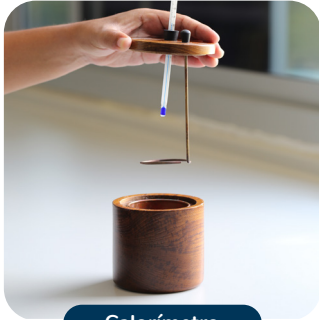




# ENTALPIAS



Calorímetro

A **entalpia** é a quantidade de **energia** presente em um determinado sistema. A entalpia vem da energia interna que cada substância possui, sendo simbolizada pela letra “H”. Porém, não é possível determinar isoladamente a entalpia de uma molécula. O que é feito é calcular a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) envolvida no processo. São utilizados nesse tipo de determinação os calorímetros, que são aparelhos que medem a quantidade de calor liberada em uma reação.

Quando ocorre a liberação de energia chamamos o processo de **exotérmico**. Neste caso, a variação de entalpia é negativa ( $\Delta H < 0$ ). A combustão é um exemplo de reação química exotérmica.

Quando ocorre absorção de energia por um sistema, chamamos o processo de **endotérmico**. Neste caso, a variação de entalpia é positiva ( $\Delta H > 0$ ). O processo de derretimento do gelo (fusão da água), é um exemplo de processo endotérmico.

## Interpretando o sinal de $\Delta H$

$\Delta H < 0$ , significa que a entalpia contida nos produtos é **menor** que a entalpia contida nos reagentes. Ou seja, houve uma **liberação de energia**, sendo assim, é um processo **exotérmico**.

$\Delta H > 0$ , significa que a entalpia contida nos produtos é **maior** que a entalpia contida nos reagentes. Ou seja, para que houvesse a formação dos produtos foi necessário uma **absorção de energia**, sendo assim, é um processo **endotérmico**.

## TIPOS DE ENTALPIA

Existem diversos tipos de entalpia, os quais dependem do tipo de substância envolvida na reação química. Os tipos de entalpia que serão estudados são:

- ▶ Entalpias de reação
- ▶ Entalpias de dissolução
- ▶ Entalpia de mudança de fase
- ▶ Entalpia de combustão
- ▶ Entalpias de formação
- ▶ Entalpia de neutralização





## Entalpias de reação

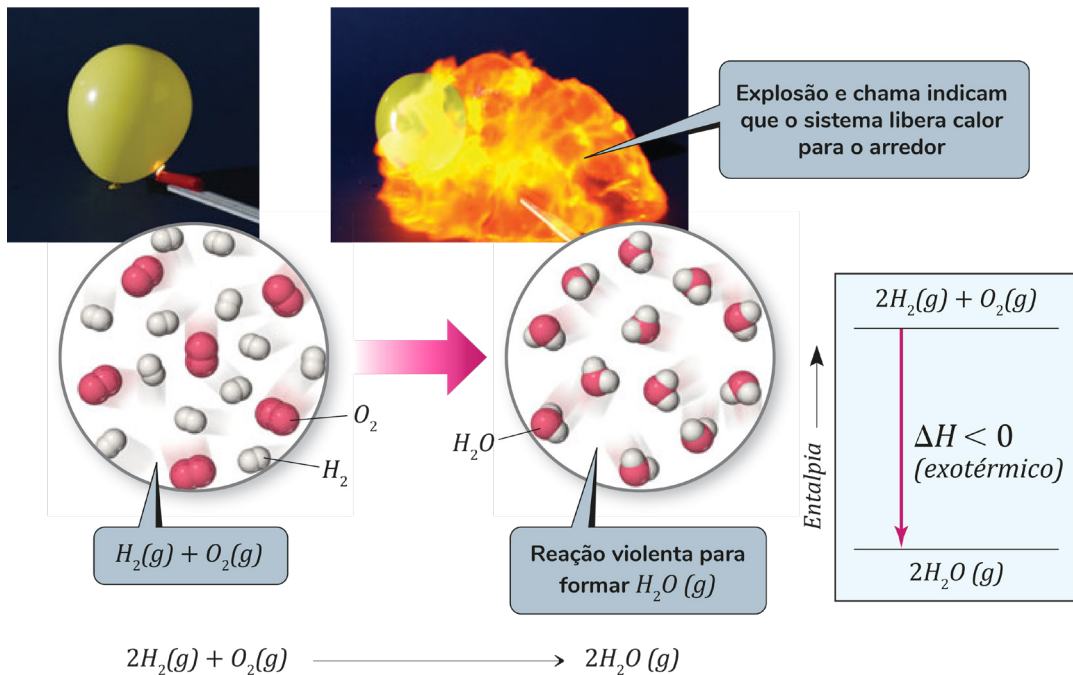
A variação de entalpia pode ser definida como:

