



LEI DE HESS

A lei de Hess diz que podemos trabalhar com as equações químicas e seus calores de reação assim como trabalhamos com equações matemáticas.

Tenha em mente que a entalpia depende dos seguintes fatores:

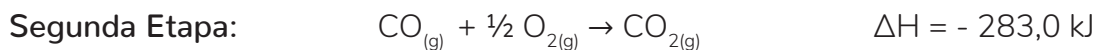
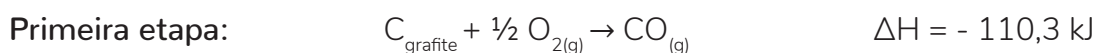
- ▶ Natureza dos reagentes
- ▶ Estado físico inicial dos reagentes
- ▶ Estado final dos produtos

Assim, todo processo global pode ser entendido como uma soma dos processos intermediários. Inclusive, podemos somar ou subtrair os calores de reação (entalpia) de processos intermediários para chegar no processo global.

Por exemplo, a reação do Carbono grafite com oxigênio para produzir gás carbônico pode ser escrita de algumas maneiras:

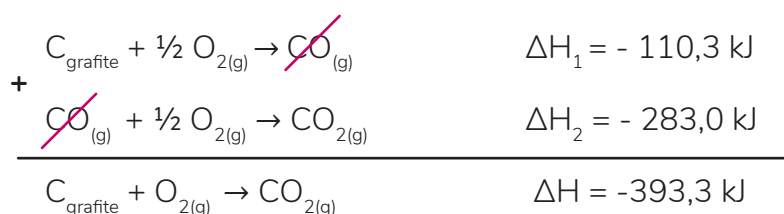


O processo global é o mais simples, que esperamos encontrar. Uma equação direta, em uma única etapa. No entanto, as reações químicas costumam acontecer em várias etapas, que podem ser simplificadas (manipuladas como equações matemáticas), resultando em um único processo global.



Na primeira etapa, o grafite reage com um oxigênio, formando monóxido de carbono (CO). O monóxido, por sua vez, reage com mais um oxigênio, formando o produto final, o CO₂.

Manipulando as equações:





Lei de Hess

Veja que somamos as os valores de entalpia dos processos individuais, e manipulamos as equações químicas como equações matemáticas, “cancelando” o que está depois da igualdade. Podemos reescrever como um sistema de equações:

$$\begin{cases} C_{\text{grafite}} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)} + 110,3 \text{ kJ} \\ CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 283,0 \text{ kJ} \end{cases}$$

$$CO = C_{\text{grafite}} + \frac{1}{2} O_{2(g)} - 110,3 \text{ kJ}$$

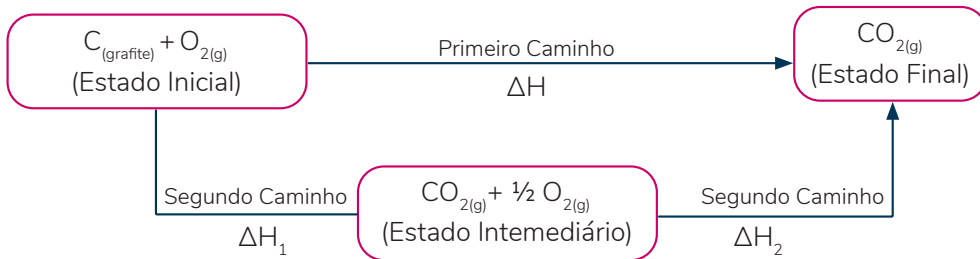
então, substituindo na segunda equação:

$$C_{\text{grafite}} + \frac{1}{2} O_{2(g)} - 110,3 \text{ kJ} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_2 + 283,0 \text{ kJ}$$

$$C_{\text{grafite}} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_2 + 283,0 \text{ kJ} + 110,3 \text{ kJ}$$

