


Haroldo Lúcio de Castro Barros

Neste artigo, são analisadas, sob a perspectiva atômico-molecular, absorção e liberação de energia, na forma de calor, em processos físico-químicos. Para isso, entre outros aspectos, foram discutidos: as definições de sistema e vizinhança; os conceitos macroscópico e microscópico de temperatura; a percepção de calor como um processo de transferência de energia, resultante de uma diferença de temperatura; o equilíbrio térmico entre sistema e vizinhança em experimentos realizados em condições diatérmicas; os conceitos de energia interna de um sistema e de suas constituintes; a variação de temperatura de um sistema e a de energia cinética média das partículas; e variações de energia potencial associadas à ruptura e à formação de ligações químicas e/ou de interações intermoleculares. Com a discussão desses tópicos, muitas dificuldades dos estudantes, no estudo da termoquímica, poderão ser mais facilmente superadas ou, mesmo, evitadas.

► absorção/liberação de energia; energia interna; formação/ruptura de ligações ◀

Recebido em 03/10/08, aceito em 01/08/09

241

No estudo de Termoquímica, é comum os estudantes apresentarem dificuldades recorrentes como aquelas relacionadas às variações de temperatura em processos endotérmicos e exotérmicos ou outras ligadas às energias cinética e potencial das partículas – esta particularmente misteriosa! –, pois, por exemplo, é frequente a seguinte pergunta: *Por que, em processos endotérmicos, como na dissolução de determinado composto, nota-se uma diminuição na temperatura da solução? Afinal, se há absorção de energia, a temperatura deveria aumentar!*

Aspectos macroscópicos e microscópicos

A interpretação atômico-molecular de processos endotérmicos e exotérmicos exige clareza quanto aos aspectos macroscópicos dos experimentos. Há muitas dificuldades com as definições de sistema e de vizinhança e com o fato de ser ou

não possível a troca de calor entre eles – e, em caso afirmativo, dúvidas quanto às consequências do restabelecimento do equilíbrio térmico.

Considerando o nível microscópico, nota-se que os estudantes nem sempre têm uma boa compreensão do significado da energia interna de um sistema nem de suas constituintes – a energia cinética e a energia potencial das partículas que o formam.

Ainda nesse nível, existem as dúvidas quanto à associação de ruptura e formação de ligações (ou de interações intermoleculares) com absorção e liberação de energia, como também quanto à identificação desses fenômenos com alterações na energia potencial das partículas envolvidas. Deve, ainda, ser mencionada a relutância para admitir-se que, se dois sistemas, como o

gelo fundente e a água líquida, têm a mesma temperatura, as partículas que os constituem têm a mesma energia cinética média.

Este trabalho procura, por meio de considerações teóricas e da discussão de alguns processos simples, contribuir para a elucidação das dificuldades mencionadas.

Temperatura e energia interna

Nossas discussões devem ser iniciadas com uma abordagem sucinta dos conceitos macroscópico e microscópico de temperatura. Em seguida, analisaremos a energia interna e suas componentes para, então, considerarmos alguns processos.

Quando dois corpos são colocados em contato, a temperatura é um parâmetro que determina se haverá ou não

transferência de energia, na forma de calor, entre esses corpos e em que direção se dará essa transferência,

A seção "Conceitos científicos em destaque" tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de Química.

caso ela ocorra. Nessa definição, supõe-se contato diatérmico, ou seja, é possível a troca de calor entre os corpos. Ademais, supõe-se que não possa haver troca de energia entre eles, na forma de trabalho, ou de irradiação. Se não houver transferência de energia, na forma de calor, diz-se que existe *equilíbrio térmico* entre os corpos e que eles têm a *mesma temperatura*. Caso contrário, a transferência de energia ocorrerá na direção da maior temperatura para a menor. Deve ser notado que o termo *calor* é mais apropriadamente empregado como um *processo de transferência de energia* do que como uma forma de energia (Beatie *apud* Castellan, 1986).