$$\Delta H = H_{FINAL} - H_{INICIAL}$$

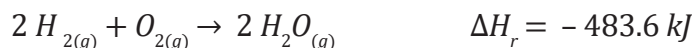
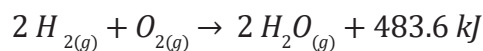
Sendo assim, a variação de entalpia de uma reação por ser expresso como  $\Delta H_r$ , e ser definida como :

$$\Delta H_r = H_{PRODUTOS} - H_{REAGENTES}$$

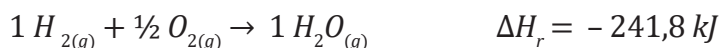
**Exemplo:** Quando 2 mols de  $H_{2(g)}$  reagem com 1 mol de oxigênio à uma pressão constante, há a formação de 2 mols de  $H_2O_{(g)}$ , e o sistema **libera** 483,6 kJ de energia.



A imagem mostra um diagrama de entalpia. Quanto mais ao alto a equação química está, maior sua entalpia. Já que no caso a reação ocorre minimizando a entalpia do sistema ao liberar energia para as redondezas, a direção da seta é de cima para baixo, resultando em uma **reação exotérmica**. Podemos representar a equação química das seguintes formas:



Mas devemos estar atentos às **proporções estequiométricas** da reação em questão! Caso a reação fosse entre 1 mol de  $H_{2(g)}$  e  $\frac{1}{2}$  mol de  $O_{2(g)}$  o valor da entalpia da reação seria exatamente a metade:

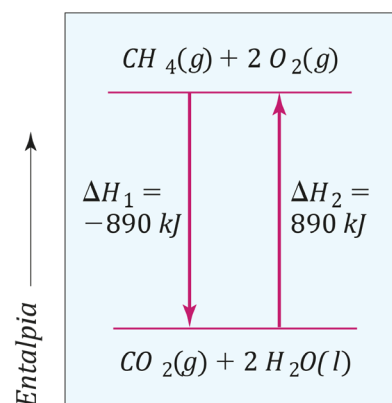




Ao se utilizar equações termoquímicas e diagramas de entalpia, é importante saber que:

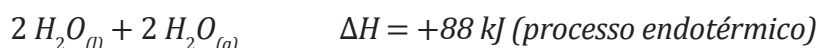
► A **entalpia da reação ( $\Delta H_r$ )** é **proporcional** à **quantidade** de **reagentes consumidos**. Como vimos anteriormente, a reação para formação de 2 mols de água a partir de 2 mols de  $H_{2(g)}$  com 1 mol de  $O_{2(g)}$  tem uma  $\Delta H_r$  **duas vezes maior** que na reação que contém a metade de reagentes (1 mol de  $H_{2(g)}$  com  $\frac{1}{2}$  mol de  $O_{2(g)}$ )

► A **entalpia da reação reversa** é igual à entalpia de reação em termos de magnitude, porém tem sinal oposto. Por exemplo, a decomposição de 2 mols de  $H_2O_{(g)}$  em 2 mols de  $H_{2(g)}$  com 1 mol de  $O_{2(g)}$  terá uma  $\Delta H_r = + 483,6 \text{ kJ}$ . Quando isso é expresso em um diagrama, devemos prestar atenção na direção das setas.



