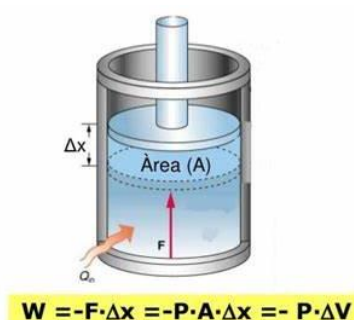


QUÍMICA GERAL

Termodinâmica

Química

Parte 1: A Primeira Lei



15

Chemical
Thermodynamics



O conceito de energia está no cerne da ciência. Todos os processos físicos e químicos são acompanhados pela transferência de energia. Como a energia não pode ser criada ou destruída, devemos entender como fazer a “contabilidade” das transferências de energia de um corpo para outro ou de uma forma de energia para outra. Na termodinâmica estudamos as mudanças de energia que acompanham processos. Normalmente, essas mudanças de energia envolvem calor – daí a parte “termo” do termo. Vamos estudar os dois aspectos principais da termodinâmica. O primeiro é a termoquímica. Este assunto é relacionado com a forma como observamos, medimos e previmos mudanças de energia tanto para mudanças físicas quanto para reações químicas. A segunda parte aborda um aspecto mais fundamental. Lá nós vamos aprender a usar as mudanças de energia para dizer se um determinado processo pode ou não ocorrer sob condições especificadas. condições para dar predominantemente produtos (ou reagentes) e como fazer um processo mais (ou menos) favorável.

TROCAS DE CALOR E TERMOQUÍMICA: A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

15-1 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Podemos definir energia da seguinte forma:

Energia é a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor.

Classificamos a energia em dois tipos gerais: cinética e potencial. A energia cinética é a energia do movimento. A energia cinética de um objeto é igual a metade de sua massa, m , vezes o quadrado de sua velocidade, v .

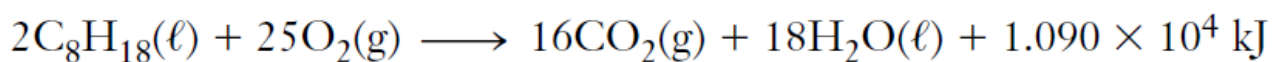
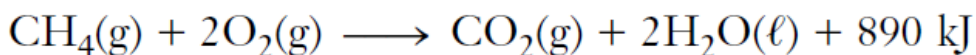
$$E_{\text{kinetic}} = \frac{1}{2}mv^2$$

Quanto mais pesado for um martelo e quanto mais rápido ele se mover, maior será sua energia cinética e mais trabalho ele pode realizar.

Energia potencial é a energia que um sistema possui em virtude de sua posição ou composição. O trabalho que fazemos para levantar um objeto é armazenado no objeto como energia; descrevemos isso como energia potencial. Se deixarmos cair um martelo, sua energia potencial é convertida em energia cinética à medida que cai, e pode fazer trabalho em algo que atinge - por exemplo, enfiar um prego ou quebrar um pedaço de vidro. Da mesma forma, um elétron em um átomo tem energia potencial devido à força eletrostática sobre ele proveniente do núcleo carregado positivamente e os outros elétrons nesse átomo e os átomos circundantes. A energia pode ter muitas outras formas: energia elétrica, energia radiante (luz), energia nuclear e energia química. No nível atômico ou molecular, podemos pensar em cada uma destas formas como energia cinética ou potencial.

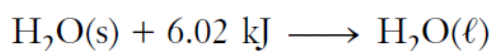
A energia química em um combustível ou alimento vem da energia potencial armazenada nos átomos devido aos seus arranjos nas moléculas. Essa energia química armazenada pode ser liberada quando os compostos sofrem alterações químicas, como as que ocorrem na combustão e no metabolismo. As reações que liberam energia na forma de calor são chamadas de reações exotérmicas.

As reações de combustão de combustíveis fósseis são exemplos familiares de reações exotérmicas. Hidrocarbonetos – incluindo metano, o principal componente do gás natural, e octano, um componente menor da gasolina - sofrem combustão com excesso de O_2 para produzir CO_2 e H_2O . Essas reações liberam energia térmica. As quantidades de energia térmica liberada à pressão constante são mostradas para as reações de um mol de metano e de dois moles de octano.



Em tais reações, a energia total dos produtos é menor que a dos reagentes pela quantidade de energia liberada, a maior parte na forma de calor. Alguma ativação inicial (por exemplo, por calor) pode ser necessário para iniciar essas reações. Isso é mostrado para o CH_4 na Figura 15-1. Esta energia de ativação mais 890 kJ é liberada quando um mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ e dois mols de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ são formados. Um processo que absorve energia de sua vizinhança é chamado de endotérmico. Um exemplo é mostrado na Figura 15-2.

As mudanças de energia também acompanham as mudanças de estado físico (Capítulo 13). Por exemplo, a fusão de um mol de gelo a 0°C a pressão constante deve ser acompanhada pela absorção de 6,02 kJ de energia.



Isso nos diz que a energia total da água é aumentada em 6,02 kJ na forma de calor durante a mudança de fase.

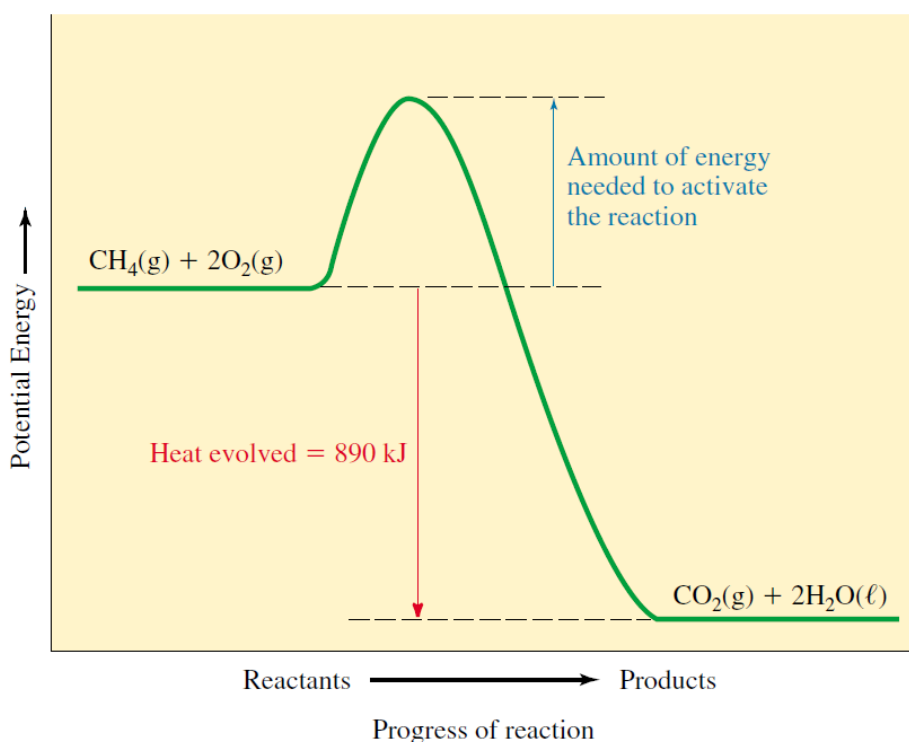


Figura 15-1 A diferença entre a energia potencial dos reagentes - um mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ e dois mols de $\text{O}_2(\text{g})$ - e a dos produtos - um mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ e dois mols de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ —é a quantidade de calor liberada nesta reação exotérmica a pressão constante. Para esta reação, esta quantidade é 890 kJ/mol de reação. Neste capítulo, veremos como medir o calor absorvido ou liberado e como para calculá-lo a partir de outras mudanças de calor conhecidas. Alguma ativação inicial, por exemplo, pelo calor, é necessária para iniciar a reação. Na falta dessa energia de ativação, uma mistura de CH_4 e O_2 podem ser mantidos em temperatura ambiente por muito tempo sem reagir. Para uma reação endotérmica, o nível final é superior ao nível inicial.

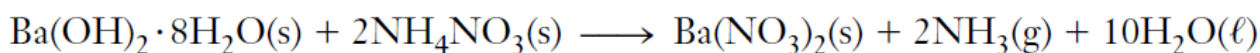


(a)



(b)

Figura 15-2 Um processo endotérmico. (a) Quando hidróxido de bário hidratado sólido, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e excesso de nitrato de amônio sólido, NH_4NO_3 , são misturados, ocorre uma reação.



O excesso de nitrato de amônio se dissolve na água produzida na reação. (b) O processo de dissolução é muito endotérmico. Se o frasco for colocado sobre um bloco de madeira molhado, a água congela e prende o bloco ao frasco.

Algumas ideias importantes sobre energia estão resumidas na Primeira Lei da Termodinâmica:

A quantidade total de energia no universo é constante.

A Lei da Conservação da Energia é apenas mais uma afirmação da Primeira Lei da Termodinâmica.

A energia não é criada nem destruída em reações químicas comuns e em mudanças físicas.

15-2 - ALGUNS TERMOS TERMODINÂMICOS

As substâncias envolvidas nas mudanças químicas e físicas que estamos estudando são chamadas de **sistemas**. Tudo no ambiente ao redor do sistema constitui sua **vizinhança**. O **universo** é o sistema mais sua vizinhança. O sistema pode ser pensado como a parte do universo sob investigação. A Primeira Lei da Termodinâmica nos diz que a energia não é criada nem destruída; só é transferido entre o sistema e sua vizinhança.

O **estado termodinâmico de um sistema** é definido por um conjunto de condições que especifica todas as propriedades do sistema. Este conjunto geralmente inclui a temperatura, pressão, composição (identidade e número de moles de cada componente) e estado (gás, líquido ou sólido) de cada parte do

sistema. Uma vez que o estado foi especificado, todas as outras propriedades — tanto físicas quanto químicas — são fixas.

As propriedades de um sistema — como P , V , T — são chamadas de **funções de estado**. O valor de uma função de estado depende apenas do estado do sistema e não da maneira como o sistema chegou nesse estado. Uma mudança em uma função de estado descreve uma diferença entre os dois estados. É independente do processo ou caminho pelo qual a mudança ocorre.

Por exemplo, considere uma amostra de um mol de água líquida pura a 30°C e 1 atm de pressão. Se em algum momento posterior a temperatura da amostra for 22°C na mesma pressão, então está em um estado termodinâmico diferente. Podemos dizer que a variação líquida da temperatura é de 8°C . Não importa se (1) o resfriamento ocorreu diretamente (lenta ou rapidamente) de 30°C a 22°C , ou (2) a amostra foi primeiro aquecida a 36°C , depois resfriado a 10°C e finalmente aquecido a 22°C , ou (3) qualquer outro caminho concebível foi seguido do estado inicial ao estado final. A mudança em outras propriedades (por exemplo, a pressão) da amostra é igualmente independente do caminho.

