



**Pró-Ensino
De Físico-Química**



Pró-Ensino

UNIDADE 2

TERMODINÂMICA

PRIMEIRA LEI

Físico-Química

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PRÓ-ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA**

UNIDADE 2

Termodinâmica aplicada à farmácia

**Alunos bolsistas do
curso de Farmácia:**

Gabriel Rojas Procópio
Jéssica Giacomini Suprani

São Mateus, ES

2023

Sumário

INTRODUÇÃO	3
1 A PRIMEIRA LEI	4
1.1 Conservação de energia	4
1.1.1 Sistema e vizinhança.....	4
1.1.2 Trabalho e calor.....	6
1.1.3 Medida do trabalho	10
1.1.4 Medida do calor	3
1.1.5 Fluxo de calor em uma expansão	5
1.2 Energia interna e entalpia	6
1.2.1 A energia interna.....	6
1.2.2 A energia interna como uma função de estado.....	7
1.2.3 A entalpia	8
1.2.4 A energia interna como uma função de estado.....	9
2 APLICAÇÕES DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	12
2.1 Transformação Física	12
2.1.1 Entalpia da transição de fase	12
2.1.2 Transformação atômica e molecular.....	14
2.2 Transformação Química	15
2.2.1 Entalpias de combustão	15
2.2.2 A combinação de entalpias de reação.....	16
2.2.3 Entalpias-padrão de formação.....	18
REFERÊNCIAS	21

INTRODUÇÃO

Como bem sabemos, a área da farmácia é ampla e sua relação com a físico-química é abrangente, assim, a termodinâmica e sua conexão com a físico-química é de extrema relevância. O estudo das leis que regem o comportamento dos sistemas termodinâmicos não apenas nos permite entender fenômenos naturais como a conversão de energia, mas também tem aplicação prática em inúmeras situações do nosso dia a dia. Um dos exemplos mais claros dessa relação é a compreensão do funcionamento dos motores a combustão, presentes em veículos automotores e em diversas indústrias. A termodinâmica é essencial para entender como ocorre a expansão dos gases no interior dos cilindros, gerando movimento mecânico que impulsiona o veículo ou executa determinado trabalho industrial. Na área da saúde, a termodinâmica também desempenha um papel importante, onde, a regulação da temperatura corporal se apresenta como um processo termodinâmico complexo e vital para o bom funcionamento do organismo. O conhecimento desses processos ajuda a entender como nosso corpo reage a mudanças de temperatura e como podemos auxiliar o tratamento de condições médicas relacionadas, como a hipotermia ou hipertermia. Além disso, em ambientes hospitalares, o controle adequado da temperatura é essencial para garantir o armazenamento seguro de medicamentos e produtos biológicos termossensíveis. A aplicação dos princípios termodinâmicos estende-se também à indústria farmacêutica, especialmente no desenvolvimento e fabricação de medicamentos. A síntese química de fármacos muitas vezes envolve reações exotérmicas ou endotérmicas, e o conhecimento dos processos termodinâmicos é crucial para otimizar os rendimentos e reduzir custos na produção.

Para mais informações a respeito da físico-química na área farmacêutica, recomendamos a leitura do livro “Físico-química aplicada à farmácia” escrito por Helson Moreira da Costa.

Boa leitura!

1 A PRIMEIRA LEI

1.1 Conservação de energia

Quase toda a argumentação e explicação dos fenômenos químicos concentram-se em considerar algum aspecto de uma única propriedade: a energia. A energia é a capacidade de se realizar um trabalho - definido como movimento contra uma força que a ele se opõe. A energia é capaz de informar se uma reação ocorre, em que velocidade ocorre e qual a sua direção. A energia não pode ser criada nem destruída e sim convertida de uma forma a outra ou transportada de um lugar a outro.

1.1.1 Sistema e vizinhança

Na termodinâmica o universo se divide em sistema e vizinhança. O sistema é a porção do universo que nos interessa. A vizinhança é a parte externa do sistema onde fazemos as medidas, figura 1.

Figura 1: A amostra é o sistema de interesse; o restante do universo são as vizinhanças. O sistema é observado nas vizinhanças, que podem ser representadas por um grande banho de água, como nesta ilustração.

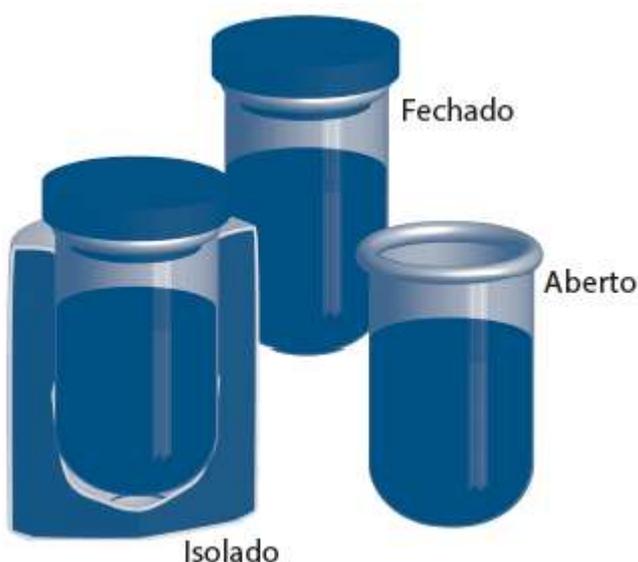


Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6ªed.

Existem três tipos de sistemas, são eles: aberto, fechado e isolado. Um sistema aberto é aquele que pode trocar matéria e energia com seu entorno, isso significa que o sistema pode receber entrada do ambiente externo e também liberar produtos ou

energia para o ambiente. Um sistema fechado é capaz de trocar energia com seu ambiente, mas não matéria, isso implica que o sistema pode trocar energia na forma de calor ou trabalho com o ambiente, mas a quantidade de matéria dentro do sistema permanece constante. Já o sistema isolado é aquele que não troca nem matéria nem energia com seu ambiente. Isso significa que o sistema não interage de forma alguma com o ambiente externo. A exemplo da figura 2.