► A **entalpia da reação ( $\Delta H_r$ )** depende dos **estados** dos **reagentes** e **produtos** e é muito importante especificá-los. Por exemplo, se o produto da reação apresentada fosse água líquida ao invés de água gasosa ( $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$ ) o valor  $\Delta H_r$  seria de  $- 571,6 \text{ kJ}$ .

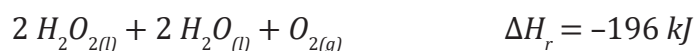
Isso ocorre pois quando o produto é gasoso, uma etapa a mais deve ocorrer: **converter** água líquida em vapor. Converter água líquida em vapor requer energia, e por isso o valor de  $\Delta H_r$  é menos negativo quando o produto é a água gasosa, ou seja, parte teve que ser gasto para o processo de vaporização, mais especificadamente,  $88 \text{ kJ}$ :



### EXERCÍCIO RESOLVIDO

#### Exercício resolvido

A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é dada abaixo:



Calcule a quantidade de calor liberado pela decomposição de  $5,00 \text{ g}$  de  $H_2O_{2(l)}$  à uma pressão constante.

Dados:  $H = 1 \text{ g/mol}$  ;  $O = 16 \text{ g/mol}$ .

#### Resolução:

Tendo a equação química balanceada, a informação do valor da entalpia de reação e a massa molar do  $H_2O_2$  podemos calcular o calor liberado por  $5,00 \text{ g}$  de  $H_2O_{2(l)}$

Massa Molar  $H_2O_2 = 2 \times 1 + 2 \times 16 = 34 \text{ g/mol}$

$34 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mol}$

$5 \text{ g} \text{ ----- } x \text{ mol}$

$x = 0,147 \text{ mol de } H_2O_2$

Sabemos que 2 mols de  $H_2O_2$  liberam  $196 \text{ kJ}$  ( $\Delta H_r = -196 \text{ kJ}$ ), sendo assim, quantos kilojoules 0,15 mol de  $H_2O_2$  liberam?

$2 \text{ mol} \text{ ----- } 196 \text{ kJ}$

$0,147 \text{ mol} \text{ ----- } x$

$x = 14,4 \text{ kJ}$

A entalpia de reação da decomposição de 5 g de  $H_2O_2$  é  $\Delta H_r = -14,4 \text{ kJ}$ .

## Entalpias de formação

Uma informação muito importante na termoquímica é a que diz respeito da formação de compostos a partir de seus constituintes elementares. A entalpia associada com esse processo é chamada de **entalpia de formação**, e designada como  $\Delta H_f$ .

Porém, sabemos que a **magnitude** de qualquer variação de entalpia depende da **temperatura**, **pressão** e **estado físico** que se encontram os **reagentes** e **produtos**. Sendo assim, é ideal que uma série de condições sejam definidas para que possamos comparar uma reação com outra. Essas condições são chamadas de **estado padrão**.

### Estado padrão de substâncias simples

O estado padrão de uma substância é definido como o **estado físico mais comum e estável**, a **25 °C e a 1 atm** de pressão. Substâncias simples ou elementos químicos que estão em seu estado padrão possuem **entalpia sempre igual a zero** ( $H^\circ = 0$ ). O estado padrão é denotado com o símbolo ° ao lado do  $H$  de entalpia:  $H^\circ$ .

**Dicas:**

Os **Metais** predominam na forma sólida, ex:  $Cu_{(s)}$ ,  $Fe_{(s)}$ . A **exceção** entre os metais é o mercúrio, pois sua forma mais estável é a líquida  $Hg_{(l)}$ .

Nos **Ametais** predominam as moléculas diatômicas gasosas,  $N_{2(g)}$ ,  $H_{2(g)}$ ,  $Cl_{2(g)}$ . As **exceções** são o iodo que é sólido  $I_{2(s)}$  e o bromo que é líquido  $Br_{2(l)}$ .

**Atenção!**

A **alotropia** é um fenômeno no qual um único elemento químico é capaz de formar substâncias simples diferentes. Sendo assim, o valor  $H^0 = 0$  será atribuído à variedade alotrópica mais comum.

