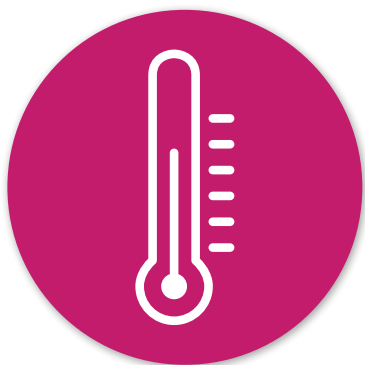




2020 - 2022

TERMOQUÍMICA





TERMOQUÍMICA

Você sabia que a respiração é uma reação de combustão? Aprenda sobre esse e outros fenômenos de trocas de calor com as videoaulas de termoquímica! A Termoquímica é a área da físico-química que estuda as trocas de energia na forma de calor nos processos químicos e de mudanças de fase. E o calor nada mais é do que a energia em trânsito: a “transferência” de temperatura de um corpo a outro.

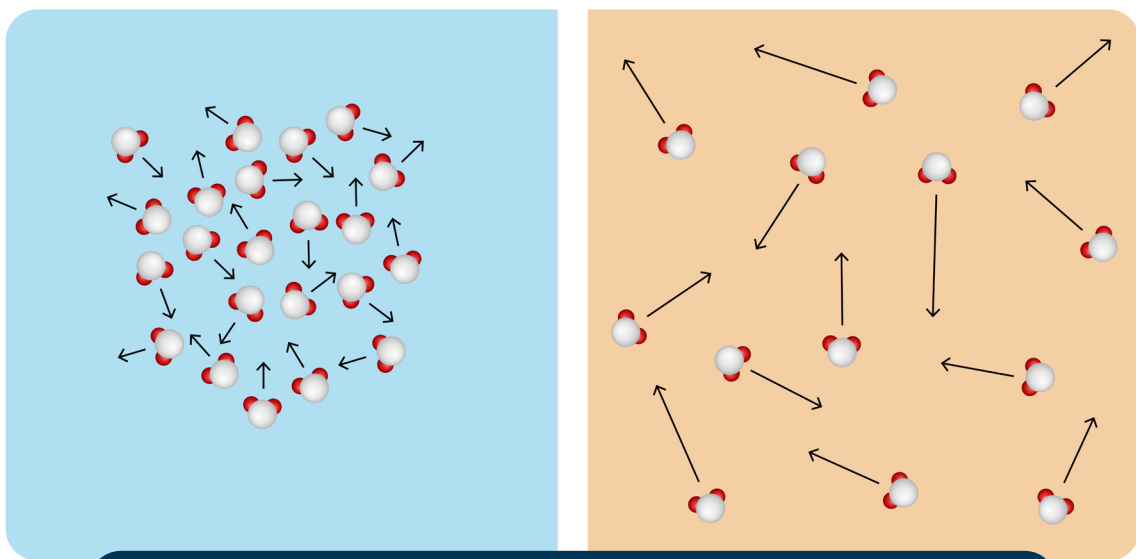
Esta subárea é composta pelos módulos:

1. Introdução à Termoquímica
2. Equações Termoquímicas
3. Lei de Hess
4. Entalpia de Formação
5. Entalpias
6. Entropia



INTRODUÇÃO À TERMOQUÍMICA

A Temperatura, por sua vez, é dada pela energia cinética média das partículas. Ou seja, o quão intenso é o movimento dessas partículas, sejam de rotação, translação, vibração, etc. Como os corpos comumente contêm quantidades muito acima ordem de 10^{20} partículas, a movimentação delas é muito caótica, e cada uma pode ter diferentes velocidades ou frequências de vibração, a Temperatura é dada pela energia cinética média de todas as partículas.



Moléculas de água em um sistema com baixa temperatura vs. Moléculas em um sistema com alta temperatura (alta energia cinética).

Assim, quanto maior a temperatura, mais agitadas (maior energia cinética) as moléculas de determinado corpo estão. Essas moléculas transladam, rotacionam e vibram caoticamente, colidindo umas com as outras. Assim, por causa dessas colisões, a energia cinética pode ser transferida de uma partícula à outra: a primeira perde um pouco de energia cinética, e a segunda, ganha um pouco de energia cinética.

Desta maneira, a tendência dos sistemas é entrar em **equilíbrio térmico** – ou seja, com o passar do tempo, dois corpos em contato terão sempre a mesma temperatura. Isso acontece justamente pelas colisões de partículas de um corpo com as partículas do outro, transferindo energia cinética; ou seja, calor.

