

Aula 7 – Termoquímica: Transformações Físicas

1. Introdução

Nas próximas duas aulas vamos mostrar a importância que desempenha a entalpia na química. Três pontos devem ser observados: (i) a variação de entalpia pode ser identificada como o calor fornecido a pressão constante; (ii) a entalpia é uma função de estado, ou seja, para o cálculo da variação de entalpia, podemos escolher o caminho mais adequado que liga o estado inicial ao final do sistema; (iii) o coeficiente angular de um gráfico da entalpia versus a temperatura é a capacidade calorífica do sistema a pressão constante. Dessa maneira, tanto essa quanto a nossa próxima aula estarão baseadas nessas três considerações.

Inicialmente vamos considerar as transformações físicas como, por exemplo, as que ocorrem quando uma substância num determinado estado da matéria muda para outro estado físico.

2. Variação de entalpia numa transição de fase

Uma fase é um estado específico da matéria que se caracteriza pela uniformidade de sua composição e estado físico. O termo fase é mais específico do que “estado da matéria”, pois a substância pode existir em mais de uma forma sólida, por exemplo, ou seja, cada uma dessas formas sólidas é uma fase sólida. No entanto, nenhuma substância tem mais de uma forma gasosa, de forma que “fase gasosa” e “estado gasoso” são sinônimos (a única substância que existe em mais de uma fase líquida é o hélio, no entanto há crescente evidência que a água também possui duas fases líquidas).

A conversão entre duas fases de uma substância é denominada **transição de fases**. Nesse sentido, a vaporização (líquido \rightarrow gás) é uma transição de fase. A maioria das transições de fase é acompanhada de uma variação de entalpia, pois o rearranjo dos átomos ou moléculas geralmente requer energia. Um dos mecanismos utilizados pelo

corpo humano para manter sua temperatura em torno de 37 °C é a transpiração. Nesse caso, o caráter endotérmico da vaporização da água é usado para regular a temperatura do corpo, pois a evaporação do suor requer uma certa quantidade de calor, que é retirado da pele.

TABELA 3.1 Entalpias padrões de transformações físicas*

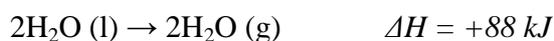
Substância	Fórmula	Ponto de congelamento T_f/K	$\Delta_{\text{fus}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	Ponto de ebulição T_e/K	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
Acetona	CH ₃ COCH ₃	177,8	5,72	329,4	29,1
Água	H ₂ O	273,2	6,01	373,2	40,7
Amônia	NH ₃	195,3	5,65	239,7	23,4
Argônio	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
Benzeno	C ₆ H ₆	278,7	9,87	353,3	30,8
Etanol	C ₂ H ₅ OH	158,7	4,60	351,5	43,5
Hélio	He	3,5	0,02	4,22	0,08
Mercúrio	Hg	234,3	2,292	629,7	59,30
Metano	CH ₄	90,7	0,94	111,7	8,2
Metanol	CH ₃ OH	175,5	3,16	337,2	35,3

*Os valores listados correspondem à temperatura da transição. Para valores a 25°C, use os dados do Apêndice 1.

A energia que deve ser fornecida como calor a pressão constante por mol de moléculas no processo da vaporização é a **entalpia de vaporização**, representada por: $\Delta_{\text{vap}}H$. Todas as entalpias de vaporização são positivas, de forma que o sinal não é normalmente assinalado. Alternativamente, essa mesma informação pode ser indicada na forma de uma **equação termoquímica**:



A equação termoquímica nos mostra a variação de entalpia (incluindo o sinal) que acompanha a conversão de certa quantidade de reagente (que é igual ao seu coeficiente estequiométrico presente na equação química). Se os coeficientes estequiométricos na equação química são multiplicados por 2, então a equação termoquímica do processo descrito passa a ser:



Exemplo 1: Determinação da entalpia de vaporização de um líquido.

Provoca-se a ebulição do etanol, C_2H_5OH , a 1 atm. Quando uma corrente elétrica de 0,682 A, proveniente de uma fonte de 12,0 V, circula por 500 s em uma resistência imersa no líquido e ebulição, observa-se que 4,33 g de etanol são vaporizados. Qual é a entalpia de vaporização do etanol no seu ponto de ebulição?

