

Aula 15

TERMOQUÍMICA

META

Introduzir os principais conceitos da termoquímica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer os processos de transferência de energia;
aplicar a primeira lei da termodinâmica; e
relacionar as funções de estado: Entalpia e Energia Interna.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento do conceito de energia e
conhecimento das leis dos gases ideais e reais.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

Será que as reações químicas sempre estão acompanhadas de uma liberação ou absorção de energia? A resposta é sim, ainda que a quantidade de energia seja, às vezes, pequena. A sociedade moderna depende de energia para sua existência. Quase toda a energia de que dependemos é derivada de reações químicas, com a queima de combustíveis fósseis, com as reações químicas ocorridas em baterias ou com a formação de biomassa pela fotossíntese. O que podemos ter certeza é que toda mudança química geralmente envolve energia. Para compreendermos a Química de forma adequada, temos também que entender as variações energéticas que acompanham a mudança química. O estudo da energia e suas transformações são conhecidas como termodinâmica. Nesta aula, examinaremos as relações entre reações químicas e variações de energia envolvendo calor. Esse aspecto da termodinâmica é chamado termoquímica.



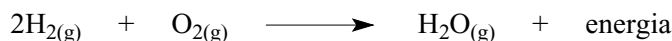
Combustão da madeira: termoquímica. (Fonte: mundoeducacao.uol.com.br).

TERMODINÂMICA

Primeira lei - Quando utilizamos a termodinâmica para analisar mudanças de energia interna, focalizamos nossa atenção em uma parte do universo limitada e bem definida. Em Química, muitas vezes falamos sobre sistemas; todo resto é chamado vizinhança. Quando estudamos a variação de energia interna que acompanha uma reação química em laboratório, os químicos normalmente constroem um sistema. O recipiente e tudo além dele são considerados vizinhança. Os sistemas que podemos estudar mais facilmente são chamados sistemas fechados. Um sistema fechado pode trocar energia sem se importar com suas vizinhanças.

Por exemplo, considere a mistura de gás hidrogênio, H_2 , e gás oxigênio, O_2 , em um cilindro. O sistema, nesse caso, é apenas o hidrogênio e o oxigênio.

nio; o cilindro, o embolo, e tudo além deles são as vizinhanças. Se os gases hidrogênio e oxigênio reagem para formar a água, onde libera-se energia,



esse sistema não troca matéria com sua vizinhança. Entretanto, ele troca energia com ela na forma de trabalho e calor.

A relação entre calor, o trabalho e a variação de energia interna de um sistema é importante; de fato, é a pedra fundamental da ciência.

O TRABALHO E CALOR

Força é qualquer tipo de tração ou compressão exercida em um objeto. Por exemplo, a força da gravidade ‘puxa’ uma bicicleta do topo da colina para sua base. A energia utilizada para fazer um objeto se mover contra uma força é chamada trabalho. O trabalho, simbolizado por w , que realizamos ao mover objetos contra uma força, F , é a distância, d , pela qual o objeto é movido:

$$w = F \times d$$

Dessa forma, realizamos trabalho quando levantamos um objeto contra a força da gravidade ou quando aproximamos duas cargas iguais. Se definimos o objeto como o sistema, nós, como parte do sistema, estamos realizando trabalho naquele sistema, transferindo energia para ele.

A outra forma em que a energia é transferida é na forma de calor. Calor é a energia transferida de um objeto mais quente para um objeto mais frio. Representamos a quantidade de calor pelo símbolo q , definido como segue:

$q =$ quantidade de calor absorvida por um sistema

Como calor é uma forma de energia, ele pode ser expresso em Joules (J). Quando estão envolvidas grandes quantidades de calor (ou alguma outra forma de energia), é usado frequentemente o quilojoule (kJ).

Podemos agora fornecer uma definição mais precisa para energia: energia é a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor.

Em geral, a energia pode ser convertida de uma forma para outra, podendo ser transferida de uma parte do universo para outra. Nossa tarefa é compreender como as variações de energia, calor ou de trabalho podem ocorrer entre um sistema e sua vizinhança. Começamos com uma das mais importantes observações da ciência: energia não pode ser criada nem destruída. Essa verdade universal conhecida como a Primeira Lei da Termodinâmica (a energia é conservada). Mas, qual a definição de energia?

