

FRENTE: QUÍMICA II

PROFESSOR(A): ANTONINO FONTENELLE

ASSUNTO: TERMOQUÍMICA

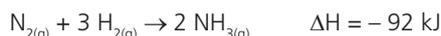
EAD – ITA/IME

AULAS 09 E 10

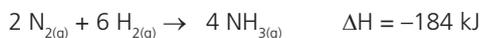
Fatores que influenciam no ΔH

Quantidade de reagentes e produtos

A quantidade de calor liberada ou absorvida em uma reação química ou fenômeno físico é proporcional à quantidade de reagentes (ou produtos) que são consumidos (ou formados) no processo. Veja o exemplo para a formação de 2 moles de amônia gasosa:



Essa notação indica que, para a formação de 2 moles de amônia (NH_3) na fase gasosa, são liberados 92 kJ de calor. Evidentemente, se ocorresse a formação de 4 moles de amônia gasosa, a quantidade de calor liberado seria também o dobro. Observe:

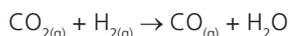


Estados físicos de reagentes e produtos

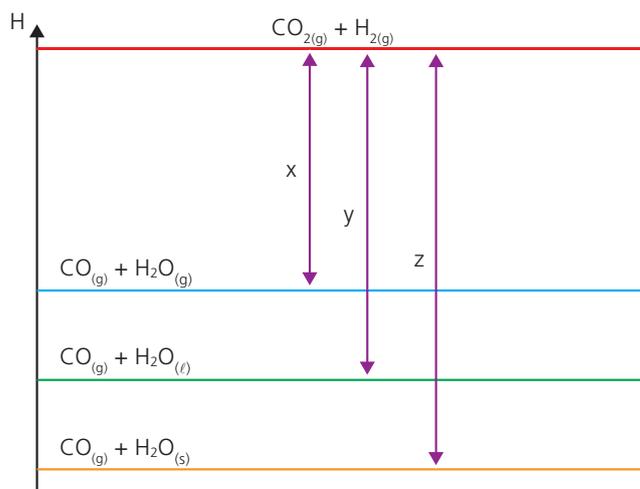
O estado físico de certo reagente ou determinado produto, em uma reação química, pode alterar a variação de entalpia da reação. Sabe-se que uma substância em fase gasosa possui maior conteúdo energético que em fase líquida (devido à maior energia cinética das partículas no estado gasoso, que resulta em maior agitação molecular) e que uma substância em fase líquida possui maior conteúdo energético que em fase sólida:

$$H_{\text{gasoso}} > H_{\text{líquido}} > H_{\text{sólido}}$$

Veja, a seguir, o gráfico de entalpia para a reação exotérmica de produção de monóxido de carbono gasoso e água (que pode ser gasosa, líquida ou sólida), a partir de gás carbônico e gás hidrogênio.



Sabemos que as três reações se diferenciam, em relação ao calor liberado, pelo estado físico da água (um dos produtos da reação). Lembre-se que a água em fase gasosa é a de maior entalpia e situa-se acima das outras duas fases no gráfico. Esse fato é importante quando avaliamos a variação de entalpia.



Note que $x < y < z$. Portanto, pode-se concluir que a reação estudada libera mais calor ao formar água sólida e libera menos calor ao formar água gasosa.

Temperatura da reação

Como reagentes e produtos são substâncias diferentes, com calores específicos diferentes, a mudança na temperatura provoca alteração no valor do ΔH de uma reação. Acompanhe o exemplo a seguir.

- a 25 °C: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)} \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$
- a 450 °C: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)} \quad \Delta H = -111 \text{ kJ}$

Estado alotrópico dos componentes

A mudança na forma alotrópica de uma substância altera a variação de entalpia (ΔH) da reação que a substância toma parte, pois, afinal, são substâncias diferentes. Em termos termodinâmicos, a forma alotrópica mais estável de uma substância é a que admite a mais baixa entalpia.

Nesse momento, é interessante que se recorde o que significa alotropia: é o fenômeno em que um mesmo elemento químico pode formar mais de uma substância simples diferente. Diversos elementos apresentam variedades alotrópicas, mas os mais importantes casos de alotropia estão resumidos na tabela a seguir.

