

TERMOQUÍMICA

Estuda as trocas de calor que ocorrem entre um sistema onde se desenvolve uma reação química e o meio ambiente, assim como o possível aproveitamento dessa troca de calor na realização do trabalho.

ATENÇÃO!

Não confunda CALOR com TEMPERATURA.

Calor é a energia em trânsito que flui de um sistema a outro.

Temperatura é a medida da energia cinética média das partículas de um corpo ou sistema.

Por meio de aparelhos chamados calorímetros, é possível medir experimentalmente o calor liberado ou absorvido numa reação química.

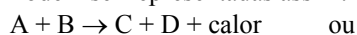
REAÇÕES EXOTÉRMICAS E ENDOTÉRMICAS

Conforme uma reação química libere ou absorva calor em relação ao meio ambiente, a variação de entalpia poderá ser classificada em:

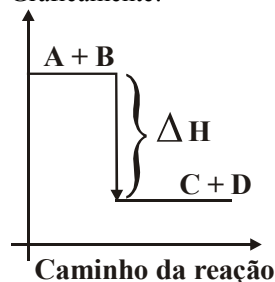
Reações Exotérmicas

São aquelas que liberam calor.

Podem ser representadas assim:



Graficamente:



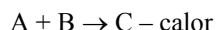
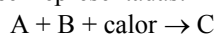
$$HR > HP$$

$$\Delta H = HP - HR < \text{zero}$$

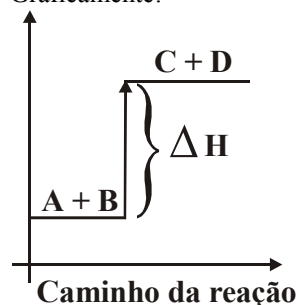
Reações Endotérmicas

São aquelas que absorvem calor.

Podem ser representadas:



Graficamente:



$$HR < HP$$

$$\Delta H = HP - HR > \text{zero}$$

OBS.: As reações exotérmicas são as que caminham de um estado mais energético para outro menos energético.

Assim, os produtos de reações exotérmicas normalmente são mais estáveis que os produtos de reações endotérmicas.

ENTALPIA PADRÃO (ΔH°)

Quando os valores de ΔH são medidos nas condições padrão:

Pressão = 1 atmosfera

T = 25°C

Forma alotrópica mais estável

Fase de agregação mais comum.

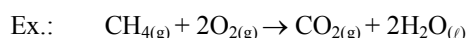
IMPORTANTE!

Por convenção, toda substância simples, no estado padrão tem entalpia igual a zero.

TIPOS DE CALORES DE REAÇÃO OU TIPOS DE ΔH

Entalpia Padrão de Combustão

É a variação de entalpia (ΔH°) envolvida na combustão completa de 1 mol de uma determinada substância, supondo-se no estado padrão todas as substâncias envolvidas nessa combustão.



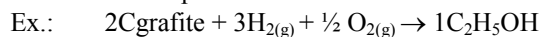
OBS.: - Toda reação de combustão é exotérmica.

Os alimentos são os combustíveis do nosso corpo.

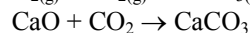
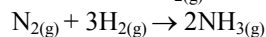
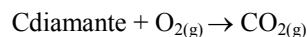
A escolha de combustíveis a serem usados nas indústrias é dada por fatores, tais como: poder calorífico, preço por quilo e menos poluentes.

Entalpia Padrão de Formação

É a variação de entalpia (ΔH°) envolvida na formação de 1 mol de uma determinada substância, a partir das substâncias simples correspondentes, admitindo-se todas no estado padrão.



ATENÇÃO!



Não definem calores padrões de formação.

Entalpia Padrão de Neutralização

É a variação de entalpia (ΔH°) envolvida na neutralização de um ácido por uma base, em quantidades estequiométricas corretas, ambos em soluções aquosas diluídas.



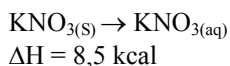
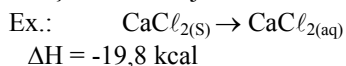
OBS.: - Toda reação de neutralização ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) é exotérmica.

- Ácidos e bases fortes o ΔH de neutralização é constante ($\Delta H \cong -13,8 \text{ kcal}$ ou $-51,7 \text{ kJ}$).

