

TERMOQUÍMICA

METAS

Apresentar os principais conceitos da Termoquímica;
apresentar a Lei de Hess.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
compreender a possibilidade de absorção ou liberação de energia em diversos processos;
combinar equações termoquímicas com valores de ΔH conhecidos para aplicações da Lei de Hess;
entender o funcionamento de um calorímetro.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento do conceito de energia;
compreender a Primeira Lei da Termodinâmica;

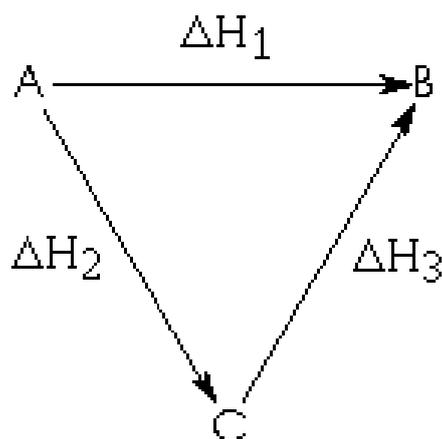


Diagrama representando a Lei de Hess, segundo a qual a energia não pode ser criada ou destruída, apenas transformada de uma forma em outra. A lei de Hess é utilizada para prever a transferência de entalpia de uma reação quando esta for lenta, incompleta, explosiva ou quando ocorrerem outras reações simultaneamente.

INTRODUÇÃO

Nas aulas anteriores temos visto que os processos que ocorrem à pressão constante possuem variação de entalpia igual à quantidade de calor liberada ou absorvida. Esta conclusão é de fundamental importância para observarmos que a maioria das reações químicas ocorre à pressão constante. Nesta aula vamos estudar os principais tipos de transformações físicas e químicas e as quantidades de energia envolvidas nestes processos. Vamos também entender que uma grande variedade de reações fornece a energia necessária à manutenção da vida.

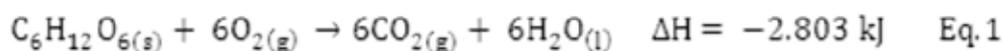


(Fonte: <http://4.bp.blogspot.com>)

TERMOQUÍMICA

A termoquímica é a investigação do calor produzido ou consumido nas reações químicas. Este é um ramo da termodinâmica, pois o sistema é reacional, onde as reações químicas provocam troca de energia entre o sistema e suas vizinhanças.

A manutenção da vida e de toda atividade de nosso corpo só é possível graças aos alimentos, principalmente os carboidratos e as gorduras. Os carboidratos, que são as principais fontes de energia para o nosso corpo, são compostos orgânicos constituídos por carbono, hidrogênio e oxigênio que quando transformados em glicose, pelo organismo, se tornam solúveis no sangue e podem ser transportados pelo sangue para as células. A glicose por sua vez reage com o oxigênio (O_2) em uma série de etapas, produzindo $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ e energia segundo a Equação 1:



A energia liberada pela decomposição dos alimentos é fornecida rapidamente ao corpo, armazenando apenas uma pequena quantidade necessária ao desenvolvimento das funções vitais do nosso organismo.

Todos os anos bilhões de toneladas de substâncias são gastas, no mundo inteiro, na produção de energia. Para uma melhor descrição de suas formas de aproveitamento, iremos a partir de agora estudar as quantidades de calor liberadas ou absorvidas durante os diversos tipos de reações químicas. A parte da química que estuda estes fenômenos é a termodinâmica química ou termoquímica.

Termodinâmica química também chamada de termoquímica é o ramo da química que estuda o calor envolvido nas reações químicas baseando-se nas leis da termodinâmica.

Os processos podem ser classificados como exotérmicos (aqueles que liberam calor) e endotérmicos (os que absorvem calor). Como a liberação de calor corresponde à diminuição de entalpia de um sistema (a pressão constante) podemos dizer que um processo exotérmico, a pressão constante, tem $\Delta H < 0$. Já a absorção de calor provoca a elevação de entalpia, e num processo endotérmico a pressão constante tem-se $\Delta H > 0$.

ENTALPIA DAS TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS

Em um laboratório de química as reações geralmente se processam em um recipiente aberto, sob pressão constante da atmosfera. As transições de fase, transformações físicas, também podem ocorrer à pressão constante da atmosfera variando apenas a temperatura na qual a transformação ocorre. Um dos exemplos

mais comuns de transformações físicas a pressão atmosférica, são as transições de fase sofridas pela água, como, por exemplo, podemos citar a vaporização.

As fases da matéria ou estados físicos da matéria são estados específicos em que a substância se encontra caracterizada pela uniformidade de sua composição. Para que ocorra a conversão entre duas fases de uma substância, as partículas devem, dependendo da transformação, receber ou ceder energia. Essas transformações são acompanhadas de variações energéticas ou variações de entalpia, pois o rearranjo da maioria dos átomos ou moléculas geralmente requer absorção ou liberação de energia. A representação geral das transições de fase para qualquer substância pode ser visualizada na Figura 1.

