

# Termoquímica

## Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 A caracterização de um sistema é essencial para entender a sua termodinâmica

A termodinâmica é a área da física cujas ferramentas nos permitem racionalizar os fenômenos da natureza em termos de energias e entropias. Chamamos de sistema termodinâmico uma coleção de matéria em qualquer forma separada de suas vizinhanças por fronteiras reais ou imaginárias. A forma que o sistema é definido depende do problema em questão, principalmente quanto às fronteiras do sistema e dentro dele. Podemos definir as propriedades dessas fronteiras a partir de como o sistema se comporta em relação às vizinhanças:

- (i) Um sistema aberto troca energia, matéria e volume com as vizinhanças.
- (ii) Um sistema fechado permite a troca de energia, mas não de matéria com as vizinhanças.
- (iii) Um sistema isolado não permite troca de matéria ou de energia com as vizinhanças.

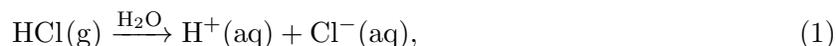
Ao se estudar sistemas termodinâmicos fechados, abertos ou isolados, para saber como calcular as variações dos parâmetros termodinâmicos decorrentes de um processo, precisamos caracterizar as fronteiras e as restrições internas:

- (i) Paredes adiabáticas não permitem a troca de energia via calor.
- (ii) Paredes diatérmicas permitem a troca de calor.
- (iii) Paredes rígidas não permitem variação de volume
- (iv) Paredes semi-permeáveis permitem a passagem de um componente.
- (v) Paredes impermeáveis não permitem troca de matéria.

A descrição de um sistema termodinâmico é contingente na caracterização das fronteiras (“paredes”) que o separam de suas vizinhanças, e restrições que podem estar agindo sobre ele. Paredes rígidas mantêm o volume constante, mas podem permitir o fluxo de energia e de matéria de dentro para fora, a menos que elas sejam especificadas como **adiabáticas** e **impermeáveis**. Paredes que permitem troca de energia são chamadas de **diatérmicas** e quando permitem a passagem de matéria, seletivamente ou não, são chamadas de permeáveis. Um sistema revestido por paredes adiabáticas, rígidas e impermeáveis é chamado de **sistema isolado**. Quando a passagem de energia é permitida mas as paredes ainda são impermeáveis, o sistema é chamado de **fechado**; quando troca de energia, matéria e variações de volume são permitidas, o sistema é chamado de **aberto**. A existência desse tipo de limites nos mostra que a energia é uma grandeza macroscopicamente controlável, pois pode ser enclausurada entre paredes adiabáticas e manipulada por paredes diatérmicas.

## 2 Reações químicas e o que as influenciam

Em aulas passadas vimos que reações químicas são caracterizadas por mudanças em arranjos atômicos que resultam em mudanças nas propriedades químicas dos seus componentes. São etapas características de reações químicas a quebra e a formação de novas ligações químicas. A representação da reação de ionização de ácido clorídrico em água, por exemplo, esconde diversos fenômenos que agora somos capazes de identificar.



No lado dos reagentes, vemos a molécula de HCl inteira em meio gasoso, no lado dos produtos temos os produtos de uma **quebra heterolítica** da ligação, em que se formou o íon cloreto e o íon  $\text{H}^+$ . Ao longo desse processo temos:

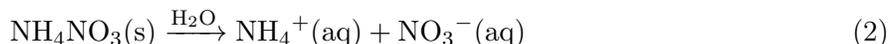
1. a solvatação da molécula de HCl, possibilitada pelas interações dipolo-dipolo com as moléculas de água;
2. a abstração do próton pelas moléculas de solvente, formando  $\text{H}^+(\text{aq})$ .