- Ácidos e bases fracas o ΔH será menor, pois uma parte da energia que seria liberada pela reação, é gasta no trabalho de ionização do ácido ou da dissociação da base.

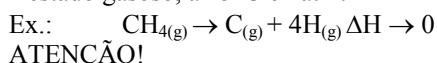
Entalpia Padrão de Dissolução

É a variação de entalpia (ΔH°) envolvida na dissolução de 1mol de determinada substância numa quantidade de água suficiente para que a solução obtida seja diluída.



Energia de Ligação

É a variação de entalpia verificada na quebra de 1mol (6×10^{23}) de uma determinada ligação química, supondo-se todas as substâncias no estado gasoso, a 25°C e 1atm.



O processo de romper ligações químicas é endotérmico (ΔH positivo) e o de estabelecer ligações é exotérmico (ΔH negativo).

CÁLCULOS DO ΔH DE UMA REAÇÃO

O ΔH pode ser medido com precisão em um calorímetro, no entanto é necessário que a reação satisfaça uma série de condições:

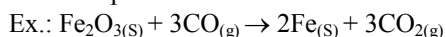
- Seja rápida, para que o calor possa fluir sem perdas;
- Seja completa, para evitar correções caso alguma parte dos reagentes não participassem do processo;
- Não apresente reações secundárias, para garantir que todo calor envolvido na reação venha da transformação do reagentes nos produtos finais e não de reações paralelas.
- Na prática, as reações que melhor se enquadram nessas condições são as de combustão.
- No entanto, o número de reações cujo calor pode ser medido experimentalmente com precisão é bastante limitado.

Teoricamente é possível calcular o ΔH também, sem que seja preciso todas essas condições. Pode-se calcular através dos calores de formação, das energias de ligação e Lei de Hess.

Cálculo do ΔH através das Entalpias de Formação

Se forem fornecidos todos os calores de formação, basta fazer:

$\Delta H = H_p - H_r$



Dados:

ΔH_f^0 do $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} = -196,5 \text{ kcal/mol}$

ΔH_f^0 do $\text{Fe}_{(s)} = \text{zero}$

ΔH_f^0 $\text{CO}_{(g)} = -26,4 \text{ kcal/mol}$

ΔH_f^0 $\text{CO}_{2(g)} = -94,1 \text{ kcal/mol}$

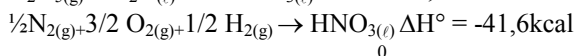
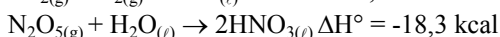
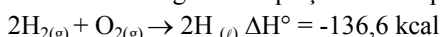
$\Delta H_{\text{reação}} = [2.0 + 3.(-94.1)] - [1x(-196,5) + 3.(-26,4)] = \Delta H_{\text{reação}} = -6.6 \text{ kcal}$

Cálculo do ΔH através da Lei de Hess

O ΔH envolvido numa reação química, sob determinadas condições experimentais, depende exclusivamente da entalpia inicial dos reagentes e da entalpia final dos produtos, seja a reação executada em uma única etapa, seja executada em várias etapas sucessivas.

EXERCÍCIO EM SALA

São dadas as seguintes equações termoquímicas:



Qual a entalpia de formação (ΔH_f°) do óxido de nitrogênio V?

R =

Cálculo do ΔH através das Energias de Ligação

Reagentes	→	Produtos
↓		↓
Quebram-se ligações		Formam-se ligações
↓		↓
(+) Er		(-) Ep

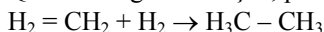
$\Delta H = Er + (-Ep)$

EXERCÍCIO EM SALA

01. (UCSAL) Considerando os seguintes dados:

Ligação	Energia de ligação
H – H	104 kcal/mol de ligações
C – H	99 kcal/mol de ligações
C – C	83 kcal/mol de ligações
C = C	147 kcal/mol de ligações

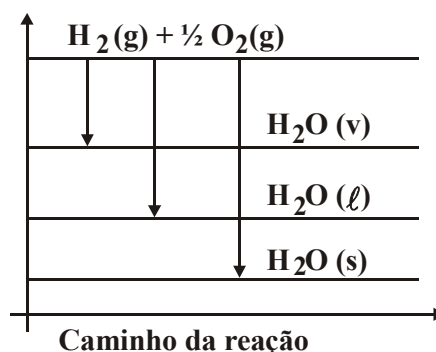
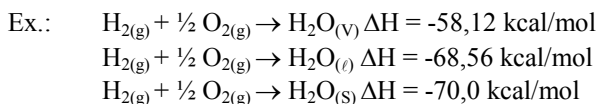
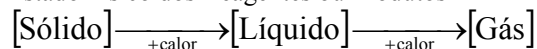
Qual a energia na reação, por mol de hidrogênio consumido?