A ENERGIA

A energia interna é geralmente representada pelo símbolo E . Ainda que a energia absoluta de um sistema não possa ser medida, variações na energia interna de um sistema são mensuráveis, representado por ΔE .

Imagine que iniciamos um sistema com uma energia interna inicial, E_{inicial} . O sistema sofre uma mudança, que pode envolver trabalho sendo realizado ou calor sendo transferido. Após a mudança, a energia final do sistema é E_{final} . Definimos a variação na energia, ΔE , como a diferença entre as energias.

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

Não precisamos necessariamente saber os valores reais de E_{final} ou E_{inicial} para o sistema. Para aplicarmos a primeira lei da termodinâmica, precisamos apenas do valor de ΔE .

A grandeza termodinâmica ΔE informa a magnitude da mudança:

- 1) ΔE (positivo) – indica que o sistema ganhou energia de sua vizinhança;
- 2) ΔE (negativo) – indica que o sistema perdeu energia para sua vizinhança.

Vimos, até agora, que qualquer sistema pode trocar energia com sua vizinhança na forma de calor ou na forma de trabalho. Então podemos relacionar essas três grandezas e escrever uma expressão algébrica útil da primeira lei da termodinâmica.

Quando um sistema sofre qualquer mudança química ou física, a variação obtida em sua energia, ΔE , é dada pelo calor adicionado ou liberado do sistema, q , mais o trabalho realizado pelo ou no sistema, w : $\Delta E = q + w$

Nossas experiências cotidianas mostram que, quando calor é adicionado ao sistema, ou trabalho é realizado por ele, sua energia aumenta. Quando o calor é transferido da vizinhança para o sistema, q tem valor positivo. Do mesmo modo, quando o trabalho é realizado no sistema pela vizinhança, w tem valor positivo (Fig. 1). A relação entre os sinais estão representados na Tabela 1.

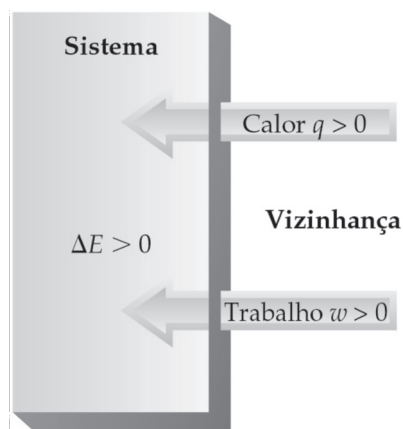


Figura 1: O calor, q , absorvido pelo sistema e o trabalho, w , realizado no sistema são grandezas positivas. Ambos servem para aumentar a energia, E , do sistema.

Tabela 1: Convenções de sinais utilizados e a relação entre q , w e ΔE .

Convenção de sinal para q	Sinal de $\Delta E = q + w$
$q > 0$: o calor é transferido da vizinhança para o sistema	$q > 0$ e $w > 0$: $\Delta E > 0$
$q < 0$: o calor é transferido do sistema para a vizinhança	$q > 0$ e $w < 0$: o sinal de ΔE depende dos valores absolutos de q e de w
Convenção de sinal para w	
$w > 0$: o trabalho é realizado pela vizinhança no sistema	$q < 0$ e $w > 0$: o sinal de ΔE depende dos valores absolutos de q e de w
$w < 0$: o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança	$q < 0$ e $w < 0$: $\Delta E < 0$

Exemplo: Em um cilindro, os gases hidrogênio e oxigênio são queimados. Enquanto a reação ocorre, o sistema perde 1.150 J de calor para a vizinhança. A reação faz também com que o êmbolo suba à medida que os gases quentes se expandem. O gás em expansão realiza 480 J de trabalho na vizinhança à medida que pressiona a atmosfera. Qual é a mudança na energia interna do sistema?

