

Capítulo 7- Termodinâmica

I- Termoquímica

Neste capítulo vamos estudar as variações de energia que acompanham as reacções químicas.

Todas as reacções obedecem a 2 leis fundamentais:

- lei da conservação da massa
- lei da conservação da energia

Energia é a capacidade de realizar trabalho

Trabalho = força x distância



- **Energia radiante ou energia solar** — provém do Sol e é a fonte de energia primária da Terra.
- **Energia térmica** — energia associada ao movimento aleatório dos átomos e das moléculas.
- **Energia química** — energia armazenada dentro das unidades estruturais das substâncias químicas.
- **Energia nuclear** — energia armazenada no conjunto de neutrões e protões do átomo.
- **Energia potencial** — energia disponível como consequência da posição de um objecto. A energia química pode ser considerada como

uma forma de energia potencial porque está associada às posições relativas e aos arranjos dos átomos.

Para os **químicos** trabalho é uma variação de energia resultante de um processo químico.

As várias formas de energia podem ser interconvertíveis mas a energia não pode ser criada ou destruída.

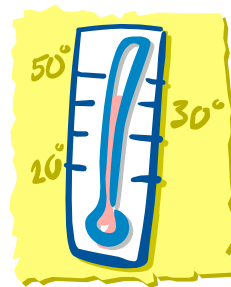
Lei da conservação da energia: a quantidade total de energia no Universo permanece constante.

Variações de Energia em Reacções Químicas

Quase todas as reacções químicas absorvem ou libertam energia, geralmente na forma de calor.

O **calor** é a transferência de energia térmica entre dois corpos que estão a temperaturas diferentes.

Temperatura é a medida da **energia térmica**



A **termoquímica** estudo do calor posto em jogo nas reacções químicas.

Para analisar as variações de energias associadas a reacções químicas temos que definir **sistema**.

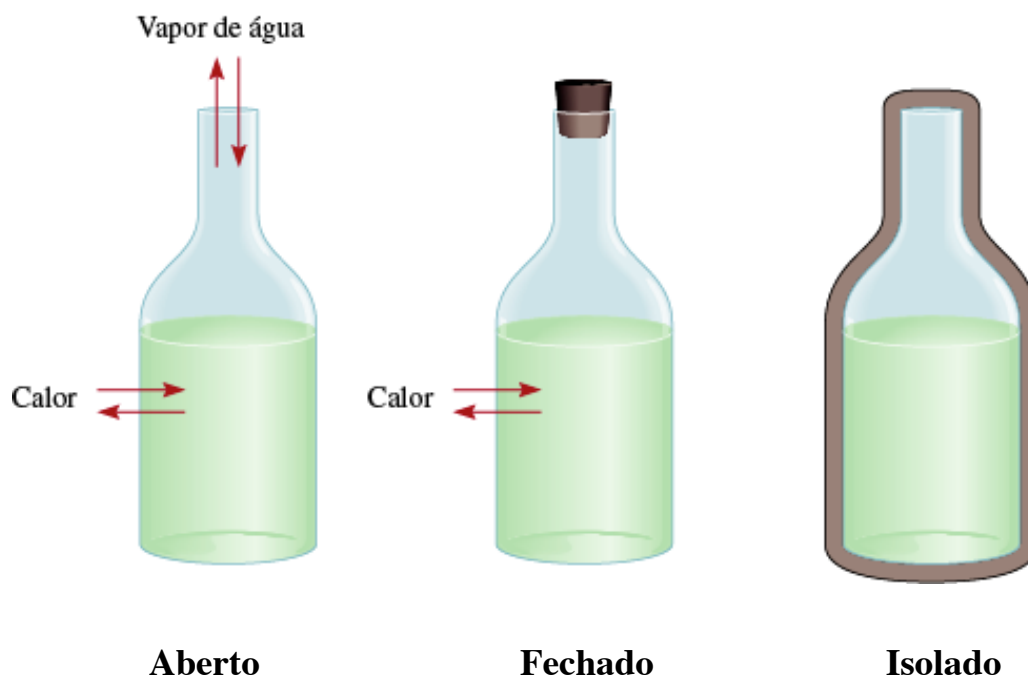
Para os químicos um **sistema** inclui normalmente substâncias envolvidas em transformações químicas ou físicas.

O resto do universo chama-se **meio exterior**.

O *sistema* é a parte específica do universo que nos interessa.

Três tipos de sistemas:

- 1- **aberto**: pode trocar massa e energia com o meio exterior;
- 2- **fechado**: permite a transferência de energia (calor) mas não de massa;
- 3- **isolado**: não permite a transferência nem de massa nem de energia.