Sob o ponto de vista microscópico, a temperatura de um sistema é um parâmetro que se relaciona diretamente com a energia cinética média das partículas que o constituem¹. Assim, pode-se afirmar que, se em determinada situação, gelo e água líquida estão na temperatura de 0°C, então as suas partículas constituintes possuem a mesma energia cinética média. Vale lembrar que *partículas* podem ser átomos, moléculas, íons ou *agregados* dessas espécies. Assim, na água líquida, em vez de *moléculas*, deve-se referir a *agregados moleculares* (unidos por ligações de hidrogênio), que podem ter um número variável de moléculas. Por outro lado, em se tratando de sólidos cristalinos, devem também ser consideradas as *vibrações da rede*. Esses fatos têm implicações na energia cinética média dos sistemas e explicam porque tanto as partículas constituintes do gelo fundente quanto as da água líquida, a 0°C, têm a mesma energia cinética média – por mais estranho que, à primeira vista, isso possa parecer.

A transferência de energia, que ocorre quando, por exemplo, um termômetro de mercúrio, à temperatura ambiente, é inserido em um

líquido a uma temperatura mais elevada, fornece um interessante elo entre os conceitos macroscópico e microscópico de temperatura. Os choques entre as partículas do líquido, em constante movimento térmico, com o bulbo de vidro do termômetro, transferem energia para o vidro, aquecendo-o². Este, por sua vez, transfere energia para o mercúrio, provocando a sua dilatação. Quanto mais intenso o movimento das partículas do líquido, tanto mais energia é

transferida e tanto maior a dilatação do mercúrio, ou seja, tanto maior a temperatura. Assim, em última análise, pode-se dizer que o termômetro mede a quantidade média do movimento das partículas que estão em contato com ele.

A *energia interna*³ de um sistema é a soma de todas as formas de energia que o sistema possui. Para a maioria dos propósitos da química – que são diferentes, digamos, daqueles da física nuclear –, os componentes significativos da energia interna são aqueles que podem alterar-se no decurso de uma reação química – quais sejam: (I) as energias associadas à translação, rotação e vibração das partículas (ou de outras unidades estruturais capazes desses movimentos); e (II) a energia eletrônica, que é a energia associada às várias interações, intramoleculares e intermoleculares, que existem entre núcleos e elétrons (Dasent, 1982)⁴. A soma dos componentes agrupados em (I) corresponde à *energia cinética* das partículas constituintes do sistema, e a soma dos componentes agrupados em (II), à sua *energia potencial*.

Energia cinética é a energia associada ao *movimento*. Quanto maior ela for, tanto maior a velocidade de

translação e/ou a velocidade de rotação e/ou a frequência de vibração das partículas.

A percepção da *energia potencial* é mais difícil do que a da cinética. No nível molecular, como exposto acima, a *energia potencial* de um sistema está associada às *interações* entre núcleos e elétrons e relaciona-se à posição das partículas. Ela só se mostra evidente quando se transforma em trabalho ou em outras formas de energia como mostraremos mais adiante.

A energia interna de um sistema pode ser aumentada pela execução de trabalho sobre ele – como, por exemplo, a compressão do ar pela aplicação de uma pressão externa. No processo inverso, o ar comprimido pode realizar trabalho sobre a vizinhança, como (por meio de uma máquina própria) desparafusar a roda de um automóvel.

A energia interna de um sistema pode também ser aumentada pela absorção de calor. Transferência de energia na forma de calor e execução de trabalho são modos equivalentes de se alterar a energia interna de um sistema. Calor e trabalho só aparecem durante a transferência de energia. Portanto, um sistema *não possui calor ou trabalho* – ele

possui uma *energia interna* (Beatie *apud* Castellan, 1986).

Consideremos exemplos de variação de energia potencial em alguns processos como a sublimação de um cristal de cloreto de sódio. A energia de

interação entre os íons sódio e cloreto, que possuem cargas opostas, é basicamente energia potencial eletrostática⁵ e tem um valor negativo. Transferindo-se energia ao sistema como calor, os íons podem ser separados até o infinito, situação em que a sua energia potencial torna-se igual a zero. Portanto, para *romper as ligações iônicas* no cloreto de sódio, há *aumento* na energia potencial do sistema, a qual passa de um valor negativo a zero. Na verdade, na

Considerando o nível microscópico, nota-se que os estudantes nem sempre têm uma boa compreensão do significado da energia interna de um sistema nem de suas constituintes – a energia cinética e a energia potencial das partículas que o formam.

