Termoquímica

Estudo dos processos de transferência de energia que ocorrem durante as transformações químicas e algumas transformações físicas.

1. Formas de energia

- Energia potencial (E_{pot}): relacionada à posição relativa de corpos.
- Energia cinética (E_{cin}): relacionada ao movimento de corpos.
- Energia interna (U): SE_{cin}, E_{pot} de átomos, moléculas, etc. que constituem um corpo.

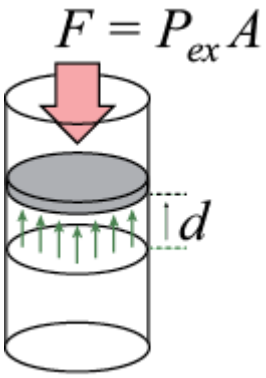
2. Calor

Fluxo de energia devido à diferença de temperatura entre dois corpos. O calor flui sempre do corpo mais quente para o mais frio.

2.1. Transferência de energia na forma de calor

Trabalho (w)

Qualquer transferência de energia diferente de calor. Ex: trabalho de expansão de um gás, trabalho elétrico, etc.



Trabalho de expansão de um gás: $w = P \cdot \Delta V$

3. Transformações e Conservação de Energia

As transformações da energia em suas diferentes formas são muito comuns no nosso dia-a-dia.

4. **1ª Lei da Termodinâmica:**
   A energia total do universo deve ser conservada.

- Sistema: parte do universo que está sendo estudada
- Vizinhanças: restante do universo

Sistema + Vizinhanças = universo

Limite: separa o sistema e vizinhanças

$\Delta U = q + \omega$

A variação da energia interna de um sistema é resultado de transferência de energia na forma de calor e trabalho.

Obs.:

- se energia flui para dentro do sistema, o sinal é positivo (+)
- se energia flui para fora do sistema, o sinal é negativo (-)

$q > 0$: o calor flui para dentro do sistema

$q < 0$: o calor flui para fora do sistema

$w > 0$: o trabalho é realizado sobre o sistema

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

- Entalpia (H) – transferência de calor a pressão constante.

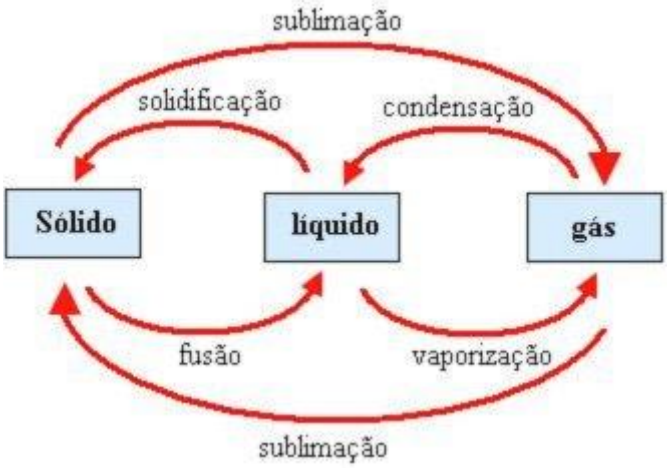
Obs.: reações realizadas em sistemas abertos ocorrem a pressão praticamente constante igual à pressão atmosférica.

Reações que ocorrem dentro do nosso corpo ocorrem a volume constante e pressão variável.

5. Classificação das reações

- Exotérmicas – são reações que liberam calor ($\Delta H < 0$). Os produtos são mais estáveis que os reagentes.
- Endotérmicas – são reações que absorvem calor ($\Delta H > 0$). Os reagentes são mais estáveis que os produtos.

Entalpia e mudanças de fase



Nas mudanças de fase em que as moléculas ficam mais separadas, é necessário fornecer energia, logo DH > 0, são processos endotérmicos.

Ex: DH_{vap}, DH_{fus}

Nas mudanças de fase em que as moléculas ficam mais unidas, energia é liberada, logo DH < 0, são processos exotérmicos.

Ex: DH_{sol}, DH_{cond}

OBS.: $DH_{vap} = - DH_{cond}$

$DH_{fus} = - DH_{sol}$

Fatores que influenciam o ΔH de uma reação

- Estado físico dos reagentes e produtos.

$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O(g)$ ΔH = -57,8 kcal/mol

$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O(l)$ ΔH = -68,3 kcal/mol

- Temperatura em que a reação ocorre.

A quantidade de calor deve ser somada ou subtraída da entalpia da reação em obediência ao princípio de conservação de energia.

- Pressão em que a reação ocorre
- Pressões muito altas alteram o valor de ΔH para reações em fase gasosa.
- Quantidade de matéria

Ex.:

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$ ΔH = -44,2 kcal/mol

$2H_{2(g)} + 2Cl_{2(g)} \rightarrow 4HCl_{(g)}$ ΔH = -88,4 kcal/mol

- Presença ou não de solvente.

6. **Tipos de calor**

Calor sensível – provoca apenas variação de temperatura (grau de agitação molecular muda). É calculado pela equação abaixo, onde Q é o calor sensível, m a massa do corpo e ΔT é a variação de temperatura.