Ambas etapas envolvem alterações nas interações intermoleculares presentes e quebra e formação de ligações e interações. No caso da reação descrita na Equação 1:

1. Uma molécula de HCl na fase gasosa, apesar da capacidade de interagir com outras via interações dipolo-dipolo, não o faz devido às **grandes distâncias entre as moléculas de um gás**. Ao ser solvatado pela água, a molécula faz interações estabilizantes e **libera energia** para o ambiente.
2. Após a solvatação, a molécula de HCl é quebrada em  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+(\text{aq})$  – o que libera energia – e cada uma dessas espécies faz algum tipo de interação com o ambiente. O  $\text{Cl}^-$  faz interações do tipo íon-dipolo com as moléculas de água do ambiente, interações estabilizantes que liberam energia para o ambiente. O íon  $\text{H}^+(\text{aq})$ , por sua vez, não é uma espécie química observável; em meio aquoso um próton se apresenta como uma espécie complexa –  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  – normalmente representada pelo íon hidrônio (oxônio),  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A formação de um complexo envolve o estabelecimento de ligações de hidrogênio intensas (*low-barrier hydrogen bonds*) entre as moléculas de água que solvatam diretamente o próton.

Essas características são estabilizantes e significam que energia é liberada para o ambiente. A reação de ionização do ácido clorídrico em água, somando todos os atributos mencionados, libera bastante energia para o ambiente, o que pode ser verificado pelo aumento da temperatura do frasco onde a mistura é feita. Chamamos essa reação de **exotérmica**.

A dissociação de nitrato de amônio em água, por sua vez, é um processo químico com consequências distintas:



A reação envolve a quebra de ligações iônicas fortes dentro do retículo cristalino e a formação de ligações de hidrogênio menos intensas em solução. Isso significa que, de forma global, a dissociação

do nitrato de amônio precisa de energia para acontecer, o que é percebido experimentalmente por meio de uma redução da temperatura do frasco onde a dissolução ocorreu. Chamamos esse processo de **endotérmico**.

Os exemplos da ionização do HCl e a dissociação do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  revelam o quão importante é entender a natureza das energias envolvidas nos processos de quebra e formação de ligações e interações e como o meio importa na análise de um processo químico.

### 3 São duas as formas de troca de energia possíveis

A **Termoquímica** é o ramo da termodinâmica que estuda as trocas de energia que acontecem em processos químicos e fenômenos associados. O ambiente em que o processo químico acontece (i.e., o universo) é repartido em duas partes: o sistema, onde ocorre a reação sob estudo, e as vizinhanças, o restante do universo. Sempre há uma transferência de energia entre o sistema e as suas vizinhanças.

Para estudar as energias envolvidas nas reações, devemos estar atentos que há somente duas formas de transmissão de energia, via trabalho,  $W$ , e via calor  $Q$ . A transferência de energia via trabalho envolve o movimento de uma quantidade de matéria dentro de um potencial. Por exemplo, na Física, o trabalho mecânico é definido como a energia envolvida na aplicação de uma força ( $\mathbf{F}$ ) em um determinado deslocamento ( $\mathbf{r}$ ):

$$W = \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}. \quad (3)$$

De uma forma semelhante, o trabalho eletrostático é definido como a energia necessária para deslocar uma carga ( $q$ ) em uma distância  $\mathbf{d}$  dentro de campo elétrico ( $\mathcal{E}$ ):

$$W = q\mathcal{E} \cdot \mathbf{d} \quad (4)$$

Em química, como estamos lidando com materiais cujos volumes podem se alterar durante um processo físico-químico, o trabalho que mais costumamos usar é o trabalho de expansão contra uma pressão externa:

$$\delta W = -PdV, \quad (5)$$

em que  $\delta W$  representa uma quantidade infinitesimal de trabalho produzido;  $P$  representa a pressão externa e  $dV$  representa uma variação infinitesimal de volume. Usamos  $\delta$  para representar a variação infinitesimal de  $W$  porque o trabalho é uma quantidade que depende do caminho da transformação por ser uma **função de transferência de energia**. Se essa pressão externa for constante, podemos usar a forma integrada da Equação 5:

$$W = -P\Delta V, \quad (6)$$

em que  $\Delta V$  é a variação de volume observada experimentalmente. Essas não são as únicas formas de calcular o trabalho de uma transformação – há trabalho gravitacional, químico etc – o que garante uma certa universalidade ao conceito.