Elemento	Alótropos	Mais estável
Carbono (C)	Grafite (gr.) Diamante (d) Fullerenos (Ful.)	Grafite (gr.)
Oxigênio (O)	Oxigênio (O ₂) Ozônio (O ₃)	Oxigênio (O ₂)
Enxofre (S)	Rômbico (r) Monoclínico (m)	Rômbico (r)
Fósforo (P)	Vermelho (v) Branco (br.)	Vermelho (v)

Observações:

- A variação do ΔH de uma reação, com a temperatura, pode ser estimada pela lei Kirchhoff



$$\Delta H_{\text{Reac}}^{\ominus} = H_P^{\ominus} - H_R^{\ominus} = H_P^{\ominus} + C_{pR} \cdot \Delta T - H_R^{\ominus} - C_{pR} \cdot \Delta T = \Delta H_{\text{Reac}}^{\ominus} = \Delta C_p \Delta T$$

Logo: $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot \Delta T$ onde C_p é considerada constante no intervalo de temperatura estudado.

- Nas condições de operação em que trabalhamos, a pressão não exerce influência sobre o ΔH .
- Em determinados sistemas, algumas características também podem influenciar o ΔH do processo, como uma reação química realizada com um componente em maior ou menor grau de diluição.



- O que deve constar em uma equação termoquímica?
 - Equação termoquímica:
 - Estados físicos (e alotrópicos);
 - Temperatura (se nada for mencionado, usa-se 25 °C);
 - Variação de entalpia;
 - Coeficientes devem corresponder ao número de moles.

O estado-padrão

Estado-padrão de uma substância se refere ao estado físico mais comum da substância (e variedade alotrópica mais estável, se for o caso) em condições de 1 atm, sob temperatura de 25 °C.

A definição de estado-padrão é importante para estabelecermos o zero de entalpia para cada elemento.

Toda substância simples, no estado-padrão, possui entalpia igual a zero, como as substâncias H₂, O₂, C_(grafite) e S_(romb.).

Exceção:

É atribuída ao fósforo branco (forma menos estável do elemento fósforo) a entalpia $H = 0$, por razões históricas. Logo, o fósforo vermelho, que é a variedade mais estável, terá entalpia menor e, portanto, $H < 0$.

Observações:

- As formas alotrópicas menos estáveis possuem entalpia maior que a das formas mais estáveis ($H > 0$).
- Se nada for mencionado no problema, admite-se que a substância, ou todas as substâncias de uma reação, estejam no estado-padrão.

Alguns ΔH 's importantes

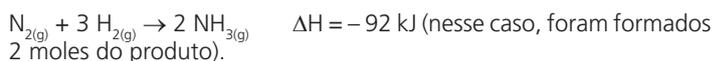
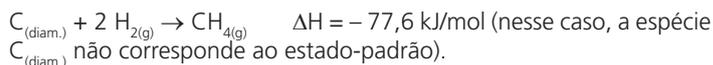
Calor, entalpia ou ΔH de formação

É a quantidade de calor liberada ou absorvida para formar 1 mol de uma substância, a partir de seus elementos constituintes, na forma de substâncias simples, no estado-padrão, a 25 °C.

Observe os três exemplos a seguir, em que o ΔH é denominado calor de formação:



Observe agora dois exemplos em que o ΔH da reação não pode ser denominado calor de formação:



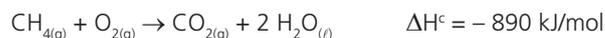
Os valores tabelados dos calores de formação das substâncias podem ser utilizados para calcularmos o ΔH de outras reações em que essas substâncias participem, de acordo com a seguinte relação:

$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum \Delta H_{\text{prod.}}^f - \sum \Delta H_{\text{reag.}}^f$$

Calor, entalpia ou ΔH de combustão

É a quantidade de calor liberada para queimar 1 mol de uma substância, estando todos os componentes da reação no estado-padrão, a 25 °C.