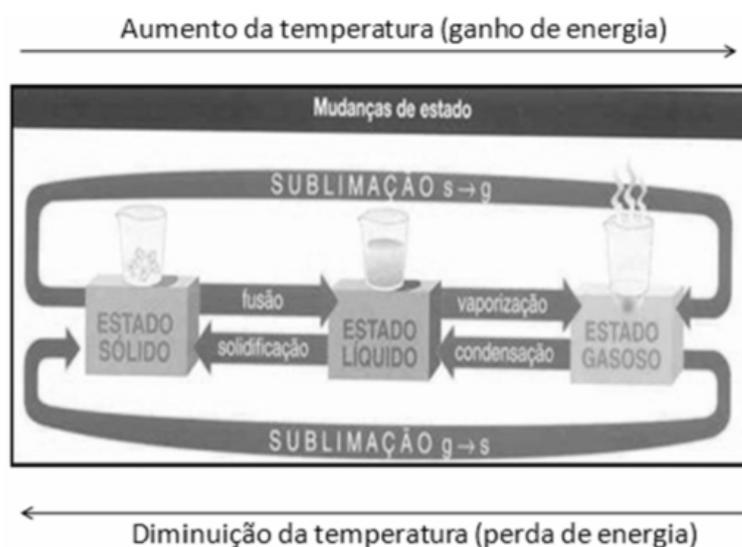


Figura 1. Representação geral das transições físicas para qualquer substância (Fonte: <http://nautilus.fis.uc.pt/>, 2008).

Como podemos medir as variações de energia que ocorrem nessas transições de fase. Temos visto que os processos que ocorrem à pressão constante possuem suas variações energéticas baseadas na função de estado termodinâmica chamada de entalpia ou:

$$\Delta H = q_p \quad \text{Eq. 2}$$

Logo, podemos medir a variação de energia nessas transições monitorando o calor absorvido, quando o processo for de separação de átomos e/ou moléculas (fusão e vaporização), ou liberado, quando o processo for de aproximação também de átomos e/ou moléculas (condensação e solidificação). Para isto devemos assumir que a mudança na entalpia de cada substância é específica em cada tipo de transição.

Entalpia de fusão ou calor de fusão (ΔH_{fus}): é a diferença de entalpia entre os estados sólido e líquido de um elemento ou substância. Definida como a quantidade de energia necessária para fundir um mol de uma substância ou de um elemento químico.

Entalpia de vaporização ou calor de vaporização (ΔH_{vap}): é a diferença de

entalpia entre os estados de vapor e líquido de um elemento ou substância. Definida como a quantidade de energia necessária para que um mol de um elemento ou substância que se encontra em equilíbrio com o seu próprio vapor se converta ao estado gasoso.

Na conversão de 1,0 mol de água sólida em água líquida é necessário que as moléculas da água sólida absorvam 6,01 kJ de energia, Equação 3:



Já na conversão de 1,0 mol de água líquida em água gasosa é necessário que as moléculas do líquido absorvam 44 kJ de energia, Equação 4:



A variação de entalpia para o processo de solidificação e condensação é o inverso do processo de fusão e vaporização, respectivamente. Pois, se para que as moléculas em um sólido se separem é necessário que absorvam energia, então para que as de um líquido voltem ao estado sólido elas devem liberar energia.

Um sólido que se converte diretamente a vapor sofre o processo de sublimação. Como a variação de entalpia é uma função de estado, a determinação da entalpia de sublimação pode ser realizada pela soma, em certa temperatura, das entalpias de fusão e de vaporização naquela temperatura, Figura 2. Perceba que o fato da entalpia poder ser determinada pela soma do processo global das variações de entalpia ela, a entalpia de sublimação, é uma consequência direta da primeira lei da termodinâmica. De forma geral, podemos resumir as informações vistas nas variações de entalpia de transição de fase com Equação 8:

$$\Delta_{direta}H = - \Delta_{inversa}H \quad \text{eq. 8}$$

A consequência direta da primeira lei da termodinâmica como descrito anteriormente é em relação à conservação de energia quando uma substância transita de uma fase a outra.

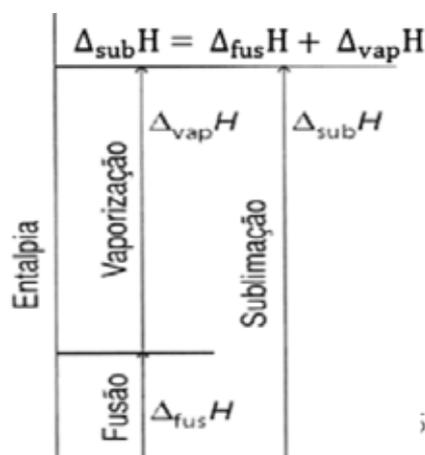


Figura 2. Determinação da entalpia de sublimação através das entalpias de fusão e vaporização.

Exemplo 1: Utilizando os conhecimentos obtidos na disciplina medidas e transformações químicas, cite três exemplos de reações químicas onde o estado físico dos produtos da reação difere do estado físico dos reagentes.

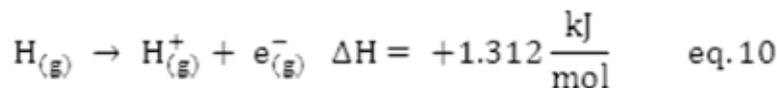
ENTALPIA NAS TRANSFORMAÇÕES ATÔMICAS

Quando um átomo ou íon gasoso perde ou ganha um elétron o processo pode ser acompanhado de ganho ou perda de energia. Vamos agora analisar as variações de entalpia nestes processos.