Resp:

Uma vez que o calor é fornecido à pressão constante, podemos identificá-lo com a variação de entalpia do etanol ao se vaporizar. Então precisamos calcular o calor fornecido e o número de moles de etanol que vaporizam

Sabendo que a entalpia de vaporização é o calor fornecido dividido pelo número de moles e como o calor fornecido é:

$$q = I \times V \times t$$

Onde I é a corrente elétrica, V é a voltagem da fonte e t é o tempo. Tem-se:

$$q = I \times V \times t = 0,682A \times 12,0V \times 500s$$
$$q = 0,682 \times 12,0 \times 500 = +4092kJ$$

Como o número de moles de etanol é determinado dividindo-se a massa vaporizada pela massa molar do etanol ($n = m/M$), tem-se:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4,33g}{46,07g.mol^{-1}} = 9,4 \times 10^{-2} mol$$

Portanto a variação de entalpia molar é:

$$\Delta_{vap} H = q \times n = +4092 kJ.mol^{-1} \times 9,4 \times 10^{-2} mol$$

que corresponde a +3844,65 kJ.

Exemplo 2: Em um experimento semelhante, verificou-se que 1,36 g de benzeno, C₆H₆, em ebulição são vaporizados quando uma corrente de 0,835 A, de uma fonte de 12,0 V, circula por 53,5 s. Qual é a entalpia da vaporização do benzeno em seu ponto de ebulição?

Resp:

$$q = I \times V \times t = 0,835 A \times 12,0 V \times 53,5 s$$

$$q = 0,835 \times 12,0 \times 53,5 = 536,07 kJ$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,36 g}{78,07 g \cdot mol^{-1}} = 1,74 \times 10^{-2} mol$$

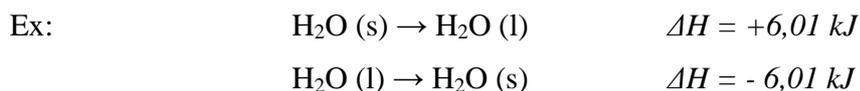
$$\Delta_{vap} H = \frac{q}{n} = \frac{536,07 kJ}{1,74 \times 10^{-2} mol} = 3,08 \times 10^4 kJ \cdot mol^{-1}$$

que corresponde a 30,8 kJ.mol⁻¹.

Uma outra transição de fase bastante comum é a **fusão** . A variação da entalpia por mol de substância no processo de fusão é chamada de **entalpia de fusão** , $\Delta_{fus} H$. Seu valor para a água a 0 °C é de 6,01 kJ de energia para derreter 1 mol de H₂O.

O processo inverso da vaporização é a **condensação** , e o inverso da fusão é o **congelamento** . As variações de entalpia desses dois processos são o negativo das entalpias de vaporização e de fusão, respectivamente, pois o calor fornecido para vaporizar ou fundir uma substância é liberado quando ela condensa ou congela.

É sempre verdadeiro o fato de que *a variação da entalpia de transição de um processo inverso é o negativo da variação de entalpia do processo direto* (sob as mesmas condições de temperatura e pressão).



Em geral:

$$\Delta_{direta} H = - \Delta_{inversa} H$$

Essa relação provém do fato de ser H uma função de estado (como vimos na última aula, uma consequência, via energia interna, da Primeira Lei da Termodinâmica). O valor elevado da entalpia de vaporização da água (44 kJ mol^{-1}) indica um processo fortemente endotérmico; **isso implica a condensação da água ser um processo fortemente exotérmico** (-44 kJ mol^{-1}). **Essa exotermicidade é a origem da habilidade do vapor d'água em queimar a pele tão profundamente, pois a energia de condensação é transferida diretamente para ela.**

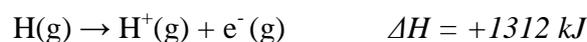
A conversão direta de um sólido a vapor é chamada de sublimação. O processo inverso é chamado de deposição do vapor. Um exemplo de sublimação é a passagem do dióxido de carbono sólido (“gelo seco”) a vapor. A variação de entalpia no processo de sublimação é a entalpia de sublimação, $\Delta_{sub}H$. Uma vez que a entalpia é uma propriedade de estado, a mesma variação de entalpia se obtém na conversão *direta* do sólido a vapor, ou na conversão *indireta*, onde primeiro o sólido se funde em líquido para, depois, vaporizar-se:

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$$

As entalpias que se somam na equação acima devem estar na mesma temperatura. Assim para obtermos a entalpia de sublimação da água a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, devemos somar as entalpias de fusão e de vaporização da água nessa temperatura. *Não tem sentido somar entalpias de transição em temperaturas diferentes.*

3. Transformação atômica e molecular

Agora vamos analisar as variações de entalpia associadas a transformações que ocorrem em átomos e moléculas. Entre elas, destaca-se a **entalpia de ionização**, $\Delta_{ion}H$, que nada mais é que a entalpia molar que acompanha a remoção de um elétron de um átomo ou íon, em fase gasosa. Podemos citar o seguinte exemplo para este caso:



Muitas vezes precisamos considerar uma seqüência de ionizações, como, por exemplo, na conversão de átomos de magnésio em íons de Mg^+ , seguida da ionização desses íons em Mg^{2+} . As respectivas entalpias molares são então denominadas **primeira entalpia de ionização, segunda entalpia de ionização**, e assim por diante. Nesses casos, a segunda entalpia de ionização é sempre maior que a primeira (e assim por diante), pois é necessário mais energia para separar um elétron de um íon positivamente carregado do que de um átomo neutro. É importante observar também que as entalpias de ionização se referem à ionização de um átomo ou um íon em fase gasosa, e não em fase sólida. Para se determinar a entalpia desse último processo, é necessário que se combinem duas ou mais variações de entalpias.

TABELA 3.2 Entalpias da primeira e da segunda (e alguns de ordem superior) ionização dos elementos, em quilojoules por mol ($kJ mol^{-1}$)*

H 1312							He 2370 5250
Li 519 7300	Be 900 1760	B 799 2420 14 800	C 1090 2350 3660 25 000	N 1400 2860	O 1310 3390	F 1680 3370	Ne 2080 3950
Na 494 4560	Mg 738 1451 7740	Al 577 1820 2740 11 600	Si 786	P 1060	S 1000	Cl 1260	Ar 1520
K 418 3070	Ca 590 1150 4940	Ga 577	Ge 762	As 966	Se 941	Br 1140	Kr 1350
Rb 402 2650	Sr 548 1060 4120	In 556	Sn 707	Sb 833	Te 870	I 1010	Xe 1170
Cs 376 2420 3300	Ba 502 966 3390	Tl 812	Pb 920	Bi 1040	Po 812	At 920	Rn 1040

* De forma rigorosa, estes são os valores de ΔU em $T = 0$. Para trabalhos de precisão deve ser usado $\Delta H(T) = \Delta U(0) + \frac{5}{2}RT$, com $\frac{5}{2}RT = 6,20 kJ mol^{-1}$ a 298 K.

Exemplo 3: Combinando variações de entalpia:

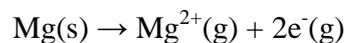
A entalpia de sublimação do magnésio, a 25 °C, é $148 kJ.mol^{-1}$. Que quantidade de calor deve ser fornecida (a temperatura e pressão constante) a 1,00g de magnésio sólido metálico para produzir um gás composto de íons Mg^{2+} e de elétrons?

A variação da entalpia para o processo global é a soma das entalpias das etapas na qual o processo pode ser dividido, ou seja, a sublimação seguida de dois estágios de ionização.

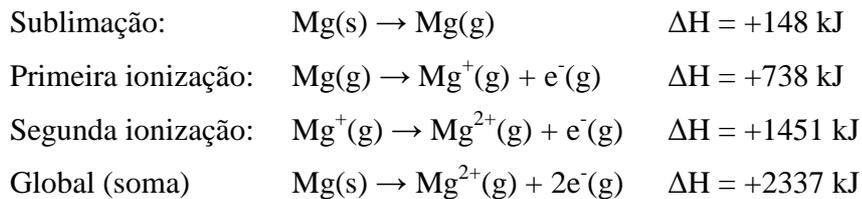
O calor envolvido no processo desejado é o produto da variação global da entalpia molar pelo número de moles, que é calculado tendo-se a massa e a massa molar da substância.

