

# Química-Física I

## Aula 11-13

---

- **Termoquímica**



## 8. Termoquímica

O termo Termoquímica é normalmente utilizado para designar o estudo das trocas de energia sob a forma de calor (energia interna ou entalpia, consoante o processo é a volume ou a pressão constante) que acompanham as reacções químicas e alguns processos físicos com elas relacionados (e.g. fusões, vaporizações, dissoluções, etc.)

A maior parte das reacções que interessa estudar em Química e Bioquímica ocorrem a pressão constante. Nessas condições, é a entalpia (e não a energia interna) que deve ser utilizada para dar conta dos fluxos de calor entre o sistema e a vizinhança. Por isso, a discussão da Termoquímica será aqui essencialmente centrada no conceito de entalpia. Como vimos, processos em que o sistema liberta calor (entalpia negativa) dizem-se **exotérmicos** e processos em que o sistema absorve calor (entalpia positiva) dizem-se **endotérmicos**.

### 8.1 Estado padrão e temperatura de referência

As variações de entalpia associadas a transformações físicas ou químicas dependem da natureza e do estado físico das substâncias presentes nos estados inicial e final, e de condições experimentais como a pressão, a temperatura, ou a concentração. Por conveniência, essas variações são normalmente calculadas a partir de valores que se referem a processos padrão. Nestes processos todas as espécies envolvidas se encontram no **estado padrão** e a uma **temperatura de referência** (normalmente 298.15 K). São estes valores que se encontram invariavelmente nas bases de dados.

Por definição:

- O estado padrão de uma substância **sólida ou líquida** corresponde a essa substância pura à pressão de 1 bar ( $10^5$  Pa).
- Para um **gás puro** o estado padrão consiste no gás ideal à pressão de 1 bar ou, o que é equivalente, ao gás real a pressão nula.

Para indicar que uma dada grandeza se refere ao estado padrão utiliza-se o símbolo “°”. Por exemplo, a pressão padrão representa-se por  $p^\circ$  e a entalpia molar padrão de uma substância é designada por  $H_m^\circ$ .

A **temperatura não faz parte da definição de estado padrão**. Assim, por exemplo:

- O estado padrão do vapor de água a 100 K corresponde ao vapor de água puro a 100 K e à pressão de 1 bar.
- O estado padrão do vapor de água a 298 K corresponde ao vapor de água puro a 298 K e à pressão de 1 bar.

É no entanto comum reportar os dados termodinâmicos à **temperatura de referência** de 298.15 K.

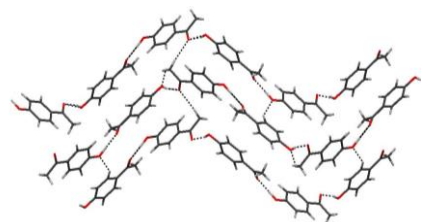
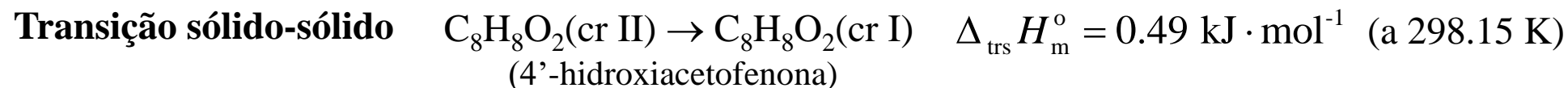
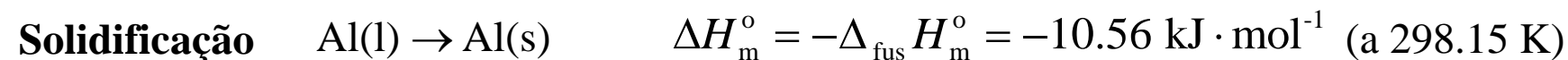
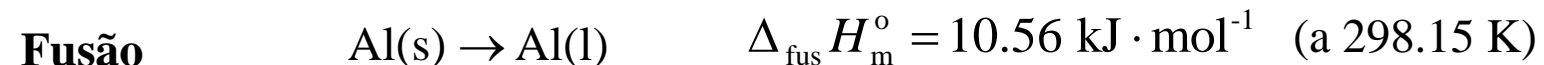
Convém finalmente referir, que **o estado padrão é um estado convencional. Não necessita ser estável ou, sequer, realizável na prática**. Assim, o estado padrão do vapor de água a 298.15 K e à pressão de 1 bar, é o vapor de água a 1 bar. Mas nessas condições o vapor de água não é estável e condensaria imediatamente obtendo-se água líquida.