**CARBONO**

Alotropia por estrutura

C <sub>(grafite)</sub>	C <sub>(diamante)</sub>
$H^0 = 0$	$H^0 \neq 0$

**ENXOFRE**

Alotropia por estrutura

S <sub>8 (rômbico)</sub>	S <sub>8 (monoclínico)</sub>
$H^0 = 0$	$H^0 \neq 0$

**OXIGÊNIO**

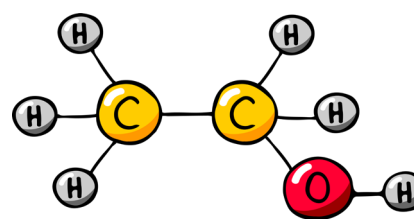
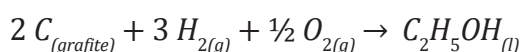
Alotropia por atomicidade

O <sub>2 (gás oxigênio)</sub>	O <sub>3 (gás ozônio)</sub>
$H^0 = 0$	$H^0 \neq 0$

**Entalpia de formação padrão  $\Delta H_f^0$** 

A entalpia de formação padrão ( $\Delta H_f^0$ ) é energia liberada ou consumida quando **1 mol de uma substância** é criada a partir de **substâncias simples**, estando reagentes e produtos nas condições-padrão. A entalpia de formação padrão é calculada experimentalmente.

O exemplo abaixo envolve a reação de formação de **1 mol de etanol ( $C_2H_5OH$ )**. Essa reação **libera 277 kJ** de energia. Nos reagentes, temos o oxigênio ( $O_2$ ) gasoso, pois esta é a forma mais estável de oxigênio nas condições padrão. A mesma lógica é utilizada para os outros reagentes: nas condições padrão, o grafite é a forma mais estável do carbono, e o gás hidrogênio  $H_{2(g)}$  é a forma mais estável do hidrogênio.

**Etanol**

$$\Delta^0 H_f = -277,7 \text{ kJ}$$

A entalpia de formação dos compostos está completamente relacionada à entalpia de uma reação, e com as condições da reação no estado padrão e sabendo que substâncias simples tem entalpia igual a **zero**, podemos afirmar que a **entalpia de formação padrão** será **igual a entalpia de reação** nas condições padrão.

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_f^{\circ} \text{ produtos} - \Sigma \Delta H_f^{\circ} \text{ reagentes}$$

$$\Sigma \Delta H_f^{\circ} \text{ reagentes} = 0, \text{ pois a entalpia de } C_{(grafite)}, H_{2(g)} \text{ e } O_{2(g)} \text{ é igual a zero,}$$

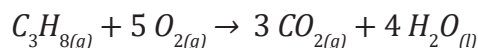
$$\text{logo, } \Delta H_r = \Delta H_f^{\circ} \text{ etanol} = -277,7 \text{ kJ.}$$

A **entalpia de formação padrão ( $\Delta H_f^{\circ}$ )** é energia envolvida quando **1 mol** de uma substância é criada, sendo assim, a unidade referência é **kJ/mol**.

Portanto,  $\Delta H_f^{\circ} \text{ etanol} = -277,7 \text{ kJ/mol}$ .

### Como usar a entalpia de formação ( $\Delta H_f^{\circ}$ ) para calcular a entalpia da reação ( $\Delta H_r$ )?

Uma maneira de calcular a entalpia da reação é utilizando a **lei de Hess** e a **entalpia de formação** de cada constituinte (reagentes e produtos). Por exemplo, vamos considerar a combustão do gás propano sob condições padrão:



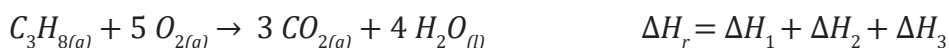
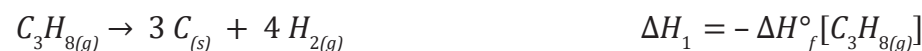
Nos reagentes não existem apenas substâncias simples. Em especial temos o propano, que vem da união de carbono e hidrogênio. Podemos escrever essa reação de combustão em três partes: a reação de decomposição do  $C_3H_{8(g)}$  (é a inversão de sua reação de formação), reação de formação do  $CO_{2(g)}$  (formação de 3 mols, então a entalpia de formação deve ser multiplicada por 3) e a reação de formação de  $H_2O_{(l)}$  (formação de 4 mols, então a entalpia de formação deve ser multiplicada por 4).