Figura 2: Um sistema é aberto quando pode trocar energia e massa com as vizinhanças; fechado quando pode trocar energia, mas não pode trocar massa, e isolado quando não pode trocar nem energia nem massa.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6ªed.

Um exemplo de sistema aberto são as nossas células, capazes de transferir energia e matéria ao ambiente, já um frasco arrolhado pode ser considerado um sistema diatérmico fechado, pois ainda pode conduzir calor, e um exemplo de sistema isolado é um recipiente perfeitamente isolado contendo um gás, onde não há troca de calor ou matéria com o ambiente externo.

Você sabia?

A lei zero da Termodinâmica diz que **se dois corpos que apresentam a mesma temperatura, estão em contato com um terceiro corpo, então todos terão a mesma temperatura e não haverá troca de calor entre eles**, caracterizando o equilíbrio térmico.

Ela pode ser enunciada como:

“Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si”.

A lei zero da Termodinâmica foi nomeada dessa forma pelo físico Ralph H. Fowler (1889-1944), que a considerava a lei fundamental da Termodinâmica, já que **por meio dela foi possível conceitualizar a grandeza física temperatura**, que é necessária para a primeira e a segunda lei da Termodinâmica.

Contudo, como ela foi formulada em meados de 1930, posteriormente às duas primeiras leis da Termodinâmica, não teria como ela ser chamada de primeira lei da Termodinâmica, sendo então criada a nomenclatura “lei zero”.

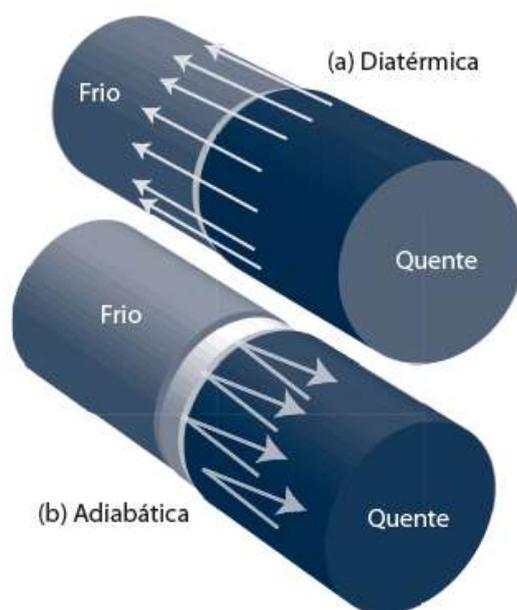
Quer saber mais sobre Lei Zero? [Clique aqui!](#)

1.1.2 Trabalho e calor

O trabalho e o calor são formas que a energia pode ser transferida. O calor é capaz de realizar esse processo devido à variação de temperatura entre sistema e vizinhança, sendo a temperatura uma propriedade que determina a direção deste calor. Os processos que ocorrem nestes sistemas podem ser: exotérmicos ou endotérmicos. Os processos exotérmicos são aqueles em que o sistema libera energia para as vizinhanças, como ocorre em combustões, enquanto no processo endotérmico o sistema absorve a energia advinda das vizinhanças.

As paredes que permitem a passagem de calor como um modo de transferência de energia são chamadas de diatérmicas. Um recipiente de metal é diatérmico. Paredes que não permitem a passagem de calor, mesmo quando há uma diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças, são chamadas adiabáticas, como exemplificado na figura 3. As paredes duplas de uma garrafa térmica são aproximadamente adiabáticas.

Figura 3: (a) Uma parede diatérmica permite a passagem de energia como calor; (b) uma parede adiabática não permite essa passagem, mesmo que haja uma diferença de temperatura em cada lado da parede.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química: Fundamentos**. 6ªed.

Quando um sistema sofre um processo onde ocorre a liberação de energia para o meio sob a forma de calor, temos o que é chamado de processo exotérmico. O processo endotérmico por sua vez ocorre quando um sistema é capaz de absorver energia na forma calor. Por exemplo, todas as combustões de compostos orgânicos são exotérmicas, pois ocorre a liberação de energia na forma de calor.

Você sabia?

Existem muitas ideias incorretas sobre calor e temperatura. Quando ouvimos, por exemplo:

“Coloca gelo na bebida para esfriá-la” ou “Fez muito calor hoje”

Na primeira, a bebida esfria porque transfere energia para a pedra de gelo. O gelo não transfere “frio” para a bebida. Não existe transferência de frio!

A segunda, que ouvimos sempre que a temperatura está alta, dá a ideia de que calor é diretamente proporcional à temperatura e de que calor e temperatura têm conceitos idênticos. Calor é diretamente proporcional à diferença de temperatura entre dois sistemas. Só existe calor quando existe diferença de temperatura entre dois sistemas e a temperatura diz a direção do fluxo de energia.

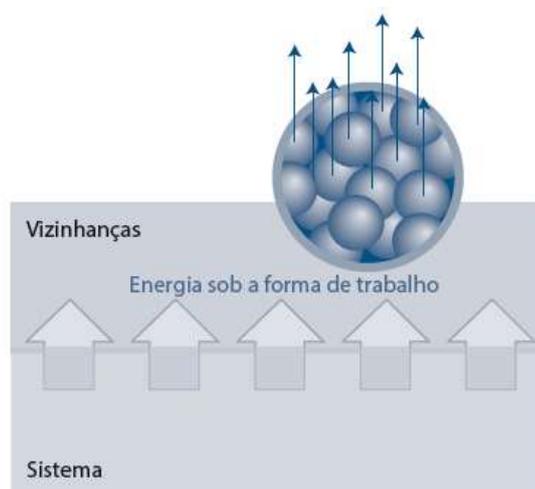
Quer saber mais sobre Calor e Temperatura? [Clique aqui!](#)

Para que um trabalho ocorra, se exige um movimento ordenado das moléculas nas vizinhanças, demonstrado na figura 4. Um exemplo, é o trabalho mecânico, onde os átomos são empurrados numa mesma direção e contra uma força que se opõe ao seu movimento. Em contrapartida, a transferência por calor promove um movimento desordenado das moléculas, ou seja, este movimento não é uniforme.