Essa é a lei zero da Termodinâmica, e fala sobre essa transferência de calor.

Se dois corpos A e B estão separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro corpo C, então A e B estão em equilíbrio térmico entre si.

Porém, na Termoquímica, não nos preocupamos tanto com **como** essa transferência de calor acontece, e sim, com a **fonte** de toda essa energia transferida: que são as reações químicas!



Nesse módulo, descobriremos que todas as reações químicas envolvem trocas energéticas, mas vamos estudar especialmente aquelas que falam sobre as trocas de calor, entendendo de onde vêm esse calor, que aqui, chamaremos de **entalpia**.

A variação de Entalpia (ΔH) é a quantidade de calor ganhada ou perdida em um processo. Ela é dada em kJ/mol.

Em resumo:

1. A temperatura é a energia cinética média das moléculas
2. Quanto mais energia cinética, maior a temperatura
3. O calor é a energia em trânsito
4. Dado tempo suficiente, dois corpos estarão em equilíbrio térmico.
5. Reações químicas liberam ou absorvem calor

POR QUE AS REAÇÕES QUÍMICAS LIBERAM CALOR?

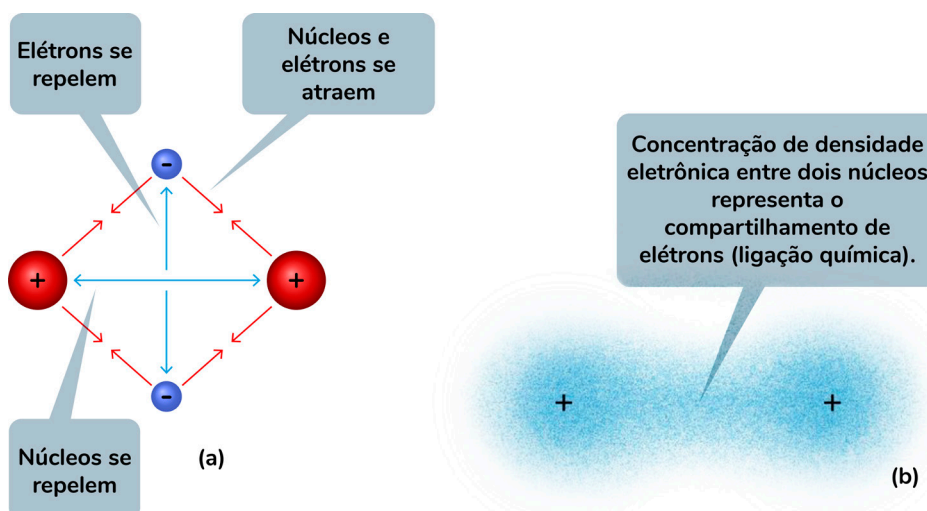
Para respondermos essa pergunta, precisamos entender bem as reações químicas. As reações são nada mais nada menos do que o rompimento e formação de ligações químicas.

1. Para romper uma ligação química, precisamos gastar energia. Essa energia é absorvida pela molécula.
2. A formação de uma ligação química libera energia. A molécula libera energia para o meio.
3. A diferença entre a energia absorvida e a energia liberada vai nos dizer se o processo absorveu ou liberou calor.

Vamos abordar cada um desses conceitos individualmente.

1. Rompimento da ligação química

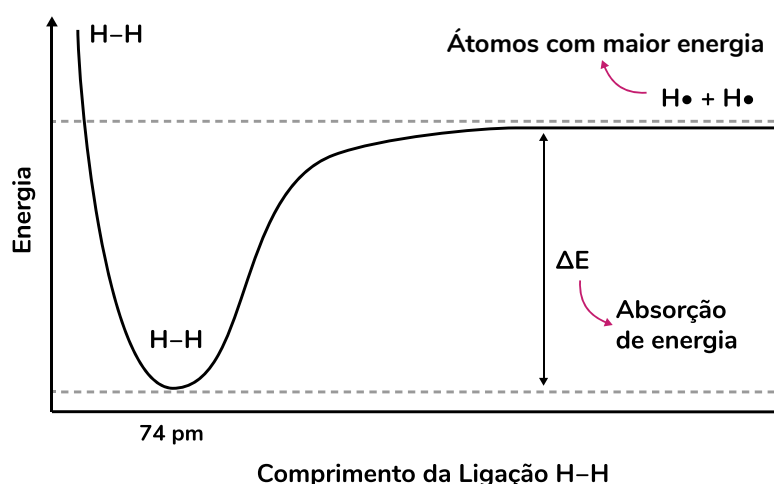
Todas as ligações químicas são compartilhamento de elétrons, em maior ou menor intensidade; o núcleo positivo de um átomo atrai os elétrons do outro.





