

CAPÍTULO III

TERMOQUÍMICA

Podemos designar a termoquímica como o estudo do calor envolvido nas transformações físicas e químicas.

Vamos considerar um sistema constituído por um vaso reaccional. Se entra calor no sistema, Q é positivo, e dizemos que o processo é endotérmico. Se o sistema liberta calor, então $Q < 0$, e o processo é exotérmico.

A volume constante, e se não houverem outras formas de trabalho para além do trabalho de expansão, $Q_V = \Delta U$. A pressão constante, $Q_p = \Delta H$.

Geralmente deparamo-nos com processos a p constante, daí o grande interesse no estudo de variações de entalpia em processos físico-químicos.

A entalpia

A variação de entalpia num dado processo depende de vários factores, nomeadamente do estado de agregação dos componentes (sólido, líquido ou gasoso), da pressão e temperatura, e da natureza da transformação.

Dado a entalpia depender do estado de agregação das substâncias, é conveniente definir estados padrão.

Para os sólidos, o estado padrão é a sua forma mais estável, a 1 bar e temperatura especificada.

Para os líquidos, o estado padrão é a forma mais estável a 1 bar e temperatura especificada.

Para os gases, o estado padrão é o gás a 1 bar.

Considera-se geralmente a temperatura padrão de 25 °C, ou 298.15 K.

A variação de entalpia padrão, ΔH° , corresponde à variação de entalpia num processo em que todas as substâncias envolvidas se encontram no respectivo estado padrão, no estado inicial e no estado final.

Vamos de seguida considerar alguns processos físico-químicos onde ocorrem variações de entalpia.

Entalpia de vaporização, ΔH_{vap}

A entalpia de vaporização é a variação de entalpia envolvida no processo de vaporização de um líquido. Consideremos o seguinte exemplo:



Trata-se de um processo endotérmico. Efectivamente, se colocarmos uma porção de acetona na palma da mão, o que sentimos? A acetona no processo de vaporização “rouba” calor à mão, provocando a sensação de frio.

Entalpia de fusão, ΔH_{fus}

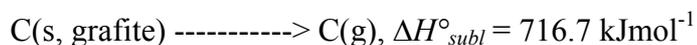
A entalpia de fusão é a variação de entalpia envolvida no processo de fusão de um sólido. Consideremos o exemplo:



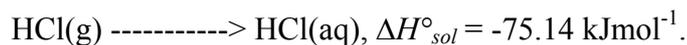
Trata-se de novo de um processo endotérmico.

Entalpia de sublimação, ΔH_{subl}

A entalpia de sublimação é a variação de entalpia envolvida no processo de sublimação de um sólido. Mais uma vez, este processo é endotérmico, como podemos ver no exemplo seguinte:

Entalpia de solução, ΔH_{sol}

A entalpia de solução corresponde à variação de entalpia no processo de dissolução de uma substância inicialmente no seu estado gasoso. Consideremos o exemplo:



Este é um processo exotérmico. São libertados 75 kJ de energia quando 1 mole de HCl é dissolvido em água, a diluição infinita.

Podemos exemplificar este processo de dissolução para um sal, o NaCl. A dissolução do sal pode ser dividida conceptualmente em 2 etapas: vaporização do sal, a que corresponde a energia de rede do composto iónico, e posterior introdução dos iões no seio do solvente. No caso da água a esta etapa corresponde a entalpia de hidratação. Noutros solventes será a entalpia de solvatação.

Na figura seguinte encontra-se esquematizado este processo:

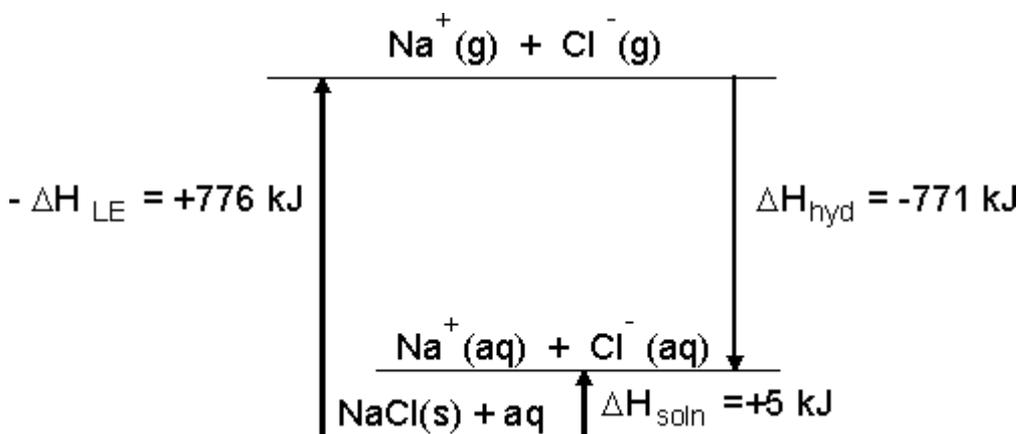


Figura 3.1. Dissolução do NaCl em água

As entalpias de hidratação são sempre negativas, pois resultam da formação de interacções soluto/solvente, energeticamente favoráveis. No entanto, as entalpias de solução podem ser positivas ou negativas, pois resultam da soma entre a energia de rede e a entalpia de hidratação.