Dados:

$$\Delta H_f^{\circ} [C_3H_{8(g)}] = -103,85 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^{\circ} [CO_{2(g)}] = -393,5 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^{\circ} [H_2O_{(l)}] = -285,8 \text{ kJ/mol}.$$



Sendo assim, temos que a entalpia da reação é:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_r = -\Delta H_f^{\circ} [C_3H_{8(g)}] + 3 \Delta H_f^{\circ} [CO_{2(g)}] + 4 \Delta H_f^{\circ} [H_2O_{(l)}]$$

$$\Delta H_r = -(-103,85) + 3 \times (-393,5) + 4 \times (-285,8)$$

$$\Delta H_r = -2220 \text{ kJ}$$

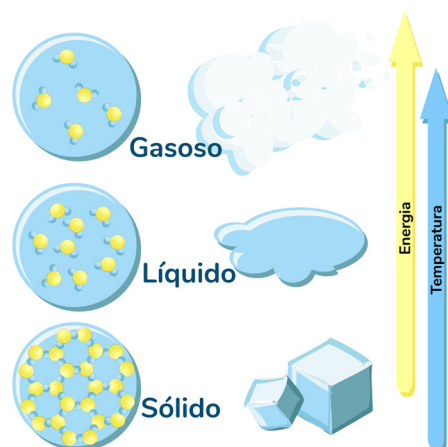
A entalpia da reação é de  $-2220 \text{ kJ}$



## Entalpia de mudança de fase (estado físico)

Mudanças de fases sempre estão acompanhadas com a mudança da energia do sistema.

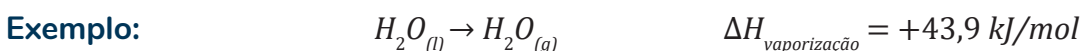
Por exemplo, converter um líquido, o qual tem moléculas perto uma das outras, em um gás, no qual as moléculas estão muito mais distantes, requer uma adição de energia. Essa energia é convertida em energia cinética para as moléculas. Com uma agitação maior no sistema, as **interações moleculares** que as mantêm juntas se **rompem**, resultando na transição de uma fase líquida para gasosa.



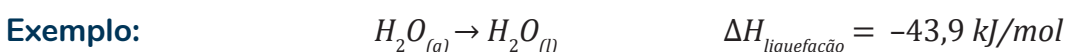
Qualquer transição que vai de um estado **mais ordenado** para um **menos ordenado** (sólido para líquido, líquido para gás ou sólido para gás) requer absorção de energia, o que caracteriza o processo como **endotérmico**. Sendo assim, qualquer transição de um estado menos ordenado para um mais ordenado (gás para líquido, líquido para sólido ou gás para sólido) libera energia, sendo assim um processo **exotérmico**.

Cada processo de mudança de estado físico terá um valor de entalpia. As entalpias de fases são tabeladas em condições-padrão de temperatura e pressão.

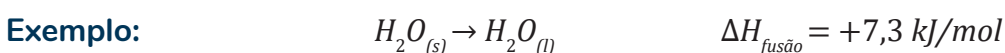
- ▶ **Entalpia de vaporização** ( $\Delta H_{\text{vaporização}}$ ): Energia necessária (absorvida) para **vaporizar** 1 mol de substância → transição de líquido para vapor. (**endotérmico**)