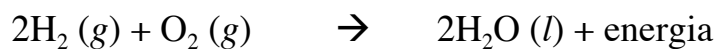
Transferência:

massa e energia

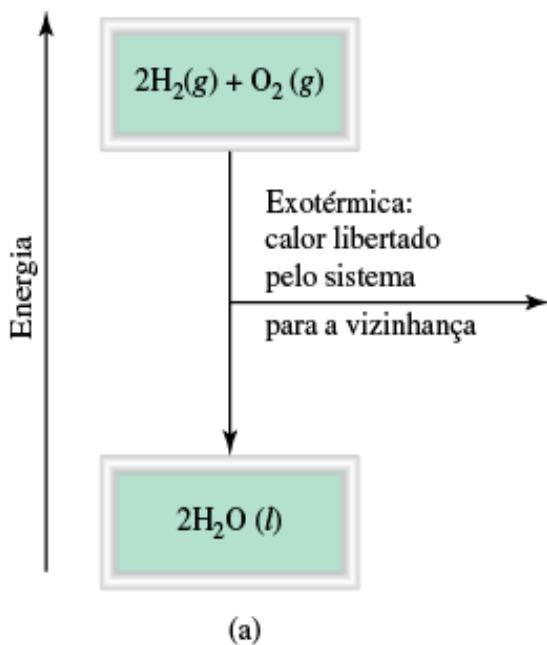
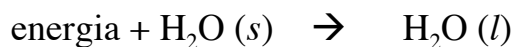
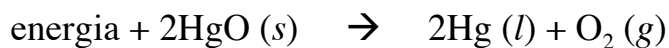
energia

nada

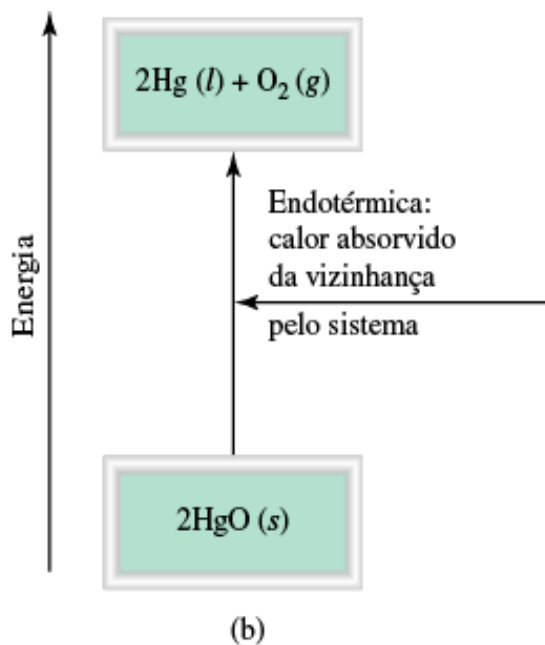
Processo exotérmico — qualquer processo que liberte calor (transfere energia térmica do sistema para a vizinhança).



Processo endotérmico — qualquer processo em que se tem de fornecer calor ao sistema a partir da vizinhança.