O uso mais importante das funções de estado na termodinâmica é descrever **mudanças**. Descrevemos a diferença em qualquer quantidade, X , como

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$$

Quando X aumenta, o valor final é maior que o valor inicial, então ΔX é positivo; uma diminuição em X torna ΔX um valor negativo.

Você pode considerar uma função de estado como análoga a uma conta bancária. Com uma conta bancária, a qualquer momento você pode medir a quantidade de dinheiro em sua conta (seu saldo) em termos convenientes — dólares e centavos. Alterações neste equilíbrio podem ocorrer por vários motivos, como depósito de seu cheque de pagamento, emissão de cheques ou taxas de serviço avaliadas pelo banco. Em nossa analogia, essas transações não são funções de estado, mas causam mudanças na função de estado (o saldo na conta). Você pode pensar no saldo bancário em uma escala vertical; um depósito de \$ 150 altera o saldo em \$ 150, não importa qual seja no início, assim como uma retirada de \$ 150 alteraria o saldo em \$ 150. Da mesma forma, nós veremos que a energia de um sistema é uma função de estado que pode ser alterada — por exemplo, por um “depósito” de energia de calor absorvido ou trabalho realizado no sistema, ou por um depósito de energia “retirada” de calor liberado ou trabalho realizado pelo sistema.

Podemos descrever diferenças entre os níveis de uma função de estado, independentemente de onde o nível zero está localizado. No caso de um saldo bancário, o nível zero “natural” é obviamente o ponto em que abrimos a conta, antes de quaisquer depósitos ou saques. Em contraste, os níveis zero na maioria das escalas de temperatura são definidos arbitrariamente. Quando dizemos que a temperatura de uma mistura gelo-água é “zero graus Celsius”, não estamos dizendo que a mistura não contém temperatura! Nós simplesmente escolhemos descrever

este ponto na escala de temperatura pelo número zero; condições de temperatura mais alta são descritas por valores positivos de temperatura, e os de temperatura mais baixa têm valores negativos, “abaixo de zero”. A frase “15 graus mais frio” tem o mesmo significado em qualquer lugar da escala. Muitas escalas que usamos em termodinâmica são arbitrariamente definidas dessa maneira. As escalas arbitrárias são úteis quando estamos interessados apenas em mudanças na quantidade que está sendo descrita.

Qualquer propriedade de um sistema que dependa apenas dos valores de suas funções de estado também é uma função de estado. Por exemplo, o volume de uma dada amostra de água depende apenas da temperatura, pressão e estado físico; volume é uma função de estado. Encontraremos outras funções termodinâmicas de estado durante o curso.

15-3 VARIAÇÕES DE ENTALPIA

A maioria das reações químicas e mudanças físicas ocorrem à pressão constante (geralmente atmosférica).

A quantidade de calor transferida para dentro ou para fora de um sistema quando ele sofre uma reação química ou mudança física a pressão constante, q_p , é definida como a variação de entalpia, ΔH , do processo.

Uma variação de entalpia às vezes é referida como uma *variação de calor* ou um *calor de reação*. A variação de entalpia é igual à entalpia ou “teor de calor”, H , das substâncias produzido menos a entalpia das substâncias consumidas.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} \quad \text{or} \quad \Delta H = H_{\text{substances produced}} - H_{\text{substances consumed}}$$

É impossível conhecer a entalpia absoluta (conteúdo de calor) de um sistema. A entalpia é uma função de estado, no entanto, e é a variação de entalpia que nos interessa; isso pode ser medido para muitos processos. Nas próximas seções, focamos nas reações químicas e as variações de entalpia que ocorrem nestes processos. Discutimos primeiro a determinação experimental de variações de entalpia.

15-4 CALORIMETRIA

Podemos determinar a mudança de energia associada a um processo químico ou físico usando uma técnica experimental chamada **calorimetria**. Esta técnica baseia-se na observação da variação de temperatura quando um sistema absorve ou libera energia na forma de calor. O experimento é realizado dentro de um aparelho chamado **calorímetro**, no qual a variação de temperatura de uma quantidade

conhecida de substância (geralmente água) de calor específico conhecido é medida. A mudança de temperatura é causada pela absorção ou liberação de calor pelo produto químico ou processo físico em estudo. Uma revisão dos cálculos envolvidos com a transferência de calor (Seções 1-13, 13-9 e 13-11) podem ser úteis para a compreensão desta seção.

Um calorímetro “xícara de café” (Figura 15-3) é frequentemente usado em aulas de laboratório para medir “calores de reação” a pressão constante, q_p , em soluções aquosas. As reações são escolhidas de maneira que não há reagentes ou produtos gasosos. Assim, todos os reagentes e produtos permanecem no recipiente durante todo o experimento. Esse calorímetro pode ser usado para medir a quantidade de calor absorvida ou liberada quando uma reação ocorre em solução aquosa. Podemos considerar os reagentes e produtos como o sistema e o calorímetro mais a solução (principalmente água) como a vizinhança. Para uma reação exotérmica, a quantidade de calor gerada pela reação pode ser calculada a partir variação da temperatura do calorímetro e da solução. O calor pode ser visualizado como dividido em duas partes.

$$\left(\text{quantidade de calor} \right)_{\text{gerado pela reação}} = \left(\text{quantidade de calor} \right)_{\text{ganha pelo calorímetro}} + \left(\text{quantidade de calor} \right)_{\text{ganha pela solução}}$$

A capacidade calorífica de um calorímetro é determinada pela adição de uma quantidade conhecida de calor e pela medição do aumento da temperatura do calorímetro e da solução que ele contém. Essa capacidade calorífica de um calorímetro é às vezes chamada de *constante do calorímetro*.

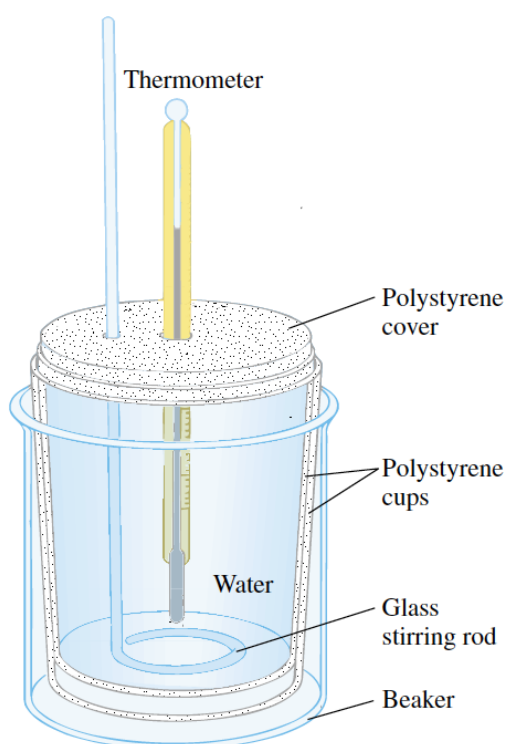


Figura 15-3 Um calorímetro tipo “xícara de café”. A haste de agitação é movida para cima e para baixo para garantir a mistura completa e aquecimento uniforme da solução durante a reação. As paredes de poliestireno e a parte superior fornecem isolamento para que muito pouco calor escape. Este tipo de calorímetro mede q_p , a transferência de calor devido a uma reação que ocorre em pressão constante.

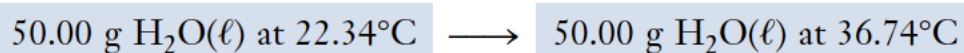
EXEMPLO 15-1 Capacidade de Calor de um Calorímetro

Adicionamos 3,358 kJ de calor a um calorímetro que contém 50,00 g de água. A temperatura da água e o calorímetro, originalmente a 22,34°C, aumenta para 36,74°C. Calcule a capacidade calorífica do calorímetro em J/°C. O calor específico da água é 4,184 J/g °C.

Plano

Primeiro calculamos a quantidade de calor ganha pela água no calorímetro. O resto do calor deve ter sido ganho pelo calorímetro, assim podemos determinar a capacidade calorífica do calorímetro.

Solução



A mudança de temperatura é $(36,74 - 22,34)^\circ\text{C} = 14,40^\circ\text{C}$.

$$\underline{?} \text{ J} = 50.00 \text{ g} \times \frac{4.184 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times 14.40^\circ\text{C} = 3.012 \times 10^3 \text{ J}$$

A quantidade total de calor adicionado foi de 3,358 kJ ou $3,358 \times 10^3 \text{ J}$. A diferença entre estes valores de calor é a quantidade de calor absorvida pelo calorímetro.

$$\underline{?} \text{ J} = 3.358 \times 10^3 \text{ J} - 3.012 \times 10^3 \text{ J} = 0.346 \times 10^3 \text{ J, or } 346 \text{ J absorbed by calorimeter}$$

Para obter a capacidade calorífica do calorímetro, dividimos a quantidade de calor absorvida pelo calorímetro, 346 J, por sua mudança de temperatura.

$$\underline{?} \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} = \frac{346 \text{ J}}{14.40^\circ\text{C}} = 24.0 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

O calorímetro absorve 24,0 J de calor para cada grau Celsius de aumento em sua temperatura.

EXEMPLO 15-2 Medições de calor usando um calorímetro

Uma amostra de 50,0 mL de solução de sulfato de cobre(II) 0,400 M a 23,35°C é misturada com 50,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,600 M, também a

23,35°C, no calorímetro de xícara de café do Exemplo 15-1. Após a reação ocorrer, a temperatura da mistura resultante é medida como 25,23°C. A densidade da solução final é de 1,02 g/mL. Calcule a quantidade de calor liberada. Suponha que o calor específico da solução seja o mesmo da água pura, 4,184 J/g °C.



Plano

A quantidade de calor liberada pela reação é absorvida pelo calorímetro e pela solução. Para encontrar a quantidade de calor absorvida pela solução, devemos conhecer a massa da solução; para descobrir isso, assumimos que o volume da mistura de reação é a soma dos volumes das soluções originais.

Solução

A massa da solução é

$$\underline{\hspace{1cm}} \text{ g soln} = (50.0 + 50.0) \text{ mL} \times \frac{1.02 \text{ g soln}}{\text{mL}} = 102 \text{ g soln}$$

A quantidade de calor absorvida pelo calorímetro mais a quantidade absorvida pela solução é

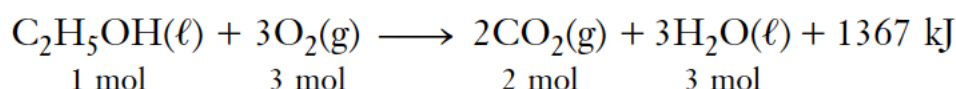
$$\underline{\hspace{1cm}} \text{ J} = \overbrace{\frac{24.0 \text{ J}}{^\circ\text{C}} \times (25.23 - 23.35)^\circ\text{C}}^{\text{amount of heat absorbed by calorimeter}} + \overbrace{102 \text{ g} \times \frac{4.18 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times (25.23 - 23.35)^\circ\text{C}}^{\text{amount of heat absorbed by solution}}$$

$$= 45 \text{ J} + 801 \text{ J} = 846 \text{ J absorvidos pela solução e pelo calorímetro}$$

Assim, a reação deve ter liberado 846 J, ou 0,846 kJ de calor.