O calor,  $Q$ , por sua vez, está relacionado à transferência de energia de acordo com o gradiente de temperatura: o calor sempre flui espontaneamente de um local de temperatura mais elevada para um local de temperatura mais baixa e esse fluxo de calor se dá microscopicamente via colisões entre as moléculas, íons ou átomos que constituem o sistema. Por conta disso, podemos inferir que o processo de transferência de calor deve estar associado às ligações e interações de um sistema.

Sabemos, de uma forma genérica, que, sob pressão atmosférica, o calor transferido pode ser descrito por:

$$Q = C_P \Delta T, \quad (7)$$

em que  $C_P$  é a capacidade calorífica a pressão constante e  $\Delta T$  é a variação de temperatura. Assim como o trabalho, o calor é uma função de transferência de energia. A capacidade calorífica é definida como a quantidade de calor necessário para mudar a temperatura de um material em uma unidade e está diretamente relacionada às ligações químicas e interações intermoleculares presentes em um sistema. A Tabela 1 contém capacidades caloríficas molares ( $\tilde{C}_p = C_p/n$ , em que  $n$  é a quantidade de

Tabela 1: Capacidades caloríficas molares de algumas substâncias

Substância	$\tilde{C}_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Água ( $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ )	75.2
Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$ )	111
n-decano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3(\text{l})$ )	315.46
Ouro ( $\text{Au}(\text{s})$ )	25.418
Paládio ( $\text{Pd}(\text{s})$ )	25.98
Platina ( $\text{Pt}(\text{s})$ )	25.86

matéria) de diversas substâncias. Perceba que metais, bons condutores de calor, têm capacidades caloríficas menores do que substâncias moleculares como a água, o etanol e o decano. Também observe que a capacidade calorífica aumenta com a complexidade da molécula. Uma molécula de n-decano, por exemplo, tem dez átomos de carbono em sequência conectados por ligações  $\sigma$ . Conforme vimos em aulas anteriores, ligações sigma permitem rotações sem quebra de ligação, indicando que a molécula de n-decano é bastante flexível e, por isso, tem mais modos de acúmulo de energia em comparação a moléculas pequenas como a água e o etanol.

## 4 Primeira Lei da Termodinâmica

Conhecer os modos de transferência de energia é importante pois assim conseguimos calcular a variação de energia de um sistema. Definimos a variação de energia entre dois estados – inicial ( $i$ ) e final ( $f$ ) – como:

$$\Delta U = U_f - U_i. \quad (8)$$

De acordo com a lei da conservação da energia, não se pode destruir ou criar energia, apenas convertê-la entre formas diferentes ou transferi-la de um sistema para outro. Um corolário dessa lei é a **Primeira Lei da Termodinâmica** (1LT), que diz que:

$$\Delta U = Q + W, \quad (9)$$

em que  $U$  é a energia interna de um sistema

**ATENÇÃO!** É comum ver diferentes autores representando a 1LT com sinal diferente do expresso na Equação 9:

$$\Delta U = Q - W.$$

Ambas as equações estão corretas, apenas partem de um referencial diferente quanto a definição de trabalho. A notação da Equação 9, usada mais frequentemente por químicos, assume que o trabalho realizado pelo sistema diminui sua energia e, por isso, inclui o sinal negativo dentro de  $W$ .

Como a energia interna,  $U$ , depende apenas dos estados inicial e final, é chamada de **função de estado** e não depende da transformação. Em um sistema isolado,  $\Delta U = 0$  e  $q = -w$ , ou seja, por exemplo, uma expansão de um gás em um sistema isolado somente ocorre às custas do seu resfriamento. O universo em que processos químicos acontecem é mais complexo, entretanto: condições de laboratório possuem a temperatura e a pressão constantes, o que não garante que não ocorram trocas de massa e energia com as vizinhanças. Nesse contexto, entretanto, a 1LT ainda é válida e se  $\Delta_r U > 0$  (variação de energia de reação  $> 0$ ), energia flui das vizinhanças para o sistema – ligações e interações mais fracas resultam do processo químico –, se  $\Delta_r U < 0$ , energia é liberada do sistema para as vizinhanças – ligações e interações mais fortes são feitas, o que estabiliza o sistema e libera o excesso de energia para o ambiente.