Utilizando a seguinte equação:

$$\Delta E = q + w = (-1.150) + (-480) = -1.630 \text{ J}$$

Vemos que 1.630 J de energia foram transferidos do sistema para a vizinhança, parte em forma de calor e parte em forma de trabalho realizado na vizinhança.

PROCESSOS ENDOTÉRMICOS E EXOTÉRMICOS

Processos que ocorrem com absorção de calor pelo sistema são chamados *endotérmicos*, como, por exemplo, a fusão do gelo, onde o calor flui da vizinhança para dentro do sistema. Esse processo mostra-se frio.

Um processo no qual o sistema emite calor é chamado *exotérmico*, como a combustão da gasolina, o calor flui para fora do sistema em direção à sua vizinhança. Esse processo mostra-se quente.

O CALOR E A ENTALPIA

As mudanças químicas podem resultar na liberação ou absorção de calor, como representado pela Figura 2. Elas também podem provocar a realização de trabalho, tanto no próprio sistema como na vizinhança. Quando a pressão é constante, temos um tipo especial de trabalho que é chamado *trabalho de pressão x volume* (ou trabalho PV). Representado pela equação:

$$w = -P \Delta V$$

Onde ΔV representa a variação no volume.

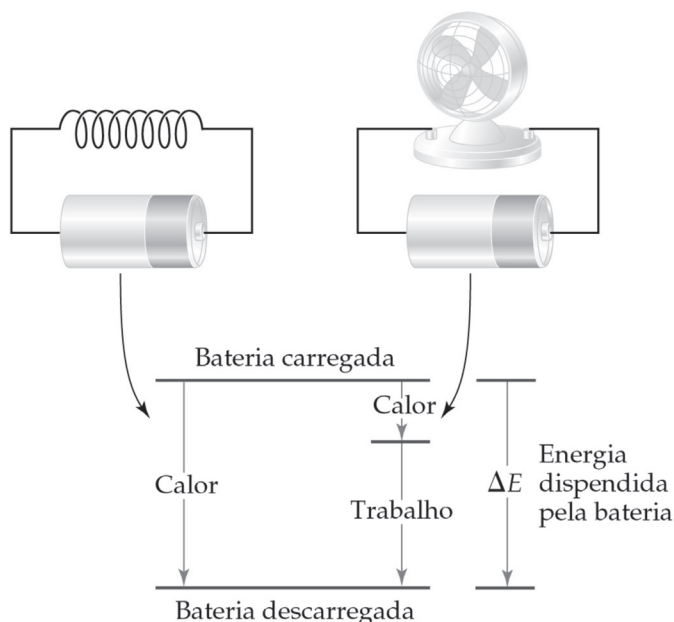


Figura 2: O sistema mostra: (a) Uma pilha conectada por um fio perde energia para a vizinhança na forma de calor; nenhum trabalho é realizado. (b) A pilha descarregada através de um motor dispende energia na forma de trabalho (para fazer o ventilador rodar) bem como na forma de calor. O valor de ΔE é o mesmo para ambos os processos, mas o valor de q e de w são diferentes.

A função termodinâmica chamada entalpia, H , é o calor absorvido sob condições de pressão constante e quando nenhuma forma de trabalho é realizada a não ser trabalho PV. A entalpia é igual à energia interna mais o produto da pressão pelo volume do sistema.

$$H = E + PV$$

Se uma mudança ocorre à pressão constante, temos:

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

Rearranjando, chegamos à seguinte equação:

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

onde a variação na entalpia é dada pela variação da energia interna mais o produto da pressão constante pela variação do volume. O trabalho de expansão de um gás é dado por $w = -P\Delta V$, e substituindo $-w$ por $P\Delta V$ na equação anterior. Além disso, podemos substituir $q + w$ por ΔE , e encontramos a seguinte relação:

$$\Delta H = q + w - w = q$$

$$\Delta H = q \text{ (à pressão constante)}$$

A variação de entalpia, portanto, é igual ao obtido ou dispendido à pressão constante. Como o calor é algo que podemos medir ou calcular em muitas das mudanças químicas, a entalpia é uma função mais útil do que a energia interna.