Quando se afirmar que, para o gás metano, ΔH^c (calor de combustão) é igual a -890 kJ/mol , entendemos que a reação de 1 mol de CH_{4(g)} com 2 moles de O_{2(g)}, produzindo 1 mol de CO_{2(g)} e 2 moles de H₂O_(l), libera 890 kJ a 25 °C. Veja a equação termoquímica correspondente:



Observação:

Na verdade, todo ΔH recebe a denominação da reação ou processo a que está associado. Em um processo como a fusão da água, $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$, o ΔH recebe o nome de calor ou entalpia de fusão. Assim, teremos calor de neutralização (para reações de neutralização entre ácidos e bases), calor de dissolução (para a dissolução de substâncias em água, por exemplo) etc.

Lei de Hess

Também conhecida como lei da soma dos calores, a Lei de Hess é a base fundamental para a compreensão da Termoquímica. Ela se fundamenta no fato de que a entalpia (H) é uma função de estado, ou seja, o valor de ΔH para um processo depende apenas do estado atual do sistema, não importando como esse estado foi alcançado. Assim, podemos dizer, mais facilmente, que o valor de ΔH de um processo depende apenas dos estados final e inicial, não importando as etapas intermediárias. Se um processo ocorreu em **n** etapas, então, teremos:

$$\Delta H_{\text{global}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$$

Alguns comentários são necessários para que se consiga utilizar, com critério, a Lei de Hess:

1. Se uma equação termoquímica é multiplicada por um número, o seu ΔH também será multiplicado pelo mesmo número (afinal, a variação de entalpia é uma propriedade extensiva do material reagente);
2. Ao se inverter uma equação termoquímica, o valor de seu ΔH também será invertido (muda de sinal).

Observações:

1. Chama-se função de estado aquela que só depende dos estados final e inicial. A entalpia é uma função desse tipo, e aí está um bom motivo para podermos usar e entender a Lei de Hess.
2. Entalpia de dissolução de compostos iônicos (ΔH_{sol}).
A dissolução de compostos iônicos pode ser interpretada, teoricamente, como a soma de duas etapas bem definidas:
 - I. Entalpia reticular (ΔH_{ret}): é a energia necessária para a quebra do retículo iônico até que os íons sejam levados à fase gasosa. Como envolve o rompimento de ligações, é uma grandeza endotérmica;
 - II. Entalpia de hidratação ou solvatação (ΔH_{hid}): envolve a energia liberada para que os íons gasosos sejam solvatados pelas moléculas do solvente, formando a camada de solvatação. Como se dá pela aproximação de espécies, cujos polos têm sinais contrários, é uma grandeza exotérmica.
Pela Lei de Hess, podemos escrever: $\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{hid}}$.
Se $|\Delta H_{\text{ret}}| > |\Delta H_{\text{hid}}|$, então $\Delta H_{\text{sol}} > 0$ (dissolução endotérmica).
Se $|\Delta H_{\text{ret}}| < |\Delta H_{\text{hid}}|$, então $\Delta H_{\text{sol}} < 0$ (dissolução exotérmica).

3. Entalpia de formação de compostos iônicos a partir de determinadas entalpias (ciclo de Born-Haber).

A entalpia de formação de um composto iônico pode ser obtida a partir de passos teóricos, ou podemos usá-los para determinar algum valor desconhecido. Veja o exemplo para o cloreto de cálcio:

- I. sublimação do $Ca_{(s)}$: $Ca_{(s)} \rightarrow Ca_{(g)}$ ΔH_1
- II. ionização do $Ca_{(g)}$: $Ca_{(g)} \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$ ΔH_2
- III. quebra da ligação do $Cl_{2(g)}$: $Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)}$ ΔH_3
- IV. afinidade ao elétron do Cl : $2Cl_{(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl_{(g)}^-$ ΔH_4
- V. formação do retículo iônico: $Ca^{2+}_{(g)} + 2Cl_{(g)}^- \rightarrow CaCl_{2(s)}$ ΔH_5

A soma das cinco etapas propostas, que corresponde ao calor de formação, dá-nos:



Veja que $\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$. Observe ainda que ΔH_5 é igual a $-\Delta H_{\text{ret}}$ (entalpia reticular com sinal trocado).

Energia (ou entalpia) de ligação

É a energia necessária para se quebrar 1 mol de ligações (sejam ligações simples, duplas ou triplas) no estado gasoso, sob temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm. Observe a tabela a seguir, com o valor de algumas entalpias de ligação.