Não é possível medir diretamente a variação da energia, entretanto. Temos controle sobre parâmetros como temperatura  $T$ , pressão  $P$  e volume  $V$ . No caso das condições de laboratório, felizmente temos a pressão e a temperatura controladas (pressão atmosférica e ar condicionado /climatizador), enquanto variações de volume, a menos que ocorra a expansão de um gás, costuma ser negligenciável.

Uma quantia que conseguimos medir nessas condições e que está relacionada à variação de temperatura é o calor trocado a pressão constante  $Q_P$ . Pela primeira lei, então, temos que:

$$\Delta U = Q_P + W. \quad (10)$$

Como a variação de volume pode ser diferente de zero em um processo que ocorre à pressão constante, então  $W = -P\Delta V$  e:

$$\Delta U = Q_P - P\Delta V. \quad (11)$$

Se conseguimos determinar  $Q_P$  com base na variação de temperatura, vale a pena lidar separadamente com ele. Nessas condições, damos a  $Q_P$  o nome de variação de entalpia ( $\Delta H$ ):

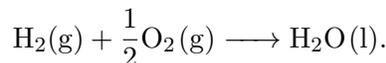
$$\Delta H = Q_P = \Delta U + P\Delta V, \quad (12)$$

ou seja, o calor trocado a pressão constante é igual a variação da energia interna descontado o trabalho envolvido na expansão ou contração do sistema. Assim, como a energia interna, a entalpia é uma **função de estado** e sua variação depende apenas dos estados inicial e final. Se  $\Delta H > 0$ , o processo é chamado de **endotérmico** e se  $\Delta H < 0$ , de **exotérmico**.

## 5 Estados-padrão

Para conseguir calcular os efeitos energéticos das transformações físicas e químicas em um determinado material, definimos estados padrões, pois não há como calcular valores absolutos em Termodinâmica; sempre calculamos uma variação com respeito a um estado inicial. Assim, define-se o **estado padrão** de uma substância o alótropo mais estável a 298.15 K e 1 atm. As entalpias e

energias de todos os compostos são calculadas usando-os como referência. Chamamos de **entalpia de formação** a reação (fictícia ou não) de formação de um composto a partir dos seus elementos constituintes em seus estados padrão. As entalpias de formação das substâncias elementares em seus alótropos mais estáveis é, por definição, igual a zero, e todas as demais são calculadas a partir delas. Por exemplo, a reação de formação da água é:



A variação de entalpia do processo, ou a **entalpia de formação** padrão,  $\Delta_f H^\circ$ , é igual a entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes:

$$\Delta_f H^\circ = H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \frac{1}{2}H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ.$$

Como  $H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ$  e  $\frac{1}{2}H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ$  são iguais a zero por convenção, a entalpia de formação é numericamente igual à entalpia padrão da água.

## 6 Calores de reações químicas

No caso das reações químicas, é possível calcular os calores de reação de três formas principais. Primeiramente, se conhecermos as entalpias de formação de cada um dos componentes, podemos calcular a variação de entalpia global da reação. Por exemplo, considere a combustão do etanol:



A entalpia da reação de combustão a 298.15 K e 1 atm será igual a:

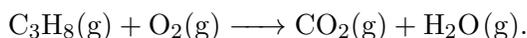
$$\Delta_r H = 2\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^\circ - 3\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ.$$

Como  $\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ = 0$ :

$$\Delta_r H = 2\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^\circ.$$

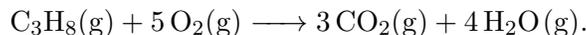
Fique atento que para cada mol de reagente consumido, são formados 3 mol de água e 2 mol de dióxido de carbono. Como as entalpias de formação normalmente são tabeladas em seus valores molares (unidade  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), é necessário fazer as devidas multiplicações pelos coeficientes estequiométricos assim como indicado na fórmula acima.