$$C_{\text{grafite}} + 1 O_{2(g)} = CO_2 + 393,3 \text{ kJ}$$

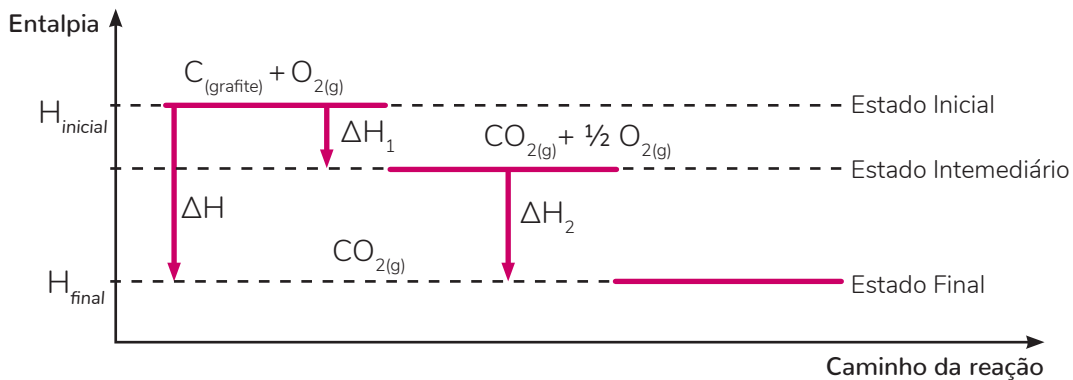
Nessa última equação, obtivemos o processo global da reação, em que a reação do Grafite com Oxigênio produz $CO_2 + 393,3 \text{ kJ}$ de energia. Ou seja, os produtos liberados são gás carbônico e calor – por isso, é um processo **exotérmico**.



Assim, vemos que o ΔH global desta reação é a soma dos ΔH das etapas.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

No gráfico abaixo, podemos ver as entalpias do estado inicial, partindo do Carbono grafite. A primeira seta para baixo representa a variação total de entalpia do processo, até a produção de $CO_{2(g)}$. A seta mais curta representa a variação de entalpia da primeira etapa, onde o C grafite reage com 1 O_2 para produzir CO. A seta mais à direita, por fim, é a variação de entalpia para produção de $CO_{2(g)}$ a partir de $CO_{(g)}$ e $O_{2(g)}$.





Veja que a soma dos comprimentos das setas de ΔH_1 e ΔH_2 é igual ao ΔH total. Ou seja, **a variação de entalpia total depende apenas do estado final e inicial, independente do caminho que percorrido durante a reação.**

Generalizando para todos os casos:

$$\Delta H_{\text{global}} = \sum \Delta H_{\text{etapas}}$$

Lei de Hess:

a entalpia do processo global é igual à soma das entalpias das etapas.

MANIPULAÇÃO DAS EQUAÇÕES QUÍMICAS

Como já vimos, podemos manipular as equações químicas assim como manipulamos as equações matemáticas. Nesse caso, se aplicam as operações de soma e subtração entre equações, e multiplicação e divisão por números reais.

Mas por que precisamos fazer isso?

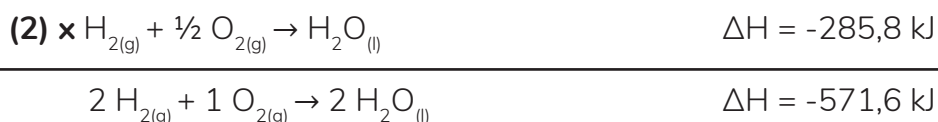
Muitas vezes, um problema pode nos trazer equações que são etapas de um processo global. Para construirmos o processo global, pode ser que precisemos manipular as etapas (multiplicando, dividindo, invertendo, etc) para que possamos “cancelar” os produtos e reagentes necessários para obtenção do processo global. Primeiro, vamos ver o que acontece com as equações químicas e o calor em cada operação.

a. Multiplicação e Divisão da Equação

Vamos ver o que acontece se multiplicarmos uma equação termoquímica por um número inteiro. No exemplo abaixo, estamos reagindo $\frac{1}{2}$ mol de $O_2(g)$. Podemos multiplicar essa equação por 2, dobrando a quantidade de reagentes, produtos, e claro, de energia liberada.

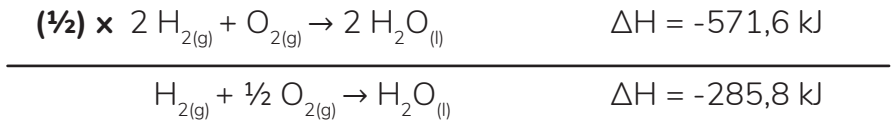


Multiplicando por 2:

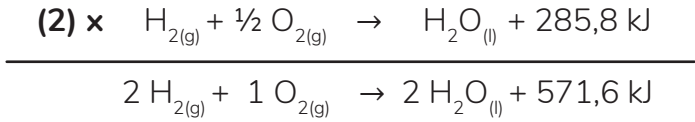


Veja que a quantidade de reagentes e produtos e foi dobrada, e também o calor liberado. Isso acontece porque, se liberamos 285,5 kJ de energia para formar 1 mol de água, vamos liberar o dobro de energia para formar 2 mols, e assim por diante.