Resp:

O processo global é:



A equação termoquímica para esse processo é a soma das seguintes equações termoquímicas:



Então a variação global de entalpia por mol de Mg é $+2337 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sendo a massa molar do Mg é $24,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1,0 g de magnésio corresponde a:

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{1,00 \text{ g}}{24,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 4,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Portanto, o calor que deve ser fornecido (a pressão constante) para ionizar 1,00 g de Mg metálico é:

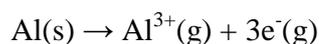
$$q = 2337 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 4,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$$
$$q = +96,1 \text{ kJ}$$

Essa é quantidade de calor é aproximadamente a mesma necessária para vaporizar cerca de 43 g de água em ebulição.

Exemplo 4: A entalpia de sublimação do alumínio é $326 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Use essa informação e as entalpias de ionização listadas ($1^\circ = +577 \text{ kJ}$; $2^\circ = +1820 \text{ kJ}$; $3^\circ = +2740 \text{ kJ}$) para calcular o calor que deve ser fornecido para converter 1,00 g do metal sólido em um gás de íons Al^{3+} e elétrons, a 25°C .

Resp:

O processo global é:



A equação termoquímica para esse processo é a soma das seguintes equações termoquímicas:

Sublimação:	$\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al(g)}$	$\Delta H = +326 \text{ kJ}$
Primeira ionização:	$\text{Al(g)} \rightarrow \text{Al}^{+}(\text{g}) + \text{e}^{-}(\text{g})$	$\Delta H = +577 \text{ kJ}$
Segunda ionização:	$\text{Al}^{+}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^{-}(\text{g})$	$\Delta H = +1820 \text{ kJ}$
Terceira ionização:	$\text{Al}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{g}) + \text{e}^{-}(\text{g})$	$\Delta H = +2740 \text{ kJ}$
Global (soma)	$\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{g}) + 3\text{e}^{-}(\text{g})$	$\Delta H = +5460 \text{ kJ}$

Então a variação global de entalpia por mol de Al é $+5463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sendo a massa molar do alumínio é $26,982 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1,0 g de alumínio corresponde a:

$$n_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} = \frac{1,00\text{g}}{26,982\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 3,71 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Portanto, o calor que deve ser fornecido (a pressão constante) para ionizar 1,00 g de Al metálico é:

$$q = 5463\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 3,71 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$q = +203\text{kJ}$$

O inverso da ionização é o ganho de elétrons, e a entalpia molar correspondente é a entalpia de ganho de elétrons, $\Delta_{ge}H$.

A tabela abaixo lista a entalpia de ganho de elétron de alguns elementos, e dela podemos inferir que alguns ganhos são exotérmicos e outros endotérmicos, sendo então necessário considerar o sinal dessa grandeza.

TABELA 3.3 Entalpias de ganho de elétron dos elementos do grupo principal, $\Delta_{\text{ge}}H/(\text{kJ mol}^{-1})^*$

H -73							He >0
Li -60	Be +18	B -27	C -122	N +7	O -141 +844	F -328	Ne >0
Na -53	Mg -21	Al -43	Si -134	P -44	S -200 +532	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca +186	Ga -29	Ge -116	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr +146	In -29	Sn -116	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0
Cs -46	Ba +46	Tl -19	Pb -35	Bi -91	Po -183	At -270	Rn >0

* Quando são dados dois valores, o primeiro se refere à formação do íon X^- a partir do átomo neutro X e o segundo à formação de X^{2-} a partir do íon X^- . Estritamente falando, estes são os valores de $\Delta_{\text{ge}}U$ em $T = 0$. Para trabalhos de precisão deve ser usado $\Delta_{\text{ge}}H(T) = \Delta_{\text{ge}}U(0) + \frac{5}{2}RT$, com $\frac{5}{2}RT = 6,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K. Observe que a correção se cancela com a correção análoga apresentada na Tabela 3.2.

⁹Esse termo está intimamente ligado à afinidade eletrônica (Seção 13.15).