Quando ΔH é positivo (ou seja, quando q é positivo), o sistema ganhou calor da vizinhança, caracterizando um *processo endotérmico*. Quando é negativo, o sistema liberou calor para a vizinhança, caracterizando um *processo exotérmico* (Fig. 3). O valor de ΔH depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não de como a variação ocorre.

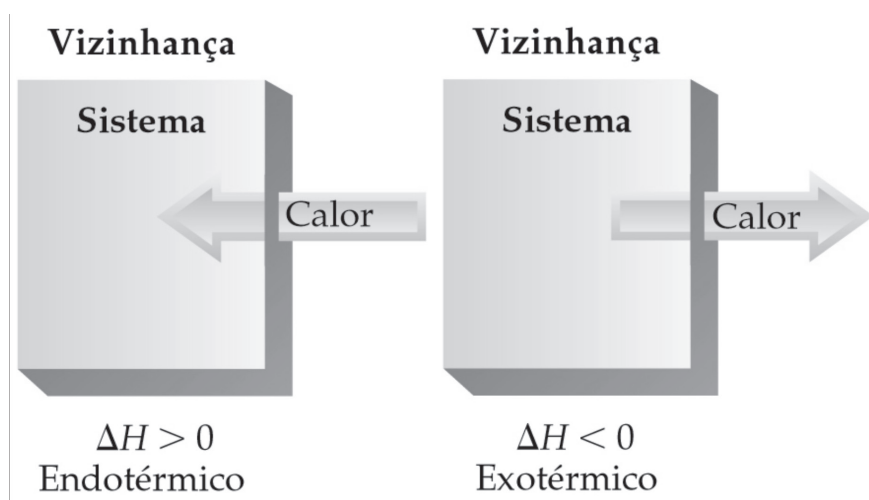


Figura 3: Sistemas endotérmico e exotérmico.

ENTALPIAS DE REAÇÃO

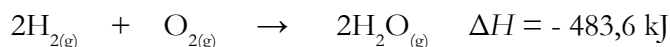
A variação de entalpia que acompanha uma reação é chamada entalpia de reação ou simplesmente *calor da reação*, simbolizado por ΔH_r . A variação de entalpia de uma reação química é dada pela entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes:

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

ou

$$\Delta H_r = H_{(\text{final})} - H_{(\text{inicial})}$$

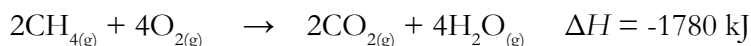
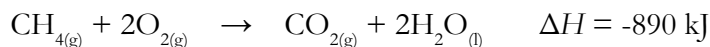
Por exemplo, a combustão do hidrogênio representada pela equação abaixo, onde o sistema libera 483,6 kJ de calor. O valor de ΔH é negativo, formando uma reação exotérmica. Note que os coeficientes na equação balanceada representam a quantidade de matéria de reagentes e produtos. As equações químicas balanceadas que mostram a variação de entalpia associada dessa forma são chamadas *equações termoquímicas*.



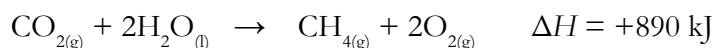
A variação de entalpia que acompanha uma reação pode também ser representada em um *diagrama de entalpia* (Fig. 4).

Algumas considerações são úteis quando são usadas equações termoquímicas e diagramas de entalpia:

1. A entalpia é uma propriedade *extensiva* (a ordem de grandeza do ΔH é diretamente proporcional à quantidade):



2. A variação de entalpia para uma reação é igual em valores absolutos, mas oposta em sinais para o H da reação inversa. Quando invertemos uma reação, alteramos o sinal do ΔH :



