



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
Projeto Pró-Ensino de Química Geral

APOSTILA DE TERMOQUÍMICA

São Mateus

2019

SUMÁRIO

1. Termodinâmica e Termoquímica	3
2. As Leis Fundamentais da Termodinâmica	5
2.1 Primeira Lei da Termodinâmica	5
2.2 Segunda Lei da Termodinâmica	6
3. Sistema	7
4. Calor	7
5. Trabalho	8
6. Entalpia ΔH	8
7. Tipos de Entalpias ou Calores de Reação	10
7.1. Entalpia de Formação (ΔH_f)	10
7.2 Entalpia de Decomposição	11
7.3 Entalpia de Combustão	11
7.4 Entalpia de Dissolução	11
7.5 Entalpia de Neutralização	11
8. A lei de Hess	12
9. Capacidade calorífica	13
10. Entropia ΔS	14
10.1 - Algumas Propriedade da Entropia:	14
11. A variação da energia livre ΔG	15
Referências bibliográficas	15
Questões sobre Termoquímica	16

1. Termodinâmica e Termoquímica

A Termodinâmica trata das propriedades da matéria sob circunstâncias nas quais a noção de temperatura e calor não pode ser ignorada. Sua apresentação atual envolve as leis da Termodinâmica e os princípios relacionados, uma forma concisa de resultados empíricos e interpretações teóricas durante um período de mais de 150 anos. É exatamente por isso que a Termodinâmica permanece como um ramo formidável da Física, e a sua sólida base experimental oferece um alto grau de confiabilidade e é nisso que reside sua força. Paradoxalmente, essa é também sua fraqueza: historicamente, a Termodinâmica não se desenvolveu baseada em qualquer modelo atômico ou mecânico da matéria que poderia permitir observar como ela funciona.

A termodinâmica relaciona apenas as propriedades macroscópicas da matéria com seu comportamento nos processos físicos químicos.

Os estudos da termodinâmica se baseiam em três leis. Duas delas são conhecidas por todos:

A energia do universo é constante.

A entropia do universo está aumentando.

Estas leis sintetizam duas propriedades universais que foram inferidas a partir das observações experimentais relativas ao comportamento da matéria.

As variações energéticas (calor) associadas com as reações químicas são denominadas de termoquímica. Neste sentido, a termoquímica é uma parte de um assunto maior que é a termodinâmica.

O estudo da termodinâmica química nos permitirá ter uma melhor compreensão da reatividade química, pois correlaciona a constante de equilíbrio com as propriedades individuais dos reagentes dos produtos.

Antes de começar nossos estudos envolvendo variações do calor e energia nas reações químicas, necessitamos estudar alguns conceitos fundamentais da termodinâmica. Iniciaremos com a energia. Energia, assim como a matéria, é um conceito muito difícil de definir precisamente. Usaremos a seguinte definição:

Energia é a capacidade de realizar trabalho ou transformar calor.

O trabalho mecânico é definido como o produto da força pela distância. Portanto quando é aplicada uma força em um objeto para deslocá-lo de um ponto a outro, dizemos que foi realizado trabalho sobre o objeto. Este trabalho (W) pode ser calculado pela expressão:

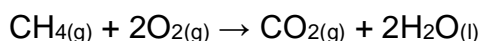
$$W = F \times d \quad (1)$$

Onde, F é a força constante aplicada na direção do deslocamento d . O trabalho não é a única maneira pela qual a energia pode ser transferida de ou para um sistema mecânico. A energia pode ser transferida por meio de um “fluxo de calor” por radiação ou condução.

