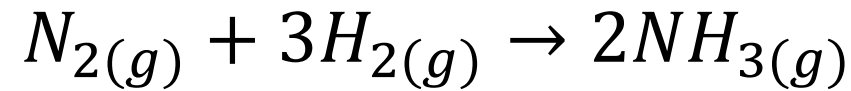
$$\Delta H_r^\circ(T_2) = \Delta H_r^\circ(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_p$$

Para utilizar a Lei de Kirchhoff precisamos conhecer a diferença entre as capacidades caloríficas molares dos produtos e reagentes:

$$\Delta C_p = \sum n C_{p,m}(\text{produtos}) - \sum n C_{p,m}(\text{reagentes})$$

Variação da Entalpia de Reação com a Temperatura

A entalpia de reação padrão de formação de $\text{NH}_3(g)$ é $-92,22 \text{ kJ/mol}$, em 298 K . A síntese industrial ocorre em $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Qual é a entalpia padrão da reação nessa temperatura?



Dados, $C_{p,m}$

$$\text{NH}_{3(g)} = 35,06 \text{ J/(mol K)}$$

$$\text{N}_{2(g)} = 29,12 \text{ J/(mol K)}$$

$$\text{H}_{2(g)} = 28,82 \text{ J/(mol K)}$$

Varição da Entalpia de Reação com a Temperatura

$$\Delta C_p = \sum n C_{p,m}(\text{produtos}) - \sum n C_{p,m}(\text{reagentes})$$

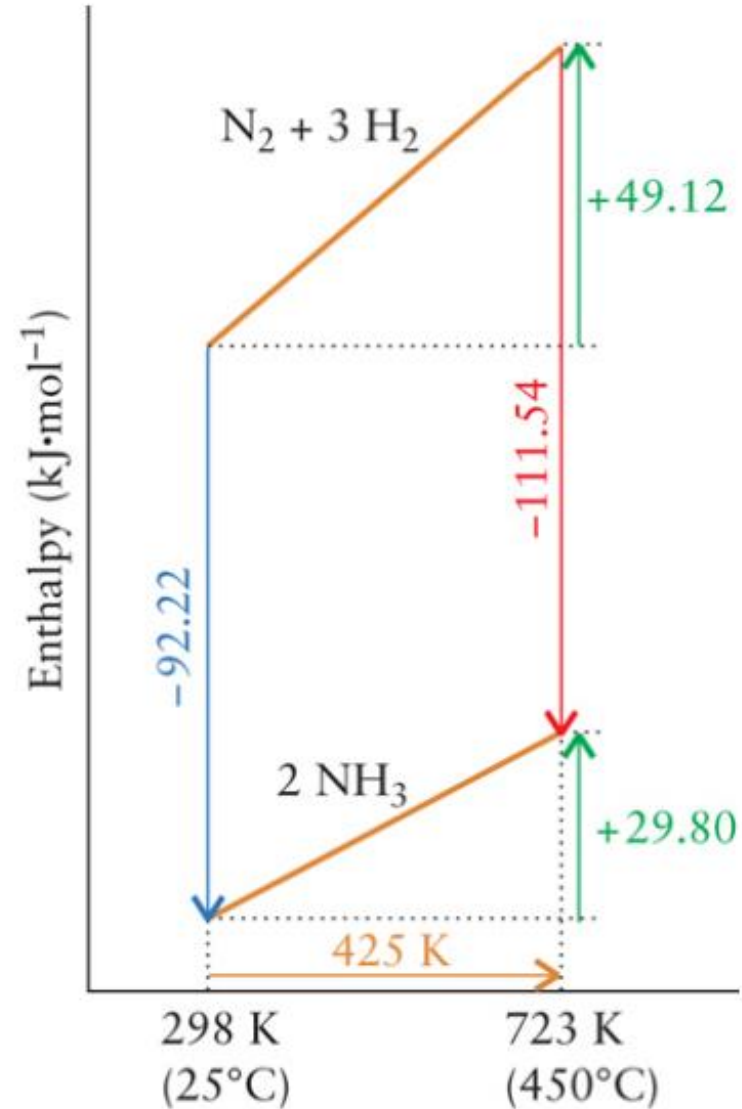
$$\Delta C_p = 2 \times \left(35,06 \frac{J}{\text{mol K}} \right) - \left[1 \times \left(29,12 \frac{J}{\text{mol K}} \right) + 3 \times \left(28,82 \frac{J}{\text{mol K}} \right) \right] = -45,46 \frac{J}{\text{mol K}}$$

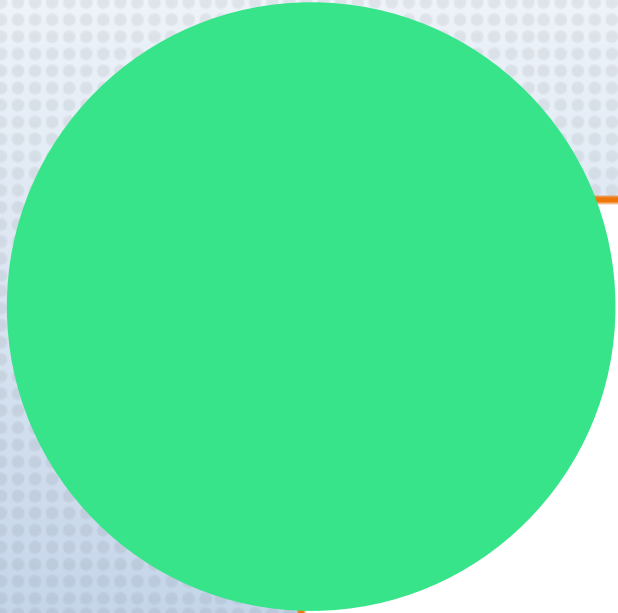
$$T_2 - T_1 = (450 + 273) - 298 = 425 K$$

$$\Delta H_r^\circ(T_2) = \Delta H_r^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta C_p$$

$$\Delta H_r^\circ(450^\circ\text{C}) = -92,22 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 425 K \times \left(-45,46 \frac{J}{\text{mol K}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 J} \right) = -111,54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Varição da Entalpia de Reação com a Temperatura





Até a próxima semana!!