Um átomo ou íon, ambos na fase gasosa, pode ter seus elétrons removidos. A facilidade de remoção pode ser um importante indicador de seu comportamento químico. A variação de energia que mede a quantidade de energia necessária na remoção de um elétron é chamada de entalpia de ionização e pode ser representada, de forma geral, pela Equação 9:



Todos os átomos, exceto o de hidrogênio, podem ter mais de uma energia de ionização, pois apresentam mais de um elétron com possibilidade de remoção. Veja a entalpia de ionização ($\Delta_{\text{ion}}H$) para o átomo de hidrogênio na equação 10:



Observe que para remover um mol de elétrons do átomo de hidrogênio, a 298 K e a pressão constante, é necessário ao átomo de hidrogênio absorver 1312 kJ de energia. Uma sequência de ionizações pode ser observada para o átomo de magnésio e seus respectivos íons:

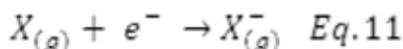
$Mg_{(g)} \rightarrow Mg_{(g)}^{+} + e^{-}$	Primeira energia de ionização, $\Delta_{\text{ion}}H = + 738 \text{ kJ/mol}$
$Mg_{(g)}^{+} \rightarrow Mg_{(g)}^{2+} + e^{-}$	Segunda energia de ionização, $\Delta_{\text{ion}}H = + 1451 \text{ kJ/mol}$
$Mg_{(g)}^{2+} \rightarrow Mg_{(g)}^{3+} + e^{-}$	Terceira energia de ionização, $\Delta_{\text{ion}}H = + 7733 \text{ kJ/mol}$

Perceba que para remover o segundo elétron é necessário mais energia que para remover o primeiro. A explicação para isto é que, a cada remoção, o elétron posterior a ser removido está cada vez mais próximo do núcleo e sente uma maior atração deste.

Um átomo neutro gasoso também pode receber um elétron produzindo um íon negativo. Sendo este processo, em quase todos os elementos, um

processo exotérmico. Portanto, para valores de entalpia positivos temos que energia é absorvida das vizinhanças quando o átomo recebe um elétron.

Medidas experimentais de variações de entalpia para processos de afinidades eletrônicas são difíceis de se realizar, não se conhecendo portanto os valores exatos para todos os elementos. Podemos representar, de forma geral, o ganho de elétrons por um átomo pela Equação 11:



A grande quantidade de energia liberada por um átomo quando ele ganha um elétron é um indicativo de sua facilidade em reagir com outros elementos. A exemplo disto, pode-se observar os valores de variação de entalpia da afinidade eletrônica para o flúor e o cloro:



e



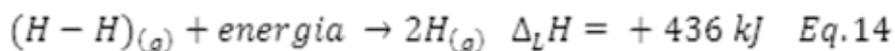
Nenhum átomo apresenta afinidade eletrônica negativa na adição de um segundo elétron, pois a adição de um segundo elétron a um íon, que já possui uma carga negativa, leva a fortes repulsões. Para adicionar um segundo elétron a um íon, é necessário realizar trabalho, forçando o elétron a aproximar-se de um íon negativo. É o caso, por exemplo, da formação do íon óxido (O^{2-}), que ocorre quando uma grande quantidade de energia é absorvida da vizinhança pelo $O(g)$ a fim de permitir a entrada de um elétron para formar o O^{2-} :

Equação	$\Delta_{AE}H$ (kJ/mol)
$O_{(g)} + e^{-} \rightarrow O_{(g)}^{-}$	- 141
$O_{(g)}^{-} + e^{-} \rightarrow O_{(g)}^{2-}$	+ 844
$O_{(g)} + 2e^{-} \rightarrow O_{(g)}^{2-}$	+ 703

ENTALPIA DE LIGAÇÃO

A entalpia de ligação também chamada de entalpia de dissociação é a energia necessária para quebrar uma ligação entre dois átomos. A energia de ligação de dois átomos, em uma molécula, é um dos fatores de estabilidade que ela apresenta, sendo que para quebrar uma ligação entre dois átomos é geralmente necessário fornecer energia para romper a ligação entre eles na molécula. Consequentemente, quanto maior a entalpia de ligação, mais forte é a ligação.

A Equação 14 nos mostra que para ocorrer quebra de um mol de ligações H – H, na molécula de H₂ gasoso, para formar dois átomos de hidrogênio é necessário absorver 436 kJ de energia da vizinhança:



Outras moléculas, com diferentes átomos ligados, também podem se dissociar:



Toda quebra de ligação química geralmente é conduzida com absorção de energia, ou seja, é um processo endotérmico, pois as moléculas precisam receber energia desestabilizando suas ligações para posteriormente ser rompidas. Porém, no caso de moléculas poliatômicas como a da amônia (NH₃) e do metano (CH₄), devemos invariavelmente usar as energias médias de ligação.

A molécula de metano exibe quatro ligações C – H idênticas, portanto o calor de atomização é igual à soma das energias de ligação das quatro ligações C – H, o que equivale à energia obtida na equação dividida por quatro (1.660/4), fornecendo uma entalpia média de ligação de aproximadamente 415 kJ/mol. Se considerarmos as entalpias de ligação C – H em outros compostos orgânicos, encontraremos que a entalpia média de ligação é 413 kJ/mol, que é um resultado muito próximo do valor encontrado para o CH₄ de 415 kJ/mol. A mesma coisa ocorre na amônia, apenas com valores diferentes. Um fato interessante a ser observado é a baixa reatividade apresentada pelas moléculas de nitrogênio (N≡N), consequência de suas fortes ligações, que apresentam entalpia de ligação de 945 kJ/mol. Isto explica a dissolução das moléculas de oxigênio em meio às de nitrogênio no ar atmosférico, sem a ocorrência de nenhuma reação entre as duas espécies. As Tabelas 1 e 2 evidenciam energia de ligação para várias espécies.