O conceito de calor é obscurecido pela tendência histórica de imaginá-los como “algo que flui”. Na realidade o calor não é uma substância. É uma maneira pelas quais os sistemas trocam energia, ou seja, o calor é energia que é transferida num dado processo, como o resultado da variação da temperatura. O calor sempre flui do objeto mais quente para o mais frio, isto é, o de mais alta temperatura para o de mais baixa. A denominação deste fator apresentado pelo sistema internacional de medidas a unidade de calor é o Joule (J). O nível atômico e molecular observasse que a energia cinética das partículas varia com a temperatura. Se a temperatura aumenta a energia cinética média (E_c) cresce e conseqüentemente se a temperatura diminui a energia cinética decresce. Observa-se também o fluxo de calor entre dois objetos ocorrerá até que eles atinjam a mesma temperatura.

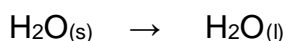
Do ponto de vista do fluxo de calor, podemos distinguir dois tipos de reações: as reações *exotérmicas* e as *endotérmicas*.

As reações nas quais o calor é liberado pelo sistema são denominadas reações exotérmicas. Observa-se que a maioria das reações realizada em laboratórios é exotérmica. Um exemplo disto é a combustão do metano dada pela equação abaixo;



Nas reações exotérmicas há, em geral, transferência de energia para o meio ambiente implicando em um aumento de temperatura.

As reações endotérmicas são aquelas nas quais um sistema reativo absorve calor do meio ambiente, ou seja, se o calor for absorvido pelo sistema, q serão positivos e os produtos terão uma energia interna maior que o dos reagentes. Um exemplo comum deste tipo de reação é a fusão do gelo, cujo processo é representado pela seguinte equação química:



Este processo absorve calor do meio ambiente ou o meio na qual os cubos de gelos estão em contato. Isto implica numa diminuição da temperatura do meio ambiente.

2. As Leis Fundamentais da Termodinâmica

A termodinâmica estatisticamente é interpretada pelas leis da termodinâmica em termos do comportamento de grande número de átomos e moléculas que compõem uma amostra.

2.1 Primeira Lei da Termodinâmica

Podemos dizer, que a primeira lei da termodinâmica é simplesmente a lei da conservação de energia, na qual se considera com rigor os efeitos da troca de calor e do trabalho realizado. Esta lei pode ser enunciada de várias formas distintas tais como;

A energia não pode ser criada ou destruída, mas somente transformada de uma forma a outra.

Outro enunciado alternativo desta lei é o seguinte;

A variação de energia interna de um sistema é igual à diferença entre o calor trocado pelo sistema e o trabalho realizado durante o processo.

Entendemos por sistema qualquer parte do universo na qual temos um interesse particular, exemplo disso são as substâncias que fazem parte de uma reação química no interior de um recipiente. Pelo seu entorno entendemos todo o resto do universo envolvendo as substâncias como sendo um sistema. A energia pode ser transferida tanto do sistema para o meio ambiente como do meio ambiente para o sistema. O que se conserva é a energia envolvida no processo como um todo. Em geral, a variação de energia interna de um sistema é o resultado de ambas as espécies de transferência.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = q + W \quad (2)$$

Exemplo: 1

Um motor de automóvel realiza 520kJ de trabalho e perde 220kJ de energia como calor. Qual é a variação da energia interna do motor? Tratamos motor, combustível e gases de escapamento como um sistema fechado.

De acordo com a 1ª lei da termodinâmica:

$$\Delta U = q - W$$

De acordo com os dados fornecidos:

$$W = 520 \text{ kJ} ; q = - 220 \text{ kJ (perde calor)}$$

Aplicando na fórmula:

$$\Delta U = -220 - 520$$

$$\Delta U = -740 \text{ kJ}$$

Se a energia entra no sistema como forma de calor, então q é positivo.

Se a energia sai do sistema como calor, então q é negativo.

A variação da energia ΔU é igual a soma do calor (q) transferido ou recebido mais o trabalho realizado. Esta expressão matemática é a própria lei de conservação de energia, conhecida também como a primeira lei da termodinâmica.