Sob o ponto de vista microscópico, a temperatura de um sistema é um parâmetro que se relaciona diretamente com a energia cinética média das partículas que o constituem.

ruptura de qualquer ligação química ou de interação intermolecular, o *sistema absorve energia* e há *aumento* de sua energia potencial⁶.

Processo análogo ao que acabamos de descrever, envolvendo basicamente energia potencial eletrostática, ocorre quando um elétron é removido de um átomo gasoso, levando à formação de um íon positivo. Nesse processo de ionização, há aumento da energia potencial do sistema.

Por outro lado, a energia potencial de um sistema, constituído por moléculas de água gasosa, diminui quando, ao condensarem-se, formando água líquida, aumenta o número de ligações de hidrogênio entre essas moléculas⁷. Na *formação* de qualquer ligação química ou de interação intermolecular, o *sistema libera energia* e há *diminuição* de sua energia potencial.

Em outros sistemas, como o da água represada em uma região elevada, a energia potencial gravitacional da água transforma-se em energia cinética quando ela cai. Em uma usina hidroelétrica, essa energia cinética é aproveitada para a geração de eletricidade.

Feitas essas considerações, discutiremos, inicialmente, as variações de energia interna em dois pares de experimentos em que não ocorrem reações químicas. Em cada par, um processo é exotérmico e o outro, endotérmico. Finalizaremos com um exemplo de reação química.

Vaporização e condensação da água

Consideremos um experimento em que a água, contida em um balão colocado sobre a chama de um bico de gás, entre em ebulição. Suponhamos que tanto a água líquida quanto o vapor formado (que em conjunto constituem o sistema) estejam na temperatura de 100°C. Deseja-se discutir, nessa mudança de fase, as variações da energia interna do sistema em termos das energias ci-

nética e potencial de suas partículas constituintes.

A água líquida *absorve energia*, na forma de calor, do bico de gás para transformar-se em água gasosa e, assim, a vaporização é um processo *endotérmico*. Exatamente porque, na vaporização, há *absorção* de energia, a água gasosa tem energia interna *maior* do que a água líquida⁸.

Nesse experimento, a água líquida e a gasosa mantêm-se à mesma temperatura. Uma pergunta usual é: *por que não há aumento na temperatura, já que há absorção de calor?* O motivo é que a energia, fornecida pelo bico de gás, transforma-se integralmente em *energia potencial* das moléculas da água, não havendo alteração em sua energia cinética média. Mantendo-se constante a *energia cinética média*, não há variação da temperatura. O aumento da *energia potencial* das moléculas da água gasosa faz com que estas tenham *energia interna* maior do que a das moléculas na fase líquida. A energia absorvida é utilizada para romper a maior parte das ligações de hidrogênio, principais responsáveis por manter a água na fase líquida⁹.

Como a energia potencial se manifesta na água gasosa? A energia potencial, em qualquer sistema, não é facilmente perceptível, exceto quando ela se transforma em outra forma de energia ou quando há execução de trabalho.

Assim, para examinarmos a energia potencial da água gasosa, consideremos um segundo experimento, em que ocorre a *condensação* do vapor de água, gerado no experimento anterior. A temperatura é mantida constante e igual a 100°C. Sendo o primeiro experimento o contrário do segundo, neste as ligações de hidrogênio são restabelecidas e há *liberação* de energia. A energia, que

havia sido *absorvida* na vaporização e utilizada para *romper* as ligações de hidrogênio e que estava na forma de energia potencial, é devolvida à vizinhança como calor ou na execução de trabalho ao restabelecerem-se as ligações de hidrogênio.

Um exemplo prático é o de uma máquina térmica, em que a energia do vapor de água, gerado pela queima de um combustível, aciona os pistões, realizando um trabalho e condensando-se nesse processo.

Outros exemplos são as queimaduras da mão de uma pessoa por vapor de água ou por água fervente. Consideremos que tanto o vapor quanto a água líquida estejam a 100°C. Em qualquer

dos dois casos, há liberação de energia, na forma de calor, para a mão, cuja temperatura é muito menor. Entretanto, deve ser lembrado que, no caso do vapor, a energia liberada é maior (e a queimadura, mais grave!), uma vez que o vapor se condensa sobre a mão, e a transformação $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$ libera energia adicional àquela devido à diferença de temperatura.