No exemplo anterior, $\Delta H_{\text{sol}} > 0$. Para o NaNO_3 temos $\Delta H_{\text{sol}} = 25.7 \text{ kJmol}^{-1}$. Se dissolvermos estes sais num copo este vai arrefecer, pois “retira” calor ao exterior através das paredes do recipiente (fronteira do sistema). Já quando diluímos o HCl, há libertação de calor, e o recipiente aquece.

Repare-se no tipo de estrutura formada em solução. A hidratação dos iões positivos e negativos é diferente, como mostra a figura seguinte:

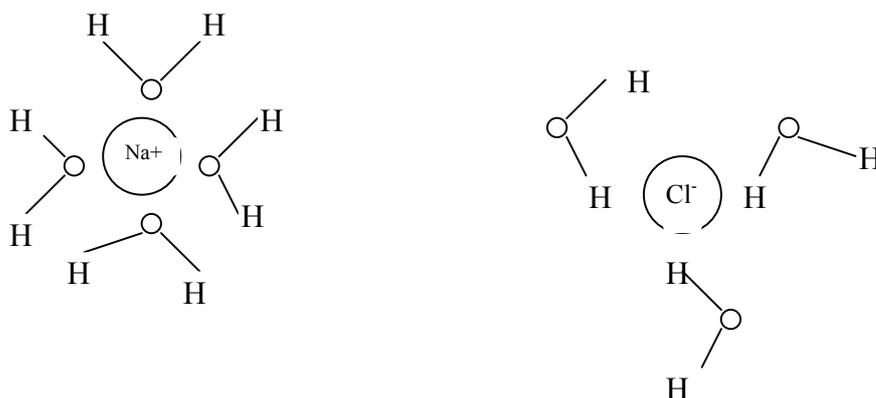
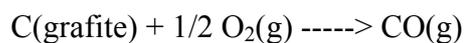


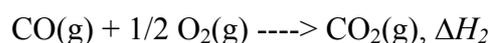
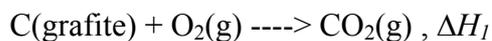
Figura 3.2. Estrutura de uma solução aquosa de NaCl

Variação de entalpia em reacções químicas

Uma das aplicações da 1ª Lei da Termodinâmica é a Lei de Hess: a entalpia de uma reacção é a soma das entalpias das reacções em que esta pode ser dividida. Vamos exemplificar esta lei com um exemplo simples:



Conhecendo as entalpias para as seguintes reacções:



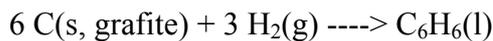
Então a entalpia de reacção vem:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Entalpias de formação padrão

A entalpia molar de formação padrão de uma substância é a entalpia de reacção para a sua formação a partir dos elementos no estado padrão.

Consideremos o seguinte exemplo:



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 49 \text{ kJmol}^{-1}$$

A variação de entalpia numa reacção química pode ser calculada se soubermos a entalpia de formação padrão de todos os reagentes e produtos. Isto deve-se ao facto da entalpia ser uma função de estado, e é uma aplicação da Lei de Hess.

O valor da entalpia de formação padrão dos elementos no estado padrão é zero.

Consideremos a seguinte reacção química:



Os valores das entalpias de formação padrão encontram-se na tabela seguinte:

Substância	ΔH_f° (kJmol ⁻¹)
NH ₃	264.0
NO	90.25
N ₂	0
H ₂ O ₂	- 187.8

A partir dos dados anteriores podemos calcular a variação de entalpia para a reacção acima, que vem:

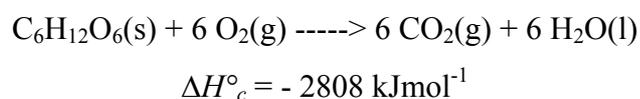
$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= (-187.8 + 4 \times 0) - (2 \times 264 + 2 \times 90.25) \\ &= - 896.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Reacções de combustão

Um tipo de reacções química muito importante a nível industrial são as reacções de combustão. A entalpia de combustão padrão, ΔH_c° , é a entalpia para a reacção de oxidação completa de compostos orgânicos a CO₂(g), H₂O(l), e ainda N₂(g) se houver N presente.

Todas as reacções de combustão são bastante exotérmicas.