Para medirmos o ΔU , precisamos realizar uma reação a volume constante e medir o calor liberado ou absorvido. Se o calor q_v for liberado a energia interna será negativa, ou seja, a energia do produto vai ser menor do que a dos reagentes. Se o calor q_v for absorvido pelo sistema q e ΔU serão positivos, portanto terão o produto maior que os reagentes.

Em algum caso nos processos relativos podem ocorrer uma variação de volume (ΔV).

Esta expansão implica numa realização de trabalho, a qual pode ser matematicamente escrita por;

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = q + W = q - P\Delta V$$

Onde P é a pressão sobre o sistema. Daí tirou que se não há variação de volume não haverá realização de trabalho e toda a energia transferida no processo, será em forma de variação de calor (q).

A equação acima pode ser reescrita também da seguinte forma:

$$\Delta U + P\Delta V = q$$

Muitas reações se processam em ambientes abertos e, portanto, a uma pressão constante. Para estas reações o calor que flui a uma pressão constante não é igual à variação da energia interna do sistema, mas sim igual a $\Delta U + P\Delta V$. Nestes casos se viu a necessidade de introduzir outra propriedade do sistema, denominada entalpia. A variação de entalpia é igual ao calor absorvido q_p , quando a reação é realizada à pressão constante.

2.2 Segunda Lei da Termodinâmica

Para explicar esta questão de reversibilidade cientistas, no final do século XIX formularam a segunda lei da termodinâmica. Como primeira lei da termodinâmica coloca uma restrição quantitativa no processo de conversão de energia. As transformações podem alterar a forma,

mas não a quantidade de energia. A segunda lei impõe limites sobre os processos de conversão de calor em trabalho. O resultado da segunda lei é que a completa conversão de calor em trabalho é impossível. Deve-se, entretanto, observar que não existe nenhuma objeção em converter qualquer quantidade de trabalho em calor, mas note que o inverso não é possível. Esta lei vem estabelecer quais processos ocorrem na natureza e quais não e de que forma eles ocorrem. Ela pode ser formulada de várias formas uma delas é.

Calor flui naturalmente de um objeto quente para um frio; calor não flui espontaneamente de um objeto frio para um quente.

Esta forma de enunciar a segunda lei se aplica apenas a um processo irreversível muito particular. Nesta forma não é óbvio compreender a sua aplicabilidade em outros processos, como, por exemplo, no caso do copo de vidro que se quebra, discutido anteriormente.

A segunda lei também pode ser enunciada da seguinte forma:

É impossível construir uma máquina, operando em ciclos, que absorva calor a uma temperatura constante e o converta completamente em trabalho.

Pode-se dizer, então que existem vários aspectos da segunda lei da termodinâmica, assim como várias formas de enunciá-la.

3. Sistema

É a região na qual estamos interessados, tal como um recipiente com gás, um copo de água ou uma mistura reacional. Se a mistura reacional estiver imersa, exemplo como um banho-maria no qual a mistura reacional pode estar imersa, é chamada de **vizinhança**.

Um sistema pode ser fechado ou isolado, e aberto. Um **sistema fechado** tem uma quantidade fixa de matéria, porem pode trocar energia com as vizinhanças. Um sistema isolado são aqueles que não têm contato com a vizinhança, ou seja, são aqueles que com parede com isolante térmica. Já um sistema aberto pode ser pode trocar energia e matéria com as vizinhanças.

4. Calor

É a energia transferida como resultado de uma diferença de temperatura. A energia interna de um sistema pode também ser alterada pela transferência de energia de ou para as vizinhanças

como calor.

Calor é a transformação de energia como resultado de uma diferença de temperatura.

Quando a única transferência de energia é como calor, $\Delta U = q$.

5. Trabalho

É o movimento contra uma força. O trabalho é realizado quando um peso é levado contra a força da gravidade.

Quando realizando trabalho sobre um sistema, sua energia interna aumenta. Comprimir um gás dentro de um recipiente aumente sua energia interna, pois um gás comprimido pode realizar mais trabalho que um gás descomprimido. Realizar trabalho sobre um sistema inclui, também, a passagem de corrente elétrica através deste.