15-5 EQUAÇÕES TERMOQUÍMICAS

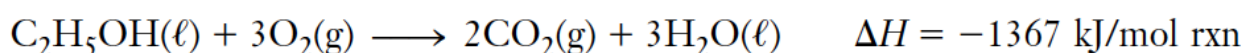
Uma equação química balanceada, juntamente com seu valor de ΔH , é chamada de *equação termoquímica*. Por exemplo,



é uma equação termoquímica que descreve a combustão (queima) de um mol de etanol líquido a uma determinada temperatura e pressão. Os coeficientes em tal equação deve ser interpretados como números de moles. Assim, 1367 kJ de calor são liberados quando um mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ reage com três mols de $\text{O}_2(\text{g})$ para dar dois mols de $\text{CO}_2(\text{g})$ e três mols de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$. Podemos nos referir a essa quantidade de reação como um mol de reação, que abreviamos “mol rxn”. Essa interpretação nos permite escrever vários fatores unitários como desejado.

$$\frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)}{1 \text{ mol rxn}}, \frac{2 \text{ mol CO}_2(\text{g})}{1 \text{ mol rxn}}, \quad \text{and so on}$$

Também podemos escrever a equação termoquímica como:



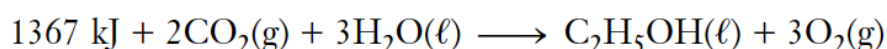
O sinal negativo indica que esta é uma reação exotérmica (ou seja, libera calor).

Sempre interpretamos ΔH como a variação de entalpia para a reação como escrita; isso é, como (variação de entalpia)/(mol de reação), onde o denominador significa “para o número de moles de cada substância mostrado na equação balanceada”.

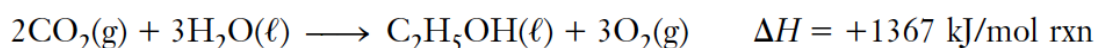
Podemos então usar vários fatores unitários para interpretar essa equação termoquímica.

$$\begin{aligned} \frac{1367 \text{ kJ given off}}{\text{mol of reaction}} &= \frac{1367 \text{ kJ given off}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) \text{ consumed}} = \frac{1367 \text{ kJ given off}}{3 \text{ mol O}_2(\text{g}) \text{ consumed}} \\ &= \frac{1367 \text{ kJ given off}}{2 \text{ mol CO}_2(\text{g}) \text{ formed}} = \frac{1367 \text{ kJ given off}}{3 \text{ mol H}_2\text{O}(\ell) \text{ formed}} \end{aligned}$$

A reação inversa exigiria a absorção de 1367 kJ nas mesmas condições;



Ou seja, é endotérmica, com $\Delta H = +1367 \text{ kJ}$.

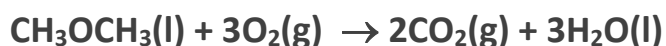


É importante lembrar as seguintes convenções sobre equações termoquímicas:

1. Os coeficientes em uma equação termoquímica balanceada referem-se aos números de moles de reagentes e produtos envolvidos. Na interpretação termodinâmica de equações, nunca interpretamos os coeficientes como números de moléculas. Assim, é aceitável escrever coeficientes como frações em vez de inteiros, quando necessário.
2. O valor numérico de ΔH (ou qualquer outra alteração termodinâmica) refere-se ao número de moles de substâncias especificadas pela equação. Essa quantidade de mudança de substâncias é chamado de um mol de reação, então podemos expressar ΔH em unidades de energia/mol rxn. Por questões de brevidade, as unidades de ΔH às vezes são escritas kJ/mol ou mesmo apenas kJ. Não importa quais unidades são usadas, certifique-se de interpretar a variação termodinâmica por mol de reação para a equação química balanceada para a qual em questão. Se uma quantidade diferente de material estiver envolvida na reação, então o ΔH (ou outra alteração) deve ser dimensionado de acordo.
3. Os estados físicos de todas as espécies são importantes e devem ser especificados. O calor é liberado ou absorvido quando ocorrem mudanças de fase, de modo que diferentes quantidades de calor podem estar envolvidos em uma reação dependendo das fases dos reagentes e produtos.
4. O valor de ΔH geralmente não muda significativamente com mudanças moderadas em temperatura.

EXEMPLO 15-3 Equações Termoquímicas

Quando 2,61 gramas de éter dimetílico, CH_3OCH_3 , são queimados a pressão constante, 82,5 kJ de calor é liberado. Encontre ΔH para a reação:



Plano

Calculamos a quantidade de calor liberada no experimento para corresponder à quantidade de CH_3OCH_3 mostrado na equação balanceada.

Solução

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ kJ given off}}{\text{mol rxn}} &= \frac{82.5 \text{ kJ given off}}{2.61 \text{ g CH}_3\text{OCH}_3} \times \frac{46.0 \text{ g CH}_3\text{OCH}_3}{\text{mol CH}_3\text{OCH}_3} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OCH}_3}{\text{mol rxn}} \\ &= 1450 \text{ kJ/mol rxn} \end{aligned}$$

Como o calor é liberado, sabemos que a reação é exotérmica e o valor de ΔH é negativo, assim

$$\Delta H = -1450 \text{ kJ/mol rxn}$$

EXEMPLO 15-4 Equações Termoquímicas

Escreva a equação termoquímica para a reação do Exemplo 15-2.

Plano

Devemos determinar quanta reação ocorreu - isto é, quantos moles de reagentes foram consumidos. Primeiro multiplicamos o volume, em litros, de cada solução por sua concentração em mol/L (molaridade) para determinar o número de moles de cada reagente misturado. Então identificamos o reagente limitante. Determinamos a quantidade de calor liberada no experimento para corresponder ao número de moles desse reagente mostrado na equação balanceada.

Solução

Usando os dados do Exemplo 15-2,

$$\underline{\hspace{1cm}} \text{ mol CuSO}_4 = 0.0500 \text{ L} \times \frac{0.400 \text{ mol CuSO}_4}{1.00 \text{ L}} = 0.0200 \text{ mol CuSO}_4$$

$$\underline{\hspace{1cm}} \text{ mol NaOH} = 0.0500 \text{ L} \times \frac{0.600 \text{ mol NaOH}}{1.00 \text{ L}} = 0.0300 \text{ mol NaOH}$$

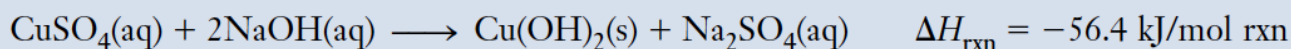
Determinamos qual é o reagente limitante (consulte a Seção 3-3).

Required Ratio	Available Ratio
$\frac{1 \text{ mol CuSO}_4}{2 \text{ mol NaOH}} = \frac{0.50 \text{ mol CuSO}_4}{1.00 \text{ mol NaOH}}$	$\frac{0.0200 \text{ mol CuSO}_4}{0.0300 \text{ mol NaOH}} = \frac{0.667 \text{ mol CuSO}_4}{1.00 \text{ mol NaOH}}$

Mais CuSO_4 está disponível do que o necessário para reagir com o NaOH . Assim, 0,846 kJ de calor foi liberado durante o consumo de 0,0300 mol de NaOH . A quantidade de calor liberada por “mol de reação” é

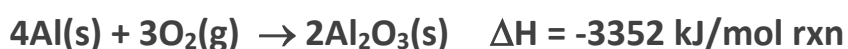
$$\frac{\underline{\hspace{1cm}} \text{ kJ released}}{\text{mol rxn}} = \frac{0.846 \text{ kJ given off}}{0.0300 \text{ mol NaOH}} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{\text{mol rxn}} = \frac{56.4 \text{ kJ given off}}{\text{mol rxn}}$$

Assim, quando a reação ocorre na extensão indicada pela equação química balanceada, 56,4 kJ é liberado. Lembrando que as reações exotérmicas têm valores negativos de ΔH_{rxn} , escrevemos:



EXEMPLO 15-5 Quantidade de Calor versus Extensão da Reação

Quando o metal alumínio é exposto ao oxigênio atmosférico (como em portas e janelas de alumínio), ele é oxidado para formar óxido de alumínio. Quanto calor é liberado pela oxidação completa de 24,2 gramas de alumínio a 25°C e 1 atm? A equação termoquímica é



Plano

A equação termoquímica nos diz que 3352 kJ de calor são liberados para cada mol de reação, isto é, para cada 4 moles de Al que reage. Convertamos 24,2 g de Al em moles e, em seguida, calculamos o número de quilojoules correspondente a esse número de moles de Al, usando os fatores unitários:

$$\frac{-3352 \text{ kJ}}{\text{mol rxn}} \quad \text{and} \quad \frac{1 \text{ mol rxn}}{4 \text{ mol Al}}$$

Solução:

Para 24,2 g de Al,

$$\underline{\quad} \text{ kJ} = 24.2 \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}} \times \frac{1 \text{ mol rxn}}{4 \text{ mol Al}} \times \frac{-3352 \text{ kJ}}{\text{mol rxn}} = -751 \text{ kJ}$$

Isso nos diz que 751 kJ de calor são liberados para a vizinhança durante a oxidação de 24,2 gramas de alumínio.

15-6 ESTADOS PADRÃO E VARIAÇÕES PADRÃO DE ENTALPIA

O estado padrão termodinâmico de uma substância é sua forma pura mais estável sob pressão padrão (uma atmosfera) e em alguma temperatura específica (25°C ou 298 K salvo indicação em contrário). Exemplos de elementos em seus

estados padrão a 25°C são hidrogênio, moléculas diatômicas gasosas, $\text{H}_2(\text{g})$; mercúrio, um metal líquido prateado, $\text{Hg}(\text{l})$; sódio, um metal sólido branco prateado, $\text{Na}(\text{s})$; e carbono, um sólido preto acinzentado chamado grafite, $\text{C}(\text{grafite})$. Usamos $\text{C}(\text{grafite})$ em vez de $\text{C}(\text{s})$ para distingui-lo de outras formas sólidas de carbono, como $\text{C}(\text{diamante})$. A reação $\text{C}(\text{diamante}) \rightarrow \text{C}(\text{grafite})$ seria exotérmica em 1,897 kJ/mol rxn; $\text{C}(\text{grafite})$ é, portanto, mais estável que $\text{C}(\text{diamante})$. Exemplos de estados padrão de compostos incluem etanol (álcool etílico ou álcool de cereais), um líquido, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$; água, um líquido, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; carbonato de cálcio, um sólido, $\text{CaCO}_3(\text{s})$; e dióxido de carbono, um gás, $\text{CO}_2(\text{g})$. Tenha em mente as seguintes convenções para estados padrão termoquímicos:

1. Para uma substância pura na fase líquida ou sólida, o estado padrão é o estado puro líquido ou sólido.
2. Para um gás, o estado padrão é o gás à pressão de uma atmosfera; em uma mistura de gases, sua pressão parcial deve ser de uma atmosfera.
3. Para uma substância em solução, o estado padrão refere-se à concentração de um molar.