Assim, existe um certo equilíbrio entre dois átomos em uma ligação química; núcleos se repelindo, e núcleos atraindo elétrons uns dos outros. Se aproximarmos demais os dois núcleos, eles vão se repelir. Se afastarmos demais os dois núcleos, eventualmente a densidade eletrônica entre eles (b) se torna nula, indicando que a reação química foi quebrada. E essa quebra de uma ligação química precisou de energia para acontecer (precisamos afastar os núcleos).

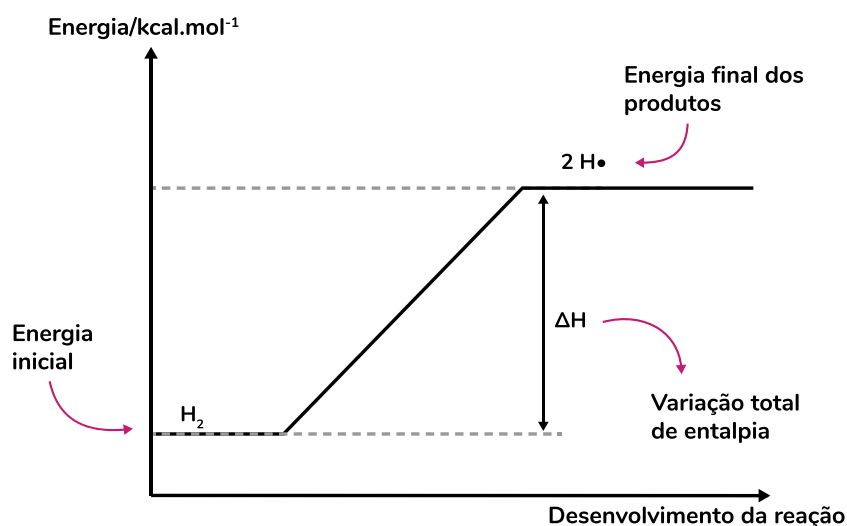
Assim, precisamos entender que quando existe uma ligação química entre dois átomos, eles estão no menor estado de energia possível. Essa quantidade de energia depende efetivamente de cada tipo de átomo participante da ligação: sua eletronegatividade, o tamanho do átomo, carga parcial, etc.



Na imagem acima, a molécula de H_2 tem a menor energia possível na distância de equilíbrio entre os dois átomos. Se aproximarmos os dois átomos, a energia aumenta; e se formos afastando os átomos, eventualmente a ligação química se desfaz. Assim, precisamos fornecer de energia para separar esses átomos de alguma maneira: na termoquímica, especificamente, estudamos a energia fornecida em forma de calor para que as reações químicas aconteçam.

Processos endotérmicos são aqueles que absorvem energia dos arredores para ocorrer. Eles diminuem a temperatura do meio.

Podemos representar esse processo em um gráfico de Energia x Decorrer do processo:





Para romper a ligação química da molécula de H_2 , precisamos fornecer uma determinada quantidade de energia. **A variação de energia total é a diferença entre a energia dos produtos e dos reagentes.**

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

Variação de entalpia a partir dos estados final e inicial

2. Formação de Ligações Químicas

Por outro lado, a formação de ligações químicas é um processo que libera energia. No gráfico, imagine o processo contrário: a partir dos radicais $H\bullet$, é formada a molécula de H_2 , que tem energia menor do que os radicais sozinhos. Para onde foi essa energia? Ela é liberada na forma de calor para o meio. Esse processo é chamado de **exotérmico**.

Processos exotérmicos liberam energia para os arredores. Eles aumentam a temperatura do meio.

A formação de ligações químicas é um processo que libera energia porque **todos os átomos buscam a estabilidade**. Isto é, que seus orbitais estejam completamente preenchidos. Por exemplo, o átomo de H precisa de 1 elétron para completar seu orbital s. Quando ele compartilha um elétron numa ligação química, o orbital é preenchido, os átomos ficam mais estáveis, e essa energia é liberada.