Tabela 1. Energia de ligação entre dois átomos.

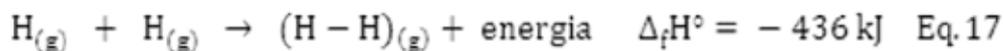
Entalpias médias de ligação simples, Δ _L H/(kJ/mol) a 25 °C								
	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	436	415	391	463	566	432	362	295
C		348	293	358	485	328	276	240
N			163	157	270	200	243	
O				146	185	203	201	201
F					158	254	250	278
Cl						243	219	210
Br							193	175
I								149

Tabela 2. Energia de ligação de algumas ligações duplas e triplas.

Ligações Duplas		Ligações Triplas	
Tipo de ligação	Energia (kJ/mol)	Tipo de ligação	Energia (kJ/mol)
C = C	602	C = C	835
N = N	418	N = N	941
O = O	498		
C = N	615	C = N	887
C = O	732*	C = O	1.072

* Exceto para o CO₂ que é 799 kJ/mol.

Como vimos, todos os processos de quebra de uma ligação química são endotérmicos, o que nos leva a concluir que o inverso, a formação de uma ligação química é sempre exotérmico. Na formação da molécula de hidrogênio temos:



De acordo com a equação, verifique que houve um decréscimo de energia no sistema (ligação H – H).

ENTALPIA DAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS

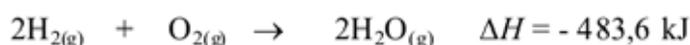
A variação de entalpia que acompanha uma reação é chamada entalpia de reação ou simplesmente calor da reação, simbolizado por ΔH_r . A variação de entalpia de uma reação química é dada pela entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes:

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

ou

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

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.

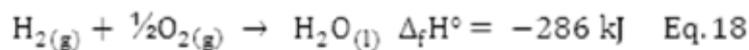


O estado padrão de uma determinada substância precisa ser especificado pelo estado físico. Por exemplo, o estado padrão do gás hidrogênio é o gás puro na pressão de 1 bar. O estado padrão do carbono é o carbono grafite, e não o diamante, pois a grafite é a forma de carbono mais estável e abundante, nas condições padrões. A temperatura não faz parte do estado padrão, sendo possível determinar o estado padrão do gás hidrogênio a 150 K, a 273,15 K ou a qualquer outra temperatura.

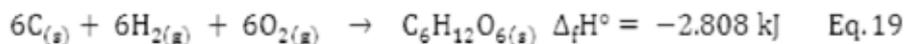
A formação de uma substância, produzida pela natureza ou por um processo de síntese qualquer, ocorre pela variação de entalpia que existe entre o composto formado e seus elementos no estado mais estável da natureza. A entalpia molar padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$), pode ser definida abaixo.

Entalpia molar padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) é a variação de entalpia de uma reação, quando um mol de um composto, é formado diretamente a partir de seus elementos em seu estado padrão.

Por exemplo, na formação de 1,0 mol de água líquida, a partir do hidrogênio ($H_2(g)$) gasoso puro quando combinado com 1/2 mol de oxigênio ($O_2(g)$) gasoso puro ambos a 1 bar e 25 °C, a entalpia do sistema decresce de 286 kJ, ou seja, 286 kJ de calor são liberados para a vizinhança na formação de 1,0 mol de água líquida, isto tudo a pressão constante, Equação 18.



Um dos mecanismos de formação da glicose, um dos principais açúcares encontrado nos alimentos, exibe a combinação de carbono, hidrogênio e oxigênio, todos em seu estado padrão, liberando 2.808 kJ por mol.



Um outro tipo de entalpia padrão ocorre quando um certo combustível, fóssil ou não, ao queimar, libera certa quantidade de calor. A variação de energia quando um mol de uma substância queima é definida como: entalpia molar padrão de combustão ($\Delta_c H^\circ$) é a variação de entalpia padrão, envolvida na combustão completa de 1,0 mol de uma substância qualquer, quando todas as substâncias envolvidas nessa combustão se encontram no estado padrão.

Podemos observar a capacidade de energia gerada pelos diversos combustíveis ao analisar a quantidade de energia liberada na combustão de alguns componentes orgânicos muito utilizados no cotidiano; metano (principal constituinte do gás natural), álcool e isooctano (componente típico da gasolina) podemos analisar as equações abaixo.

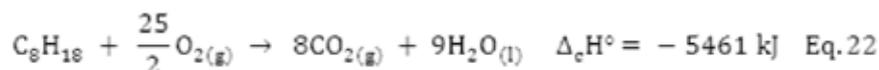
Combustão do metano:



Combustão do álcool:



Combustão do isooctano:



A maior quantidade de calor liberada pelo isooctano, justifica seu uso como combustível, pois essa substância tem em cada molécula oito átomos de carbono, que podem produzir mais energia que as moléculas de metano e álcool que têm um e dois átomos de carbono, respectivamente.