Para facilitar a comparação e tabulação, muitas vezes nos referimos a mudanças “nos estados padrão” termoquímicos ou termodinâmicos ou, mais simplesmente, para uma **mudança padrão**. Para indicar uma mudança na pressão padrão, adicionamos um zero sobrescrito. Se alguma temperatura diferente da temperatura padrão de 25°C (298 K) é especificada, nós a indicamos com um subscrito; se não aparece nenhum subscrito, uma temperatura de 25°C (298 K) está implícita.

A variação padrão de entalpia, ΔH_{rxn}^0 , para a reação

reagentes $\rightarrow$ produtos

refere-se ao ΔH quando o número especificado de moles de reagentes, todos no padrão estados, são convertidos completamente para o número especificado de moles de produtos, todos no estado padrão.

Fazemos uma reação ocorrer, com mudanças de temperatura ou pressão, se necessário. Quando a reação está completa, colocamos os produtos nas mesmas condições de temperatura e pressão com que começamos a reação, acompanhando as **mudanças de energia ou entalpia** conforme as mudanças aconteceram. Quando descrevemos um processo como ocorrendo “a T e P constantes”, queremos dizer que as condições iniciais e finais são as mesmas. Como estamos lidando com mudanças de funções de estado, a variação líquida é a mesma que teríamos obtido hipoteticamente com T e P realmente mantidos constantes.

15-7. ENTALPIAS PADRÃO MOLAR DE FORMAÇÃO, ΔH_f°

Não é possível determinar a entalpia total de uma substância em um valor absoluto. No entanto, como precisamos descrever apenas as **mudanças** nesta função de estado, podemos definir uma escala arbitrária como segue.

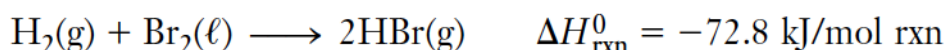
A entalpia molar padrão de formação, ΔH_f° , de uma substância é a variação de entalpia para a reação na qual um mol da substância no estado especificado é formado a partir de seus elementos em seus estados padrão. Por convenção, o valor de ΔH_f° para qualquer elemento em seu estado padrão é zero.

TABLE 15-1 *Selected Standard Molar Enthalpies of Formation at 298 K*

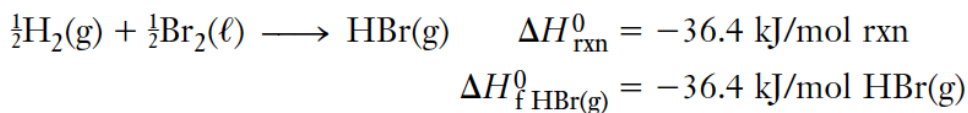
Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Br ₂ (ℓ)	0	HgS(s) red	-58.2
Br ₂ (g)	30.91	H ₂ (g)	0
C(diamond)	1.897	HBr(g)	-36.4
C(graphite)	0	H ₂ O(ℓ)	-285.8
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	NO(g)	90.25
C ₆ H ₆ (ℓ)	49.03	Na(s)	0
C ₂ H ₅ OH(ℓ)	-277.7	NaCl(s)	-411.0
CO(g)	-110.5	O ₂ (g)	0
CO ₂ (g)	-393.5	SO ₂ (g)	-296.8
CaO(s)	-635.5	SiH ₄ (g)	34.0
CaCO ₃ (s)	-1207.0	SiCl ₄ (g)	-657.0
Cl ₂ (g)	0	SiO ₂ (s)	-910.9

A entalpia molar padrão de formação é muitas vezes chamada de **calor molar padrão de formação** ou, mais simplesmente, **calor de formação**. O sobrescrito zero em ΔH_f° significa a pressão padrão, 1 atmosfera. Valores negativos para ΔH_f° descrevem reações de formação exotérmicas, enquanto os valores positivos para ΔH_f° descrevem reações de formação endotérmicas.

A variação de entalpia para uma equação balanceada que dá um composto a partir de seus elementos não fornece necessariamente uma entalpia molar de formação para o composto. Considere a reação exotérmica em condições padrão.



Vemos que dois moles de HBr(g) são formados na reação como está escrito. Apenas metade da energia, 36,4 kJ, é liberada quando um mol de HBr(g) é produzido a partir de seus elementos constituintes em seus estados padrão. Para HBr(g), $\Delta H_f^\circ = -36,4 \text{ kJ/mol}$. Isso pode ser mostrado dividindo todos os coeficientes na equação balanceada por 2.



Os calores padrão de formação de algumas substâncias comuns são apresentados na Tabela 15-1.

Ao nos referirmos a uma grandeza termodinâmica para uma **substância**, muitas vezes omitimos a descrição da substância nas unidades. As unidades para os valores de ΔH_{f}^0 tabulados são dadas como “kJ/mol”; devemos interpretar isso como “por mol da substância no estado especificado”. Por exemplo, para $\text{HBr}(\text{g})$, o valor ΔH_{f}^0 tabulado de -36,4 kJ/mol deve ser interpretado como

$$\frac{-36.4 \text{ kJ}}{\text{mol HBr(g)}}.$$

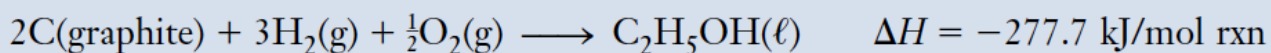
EXEMPLO 15-6 Interpretação de ΔH_{f}^0

A entalpia molar padrão de formação do etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, é -277,7 kJ/mol. Escreva a equação termoquímica para a reação na qual $\Delta H_{\text{rxn}}^0 = -277,7 \text{ kJ/mol rxn}$.

Plano

A definição de ΔH_{f}^0 de uma substância refere-se a uma reação na qual um mol da substância é formado. Colocamos um mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ no lado direito da equação química e colocamos os elementos apropriados em seus estados padrão à esquerda. Equilibramos a equação **sem alterar o coeficiente do produto**, mesmo que devamos usar coeficientes fracionários à esquerda.

Solução



15-8 LEI DE HESS

Em 1840, G. H. Hess (1802-1850) publicou sua lei da soma de calor, que derivou com base em numerosas observações termoquímicas.

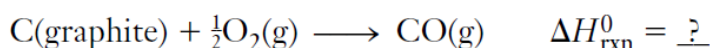
A variação de entalpia para uma reação é a mesma, quer ela ocorra por uma etapa ou por qualquer série de passos.

A entalpia é uma função de estado. Sua **mudança** é, portanto, independente da via pela qual ocorre uma reação. Não precisamos saber se a reação ocorre ou pode ocorrer pela série de passos usados no cálculo. As etapas devem (se apenas “no papel”) resultar na reação geral. A Lei de Hess nos permite calcular as variações de entalpia para reações em que as mudanças só podiam ser medidas com dificuldade, se o fossem. Em termos gerais, a lei de Hess da soma de calor pode ser representada como:

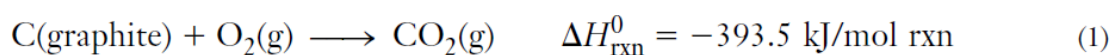
$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \Delta H_a^0 + \Delta H_b^0 + \Delta H_c^0 + \cdots$$

Aqui a, b, c, . . . referem-se a equações termoquímicas balanceadas que podem ser somadas para dar a equação da reação desejada.

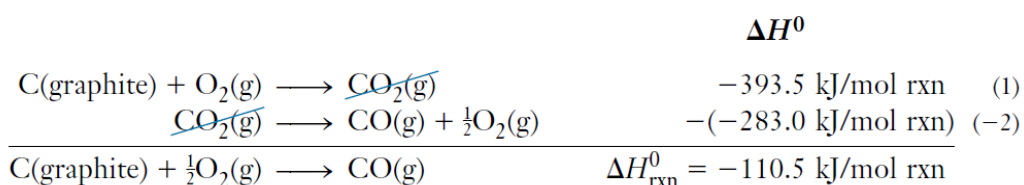
Considere a seguinte reação:



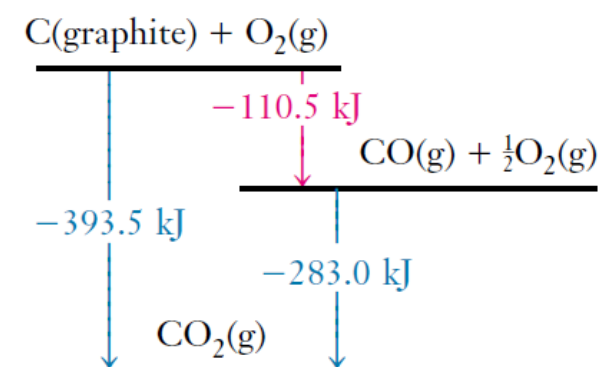
A variação de entalpia para esta reação não pode ser medida diretamente. Apesar do CO(g) ser o produto predominante da reação do grafite com uma quantidade limitada de O₂(g), algum CO₂(g) é sempre produzido também. As seguintes reações vão até a conclusão com excesso de O₂(g); portanto, os valores de ΔH⁰ foram medidos experimentalmente para eles.



Podemos “trabalhar de frente para trás” para descobrir como combinar essas duas equações conhecidas para obter a equação desejada. Queremos um mol de CO à direita, então invertemos a equação (2) [designada abaixo como (-2)]; calor é então absorvido em vez de liberado, então devemos mudar o sinal do seu valor ΔH⁰. Em seguida, adicionamos à equação (1), cancelando números iguais de moles da mesma espécie em cada lado. Isso fornece a equação para a reação que queremos. A adição das variações de entalpia correspondentes fornece a variação de entalpia que procuramos.



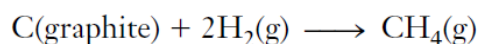
Esta equação mostra a formação de um mol de CO(g) em seu estado padrão a partir dos elementos em seus estados padrão. Desta forma, determinamos que o ΔH_f⁰ para o CO(g) é 110,5 kJ/mol.



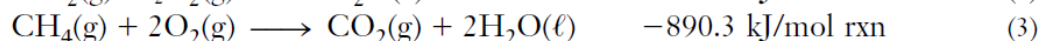
No esquema acima está uma representação esquemática das variações de entalpia para a reação $\text{C}(\text{grafite}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$. O valor de ΔH para cada etapa é baseado no número de moles de cada substância, como indicado.