Quando a energia é transferida ou deixada de um sistema como trabalho, o Trabalho pode ser positivo ou negativo. Um trabalho é positivo se a energia é transferida de um sistema como forma de trabalho e negativo quando a energia é deixada do sistema como trabalho. A energia interna de um sistema aumenta quando é realizado sobre ele, e diminui quando realiza trabalho.

Trabalho é a transferência de energia para um sistema por um processo que é equivalente ao aumento ou ao abaixamento de um peso. A energia interna de um sistema pode ser mudada pela realização de trabalho: $\Delta U = w$.

6. Entalpia ΔH

As reações químicas são comumente realizadas à pressão constante de 1 atm e não a volume constante. Consequentemente, o calor absorvido sob estas condições não será igual a q_v ou ΔU .

Vimos que as reações há troca de calor entre o sistema reativo e o meio ambiente. Este fluxo de calor é denominado de entalpia. A entalpia é uma função de estado, pois seu valor só depende de U, P e V. De acordo com esta definição podemos dizer que: O ΔH é negativo no caso de uma reação endotérmica. A entalpia é definida pela expressão

$$H = U + PV$$

Sendo a energia (U), a pressão (P) e o volume (V) funções de estado tem-se que a entalpia (H) também o seja. Portanto,

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

Como a pressão é constante, a entalpia é igual ao fluxo de calor envolvido no processo a uma pressão constante.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q$$

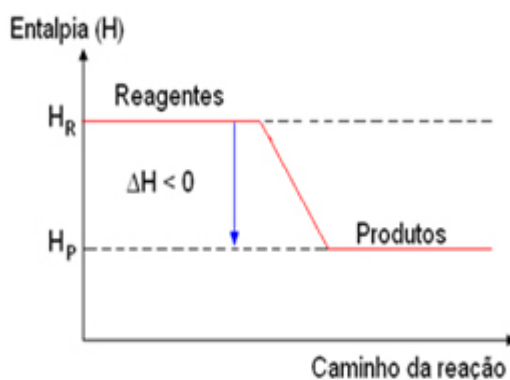
Por exemplo; $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -571,6 \text{ kJ}$ (exotérmica) (à 25°C e 1 atm)

-Nas reações exotérmicas a entalpia decresce e a entalpia dos produtos é menor do que a dos reagentes, isto é

$$\Delta H = \left[\sum_i H_{\text{produtos}} - \sum_j H_{\text{reagentes}} \right] < 0 \quad (\text{reação exotérmica})$$

Graficamente podemos representa assim:

Figura 1- Caminho da reação com Entalpia menor zero



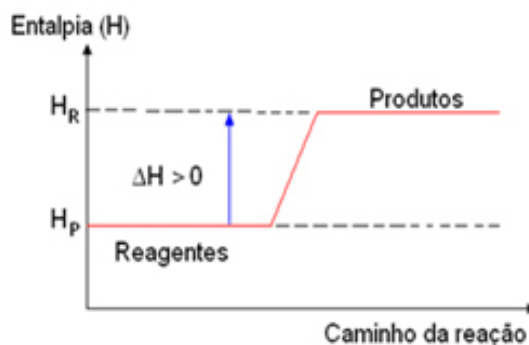
Fonte: Adaptado de <http://tudodeconcursosevestibulares.blogspot.com/2013/09/termoquimica-entalpia-lei-de-hess.html> -Acesso em: 19/05/2019

Nas reações endotérmicas a entalpia do sistema reativo cresce, isto é, a entalpia dos produtos é maior do que a dos reagentes, veja figura abaixo.

$$\Delta H = \left[\sum_i H_{\text{produtos}} - \sum_j H_{\text{reagentes}} \right] > 0 \quad (\text{reação endotérmica})$$

Graficamente podemos representa assim:

Figura 1- Caminho da reação com Entalpia maior zero



Fonte: Adaptado de <http://tudodeconcursosevestibulares.blogspot.com/2013/09/termoquimica-entalpia-lei-de-hess.html> -Acesso em: 19/05/2019

7. Tipos de Entalpias ou Calores de Reação

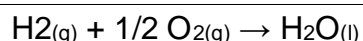
7.1. Entalpia de Formação (ΔH_f)

Existem milhões de reações possíveis, e estaria fora de questão listar cada uma com sua entalpia-padrão de reação. Entretanto, os químicos inventaram uma alternativa engenhosa. Há dois estágios. Primeiro eles relacionam a “entalpia-padrão de formação” das substancias.

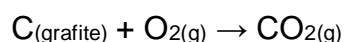
A entalpia-Padrão de formação corresponde à energia envolvida na formação de um mol de substância a partir de substâncias simples. Entalpia de formação de substâncias simples é nula.

Entalpia de formação é igual à entalpia da substância.

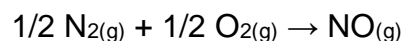
2. Exemplos:



$$\Delta H_f = - 285,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f = - 393,3 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f = + 45,9 \text{ kJ/mol}$$

7.2. Entalpia de Decomposição

É quando uma quantidade de energia absorvida ou liberada de um mol de uma substância composta se decompõe em produto final. Também pode ser considerada como a entalpia inversa à de formação de uma substância.

3. Exemplos:



Observe que ao inverter a equação a variação de entalpia troca de sinal algébrico.

7.3. Entalpia de Combustão

É a variação na entalpia por mol de uma substância que é queimada em uma reação de combustão sob uma condição padrão. Na combustão de um composto orgânico, o carbono forma gás dióxido de carbono e o hidrogênio forma água líquida. Se o combustível for material orgânico (C, H e O) a combustão pode ser de dois tipos: Completa: os produtos são CO_2 e H_2O . Incompleta: além dos produtos acima forma-se, também, CO e/ou C (fuligem).

4. Exemplos:



7.4. Entalpia de Dissolução

Corresponde ao calor liberado ou absorvido na dissolução (às vezes seguida de dissociação) de 1 mol de substância de tal modo que pela adição de quantidades crescentes de água, seja alcançado um limite a partir do qual não há mais liberação ou absorção de calor.

5. Exemplos:



7.5. Entalpia de Neutralização

É a quantidade de energia liberada ou absorvida na formação de um mol de água a partir da

neutralização de um mol de hidrogênio por um mol de hidróxido, estando ambos em um solução diluída.

6. Exemplos:



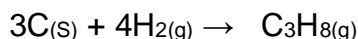
Na reação de ácidos fortes com bases fortes a variação de entalpia é aproximadamente constante, pois a reação é sempre: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

8. A lei de Hess

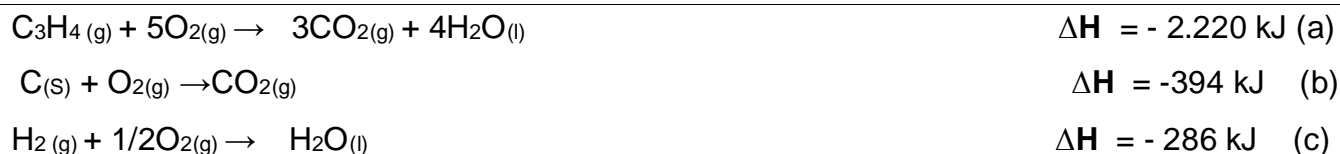
É quando o calor observado ou absorvido numa reação química é independente do caminho seguido, à pressão constante. O valor de ΔH para uma reação é o mesmo, seja a reação direta ou em etapas. Isto significa que, se uma equação termoquímica puder ser expressa pela soma de duas ou mais outras equações, então ΔH para a equação total é a soma dos ΔH das equações individuais. Para calcularmos a entalpia global, combinamos algebricamente os valores conhecidos de ΔH . Então, podemos escrever que:

$$\Delta\text{H}_3 = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + \dots$$