Quando a energia é transferida para as vizinhanças como calor, os átomos e moléculas oscilam mais rapidamente em torno de suas posições de equilíbrio, ou se deslocam mais rapidamente de forma desordenada, ou seja, o calor é a forma de transferência de energia que realiza ou utiliza um movimento desordenado nas vizinhanças, como mostra a figura 5.

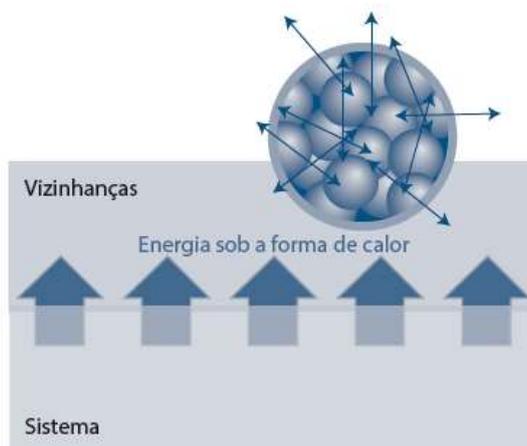
Um exemplo da aplicação do uso do calor é o aquecimento de substâncias para formulação e preparação de diversos matérias e insumos farmacêuticos. Assim, como o processo de esterilização para remoção de microrganismos viáveis e inviáveis, além de enzimas produzidas pelos mesmos, esse processo é muito utilizado para produção de alimentos entalados, leite UHT, materiais cirúrgicos e medicamentos injetáveis.

Figura 4: Trabalho é a transferência de energia que causa ou utiliza o movimento uniforme dos átomos das vizinhanças. Por exemplo, quando um peso é elevado, todos os átomos se movem na mesma direção.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6ªed.

Figura 5: Calor é a transferência de energia que causa ou utiliza o movimento aleatório dos átomos das vizinhanças. Quando a energia sai do sistema, gera um movimento aleatório nas vizinhanças.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6ªed.

O trabalho realizado em um sistema é muitas vezes associado a um movimento ordenado de partículas ou objetos. Esse tipo de trabalho envolve a transferência de energia de uma forma organizada e direcionada para realizar uma tarefa específica. Um exemplo clássico é o levantamento de peso, onde, ao aplicar uma força em uma

9

direção específica, você realiza um trabalho ordenado e a energia que você exerce é transferida para o haltere, permitindo que ele seja elevado. Esse movimento ordenado é direcionado e intencional, com o propósito de levantar o peso.

O calor, por outro lado, representa a transferência de energia de forma desordenada de um sistema para outro. Quando duas substâncias a diferentes temperaturas entram em contato, a energia térmica flui do corpo mais quente para o mais frio, resultando em um aumento da agitação molecular e, assim, um aumento da temperatura no corpo mais frio. Por exemplo, se você colocar uma panela fria em um fogão quente, a energia térmica (calor) é transferida das partículas de alta energia do fogão para as partículas de baixa energia da panela. Esse processo ocorre de maneira desordenada, fazendo com que as partículas da panela vibrem com mais intensidade à medida que ganham energia térmica. O calor é transferido aleatoriamente entre as partículas, resultando em um aumento de temperatura na panela.

1.1.3 Medida do trabalho

Quando o sistema realiza trabalho, energia sai do sistema, trabalho (w) é negativo. Quando o sistema recebe trabalho de suas vizinhanças, energia entra no sistema, trabalho (w) é positivo. Sabendo que várias reações químicas geram produtos gasosos, estudamos o trabalho de expansão, que nada mais é que o trabalho realizado quando há expansão do sistema contra a pressão que a ele se opõe.

Matematicamente, a uma pressão externa constante, quando o volume do sistema sofre uma expansão ΔV , temos:

$$w = -P_{ex}\Delta V$$

Assim, pode-se concluir que quanto maior for a pressão externa, maior será o trabalho realizado pelo sistema. De forma análoga, se a pressão externa for igual a zero, não há realização de trabalho, sendo denominado expansão livre. O trabalho denominado máximo de expansão leva em consideração a maior pressão externa possível, e, conseqüentemente, o sistema realizará maior trabalho. Entretanto, a pressão externa deve ser infinitesimalmente menor que a pressão do gás no sistema, pois se a pressão exercida pelo gás for menor, não ocorrerá uma expansão, mas sim uma compressão. Logo, as duas pressões têm que ser ajustadas para serem as mesmas em todas as

etapas da expansão, assim, a Pressão externa (P_{ext}) = Pressão sistema (P_{sist}), dando origem ao equilíbrio mecânico, sendo o trabalho máximo de expansão um processo reversível.

Matematicamente isso pode ser expresso por:

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

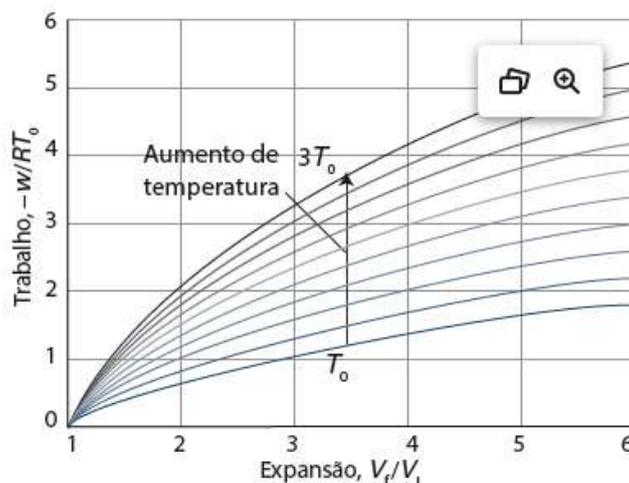
Em que:

- w - representa o trabalho;
- n - representa o número de mols do gás;
- R - representa a constante dos gases;
- T - representa a temperatura;
- V_f - representa o volume final;
- V_i - representa o volume inicial.