## 8.2 Grandezas termoquímicas

### 8.2.1 Entalpias de mudança de fase

Há várias transformações físicas que interessa considerar quando se analisam processos químicos ou bioquímicos. As respectivas entalpias são representadas por símbolos que contêm bastante Informação. Por exemplo, o símbolo da entalpia de fusão molar padrão e pode ser decodificado conforme ilustrado na Figura 11.1

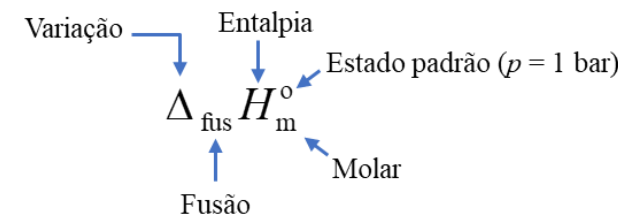
Apresentam-se seguidamente exemplos de entalpias associadas a diversas transformações de fase:



(forma cristalina II)

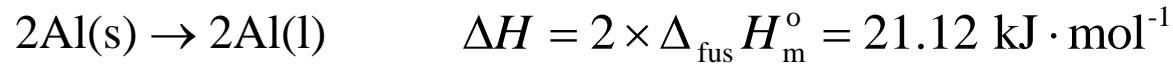
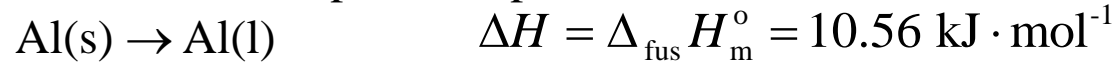


(forma cristalina I)



**Figura 11.1.** Símbolo que designa entalpia de fusão molar padrão

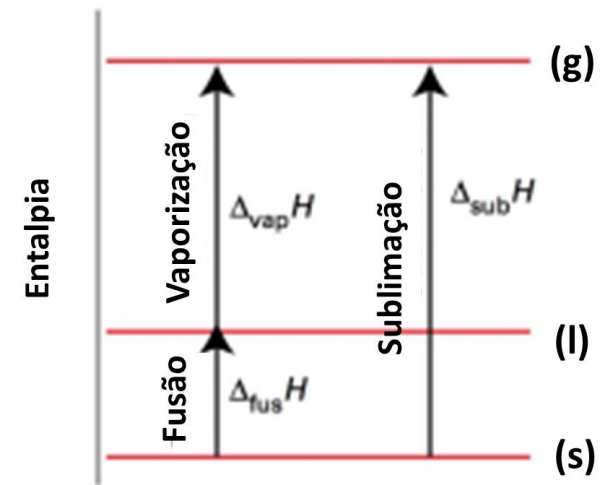
Os dados acima indicados referem-se a 1 mol. O valor da variação de entalpia associada a um dado processo aumenta na proporção da quantidade de substância. Assim, por exemplo:



Uma vez que a entalpia é uma função de estado a sua variação não deve depender do número de passos envolvidos na passagem do estado inicial ao estado final. Assim, por exemplo, a variação de entalpia associada à passagem direta do Al no estado sólido ao estado gasoso (sublimação) a 298.15 K, tem que ser idêntica à de um processo em que o Al sólido funde a 298.15 K e em seguida o líquido vaporiza também a 298.15 K. Essa constatação está ilustrada no Figura 11.1 e pode ser expressa pela equação:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\circ} + \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} \quad (11.1)$$

A respetiva validade pode ser confirmada utilizando os dados das entalpias de fusão, vaporização e sublimação do alumínio atrás indicados ( $10.56 + 319.44 = 330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

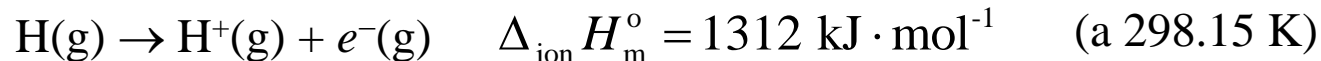


**Figura 11.2.** Relação entre as entalpias de fusão, vaporização e sublimação referents à mesma temperatura

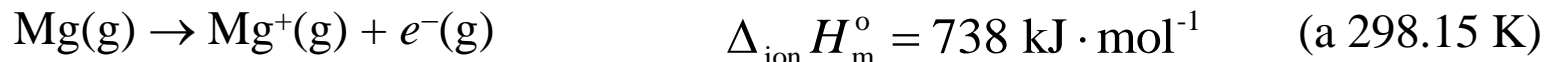
## 8.2.2 Entalpia de ionização e entalpia de ganho de um eletrão