Assim, um átomo pode perder ou ganhar elétrons para adquirir estabilidade, dependendo da sua eletronegatividade. Sempre que um sistema se tornar mais estável, mais energia será liberada.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

Exercício 1: (G1 - cps 2020) **TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:**

Uma das consequências das trocas de calor, que ocorrem durante uma transformação química realizada em meio aquoso, é a variação de temperatura do sistema. Se o sistema receber calor, esse sofrerá um aumento de temperatura e, se ceder calor, terá queda de temperatura.

Durante uma reação química realizada em meio aquoso, observa-se a variação da temperatura do sistema de $22\text{ }^\circ\text{C}$ para $28\text{ }^\circ\text{C}$.

Conclui-se, corretamente, que se trata de uma reação

- a. exotérmica, pois cedeu calor para o sistema.
- b. exotérmica, pois absorveu calor do sistema.
- c. endotérmica, pois cedeu calor para o sistema.



d. endotérmica, pois absorveu calor do sistema.

e. isotérmica, pois não houve troca de energia.

Resposta:

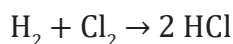
[A] De acordo com o texto, observou-se uma variação da temperatura do sistema de 22 °C para 28 °C (elevação de temperatura). Isto indica que a reação química realizada em meio aquoso liberou calor e o “aqueceu”, ou seja, ocorreu uma reação exotérmica.

Mas até agora só vimos os processos de quebra e formação de ligações químicas isoladamente. Para sabermos de uma reação química, precisamos considerar o processo global de reação.

3. Processo Global: Entalpia de Reação e de Ligação

Para analisar o processo global de uma reação química, precisamos levar em conta quantas ligações químicas foram formadas, quantas ligações químicas foram quebradas, e a quantidade de energia envolvida em cada uma delas.

Exemplo. Vamos analisar a seguinte reação para descobrirmos o número de ligações formadas e rompidas.



Rompidas	Formadas
1 ligação H-H	2 ligações H-Cl
1 ligação Cl-Cl	

Assim, vemos que 2 ligações foram rompidas, e 2 ligações foram formadas. Vamos ver quanta energia está envolvida em cada um desses processos.

Processo	Entalpia de ligação (kJ/mol)
Quebra da ligação H-H	Absorve 436 kJ/mol (+)
Quebra da ligação Cl-Cl	Absorve 243 kJ/mol (+)
Formação da ligação H-Cl	Libera 432 kJ/mol (-)

→ As entalpias de ligação são calculadas nas CPTP, e são tabeladas.

Assim, a variação de entalpia total de reação é

$$\Delta H_r = H_{\text{quebradas}} - H_{\text{formadas}}$$

Entalpia de Reação a partir das Energias de Ligação



Fazemos:

$$\Delta H_r = (\text{Entalpia de Ligação H-H} + \text{Entalpia de Ligação Cl-Cl}) - 2(\text{Entalpia de Ligação H-Cl})$$

$$\Delta H_r = (436 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ}) - 2(432 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_r = 679 \text{ kJ} - 864 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_r = -185 \text{ kJ}$$

Veja que a variação de entalpia tem sinal **negativo**: esse é um processo Exotérmico, em que a energia final é menor do que a energia inicial. Por isso, esse processo libera energia para o meio, que tem sua temperatura aumentada.

Na primeira etapa do cálculo, multiplicamos a entalpia de ligação H-Cl por 2. Fazemos isso porque a entalpia é uma propriedade extensiva, isto é, depende da quantidade de matéria. Como ela é dada em kJ/mol, se tivermos 2 mols de HCl, precisaremos multiplicar a energia por 2.

Assim, encontramos a entalpia total para a reação que produz 2 mol de HCl. Se cortarmos pela metade a quantidade de reagentes, seriam necessários 92,5 kJ de energia para produção de 1 mol de HCl.

Essa característica é bem fácil de entender. Um brigadeiro, por exemplo, nos fornece uma certa quantidade de energia (entalpia). Se comermos dois brigadeiros, teremos consumido mais energia.

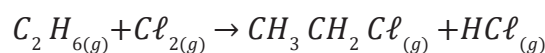
Em resumo, para sabermos se um processo é endotérmico ou exotérmico:

Entalpia do processo: $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$ Entalpia de reação: $\Delta H_r = H_{\text{quebradas}} - H_{\text{formadas}}$				
Maior Entalpia	Menor Entalpia	Resultado	Sinal ΔH	Consequência
Final	Inicial	Endotérmico	+	O meio esfria
Inicial	Final	Exotérmico	-	O meio aquece



EXERCÍCIO RESOLVIDO

Exercício 2: (UNIOESTE 2019) Os organoclorados são poluentes considerados perigosos, mas, infelizmente, têm sido encontradas quantidades significativas destas substâncias em rios e lagos. Uma reação de cloração comumente estudada é a do etano com o gás cloro, como mostrada abaixo:



Sabendo os valores de de cada ligação (Tabela abaixo), determine o valor de da reação pelo método das energias de ligação.