Exotérmico



Endotérmico

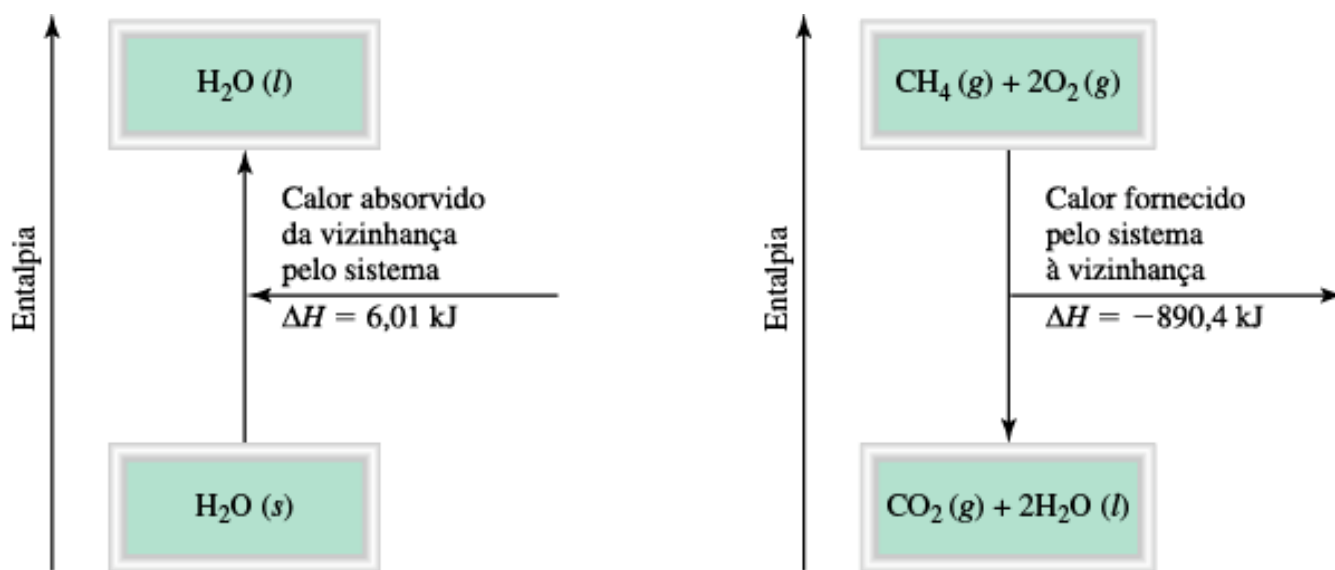
Entalpia

A maioria das transformações físicas e químicas ocorre nas condições de pressão constante da nossa atmosfera.

A **entalpia (H)** é utilizada para quantificar o fluxo de calor libertado ou absorvido por um sistema num processo que ocorre a pressão constante.

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

ΔH = calor libertado ou absorvido durante a reacção a *pressão constante*

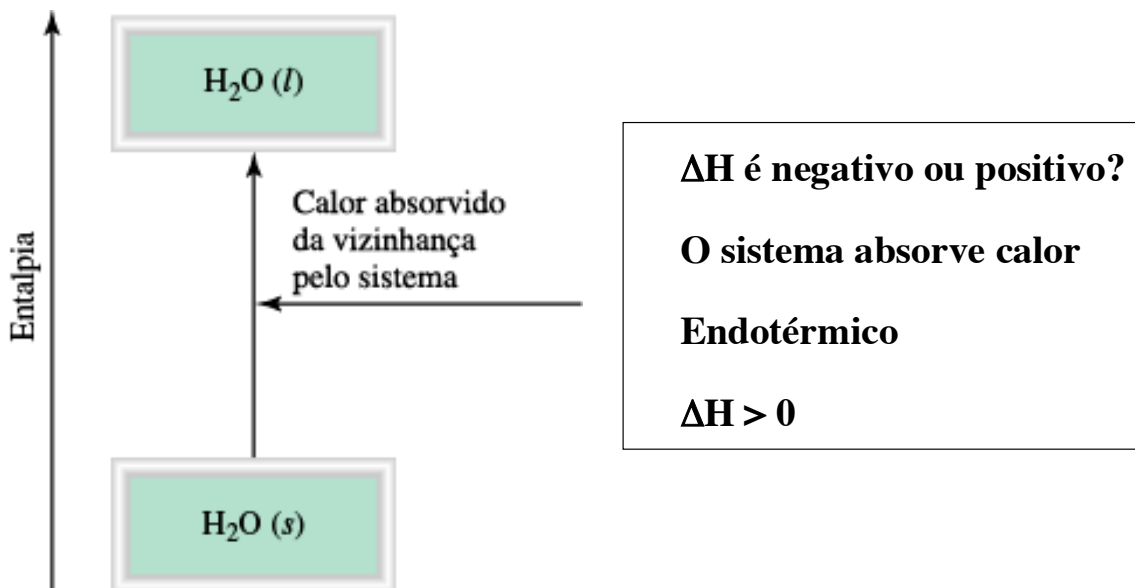
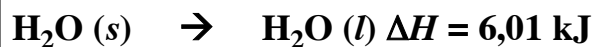