EXEMPLO 15-7 Combinando Equações Termoquímicas: Lei de Hess

Use as equações termoquímicas mostradas aqui para determinar $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ a 25°C para as seguintes reações.



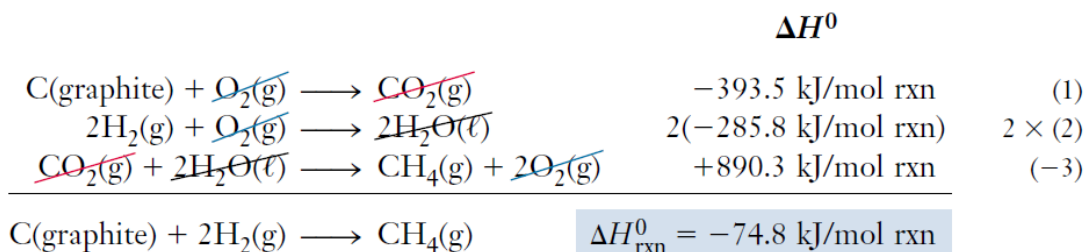
ΔH°



Plano

- (i) Queremos um mol de $\text{C}(\text{grafite})$ como reagente, então escrevemos a equação (1).
- (ii) Queremos dois moles de $\text{H}_2(\text{g})$ como reagentes, então multiplicamos a equação (2) por 2 [designada abaixo como $2 \times (2)$].
- (iii) Queremos um mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ como produto, então invertamos a equação (3) para dar (-3) .
- (iv) Fazemos as mesmas operações em cada valor de ΔH° .
- (v) Em seguida, adicionamos essas equações termo a termo. O resultado é a equação termoquímica desejada, com o cancelamento de todas as substâncias indesejadas. A soma dos valores de ΔH° é o ΔH° para a reação desejada.

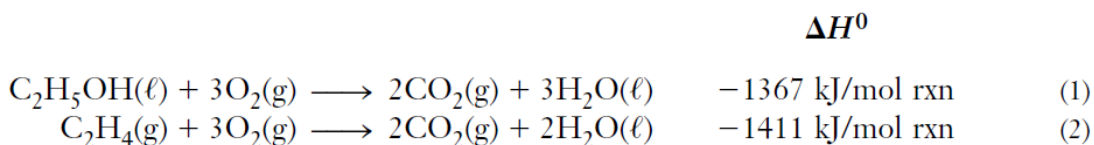
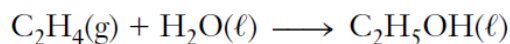
Solução:



O $\text{CH}_4(\text{g})$ não pode ser formado diretamente de C(grafite) e $\text{H}_2(\text{g})$, então o valor de ΔH_f^0 não pode ser medido diretamente. O resultado deste exemplo nos diz que esse valor é 74,8 kJ/mol.

EXEMPLO 15-8 Combinando Equações Termoquímicas: Lei de Hess

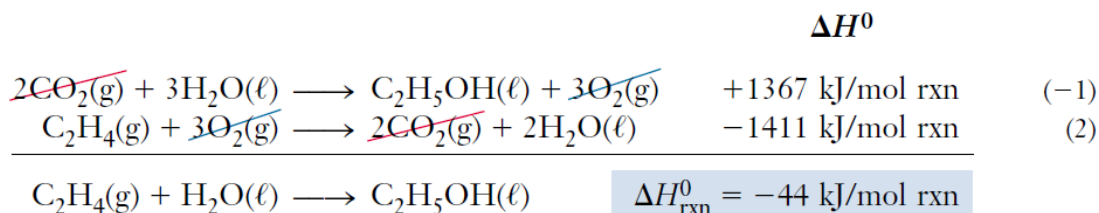
Dadas as seguintes equações termoquímicas, calcule o calor de reação a 298 K para a reação do etileno com água para formar etanol.



Plano

Invertamos a equação (1) para dar (-1); quando a equação é invertida, o sinal de ΔH^0 é alterado porque o inverso de uma reação exotérmica é endotérmico. Em seguida, adicionamos a equação (2).

Solução



Dica para a solução de problemas: ΔH_f^0 se refere-se a uma reação específica

A ΔH^0 para a reação no Exemplo 15-8 é 44 kJ para cada mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ formado. Esta reação, no entanto, não envolve a formação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ a partir de seus elementos constituintes; portanto, o ΔH_{rxn}^0 não é o ΔH_f^0 para o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$. Nós vimos a reação para ΔH_f^0 do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ no Exemplo 15-6. Da

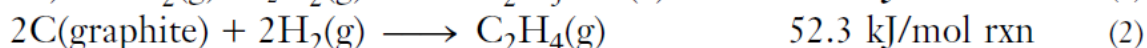
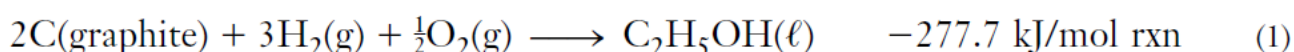
mesma forma, o ΔH^0_{rxn} para $\text{CO(g)} + 1/2 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ não é o ΔH^0_f para o $\text{CO}_2\text{(g)}$.

Outra interpretação da Lei de Hess nos permite usar as tabelas de valores de ΔH^0 de formação para calcular a variação de entalpia de uma reação. Vamos considerar novamente a reação do Exemplo 15-8:



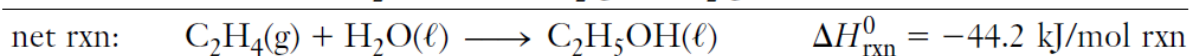
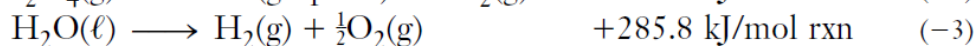
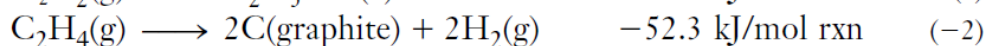
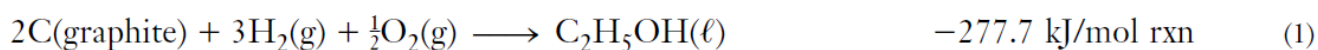
Uma tabela de valores de ΔH^0_f (Apêndice K) dá o ΔH^0_f do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ como sendo 277,7 kJ/mol, o ΔH^0_f do $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ como 52,3 kJ/mol, e o ΔH^0_f da $\text{H}_2\text{O(l)}$ como 285,8 kJ/mol. Podemos expressar esta informação na forma das seguintes equações termoquímicas.

ΔH^0



Podemos gerar a equação para a reação líquida desejada adicionando a equação (1) ao inverso das equações (2) e (3). O valor de ΔH^0 para a reação desejada é então a soma dos valores ΔH^0 correspondentes.

ΔH^0



Vemos que ΔH^0 para esta reação é dado por:

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \Delta H^0_{(1)} + \Delta H^0_{(-2)} + \Delta H^0_{(-3)}$$

ou por:

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \overset{\text{product}}{\Delta H^0_f \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}} - [\overset{\text{reactants}}{\Delta H^0_f \text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + \Delta H^0_f \text{H}_2\text{O(l)}}]$$

Em termos gerais, esta é uma forma muito útil da Lei de Hess.

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{f products}}^0 - \sum n \Delta H_{\text{f reactants}}^0$$

A variação de entalpia padrão de uma reação é igual à soma das entalpias padrão molar de formação dos produtos, cada uma multiplicada pelo seu coeficiente, n , na equação balanceada, menos a soma correspondente das entalpias molares padrão de formação dos reagentes.

Com efeito, esta forma da Lei de Hess supõe que a reação ocorre convertendo reagentes aos elementos em seus estados padrão, convertendo-os em produtos (Figura 15-4). Poucas, se houver, reações realmente ocorrem por esse caminho. No entanto, o ΔH^0 para esta via hipotética para reagentes $\rightarrow$ produtos seria a mesma que para qualquer outra via – incluindo aquela pela qual a reação realmente ocorre.

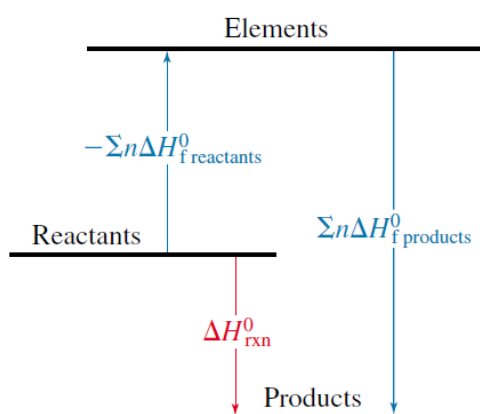


Figura 15-4 Um esquema representação da Lei de Hess. A seta vermelha representa o caminho direto de reagentes a produtos. A série de setas azuis é um caminho (hipotético) em que os reagentes são convertidos em elementos, e eles em por sua vez são convertidos em produtos—todos em seus estados padrão.

EXEMPLO 15-9 Usando Valores de ΔH_{f}^0 : Lei de Hess

Calcular ΔH_{rxn}^0 para a seguinte reação a 298 K.



Plano

Aplicamos a Lei de Hess na forma $\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{f produtos}}^0 - \sum \Delta H_{\text{f reagentes}}^0$, então usamos os valores de ΔH_{f}^0 tabulados no Apêndice K.

Solução

Podemos primeiro listar os valores de ΔH_{f}^0 que obtemos do Apêndice K:

	SiH ₄ (g)	O ₂ (g)	SiO ₂ (g)	H ₂ O(ℓ)
ΔH_f^0 kJ/mol:	34.3	0	-910.9	-285.8

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_f^0 \text{ products} - \sum n \Delta H_f^0 \text{ reactants}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = [\Delta H_f^0 \text{ SiO}_2(\text{s}) + 2 \Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(\ell)] - [\Delta H_f^0 \text{ SiH}_4(\text{g}) + 2 \Delta H_f^0 \text{ O}_2(\text{g})]$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \left[\frac{1 \text{ mol SiO}_2(\text{s})}{\text{mol rxn}} \times \frac{-910.9 \text{ kJ}}{\text{mol SiO}_2(\text{s})} + \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}(\ell)}{\text{mol rxn}} \times \frac{-285.8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}(\ell)} \right] - \left[\frac{1 \text{ mol SiH}_4(\text{g})}{\text{mol rxn}} \times \frac{+34.3 \text{ kJ}}{\text{mol SiH}_4(\text{g})} + \frac{2 \text{ mol O}_2(\text{g})}{\text{mol rxn}} \times \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol O}_2(\text{g})} \right]$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = -1515.7 \text{ kJ/mol rxn}$$

Cada termo das somas do lado direito da solução no Exemplo 15-9 tem as unidades

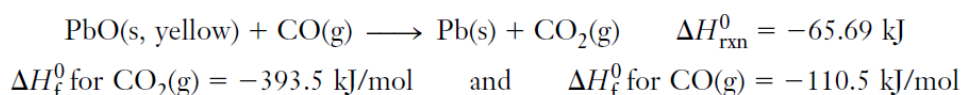
$$\frac{\text{mol substance}}{\text{mol rxn}} \times \frac{\text{kJ}}{\text{mol substance}} \quad \text{or} \quad \frac{\text{kJ}}{\text{mol rxn}}$$

Por brevidade, omitiremos unidades nas etapas intermediárias de cálculos desse tipo, e apenas atribuiremos as unidades apropriadas à resposta. Certifique-se de que compreende como essas unidades surgem.