3. A variação na entalpia depende do estado físico dos reagentes e dos produtos:

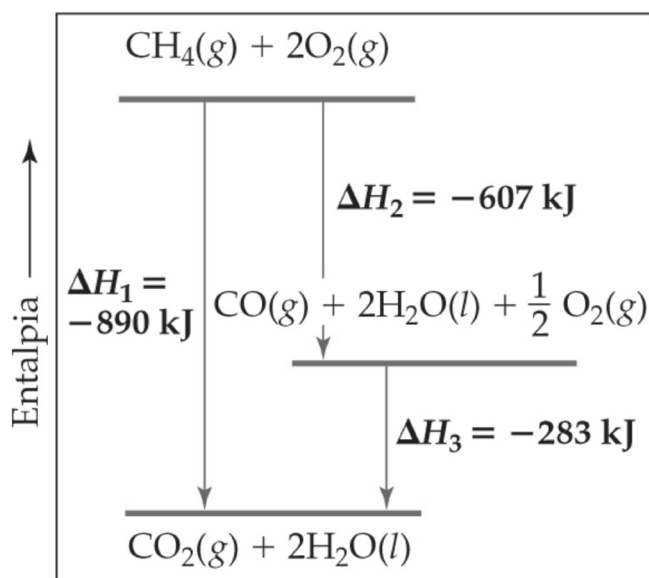


Figura 4: Um exemplo de Diagrama de Entalpia.

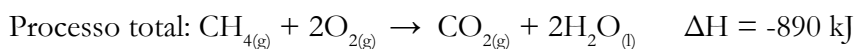
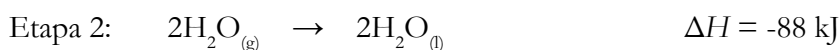
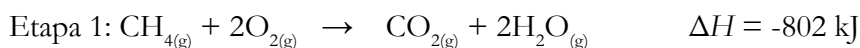
A variação de entalpia da reação, ΔH_r pode ser determinada diretamente pelo experimento ou calculada a partir das variações de entalpia conhecidas de outras reações, utilizando as equações relacionadas à primeira lei da termodinâmica.

O valor de ΔH pode ser determinado experimentalmente pela medida do fluxo de calor que acompanha uma reação à pressão constante. Quando o calor flui para dentro ou para fora de uma substância, a temperatura da substância varia. Experimentalmente, podemos determinar o fluxo de calor associado a uma reação química medindo a variação de temperatura produzida. A medição do fluxo de calor é a calorimetria; o aparelho utilizado para medir o fluxo de calor chama-se calorímetro.

A LEI DE HESS

Muitas vezes é possível calcular o ΔH para uma reação a partir dos valores de ΔH tabelados para outras reações. Isso significa que se uma reação específica pode ser executada em uma etapa ou em uma série de etapas, a soma das variações de entalpia associadas às etapas individuais deve ser a mesma da variação de entalpia associada a um processo de etapa única.

A lei de Hess estabelece que, se uma reação é executada em uma série de etapas, o ΔH para a reação será igual à soma das variações de entalpia para as etapas individuais. Por exemplo, a combustão do gás metano, CH_4 , para formar $\text{CO}_{2(g)}$ e água líquida pode ser considerada em duas etapas. A variação de entalpia para o processo total é simplesmente a soma das variações de entalpia para essas duas etapas:



A variação de entalpia total para o processo é independente do número de etapas ou da natureza particular da maneira pela qual a reação é executada. A lei de Hess fornece um meio útil de se calcular as variações de energia que são difíceis de medir diretamente.

Em muitos casos, acontecerá de uma dada reação poder ser alcançada por mais de um conjunto gradual de equações. O valor final de ΔH é o mesmo, não importante quantas etapas aplicamos para chegar aos produtos finais. Observe o exemplo da reação do metano (CH_4) e oxigênio (O_2) para formar CO_2 e H_2O (Fig. 5).