$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$

Calor latente – provoca alteração no estado físico do corpo (separação entre as moléculas). É calculado pela equação abaixo, onde Q é o calor latente, m a massa do corpo e L é o calor latente (J/g) da transformação. L depende do composto e da transformação física.

$Q = m \cdot L$

Lei de Hess

A lei de Hess, que é experimental, de fundamental importância no estudo da termoquímica, estabelece que: o calor liberado ou absorvido numa reação química independe dos estados intermediários pelos quais a reação passa, ou seja, a variação de entalpia em uma reação química depende apenas dos estados inicial e final da reação.

A variação da entalpia pode ser calculada subtraindo a entalpia inicial (antes da reação) da entalpia final (depois da reação):

$$\Delta H = H_f - H_i$$

Outra forma de calcular é através da soma das entalpias em cada uma das reações intermediárias. Independente do número e tipo das reações.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

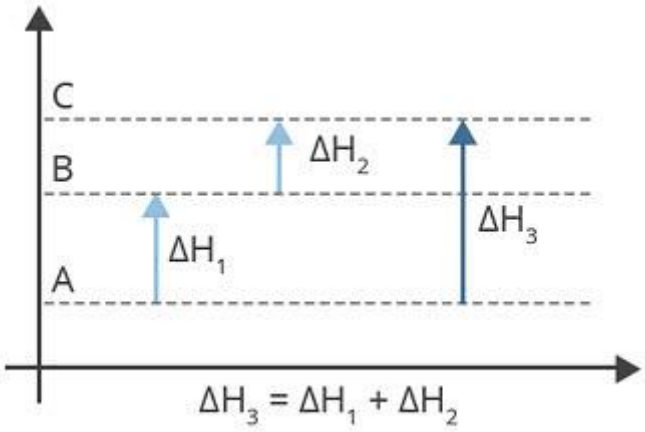
Uma vez que esse cálculo considera apenas os valores inicial e final, conclui-se que a energia intermédia não influencia no resultado da sua variação. Trata-se de um caso particular do Princípio da Conservação de Energia, a Primeira Lei da Termodinâmica.

A Lei de Hess pode ser calculada como uma equação matemática. Para isso, é possível realizar as seguintes ações:

- Inverter a reação química, nesse caso o sinal do ΔH também deve ser invertido;
- Multiplicar a equação, o valor do ΔH também deve ser multiplicado;
- Dividir a equação, o valor do ΔH também deve ser dividido.
-

Diagrama de entalpia

A Lei de Hess também pode ser visualizada através de diagramas de energia:



O diagrama acima mostra os níveis de entalpia. Nesse caso, as reações sofridas são endotérmicas, ou seja, há absorção de energia.

ΔH_1 é a variação de entalpia que acontece de A para B. Suponhamos que ela seja 122 kj.

ΔH_2 é a variação de entalpia que acontece de B para C. Suponhamos que ela seja 224 kj.

ΔH_3 é a variação de entalpia que acontece de A para C.

Assim, nos importa saber o valor de ΔH_3, pois corresponde à variação de entalpia da reação de A para C.

Podemos descobrir o valor de ΔH_3, a partir da soma da entalpia em cada uma das reações:

$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$\Delta H_3 = 122$ kj + 224 kj

$\Delta H_3 = 346$ kj

Ou $\Delta H = H_f - H_i$

$\Delta H = 346$ kj – 122 kj

$\Delta H = 224$ kj

Exemplos de questões aplicadas:

1. (Fuvest-SP) Com base nas variações de entalpia associadas às reações a seguir:

$$N_{2(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow 2\ NO_{2(g)}\ \Delta H1 = +67{,}6\ kJ$$

$$N_{2(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}\ \Delta H2 = +9{,}6\ kJ$$

Pode-se prever que a variação de entalpia associada à reação de dimerização do NO_2 será igual a:

$$2\ N_{O2(g)} \rightarrow 1\ N_2O_{4(g)}$$

a) –58,0 kJ

b) +58,0 kJ

c) –77,2 kJ

d) +77,2 kJ

e) +648 Kj

Resolução:

Passo 1: Inverter a primeira equação. Isso porque o $NO_{2(g)}$ precisa passar para o lado dos reagentes, conforme a equação global. Lembre-se que ao inverter a reação o $\Delta H1$ também inverte o sinal, passando para negativo.

A segunda equação é conservada.

$$2\ NO_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\ O_{2(g)}\ \Delta H1 = -\ 67{,}6\ kJ$$

$$N_{2(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}\ \Delta H2 = +9{,}6\ kJ$$

Passo 2: Observe que $N_{2(g)}$ aparece nos produtos e reagentes e o mesmo acontece com 2 mol de $O_{2(g)}$.

$$2\ NO_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\ O_{2(g)} \Delta H1 = -\ 67{,}6\ kJ$$

$$N_{2(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}\ \Delta H2 = +9{,}6\ kJ$$