



1. INTRODUÇÃO

As reações químicas, têm como um de seus aspectos mais importantes o aspecto energético que as acompanha.

A energia dos alimentos e da queima dos combustíveis fósseis que são utilizados diretamente pelo homem são fontes secundárias, pois a **fonte primária de energia do nosso planeta é o Sol**.

A energia transferida pelo Sol é acumulada, principalmente nos vegetais, pelo **processo fotossintético**, em que há a **transformação de energia luminosa em energia química** (armazenada nas ligações químicas das substâncias).

Quando uma reação química ocorre, há tanto quebra quanto formação de ligações e, conseqüentemente, liberação ou absorção dessa energia sob a forma de energia térmica.

A termoquímica é a ciência que estuda as transferências de calor associadas a uma reação química ou mudanças no estado físico de uma substância.

2. NATUREZA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Do ponto de vista termodinâmico, as reações químicas, ou processos químicos, podem ser classificadas como:

Processos Exotérmicos → Processos nos quais ocorre liberação de energia. Esses processos podem ser representados de forma simplificada como se segue:



Processos Endotérmicos → Processos nos quais ocorre absorção de energia. Esses processos também podem ser representados de forma simplificada:



Calor de reação é o nome dado à quantidade de calor liberado ou absorvido em uma reação química.

Unidades de energia no Sistema Internacional

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

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

3. CONCEITO DE ENTALPIA

Chamamos de entalpia (*enthalpein* = aquecer), simbolizado por H, o conteúdo global de energia (calor) de um sistema.

Para qualquer reação que ocorra a pressão constante, o calor de reação é exatamente igual a diferença de entalpia dos produtos e dos reagentes

3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A ENTALPIA

a) Quantidade de reagentes e produtos: a entalpia está diretamente relacionada ao mol de produto ou reagente

b) Temperatura: Mudanças de temperatura influenciam a entalpia. As variações de entalpia não são iguais para reagentes e produtos, o que provoca um ΔH na reação.

c) Estado físico: Quando temos uma reação no sentido sólido-vapor o sistema ganha calor a cada mudança de estado, enquanto no sentido vapor-sólido o sistema perde calor. Desse modo temos:

$$H_{\text{sólido}} < H_{\text{líquido}} < H_{\text{vapor}}$$

d) Estado alotrópico: Alotropia é o fenômeno em que uma substância simples forma outra substância simples, mudando em alguns casos somente a sua estrutura cristalina, como por exemplo, carbono grafite, enxofre (rômbico e monoclinico) e fósforo (vermelho e branco). Também existem outros casos de alotropia como o do oxigênio formando ozônio.

e) Dissolução: Quando uma substância é dissolvida em um solvente, essa dissolução provoca uma variação energética, podendo ser um fenômeno exotérmico ou endotérmico.

3.1 ENTALPIA PADRÃO

O estado padrão de uma substância é o seu estado físico mais comum e a variedade alotrópica mais estável à pressão de 1,0 atm e temperatura de 25°C.

Representa-se a entalpia padrão de uma substância por H^0 .

Se uma substância simples estiver no estado-padrão, a ela será atribuída a entalpia zero ($H = 0$). Logo para as substâncias possuem seus respectivos valores de entalpia, como é mostrado na tabela abaixo.

Substância	Entalpia
$H_{2(g)}$	Zero
$C_{(gr)}$	Zero
$O_{2(g)}$	Zero



$S_{(r)}$	Zero
$C_{(d)}$	Diferente de zero
$O_{2(l)}$	Diferente de zero
$H_2O_{(l)}$	Diferente de zero

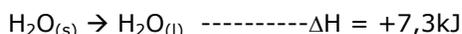
Se a reação apresenta um único produto e os reagentes são substâncias simples no estado-padrão ($H=0$), o ΔH da reação é numericamente igual à entalpia do produto.

3.2 VARIAÇÃO DE ENTALPIA (ΔH)

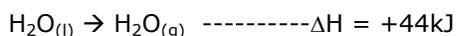
Todos os processos químicos estão sujeitos a variações de entalpia. Essas variações de entalpia são dadas pela diferença entre o somatório das entalpias das substâncias envolvidas após o processo, os produtos, e o somatório das entalpias das substâncias envolvidas antes do processo, os reagentes. Essa variação também pode ser nula embora raramente isso ocorra.