$$H_{\text{produtos}} > H_{\text{reagentes}}$$

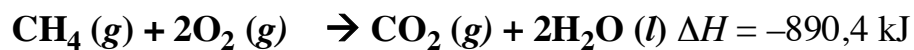
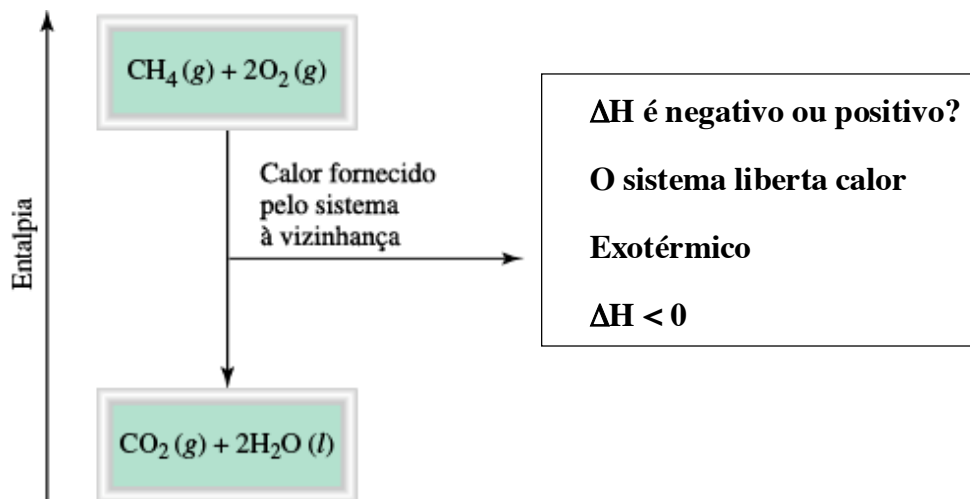
$$\Delta H > 0$$

$$H_{\text{produtos}} < H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H < 0$$

Equações Termoquímicas: mostram as relações de massa e entalpia

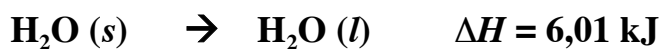
6,01 kJ são absorvidos por cada mole de gelo que funde a 0°C e 1 atm.



890,4 kJ são libertados por cada mole de metano queimado a 25°C e 1 atm.

Equações Termoquímicas

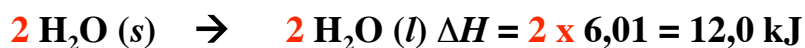
- O coeficiente estequiométrico refere-se sempre ao número de moles de uma substância.



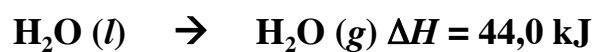
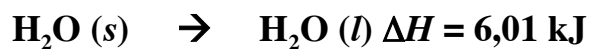
- Se inverter uma reacção o sinal de ΔH altera-se.



- Se multiplicar ambos os membros da equação por um factor n o ΔH deve alterar-se pelo mesmo factor n .



- O estado físico de todos os reagentes e produtos deve ser especificado.



Calorimetria: É a medição de trocas de calor. No laboratório, o calor posto em jogo em processos físicos e químicos mede-se com um calorímetro.

Calorímetro: é especialmente indicado para medir o conteúdo energético dos alimentos.

O **calor específico (c)** de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de um grama da substância. (Unidades- $\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

A **capacidade calorífica (C)** de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de uma dada quantidade da substância. (Unidades- $\text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$)

Calores Específicos de Algumas Substâncias	
Substância	Calor Específico ($\text{J/g } ^\circ\text{C}$)
Al	0,900
Au	0,129
C (grafite)	0,720
C (diamante)	0,502
Cu	0,385
Fe	0,444
Hg	0,139
H ₂ O	4,184
C ₂ H ₅ OH (etanol)	2,46

TABELA 6.2

$$C = m \times c$$

Calor (q) absorvido ou libertado:

$$q = mc \times \Delta t$$

$$q = C\Delta t$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

Sabendo o calor específico e a quantidade de uma substância, então a variação de temperatura de uma amostra (Δt) indica a quantidade de calor absorvido ou libertado num determinado processo:

$$q = mc \times \Delta t$$

m = massa da amostra

Δt = variação da temperatura

$$q = C \times \Delta t$$

q = calor

A convenção de sinais é a mesma que para as variações de entalpia:

$q > 0$ processo endotérmico

$q < 0$ processo exotérmico

Exemplo 1



Quanto calor é libertado quando uma barra de ferro com 869 g arrefece de 94 °C para 5 °C?

Exemplo 2



Sabendo que o calor específico da água é 4,184 Jg⁻¹ °C⁻¹ calcule a capacidade calorífica de 60 g de água.

Exemplo 3

Uma amostra de 466 g de água é aquecida de 8,50 °C a 74,60 °C.
Calcule a quantidade de calor absorvida pela água.