Um exemplo é a reacção de combustão da glicose:



Para determinar experimentalmente calores de combustão podem ser utilizados vários métodos. Geralmente são utilizados calorímetros adiabáticos. Na figura seguinte encontra-se um calorímetro deste tipo:

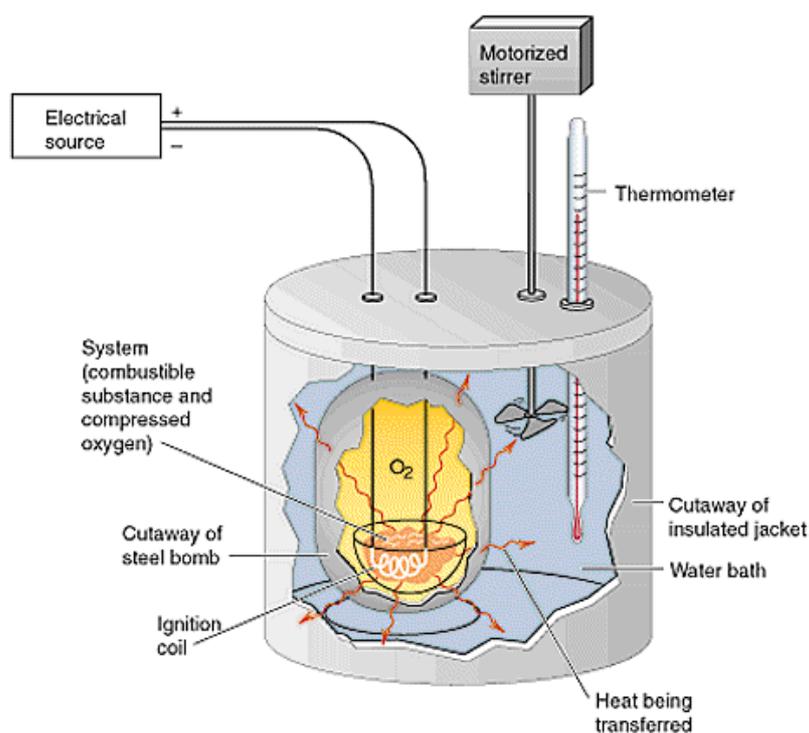


Figura 3.3. Calorímetro adiabático para determinação de calores de combustão

A partir de uma substância padrão determina-se a capacidade calorífica do conjunto bomba de combustão/água, medindo a elevação de temperatura quando queimamos uma dada quantidade dessa substância.

Uma das substância padrão é o ácido benzóico, para o qual temos:

$$\Delta U (\text{ácido benzóico}) = - 6316 \text{ cal g}^{-1}$$

A partir da elevação de temperatura registada, podemos calcular a capacidade calorífica do calorímetro:

$$\Delta U = C_V(\text{calorímetro}) \times \Delta T$$

A variação de entalpia pode agora ser obtida através de:

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

Medindo a elevação de temperatura para qualquer outra substância podemos determinar o calor de combustão dessa substância.

Variação da entalpia com a temperatura

A maior parte das reacções com interesse laboratorial ou industrial ocorrem a temperaturas diferentes de 298.15 K. Como é que podemos calcular ΔH a estas temperaturas? Vamos considerar o seguinte ciclo termodinâmico:

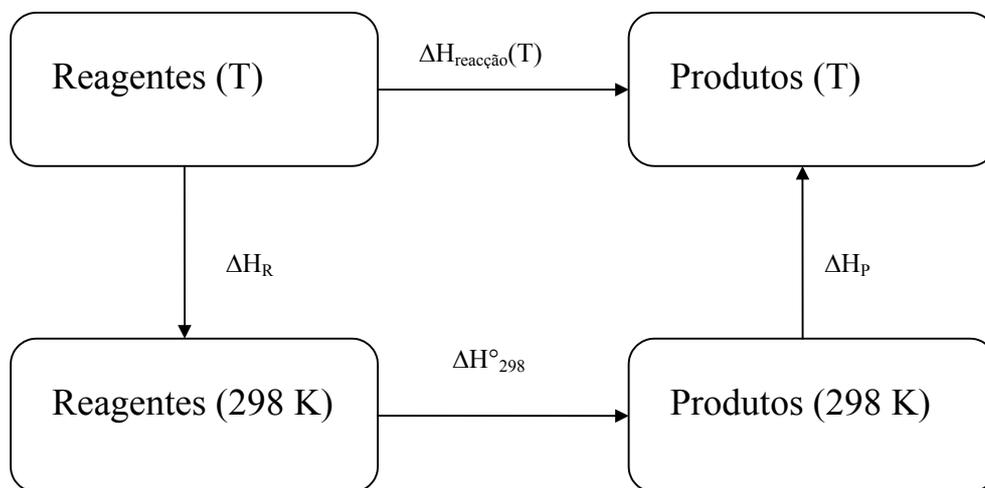


Figura 3.4. Ciclo termodinâmico que permite calcular a variação de entalpia para a reacção Reagentes → Produtos à temperatura T.