### Entalpia de ionização padrão

A **entalpia de ionização molar padrão** corresponde à variação de entalpia associada ao processo de remoção de um eletrão a um átomo ou molécula, referida a 1 bar e 1 mol:



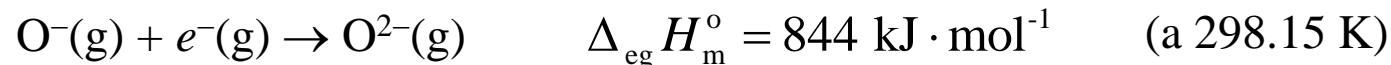
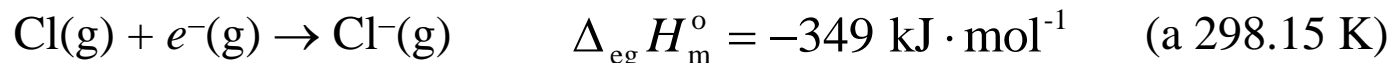
É sempre endotérmica. Nalguns casos é necessário considerar uma sequência de ionizações, conforme exemplificado seguidamente para o caso do magnésio:



As sucessivas variações de entalpia molar designam-se **primeira entalpia de ionização**, **segunda entalpia de ionização**, etc. O valor da segunda é superior ao da primeira entalpia de ionização, pois é necessário mais energia para arrancar um eletrão a uma espécie que já está carregada positivamente.

### Entalpia de ganho de um eletrão

A **entalpia de ganho de um eletrão molar padrão** corresponde a processos do tipo:



Estes processos podem ser exotérmicos ou endotérmicos. O ganho de um eletrão pelo  $\text{O}^{-}(\text{g})$  é muito endotérmico, porque é necessária uma energia considerável para adicionar um eletrão a uma espécie já carregada negativamente.

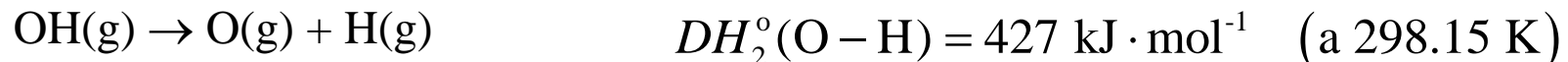
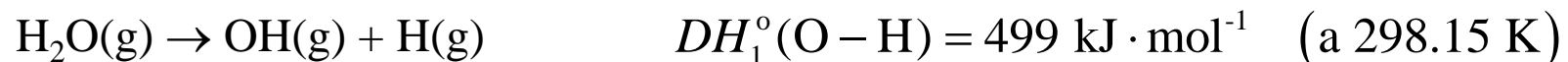
### 8.2.3 Entalpia de ligação

A quebra de uma ligação química X–Y requer energia. A entalpia molar padrão que lhe está associada designa-se por **entalpia de ligação** e representa-se pelo símbolo  $DH^\circ(X-Y)$ . Podem considerar-se como exemplos:



O facto de a ligação N≡N ser tripla e a H–Cl ser simples está refletida na relação  $DH^\circ(\text{N} \equiv \text{N}) > DH^\circ(\text{H}-\text{Cl})$ .

No caso de moléculas poliatómicas é possível considerar entalpias de ligação associadas à quebra sequencial das diferentes ligações. Assim, por exemplo, na água definem-se a primeira e a segunda entalpias de ligação, associadas aos processos:



Pode ainda definir-se uma entalpia de dissociação média, correspondente ao valor que em media é posto em jogo para quebrar cada uma das duas ligações O–H. Por exemplo, no caso da água tem-se que:

$$\overline{DH^\circ}(\text{O}-\text{H}) = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298.15 \text{ K})$$

Isso significa que a entalpia do processo:



em que se quebram duas ligações O–H é:

$$\Delta H_m^\circ = 2 \times \overline{DH^\circ}(\text{O}-\text{H}) = 926 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298.15 \text{ K})$$

## 8.2.4 Entalpia de reação

A **entalpia de reação molar padrão**,  $\Delta_r H_m^\circ$ , é a entalpia de uma reação em que todos os reagentes e produtos se encontram no estado padrão. Por exemplo, no caso da reação de decomposição do carbonato de cálcio tem-se:



Note-se que o valor da entalpia de reação varia com a forma cristalina considerada. O uso de calcite ou aragonite na reação corresponde a valores de  $\Delta_r H_m^\circ$  diferentes.