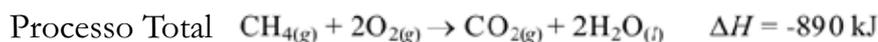
Como vimos anteriormente, a entalpia é uma função de estado, isto quer dizer que não importa o processo pelo qual os reagentes devem passar para chegar à formação dos produtos, pois a variação de entalpia independe deste caminho. Em 1840, um químico russo foi um dos pioneiros da físico-química ao estudar as variações de energia nas reações químicas (em termos de calor, principalmente), tornando-se assim autor de um dos princípios mais importante da termoquímica denominado de lei de Hess.

LEI DE HESS

Uma reação que ocorre em uma série de etapas pode ter sua variação de entalpia determinada pela soma dos valores de variação de entalpia para cada uma destas etapas.

Muitas vezes é possível calcular o ΔH para uma reação a partir do valor de ΔH tabelado 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 $\text{CO}_2(\text{g})$ 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 importa quantas etapas aplicamos para chegar aos produtos finais. Observe o exemplo, a reação do metano (CH_4) e oxigênio (O_2) para formar CO_2 e H_2O (Figura 3).

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

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

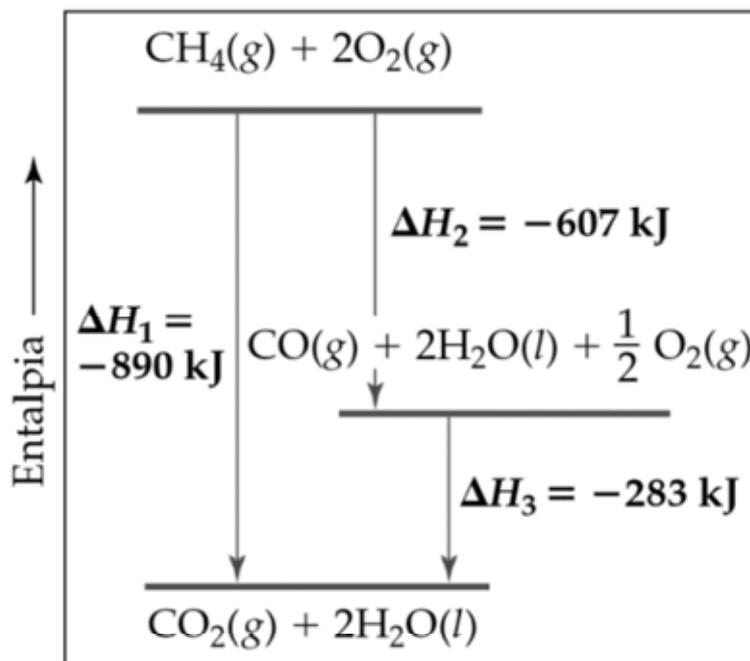
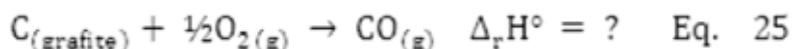


Figura 3. A quantidade de calor gerada pela combustão de 1 mol de CH_4 depende se a reação ocorre em uma ou mais etapas (Fonte: Brown et al, 2005).

O grande valor prático da lei de Hess é a facilidade de calcular a variação de entalpia de reações que não podem ser determinadas experimentalmente e não estão disponíveis a partir de nenhuma outra fonte. Um exemplo disto é a formação do monóxido de carbono, um dos principais poluentes presentes na atmosfera, proveniente da combustão incompleta de compostos orgânicos. A determinação direta da variação de entalpia da reação de formação do monóxido de carbono é muito difícil, pois uma vez formado, o monóxido de carbono, muito reativo, reage com o oxigênio para dar dióxido de carbono. No entanto através da lei de Hess podemos obter a variação de entalpia para essa reação manuseando as reações descritas abaixo:



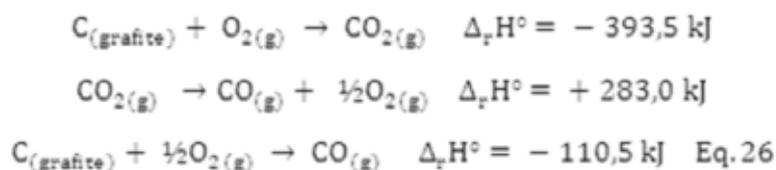
Para obter a variação de entalpia para a reação de formação do monóxido de carbono, Equação 25, podemos manusear as Equações 23 e 24, invertendo ou multiplicando-as por algum fator numérico:



Anteriormente vimos que:

$$\Delta_{\text{reação direta}} H = - \Delta_{\text{reação inversa}} H$$

Logo, podemos inverter a Equação 24, para que o monóxido de carbono se encontre como produto da reação, invertendo também o sinal do ΔH desta reação. Como na reação de formação do monóxido de carbono temos apenas um mol, podemos também dividir a Equação 24 por dois, afim de obter este resultado. Ao dividir por dois a reação, não podemos esquecer de dividir o ΔH . Todas essas mudanças nos valores de ΔH são possíveis em qualquer reação, pois devemos lembrar que a variação de entalpia é uma função de estado.