Dissolução endotérmica e dissolução exotérmica

Consideremos, agora, outro experimento – dissolução de sulfato de potássio em um béquer contendo água –, realizado em condições diatérmicas, ou seja, em que é possível a troca de calor entre sistema e vizinhança. O sistema, no início, é constituído pela água pura, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, e pelo sulfato de potássio, $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$, ambos à temperatura ambiente. Depois da rápida dissolução do sal, o sistema passa a ser a solução resultante de sulfato de potássio.

Nota-se, nos *instantes iniciais* do experimento (em que não houve tempo hábil para a troca de calor com a vizinhança), uma diminuição da temperatura do sistema, que deve ser atribuída a uma diminuição da energia cinética média de suas partículas constituintes. Como a energia

A energia potencial, em qualquer sistema, não é facilmente perceptível, exceto quando ela se transforma em outra forma de energia ou quando há execução de trabalho.

No nível molecular, a energia potencial de um sistema está associada às interações entre núcleos e elétrons e relaciona-se à posição das partículas.

total deve ser conservada, pode-se afirmar que há *aumento* da energia potencial do sistema¹⁰.

A variação da energia potencial pode ser entendida analisando-se as mudanças nas ligações químicas e interações intermoleculares no sistema. A dissolução envolve dois processos endotérmicos e um exotérmico. Os dois endotérmicos são as rupturas, pelo menos parciais, das ligações iônicas no sulfato de potássio sólido e das ligações de hidrogênio na água líquida. O processo exotérmico é a formação das interações íon-dipolo no sulfato de potássio aquoso, uma vez que tanto os íons potássio – K⁺ – quanto os íons sulfato – SO₄²⁻ – interagem com as moléculas polares da água, sendo solvatados por elas. Originam-se espécies hidratadas, que podem ser representadas, respectivamente, por K⁺(aq) e por SO₄²⁻(aq)¹¹. Como indicado no parágrafo anterior, resulta que a *soma* das variações de energia potencial desses *três* processos deve mostrar que a energia potencial total do sistema *umenta*, uma vez que a diminuição da temperatura só pode ser atribuída a uma *diminuição* da energia cinética média das partículas.

Com o decorrer do tempo, a vizinhança cede energia, na forma de calor, para o sistema, aumentando a temperatura deste, até que o equilíbrio térmico com o meio ambiente seja restabelecido. Assim, pode-se concluir que o balanço energético no final do experimento mostra uma *absorção de energia, na forma de calor, pelo sistema* e a dissolução do sal é dita *endotérmica*.

Abordaremos, de modo mais resumido, um quarto experimento, também realizado em condições diatérmicas – a dissolução, em água, do hidróxido de sódio, NaOH(s), em que a temperatura do sistema aumenta inicialmente. Como no exemplo anterior, há rupturas de ligações iônicas e de ligações de hidrogênio e formação de interações

íon-dipolo. Entretanto, na dissolução do hidróxido de sódio, a *soma* das variações de energia potencial deve indicar que a energia potencial total *diminui*, já que o aumento inicial da temperatura evidencia *aumento* da energia cinética. Assim, pode-se concluir que, nessa dissolução, parte da energia potencial transforma-se em energia cinética.

Com o tempo, *o sistema perde energia, como calor, para a vizinhança*. A temperatura do sistema diminui e, eventualmente, o equilíbrio térmico é restabelecido. O balanço energético no final do experimento mostra uma *liberação de energia, na forma de calor, pelo sistema*. A dissolução do hidróxido de sódio é, portanto, *exotérmica*.

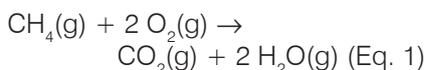
Se esses experimentos de dissolução fossem conduzidos em condições adiabáticas, como em uma garrafa térmica, ou seja, sem que houvesse troca de calor entre o sistema e a vizinhança, as variações de temperatura seriam permanentes. Pode-se, portanto, afirmar que, em condições adiabáticas, aqueles processos, que realizados diatérmicamente são endotérmicos, resultam em diminuição da temperatura do sistema, enquanto os exotérmicos resultam em aumento¹² (Lima e cols., 2008).