Ligação	Energia de Ligação	
	(kcal/mol)	(kJ/mol)
C — C	83,2	347,8
C = C	146,2	613,6
C ≡ C	200,6	838,5
H — H	104,2	435,5
O = O	119,1	497,8
N ≡ N	225,8	943,8
F — F	37,0	154,6
Cl — Cl	57,9	242,0
Br — Br	46,1	192,7
N — H	92,0	384,6
I — I	36,1	150,9
C — H	98,8	412,9
C — O	85,5	357,4
C = O	178,0	744,0
O — H	110,6	462,3
H — F	135,0	564,3
H — Cl	103,1	430,9
H — Br	87,4	365,3
H — I	71,4	298,4

FELTRE, Ricardo. Química. Vol. 2, 4ª ed. 1994.

Veja, na tabela anterior, que a quebra de 1 mol de ligações C — H em alguma molécula que contenha essa ligação (como $\text{CH}_4(\text{g})$) absorve 347,8 kJ de calor (o processo de quebra de ligação é endotérmico). Já a quebra de 1 mol de ligações C = O absorve 744 kJ de energia. Veja ainda que o valor para quebrar 1 mol de ligações C = O não é o dobro do valor para quebrar 1 mol de ligações C — O, pois a ligação dupla consiste de uma ligação sigma e uma pi, enquanto a ligação simples é formada apenas por uma ligação do tipo sigma.

A entalpia de ligação pode ser utilizada para calcularmos valores de ΔH de reações em que as moléculas sejam formadas pelas respectivas ligações. Lembre-se que:

- Ligação rompida (nos reagentes) $\rightarrow \Delta H > 0$ (endotérmico).
- Ligação formada (nos produtos) $\rightarrow \Delta H < 0$ (exotérmico).



Exercícios

01. Assinale a opção errada que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação (ΔH_f) da substância a 25 °C.

- A) $\Delta H_f(\text{C}_{(\text{grafite})}) = 0$
- B) $\Delta H_f(\text{I}_{2(\text{s})}) = 0$
- C) $\Delta H_f(\text{S}_{8(\text{romb})}) = 0$
- D) $\Delta H_f(\text{Br}_{2(\text{l})}) = 0$
- E) $\Delta H_f(\text{P}_{4(\text{vermelho})}) = 0$

02. A reação $4 \text{Fe}_{(\text{s})} + 3 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ foi usada como parte de uma pesquisa para avaliar a influência da temperatura na oxidação do metal. Foi encontrado que a reação produziu 1680 kJ/mol de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ sob condições de pressão constante a 1000 K. Qual a variação de energia interna para a oxidação do ferro na proporção estequiométrica apresentada na reação balanceada acima?

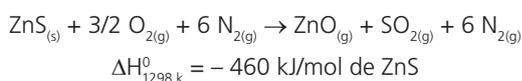
Se necessário, use $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- A) - 3335 kJ
- B) - 3385 kJ
- C) - 865 kJ
- D) - 815 kJ
- E) - 834 kJ

03. Os calores padrão de combustão do butano, $\text{C}_4\text{H}_{10(\text{g})}$, do propano, $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$, e do $\text{C}_{(\text{s})}$ são respectivamente, - 2880 kJ · mol⁻¹, - 2222 kJ · mol⁻¹ e - 394 kJ · mol⁻¹. Sabendo que o calor de formação do butano é 22 kJ · mol⁻¹ mais exotérmico que o do propano, determine o calor de formação do propano, em kJ · mol⁻¹.

- A) - 104
- B) - 122
- C) - 126
- D) - 216
- E) - 286

04. Uma reação é dita autossustentável quando gera calor suficiente para levar os reagentes da temperatura ambiente (25 °C) até a temperatura necessária para a ocorrência da reação. A reação de ustulação da blenda (minério constituído de ZnS e impureza de sílica, SiO_2) ao ar é dada por:



Observe que o nitrogênio do ar não participa da reação, mas precisa ser considerado, pois o oxigênio do ar é inserido no sistema junto ao nitrogênio.