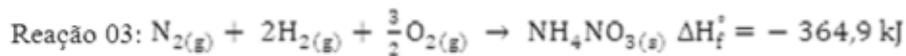
O dióxido de carbono também pode ser formado por dois caminhos distintos. A variação de entalpia para o caminho 1 é o somatório para a variação de entalpia do caminho 2 quando dividido em duas etapas. Logo:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{Eq.27}$$

Para todas essas reações podemos calcular a variação de entalpia padrão da reação, $\Delta_r H^\circ$, que é a diferença entre as entalpias molares dos reagentes que se transformam em produtos, ambos, reagentes e produtos, nos seus respectivos estados padrões, cada um acompanhado do seu respectivo coeficiente estequiométrico, na equação química. Essa relação é expressa pela Equação 28:

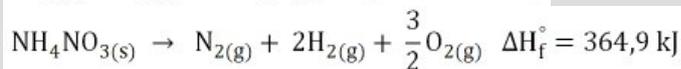
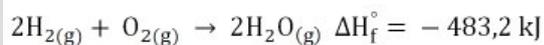
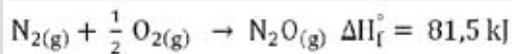
$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu H_m^\circ (\text{produtos}) - \sum \nu H_m^\circ (\text{reagentes}) \quad \text{Eq. 28}$$

Exemplo 2: O nitrato de amônio (NH_4NO_3) possui várias aplicações, dentre elas o seu uso para produção do gás hilariante (N_2O), um gás que age sobre o sistema nervoso central fazendo com que as pessoas riem histericamente. O N_2O pode ser obtido a partir da decomposição térmica do NH_4NO_3 em temperaturas da ordem de 190 °C em um processo exotérmico. Nesta decomposição, além do $N_2O(g)$ também é produzido vapor de água. Utilizando a lei de Hess e as equações termoquímicas abaixo, determine a quantidade de calor liberada no processo de obtenção do gás hilariante (N_2O).



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Primeiro devemos montar a reação de decomposição do $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{s})}$, produzindo $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ e a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Em seguida observa como estão arranjadas as reações manuseando-as de forma a obter a reação de decomposição do $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$. Perceba que na reação 02 e 03, temos um mol e dois mols de hidrogênio ($\text{H}_2(\text{g})$), respectivamente. Como na reação de decomposição do NH_4NO_3 não é necessário hidrogênio, temos que cancelá-los. Isto pode ser feito multiplicando a reação 02 por dois. Para que NH_4NO_3 seja decomposto, ele deve estar como reagente em uma reação química. A única reação com esta substância é a terceira, podemos então inverter a reação para tê-la como reagente, lembrando também de inverter o sinal do ΔH .



Após as devidas eliminações, encontramos:



É importante ressaltar que neste exercício resolvido trabalhamos apenas com reações de formação, no entanto a reação final, decomposição do NH_4NO_3 , nos fornece a variação de entalpia da reação (lembrando que todas essas reações ocorrem a temperatura e pressão constante).

Em algumas reações químicas, o calor liberado ou absorvido pode ser medido em equipamento chamado calorímetro. Especificamente para as reações que envolvem gases usamos uma bomba calorimétrica, que é um equipamento geralmente utilizado para as reações de combustão, Figura 4. Uma bomba calorimétrica consiste de um recipiente de paredes adiabáticas, hermeticamente fechadas, onde se introduz uma massa conhecida da substância que se pretende determinar a capacidade, misturada com oxigênio para realizar a sua combustão. Ao redor do frasco onde se realiza a combustão, existe um banho de água, que ajudará a determinar a quantidade de calor despreendido na reação, identificada pelo aumento da temperatura da água. A combustão da amostra se inicia pela ignição de condutores elétricos (eletrodos) junto à amostra.

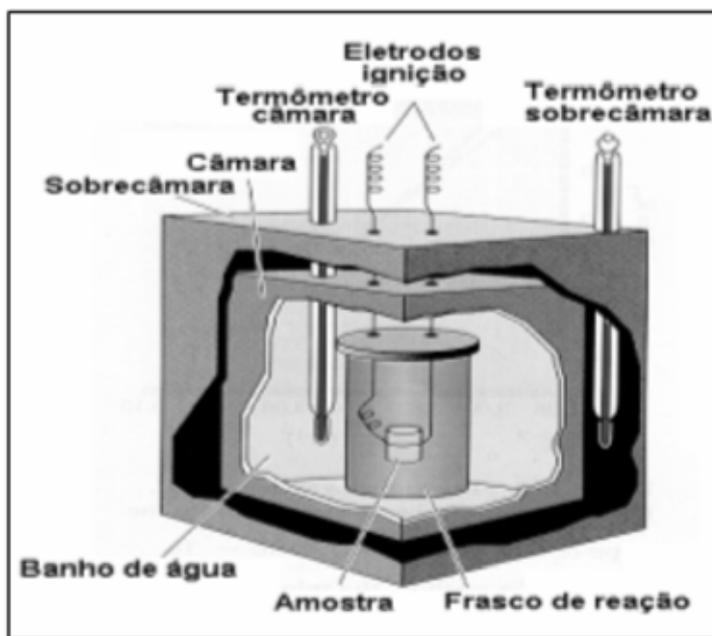


Figura 4. Bomba calorimétrica.

CAPACIDADE CALORÍFICA

Todas as substâncias armazenam em si uma dada quantidade de energia que pode ser completamente transformada em calor, podendo, assim, ser de alguma forma, determinada. Os alimentos são os melhores exemplos dessas reservas energéticas. É comum, observarmos em rótulos de alimentos as quantidades de energia que cada constituinte do alimento possui (proteínas, gorduras, açúcares e etc).