Assim, em uma expansão, quando o $V_f > V_i$, a razão V_f/V_i será maior que 1. Portanto, o “ w ” é negativo em uma expansão, isto é, a energia sai do sistema quando o mesmo realiza um trabalho de expansão.

O trabalho realizado será maior, para dada variação de volume do gás, quanto maior for a sua temperatura. Pois a temperaturas mais altas, maior a pressão do gás, de modo que a pressão externa também deve ser maior, balanceando a pressão interna durante a expansão, como demonstrado na figura 6.

Figura 6: Trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. Observe que, para uma dada variação de volume de uma certa massa de gás, o trabalho é maior em temperaturas mais altas.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6ªed.

PARA FIXAR

1. Calcule o trabalho realizado quando 5 mol de $O_2(g)$ contido em um cilindro de 2,0L, a $20^\circ C$, expande-se isotermicamente e reversivelmente até o volume de 4,0 L.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

1.1.4 Medida do calor

Para determinado valor de calor(q) transferido, a variação de temperatura (ΔT) depende da capacidade calorífica(C) da substância.

Matematicamente essa relação pode ser expressa por:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \text{ ou } q = C\Delta T$$

A capacidade calorífica é uma propriedade dependente da massa de substância, assim, para efeito de conveniência utiliza-se a capacidade calorífica específica, que se refere a quantidade de calor para aumentar em um grau a temperatura de uma substância. A tabela 1 exemplifica a capacidade calorífica de alguns materiais.

Tabela 1: Capacidade calorífica molar de alguns materiais.

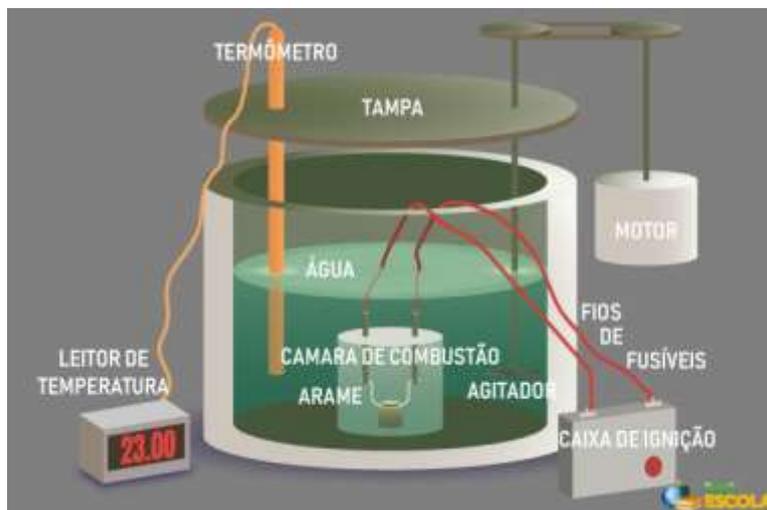
SUBSTÂNCIA	CAPACIDADE CALORÍFICA MOLAR, $C_{P,M}$ (J . K⁻¹ . mol⁻¹)
Ácido oxálico	117
H ₂ O (s)	37
H ₂ O (l)	75,29
H ₂ O (g)	33,58
Ar	29
Benzeno	136,1
Etanol	99,2
Glicina	93,14

Fonte: Elaboração própria.

Uma das formas de medir o valor da energia transferida como calor é através de um calorímetro, representado na figura 7. Um calorímetro consiste em um recipiente no qual ocorre um processo físico ou químico, um termômetro e um banho de água circundante.

O conjunto inteiro é isolado termicamente do resto do universo. O princípio de um calorímetro é usar o aumento da temperatura para se determinar a energia liberada como calor pelo processo que ocorre no seu interior. Para interpretar a elevação na temperatura, precisamos calibrar o calorímetro comparando-se a variação de temperatura observada.

Figura 7: Calorímetro.



Fonte: Brasil Escola.

Quer saber mais sobre o funcionamento de um calorímetro? [Clique aqui!](#)

Você sabia?

Existem três escalas de temperatura: Kelvin (K), Celsius (C) e Fahrenheit (F).

Fahrenheit: escala termométrica de símbolo F, no qual 32° F é o ponto de congelamento da água e 212° F é o ponto de ebulição da água.

Celsius: escala de temperatura, símbolo C, no qual 0° C é o ponto de congelamento da água e 100° C é o ponto de ebulição da água. Na escala termométrica, o intervalo entre o ponto de ebulição e o ponto de congelamento da água é dividido em 100 intervalos, denominados graus.

Kelvin: escala de temperatura absoluta ou escala termodinâmica, cujo símbolo é K, no qual o ponto triplo da água tem o valor de 273,16 K.

Assim, podemos dizer que:

$$K^{\circ} = C^{\circ} + 273,16$$

Quer saber mais sobre Calor e Temperatura? [Clique aqui!](#)

1.1.5 Fluxo de calor em uma expansão

Quando ocorre uma expansão de gás, pode-se calcular o valor de “q” que entra no sistema nesta expansão. Supondo um gás perfeito que realiza expansão isotérmica, temos que, a temperatura do gás ao final da expansão é igual à inicial. Portanto, a velocidade média das moléculas do gás é constante, assim a energia cinética total das moléculas não se altera, o que nos leva à conclusão de que a energia total do gás é a mesma antes e após a expansão. O sistema perde energia como trabalho, então, o sistema tem de ter recebido uma quantidade de energia equivalente, na forma de calor.

Logo, a relação dada entre calor e trabalho é representada por:

$$q = -w$$

Se a expansão isotérmica for reversível, é válida a seguinte relação:

$$q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Em que:

- w- representa o trabalho;
- n- representa o número de mols do gás;
- R- representa a constante dos gases;
- T- representa a temperatura;
- Vf - representa o volume final;
- Vi - representa o volume inicial;

Podemos interpretar essa expressão da seguinte maneira:

- Quando $V_f > V_i$, o calor entra no sistema para compensar a perda pelo trabalho realizado;
- Com o aumento da razão entre os volumes, maior será o fluxo de energia como calor;
- O calor que deve ser fornecido para provocar certa variação de volume será maior, quanto maior for a temperatura.