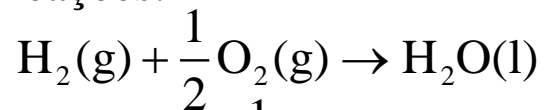
As reações de combustão possuem um símbolo próprio,  $\Delta_c H_m^\circ$ . No caso da combustão do metano, tem-se, por exemplo:



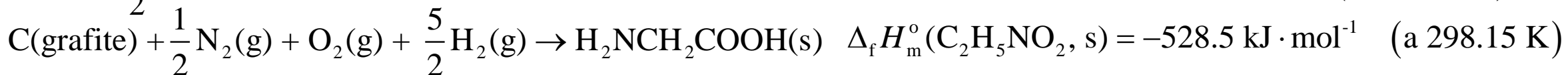


## 8.2.5 Entalpia de formação

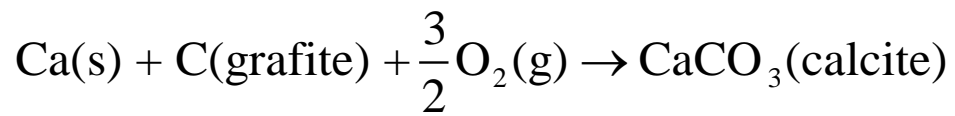
A **entalpia de formação molar padrão**,  $\Delta_f H_m^\circ$ , de um dado composto é a entalpia de uma reação em que este se forma a partir dos elementos que o constituem no estado de referência padrão. Por exemplo, as entalpias de formação molar padrão de água líquida, glicina sólida e do carbonato de cálcio na forma de calcite ou aragonite (Figura 11.3) correspondem às seguintes reações:



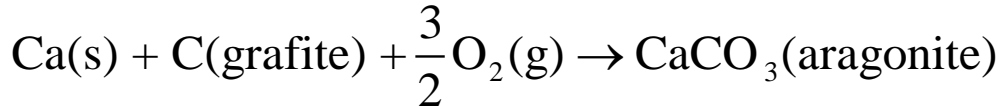
$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298.15 \text{ K})$$



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2, \text{s}) = -528.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298.15 \text{ K})$$

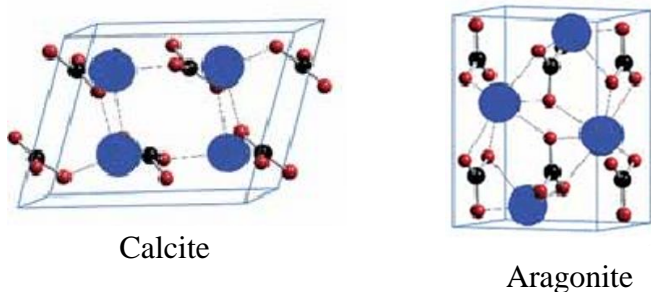


$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CaCO}_3, \text{calcite}) = -1206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298.15 \text{ K})$$

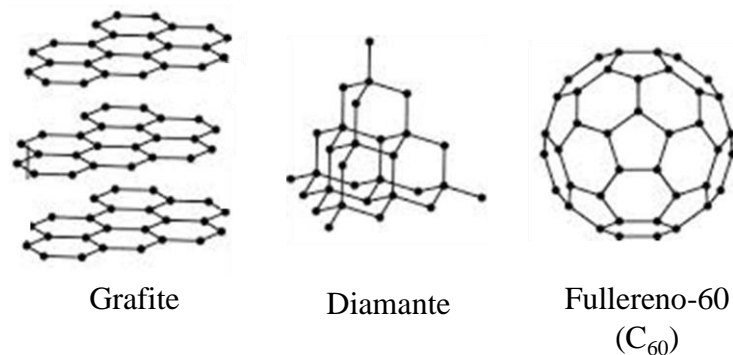


$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CaCO}_3, \text{aragonite}) = -1207.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298.15 \text{ K})$$

A designação estado padrão significa que a espécie se encontra à pressão  $p = 1$  bar. O estado de referência de um elemento é a forma mais estável desse elemento nas condições consideradas. Por exemplo, o estado de referência do hidrogénio a 1 bar e 298.15 K, é  $\text{H}_2(\text{g})$  e não  $\text{H}(\text{g})$ ; Para o carbono é a grafite e não o diamante ou qualquer outra forma possível como os fullerenos (Figura 11.4). Para o cálcio é o cálcio sólido.