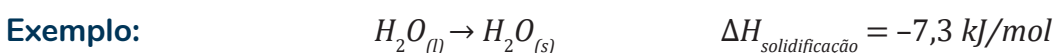
- ▶ **Entalpia de liquefação** ( $\Delta H_{\text{liquefação}}$ ): Energia liberada ao se **liquefazer** 1 mol de substância. Transição de vapor para líquido. (**exotérmico**)



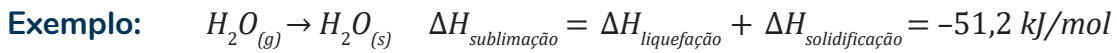
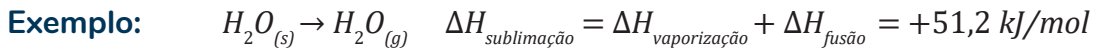
- ▶ **Entalpia de fusão** ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ): Energia necessária (absorvida) para **fundir** 1 mol de substância → transição de sólido para líquido. (**endotérmico**)



- ▶ **Entalpia de solidificação** ( $\Delta H_{\text{solidificação}}$ ): Energia liberada ao se **solidificar** 1 mol de substância. Transição de líquido para sólido. (**exotérmico**)



- ▶ **Entalpia de sublimação** ( $\Delta H_{\text{sublimação}}$ ): Energia envolvida na transição de sólido para gasoso ou sólido para gasoso. Será **positiva** se estiver passando do sólido para o gasoso (absorve energia, processo **endotérmico**); e será **negativa** se estiver fazendo o processo contrário (libera energia, processo **exotérmico**).

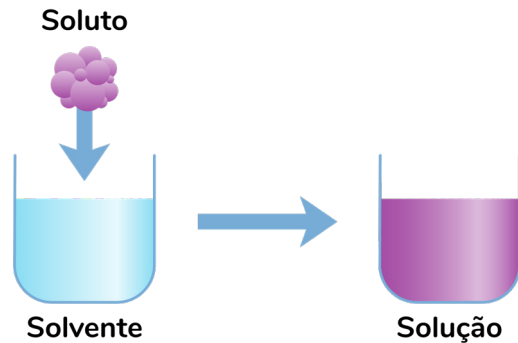


### Entalpia de dissolução $\Delta H^\circ_{\text{dis}}$

A entalpia de dissolução ( $\Delta H^\circ_{\text{dis}}$ ) é a variação de entalpia devido a **dissolução completa** de **1 mol** de uma determinada substância em um determinado solvente. Esses valores são obtidos experimentalmente e tabelados.

$\Delta H^\circ_{\text{dis}} >$  processo **endotérmico**, ou seja, irá **diminuir** a temperatura da solução

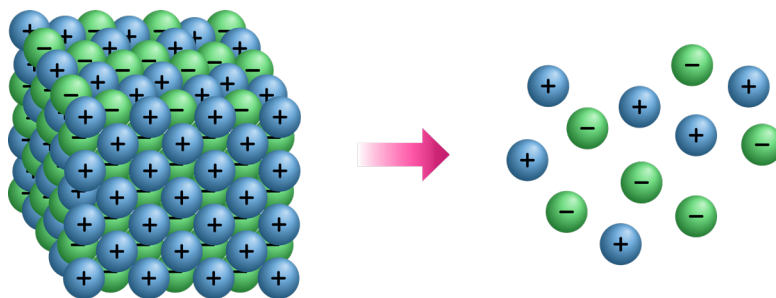
$\Delta H^\circ_{\text{dis}} <$  processo **exotérmico**, ou seja, irá **aumentar** a temperatura da solução



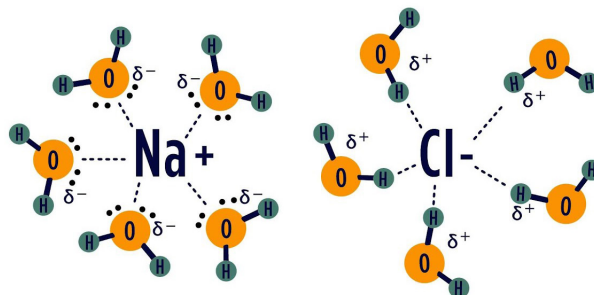
Essa variação entálpica ocorre devido às **interações intermoleculares** entre o **soluto** e **solvente**.