1.2 Energia interna e entalpia

1.2.1 A energia interna

A variação energética de um sistema é contabilizada por meio da energia interna, “U”, que corresponde a soma de todas as contribuições cinéticas e de energia potencial para a energia de todo o sistema, assim, corresponde a energia total do sistema. Seu valor depende da temperatura e, em geral, da pressão.

Devido à dificuldade em contabilizar a energia interna, trabalhamos com sua variação que é dada pela 1ª Lei da Termodinâmica demonstrada abaixo:

$$\Delta U = q + w$$

Vale ressaltar que a energia interna de um gás perfeito a certa temperatura é independente do volume que ele ocupa. Já que quando ocorre a expansão isotérmica, a única propriedade que se altera é a distância média entre as moléculas. Dessa forma, como não há interação entre as moléculas, a energia total é independente da separação média entre elas, de modo que a energia interna fica inalterada pela expansão.

Logo:

$$\Delta U = 0$$

PARA FIXAR

- 2. Um experimento a partir de uma série de esteira foi realizado para avaliar alguns aspectos nutricionais e ligados à rotina saudável do paciente. Durante a prática, foram perdidos 50kcal na forma de calor e foram produzidos 300KJ de trabalho. Tendo em vista as leis da termodinâmica, qual a variação de energia interna dessa pessoa?**

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

1.2.2 A energia interna como uma função de estado

A energia interna é uma função de estado, ou seja, é uma propriedade física que depende apenas do estado atual do sistema. Se alterarmos inicialmente a temperatura do sistema, em seguida a sua pressão, e logo após retornarmos aos valores iniciais, a energia interna também retornará ao seu valor original.

Em um sistema isolado, a energia interna é constante, pois este não pode trocar trabalho nem calor com as suas vizinhanças.

A definição de “ ΔU ” em termos de “ w ” e de “ q ” nos indica um método de medir a variação da energia interna de um sistema no qual ocorre uma reação química. Se uma reação ocorre em um recipiente de volume constante, o sistema não consegue realizar nenhum trabalho de expansão e, consideramos $w = 0$.

Logo:

$$\Delta U = q$$

Em que a variável q pode se apresentar como q_v , pois trata-se de uma reação isovolumétrica.

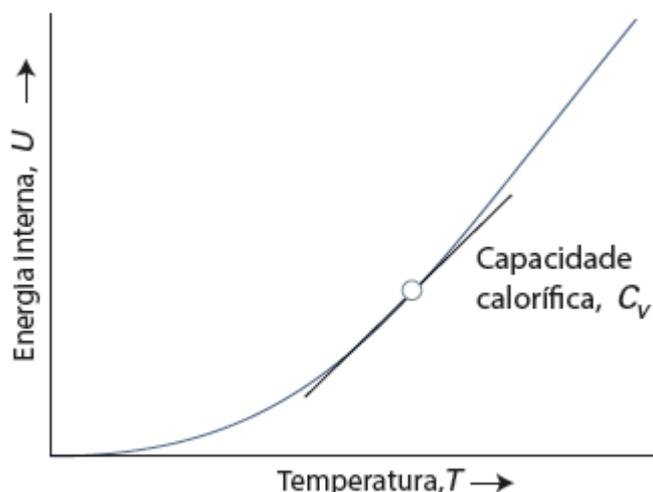
Como vimos, a capacidade calorífica é dada por:

$$C_v = \frac{q_v}{\Delta T}$$

Em um sistema a volume constante, $q = \Delta U$, assim:

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Figura 8: A capacidade calorífica a volume constante é o coeficiente angular da curva que mostra como a energia interna varia com a temperatura. O coeficiente angular e, portanto, a capacidade calorífica, pode ser diferente em diferentes temperaturas.

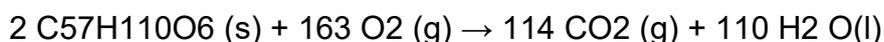


Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química: Fundamentos**. 6ª ed.

Como demonstrado na figura 8, a capacidade calorífica varia com a variação da temperatura.

1.2.3 A entalpia

A maioria dos processos biológicos ocorre em sistemas abertos, submetidos à pressão constante, e não sendo mantidos a volume constante. Portanto, é importante estudar quantitativamente as trocas de energia que ocorrem devido à troca de calor a pressão constante. Por exemplo, considere a oxidação da triestearina, gordura presente em alimentos e que serve como reserva de energia para nosso organismo:



Esta é uma reação exotérmica, ou seja, o sistema libera calor. Podemos observar que há diminuição gasosa acentuada para cada 2 mols de moléculas de triestearina que reagem. A diminuição de volume, a 25 °C, é de cerca de 600 mL para o consumo de 1 g de gordura.

Como o volume do sistema diminui, é a atmosfera que realiza trabalho sobre o sistema à medida que a reação avança. Por essa razão, o decréscimo na energia interna do sistema é menor que a energia liberada como calor, pois parte da energia é repostada como trabalho.

A fim de evitar a complicação de termos que considerar o trabalho, uma nova propriedade será introduzida, a entalpia, H.

Dessa forma, H, de um sistema é definida por:

$$H = U + pV$$

Em que:

- U = Energia interna;
- p = Pressão;
- V= Volume.