Como a entalpia é uma função de estado, $\Delta H_{\text{ciclo}} = 0$, isto é:

$$\Delta H_R + \Delta H^\circ_{298} + \Delta H_P - \Delta H_{\text{reação}}(T) = 0$$

Então,

$$\Delta H_{\text{reação}}(T) = \Delta H^\circ_{298} + \Delta H_R + \Delta H_P$$

O valor de ΔH°_{298} encontra-se geralmente tabelado, pelo que necessitamos de calcular ΔH_R e ΔH_P .

A partir da expressão para a capacidade calorífica a pressão constante, temos:

$$dH = C_p dT$$

Integrando entre dois limites de temperatura, obtemos:

$$H(T_f) - H(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Se a capacidade calorífica for aproximadamente constante entre os dois limites de temperatura considerados, obtemos simplesmente:

$$\Delta H = C_p(T_f - T_i) = C_p \Delta T$$

Se C_p varia com a temperatura temos de calcular o integral respectivo. Esta equação aplica-se a todas as substâncias envolvidas na reacção química, e logo também para ΔH_R e ΔH_P . Para um caso genérico temos:

$$\Delta H(T) = \Delta H(298) + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT$$

A equação anterior é designada por Lei de Kirchoff. Para uma reacção genérica, $aA + bB \rightarrow cC + dD$, ΔC_p é dado por:

$$\Delta C_p = (cC_p(C) + dC_p(D)) - (aC_p(A) + bC_p(B))$$

Geralmente, a capacidade calorífica de substâncias orgânicas expressa-se da seguinte forma:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2$$

Para gases inorgânicos temos:

$$C_p(T) = \alpha + \beta T + \tau T^2$$

Temperatura teórica de chama

Vimos atrás como se podem obter entalpias de formação padrão a partir de reacções de combustão. A temperatura máxima que pode ser atingida pela combustão de um gás com uma certa quantidade de ar designa-se por temperatura teórica de chama.

Esta temperatura é atingida quando o processo ocorre adiabaticamente. Transferência de calor para o exterior, combustão incompleta, ou fenómenos de dissociação, resultam em temperaturas inferiores. A temperatura máxima para uma dada combinação de combustível e oxidante ocorre quando a mistura é estequiométrica. Considere-se a figura seguinte:

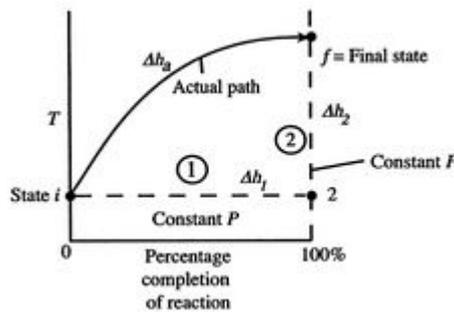


Figura 3.5. Esquema de um processo adiabático.

Como o processo é adiabático, $\Delta H_a = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, correspondendo ΔH_1 ao calor de combustão à temperatura do estado inicial (por exemplo, 298.15 K). Por conveniência define-se capacidade calorífica média:

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_i}^{T_f} C_p dT}{(T_f - T_i)}$$

Assim, a variação de entalpia, ou calor envolvido no processo a pressão constante, na passagem de T_i para T_f é dado por:

$$\Delta H_2 = \bar{C}_p (T_f - T_i)$$

A figura seguinte mostra o esquema de uma câmara de combustão:

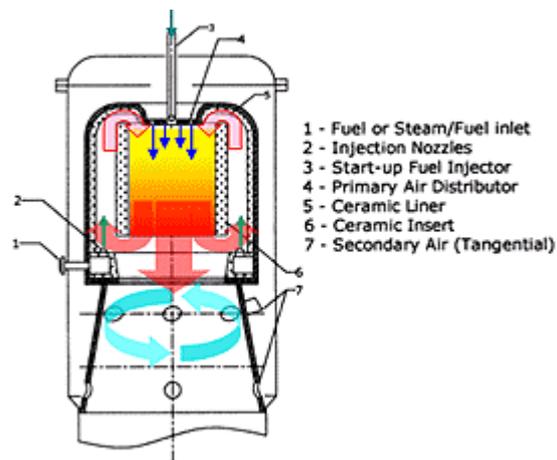


Figura 3.6. Câmara de combustão

A tabela seguinte mostra alguns exemplos de temperaturas teóricas de chama:

Fuel	Temperatura teórica de chama	
	Oxigénio como oxidante	Ar como oxidante
Hidrogénio, H ₂	3079	2384
Metano, CH ₄	3054	2227
Propano, C ₃ H ₈	3095	2268
Octano, C ₈ H ₁₈	3108	2277