Consideremos a síntese do propano, C_3H_8 , um gás usado como combustível em acampamentos:



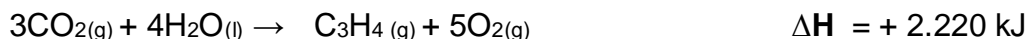
É difícil medir a variação de entalpia desta reação. Entretanto, entalpias de reações de combustão são mais fáceis de medir. Temos os seguintes dados experimentais:



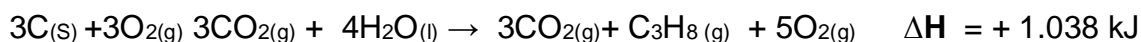
1º passo: Somente (b) e (c) tem ao menos um dos reagentes. Em ambos os casos, eles estão do lado correto da seta na reação química global. Seleccionamos (b) e multiplicamos por 3, para originar o coeficiente do carbono que aparecerá na equação final:



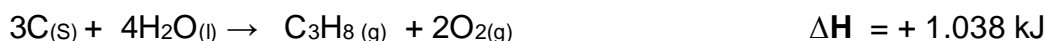
2º passo: Para obter C₃H₈ à direita, invertermos a equação (a), mudando o sinal de sua entalpia de reação, e adicionando à equação obtida anteriormente:



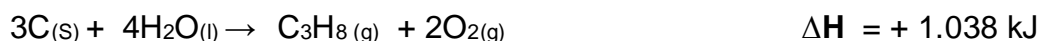
A soma dessas duas equações é:



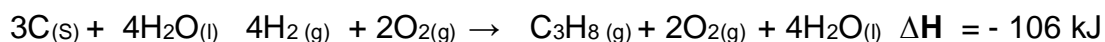
Simplificando:



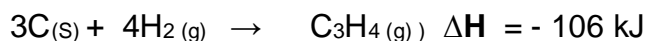
3º passo: Para cancelar o reagente não-procurado H₂O e o produto O₂, adicionamos a equação (c) depois de multiplicar por 4:



4º Passo: a soma dessas duas reações é:



A qual pode ser simplificada.



9. Capacidade calorífica

A capacidade calorífica por mol de uma substância é definida como sendo a quantidade de calor necessário para aumentar em 1°C ou 1K a temperatura de 1 mol da mesma. Visto que o calor não é uma função de estado, a quantidade necessária para se produzir uma dada mudança de estado é dependente do caminho. Assim, dois tipos de capacidade calorífica são utilizados: C_p e C_v para mudança de estado à pressão e a volume constante, respectivamente.

A definição de capacidade calorífica, C, é a razão entre o calor fornecido, q, e o aumento de temperatura que o calor produz. ΔT.

$$C = q / \Delta T$$

Já vimos (da primeira lei) que calor transferido a volume constante pode ser identificado com a variação na energia interna, ΔU. Portanto, a **capacidade calorífica à volume constante**, C_v, é:

$$C_v = \Delta U / \Delta T$$

O calor transferido à pressão constante pode ser identificado com uma variação na entalpia, ΔH . de modo que a **capacidade calorífica à pressão constante**, C_p , é.

$$C_p = \Delta U / \Delta T$$

10. Entropia ΔS

É uma grandeza termodinâmica associada à irreversibilidade dos estados de um sistema, comumente associado ao caos molecular, ou seja, a entropia é uma medida do grau de desordem de uma substância analisado em fenômenos químico ou físico que envolva conjuntos de moléculas.

A entropia de um sistema isolado aumenta no decorrer de uma mudança espontânea.

