

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa

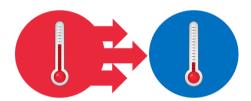
Termoquímica

A termoquímica estuda a **energia que é liberada ou absorvida**, sob a forma de **calor**, a pressão constante, em processos de interesse da química, como as mudanças de estado físico e as reações químicas.

Através do estudo da termoquímica, é possível:

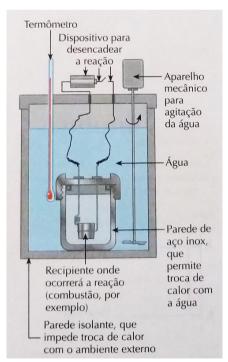
- > conhecer como se faz a medida do calor envolvido em uma reação química;
- prever o calor que será liberado ou absorvido em uma reação química mesmo sem realizá-la:
- conhecer como os dados referentes à energia envolvida em processos químicos permitem que previsões úteis sejam feitas.

Calor: energia transferida entre dois corpos (ou entre diferentes partes de um mesmo corpo) que têm temperaturas diferentes.



O calor sempre flui espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio, até que ambos passem a ter a mesma temperatura.

A quantidade de calor liberada ou absorvida durante uma mudança de estado físico ou uma reação química pode ser determinada utilizando um equipamento chamado de **calorímetro**.



Calorímetro de combustão

(Fonte: PERUZZO; CANTO, 2003)

No calorímetro de combustão, por exemplo, é possível determinar a energia liberada, na forma de calor, durante reações de combustão. A energia liberada nesses processos é absorvida pela água contida no calorímetro. Assim, a variação da temperatura da água é utilizada para calcular a quantidade de energia envolvida no processo, através da equação abaixo:

$Q = m \times c \times \Delta t$

Onde:

Q: quantidade de calor

m: massa de água utilizada no calorímetro

c: calor específico da água (1 cal/g.K)

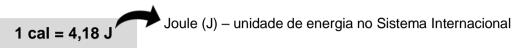
Δt: variação da temperatura da água (tf-ti)

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa

Caloria (cal): quantidade de calor necessária para elevar em 1°C a temperatura de 1 g de água.

Exemplo: para elevar em 1 °C a temperatura de 100 g de água será necessário fornecer 100 cal.



Entalpia

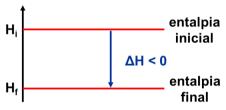
É uma grandeza que informa a quantidade de energia de um sistema que pode ser transformada em calor em um processo a pressão constante.

Há processos que liberam e outros que absorvem calor...

Processos exotérmicos – processos que liberam calor.

Exemplo: combustão do álcool (energia liberada é transferida para as vizinhanças como calor).

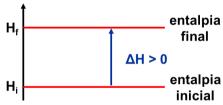
Entalpia (energia) diminui Variação da entalpia (ΔH) será **negativa** $\Delta H = H_f - H_i < 0$



<u>Processos endotérmicos</u> – processos que absorvem calor.

Exemplo: fusão do gelo (gelo absorve calor a partir das vizinhanças, o que provoca a sua fusão).

Entalpia (energia) aumenta $\mbox{Variação da entalpia } (\Delta \mbox{H}) \mbox{ será } \mbox{\bf positiva}$ $\Delta \mbox{H} = \mbox{H}_{\rm f} - \mbox{H}_{\rm i} > 0$





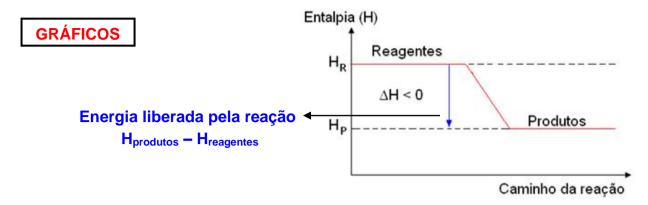
Quantidade de energia liberada ou absorvida por um sistema, à pressão constante

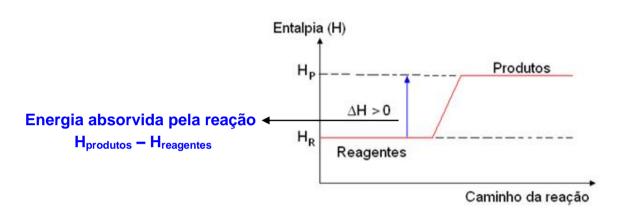
Pode ser calculada:

- a partir de gráficos;
- a partir da entalpia de formação das substâncias que participam da reação;
- através da Lei de Hess, somando algebricamente equações com variações de entalpia já conhecidas, de modo a obter a equação desejada;
- a partir das energias de ligação existentes nas moléculas das substâncias que participam da reação.

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa





ENTALPIA-PADRÃO DE FORMAÇÃO (ΔH_f°)

Variação de entalpia observada durante a formação de 1 mol de um composto a partir de **substâncias simples**, que estejam em **condições-padrão** (25 °C e 1 atm) e no **estado físico** e **forma alotrópica mais estável**.