R =

FATORES QUE INFLUENCIAM O ΔH

Estado Físico dos Reagentes ou Produtos



Influência da Alotropia

Como regra geral podemos dizer que a forma cristalina de entalpia maior é mais reativa; a de entalpia menor é mais estável, e mais abundante quando ocorre na natureza.

ATENÇÃO!

Os mais estáveis são: Grafite, Enxofre rômboico, Fósforo vermelho, Oxigênio comum (O₂)

Influência da Dissolução

Existem dissoluções exotérmicas e endotérmicas.

Dependem do soluto e do solvente.

Dissoluções em ácidos são exotérmicas e liberam calor até um certo limite.

Ex.:

Nº de mols de água usado na dissolução	Calor liberado ΔH(kcal)
0	0
1	-6,7
2	-9,8
4	-13,0
8	-15,1
16	16,8
20	-20,2
00	-20,2

Essa quantidade máxima de calor, que é liberada pela dissolução, é denominada entalpia ou calor de diluição total ou infinita.

Influência da Temperatura

Ex.: $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)} \quad \Delta H = -44000$
Cal a 15°C

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)} \quad \Delta H = -44056$
Cal a 75°C

Influência da Pressão

A pressão praticamente não influi nos calores de reações que envolvam sólidos e líquidos. Mesmo em reações que envolvam gases, a influência da pressão é muito pequena, e só se torna perceptível em pressões elevadíssimas ($\cong 1000\text{atm}$).

ESPONTANEIDADE DE UMA REAÇÃO

Uma reação é tanto mais espontânea quanto mais negativo for o valor de seu ΔH, mas esse não é o único critério para avaliar a espontaneidade de uma reação.

O melhor critério para avaliar a espontaneidade é o ΔG (variação da energia livre), segundo a equação:

$$\Delta H = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

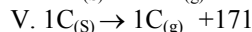
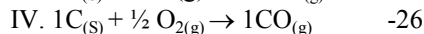
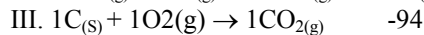
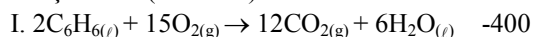
Onde nesta equação, o ΔH representa a energia liberada ou absorvida pela reação e o produto da temperatura absoluta pela variação de entropia (ΔS), representa a energia gasta pelo sistema para se reorganizar.

OBS.: ΔS – variação de entropia mede a desordem do sistema. “A entropia do universo tende a aumentar”. (2ª Lei da Termodinâmica)

TESTES

01. (UFS) Sendo dadas as entalpias das seguintes reações:

Reações ΔH (kcal/mol)



Assinale a(s) proposição(ões) verdadeira(s) para as condições dadas.

0 0 A equação que representa a reação mais exotérmica é a V.

1 1 A reação III ocorre com liberação de calor.

2 2 A reação que representa a substância com maior calor de combustão é a II.

3 3 A reação I requer uma quantidade 3 vezes maior de oxigênio, por molécula reagente, em comparação com a reação II.

4 4 Um hidrocarboneto queima produzindo CO₂ e H₂O.

5 5 Na reação V, o C_(g) tem um conteúdo energético menor que o C_(s).

02. (UFBA) Em relação aos aspectos energéticos envolvidos nas transformações químicas, pode-se afirmar:

0 0 O calor da reação $C(\text{diamante}) + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$, a 25°C e 1atm, corresponde ao calor padrão de formação do dióxido de carbono.

1 1 O calor da reação $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)}$, a 25°C e 1atm, corresponde ao calor padrão de formação do óxido nítrico.

2 2 Um sistema não adiabático que necessite de energia para se transformar fará o ambiente ao seu redor perder calor.