Exemplos:

→ Variação de entalpia durante a fusão da água:

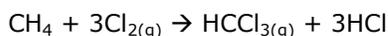


→ Variação de entalpia durante a vaporização da água:



Obs: Nos dois exemplos acima, temos a passagem de um estado de menor agitação das moléculas para um outro estado de maior agitação. Ou seja, ocorre a passagem de um nível de menor energia para um de maior energia, o que resulta em um ΔH positivo e significa que nos dois exemplos está havendo absorção de energia (aumento de valor), ou seja, temos um processo endotérmico.

→ Reação Exotérmica:



$$\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$$

Obs: O exemplo retrata a passagem de um estado de maior entalpia para um estado de menor entalpia, retratado pelo sinal negativo do ΔH . Dessa forma temos um processo no qual temos uma liberação de energia (diminuição de valor), um processo exotérmico.

Dessa forma podemos concluir que:

Processos Endotérmicos----- $\Delta H > 0$
Processos Exotérmicos----- $\Delta H < 0$

Onde: $\Delta H = H_p - H_r$

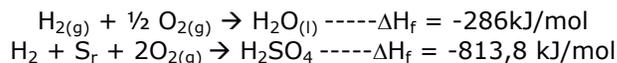
O calor envolvido recebe uma denominação diferente dependendo do tipo de reação.

Reação de formação → calor de formação;
Reação de combustão → calor de combustão;
Reação de neutralização → calor de neutralização.

3.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Quantifica a energia liberada ou absorvida na formação de 1 mol de um composto a partir dos elementos, no estado padrão ($H=0$).

Exemplos:



Obs: Observe que pela definição de variação de entalpia temos para o 1º exemplo acima:

$$\Delta H = H [H_2O_{(l)}] - H [H_{2(g)}] - \frac{1}{2} H [O_{2(g)}]$$

Dessa forma, como a entalpia do H_2 e do O_2 são nulas, por se tratarem de substâncias simples nos seus estados padrões,

$$\Delta H_f = H [H_2O_{(l)}] = -286 \text{ kJ/mol.}$$

Analogamente, para o segundo exemplo pode-se demonstrar que:

$$\Delta H_f = H [H_2SO_4] = -813,8 \text{ kJ/mol}$$

O mesmo pode, ainda, ser provado para todas as outras substâncias, permitindo a seguinte conclusão:

entalpia de formação = entalpia da substância
ou,
 $\Delta H_f (\text{substância}) = H (\text{substância})$

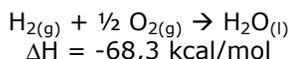
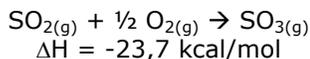
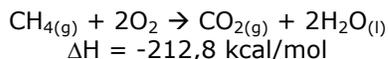
3.4 ENTALPIA DE COMBUSTÃO

São classificadas como reações de combustão aquelas em que uma substância, denominada combustível, reage com o gás oxigênio (O_2), denominado comburente, liberando energia na forma de calor. Por serem sempre exotérmicas, as reações de combustão apresentam $\Delta H < 0$.

A entalpia de combustão quantifica a energia liberada na combustão completa de 1 mol de uma substância no estado padrão e estado físico habitual.



Exemplos:



3.5 ENERGIA DE LIGAÇÃO

A energia de ligação é a energia absorvida na quebra de 1 mol de ligações químicas entre dois átomos, no estado gasoso, a 25°C e 1 atm. Dessa forma, pode-se dizer que:

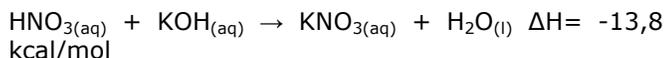
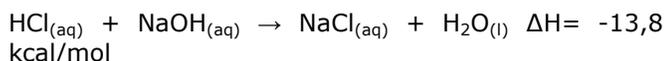
Quebra de Ligações → Absorção de Energia
Formação de Ligações → Liberação de Energia

Obs: As entalpias das reações químicas estão diretamente relacionadas às energias de ligação. Isso ocorre porque em qualquer reação química ocorrem quebras e formações de ligações. Todavia, nosso estudo não será aprofundado nesse assunto, se limitando a cálculos de variações de entalpia via uso das entalpias de formação.