Por exemplo, se o soluto é um **composto iônico** e o solvente é a **água**, a entalpia de dissolução irá descrever a variação total de energia no sistema que ocorre devido à dois fatores: a dissociação do soluto em seus íons e à solvatação desses íons pelas moléculas de água.

A primeira etapa que ocorre em compostos iônicos é a chamada de **dissociação**, onde há a formação dos respectivos cátions e ânions do composto. Esse processo é **endotérmico**, pois requer energia para que haja a **quebra do retículo cristalino** do composto.



Na segunda etapa, os íons livres já são capazes de interagir com as moléculas de água. O processo de **solvatação** dos íons é um processo **exotérmico**, pois essa interação estabiliza os íons presentes no meio. O que irá definir se o processo de dissolução será **endotérmico** ou **exotérmico** será a **soma** do **gasto energético** da dissociação e o **ganho energético** da solvatação.







## EXERCÍCIO RESOLVIDO

**Exercício resolvido:** (UFSCAR) Considere as equações:



A entalpia de dissolução, em kJ/mol, do cloreto de cálcio em água, é:

a. + 714.

b. + 263.

c. + 77.

d. - 77.

e. - 263.

**Resolução**

A equação I, quando invertida, descreve o fenômeno de quebra do retículo. As equações II e III descrevem a solvatação dos íons. Devemos somar as três equações fornecidas (a primeira equação é invertida e a terceira equação é multiplicada por dois)



$$\Delta H_{\text{dissolução}} = + 2260 + (-1657) + (-680)$$

$$\Delta H_{\text{dissolução}} = -77 \text{ kJ}$$

Resposta letra **d**



## Entalpia de combustão $\Delta H^\circ_{comb}$

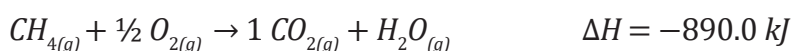
A entalpia de combustão ( $\Delta H^\circ_{comb}$ ) nada mais é que um tipo de entalpia de reação. Trata da variação de entalpia devido a reação de queima de 1 mol de substância combustível na presença de oxigênio, sob condições padrão (25°C, 1 atm).

Os valores de  $\Delta H^\circ_{comb}$  serão sempre **negativos** ( $\Delta H^\circ_{comb} < 0$ ). Isso ocorre porque as reações de combustão **liberam energia**, ou seja, são **exotérmicas**.

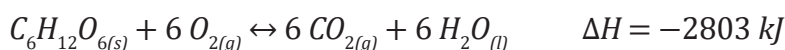


### Exemplos:

Combustão completa do metano ( $CH_4$ )



Combustão da glicose ( $C_6H_{12}O_6$ )



A combustão completa da glicose é responsável pelo fornecimento de energia ao organismo humano



### EXERCÍCIO RESOLVIDO

#### Exercício resolvido

Considerando que a composição de uma gasolina seja apenas n-octano ( $C_8H_{18}$ ), e que sua combustão seja completa (produtos:  $CO_2$  e  $H_2O$  gasosos), calcule a quantidade de energia liberada devido a combustão de **57g** de gasolina e assinale a afirmativa correta.

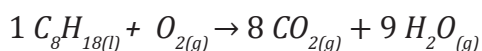
**Dados:** Massa molecular  $C_8H_{18} = 114 \text{ g/mol}$

Entalpias de formação ( $\Delta H^\circ_f$ )		
$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$C_8H_{18(l)}$
-242 kJ/mol	-394 kJ/mol	-250 kJ/mol

- a. 2540 kJ
- b. 1270 kJ
- c. 636 kJ
- d. 5080 kJ

**Resolução**

Primeiro devemos escrever a equação balanceada da reação:



Devemos calcular a entalpia de uma reação a partir da entalpia de formação dos constituintes da reação. As informações de  $\Delta H_f^\circ$  são fornecidas. Lembrando que  $O_{2(g)}$  quando no estado padrão tem  $\Delta H_f^\circ = 0$ .