¹⁰Todas as entalpias de ligação são positivas.

O último processo atômico e molecular que vamos considerar neste estágio é a **dissociação**, ou quebra de uma ligação química, como no processo:



A variação de entalpia molar que corresponde a esse processo é a **entalpia de ligação**. Assim a entalpia de ligação da ligação H – Cl é de 431 kJ.mol^{-1} . Os valores de algumas entalpias de ligação estão listados na tabela abaixo:

TABELA 3.4 Entalpias de ligação, $\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$ **Moléculas diatômicas**

H—H	436	O=O	497	F—F	155	H—F	565
		N≡N	945	Cl—Cl	242	H—Cl	431
		O—H	428	Br—Br	193	H—Br	366
		C=O	1074	I—I	151	H—I	299
H—CH ₃	435	H—NH ₂	431	H—OH	492		
H—C ₆ H ₆	469	O ₂ N—NO ₂	57	HO—OH	213		
H ₃ C—CH ₃	368	O=CO	799	HO—CH ₃	377		
H ₂ C=CH ₂	699			Cl—CH ₃	452		
				Br—CH ₃	293		
HC≡CH	962			I—CH ₃	234		

Observe que a ligação entre os átomos de nitrogênio na molécula N₂ é muito forte, com entalpia de ligação de 945 kJ.mol⁻¹. Isto explica a baixa reatividade dessa espécie, bem como a sua capacidade de diluir o oxigênio da atmosfera sem com ele reagir. Por outro lado, a ligação entre os átomos de flúor na molécula de F₂ é relativamente fraca, com entalpia de ligação de 155 kJ.mol⁻¹, sendo esta uma das razões de o flúor elementar ser tão reativo.

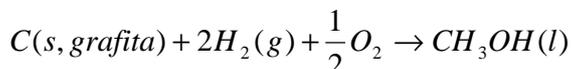
TABELA 3.5 Entalpias médias de ligação, $\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})^*$

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1) 612 (2) 518 (a)									
N	388	305 (1) 613 (2) 890 (3)	163 (1) 409 (2) 945 (3)								
O	463	360 (1) 743 (2)	157	146 (1) 497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									200	
Si	318			466							226

* Os valores são para ligações simples, exceto se há especificação contrária (em parênteses).
(a) Representa aromático.

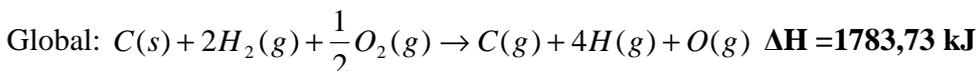
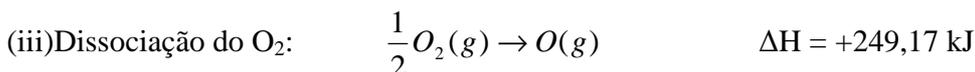
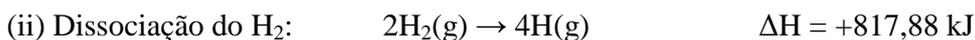
Exemplo 5: Usando as entalpias médias de ligação (ΔH_L)

Estime a variação de entalpia da reação:



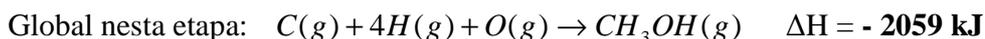
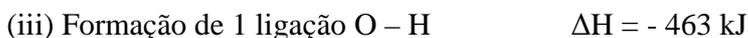
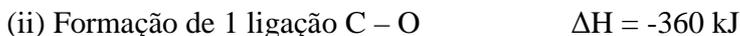
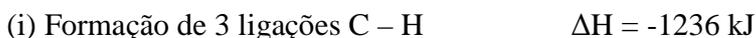
em que o metano líquido é formado a partir de seus elementos a 25 °C. Use as informações contidas abaixo e os dados de entalpia de ligação das Tabelas 3.4 e 3.5 fornecidas nesse texto.

As seguintes etapas descrevem o processo desejado:



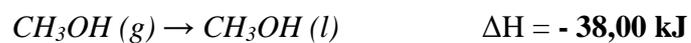
Esses valores são precisos.