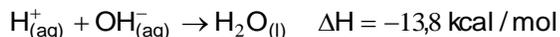
3.6 ENERGIA DE NEUTRALIZAÇÃO

É a variação de energia observada na neutralização de 1 mol de íons H^+ com 1 mol de íons OH^- ambos em soluções diluídas.

Exemplos:



Quando a neutralização ocorre entre um ácido e uma base fortes, o calor de neutralização é praticamente constante, pois a única reação que ocorre é:



Caso o ácido e a base forem fracos, logicamente, que esse valor muda para cada caso.

4. LEI DE HESS

Nem sempre é possível sintetizar um determinado composto com uma única reação. Para sintetizarmos esses compostos torna-se necessária uma reação dividida em diversas etapas. O cálculo das entalpias

dessas reações relaciona-se com a Lei de Hess que diz que:

“A variação de entalpia de uma reação depende apenas do estado inicial dos reagentes e do estado final dos produtos”

A Lei de Hess possui três propriedades, sendo elas:

1ª – O valor numérico do ΔH de uma reação é diretamente proporcional à quantidade (massa ou mols) de reagentes e produtos

2ª – A reação direta e a reação inversa apresentam o mesmo valor de ΔH em módulo, porém com sinal trocado.

3ª – A aditividade das equações termoquímicas, pois a etapa global pode ser expressa pela soma de duas ou mais outras etapas intermediárias, e como consequência o ΔH global da equação é a soma dos ΔH das etapas individuais.

Tomemos como exemplo a seguinte reação:



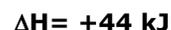
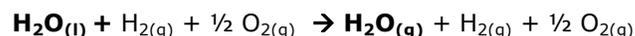
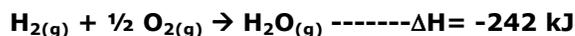
Poderíamos obter $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ em duas etapas:



Somando essas equações obtém-se:



+



Pode-se simplificar o resultado de modo a obter:



Dessa forma pode-se observar a validade da Lei de Hess para a reação dada.

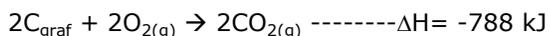
A seguir o leitor encontrará um passo-a-passo com os procedimentos básicos necessários para a obtenção da equação principal desejada, bem como da variação da entalpia total da reação.

Embora o exemplo trate de uma reação particular, o procedimento básico pode ser empregado em qualquer tipo de reação.

1º Passo: Equacionar as equações conhecidas de forma a obter os mesmos coeficientes da reação desejada. Nesse caso deve-se:

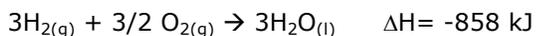


a) multiplicar a 1ª reação conhecida por 2 mols de modo a obter:



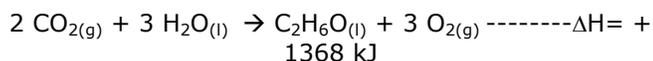
Observe-se que a quantidade de C_{graf} agora está de acordo com a reação desejada.

b) multiplicar a 2ª reação por 3 mols de modo a obter:



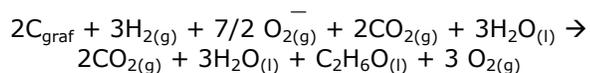
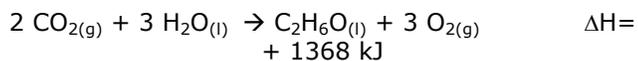
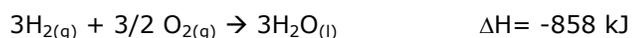
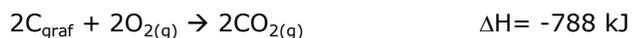
Observe-se que a quantidade de H_2 agora está de acordo com a reação desejada.

c) inverter a última reação de modo a obter:



Observe-se que não só a quantidade, como também a posição em que o etanol aparece dentro da equação estão de acordo com a reação desejada. Observe-se, ainda, que o sinal do ΔH também é invertido.

2º Passo: Somar as equações procedendo da mesma forma com seus respectivos ΔH 's e eliminar os termos que aparecem em mesma quantidade dos 2 lados da equação química.



$$\Delta H = -278 \text{ kJ}$$

Simplificando o resultado obtemos:

$2 C_{\text{graf}} + 3 H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow C_2H_6O_{(l)} \quad \Delta H = -278 \text{ kJ}$
Desse modo concluímos que a variação da entalpia da reação desejada é $\Delta H = -278 \text{ kJ}$.