

Termoquímica é a área da química responsável pelo estudo das trocas de calor no meio reacional e os fatores que alteram essa troca de calor. Os conceitos de calor, energia térmica e temperatura serão melhores abordados no material sobre Termodinâmica, mas de forma resumida, temos:

- Calor é energia térmica em trânsito e é uma forma desordenada de energia.
- Temperatura é o resultado da vibração dos átomos, moléculas ou íons que constituem a matéria. Quanto mais intensa for essa vibração, maior é a temperatura.

Neste material, irão ser estudados os conceitos de Entalpia, Equação Termoquímica, Lei de Hess, Energia de Ligação, Entalpia de Formação, Entalpia de Neutralização, Entalpia de Dissolução, Entalpia de Combustão, Entalpia de Fusão, Entalpia de Vaporização, Entalpia de Sublimação, Afinidade Eletrônica, Energia de Ionização, Energia de Rede e Ciclo de Born-Haber. O foco será o aprendizado direcionado às questões dos últimos vestibulares do ITA.

1. Entalpia

O conceito **entalpia** vem do alemão, *enthalten*, que significa “conter”. A entalpia, de acordo com a termodinâmica clássica, é a grandeza que mede a energia total de um sistema capaz de ser removida na forma de calor. Ou seja, a entalpia é a energia *contida* em um sistema. A entalpia é simbolizada pela letra *H* (do inglês, *Heat*= calor).

OBS1: Cuidado para não confundir *entalpia* com *energia interna*! Sem entrar muito no mérito da termodinâmica, a *entalpia* de um sistema leva em conta a energia armazenada na fronteira sistema-vizinhança que, se absorvida sob a forma de trabalho, pode possibilitar a maior extração de calor do sistema, ao passo que na *energia interna* não está inclusa a energia proveniente de interações entre o sistema e a vizinhança. Dessa forma, para se medir uma variação de *energia interna*, realiza-se o experimento a volume constante para que não haja realização de trabalho da vizinhança sobre o sistema, ou vice-versa. Por outro lado, para se medir uma variação de entalpia se realiza o experimento à pressão constante, possibilitado variações de volume e consequente realização de trabalho do sistema sobre a vizinhança ou vice-versa. Matematicamente, tem-se $H = U + PV$, em que *U* é a *energia interna*, *P* é a *pressão* e *V* é o *volume*.

OBS 2: Não se preocupe se não entendeu a *OBS 1*, pois ela será melhor abordada no material de termodinâmica.

Quando ocorre uma reação química, ocorre, com exceção de casos bem particulares que serão abordados no tópico 3.IV, trocas de calor com o meio. Essas trocas de calor interferem na entalpia do sistema, da seguinte forma:

- 1) Se ele recebe calor, passa a *conter* mais energia, aumentando, portanto, sua entalpia.
- 2) Se ele perde calor, passa a *conter* menos energia, diminuindo, portanto, sua entalpia.

Vamos classificar as reações químicas com relação à troca de calor:

- 1) Se o sistema recebe calor do meio externo, é porque este último perdeu energia térmica. Nesse caso, o meio externo sofre uma redução de temperatura e diz-se que a reação é **endotérmica**.
- 2) Se o sistema perde calor para meio externo, é porque este último ganhou energia térmica. Nesse caso, o meio externo sofre um aumento de temperatura e diz-se que a reação é **exotérmica**.

Exercício Resolvido:

Classifique as seguintes transformações com relação à troca de energia com o meio externo, ocorrendo nas CNTP:

- I. $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$
- II. $CH_4_{(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

Resolução:

- I. *Nesse caso temos uma transformação física (não é, portanto, uma reação química). Essa transformação acontece com absorção de calor: o gelo recebe calor do meio externo para sofrer o processo de fusão, aumentando, assim, a entalpia do sistema. Por isso, podemos classificar essa transformação como sendo endotérmica.*
- II. *Essa reação química é a reação de combustão do gás natural (metano) e é utilizada, por exemplo, nos motores dos carros movidos a GNV (gás natural veicular) para prover energia. Nessa transformação, portanto, ocorre a liberação de energia para o meio externo. Por isso, podemos classificá-la como sendo exotérmica.*

2. Variações de Entalpia:

Não se consegue medir a entalpia absoluta de um sistema, mas pode-se facilmente medir a variação de entalpia envolvida em transformações. Por isso, utiliza-se bastante na termoquímica a variação de entalpia, ΔH , ao invés de se utilizar a entalpia, H .