$$\Delta H_f^\circ [CO_{2(g)}] = -394 \text{ kJ/mol} \quad \textit{produto}$$

$$\Delta H_f^\circ [H_2O_{(g)}] = -242 \text{ kJ/mol} \quad \textit{produto}$$

$$\Delta H_f^\circ [C_8H_{18(l)}] = -250 \text{ kJ/mol} \quad \textit{reagente}$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = \Sigma \Delta H_{produtos}^\circ - \Sigma \Delta H_{reagentes}^\circ$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = [8 \cdot (-394 \text{ kJ}) + 9 \cdot (-242 \text{ kJ})] - [1 \cdot (-250)]$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = -5080 \text{ kJ}$$

A reação descrita envolve 1 mol de octano, ou seja, são liberados 5080 kJ por cada mol de octano. O exercício pede quanto é liberado por 57 g de gasolina (que equivale a 57g de octano segundo enunciado). Temos a informação que 1 mol de octano tem 114g. Assim, só precisamos fazer uma regra de três:

libera

$$114 \text{ g} \text{ ----- } 5080 \text{ kJ}$$

$$57 \text{ g} \text{ ----- } x$$

$$114 \cdot x = 5080 \cdot 57$$

$$x = 2540 \text{ kJ}$$

Resposta letra **a**

**Entalpia de neutralização  $\Delta H_n^\circ$** 

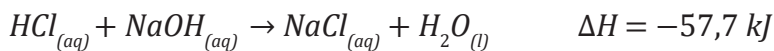
A entalpia de neutralização ( $\Delta H_n^\circ$ ) é outro tipo de entalpia de reação. Trata da variação de entalpia devido a reação de neutralização de 1 mol de  $H^+$  com 1 mol de  $OH^-$  para formação de 1 mol de  $H_2O$ , sob condições padrão (25°C, 1 atm).

Os valores de  $\Delta H_n^\circ$  serão sempre **negativos** ( $\Delta H_n^\circ < 0$ ). Isso ocorre porque reações entre ácidos e bases **liberam energia**, ou seja, são **exotérmicas**.

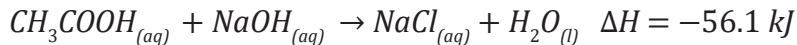


**Exemplos:**

Reação entre ácido clorídrico ( $HCl$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ )



Reação entre ácido acético ( $CH_3COOH$ ) a hidróxido de sódio ( $NaOH$ )



Essencialmente o que está ocorrendo para que resulte nessa liberação de energia é a formação de uma molécula de água:



Sendo assim, podemos concluir que, quando em proporções de 1 mol de  $H^+$ : 1 mol  $OH^-$ , as entalpias de neutralização entre **ácidos fortes** e **bases fortes** serão sempre **iguais** (-57,7 kJ), e a energia liberada por reações que envolvem **ácidos** ou **bases fracas** será **ligeiramente menor**.

**EXERCÍCIO RESOLVIDO****Exercício resolvido**

(UFJF 2016) A entalpia de neutralização corresponde ao calor liberado quando 1 mol de íons  $H^+$  reage com 1 mol de íons  $OH^-$  para a formação de 1 mol de  $H_2O$ . Com relação às entalpias de neutralização das reações abaixo, escolha a opção correta.



- a.  $\Delta H_1 > 0$  e  $\Delta H_2 < 0$
- b.  $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 0$
- c.  $\Delta H_1 = \Delta H_2 < 0$
- d.  $\Delta H_1 < \Delta H_2 < 0$
- e.  $\Delta H_1 < 0$  e  $\Delta H_2 > 0$

**Resolução:**

Resposta letra **c**

Os valores de entalpia de neutralização são exotérmicos, ou seja, sempre irão liberar calor para o meio. Como a proporção entre as duas reações é 1:1 e os ácidos e bases apresentados nas reações são fortes, os valores de  $\Delta H_1 = \Delta H_2 < 0$ .