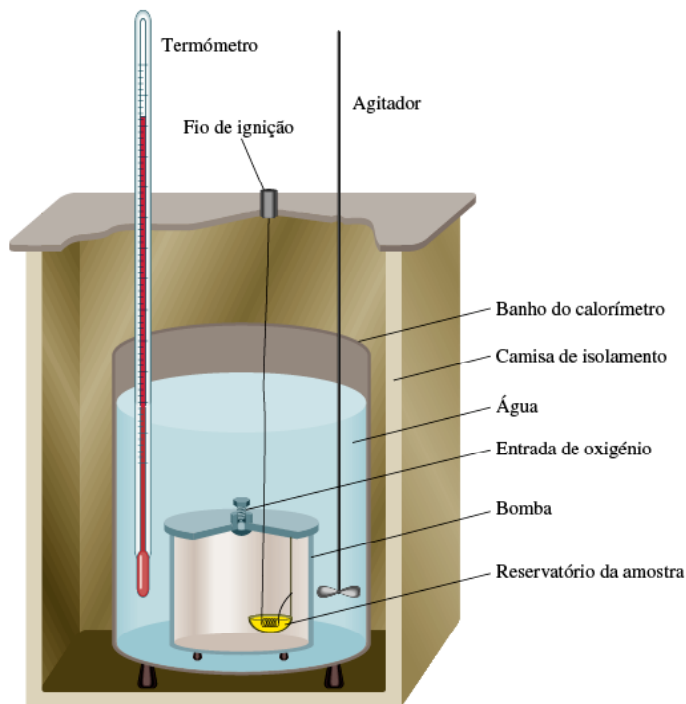
Calorimetria a volume constante

Medição de calores de combustão:

- coloca-se a massa conhecida de composto em estudo num reservatório de aço: calorímetro de bomba a volume constante.
- enche-se o calorímetro de O₂ até pressão de 30 atm.

Não há trocas de calor nem de massa com o meio exterior

→ sistema isolado



$$q_{\text{sis}} = q_{\text{água}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{reac}}$$

$$q_{\text{sis}} = 0$$

$$q_{\text{reac}} = -(q_{\text{água}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{água}} = mc\Delta t$$

$$q_{\text{bomb}} = C_{\text{cal}}\Delta t$$

Reacção a V constante

$$\Delta H \neq q_{\text{reac}}$$

$$\Delta H \sim q_{\text{reac}}$$

Exemplo 4:

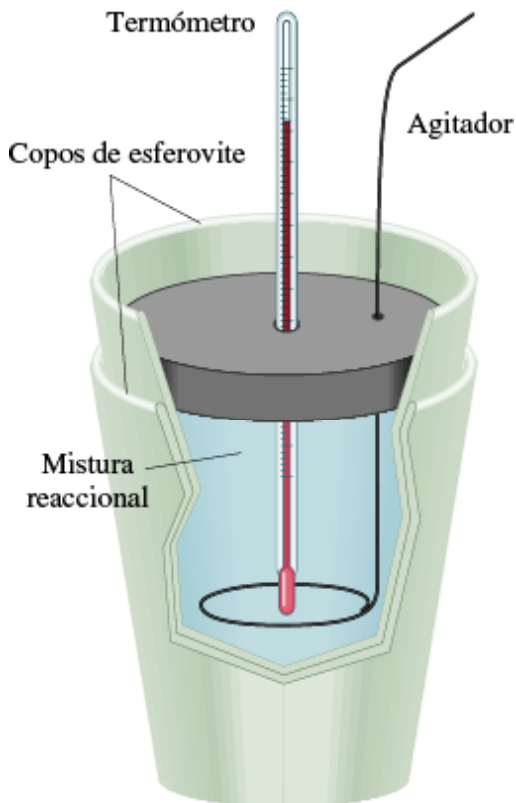


Fez-se a combustão de 1,435 g de naftaleno (C_{10}H_8) num calorímetro a volume constante. Em consequência, a temperatura da água elevou-se de 20,17 °C até 25,84 °C. Se a quantidade de água que rodeia o calorímetro fosse exactamente 2000 g e a capacidade calorífica do calorímetro de bomba fosse 1,80 KJ °C⁻¹, calcule o calor de combustão molar do naftaleno.

Calores de reacção de combustão: calorímetro a volume constante

Calorimetria a pressão constante

Calores de reacção de outro tipo (ex: reacções de neutralização):
calorímetro a pressão constante



$$q_{\text{sis}} = q_{\text{água}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{reac}}$$

$$q_{\text{sis}} = 0$$

$$q_{\text{reac}} = -(q_{\text{água}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{água}} = mc\Delta t$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta t$$

Reacção a P constante

$$\Delta H = q_{\text{reac}}$$

TABELA 6.3

Calores de Algumas Reacções Comuns Medidos a Pressão Constante

Tipo de Reacção	Exemplo	ΔH (kJ/mol)
Calor de neutralização	$\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \longrightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$	-56,2
Calor de ionização	$\text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$	56,2
Calor de fusão	$\text{H}_2\text{O (s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$	6,01
Calor de vaporização	$\text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$	44,0*
Calor de reacção	$\text{MgCl}_2 \text{(s)} + 2\text{Na (l)} \longrightarrow 2\text{NaCl (s)} + \text{Mg (s)}$	-180,2

* Medido a 25°C. A 100°C, o valor é 40,79 kJ/mol.