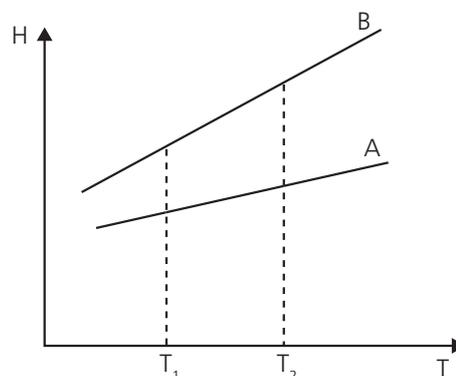
Determine, em mol de SiO_2 , por mol de ZnS, a quantidade de SiO_2 máxima para que a reação, que ocorre a 1298 K, seja autossustentável.

Dados: capacidades caloríficas molares (consideradas constantes no intervalo de temperatura adotado), em J/mol · K:

$\text{SiO}_{2(\text{g})}$	80,0
$\text{ZnS}_{(\text{s})}$	60,0
$\text{O}_{2(\text{g})}$	40,0
$\text{N}_{2(\text{g})}$	30,0

- A) 0,5 mol
- B) 1,0 mol
- C) 1,5 mol
- D) 2,0 mol
- E) 2,5 mol

05. Seja a reação genérica $\text{A}_{(\text{g})} \rightarrow \text{B}_{(\text{g})}$ ocorrendo sob pressão constante. Analise a figura a seguir, que mostra a variação da entalpia (H, em kJ/mol) de A e B com a temperatura (T, em Kelvin):



Assinale a alternativa errada:

- A) Se as capacidades caloríficas de A e B forem constantes com a temperatura, as linhas correspondentes serão retas.
- B) Entre T_1 e T_2 a variação da entalpia aumenta.
- C) A capacidade calorífica molar de B é maior que a de A, no intervalo T_1 e T_2 .
- D) A aproximação que sugere que as capacidades caloríficas molares se mantenham constantes entre T_1 e T_2 sugere, também, que o valor de ΔH não se altere nesse intervalo de temperatura.
- E) Ocorre absorção de calor em qualquer transformação de A em B, entre as temperaturas T_1 e T_2 .

06. O carbono em forma de grafite pode ser utilizado para a redução de alguns óxidos metálicos, como o $\text{PbO}_{2(\text{s})}$. A reação $\text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{C}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ possui $\Delta H^0 = - 120 \text{ kJ}$, a 25 °C. Conhecendo os dados a seguir, encontre, em kJ · mol⁻¹, o calor de formação do $\text{PbO}_{2(\text{s})}$ sob temperatura de 125 °C. Admita que, para as substâncias em discussão nessa questão, não há possibilidade de mudança de fase.

Dados:

Substâncias	$\text{PbO}_{2(\text{s})}$	$\text{Pb}_{(\text{s})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$
ΔH_f (kJ · mol ⁻¹)	-----	-----	-----	-----	- 390
C_p (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	800	500	-----	200	-----

14. Uma amostra de naftaleno, $C_{10}H_{8(s)}$, de 0,96 g, um dos principais componentes das bolinhas de naftalina, é queimada em uma bomba calorimétrica, que tem capacidade calorífica de $9,4 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. A temperatura do calorímetro aumenta de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para $29,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule a entalpia padrão de formação (em kJ/mol) do naftaleno, desprezando o efeito do aumento da pressão no interior da bomba calorimétrica.

Dados: entalpias de formação (em kJ/mol): $\text{CO}_2 = -394,0$; $\text{H}_2\text{O} = -286,0$.

- A) $-17,4$
- B) $-22,5$
- C) $-70,7$
- D) $-93,2$
- E) $-141,4$

15. (ITA) Assinale a opção errada, que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação (ΔH_f) da substância a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- A) $\Delta H_f(\text{H}_{2(g)}) = 0$
- B) $\Delta H_f(\text{F}_{2(g)}) = 0$
- C) $\Delta H_f(\text{N}_{2(g)}) = 0$
- D) $\Delta H_f(\text{Br}_{2(g)}) = 0$
- E) $\Delta H_f(\text{C}_{\ell_{2(g)}}) = 0$

Gabarito

01	02	03	04	05
E	A	A	D	D
06	07	08	09	10
–	–	–	E	E
11	12	13	14	15
B	–	E	C	D

– Demonstração.



Anotações