Suponha que medimos ΔH_{rxn}^0 a 298 K e conhecemos todos, exceto um, dos valores de ΔH_f^0 para reagentes e produtos. Podemos então calcular o valor incógnito de ΔH_f^0 .

EXEMPLO 15-10 Usando Valores de ΔH_f^0 : Lei de Hess

Use as seguintes informações para determinar ΔH_f^0 para PbO(s, amarelo).



Plano

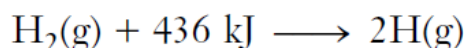
Novamente usamos a Lei de Hess na forma $\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_f^0 \text{ produtos} - \sum n \Delta H_f^0 \text{ reagentes}$. O estado padrão do chumbo é Pb(s), então $\Delta H_f^0 \text{ Pb(s)} = 0 \text{ kJ/mol}$. Agora nos é dado os valores de ΔH_{rxn}^0 e ΔH_f^0 para todas as substâncias, exceto PbO(s, amarelo). Podemos resolver para esta incógnita.

[illegible]

Considere a seguinte reação:



A energia de ligação da ligação hidrogênio-hidrogênio é 436 kJ/mol de ligações. Em outras palavras, 436 kJ de energia devem ser absorvidos para cada mol de ligações H-H que são quebradas. Esta reação endotérmica (ΔH_{rxn}^0 é positivo) pode ser escrita como:



Algumas energias de ligação médias estão listadas nas Tabelas 15-2 e 15-3. Vemos da Tabela 15-3 que para qualquer combinação de elementos, uma ligação tripla é mais forte que uma ligação dupla, que por sua vez é mais forte do que uma ligação simples. Energias de ligação para ligações duplas e triplas não são simplesmente duas ou três vezes aqueles para as ligações simples correspondentes. Uma ligação simples é uma ligação σ , enquanto as ligações duplas e triplas envolvem uma combinação de ligações σ e π . A energia de ligação mede a dificuldade de superar a sobreposição dos orbitais, e não devemos esperar a força de uma ligação σ seja a mesma que a ligação π entre dois átomos.

Devemos ter em mente que cada um dos valores listados é a energia média de ligação de uma variedade de compostos. A energia média de ligação C-H é de 413 kJ/mol de ligações.

TABLE 15-3 *Comparison of Some Average Single and Multiple Bond Energies (kJ/mol of bonds)*

Single Bonds		Double Bonds		Triple Bonds	
C—C	346	C=C	602	C≡C	835
N—N	163	N=N	418	N≡N	945
O—O	146	O=O	498		
C—N	305	C=N	615	C≡N	887
C—O	358	C=O	732*	C≡O	1072

*Except in CO_2 , where it is 799 kJ/mol.

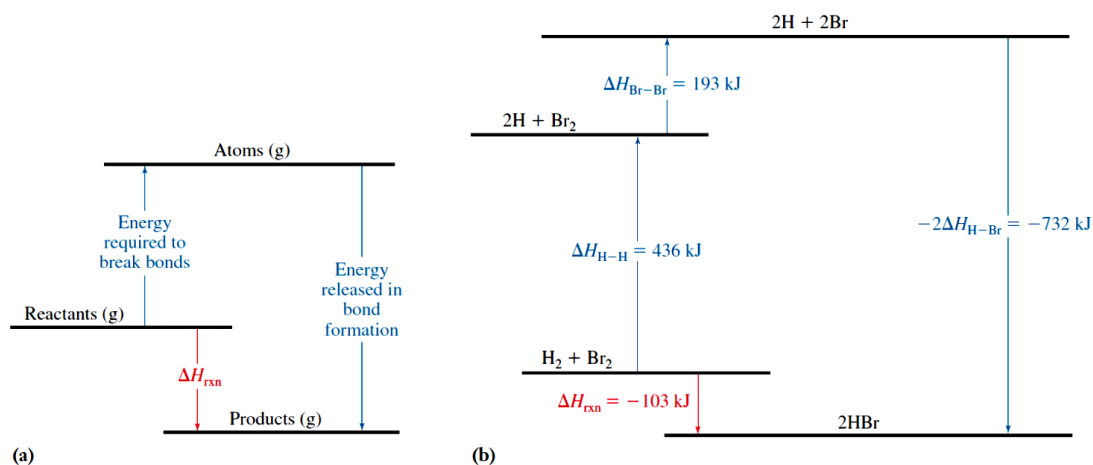
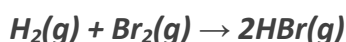


Figura 15-5 Uma representação esquemática da relação entre energias de ligação e ΔH_{rxn} para reações em fase gasosa. (a) Para uma reação geral (exotérmica). (b) Para a reação em fase gasosa:



Como de costume para esses diagramas, o valor mostrado para cada mudança refere-se ao número de moles de substâncias ou ligações indicadas no diagrama.

As energias médias de ligação C-H diferem ligeiramente de composto para composto, como em CH_4 , CH_3Cl , CH_3NO_2 , e assim por diante. No entanto, eles são suficientemente constantes para serem úteis na estimativa de dados termodinâmicos que não estão prontamente disponíveis por outra abordagem. Valores de ΔH_{rxn}^0 estimados desta forma não são tão confiáveis quanto os obtidos de valores de ΔH_{f}^0 para as substâncias envolvidas na reação.

Um caso especial da Lei de Hess envolve o uso de energias de ligação para estimar calores de reação. Considere os diagramas de entalpia na Figura 15-5. Em termos gerais, ΔH_{rxn}^0 está relacionado às energias de ligação dos reagentes e produtos nas reações em fase gasosa pela seguinte versão da Lei de Hess.

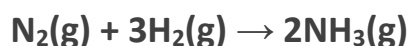
$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum \text{B.E.}_{\text{reactants}} - \sum \text{B.E.}_{\text{products}} \quad \text{in gas phase reactions only}$$

A variação de entalpia líquida de uma reação é a quantidade de energia necessária para quebrar todas as ligações nas moléculas reagentes menos a quantidade de energia necessária para quebrar todas as ligações nas moléculas do produto. Dito de outra forma, a quantidade de energia liberada quando uma ligação é formada é igual à quantidade absorvida quando a mesma ligação é quebrada. O calor de reação para uma reação em fase gasosa pode ser descrito como a quantidade de energia liberada na formação de todas as ligações nos produtos menos a quantidade de energia liberada na formação todas as ligações nos reagentes (veja a Figura 15-5). Este calor de reação pode ser estimado usando as energias de ligação médias nas Tabelas 15-2 e 15-3. A definição de energias de ligação é limitada apenas ao processo de quebra de ligação e não inclui qualquer previsão para mudanças de estado. Assim, é válido apenas para substâncias no

estado gasoso. Os cálculos desta seção, portanto, se aplicam somente quando todas as substâncias na reação são gases. Se líquidos ou sólidos estiverem envolvidos, informações adicionais, como como calores de vaporização e fusão seriam necessários para explicar as mudanças de fase.

EXEMPLO 15-11 Energias de Ligação

Use as energias de ligação listadas na Tabela 15-2 para estimar o calor de reação a 298 K para a seguinte reação.



Plano

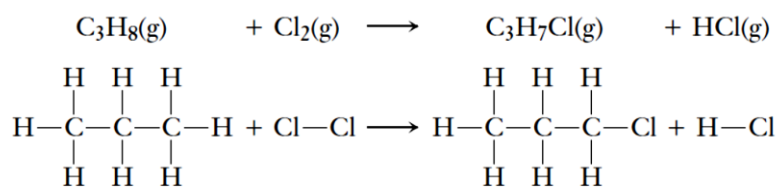
Cada molécula de NH_3 contém três ligações N-H, então dois mols de NH_3 contêm seis moles de ligações N-H. Três moles de H_2 contêm um total de três moles de ligações H-H e um mol de N_2 contém um mol de ligações $\text{N}\equiv\text{N}$. Usando a forma de energia de ligação da Lei de Hess,

Solução

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^0 &= [\Delta H_{\text{N}\equiv\text{N}} + 3\Delta H_{\text{H-H}}] - [6\Delta H_{\text{N-H}}] \\ &= 945 + 3(436) - 6(391) = -93 \text{ kJ/mol rxn}\end{aligned}$$

EXEMPLO 15-12 Energias de Ligação

Use as energias de ligação listadas na Tabela 15-2 para estimar o calor de reação a 298 K para a seguinte reação:



Plano

Dois moles de ligações C-C e sete moles de ligações C-H são os mesmos antes e depois da reação, então não precisamos incluí-los no cálculo da energia de ligação. As únicas ligações reagentes que são quebradas são um mol de ligações C-H e um mol de ligações Cl-Cl. No lado do produto, as únicas novas ligações formadas são um mol de ligações C-Cl e um mol de H-Cl. Precisamos levar em conta apenas as ligações

que são diferentes nos dois lados da equação. Como antes, adicionamos e subtraímos as energias de ligação apropriadas, usando valores da Tabela 15-2.

Solução

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}}^0 &= [\Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{Cl-Cl}}] - [\Delta H_{\text{C-Cl}} + \Delta H_{\text{H-Cl}}] \\ &= [413 + 242] - [339 + 432] = -116 \text{ kJ/mol rxn}\end{aligned}$$

15-10 MUDANÇAS NA ENERGIA INTERNA, ΔE

A energia interna, ΔE , de uma quantidade específica de uma substância representa toda a energia contida na substância. Inclui formas como energias cinéticas das moléculas; energias de atração e repulsão entre partículas subatômicas, átomos, íons ou moléculas; e outras formas de energia. A energia interna de um conjunto de moléculas é uma função de estado. A diferença entre a energia interna dos produtos e a energia interna dos reagentes de uma reação química ou mudança física, ΔE , é dada pela equação

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = E_{\text{products}} - E_{\text{reactants}} = q + w$$

Os termos q e w representam calor e trabalho, respectivamente. Essas são duas maneiras de a energia poder fluir para dentro ou para fora de um sistema. O trabalho envolve uma mudança de energia na qual um corpo é movido por uma distância, d , contra alguma força, f ; isto é, $w = fd$.

ΔE = (quantidade de calor absorvida pelo sistema) + (quantidade de trabalho realizado no sistema). As seguintes convenções se aplicam aos sinais de q e w .

q é positivo: o calor é absorvido pelo sistema da vizinhança.

q é negativo: calor é liberado pelo sistema para a vizinhança.

w é positivo: o trabalho é realizado sobre o sistema pela vizinhança.

w é negativo: o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança.