Uma reação química exotérmica

Uma reação química exotérmica

A interpretação atômico-molecular da variação da energia interna em *transformações químicas* não é diferente daquela apresentada nos exemplos anteriores, exceto pelo fato de que, nas reações químicas, ao formarem-se novas substâncias, há sempre ruptura e/ou formação de *ligações químicas* e não apenas de *interações intermoleculares*.

Consideremos, como exemplo, a combustão do metano:



Nessa reação, representada pela Equação 1, são rompidas as 4 ligações simples C–H no metano, bem como as ligações duplas O=O nas 2 moléculas de oxigênio e, para que isso ocorra, há absorção de energia. Paralelamente, formam-se 2 ligações duplas C=O no dióxido de carbono e 4 ligações simples O–H nas 2 moléculas de água, processos em que há liberação de energia. Nesse caso, pode-se afirmar, com segurança, que, em módulo, a energia liberada é maior do que a absorvida, pois todas as combustões são exotérmicas. A energia liberada nessas reações pode ser aproveitada para aquecimento ou para a realização de trabalho como, por exemplo, movimentar um veículo¹³.

Nas reações químicas endotérmicas, em módulo, a energia absorvida para a ruptura de ligações é maior do que a liberada na formação de outras ligações. Em quaisquer casos, como explicado anteriormente, variações permanentes na temperatura do sistema dependem das condições em que as reações são efetuadas – se em recipientes com paredes diatérmicas ou adiabáticas.

Conclusão

Não obstante a maioria das leis e dos princípios da Termodinâmica ter sido formulada antes ou de forma independente da teoria atômica, uma explicação molecular dos fenômenos enriquece a compreensão destes e muito contribui para ela. Em especial, a discussão dos aspectos microscópicos permite abordar a dinâmica dos processos de transferência de energia e possibilita a introdução do fator tempo nesses processos. De fato, nossa experiência em sala de aula tem mostrado que, com a discussão dos tópicos abordados neste trabalho, muitas dificuldades tradicionais dos estudantes, no estudo da termoquímica, têm sido mais facilmente solucionadas.

Notas

1. Deve ser lembrado que o número de partículas envolvidas, mesmo em um sistema minúsculo, é extremamente elevado – em ape-

Não obstante a maioria das leis e dos princípios da Termodinâmica ter sido formulada antes ou de forma independente da teoria atômica, uma explicação molecular dos fenômenos enriquece a compreensão destes e muito contribui para ela.

nas 2 colheres (de sopa) de água, há cerca de $6,02 \times 10^{23}$ moléculas! Assim, para a descrição das propriedades dos sistemas, não é possível analisar-se o comportamento individual das partículas, mas se deve recorrer a valores médios de suas propriedades. Por essa razão, a temperatura é associada ao valor médio da energia cinética das partículas – as partículas individuais têm energias cinéticas diferentes e que não se mantêm constantes com o tempo.

2. Movimento térmico é o *movimento molecular*, aleatório e caótico, que é tanto mais energético quanto maior for a temperatura.

3. O conceito de *energia interna* é fundamental em nossas discussões. Expressões como *conteúdo de calor* e *calor de um sistema* são equivocadas e obsoletas e não devem ser usadas (Silva, 2005).

4. Na medida em que os elétrons se movimentam em torno dos núcleos, a componente eletrônica da energia interna inclui a energia cinética dos elétrons, além das energias de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron. As repulsões não são apenas coulombianas, mas também são devidas ao princípio de exclusão de Pauli.

5. Além da componente coulombiana, responsável por cerca de 90% da energia de interação entre os íons, há também repulsões não coulombianas entre eles, ligadas ao princípio de Pauli, e ainda outras contribuições menos importantes. Esses refinamentos, entretanto, não afetam a validade da discussão apresentada.

6. Também nas rupturas no mundo macroscópico, como na quebra de um cabo de vassoura, ligações químicas e/ou interações intermoleculares são rompidas e, para que isso ocorra, o sistema – no caso, o cabo de vassoura – deve absorver energia.