A capacidade calorífica de uma substância é uma propriedade extensiva da substância, pois não podemos falar em capacidade calorífica da água, mas da capacidade calorífica que certa quantidade de água possui em sua forma sólida, líquida ou gasosa, como por exemplo, a contida em um copo ou em um lago, sendo esta capacidade uma das propriedades térmicas da água.

Defini-se por propriedades térmicas de uma substância aquelas que descrevem a capacidade que o sistema possui em absorver ou liberar calor sem necessariamente a ocorrência de uma reação química. A capacidade calorífica pode ser obtida multiplicando-se a massa desta mesma substância pelo seu calor específico.

$$\text{Capacidade calorífica} = \text{calor específico} \times \text{massa} \quad \text{ou} \quad \text{Cap. Calor.} = \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times \text{g}$$

O que nos leva à seguinte relação:

$$\text{Capacidade calorífica} = \frac{\text{Quantidade de calor trocado}}{\text{Variação de temperatura}} \quad \therefore C = \frac{q}{\Delta T} \quad \text{Eq. 29}$$

Uma substância pode ser aquecida a volume constante e a pressão constante. Quando aquecida a volume constante, o aumento na temperatura é diferente daquele quando aquecido a pressão constante.

Como vimos nas aulas anteriores, um processo que ocorre a volume constante não pode realizar trabalho, ou seja, todo calor trocado é igual à variação de energia interna:

$$\Delta U = q_v$$

Já um processo que ocorre à pressão constante usa algum calor para realizar trabalho de expansão mais que para aumentar a temperatura do sistema, é o caso, por exemplo, da expansão na atmosfera, do gás hidrogênio durante a reação do zinco com o ácido clorídrico, vista também na aula passada. No decorrer de toda esta aula vimos que nos processos a pressão constante a variação de energia que ocorre é:

$$\Delta H = q_p$$

Portanto, a capacidade calorífica a volume constante e a pressão constante pode ser definida da seguinte maneira:

Capacidade calorífica a V = constante	Capacidade calorífica a p = constante
A V = constante o w = 0 (zero)	A p = constante, $\Delta H = q$
Se, $\Delta U = q + w$, então a V = constante $\Delta U = q$	Como $C = \frac{q}{\Delta T}$; e $\Delta H = q$, então:
Como $C = \frac{q}{\Delta T}$; e $\Delta U = q$, então: $C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ Eq. 30	$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$ Eq. 31

Exemplo 3: A glicose ($C_6H_{12}O_6$) contida nos alimentos em geral é fundamental para reservar a energia necessária na utilização dos processos metabólicos. Para determinar o conteúdo energético de uma massa de glicose um químico queimou, em uma bomba calorimétrica que tem capacidade calorimétrica de 0,34 kJ. K⁻¹, 0,4 g de glicose. Observando que a temperatura aumentou 5,6 °C, determine neste processo:

- A reação de combustão completa da glicose;
- A entalpia padrão de combustão;
- A energia interna padrão de combustão.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Inicialmente vamos montar a reação de combustão da glicose, seguida da determinação da entalpia padrão de combustão considerando que a queima da glicose ocorre a pressão constante. Por último podemos utilizar a definição de entalpia ($\Delta H = \Delta U + P\Delta V$) e a equação dos gases ideais ($PV = nRT$) para encontrar a energia interna de combustão.



b) A bomba calorimétrica é utilizada para determinar o calor produzido nas reações de combustão, ou seja, a quantidade de calor liberada por mol de substância:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{q}{n}$$

Como a capacidade calorífica pode ser dada por:

$$C_{calorif} = \frac{q}{\Delta T} \quad \therefore q = C_{calorif} \cdot \Delta T$$

Então;

$$\Delta_c H^\circ = \frac{C_{calorif} \cdot \Delta T}{n} \quad \therefore \Delta_c H^\circ = \frac{C_{calorif} \cdot \Delta T \cdot M_M}{m}$$

Como n é a quantidade em matéria ao substituí-lo temos MM à massa molar da glicose e m é a massa de glicose utilizada na determinação

$$\Delta_c H^\circ = \frac{0,34 \text{ kJ} \cdot K^{-1} \times 273,6 \text{ K} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,4 \text{ g}} = 4,26 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Variando todos os termos na equação do gás ideal temos apenas a variação no número de mols, logo, $P\Delta V = \Delta nRT$, onde de acordo com a equação descrita no item (a) temos 6 moles gasosos de CO_2 no produto e 6 moles gasosos de O_2 nos reagentes, Δn será:

$$\begin{aligned} \Delta n_{gás} &= (\sum n^\circ \text{ mols gasoso no produto}) - (\sum n^\circ \text{ mols gasoso no reagente}) \\ &= 6 \text{ mols } CO_2 - 6 \text{ mols } O_2 = 0 \text{ (zero)} \end{aligned}$$

Logo; $\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT \quad \therefore \Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ$, pois a variação em $\Delta n_{gás}$ é nula.

Então;

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_c H^\circ = 4,26 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

As capacidades caloríficas molares podem ser obtidas dividindo as quantidades C_v e C_p pelo número de mols da substância e representadas por $C_{v,m}$ e $C_{p,m}$ para capacidade calorífica molar a volume constante e capacidade calorífica molar a pressão constante, respectivamente.