Ligação	Energia $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
C-H	415
C-C	350
Cl-Cl	243
C-Cl	328
H-Cl	432

a. $-102 \frac{kJ}{mol}$

b. $+102 \frac{kJ}{mol}$

c. $+367 \frac{kJ}{mol}$

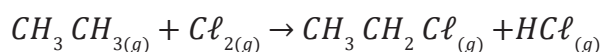
d. $-367 \frac{kJ}{mol}$

e. $+17 \frac{kJ}{mol}$

Resposta:

[A]

Analisando a reação:



Vemos que um H saiu do CH_3CH_3 , que foi tocado por um átomo de cloro. Assim:

Rompidas	Formadas
1 ligação C-H	1 ligação C-Cl
1 ligação Cl-Cl	1 ligação H-Cl

$$\Delta H_r = H_{\text{quebradas}} - H_{\text{formadas}}$$

$$\Delta H = (\text{Entalpia C-H} + \text{Entalpia Cl-Cl}) - (\text{Entalpia de Ligação C-Cl} + \text{Entalpia de Ligação H-Cl})$$

$$\Delta H = (415 \text{ kJ/mol} + 243 \text{ kJ/mol}) - (328 \text{ kJ/mol} + 432 \text{ kJ/mol}) = -102 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_r = -102 \frac{kJ}{mol}$$

Assim, a entalpia de reação desse processo é de -102 kJ/mol, um processo exotérmico.

Análise do gráfico de uma reação.

Nesse caso, a questão não dá as entalpias de ligação. Porém, nos dá quantitativamente um gráfico onde podemos analisar a entalpia dos reagentes e dos produtos.

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

Exercício 3: (FATEC 2019) TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

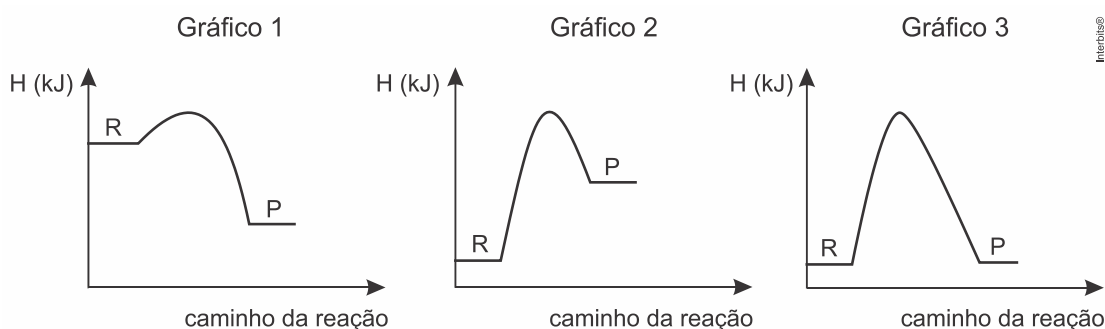
Leia o texto para responder à(s) questão(ões) a seguir:

Um incêndio atingiu uma fábrica de resíduos industriais em Itapevi, na Grande São Paulo. O local armazenava três toneladas de fosfeto de alumínio (AlP). De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), o fosfeto de alumínio reagiu com a água usada para apagar as chamas, produzindo hidróxido de alumínio e fosfina (PH_3).

A fosfina é um gás tóxico, incolor, e não reage com a água, porém reage rapidamente com o oxigênio, liberando calor e produzindo pentóxido de difósforo (P_2O_5). Segundo os médicos, a inalação do P_2O_5 pode causar queimadura tanto na pele quanto nas vias respiratórias devido à formação de ácido fosfórico.

<<https://tinyurl.com/yafzufbo>> Acesso em: 11.10.18. Adaptado.

Os gráficos 1, 2 e 3 representam a variação da energia em função do caminho da reação para três transformações químicas, sendo R o reagente e P o produto de cada reação.