**Figura 11.3.** Diferentes formas cristalinas de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$



**Figura 11.4.** Diferentes formas de carbono

## 8.3 A lei de Hess

### 8.3.1 Entalpias de reação com base em entalpias de formação

O químico Germain Henry Hess (1802-1850) conduziu uma série de experiências sobre o calor desenvolvido na neutralização de uma série de ácidos e bases e concluiu em 1840 que:

A quantidade de calor envolvida na formação de um dado produto é constante, independentemente de ser produzido num ou mais passos.

Esta conclusão conhecida como **lei de Hess** resulta do facto de a entalpia ser uma função de estado, o que torna as entalpias associadas a reações químicas e processos físicos como os atrás discutidos aditivos. Daí resulta uma relação extraordinariamente importante em termoquímica:

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\circ (P_i) - \sum_j \nu_j \Delta_f H_m^\circ (R_j) \quad (11.2)$$

Isso significa, por exemplo, que a entalpia da reação



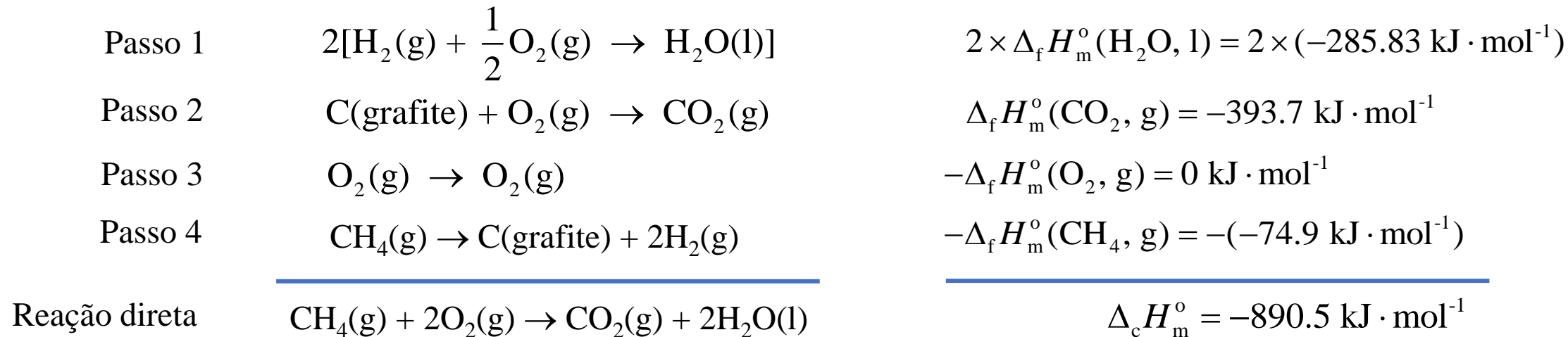
pode ser calculada através de:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2\Delta_f H_m^\circ (\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) \quad (11.4)$$



**Figura 11.4.** O químico Germain Henry Hess, de ascendência Russa, nasceu em Genebra e trabalhou em S. Petersburgo

A demonstração da validade da relação (11.4) pode ser efetuada decompondo a reação (11.3) em 4 passos, correspondentes aos processos associados às entalpias de formação dos reagentes ou produtos:



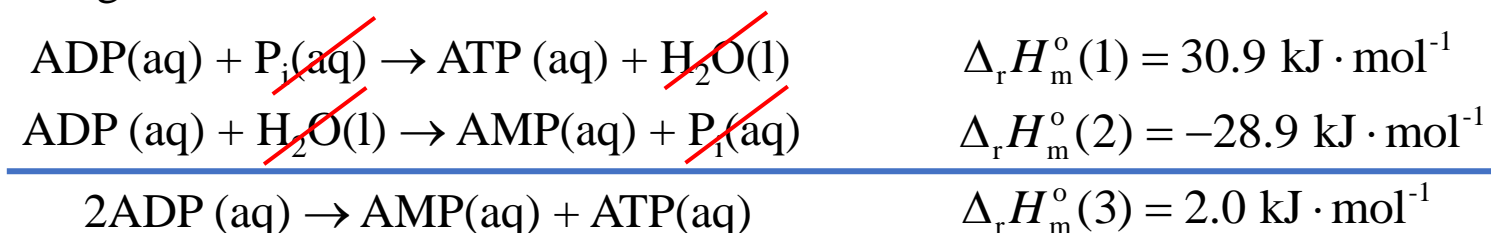
Conclui-se, assim, que a soma das entalpias dos 4 passos em que a reação (11.3) foi decomposta:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2\Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

conduz ao mesmo valor obtido por medida direta da entalpia de combustão do metano, isto é:  $\Delta_c H_m^\circ = -890.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 8.3.2 Entalpias de uma reação com base em entalpias de reações em que ela possa ser decomposta

É claro que a lei de Hess não está restringida a cálculos com entalpias de formação. Podemos calcular a entalpia de uma reação com base nas entalpias de outras reações em que ela possa ser decomposta. Por exemplo, a entalpia da conversão de 2 mol de difosfato de adenosina (ADP) em 1 mol de monofosfato de adenosina (AMP) e 1 mol de trifosfato de adenosina (ATP) pode ser obtida da seguinte forma:





## 8.4 Variação da entalpia de reação com a temperatura: lei de Kirchoff

Os dados de entalpia de reação disponíveis em bases de dados ou, calculáveis a partir de entalpias de formação, referem-se normalmente a 298.15 K (25 °C). É no entanto possível, conhecendo as capacidades caloríficas das espécies envolvidas, calcular a entalpia de diferentes processos em que as espécies participantes se encontram a temperaturas diferentes de 298.15 K. O método utilizado pode ser entendido recorrendo a exemplos.

### Processo não isotérmico

Consideremos em primeiro lugar o esquema 1. Admitamos que estamos interessados no processo (2), que é não isotérmico, uma vez que o CO<sub>2</sub> se encontra a uma temperatura (1000 K) diferente da dos outros participantes na reação (298 K). O cálculo pode ser efetuado com base na seguinte estratégia:

1. Cálculo da entalpia de reação (1) a 298 K com base nas entalpias de formação de CaCO<sub>3</sub>, CaO e CO<sub>2</sub> a essa temperatura disponíveis na literatura:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (admite-se que o sólido é a calcite)}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CaO}, \text{s}) = -635.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ(1) = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{CaO}, \text{s}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta_r H_m^\circ(1) = (-393.51) + (-635.09) - (-1206.9) = 178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

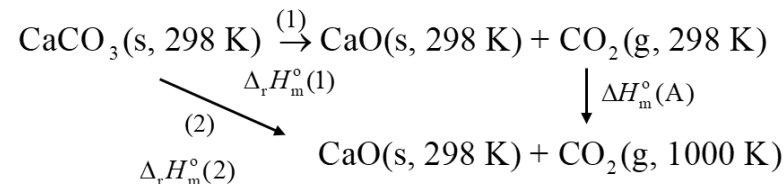
2. Cálculo da entalpia do processo (A):

$$C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 37.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

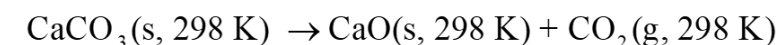
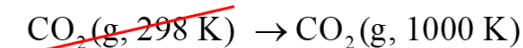
$$\Delta H_m^\circ(A) = \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) dT \quad (11.6)$$

$$\Delta H_m^\circ(A) = 0.001 \times 37.11 \times (1000 - 298) = 26.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Admitiu-se, como simplificação, que a capacidade calorífica do CO<sub>2</sub> é constante e igual ao valor tabelado a 298 K. Veremos adiante uma forma mais rigorosa de efetuar o cálculo, tendo em conta a variação de  $C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$  com a temperatura.