Assim, a variação de entalpia é dada por:

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

A pressão constante, temos que:

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

Quando se tratar de um trabalho não expansivo, a variação de entalpia será igual ao calor no sistema, a pressão constante, ou seja:

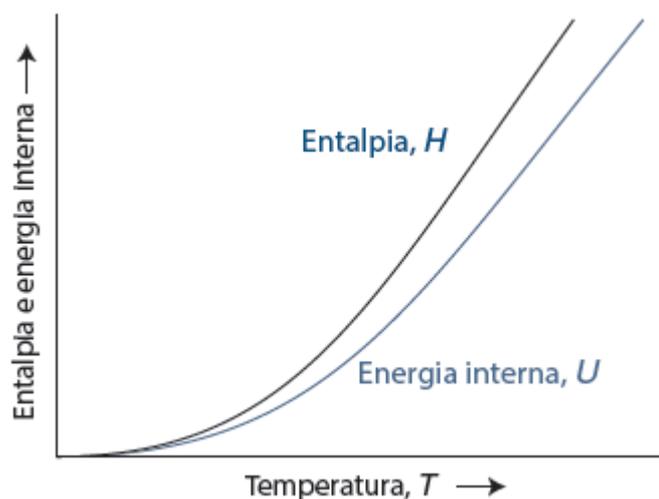
$$\Delta H = q_p$$

Quando ΔH é positivo, $q > 0$, ou seja, o sistema recebeu calor das vizinhanças, logo chamamos esse processo de endotérmico. Quando ΔH é negativo, $q < 0$, ou seja, o sistema liberou calor para as vizinhanças, caracterizando um processo exotérmico. As reações de combustão sempre liberam calor, logo tratam-se de reações exotérmicas. Como $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$, a variação de entalpia de uma reação química é dada pela entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes.

1.2.4 A energia interna como uma função de estado

A capacidade calorífica em volume constante nos informa sobre a dependência da temperatura da energia interna, do mesmo modo a capacidade calorífica em pressão constante nos diz como a entalpia de um sistema muda à medida que sua temperatura é elevada sob pressão constante, como demonstrado na figura 9.

Figura 9: A entalpia de um sistema cresce com a elevação da sua temperatura. Note que a entalpia é sempre maior que a energia interna do sistema, e que a diferença aumenta com a temperatura.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6ªed.

Para encontrarmos a relação entre a variação de entalpia e a variação de temperatura, combinamos a definição da capacidade calorífica dada pelas equações:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

e

$$\Delta H = q_p$$

Logo, substituindo, 2 em 1, temos:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Obtemos assim, a definição de capacidade calorífica à pressão constante, relacionando entalpia e temperatura.

A diferença entre C_p e C_v é significativa para os gases que sofrem mudanças de volume significativas quando aquecidos, mas é desprezível para a maioria dos sólidos e líquidos.

A explicação matemática para isso se dá através de:

$$C_p - C_v = R$$

Para realização deste cálculo, considera-se os valores molares de C_p e C_v , do contrário a equação sofre uma pequena alteração, como mostrado abaixo:

$$C_p - C_v = nR$$

2 APLICAÇÕES DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

2.1 Transformação Física

Consideramos transformações físicas aquelas que ocorrem quando uma substância muda de uma forma para outra, como quando o gelo derrete formando água. Transformações de natureza simples, como a ionização de um átomo ou o rompimento de ligações, também estão inseridas neste tipo de transformação.

Considera-se então um estado padrão que é de $P = 1 \text{ bar}$, o que corresponde a 10^5 Pa . O que difere da condição normal de $P = 1 \text{ atm}$, que corresponde a $1,01325 \text{ bar}$.

2.1.1 Entalpia da transição de fase

Bom, primeiramente o que é uma fase e uma transição de fase?

Uma fase é um estado da matéria que se caracteriza pela uniformidade tanto de sua composição quanto do seu estado físico, já a transição de fase é a conversão entre fases, como o que ocorre com a água no processo de vaporização, em que a água na fase líquida passa para a fase de vapor. A maioria das transições de fase é acompanhada de uma variação de entalpia, pois o rearranjo dos átomos requer ou libera energia.

O processo reverso à vaporização é a condensação, assim, se forem necessários 80 KJ para passar um mol de substância da fase líquida para fase vapor, o $\Delta H_{\text{vap}} = +80 \text{ KJ}$ e o $\Delta H_{\text{cond}} = -80 \text{ KJ}$.

Assim, para as transições de fase vale a relação:

$$\Delta H_{\text{direto}} = \Delta H_{\text{indireto}}$$

Se a equação termoquímica abaixo tiver seus coeficientes duplicados, teremos:

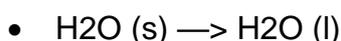
- $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (v)}$ $\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ KJ}$ e, conseqüentemente, $\Delta H_{\text{cond}} = -44 \text{ KJ}$
- $2\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O (v)}$ $\Delta H_{\text{vap}} = 88 \text{ KJ}$ e, conseqüentemente, $\Delta H_{\text{cond}} = -88 \text{ KJ}$

Logo, em pressão constante, ou seja, condições isobáricas, a energia fornecida como calor, para a vaporização em condição padrão é a entalpia padrão de vaporização, demonstrada acima.

O metano possui entalpia padrão de vaporização 8 KJ/mol, essa diferença de entalpia quando comparada à água é devido às moléculas de água estarem retidas mais fortemente na fase líquida do que o metano, devido às ligações de hidrogênio.

Outra transição de fase comum é a fusão. A variação de entalpia molar no processo de fusão sob condições padrão (sólido puro a 1 bar transformando-se em líquido puro a 1 bar) é denominada entalpia-padrão de fusão.

Observe o exemplo da água abaixo:



$$\Delta H_{\text{fusão}} = 6,01 \text{ KJ e, conseqüentemente, } \Delta H_{\text{congelamento}} = - 6,01 \text{ KJ}$$

Ou seja, é necessário que o sistema receba 6,01 KJ para que 1 mol de água na fase sólida seja convertido em 1 mol de água líquida, e é necessário que o sistema perca essa mesma quantidade de calor para que ocorra o congelamento de 1 mol de água.

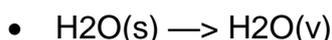
A conversão de uma substância em fase sólida diretamente para a fase vapor recebe o nome de sublimação. O $\Delta H_{\text{sublimação}}$ pode ser dado pela soma das entalpias dos processos de fusão e vaporização desta substância à uma mesma temperatura.

Como demonstrado abaixo:

$$\Delta H_{\text{sublimação}} = \Delta H_{\text{fusão}} + \Delta H_{\text{vaporização}}$$

- $\text{H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H_{\text{fusão}} = 6,01 \text{ KJ}$
- $\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(v)} \quad \Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ KJ}$

Como a $\text{H}_2\text{O(l)}$ está presente nos dois lados da equação, podemos cortá-lo, assim teremos:



Que é justamente a equação da sublimação, a partir dessa manipulação de fórmulas e equações, obtemos que a soma das entalpias das etapas de um processo nos dará a entalpia global da reação.