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{n} \quad \text{e} \quad C_{p,m} = \frac{C_p}{n} \quad \text{Eq. 32}$$

Temos agora a definição de duas diferentes capacidades caloríficas, uma para a mudança em um sistema mantido a volume constante e a outra para a mudança em um sistema mantido a pressão constante. Vamos verificar qual a relação que existe entre as duas.

Utilizando a definição de entalpia ($H \equiv U + pV$), podemos observar que o aquecimento de uma amostra de um gás ideal provoca variação na energia interna, na entalpia e na temperatura, daí:

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T \quad \text{Eq. 33}$$

Um processo a pressão constante pode então ter sua capacidade calorífica expressa pela seguinte equação:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \therefore \quad C_p = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} \quad \text{Eq. 34}$$

Logo:

$$C_p = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{nR\Delta T}{\Delta T}$$

Como,

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

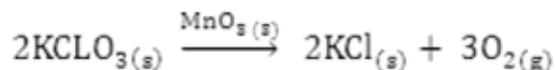
Então:

$$C_p = C_v + nR \quad \text{Eq. 35}$$

Dividindo tudo pelo número de mols, podemos obter a relação entre as capacidades caloríficas molares de um gás ideal na Equação 36:

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad \text{Eq. 36}$$

Exemplo 4: O oxigênio gasoso ($O_2(g)$), substância essencial à vida humana, pode ser obtido de duas maneiras. Primeiro pela separação entre os diferentes pontos de ebulição do oxigênio e nitrogênio do ar atmosférico, o que não garante obtenção de um composto completamente puro. A outra forma é através da decomposição térmica do cloreto de potássio ($KClO_3(s)$), utilizando dióxido de manganês ($MnO_2(s)$) como um catalisador segundo a reação abaixo:



Neste processo é possível obter oxigênio com maior grau de pureza do que no anterior. Suponha que para obter 3,0 moles de $O_2(g)$ o sistema seja aquecido de 298 K a 343 K em uma pressão constante de 2,25 atm. Sabendo que a capacidade calorífica molar do oxigênio é de $29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, determine a quantidade de calor (q), a variação de entalpia (ΔH) e a variação de energia interna (ΔU). Quanto vale sua capacidade calorífica molar a volume constante?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

É de fundamental importância atentar para o enunciado da questão que diz que a reação ocorre à pressão constante, logo, ao acharmos o valor de q automaticamente temos o valor de ΔH . O valor de ΔH pode ser obtido pela sua relação com a capacidade calorífica e o valor de ΔU pela definição de entalpia.

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} \quad \text{e} \quad C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \text{relacionando as duas equações temos: } \Delta H = C_{p,m} \cdot n \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = 29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ mols} \cdot (343 - 298) \text{ K} = 3.969 \text{ J}$$

Como a pressão é constante $\Delta H = q$, então $q = 3.969 \text{ J}$.

Para achar ΔU , fazemos: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, como só ocorre variação na temperatura temos:

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T,$$

$$\Delta U = \Delta H - nR\Delta T = 3.969 \text{ J} - 3,0 \text{ mols} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (343 - 298) \text{ K} \\ = 2.846,5 \text{ J}$$

Como a variação de entalpia possui uma relação direta com a capacidade calorífica a pressão constante pode-se inferir que quando a temperatura aumenta a entalpia também aumenta.

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \therefore \quad \Delta T \cdot C_p = \Delta H$$

Logo, a expressão que relaciona a variação de entalpia de uma reação em diferentes temperaturas é:

$$\Delta_{r,2}H^\circ = \Delta_{r,1}H + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad \text{Eq. 37}$$

Onde ΔC_p é a diferença entre as capacidades caloríficas molares a pressão constante dos produtos e reagentes:

$$\Delta C_p = \sum nC_{p,m}(\text{produtos}) - \sum nC_{p,m}(\text{reagentes}) \quad \text{Eq. 38}$$

$$\Delta_{r,2}H^\circ = \Delta_{r,1}H + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_{r,2}H^\circ = -9,22 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (-45,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (723 - 298) =$$

$$\Delta_{r,2}H^\circ = -1,12 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

CONCLUSÃO

Nesta aula temos estudado sobre a termoquímica. Temos vistos nas aulas anteriores e nesta aula que a maioria dos processos físicos e químicos ocorre à pressão constante, e que devido a isto a variação de energia nesses processos é determinada pela função de estado entalpia. Temos discutido que a formação de uma nova substância dá origem a variações de energia (variações de entalpia) que são específicas em cada reação. Assim, aprendemos a diferenciar entalpia de formação de entalpia de combustão e de reação, podendo ainda utilizar a lei de Hess para manusear estas entalpias e determinar a variação de entalpia em qualquer reação química. Terminamos nossa aula identificando que a capacidade calorífica das substâncias pode ser medida à pressão ou a volume constante.

RESUMO



Para processos que ocorrem à pressão constante, a variação de entalpia é igual à quantidade de calor liberada ou absorvida. Nesta aula estudamos os principais tipos de transformações físicas e químicas e as quantidades de energia envolvidas nestes processos. A entalpia é uma função de estado 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.

PRÓXIMA AULA



Estudaremos as segunda e terceira leis da termodinâmica.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química**: Uma ciência Central. 9 ed. Prentice Hall, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.