3 3 A energia de ligação C – H, no metano, é igual a +415,5kJ de acordo com a equação termoquímica: $C_{(g)} + 4H_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H = -1662\text{kJ}$

4 4 O valor de ΔH ed uma transformação depende exclusivamente do estado físico dos reagentes.

5 5 Uma transformação química, para poder ser utilizada como fonte de energia, tem necessariamente ΔH < 0.

03. (UFBA) $C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$ a equação balanceada representa a reação do etanol com o oxigênio, e a tabela abaixo apresenta os valores de calor padrão de formação de alguns compostos, a 25°C.

Composto	ΔH^f kcal . mol ⁻¹
C ₂ H ₅ OH _(l)	-66,4
CO _{2(g)}	-94,1
H ₂ O _(g)	-57,8

Com base nessas informações, pode-se afirmar:

0 0 A equação acima representa a reação de combustão completa do etanol.

1 1 A combustão completa do etanol, a 25°C, libera 66,4kcal/mol.

- 2 Se a densidade do etanol, a 25°C, é de aproximadamente 0,8g/ml, a combustão completa de 115ml, desse composto libera 590,4kcal.
- 3 Se o calor padrão de combustão do metanol é -173,6kcal/mol, uma mistura combustível constituída por quantidades equimolares desse composto e de etanol apresenta maior calor de combustão que o etanol puro.
- 4 Se a reação indicada for realizada num sistema termicamente isolado, observar-se-á a elevação na temperatura do sistema.

04. (Fuvest) Na reação representada por $\text{CH}_4 \text{ (g)} + 4 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CCl}_4 \text{ (l)} + 4 \text{ HCl (g)}$ há liberação de 108 kJ de energia térmica por mol de HCl formado. Nas mesmas condições, qual será a energia térmica liberada na formação de 73,0 g de HCl (g) ?
- 54 kJ.
 - 108 kJ.
 - 162 kJ.
 - 216 kJ.
 - 432 kJ.

05. (F.C.Chagas) Considere os seguintes dados relacionados à combustão de compostos de fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$:
- I. A combustão de 3,2 gramas deste composto forneceu 17 kcal.
- II. A combustão de 1 mol deste composto forneceu 170 kcal.
- Qual o valor de n na fórmula acima?
- 5
 - 4
 - 3
 - 2
 - 1

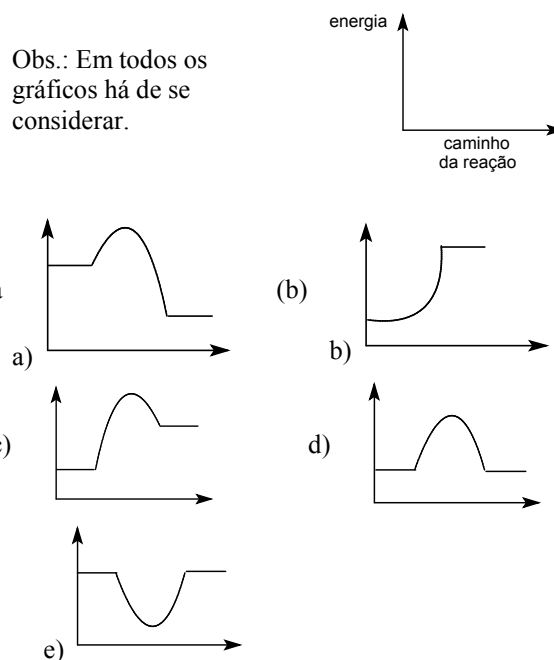
06. (Esal-Lavras) Dadas as reações:
- I. $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 94 \text{ kcal}$
- II. $\text{F}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ F (g)} - 37000 \text{ cal}$
- Podemos afirmar que:
- I e II são endotérmicas.
 - I e II são exotérmicas.
 - I é exotérmica e II endotérmica.
 - I é endotérmica e II exotérmica.
 - Ambas podem ser tanto endotérmica quanto exotérmica.

07. (F.C.Chagas) Qual das reações abaixo, no sentido indicado, libera a maior quantidade de energia por mol de produto formado?