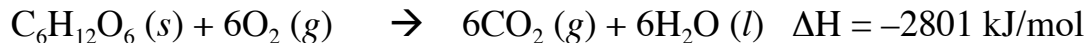
Exemplo 5

Misturam-se $1,00 \times 10^2$ ml de HCl 0,500 M com $1,00 \times 10^2$ ml de NaOH 0,500M num calorímetro de pressão constante cuja capacidade calorífica é $335 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A temperatura inicial das soluções de HCl e NaOH é a mesma, $22,50^\circ\text{C}$ e a temperatura final da mistura das soluções é $24,90^\circ\text{C}$. Calcule o calor da reacção de neutralização:



Admita que as massas volúmicas e os calores específicos das soluções são os mesmos da água ($1,00 \text{ g ml}^{-1}$ e $4,184 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$).

Aplicação: Valores Energéticos de Alimentos e de Outras Substâncias

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Kcal} = 1000 \text{ cal} = 4184 \text{ J}$$

Informação Nutricional	
Valores médios por 100g	
<hr/>	
Valor energético	377 kcal
	1593 KJ
Proteínas	4,9 g
Glícidos/hidratos	
de carbono	73,6 g
Lípidos	7,0 g
Fibras alimentares	4,4 g
Sódio	0,4 g

Tabela- Valores calóricos de alimentos e de alguns combustíveis comuns.

Substância	$\Delta H_{\text{combustão}} (\text{KJ/g})$
maçã	- 2
carne de vaca	- 8
cerveja	- 1,5
pão	- 11
manteiga	- 34
queijo	- 18
ovos	- 6
leite	- 3
batatas	- 3
carvão de lenha	- 35
carvão de pedra	- 30
gasolina	- 34
querosene	- 37
gás natural	- 50
madeira	- 20

Entalpia padrão de formação e de reacção

Não é possível obter o valor absoluto da entalpia de uma substância. Só se podem dar valores relativamente a uma referência arbitrária:

Entalpia de formação padrão (ΔH_f^0) como ponto de referência para todas as expressões de entalpia.

Entalpia de formação padrão (ΔH_f^0): calor posto em jogo quando se forma **uma mole** dum composto a partir dos seus **elementos**: $P=1$ atm e $T=25$ °C.

Entalpia de formação padrão ($\Delta H_{\text{reação}}^0$): entalpia de uma reacção levada a cabo a 1 atm. Pode ser calculado a partir de ΔH_f^0 dos compostos.



$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = [c\Delta H_f^0 (C) + d\Delta H_f^0 (D)] - [a\Delta H_f^0 (A) + b\Delta H_f^0 (B)]$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = \sum n\Delta H_f^0 (\text{produtos}) - \sum m\Delta H_f^0 (\text{reagentes})$$

a, b, c, e d : coeficientes estequiométricos dos reagentes e dos produtos

A entalpia de formação padrão de qualquer elemento na sua forma mais estável é **zero**.

$$\Delta H_f^0 (O_2) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (C, \text{grafite}) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (O_3) = 142 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (C, \text{diamante}) = 1,90 \text{ kJ/mol}$$

TABELA 6.4

Entalpias Padrão de Formação de Algumas Substâncias Inorgânicas a 25°C

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag (s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187,6
AgCl (s)	-127,0	Hg(l)	0
Al (s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8	HI(g)	25,9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr (g)	-36,2	MgO(s)	-601,8
C(grafite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112,9
C(diamante)	1,90	N ₂ (g)	0
CO (g)	-110,5	NH ₃ (g)	-46,3
CO ₂ (g)	-393,5	NO(g)	90,4
Ca (s)	0	NO ₂ (g)	33,85
CaO (s)	-635,6	N ₂ O ₄ (g)	9,66
CaCO ₃ (s)	-1206,9	N ₂ O(g)	81,56
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249,4
HCl (g)	-92,3	O ₂ (g)	0
Cu (s)	0	O ₃ (g)	142,2
CuO (s)	-155,2	S(ortorrômbico)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclínico)	0,30
HF (g)	-271,6	SO ₂ (g)	-296,1
H (g)	218,2	SO ₃ (g)	-395,2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20,15
H ₂ O (g)	-241,8	ZnO(s)	-348,0
H ₂ O (l)	-285,8		

 ΔH_f° (compostos)

Método directo: compostos que podem ser facilmente sintetizados a partir dos seus elementos

Método indirecto: compostos que não podem ser sintetizados a partir dos seus elementos: reacções lentas ou laterais.