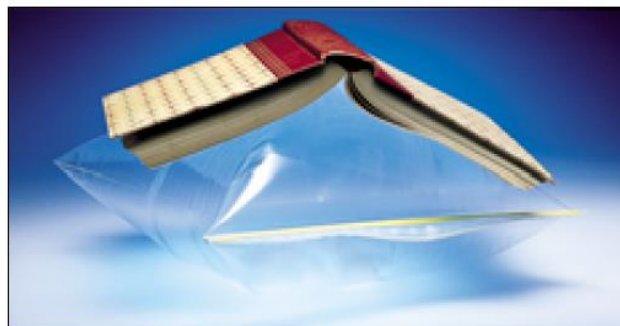
Sempre que uma determinada quantidade de energia é adicionada ou removida de um sistema, seja como calor ou como trabalho, a energia do sistema varia na mesma quantidade. Assim a equação $\Delta E = q + w$ é outra maneira de expressar a Primeira Lei da Termodinâmica (ver Seção 15-1).

O único tipo de trabalho envolvido na maioria das mudanças químicas e físicas é a pressão – trabalho de volume. Da análise dimensional podemos ver que o produto da pressão e volume é trabalho. A pressão é a força exercida por unidade de área, onde a área é a distância ao quadrado, d^2 ; volume é distância ao cubo, d^3 .

Assim, o produto da pressão pelo volume é força vezes distância, que é trabalho. Um exemplo de uma mudança física (uma mudança de fase) na qual o sistema se expande e, portanto, realiza trabalho à medida que absorve calor é mostrado na Figura 15-6. Ainda que o peso do livro não estivesse presente, o sistema em expansão empurrando o saco contra a atmosfera teria feito o trabalho para a expansão.



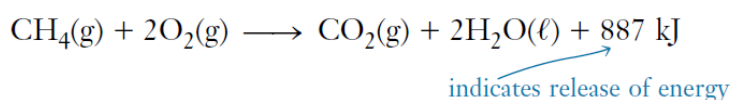
(a)



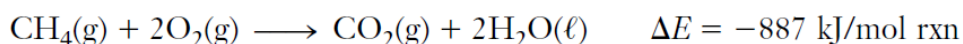
(b)

Figura 15-6 Um sistema que absorve calor e produz trabalho. (a) Um pouco de gelo seco em pó (CO_2 sólido) é colocado em um saco flexível, que é então selado. (b) Como o gelo seco absorve calor do ambiente, um pouco de CO_2 sólidos sublima para formar CO_2 gasoso. O maior volume do gás faz com que o saco se expanda. O gás em expansão produz um trabalho levantando um livro que foi colocado sobre a bolsa. O trabalho seria feito pela mesma quantidade de expansão, mesmo se o livro não estivesse presente, pois o saco expande contra a atmosfera do ambiente. O calor absorvido por tal processo a pressão constante, q_p , é igual a ΔH para o processo.

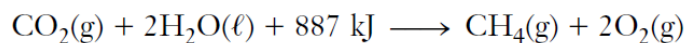
Quando a energia é liberada por um sistema reativo, E é negativo; energia pode ser escrita como um produto na equação da reação. Quando o sistema absorve energia dos arredores, E é positivo; a energia pode ser escrita como um reagente na equação. Por exemplo, a combustão completa de CH_4 a volume constante a 25°C libera energia.



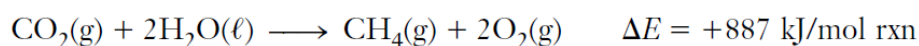
Podemos escrever a variação de energia que acompanha essa reação como



Conforme discutido na Seção 15-2, o sinal negativo indica uma diminuição na energia do sistema, ou uma liberação de energia pelo sistema. O inverso desta reação absorve energia. Pode ser escrito como



or



indicates absorption of energy

Para a última reação ocorrer, o sistema teria que absorver 887 kJ de energia por mol de reação de sua vizinhança.

Quando um gás é produzido contra uma pressão externa constante, como em um recipiente aberto à pressão atmosférica, o gás funciona à medida que se expande contra a pressão da atmosfera. Se nenhum calor for absorvido durante a expansão, o resultado é uma diminuição na energia do sistema. Por outro lado, quando um gás é consumido em um processo, a atmosfera executa trabalho no sistema reagente.

Vamos ilustrar o último caso. Considere a reação completa com uma razão 2:1 em moles de H_2 e O_2 para produzir vapor a alguma temperatura constante acima de 100°C e a uma atmosfera pressão (Figura 15-7).

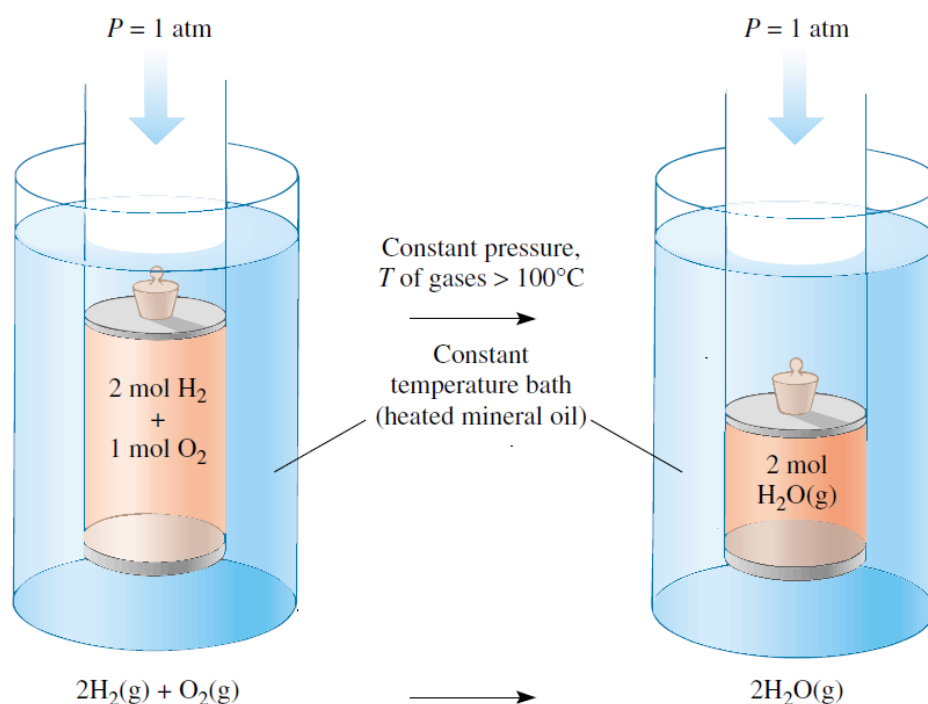
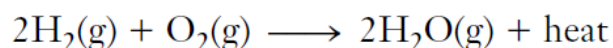


Figura 15-7 Uma ilustração da redução de um terço no volume que acompanha a reação do H_2 com O_2 a temperatura constante. A temperatura é maior que 100°C .

Suponha que o banho a temperatura constante ao redor do recipiente da reação absorve completamente todo o calor liberado para que a temperatura dos gases não mude. O volume do sistema diminui em um terço (3 moles de reagentes gasosos = 2 moles de produtos gasosos). A vizinhança exerce uma pressão constante

de uma atmosfera e realiza trabalho sobre o sistema comprimindo-o. A energia interna do sistema aumenta em uma quantidade igual ao trabalho realizado sobre ele.

O trabalho realizado sobre ou por um sistema depende da pressão **externa** e do volume. Quando a pressão externa é constante durante uma mudança, a quantidade de trabalho realizado é igual a esta pressão vezes a variação de volume. O trabalho realizado em um sistema é igual a $-P\Delta V$ ou $-P(V_2 - V_1)$.

Compressão (volume diminui)	Expansão (volume aumenta)
O trabalho é feito pela vizinhança sobre o sistema, assim o sinal de w é positivo. V_2 é menor que V_1, assim $\Delta V = (V_2 - V_1)$ é negativo $w = -P\Delta V$ é positivo $(-)\times(+)\times(-) = +$ Isto pode ser devido a uma diminuição no número de moles de gás (Δn negativo)	O trabalho é feito pelo sistema sobre a vizinhança, assim o sinal de w é negativo. V_2 é maior que V_1, assim $\Delta V = (V_2 - V_1)$ é positivo $w = -P\Delta V$ é negativo $(-)\times(+)\times(+) = -$ Isto pode ser devido a um aumento no número de moles de gás (Δn positivo)

Substituímos $-P\Delta V$ por w na equação $\Delta E = q + w$ para obter

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

Em reações a volume constante, nenhum trabalho $P\Delta V$ é realizado. O volume não muda, então nada "se move através de uma distância", e $d = 0$ e $fd = 0$. A mudança na energia interna do sistema é apenas a quantidade de calor absorvida ou liberada a volume constante, q_v .

$$\Delta E = q_v$$

A Figura 15-8 mostra o mesmo processo de mudança de fase da Figura 15-6, mas a volume constante condição, então nenhum trabalho é feito.



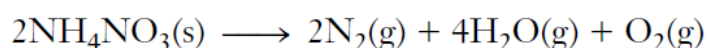
Figura 15-8 Um sistema que absorve calor a volume constante. Um pouco de gelo secos [$\text{CO}_2(\text{s})$] é colocado em um frasco, que é então selado. Enquanto o gelo seco absorve o calor das vizinhanças, alguns $\text{CO}_2(\text{s})$ sublimam para formar $\text{CO}_2(\text{g})$. Em contraste com o caso na Figura 15-6, este sistema não pode expandir ($\Delta V = 0$), então não há trabalho feito, e a pressão no frasco aumenta. Assim, o calor absorvido em volume constante, q_v , é igual a ΔE para o processo.

Sólidos e líquidos não se expandem ou se contraem significativamente quando a pressão muda ($\Delta V \approx 0$). Nas reações em que são produzidos e consumido números iguais de moles de gases a temperatura e pressão constantes, praticamente nenhum trabalho é realizado. Pela lei dos gases ideais, $P \Delta V = (\Delta n) RT$ e $n = 0$, onde n é igual ao número de moles de gás dos produtos menos o número de moles de reagentes gasosos. Assim, o termo de trabalho w tem um valor significativo a pressão constante somente quando existem diferentes números de moles de produtos e reagentes gasosos para que o volume do sistema mude.

EXEMPLO 15-13 Prevendo o Sinal de Trabalho

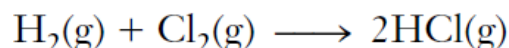
Para cada uma das seguintes reações químicas realizadas a temperatura e pressão constantes, preveja o sinal de w e diga se o trabalho é realizado sobre ou pelo sistema. Considere a mistura de reação para ser o sistema.