Da mesma maneira, podemos dividir a equação por qualquer número, desde que mantenhamos constantes as proporções entre reagentes, produtos e calor.



Fica bem fácil visualizar essa propriedade se tratarmos o calor liberado como um produto da reação (como ele de fato é).

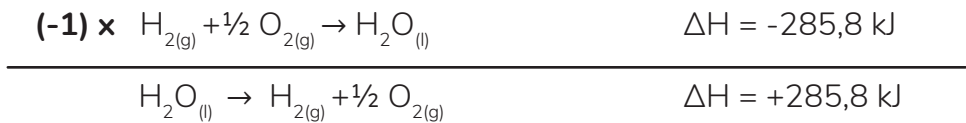


b. Inversão da Equação: processo contrário

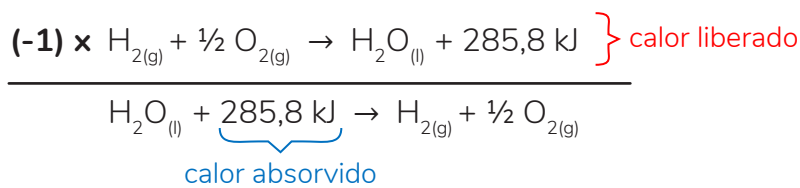
Tecnicamente uma multiplicação da equação química por -1. Porém, vamos analisar quimicamente o que acontece. A equação de formação da água a partir de H₂ e O₂ libera 285,8 kJ de energia; ou seja, é exotérmica.



Portanto, para fazer o processo contrário, obtendo H₂ e O₂ a partir do H₂O, precisamos **devolver essa energia ao sistema**. Assim, a reação contrária vai absorver energia – ou seja, será endotérmica.



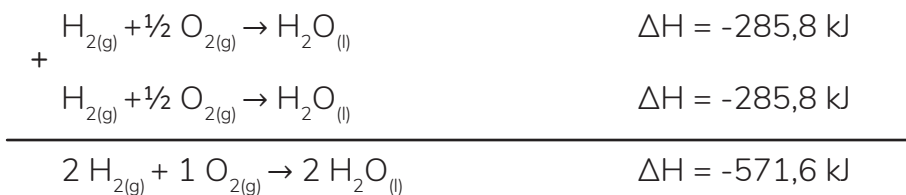
Como a formação de gás hidrogênio e oxigênio a partir da água é endotérmica, também mudamos o sinal do valor do calor liberado, porque agora ele é um reagente, e não mais um produto da reação.



c. Soma de Equações

Agora, vamos somar e subtrair as equações obtidas nos exemplos anteriores.

Soma:

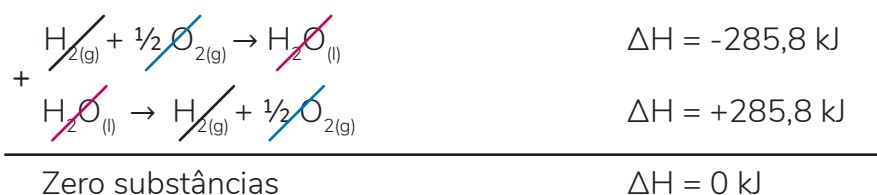




Perceba que o resultado obtido é exatamente o mesmo da multiplicação por 2. Isso porque somamos a mesma equação duas vezes, e a quantidade de matéria foi dobrada. O mesmo é válido para a soma de n vezes a mesma equação.

Já a **subtração de equações** nada mais é do que a soma depois da multiplicação de uma delas por -1. Quimicamente, é como se estivéssemos realizando um processo, e revertendo-o na mesma medida. O saldo total de produtos, reagentes e calor liberado é nulo.

No exemplo abaixo, estamos **gastando H₂** para formar água, e liberando 285,8 kJ para fazê-lo. Porém, ao mesmo tempo, estamos decompondo a água (gastando 285,8 kJ), **formando H₂ novamente**. Assim, é como se nunca tivéssemos saído do estado inicial.