A segunda forma envolve o uso das entalpias de ligação, isto é, o calor trocado a pressão constante necessário para causar a **quebra homolítica** de 1 mol de determinado tipo de ligação química. Se soubermos quais ligações são quebradas e formadas em uma reação, conseguimos calcular a entalpia da reação. Considere o gás propano, substância usada rotineiramente como combustível. Para calcular a entalpia de reação com base nas entalpias de ligação, precisamos de uma tabela: Esse é um tipo de problema que envolve conhecer a estequiometria da reação e a quantidade de ligações rompidas e formadas. O propano tem fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_8$  e a sua reação de combustão é normalmente representada como:



Ligação Química	$\Delta H_{\text{ligação}}$
H–O	460 kJ mol <sup>-1</sup>
C=O	799 kJ mol <sup>-1</sup>
C–C	347 kJ mol <sup>-1</sup>
C–H	414 kJ mol <sup>-1</sup>
O=O	499 kJ mol <sup>-1</sup>

Balaceando a equação:



Tendo a equação química balanceada, podemos contar as ligações sendo quebradas e formadas. No lado dos reagentes temos 8 C–H, 2 C–C, 5 O=O, totalizando  $\Delta H_{\text{reagentes}} = 6500 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No lado dos produtos, temos que  $\Delta H_{\text{produtos}} = 8474 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Entalpias de ligação se referem à quebra de ligações, portanto a energia liberada na formação de ligações do produto é igual a  $(-\Delta H_{\text{produtos}})$  e a entalpia da reação é igual a:

$$\Delta_r H = -\Delta H_{\text{produtos}} + \Delta H_{\text{reagentes}} = -1974 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

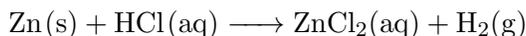
O terceiro tipo envolve uma propriedade fundamental da entalpia: ela é uma função de estado. Assim, podemos construir um caminho imaginário cujas entalpias de reação sejam conhecidas e, como:

$$\sum_i^{\text{caminho fechado}} \Delta_r H_i = 0 \quad (13)$$

podemos encontrar a entalpia de reação de interesse por meio da diferença de todas as demais entalpias. Esse método é popularmente conhecido como **Lei de Hess**.

## 7 Exercícios de Fixação

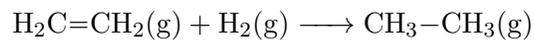
1. Explique porque a fusão de um sólido e a evaporação de um líquido são processos endotérmicos.
2. Detalhe todas trocas de energia associadas a preparação de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH).
3. Descreva como a Lei de Hess pode ser usada para calcular a variação de entalpia de uma reação que não pode ser observada diretamente.
4. Considere a reação não balanceada abaixo:



Calcule o trabalho de expansão do gás hidrogênio formado na reação de 114.415 g de zinco com uma de solução de ácido clorídrico, em excesso, em CPTP (condições-padrão de temperatura e pressão, 0°C e 1 atm). Considere o volume de 1 mol de gás igual a 22.414 L.

5. Foram queimados 1.0 g de glicose,  $C_6H_{12}O_6(s)$ , em oxigênio em um calorímetro. Sabendo que a capacidade calorífica do calorímetro,  $C_P$ , é igual a  $9.90 \text{ kJ K}^{-1}$ , qual é a variação de temperatura medida pelo instrumento sabendo que a entalpia de combustão da glicose é  $-2803 \text{ kJ mol}^{-1}$ ?

6. Calcule a entalpia da reação abaixo dados os valores a seguir de entalpias de ligação.



Ligação Química	$\Delta H_{\text{ligação}}$
H-H	$436 \text{ kJ mol}^{-1}$
C-C	$348 \text{ kJ mol}^{-1}$
C=C	$612 \text{ kJ mol}^{-1}$
C-H	$412 \text{ kJ mol}^{-1}$