Exemplo:

$$2 C_{(graf)} + 3 H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow C_2 H_6 O_{(I)}$$
 $\Delta H_f^{\circ} = -277.6 \text{ kJ/mol}$ $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$ $\Delta H_f^{\circ} = -45.9 \text{ kJ/mol}$

Substâncias simples no estado-padrão, estado físico e variedade alotrópica mais estáveis possuem ΔH_f° igual a zero.

Exemplo:

 $C_{(graf)} \rightarrow C_{(graf)}$ $\Delta H_f^{\circ} = 0 \text{ kJ/mol}$ $O_{2(g)} \rightarrow O_{2(g)}$ $\Delta H_f^{\circ} = 0 \text{ kJ/mol}$

Para estas substâncias nenhuma alteração ocorre

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa

Determinação da entalpia de reação a partir das entalpias-padrão de formação

$$\Delta \mathsf{H}^{\circ} = [\sum n \times \Delta H_{f}^{\circ}(produtos)] - [\sum n \times \Delta H_{f}^{\circ}(reagentes)]$$

Onde:

Σ - somatório:

N - coeficiente estequiométrico de cada substância.

Exemplo:

Qual a ΔH° da reação abaixo?

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}$$

Dados:

$$2~C_{(graf)} + 2~H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)} \hspace{0.5cm} \Delta H_f{}^o = +~52,4~kJ/mol$$

$$H_{2(g)} \rightarrow H_{2(g)}$$
 $\Delta H_f^{\circ} = 0 \text{ kJ/mol}$

$$2 C_{(graf)} + 3 H_{2(g)} \rightarrow C_2 H_{6(g)}$$
 $\Delta H_f^{\circ} = -84,0 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta \mathsf{H}^{\circ} = \left[\sum n \times \Delta H_{f}^{\circ}(produtos)\right] - \left[\sum n \times \Delta H_{f}^{\circ}(reagentes)\right]$$

$$\Delta H^{\circ} = [1 \times (-84 \text{ kJ/mol})] - [1 \times (+52,4 \text{ kJ/mol}) + 1 \times (0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H^{\circ} = -136,4 \text{ kJ/mol}$$

LEI DE HESS

Numa reação química, a variação de entalpia (ΔH) depende apenas dos estados final e inicial, desde que a temperatura e pressão sejam iguais. Em outras palavras, independentemente de uma reação ocorrer em uma ou em várias etapas e de quais sejam essas etapas, a variação de entalpia para uma reação será sempre a mesma, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

ΔH não depende do caminho da reação!!!



A variação de entalpia de uma reação pode ser obtida a partir da soma das variações de entalpia das etapas em que essa reação pode ser desmembrada (reações intermediárias), mesmo que esse desmembramento seja apenas teórico.

A Lei de Hess permite que trabalhemos com equações termoquímicas como se fossem equações matemáticas. Ao somarmos equações, o ΔH da reação resultante será à soma dos ΔH s das etapas somadas.

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa

- Por vezes, ao relacionar equações para serem somadas a fim de obter uma determinada equação global de interesse, devemos inverter o sentido de uma ou mais reações, sendo necessário alterar o sinal do valor de ΔH da reação que foi invertida;
- Além disso, as vezes é conveniente multiplicar uma equação inteira por um certo número. Nesse caso, o valor de ΔH dessa reação deve ser multiplicado por esse mesmo número inteiro.

Exemplo:

Calcule o calor da reação representada pela equação:

$$2 C_{(g)} + 3 H_{2(g)} \rightarrow C_2 H_{6(g)}$$

Dados:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
 $\Delta H = -94,1 \text{ kcal}$ $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H = -68,3 \text{ kcal}$ $C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ $\Delta H = -327,7 \text{ kcal}$

2 C + 2
$$O_2$$
 \rightarrow 2 CO_2 (multiplicada por 2) ΔH = 2 x (- 94,1) = - 188,2 kcal 3 H₂ + 3/2 O_2 \rightarrow 3 H₂O (multiplicada por 3) ΔH = 3 x (- 68,3) = - 204,9 kcal ΔH = 0 + 2 ΔC_2 \rightarrow C₂H₆ + 7/2 ΔC_2 (equação foi invertida) ΔH = + 327,7 kcal ΔC_2 ΔC_2 ΔC_2 ΔC_3 ΔC_4 ΔC_2 ΔC_2 (equação foi invertida) ΔC_4 = -65,4 kcal

ENERGIA DE LIGAÇÃO

É a energia necessária para "quebrar" um mol de uma dada ligação, a fim de se obter átomos isolados no estado gasoso.

Em uma reação química ocorre a quebra e a formação de ligações. Esses dois processos ocorrem de forma concomitante, durante uma colisão efetiva entre os reagentes (assunto que será discutido no material sobre Cinética Química), mas podem ser tratados como se ocorressem de forma sucessiva, visto que a variação de entalpia não depende do caminho pelo qual a reação ocorre.

A quebra de uma ligação química é um processo endotérmico.