Observe que ambos os caminhos produzem o mesmo valor de ΔH . No diagrama de entalpia, isso significa:

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

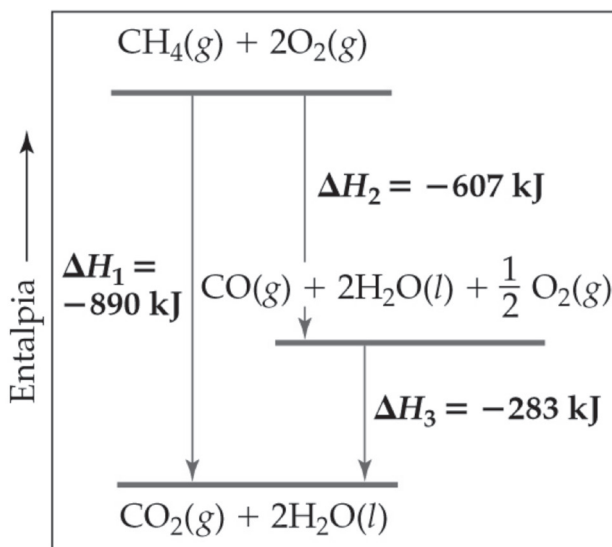
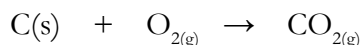


Figura 5: A quantidade de calor gerada pela combustão de 1 mol de CH_4 independe se a reação ocorre em uma ou mais etapas.

AS REAÇÕES DE FORMAÇÃO E ENTALPIAS DE FORMAÇÃO

A lei de Hess simplifica muito o trabalho de tabelar as variações de entalpia das reações, eliminando a necessidade de uma imensa lista de todas as possíveis reações e seus correspondentes valores de ΔH . Em vez disso, os valores de somente um tipo de reação, a reação de formação, são tabelados, e estes podem ser utilizados para calcular os valores de ΔH das outras reações. A *reação de formação* é aquela que um mol de um único produto é formado a partir de seus elementos (não-combinados). A reação de carvão com oxigênio para formar dióxido de carbono é um exemplo de uma reação de formação:



A ordem de grandeza de qualquer variação de entalpia depende das condições de temperatura, pressão e estado (gás, líquido, sólido, forma cristalina) dos reagentes e produtos. Para se comparar as entalpias de diferentes reações, temos de definir um conjunto de condições, chamado estado padrão, no qual a maioria das entalpias são tabeladas.

O estado padrão de uma substância é sua forma pura à pressão atmosférica (1atm) e à temperatura de interesse, a qual normalmente escolhamos ser 298 K (25 °C). Então, o valor de ΔH da reação de formação é chamado calor padrão de formação ou entalpia padrão de formação de um composto. Ele é representado pelo símbolo ΔH_f° (onde o índice superior indica estado padrão), e é a variação da entalpia para a reação que forma 1 mol do composto a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seus estados padrão.



(Fonte: www.dw.world.de)

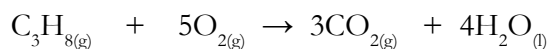
Várias entalpias padrão de formação são relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2: Entalpias padrão de formação, ΔH_f° , a 298 K.

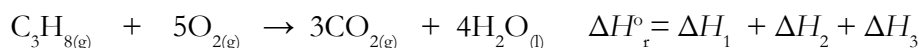
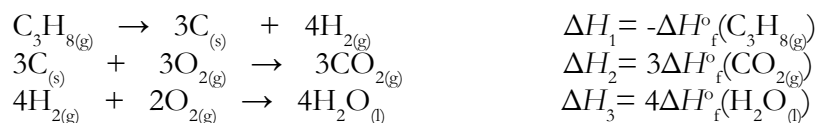
Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226,7	Etano	$C_2H_6(g)$	-84,68
Água	$H_2O(l)$	-285,8	Etanol	$C_2H_5OH(l)$	-277,7
Amônia	$NH_3(g)$	-46,19	Etileno	$C_2H_4(g)$	52,30
Benzeno	$C_6H_6(l)$	49,0	Fluoreto de hidrogênio	$HF(g)$	-268,6
Bicarbonato de sódio	$NaHCO_3(s)$	-947,7	Glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1.273
Brometo de hidrogênio	$HBr(g)$	-36,23	Iodeto de hidrogênio	$HI(g)$	25,9
Carbonato de cálcio	$CaCO_3(s)$	-1.207,1	Metano	$CH_4(g)$	-74,8
Carbonato de sódio	$Na_2CO_3(s)$	-1.130,9	Metanol	$CH_3OH(l)$	-238,6
Cloreto de hidrogênio	$HCl(g)$	-92,30	Monóxido de carbono	$CO(g)$	-110,5
Cloreto de prata	$AgCl(s)$	-127,0	Óxido de cálcio	$CaO(s)$	-635,5
Cloreto de sódio	$NaCl(s)$	-410,9	Propano	$C_3H_8(g)$	-103,85
Diamante	$C(s)$	1,88	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2.221
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	-393,5	Vapor de água	$H_2O(g)$	-241,8

ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E ENTALPIAS DE REAÇÃO

Utilizamos a lei de Hess para calcular as entalpias padrão de uma reação (ΔH_r°) a partir das entalpias padrão de formação (ΔH_f°) de todos os reagentes e produtos. Por exemplo, consideremos a combustão do propano, $C_3H_{8(g)}$, para formar $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(l)}$ sob condições padrão:



Podemos escrever essa equação como a soma de três reações:



Pela lei de Hess, podemos escrever a variação de entalpia padrão para a reação total, utilizando os valores da Tabela 2 para calcular um valor numérico para ΔH_r° :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ \Delta H_r^\circ &= -\Delta H_f^\circ(C_3H_{8(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 4\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) \\ \Delta H_r^\circ &= -(-103,85) + 3(-393,5) + 4(-285,8) = -2.220,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

A Figura 6 apresenta um diagrama de entalpia, mostrando como ela pode ser quebrada em etapas envolvendo reações de formação.

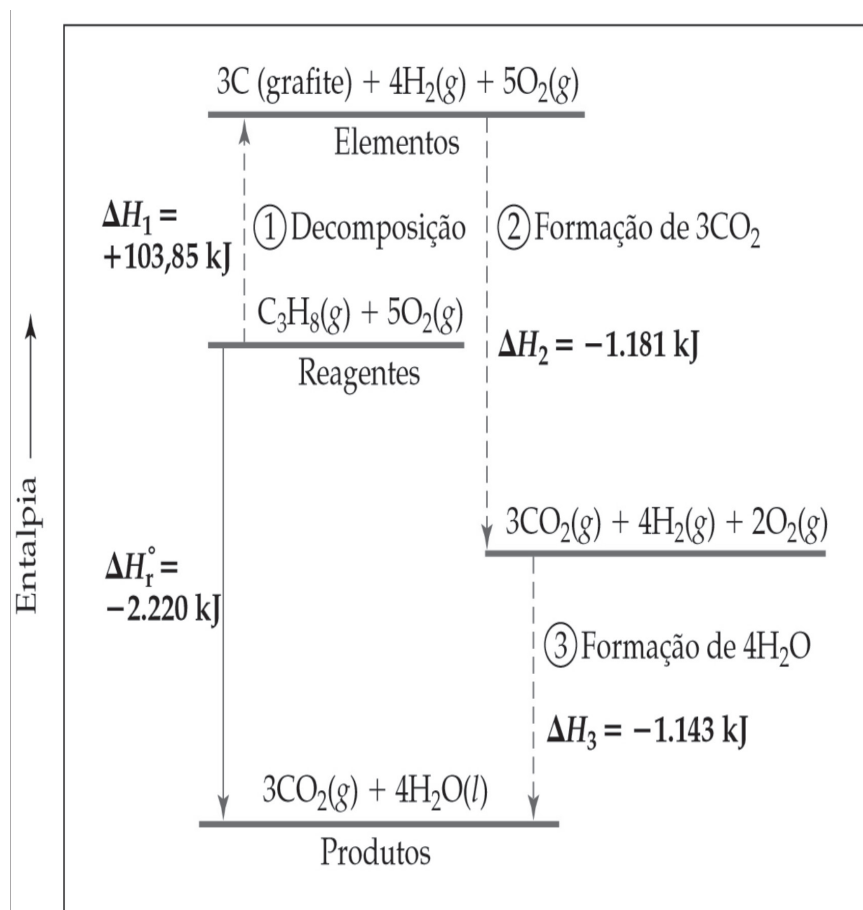


Figura 6: O diagrama de entalpia para a combustão de 1 mol de gás propano, $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$

Podemos reescrever qualquer reação na forma de várias reações de formação, como fizemos aqui. Podemos fazer isso, pois o calor padrão de reação é a soma dos calores padrão de formação dos produtos menos os calores padrão de formação dos reagentes:

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

O símbolo Σ (sigma) significa “a soma de”, e n e m são os coeficientes estequiométricos da equação química.