7. Se se supõe comportamento de gás ideal para a água gasosa,

obviamente, não há qualquer tipo de interação entre as suas moléculas. Entretanto, na água gasosa real, há agregados moleculares formados por ligações de hidrogênio. Na água líquida, o número dessas ligações é muito maior.

8. Deve ser notado que, nesse processo de vaporização, a pressão é mantida constante e, portanto, o calor absorvido é igual à entalpia de vaporização. É comum, na bibliografia de Ensinos Fundamental e Médio, referir-se ao calor de vaporização como *calor latente de vaporização*. Essa denominação é incorreta e não deve ser usada, pois, como observado anteriormente, um sistema não possui calor.

9. Parte da energia absorvida é utilizada para romper as interações dipolo-dipolo entre as moléculas da água líquida, aumentando a distância entre elas – na fase gasosa, as distâncias entre as moléculas são *muito* maiores.

10. A energia total deve ser conservada porque, nos instantes iniciais, não há tempo para a troca de calor entre o sistema e a vizinhança. Além disso, está implícito que não há troca de matéria e é desprezado eventual trabalho de expansão ou de compressão.

11. Refere-se a rupturas *parciais* das ligações iônicas porque, em solução, existem pares iônicos e outros agregados. Simultaneamente, deve haver ruptura de parte das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água para que ocorra a solvatação dos íons.

12. Em um experimento feito em condições adiabáticas – que não são comuns em nosso dia a dia –, a interpretação da variação da temperatura do sistema é mais simples, não só porque essa variação é permanente após ter sido atingido o equilíbrio interno do sistema, mas também porque o experimento não envolve troca de calor com o meio ambiente.

13. No Brasil, o gás natural veicular, GNV, tem sido bastante utilizado como combustível para veículos. Ele é constituído, basicamente, por metano.

A discussão dos aspectos microscópicos permite abordar a dinâmica dos processos de transferência de energia e possibilita a introdução do fator tempo nesses processos.

Haroldo Lúcio de Castro Barros (haroldo@coltec.ufmg.br), bacharel em Engenharia Química pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), mestre em Química pela Purdue University (EUA), doutor em Química pela Tulane University (EUA), pós-doutor pela Universidade de Londres (Inglaterra), é professor associado do Colégio Técnico da Escola de Educação Básica e Profissional da UFMG (Coltec/UFMG).

Referências

- CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. Trad. C.M.P. Santos e R.B. Faria. Rio de Janeiro: LTC, 1986.
- DASENT, W.E. *Inorganic energetics*. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1982.
- LIMA, M.E.C.C.; DAVID, M.A. e MAGALHÃES, W.F. Ensinar ciências por investigação: um desafio para os formadores. *Química Nova na Escola*, n. 29, p. 24-29. 2008.
- SILVA, J.L.P.B. Por que não estudar entalpia no Ensino Médio. *Química Nova*

na Escola, n. 22, p. 22-25, 2005.

Para saber mais

- ATKINS, P.W. *Concepts in physical chemistry*. Oxford: Oxford, 1995.
- BARROS, H.L.C. *Química inorgânica – uma introdução*. Belo Horizonte, 2002.
- MORTIMER E.F. e AMARAL, L.O.F. Quanto mais quente melhor: calor e temperatura no ensino de termoquímica. *Química Nova na Escola*, n. 7, p. 30-34, 1998.
- OLIVEIRA, M.J. e SANTOS, J.M. A energia e a Química. *Química Nova na Escola*, n. 8, p. 19-22, 1998.

Abstract: *Endothermic and exothermic processes: a molecular viewpoint.* Absorption and liberation of energy, as heat, are analyzed, under a molecular viewpoint in this report. For this purpose, among other aspects, we discussed: definitions of system and surroundings; macroscopic and microscopic concepts of temperature; the perception of heat as a process of energy transfer, resulting from a temperature difference; thermal equilibrium between system and surroundings, in experiments carried out under diathermic conditions; the concepts of internal energy of a system and of its components; change in the temperature of a system and change in the average kinetic energy of its particles; changes in potential energy associated to the breakage and formation of chemical bonds and/or of intermolecular interactions. The discussion of such topics will help students to overcome or even to avoid many difficulties that they usually encounter in the study of thermochemistry.

Keywords: absorption/liberation of energy; internal energy; breakage/formation of bonds.