Em resumo:

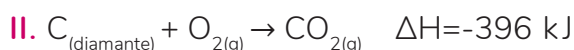
- ▶ É possível manipular equações químicas como equações matemáticas.
- ▶ Se a reação é exotérmica, o calor é um “produto” da reação.
- ▶ Se a reação é endotérmica, o calor é um “reagente” da equação.
- ▶ Ao multiplicar uma equação química por um número inteiro, multiplicamos reagentes, produtos e o calor envolvido no processo.
- ▶ Ao somarmos equações, somamos reagentes, produtos e o calor envolvido no processo.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

Exercício 1:

(G1 - IFBA 2018) Para transformar grafite em diamante, é preciso empregar pressão e temperatura muito elevadas, em torno de 105 atm e 2000 °C. O carbono precisa ser praticamente vaporizado e, por isso, apesar de o processo ser possível, é difícil. Consideremos, então, as entalpias de combustão do grafite e do diamante:

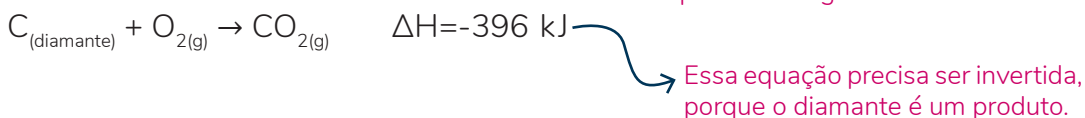
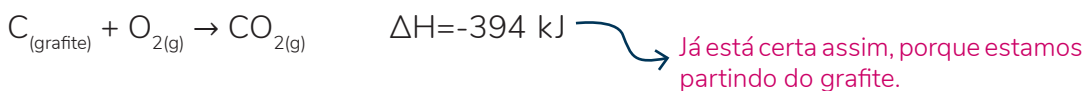


Quantos kJ são necessários para transformar grafite em diamante?

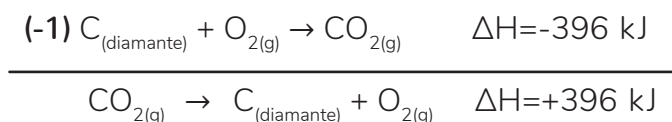
Resolução:

Queremos formar diamante a partir do grafite. **Ou seja, precisamos que o diamante seja o produto da reação.** Naturalmente, o **grafite precisa ser o reagente.**

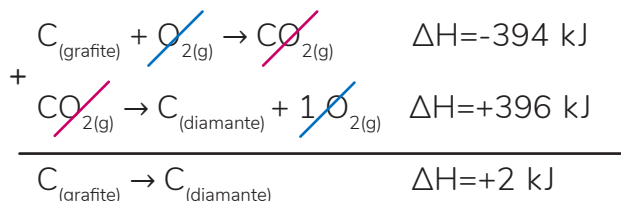
Porém, nas equações fornecidas, ambos diamante e grafite são reagentes. Então, para resolvermos essa questão, precisamos manipular as equações, transformando o diamante num produto. Assim, poderemos somá-las, “cancelando” O_2 e CO_2 .



Assim, invertendo a segunda equação:



Por fim, podemos somar as duas equações, porque CO_2 e O_2 se cancelam:



Assim, eliminamos os produtos indesejados, ficando apenas com o reagente e o produto desejado. A variação de entalpia do processo global é de apenas 2 kJ, e é um processo endotérmico.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

Exercício 2:

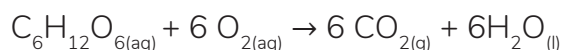
(UCS 2012) Considere as equações químicas abaixo.





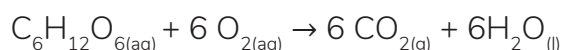
As células usam glicose, um dos principais produtos da fotossíntese, como fonte de energia e como intermediário metabólico. Com base nas equações acima, qual é a energia envolvida (kJ/mol) na queima metabólica de 1 mol de glicose?

Considere a equação química dessa queima como

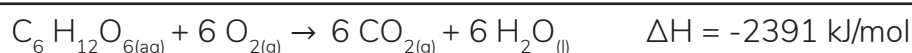
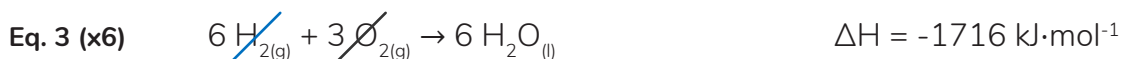


Resolução:

Utilizando a lei de Hess, podemos chegar à equação global:



Manipulando-se de forma conveniente as equações fornecidas:



O valor de ΔH pode ser obtido somando-se os valores das equações.

Assim:

$$\Delta H = +1263 - 2478 - 1716 = -2931 \text{ kJ/mol de glicose.}$$



ANOTAÇÕES