CONCLUSÃO

As transformações de energia, especialmente de calor, durante as reações são estudadas na termoquímica. A energia interna de um sistema pode mudar por causa da energia transferida entre o sistema e a vizinhança. A primeira lei da termodinâmica interpreta que a variação de energia interna de um sistema é a função termodinâmica que relaciona o calor e o trabalho realizado no ou pelo sistema. A entalpia é uma função que depende apenas dos estados inicial e final do sistema. A lei de Hess afirma que se uma reação é realizada em uma série de etapas, o valor de entalpia para a reação será igual à soma da variação de entalpia de cada etapa.



RESUMO

Termodinâmica é o estudo da energia e suas transformações, e a parte de termoquímica que se refere às relações entre reações químicas e variações de energia envolvendo calor. Definimos uma quantidade específica de matéria como sistema, e fora dele é a vizinhança. A energia pode ser transferida entre os sistemas e a vizinhança na forma de trabalho ou calor. Na termodinâmica, definimos energia como a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor. A primeira lei da termodinâmica menciona que a variação na energia interna de um sistema é a soma do calor e do trabalho ($\Delta E = q + w$). A entalpia é a medida de calor das substâncias, e a variação dela pode ser utilizada para prever a entalpia padrão de uma reação química.



ATIVIDADES

1. Uma certa reação se realiza à pressão constante. Durante o processo, o sistema absorve das vizinhanças, 125 kJ de calor, e como o sistema se expande no decorrer da reação, ele realiza um trabalho de 12 kJ sobre as vizinhanças. Calcule o valor de ΔE e ΔH do sistema.

Do enunciado do problema, $q = 125$ kJ e $w = -12$ kJ. Como o processo se realiza à pressão constante:

$$\Delta H = q = 125 \text{ kJ}$$

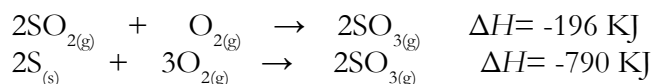
Da primeira lei da termodinâmica, temos que:

$$\Delta E = q + w = 125 + (-12) = 113 \text{ kJ}$$

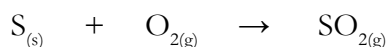


ATIVIDADES

1. O que é calor? O que é trabalho?
2. (a) Enuncie a primeira lei da termodinâmica. (b) O que é a energia interna de um sistema? (c) Como pode aumentar a energia interna de um sistema?
3. A combustão completa do metanol, $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, a $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, a pressão constante, desprende 726,7 KJ de calor por mol de CH_3OH . (a) Escreva a equação termoquímica equilibrada da reação. (b) Desenhe o diagrama de entalpia da reação.
4. O calor específico de silício elementar é 0,702 J/g.K. Quantos joules de calor são necessários para elevar a temperatura de 156g de silício de 25,0 °C até 37,5 °C?
5. Por que a lei de Hess é importante para a termoquímica?
6. A partir das entalpias das seguintes reações:



calcular a variação de entalpia da reação:



7. Muitos isqueiros contêm butano líquido, $\text{C}_4\text{H}_{10(l)}$. Usando as entalpias de formação, calcule a quantidade de calor produzido quando 1,0 g de butano sofre combustão completa ao ar.

REFERÊNCIAS

- Kotz, J. C.; Treichel Jr., P. M. **Química Geral**. Trad. 5 ed. Thomson, 2003.
- Mahan, B. M.; Myers, R. J. **Química**: um curso universitário. 4 ed. Edgard Blucher, 1995.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Bookman, 2006.
- Brown, T.L.; et al. **Química**: uma ciência central. 9 ed. Prentice Hall, 2005.
- Russel, J. B. **Química geral**. Ed. Makron Books do Brasil, 1994.