Entre os gráficos 1, 2 e 3, aquele que representa corretamente a reação da fosfina com o oxigênio, descrita no texto, é o

- a. gráfico 1, pois a reação é endotérmica e apresenta $\Delta_r H^\circ < 0$.
- b. gráfico 1, pois a reação é exotérmica e apresenta $\Delta_r H^\circ < 0$.
- c. gráfico 2, pois a reação é endotérmica e apresenta $\Delta_r H^\circ > 0$.
- d. gráfico 2, pois a reação é exotérmica e apresenta $\Delta_r H^\circ < 0$.



e. gráfico 3, pois a reação é endotérmica e apresenta $\Delta_r H^\circ > 0$.

Resposta:

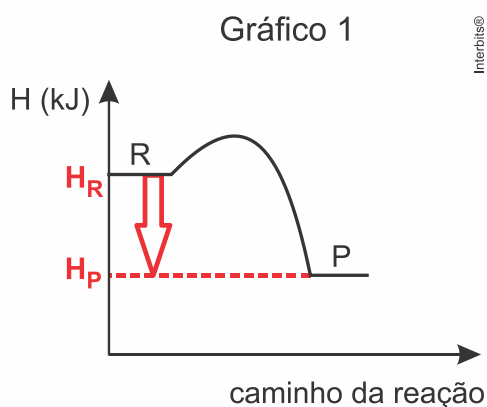
[B]

De acordo com o texto, a fosfina (PH_3) reage rapidamente com oxigênio, libera calor (reação exotérmica) e produz pentóxido de difósforo (P_2O_5).

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

Isto significa que, na representação gráfica, a entalpia dos produtos (final) deve ser menor do que a entalpia dos reagentes (inicial), pois é a única forma do valor do ΔH deve ser negativo ($\Delta H < 0$).

Assim, o único gráfico em que isso acontece é o gráfico 1, que representa corretamente a reação da fosfina com o oxigênio.



Pontos de destaque:

- ▶ Calor é energia em trânsito.
- ▶ A entalpia é uma medida do calor transferido a pressão e volume constantes.
- ▶ A entalpia global de um processo é $\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$
- ▶ A quebra de ligações químicas absorve calor.
 - » É um processo *endotérmico*
 - » $\Delta H +$
- ▶ A formação de ligações químicas libera calor.
 - » É um processo *exotérmico*.
 - » $\Delta H -$



- ▶ O calor liberado ou absorvido pelas ligações químicas é chamado de **entalpia de ligação**.
- ▶ A entalpia de reação a partir das energias de ligação é $H_r = H_{\text{quebradas}} - H_{\text{formadas}}$

UNIDADES DE ENERGIA

Apesar de no SI a unidade para energia seja o Joule, trabalhamos com a variação de entalpia geralmente em kJ/mol, pois as quantidades de energia envolvida costumam ser bastante altas ao trabalharmos com a ordem de 10^{23} moléculas.

$$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J}$$

Na termoquímica, outra unidade de energia bastante comum é a **caloria**. A caloria representa a quantidade de calor necessária para elevar em 1°C a massa de 1g de água. Como ambos Joule e Caloria são medidas de energia, podemos converter um no outro:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J ou}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

Nos alimentos, geralmente nos deparamos com a unidade de kcal. Coloquialmente, nos referimos a ela apenas como **calorias**, mas, na verdade, 1 kcal equivale a 1000 calorias.

$$1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal}$$

Com esse fator de conversão, podemos descobrir a quantidade de energia contida em uma porção de alimento em kJ.

$$1 \text{ kcal} = 4,18 \text{ kJ}$$

Um brigadeiro, por exemplo, contém cerca de 89 kcal.

$$89 \times 4,18 = 372,0 \text{ kJ}$$

Ou seja, ao consumir um brigadeiro, você está consumindo a quantidade de energia liberada pela formação de 4 mol de HCl (-180 kJ/2mol)!

Exercício 4: (G1 - CPS 2016) Ao examinar a embalagem de determinado alimento, uma pessoa observou que o valor energético estava expresso sob duas formas: 377 kcal (quilocalorias) e 1.583 kJ (quilojoules).

Assim sendo, é correto concluir que 1 J (um joule) vale, aproximadamente,



Lembre-se que o prefixo *k* é um fator multiplicador que corresponde a 1.000 vezes a unidade que o segue.

- a. 0,2 cal.
- b. 1,2 cal.
- c. 4,2 cal.
- d. 1.200,0 cal.
- e. 4.200,0 cal.



Gabarito:

[A]

$$377kcal \text{ ----- } 1.583kj$$

$$x \text{ ----- } 1 \text{ Joule}$$

$$x = 0,24 \text{ cal}$$



ANOTAÇÕES
