

Introdução à Termoquímica

Miguel Almeida



1 Entalpia

A entalpia, é o calor medido nas condições de pressão e temperatura constante, é uma propriedade de estado. Ela é de suma importância para o curso pois a mesma é a grandeza pela qual geralmente quantizamos a energia das ligações químicas. Diferente do “calor comum” que é uma propriedade de caminho, a entalpia é uma propriedade de estado devido ao cientista Henri Hess ter comprovado experimentalmente que em sistemas reacionais, sistema no qual a fase final é o conjunto de produtos e a inicial é o conjunto de reagentes, a variação da entalpia só depende dos estados inicial e final. A entalpia pode ser vista como um artifício para entender o conteúdo energético de reações. Em fato existem vários

fatores que determinam a ocorrência de uma reação, mas a entalpia é um dos mais importantes para se compreender isto. A entalpia pode ser calculada facilmente a partir da seguinte expressão que pode ser deduzida da seguinte forma:

$$q = \Delta U + W$$

Definindo para variações pequenas de cada variável da equação temos:

$$dq = dU + dW$$

Mas como estamos falando de calor a pressão constante o mesmo se torna a entalpia:

$$dH = dU + dW$$

$$dH = dU + d(PV)$$

Dessa forma resolvendo a derivada pela regra do produto obtemos:

$$dH = dU + VdP + PdV$$

Entretanto definimos que o calor é entalpia quando a pressão é constante. Dessa forma não havendo mudança na pressão temos:

$$VdP = 0$$

Desta forma:

$$dH = dU + PdV$$

Integrando para intervalos definidos iniciais e finais (1 e 2) temos:

$$\int_1^2 dH = \int_1^2 (dU + PdV)$$

E finalmente obtemos a fórmula para o cálculo da entalpia:

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

Percebe-se que a definição de entalpia pode ser estendida pra processos em geral pelo qual os sistemas estão submetidos a uma pressão constante.

Dessa forma é possível calcular a entalpia de processos como fusão e ebulição sem problemas.

1.1 Relação C_p com C_v

Uma relação entre C_p e C_v é possível ser demonstrada a partir da expressão da entalpia. Veja

Sabemos que:

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

Se admitirmos que na realização de trabalho não há uma variação de mols gasosos temos que:

$$P\Delta V = nR\Delta T$$

Abrindo a expressão e substituindo temos:

$$nc_p\Delta T = nc_v\Delta T + nR\Delta T$$

E finalmente temos que:

$$c_p = c_v + R$$

2 Classificação de reações quanto a termodinâmica

Reações e processos físicos em geral sejam esses envolvendo compostos orgânicos ou inorgânicos ou até mesmo ambos sempre tem um saldo energético. Este pode ser positivo, negativo ou mesmo igual a zero. Esses processos alteram a vizinhança de alguma forma para ocorrerem e é aí que entra em questão esse tal saldo energético. Um processo químico pode ser dividido em duas partes, a quebra das ligações do(s) reagente(s) e a formação da(s) ligações do(s) produto(s). As variações de energia dessas reações podem ser expressidas tanto pelo ΔU quanto pelo ΔH , entretanto o ΔH geralmente exprime uma informação mais completa sobre uma reação devido ao fato do mesmo levar em consideração no seu valor uma possível realização ou recebimento de trabalho diferença dos termos a qual é expressa por $P\Delta V$ (em fato não há problema usar a notação de ΔU entretanto no cotidiano são mais comuns os processos onde a pressão é contante, se fossemos utilizar ΔU o sistema deveria estar em condições de volume constante). Se não houver variação no número de mols gasosos (já que em sistemas reacionais os gases são as únicas espécies capazes de realizar trabalho desse tipo) ou se simplesmente não houver gases no sistema teremos um caso específico onde ΔU é igual a ΔH . Veja:

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

Mas

$$PV = nRT$$

Logo:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

Desta forma temos que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Δn só pode ser referente ao número de mols gasosos já que, devido a característica da incompressibilidade dos sólidos e líquidos, apenas os gases podem ser capazes de realizar trabalho mensurável nas condições propostas. Dessa forma se Δn for 0 teremos que:

$$\Delta H = \Delta U$$

Quanto as questões energéticas de quebra e formação de ligação definimos que:

- São classificadas como Endotérmicas as reações e que $|\Delta H_{Queb}| > |\Delta H_{Form}|$ estas sumariamente absorvem calor da vizinhança
- São classificadas como Exotérmicas as reações em que $|\Delta H_{Queb}| < |\Delta H_{Form}|$ estas sumariamente liberam calor para a vizinhança

Não é difícil perceber que de acordo com o que foi dito para se quebrar ligações é necessário fornecer calor ao sistema e para formar ligações libera-se calor para a vizinhança. Mas por que isso acontece? Tomemos um exemplo para uma molécula diatômica, aquela que é do tipo X_2 . Se a molécula não estiver no zero absoluto esta apresentará diferentes tipos de movimento sendo os mais importantes os de rotação, translação e oscilação. Uma ligação química pode ser analisada fisicamente como uma mola pois existe uma força atrativa entre os dois corpos ligados tal como estes oscilam em torno de um ponto e o sistema tem uma energia potencial. Ao se aumentar a energia cinética das espécies químicas (sob fornecimento de calor) o que acontece é que devido a lei da conservação da energia

mecânica, a energia da ligação tal como sua força começa a ser prejudicada. A ligação passa a ser distendida como uma mola. Chegará a um ponto em que a força de atração que pode ser expressada pela lei de Coloumb, será desprezível. Quando atingirmos esse ponto dizemos que a ligação foi quebrada.

$$|F_{ele}| = \frac{K|Q_1Q_2|}{d^2}$$

De forma análoga como o processo de formação de ligações é o inverso este liberará energia.

Em suma:

- Quebra de ligação – $\Delta H > 0$

E para se manter a convenção matemática:

- Formação de ligação – $\Delta H < 0$

E assim finalmente temos que:

- Processo Endotérmico – $\Delta H > 0$
- Processo Exotérmico – $\Delta H < 0$

3 Algumas Entalpias importantes

- Entalpia de Combustão – É a entalpia envolvida na queima de compostos sob presença de O_2 . As vezes representada por alguns autores por com um 'c' em subscrito.
- Entalpia de Neutralização – É a entalpia envolvida na em neutralização de ácidos e bases. Quando são ácidos e bases fortes a entalpia é igual a entalpia de formação da água. Quando pelo menos um é fraco o valor é diferente.
- Entalpia de Dissolução – É a entalpia envolvida em processos de dissolução de compostos. Esta é soma de dois processos separados Dissociação e Solvatação, processos respectivamente endo e exotérmicos.

- Entalpia padrão de Formação – É a entalpia envolvida em processos para formação de compostos utilizando as substâncias simples que compõem o composto mais complexo. Esta em específico é representada por um ‘f’ em subscrito e uma pequena bolinha em sobrescrito. Por definição o ΔH de formação de substâncias simples no seu estado alotrópico mais estável padrão conhecidos durante a conferência na qual foram estatizados os valores padrão é igual a zero. Após a conferência foram descobertas formas alotrópicas mais estáveis que as conhecidas naquele tempo, estas ficaram com ΔH de formação padrão negativo. O exemplo mais comum é o caso do fósforo.
- Entalpia de Ligação – É o valor em módulo da energia que é necessária para quebrar ou formar a ligação entre dois átomos.

4 Lei de Hess Aplicada

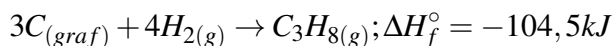
A lei de Hess comprova experimentalmente que a entalpia é uma propriedade de estado. Dessa forma podemos afirmar com autoridade que a propriedade só depende dos estados iniciais e finais. Tendo isso em mente é possível articular diversas equações químicas para se obter dados termodinâmicos de outras equações. Vejamos a seguir como aplicar essas ideias com alguns exemplos:

Exemplo 1:

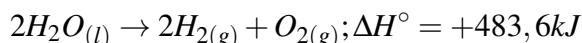
Uma estudante em um laboratório estava tentando descobrir a entalpia de combustão do gás propano (C_3H_8). Ela havia um único dado: a entalpia de formação desse composto que é dada por $-104,5 \text{ kJ/mol}$. Em busca de encontrar o valor foi fornecido a ela uma quantidade de água (H_2O) e uma quantidade de carvão mineral (C). Ela decompôs a água e obteve uma variação de $+483,6 \text{ kJ}$ pra quantidade de dois mols de água. Ela também incinerou o carvão de tal forma que a combustão para um mol não foi fuliginosa (que não forma subprodutos de fuligem) e teve o valor de calor liberado medido sob pressão constante de -393 kJ . Faça o esquema matemático de como a estudante conseguiu encontrar o valor do ΔH de combustão do propano e exprima o resultado numérico do mesmo.