Na segunda etapa, três ligações CH, uma ligação CO e uma ligação OH são formadas, e estimamos suas entalpias pelos valores médios. A variação de entalpia para a formação de uma ligação (o inverso da dissociação) é o negativo da entalpia média de ligação obtida na tabela 5.



Esses valores são estimados.

A última etapa da reação é a condensação do vapor em etanol:



A soma das variações de entalpia é: $+1837,73 \text{ kJ} - 2059 \text{ kJ} - 38,00 \text{ kJ} = -259,00 \text{ kJ}$

O valor experimental é: $-239,00 \text{ kJ}$.

Exercícios – Lista 6

Considere todos os gases como perfeitos, a menos que exista uma informação em contrário. Todos os dados termoquímicos são a 298,15 K.

1º) Misturas líquidas de sódio e potássio são usadas como líquidos de refrigeração em alguns reatores nucleares, pois conseguem sobreviver à intensa radiação contida no núcleo do reator. Calcule o calor necessário para fundir 224 kg de sódio metálico a 371K. (dados: $\Delta H_f = 2,601 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

2º) Um aparelho de ar-condicionado primitivo, de aplicação em lugares onde não há luz elétrica, pode ser construído pendurando-se algumas tiras de tecido molhadas em água: a evaporação da água resfria o ar. Calcule o calor necessário para evaporar 1,00 kg de água a (a) 25°C; (b) 100°C.

3º) O isopropanol (2-propanol) é normalmente usado como “álcool de fricção”, para aliviar as dores causadas por contusões em práticas esportivas. Sua ação é devida ao efeito de resfriamento que acompanha a sua rápida evaporação quando aplicado sobre a pele. Uma amostra de álcool foi aquecida à ebulição em um experimento para determinar a sua entalpia de vaporização. A passagem de corrente elétrica de 0,812 A, proveniente de uma fonte de 11,5 V, por 303 segundos provocou a vaporização de 4,27 g do álcool. Qual é a entalpia molar de vaporização do isopropanol.

4º) Os refrigeradores utilizam a absorção do calor necessário para vaporizar um líquido volátil. Um fluorcarboneto líquido, investigado com o objetivo de substituir um clorocarboneto tem $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus = +26,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcule $q, w, \Delta H$ e ΔU quando 1,50 mols do composto são vaporizados a 250 K e 750 Torr.

5º) Use as informações dadas abaixo e as informações da Tabela 3.1 para calcular o calor total necessário para fundir 100 g de gelo a 0°C, aquecer o líquido até 100 °C e vaporizá-lo nessa temperatura. (dados: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}): C_{p,m} = 75,29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

6º) A entalpia de sublimação do cálcio, a 25 °C, é de 178,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quanta energia deve ser fornecida (a temperatura e pressão constantes) a 10,0 g de cálcio sólido para produzir um gás composto de íons Ca^{2+} e elétrons?

7º) As variações de entalpia que ocorrem na dissociação sucessiva das ligações no $\text{NH}_3(\text{g})$ são de 460, 390 e 314 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. (a) Qual é a entalpia média da ligação N – H? (b) Você espera que a energia interna média da ligação seja maior ou menor que a entalpia média da ligação?

8º) Use as entalpias de ligação e as entalpias médias de ligação para estimar: (a) A entalpia da reação de glicose utilizada por bactérias anaeróbicas como uma fonte de energia, $C_6H_{12}O_6 (aq) \rightarrow 2 CH_3CH(OH)COOH (aq)$, ácido láctico, que é o produto formado através do ácido pirúvico $CH_3COCOOH$ e pela ação da lactatodesidrogenase; (b) A entalpia da combustão da glicose. Despreze as contribuições das entalpias de fusão e vaporização.

Respostas

1º) $2,53 \times 10^4$ kJ

2º) (a) $2,44 \times 10^3$ kJ; (b) $2,26 \times 10^3$ kJ

3º) $+39,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4º) $q = +39,0$ kJ; $w = -3,12$ kJ; $\Delta H = +39,0$ kJ (pressão constante); $\Delta U = +35,9$ kJ

5º) $+301$ kJ

6º) $+478$ kJ

7º) (a) $388 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) menor

8º) (a) $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) $-3028 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$