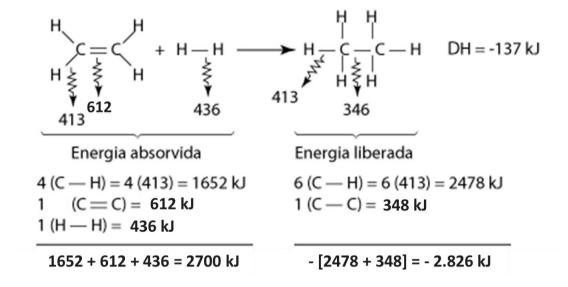
A formação de uma ligação química é um processo exotérmico.

De posse dos valores de energias de ligação, podemos calcular a variação de entalpia para uma reação, em fase gasosa, dividindo-a teoricamente em uma etapa de quebra de ligações e outra de formação de ligações.

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa

- Inicialmente, deve ser calculada a quantidade de energia para quebrar as ligações existentes nos reagentes. Essa primeira etapa é endotérmica (ΔH_{quebra} > 0);
- A seguir, deve ser calculada a quantidade de energia liberada durante a formação das ligações existentes nos produtos. Essa segunda etapa é exotérmica (ΔH_{formação} < 0).
- > O ΔH da reação global corresponde à soma algébrica: ΔH_{quebra} + ΔH_{formação}.
 Exemplo:



$$\Delta H_{\text{quebra}} + \Delta H_{\text{formação}} = 2700 + (-2826) = -126 \text{ kJ}$$

TABELA 4	Alguns exemplos de energia de ligação (∆H _L), em kJ/mol						
Ligação	ΔH_L	Ligação	ΔH_L	Ligação	ΔH_L	Ligação	ΔH_{L}
н-н	436*	$C\ell - C\ell$	242*	С-Н	412	C-F	484
0-0	157	Br — Br	193*	C-C	348	$C-C\ell$	338
0=0	496*	1-1	151*	C = C	612	C — Br	276
N-N	163	H-F	565*	C≡C	837	C-I	238
N=N	409	$H-C\ell$	431*	C-O	360	о-н	463
$N \equiv N$	944*	H-Br	366*	C = O	743	N-H	388
F-F	158*	H-I	299*	C-N	305	N-O	210

^{*} Energia de ligação na molécula biatômica correspondente. Nos demais casos, o valor é uma **média** de valores obtidos de várias moléculas em que existe a ligação mencionada.

Fonte: ATKINS, P.; JONES, L. Chemical principles: the quest for insight. 4. ed. Nova York: Freeman, 2008. p. 254.

Disciplina: Química

Professora: Vanize Caldeira da Costa

Aspectos estequiométricos da termoquímica

Os cálculos estequiométricos permitem relacionar a quantidade de substância consumida ou produzida (em massa, mols, volume, número de moléculas etc) com a quantidade de calor liberada ou absorvida durante uma reação química.

Assim, é possível estimar:

- Qual é o calor liberado ou absorvido quando determinada quantidade de uma certa substância é consumida ou produzida?
- Qual quantidade de determinada substância deve ser consumida ou produzida para que determinada quantidade de calor seja liberada ou absorvida?

Exemplo 1:

A entalpia-padrão de combustão do etanol (C_2H_6O) líquido é -1.367 kJ/mol e sua densidade é 0,80 g/mL. Qual é a energia liberada na queima de 1,0 L de etanol?

$$C_2H_6O_{(l)} + 3 O_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O_{(l)}$$
 $\Delta H = -1.367 \text{ kJ/mol}$

De acordo com a densidade do etanol, cada mililitro desta substância tem massa de 0,8 g, logo, 1,0 L (1000 mL) de etanol tem massa de 800 g (0,8 g x 1000 mL).

Considerando a estequiometria da reação, 1 mol de etanol é consumido para que a quantidade de calor mencionada acima seja liberada...

1 mol
$$C_2H_6O$$
 --- -1.367 kJ 46 g de C_2H_6O (massa de 1 mol de etanol) --- -1.367 kJ 800 g de C_2H_6O --- x

x = -23800 kJ

Exemplo 2:

(UERJ) As denominações combustível "limpo" e combustível "verde" são empregadas em relação ao hidrogênio, pelo fato da sua queima provocar baixo impacto ambiental.

Observe a reação química da combustão do hidrogênio, representadas abaixo:

$$2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O_{(g)}$$
 $\Delta H = -116,24 \text{ kcal}$

Utilizando os dados acima e supondo suficiente a quantidade de oxigênio, é possível estabelecer o valor de hidrogênio que, ao ser queimada, produzirá energia equivalente a 232,48 kcal. Esse valor, em gramas, é igual a:

De acordo com a reação descrita acima, a queima de 2 mols de H₂ libera -116,24 kcal de energia.

2 mols de
$$H_2$$
 ---- -116,24 kcal 4 g de H_2 (massa de 2 mols de H_2) ---- -116,24 kcal x ---- -232,48 kcal $\mathbf{x} = \mathbf{8,0}$ g

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2012.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. Química na abordagem do cotidiano. São Paulo: Moderna, 2003.