Resolução:

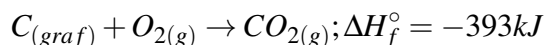
O dado que ela tem da combustão do propano pode ser equacionado da seguinte forma:



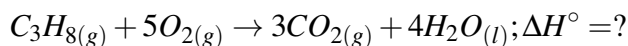
A equação de decomposição da água descrita pode ser expressa por:



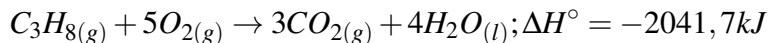
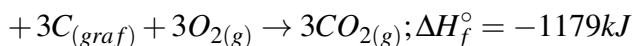
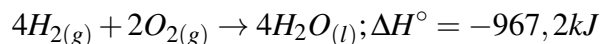
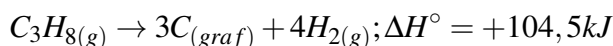
E a combustão do carvão como foi proposta:



A equação que queremos obter é a de combustão do propano:



Solucionamos este tipo de problema como se fosse um sistema de equações matemáticas. Podemos multiplicar, inverter, manipular de diversas formas. Não nos importa os meios desde que o começo e o final sejam mantidos. É possível perceber que se invertermos a primeira equação, invertermos a segunda e multiplicar por 2 e multiplicarmos a terceira por 3 e somarmos todas obteremos a equação problema. Entalpia é energia logo é uma grandeza extensiva desta forma ao dobrarmos a quantidade de reagente o ΔH dobra também. Logo:

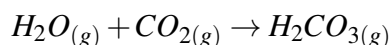


O ΔH final é a soma das etapas da reação de tal forma que podemos equacionar da seguinte maneira:

$$\Delta H_{Rea} = \sum \Delta H_{fProd} - \sum \Delta H_{fReag}$$

Exemplo 2:

Calcule a entalpia da reação a seguir com os dados fornecidos.



Ligação	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
C-H	414
C=O	716
O-H	439
C-O	339
C-C	368
O=O	500

Solução:

Para se resolver esta questão é necessário saber a estrutura e o tipo das ligações envolvidas nos compostos. A molécula da água é formada por duas ligações do tipo (O-H), a molécula de CO_2 é formada por duas ligações (C=O) e a molécula do ácido carbônico é formada por duas ligações (O-H), duas ligações (C-O) e uma ligação (C=O). Dessa forma o ΔH será calculado da seguinte forma:

$$\Delta H = 2(O-H) + 2(C=O) - 2(O-H) - 2(C-O) - (C=O)$$

E logo:

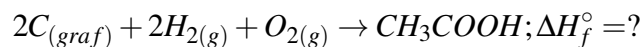
$$\Delta H = (C=O) - 2(C-O)$$

Substituindo os valores encontramos que o valor de ΔH é igual a +38kJ/mol. Se equacionarmos o que aprendemos com o que havíamos dito antes e pelo que foi percebido ao se resolver essa questão percebemos a validade da seguinte equação:

$$\Delta H_{Rea} = \sum \Delta H_{Lig.Quebradas} - \sum \Delta H_{Lig.Formadas}$$

Exemplo 3: Calcule a entalpia de formação do ácido acético a partir dos dados

apresentados a seguir.



Dados:

$$\Delta H_c(C) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c(H_2) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c(CH_3COOH) = -870,3 \text{ kJ/mol}$$

Solução:

Poderíamos resolver esta questão tal como fizemos no primeiro exercício entretanto no caso específico de uma questão que nos deu apenas os $\Delta H'$ s de combustão, podemos utilizar a equação das combustões:

$$\Delta H_{Rea} = \sum \Delta H_{cReag} - \sum \Delta H_{cProd}$$

Substituindo obtemos $\Delta H = -488,3 \text{ kJ/mol}$ como resultado final.