Lei de Hess: quando os reagentes são convertidos em produtos, a variação de entalpia é a mesma quer a reacção se dê num só passo ou numa série de passos.

Regra Geral para aplicação da lei de Hess

- 1 - É necessário arranjar uma série de equações químicas (correspondendo a uma série de passos) tais que quando somadas, todas as espécies desaparecem com excepção dos reagentes e produtos que figuram na reacção global.
- 2 - Por vezes é necessário multiplicar algumas ou todas as reacções (equações) que representam os passos individuais por coeficientes apropriados.

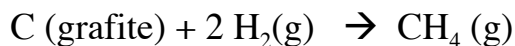
Exemplo método directo: reacção de formação do CO₂



$$\Delta H_{\text{reacção}}^0 = (1 \text{ mol}) \times \Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) - [(1 \text{ mol}) \times \Delta H_f^0 (\text{C, grafite}) + (1 \text{ mol}) \times \Delta H_f^0 (\text{O}_2, \text{g})] = - 393,5 \text{ KJ}$$

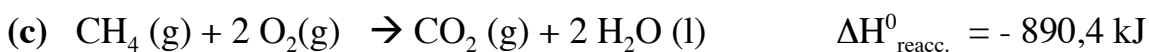
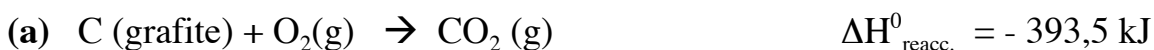
Como a grafite e o O₂ são formas alotrópicas estáveis temos que:

$$\Delta H_f^0 (\text{C, grafite}) \text{ e } \Delta H_f^0 (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

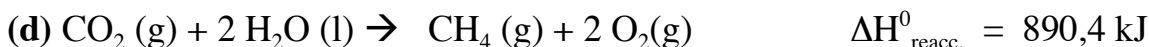
Exemplo método indirecto: entalpia de formação padrão do metano (CH₄)

Contudo esta reacção não ocorre tal como está descrita a partir dos seus elementos e por isso não se pode medir variação de entalpia directamente.

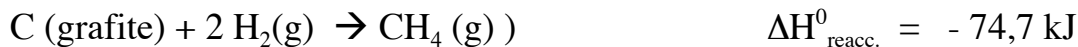
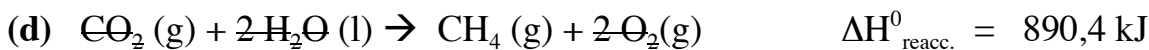
Usamos a **lei de Hess**.



Uma vez que queremos obter uma equação contendo apenas C e H₂ como reagentes e CH₄ como produto, temos de inverter a equação (c) de modo a obter:



O passo seguinte é adicionar as equações (a), (b) e (d):



Calores de dissolução e de diluição

A dissolução de um soluto num solvente produz efeitos caloríficos mensuráveis. A pressão constante, a quantidade de calor é igual à variação de entalpia.

Entalpia de solução (ΔH_{dissol}) ou **calor de solução**: calor libertado ou absorvido quando uma certa quantidade de soluto se dissolve numa certa quantidade de solvente.

Representa a diferença entre a entalpia da solução final e as entalpias dos componentes iniciais (o soluto e o solvente) antes de se misturarem.

$$\Delta H_{\text{dissol.}} = H_{\text{sol.}} - H_{\text{componentes}}$$

Calores de Solução de Alguns Compostos Iónicos		TABELA 6.5
Composto	$\Delta H_{\text{sol.}}$ (kJ/mol)	
LiCl	-37,1	
CaCl ₂	-82,8	
NaCl	4,0	
KCl	17,2	
NH ₄ Cl	15,2	
NH ₄ NO ₃	26,2	

O que acontece quando o NaCl sólido se dissolve em água?

NaCl (s): Os iões Na^+ e Cl^- mantêm-se juntos através de forças electrostáticas.

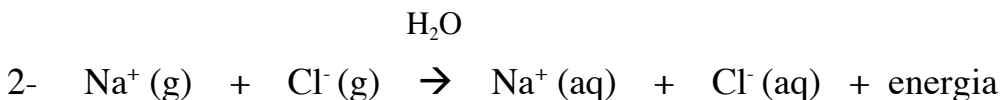
NaCl (dissolvido em água): a rede tridimensional dos iões quebra-se nas suas unidades individuais. Os iões Na^+ e Cl^- estão estabilizados em solução devido à interacção com as moléculas da H_2O .