- $2 \text{ C (s)} + 4 \text{ H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ CH}_3\text{OH (g)} ; \Delta H = -96 \text{ kcal}$
- $9 \text{ C (s)} + 10 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{C}_9\text{H}_{20} \text{ (l)} ; \Delta H = -66 \text{ kcal}$
- $2 \text{ C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ CO (g)} ; \Delta H = -52 \text{ kcal}$
- $5 \text{ I}_2 \text{ (s)} \longrightarrow 5 \text{ I}_2 \text{ (g)} ; \Delta H = +75 \text{ kcal}$
- $3 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ O}_3 \text{ (g)} ; \Delta H = +68 \text{ kcal}$

08. (Londrina) Um material gasoso que se liquefaz e, em seguida, se solidifica:
- absorve energia, nos dois processos.
 - libera energia nos dois processos.
 - libera energia no primeiro processo e absorve no segundo.
 - absorve energia no primeiro processo e libera no segundo.
 - mantém constante sua energia.

09. (Volta Redonda) A única curva entre as representadas abaixo que caracteriza uma reação exotérmica é:

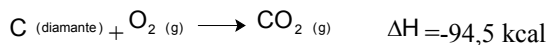
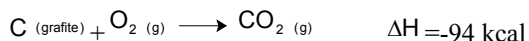


10. (Vunesp) “A variação da entalpia numa reação global é igual à soma das variações de entalpia das etapas individuais”. Esta é a lei de:
- Henry.
 - Arrhenius.
 - Hess.
 - Graham.
 - Dalton.

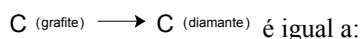
11. (OmeC) Analise as seguintes proposições:

- I. A quantidade de calor despreendida ou absorvida em uma transformação é função exclusiva dos estados intermediários, independentemente dos estados inicial e final.
II. Quer uma transformação química se realize em uma, quer em várias etapas, a quantidade de calor despreendida ou absorvida é a mesma.
III. A quantidade de calor despreendida ou absorvida em uma reação química independe das massas dos reagentes.
IV. O calor de formação é a quantidade de calor despreendida ou absorvida na reação de formação de 1 mol de uma substância, a partir de seus constituintes elementares.
- a) Apenas a proposição I é certa.
b) Apenas a proposição II é certa.
c) As proposições I e III são certas.
d) As proposições II e IV são certas.
e) Nenhuma das alternativas anteriores.

12. (F. Zona Leste) Dadas as seguintes reações:

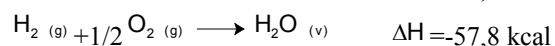
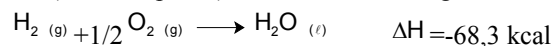


O valor de ΔH para o processo



- (a) +0,5 kcal.
(b) +188,5 kcal.
(c) -188,5 kcal.
(d) -0,5 kcal.
(e) n.d.a.

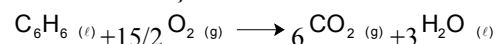
13. (F. S. Leopoldo) Considerando os seguintes dados:



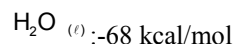
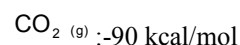
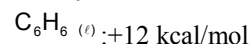
o calor necessário para vaporizar 1,00 g de água será aproximadamente:

- (a) 580 cal
(b) 1050 cal.
(c) 10,5 cal
(d) 68,3 kcal.
(e) 126,1 kcal.

14. (V. São Francisco) Qual a variação de entalpia em kcal/mol da reação:



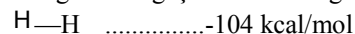
a 25 °C e 1 atm, sendo dadas as seguintes entalpias de formação:



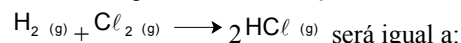
- (a) -162.
(b) 138.
(c) -282.

- (d) 612.
(e) -732.

15. (F. S. Leopoldo) Conhecendo-se as seguintes energias de ligação no estado gasoso:

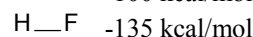


conclui-se que o calor da reação ΔH de



- (a) +206 kcal.
(b) -103 kcal.
(c) +59 kcal.
(d) -44 kcal.
(e) +22 kcal.

16. (PUC) Com as seguintes energias de ligação:



é possível prever a energia total envolvida na reação:



essa energia será (em valor absoluto):

- (a) 362 kcal.
(b) 335 kcal.
(c) 216 kcal.
(d) 54 kcal.
(e) 27 kcal.