(a) O nitrato de amônio, comumente usado como fertilizante, se decompõe explosivamente.

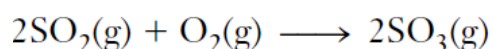


Essa reação foi responsável por uma explosão em 1947 que destruiu quase todo o porto de Texas City, Texas, e matou 576 pessoas.

(b) O hidrogênio e o cloro combinam-se para formar o gás cloreto de hidrogênio.



(c) O dióxido de enxofre é oxidado a trióxido de enxofre, uma etapa na produção de ácido sulfúrico.



Plano

Para um processo a pressão constante, $w = -P\Delta V = -(\Delta n)RT$. Para cada reação, avaliamos n , a mudança no número de moles de substâncias gasosas na reação.

$$\Delta n = (\text{n}^\circ \text{ de moles dos produtos gasosos}) - (\text{n}^\circ \text{ de moles de reagentes gasosos})$$

Como R e T (na escala Kelvin) são quantidades positivas, o sinal de w é oposto ao de Δn ; ele nos diz se o trabalho é realizado sobre ($w = +$) ou pelo ($w = -$) o sistema.

Solução

$$\begin{aligned}\text{(a)} \Delta n &= [2 \text{ mol N}_2(\text{g}) + 4 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g}) + 1 \text{ mol O}_2(\text{g})] - 0 \text{ mol} \\ &= 7 \text{ mol} - 0 \text{ mol} = +7 \text{ mol}\end{aligned}$$

Δn é positivo, então w é negativo. Isso nos diz que o trabalho é feito pelo sistema. A grande quantidade de gás formada pela reação empurra contra o ambiente (como aconteceu com devastadores efeito no desastre de Texas City).

$$\begin{aligned}\text{(b)} \Delta n &= [2 \text{ mol HCl}(\text{g})] - [1 \text{ mol H}_2(\text{g}) + 1 \text{ mol Cl}_2(\text{g})] \\ &= 2 \text{ mol} - 2 \text{ mol} = 0 \text{ mol}\end{aligned}$$

Assim, $w = 0$, e nenhum trabalho é realizado à medida que a reação prossegue. Podemos ver pela equação balanceada que para cada dois moles (total) de gás que reagem, dois moles de gás são formados, então o volume não se expande nem se contrai à medida que a reação ocorre.

$$\begin{aligned}\text{(c)} \Delta n &= [2 \text{ mol SO}_3(\text{g})] - [2 \text{ mol SO}_2(\text{g}) + 1 \text{ mol O}_2(\text{g})] \\ &= 2 \text{ mol} - 3 \text{ mol} = -1 \text{ mol}\end{aligned}$$

Δn é negativo, então w é positivo. Isso nos diz que o trabalho é feito no sistema conforme a reação procede. Os arredores empurram contra o volume decrescente de gás.

Um calorímetro de bomba é um dispositivo que mede a quantidade de calor liberada ou absorvida por uma reação que ocorre a volume constante (Figura 15-9). Um recipiente de aço (a bomba) está imerso em um grande volume de água. Como o calor é produzido ou absorvido por uma reação dentro do recipiente de aço, o calor é transferido - para ou do - grande volume de água. Desta forma, ocorrem apenas pequenas mudanças de temperatura. Para todos os efeitos práticos, a variação de energia associada às reações é medida a volume constante e temperatura constante.

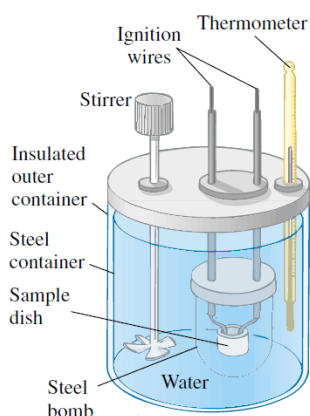


Figura 15-9 Um calorímetro de bomba mede q_v , a quantidade de calor liberado ou absorvido por uma reação ocorrendo a volume constante. A quantidade de energia introduzida através dos fios de ignição é medida e levado em conta.

Nenhum trabalho é realizado quando uma reação é realizada em um calorímetro de bomba, mesmo que os gases estejam envolvidos, porque $V = 0$. Portanto, $E = q_v$ (volume constante).

EXEMPLO 15-14 Calorímetro de Bomba

Uma amostra de 1,000 gramas de etanol, C_2H_5OH , foi queimada em um calorímetro de bomba cuja capacidade calorífica foi determinada como $2,71 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. A temperatura de 3,000 gramas de água subiu de $24,284^\circ\text{C}$ para $26,225^\circ\text{C}$. Determine E para a reação em joules por grama de etanol, e depois em quilojoules por mol de etanol. O calor específico da água é $4,184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. A reação de combustão é



Plano

A quantidade de calor emitida pelo sistema (no compartimento selado) aumenta a temperatura do calorímetro e da água. A quantidade de calor absorvida pela água pode ser calculada usando o calor específico da água; da mesma forma, usamos a capacidade calorífica do calorímetro para encontrar a quantidade de calor absorvida pelo calorímetro. A soma dessas duas quantidades de calor é a quantidade total de calor liberada pela combustão de 1.000 grama de etanol. Devemos então corrigir esse resultado para corresponder a um mol de etanol.

Solução

O aumento da temperatura é

$$\Delta T = 26,225^\circ\text{C} - 24,284^\circ\text{C} = 1,941^\circ\text{C rise}$$

A quantidade de calor responsável por este aumento na temperatura de 3.000 gramas de água é:

$$\text{Calor para aquecer a água} = 1,941^\circ\text{C} \times \frac{4,184 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times 3000 \text{ g} = 2,436 \times 10^4 \text{ J} = 24,36 \text{ kJ}$$

A quantidade de calor responsável pelo aquecimento do calorímetro é

$$\text{Calor para aquecer o calorímetro} = 1,941^\circ\text{C} \times \frac{2,71 \text{ kJ}}{^\circ\text{C}} = 5,26 \text{ kJ}$$

A quantidade total de calor absorvida pelo calorímetro e pela água é:

$$\text{Quantidade total de calor} = 24,36 \text{ kJ} + 5,26 \text{ kJ} = 29,62 \text{ kJ}$$

A combustão de um grama de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ libera 29,62 kJ de energia na forma de calor, ou seja,

$$\Delta E = q_v = -29,62 \text{ kJ/g etanol}$$

O sinal negativo indica que a energia é liberada pelo sistema para a vizinhança. Agora podemos avaliar ΔE em kJ/mol de etanol convertendo gramas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em moles.

$$\frac{-29,62 \text{ kJ}}{\text{mol etanol}} = \frac{-29,62 \text{ kJ}}{\text{g}} \times \frac{46,07 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1365 \text{ kJ/mol etanol}$$
$$\Delta E = -1365 \text{ kJ/mol etanol}$$

Este cálculo mostra que para a combustão do etanol a temperatura e volume constantes, a variação da energia interna é -1365 kJ/mol etanol.

A equação química balanceada envolve um mol de etanol, então podemos escrever o fator unitário (1 mol etanol / 1 mol rxn). Então expressamos o resultado do Exemplo 15-14 como:

$$\Delta E = \frac{-1365 \text{ kJ}}{\text{mol etanol}} \times \frac{1 \text{ mol etanol}}{1 \text{ mol rxn}} = -1365 \text{ kJ/mol rxn}$$

15-11 RELAÇÃO ENTRE ΔH E ΔE

A definição fundamental de entalpia, H , é:

$$H = E + PV$$

Para um processo a temperatura e pressão constantes,

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \text{ (T e P constantes)}$$

Da Seção 15-10, sabemos que $\Delta E = q + w$, então:

$$\Delta H = q + w + P\Delta V \quad (\text{T e P constantes})$$

Em pressão constante, $w = -P\Delta V$, assim:

$$\Delta H = q + (-P\Delta V) + P\Delta V$$

$$\Delta H = q_p \quad (\text{constant } T \text{ and } P)$$

A diferença entre ΔE e ΔH é a quantidade de trabalho de expansão (trabalho $P\Delta V$) que o sistema pode fazer. A menos que haja uma mudança no número de moles de gás presente, essa diferença é extremamente pequena e geralmente pode ser negligenciada. Para um gás ideal, $PV=nRT$. A temperatura e pressão constantes, $P\Delta V=(\Delta n)RT$, um termo de trabalho. Substituindo dá:

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT \quad \text{or} \quad \Delta E = \Delta H - (\Delta n)RT \quad (\text{constant } T \text{ and } P)$$

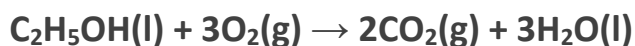
Dica para solução de problemas: duas equações relacionam H e E – qual deve ser usada?

A relação $H = E + P\Delta V$ é válida para qualquer processo que ocorre em temperatura e pressão constantes. É muito útil para mudanças físicas que envolvem mudanças de volume, como expansão ou compressão de um gás. Quando ocorre uma reação química e uma mudança no número de moles de gás, é mais conveniente usar a relação na forma $\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT$. Você deve sempre lembrar que Δn se refere a uma mudança no número de moles de gás na equação química balanceada.

No Exemplo 15-14 descobrimos que a mudança na energia interna, ΔE , para a combustão de etanol é 1365 kJ/mol etanol a 298 K. A combustão de um mol de etanol a 298 K e pressão constante libera 1367 kJ de calor. Portanto (consulte a Seção 15-5):

$$\Delta H = -1367 \frac{\text{kJ}}{\text{mol ethanol}}$$

A diferença entre ΔH e ΔE deve-se ao termo de trabalho, $P\Delta V$ ou $(\Delta n)RT$. Nesta equação balanceada existem menos moles de produtos gasosos do que de reagentes gasosos: $\Delta n = 2 - 3 = -1$.



Assim, a atmosfera trabalha no sistema (comprime-o). Vamos encontrar o trabalho feito no sistema por mol de reação.

$$\begin{aligned} w &= -P \Delta V = -(\Delta n)RT \\ &= -(-1 \text{ mol}) \left(\frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298 \text{ K}) = +2.48 \times 10^3 \text{ J} \\ w &= +2.48 \text{ kJ} \quad \text{or} \quad (\Delta n)RT = -2.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Podemos agora calcular ΔE para a reação a partir dos valores de ΔH e $(\Delta n)RT$.

$$\Delta E = \Delta H - (\Delta n)RT = [-1367 - (-2.48)] = -1365 \text{ kJ/mol rxn}$$

Este valor está de acordo com o resultado que obtivemos no Exemplo 15-14. O tamanho do termo trabalho (2,48 kJ) é muito pequeno comparado com ΔH (1367 kJ/mol rxn). Isso é verdade para muitas reações. Claro, se $\Delta n = 0$, então $\Delta H = \Delta E$, e a mesma quantidade de calor é absorvido ou liberado pela reação, seja ela realizada a pressão constante ou a volume constante.