**Esquema 1**



**Esquema 2**

3. Cálculo da entalpia do processo (2):

$$\Delta_r H_m^\circ(2) = \Delta_r H_m^\circ(1) + \Delta H_m^\circ(A) = 178.3 + 26.1 = 204.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O método descrito baseia-se no facto de a entalpia ser uma função de estado. Assim, o valor de  $\Delta_r H_m^\circ(2)$  é idêntico quer a reação (2) ocorra diretamente ou numa sequência de processos: a reação (1) e o processo de aquecimento (A). Isso pode ser concluído atendendo ao esquema (2). O cálculo pode ser condensado numa única equação:

$$\Delta_r H_m^\circ(2) = \Delta_r H_m^\circ(1) + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) dT \quad (11.7)$$

## Processo isotérmico

Consideremos agora o esquema (3) e admitamos que estamos interessados no processo (2), que é isotérmico, tal como o processo (1).

Seguindo a metodologia do caso anterior é fácil concluir que:

$$\Delta_r H_m^\circ(2) = \Delta_r H_m^\circ(1) + \Delta H_m^\circ(A) + \Delta H_m^\circ(B) - \Delta H_m^\circ(C)$$

onde:

$$\Delta H_m^\circ(A) = \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) dT$$

$$\Delta H_m^\circ(B) = \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CaO}, \text{s}) dT$$

$$\Delta H_m^\circ(C) = \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) dT$$

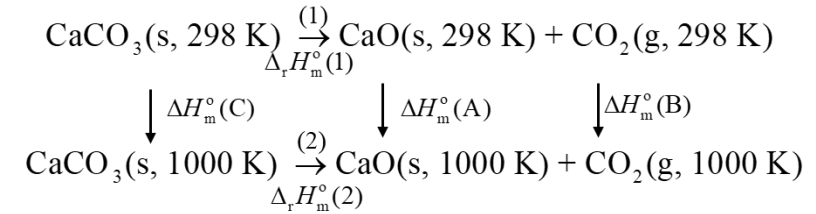
$$\Delta_r H_m^\circ(2) = \Delta_r H_m^\circ(1) + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) dT + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CaO}, \text{g}) dT - \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) dT$$

$$\Delta_r H_m^\circ(2) = \Delta_r H_m^\circ(1) + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + C_{p,m}^\circ(\text{CaO}, \text{s}) - C_{p,m}^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})] dT$$

$$\Delta_r H_m^\circ(2) = \Delta_r H_m^\circ(1) + \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \quad (11.8)$$

onde

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + C_{p,m}^\circ(\text{CaO}, \text{s}) - C_{p,m}^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$



**Esquema 3**

Conclui-se assim que se a reação de partida e a reação de interesse forem ambas isotérmicas é válida a equação geral

$$\Delta_r H_m^\circ(T_2) = \Delta_r H_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \quad (11.9)$$

conhecida por **lei de Kirchoff**, onde:

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m}^\circ(\text{P}_i) - \sum_j \nu_j C_{p,m}^\circ(\text{R}_j) \quad (11.10)$$

## 8.5 Variação da capacidade calorífica com a temperatura

Nos exemplos anteriores admitiu-se, por simplicidade, que os valores de  $C_{p,m}^{\circ}$  ou  $\Delta_r C_{p,m}^{\circ}$  podiam ser considerados constantes.

Na realidade a capacidade calorífica varia com a temperatura. Regra geral existem compilações de valores de  $C_{p,m}^{\circ}$  correspondentes a 298.15 K e a dependência da temperatura é expressa por equações do tipo:

$$C_{p,m}^{\circ} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (11.11)$$

sendo os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  obtidos por ajuste da equação (11.11) a dados experimentais. Por exemplo, no caso do  $\text{CO}_2$ :

$$a = 44.22 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$b = 8.79 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$c = 8.62 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Assim, considerando a dependência da temperatura dada pela equação (11.11), o cálculo de  $\Delta H_m^{\circ}(\text{A})$  pela equação (11.6) conduz a:

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\circ}(\text{A}) &= \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} C_{p,m}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) dT = \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \left( a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT = a \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} dT + b \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} T dT + c \int_{298 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \frac{1}{T^2} dT \\ &= 44.22(1000 - 298) + 8.79 \times 10^{-3} \left( \frac{1000^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) + 8.62 \times 10^5 \left[ \left( -\frac{1}{1000} \right) - \left( -\frac{1}{298} \right) \right] \\ &= 33017 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \equiv 33.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pode, assim concluir-se que a aproximação atrás efetuada de considerar  $C_{p,m}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g})$  constante no cálculo de  $\Delta H_m^{\circ}(\text{A})$ :

$$\Delta H_m^{\circ}(\text{A}) = 0.001 \times 37.11 \times (1000 - 298) = 26.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

conduz, neste caso, a um erro de  $6.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (21%).