PARA FIXAR

3. Calcule a entalpia padrão de sublimação do gelo a 0°C a partir de suas entalpias de fusão e entalpia de vaporização.

Dado que: $\Delta H_{\text{fusão}} = 6,0 \text{ KJ/mol}$ e $\Delta H_{\text{vaporização}} = 45 \text{ KJ/mol}$.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, [clique aqui!](#)

2.1.2 Transformação atômica e molecular

Em uma reação química, as ligações podem ser rompidas e novas ligações podem ser formadas para assim gerar os produtos. A entalpia de reação, então pode ser estimada a partir das energias das ligações que são rompidas e das energias das ligações que são formadas durante o processo de reação.

A quebra de ligações é sempre um processo endotérmico e formação de ligações sempre um processo exotérmico. Dessa forma, a entalpia da reação será estimada pela soma das entalpias das ligações quebradas com a soma das entalpias das ligações formadas. Observe abaixo algumas entalpias de ligação na Tabela 2.

Tabela 2: Entalpias médias de algumas ligaç (KJ/mol).

LIGAÇÃO SIMPLES	ΔH	LIGAÇÃO SIMPLES	ΔH
C – H	413	H – H	436
C – C	348	H – F	567
C – N	293	H – Cl	431
C – O	358	H – Br	366
C – F	485	H – I	299
C – Cl	328	H – O	463

Fonte: Elaboração própria.

2.2 Transformação Química

O estudo das entalpias associadas tem grande importância nas mais diversas áreas, incluindo a farmacêutica, vamos iniciar falando da entalpia de combustão.

2.2.1 Entalpias de combustão

Os compostos orgânicos são as principais substâncias que sofrem esse tipo de reação na presença de oxigênio, formando comumente gás carbônico e água. A entalpia-padrão de combustão, é a variação de entalpia-padrão por mol da substância combustível.

O valor da entalpia de combustão é medido em uma bomba calorimétrica em volume constante.

A entalpia molar de uma substância relaciona-se com a sua energia interna molar por:

$$H_m = U_m + pV_m$$

Em que:

- H_m = entalpia molar;
- U_m = energia interna molar;
- p = Pressão;
- V_m = Volume molar.

Para fases condensadas, o produto pV_m é tão pequeno que pode ser desprezado. Para gases tratados como gases perfeitos, pV_m pode ser substituído por RT .

Assim, temos:

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta n(\text{gás}) RT$$

Em que:

- n = número de mol;
- R = constante dos gases;
- T = temperatura.

PARA FIXAR

4. (Acafe 2019 - adaptado) Considerando que o $\Delta H_{\text{combust\~{a}o}}$ do propano = -530 kcal/mol.
- a) Qual o valor de energia liberado na combust\~{a}o de 100g de propano?
Dados: MM do propano = 44g/mol
- b) Quantos mol de oxig\~{e}nio ser\~{a}o necess\~{a}rios para realizar a combust\~{a}o de 100g de propano?

Para acessar a resolu\~{c}o dos exerc\~{i}cios dessa e de outras apostilas, [clique aqui!](#)

Para auxiliar os seus estudos voc\~{e} pode acessar nossos mapas mentais, para esse conte\~{u}do, [clique aqui!](#)

2.2.2 A combina\~{c}o de entalpias de rea\~{c}o

A entalpia de rea\~{c}o \u00e9 a diferen\~{c}a entre as entalpias molares dos reagentes e dos produtos, com cada termo ponderado pelo seu respectivo coeficiente estequiom\u00e9trico, (ni), na equa\~{c}o qu\~{i}mica, como mostrado abaixo:

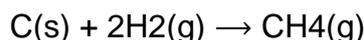
$$\Delta_r H = \sum H_m(\text{produto}) - \sum H_m(\text{reagente})$$

A entalpia-padr\~{a}o de rea\~{c}o \u00e9 a varia\~{c}o de entalpia quando os reagentes em seus estados-padr\~{a}o (puros, na press\~{a}o de 1 bar) s\~{a}o completamente convertidos em produtos em seus estados-padr\~{a}o, com a varia\~{c}o expressa em quilojoules por mol.

Muito frequentemente precisamos de um valor de entalpia de rea\~{c}o, mas esse valor n\~{a}o est\~{a} tabelado. J\~{a} nos deparamos com um caso mais simples, em que a entalpia de sublima\~{c}o foi obtida como a soma das entalpias de fus\~{a}o e de vaporiza\~{c}o. A \u00fanica diferen\~{c}a \u00e9 que, agora, vamos aplicar a mesma t\u00e9cnica a uma sequ\~{e}ncia de rea\~{c}oes qu\~{i}micas. O procedimento \u00e9 resumido na lei de Hess.

Exemplo da Lei de Hess

$\Delta_r H^\circ$ da rea\~{c}o de s\~{i}ntese do metano (CH₄) a partir da rea\~{c}o do carbono (da grafite) com o hidrog\~{e}nio gasoso (H₂), cuja equa\~{c}o qu\~{i}mica \u00e9:



Sabe-se que o valor da entalpia da reação pode ser obtido através das seguintes equações:

1. $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H = -285,8 \text{ KJ/mol}$
2. $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta_r H = -393,5 \text{ KJ/mol}$
3. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H = -890,4 \text{ KJ/mol}$

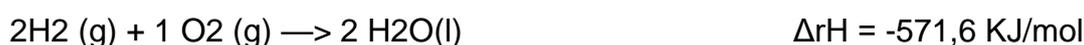
Inicialmente, vamos inverter a equação 3, pois o CH_4 é o produto desejado, assim, inverte-se também o sinal da entalpia, como mostrado:



A equação 2 será mantida, pois como reagente temos o C(s) , assim, o sinal da entalpia também não se altera.



A equação 1 deve ter seus coeficientes duplicados, pois o reagente na reação global tem coeficiente 2, logo, multiplicamos também a entalpia por 2.