A variação na entropia pode ser calculada usando a seguinte expressão:

$$\Delta S = q_s / T$$

Para se decidir se certa reação será espontânea a uma dada temperatura e pressão, devemos considerar outro fator além do ΔH , que é a variação de entropia para a reação ΔS :

$$\Delta S = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}}$$

A entropia de uma substância, como a sua entalpia, é uma de suas propriedades características.

10.1. Algumas Propriedade da Entropia

-É função dos estados de um sistema qualquer

-Pode ser interpretada como uma medida da ordem e desordem de um sistema

-Assim como a energia potencial, o que é importante é a variação na entropia e não o seu valor absoluto.

-Ela é aditiva, isto é:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

-A entropia de um sistema fechado isolado nunca decresce isto é $\Delta S > 0$.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0$$

11. A variação da energia livre ΔG

Anteriormente afirmamos que há duas grandezas termodinâmicas que afetam a espontaneidade de uma reação. Uma delas é entalpia (ΔH) e a outra é entropia (ΔS). O problema é como associar estas duas grandezas para gerar uma única função que descreva o grau de espontaneidade de uma reação. Este problema foi resolvido, matematicamente, pela primeira vez por Gibbs que estabeleceu que: Para uma reação, a variação de energia livre, ΔG , é diferença entre as energias livres dos produtos e reagentes.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{produtos}} - \Delta G_{\text{reagentes}}$$

Gibbs demonstrou experimentalmente que o sinal de ΔG pode ser usado para determinar se uma reação é ou não espontânea. Para uma reação executada a temperatura e pressão constante:

- 1) Se ΔG é negativo ($\Delta G < 0$), a reação é espontânea.
- 2) Se ΔG é positivo ($\Delta G > 0$) a reação não é espontânea
- 3) Se ΔG é zero ($\Delta G = 0$), o sistema reativo está em equilíbrio.

Nestes termos, Gibbs propôs a seguinte relação matemática para o cálculo da energia livre (ΔG);

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Então, dizemos que uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$) tem uma variação positiva na entropia ($\Delta S > 0$) privilegia as reações espontâneas.

Referências bibliográficas

ALMEIDA, L. R. Tabela periódica interativa. Disponível na internet. [http:// www.merck.com.br](http://www.merck.com.br). 24 jul. 2003.

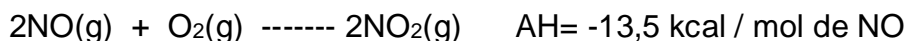
BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. Química geral. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986. V. 1.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. São Paulo: E. Blücher, 2001.

JOHN C. KOTZ; PAUL M. TREICHEL; GABRIELA C. WEAVER. Química Geral. 6. Ed. Vol. 1. São Paulo: Cengage Learning, 2009a.

Questões sobre Termoquímica

1) (PUC RJ) Considere a seguinte reação termoquímica:



e assinale a alternativa.

- a) A reação é exotérmica.
- b) São libertados 13,5 kcal para cada mol de NO (g) que reagir.
- c) A entalpia padrão de formação do O₂ (g) é diferente de zero nas condições-padrão.
- d) A reação de oxidação do NO (g) pode ocorrer no ar atmosférico.
- e) Nenhuma das alternativas é falsa.

2) (UNIFESP SP) Com base nos dados da tabela:

Ligação Energia média de ligação (kJ/mol)

O – H 460

H – H 436

O = O 490

Pode-se estimar que o ΔH da reação representada por: $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, dado em kJ por mol de H₂O(g), é igual a:

- a) + 239. b) + 478. c) + 1101. d) – 239. e) – 478.

3) (PUC) Considerando a reação dada pela equação $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ e sabendo que as entropias-padrão, nas condições da reação são:

- para o H₂(g): 31,2 cal/K . mol

- para o I₂(g): 27,9 cal/K . mol

- para o HI(g): 49,3 cal/K . mol

Podemos concluir que a variação de entropia na reação dada, por mol de HI formado, em cal/K mol, é igual a:

- a) –4,9
- b) –9,8
- c) +19,7
- d) +39,5
- e) +108,4