## 8.6 Relação entre entalpia de reação e energia interna de reação

Atendendo à definição de entalpia:

$$H = U + pV$$

tem-se, que, para uma reação química:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + \Delta_r (pV) \quad (11.12)$$

onde  $\Delta_r(pV)$  representa a variação da quantidade  $pV$  associada à transformação de reagentes em produtos:  $\Delta_r(pV) = p_f V_f - p_i V_i$ . Se a reação ocorrer à pressão atmosférica a pressão é constante podendo escrever-se que:  $p_f = p_i = p$ . Consequentemente:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + p\Delta_r V \quad (11.13)$$

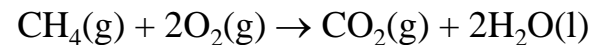
onde  $\Delta_r V$  representa a variação de volume associada à transformação de reagentes em produtos.

Considerando, tal como anteriormente, que a contribuição das fases condensadas envolvidas na reação pode ser desprezada e, que, os gases se comportam como perfeitos, conclui-se que:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + RT\Delta_r n \quad (11.14)$$

onde  $\Delta n = n_f - n_i$  é a diferença entre a quantidade de substância (em mol) gasosa no estado final e no estado inicial.

Tomemos com exemplo o caso:



A entalpia desta reação a 298 K pode ser calculada com base nas entalpias de formação de reagentes e produtos:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta_r H_m^\circ = (-393.51) + 2 \times (-285.83) - (0) - (-74.9) = -890.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A energia interna correspondente pode agora ser calculada atendendo a que:

$$\Delta_r U_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - RT\Delta_r n$$

$$\Delta_r U_m^\circ = -890.5 - 0.001 \times 8.3145 \times 298 \times \underbrace{(1-3)}_{\Delta_r n} = -885.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O valor de  $\Delta_r U_m^\circ$  é menos negativo do que o valor de  $\Delta_r H_m^\circ$  porque, na sequência da reação há uma contração de volume ( $\Delta_r n$  é negativo) e o sistema recebe energia sob a forma de trabalho.



$$\Delta U_s = -\Delta U_v$$

$$dU = dw + dq$$

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dw + \int_A^B dq$$

## Trabalho

$$\Delta U = w + q$$

Força de oposição

$$dw = Fdx$$

$$dw = -pdV \quad \text{Expansão ou compressão de um gás}$$

$$dw = -mgdh \quad \text{Ascensão contra força gravítica}$$

$$dw = VI dt \quad \text{Passagem de corrente elétrica}$$

$$dw = nzFd\phi \quad \text{Migração de iões}$$

## Calor

Aquecimento ou arrefecimento (há variação de temperatura)

$$dq = C_p dT \quad (p = \text{cte})$$

$$dq = C_v dT \quad (V = \text{cte})$$

Não há variação de temperatura

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Expansão isotérmica e reversível de gás perfeito}$$

$$q = \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ, \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ, \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ, \Delta_{\text{trs}} H_m^\circ \quad \text{Transições de fase}$$

$$q = \Delta_r H_m^\circ \quad \text{Reação em condições isotérmicas}$$

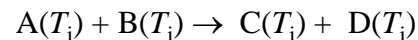
Relação entre entalpia e energia interna de reação

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + \Delta_r (pV)$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + RT \Delta_r n$$

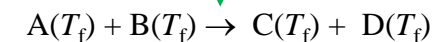
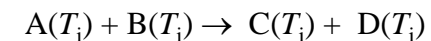
Variação de  $\Delta_r H_m^\circ$  temperatura

Relação entre um processo isotérmico e outro não isotérmico



$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_d} C_{p,m}^\circ(D) + \int_{T_i}^{T_c} C_{p,m}^\circ(C) - \int_{T_i}^{T_b} C_{p,m}^\circ(B) - \int_{T_i}^{T_a} C_{p,m}^\circ(A)$$

Relação entre processos isotérmicos



$$\Delta_r H_m^\circ(T_f) = \Delta_r H_m^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \quad \text{lei de Kirchoff}$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m}^\circ(P_i) - \sum_j \nu_j C_{p,m}^\circ(R_j)$$