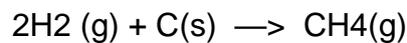
Ficamos com o seguinte:



Assim, globalmente:

1. $2\text{H}_2(\text{g}) + 1 \text{O}_2(\text{g}) + \text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$
2. $2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$

Cortando os termos semelhantes, teremos a equação de interesse:



Por fim, calcularemos o ΔH desta reação:

$$\Delta_r H = 2 \times (-285,8) + (-393,5) + 890,4$$

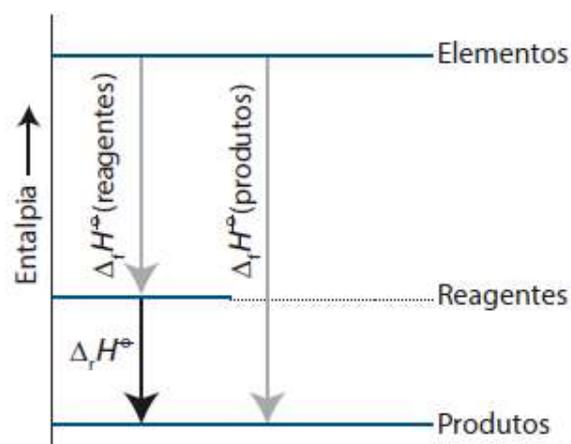
$$\Delta_r H = -74,7 \text{ KJ.}$$

2.2.3 Entalpias-padrão de formação

Um processo particularmente importante utilizado para arranjar dados termoquímicos em tabelas é a formação de um composto a partir de seus elementos constituintes. A variação de entalpia associada a esse processo é chamada entalpia de formação e é indicada por ΔH_f , obtida pela subtração da entalpia dos produtos pela entalpia dos reagentes.

As entalpias de formação são grandezas molares, de modo que ao dividirmos pelo número de mols da substância formada, obteremos a entalpia de formação.

Figura 10: A entalpia de uma reação pode ser expressa como a diferença de formação dos produtos e dos reagentes.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química: Fundamentos**. 6ªed.

Observe abaixo a figura 12 com algumas entalpias de formação.

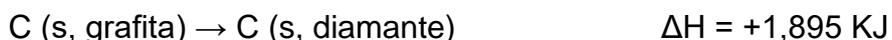
Tabela 3: Entalpia de formação a 298 K de algumas substâncias.

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA	ΔH_f° (KJ/mol)
Acetileno	C ₂ H ₂ (g)	226,7
Água	H ₂ O (l)	-285,8
Amônia	NH ₃ (g)	-46,19
Benzeno	C ₆ H ₆ (l)	49
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃ (s)	-947,7
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-84,68
Etanol	C ₂ H ₅ OH (l)	-277,7
Etileno	C ₂ H ₄ (g)	52,30

Fonte: Elaboração Própria.

A entalpia-padrão de formação de um elemento em seu estado de referência é zero por definição, entretanto, a entalpia-padrão de formação de um elemento em um estado diferente do seu estado de referência não é zero, como no exemplo abaixo que demonstra a formação do diamante.

Formação do diamante:



Por definição, a entalpia padrão de formação da forma mais estável de qualquer elemento é zero porque não existe reação de formação quando o elemento está em seu estado padrão. Assim, os valores de ΔH_f° para C(grafite), H₂ (g) e O₂ (g) são zero por definição, já que são os mais estáveis.

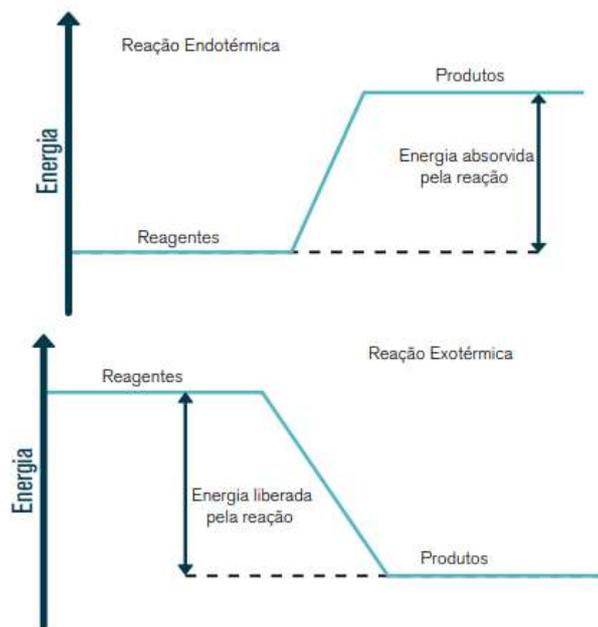
Os compostos chamados endotérmicos, tem entalpias positivas de formação, diferentemente dos compostos exotérmicos, que apresentam entalpias de formação negativas. As reações podem ser representadas graficamente, como descrito abaixo.

Por definição, a entalpia padrão de formação da forma mais estável de qualquer elemento é zero porque não existe reação de formação quando o elemento está em seu estado padrão. Assim, os valores de ΔH_f° para C(grafite), H₂ (g) e O₂ (g) são zero por definição, já que são os mais estáveis.

Os compostos chamados endotérmicos, tem entalpias positivas de formação, diferentemente dos compostos exotérmicos, que apresentam entalpias de formação

negativas. As reações podem ser representadas graficamente, como descrito abaixo na figura 11.

Figura 11: Representação esquemática de processos endotérmicos.



Fonte: COSTA, H. M. D. **Físico-Química Aplicada à Farmácia**. 1° ed.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química: Fundamentos**. 5. ed. Rio de Janeiro: gen/LTC, 2009. p. 13-35.

COSTA, H. M. D. **Físico-Química Aplicada à Farmácia**. 1. ed. Rio de Janeiro: SESES, 2018.

FLORENCE, Alexander T.; ATWOOD, David. **Princípios Físico-Químicos em Farmácia**. 2. ed. São Paulo: Pharmabooks, 2011.

NETZ, Paulo A.; ORTEGA, George G. **Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. 1. ed. Porto Alegre: ARTMED, 2002.