O processo de dissolução ocorre em 2 passos distintos:



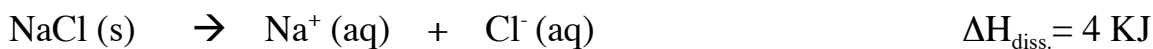
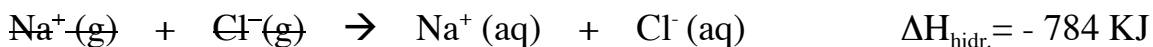
Energia reticular (U): energia necessária para separar uma mole de composto iónico em iões gasosos.

$$U_{\text{NaCl}} = 788 \text{ KJ/mol}$$

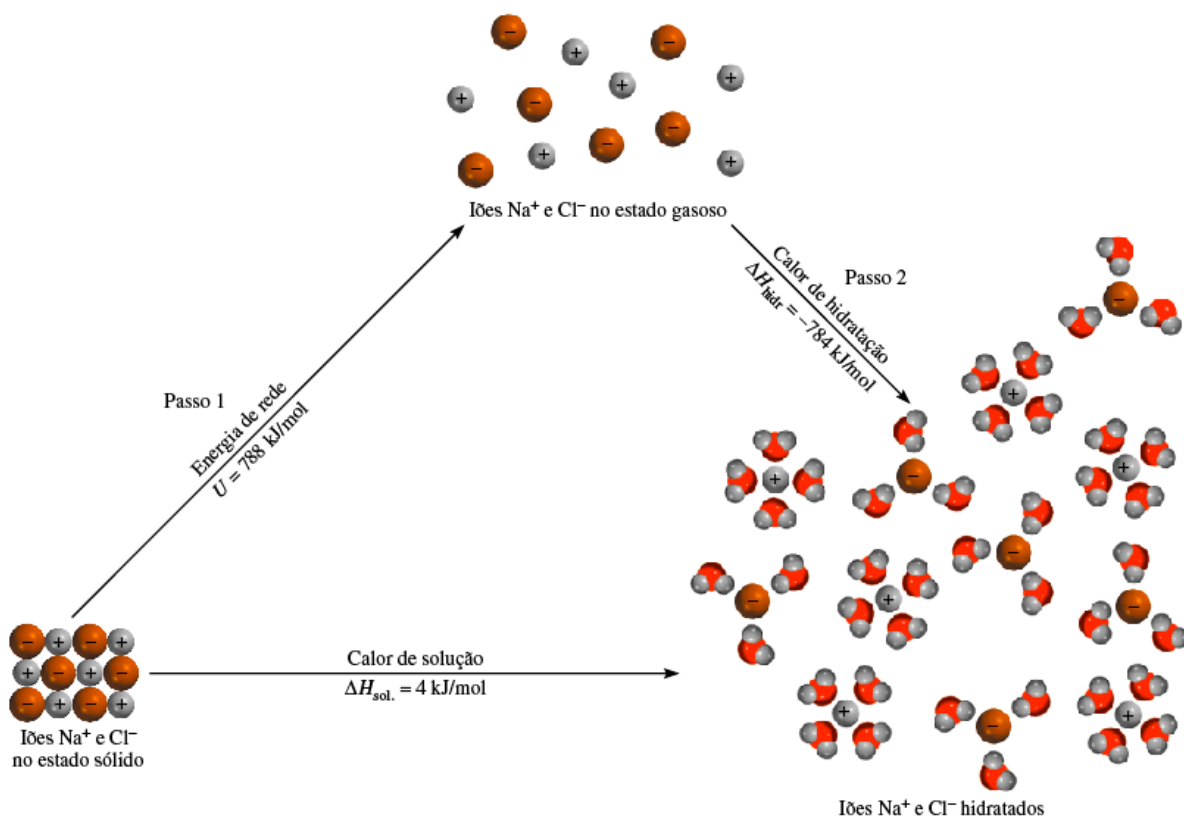


Calor de hidratação: variação de entalpia associada ao processo de hidratação.

Aplicando a lei de Hess é possível determinar H_{diss} como a soma das quantidades relativas, a energia de rede (U) e o calor de hidratação ($\Delta H_{\text{hidr.}}$):



Quando se dissolve uma mole de NaCl em água são absorvidos 4 KJ de calor do meio exterior.



Calor de diluição: é o calor que está associado ao processo de diluição.

A adição de água ao H_2SO_4 (conc.) é um processo exotérmico e pode ser perigosa visto que o calor de diluição é muito elevado.

O processo recomendado é adicionar lentamente o à H_2O , com agitação constante.