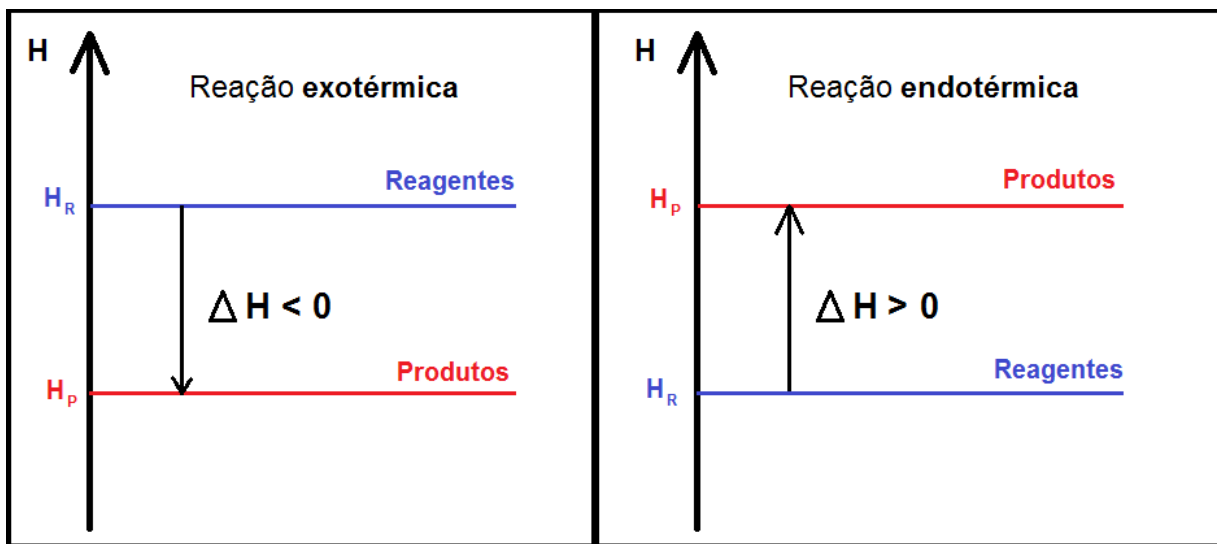
$$\Delta H = H_f - H_i$$

Em que H_f e H_i representam, respectivamente, a entalpia no estado final e a entalpia no estado inicial.

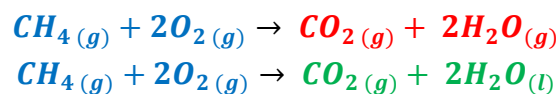
Dessa forma:

- 1) Se em uma reação entalpia do sistema aumenta, essa reação é **endotérmica** e nesse caso, $\Delta H > 0$
- 2) Se em uma reação entalpia do sistema diminui, essa reação é **exotérmica** e nesse caso, $\Delta H < 0$

Vejamos isso graficamente:

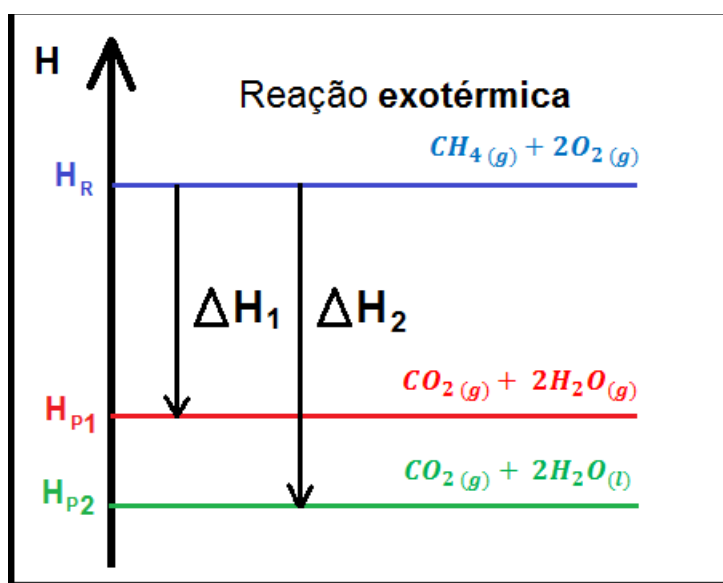


Exercício Resolvido: Considere o seguinte par de reações, realizadas nas CNTP:



Diga em qual das duas ocorre maior liberação de energia.

Resolução: Ambas as reações são exotérmicas. Observe que os reagentes são os mesmos para as duas reações, ocorrendo alterações apenas nos produtos. Na transformação de $H_2O_{(l)}$ em $H_2O_{(g)}$ ocorre absorção de energia, ou seja, a entalpia da $H_2O_{(g)}$ é maior que a entalpia da $H_2O_{(l)}$. Dessa forma, a entalpia dos produtos da primeira reação é maior que a entalpia dos produtos da segunda reação, nas mesmas condições de temperatura e pressão. Com isso, o gráfico da entalpia dos reagentes e produtos para as duas reações é:

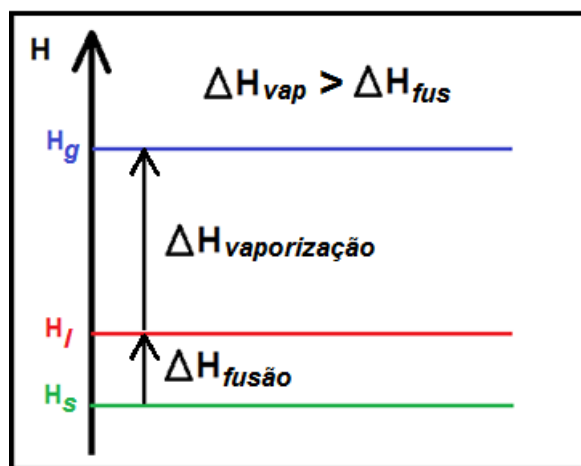


Através do gráfico, pode-se perceber que, em módulo, $\Delta H_2 > \Delta H_1$. Com isso, a segunda reação libera uma quantidade de energia maior que a primeira.

3. Equações Termoquímicas:

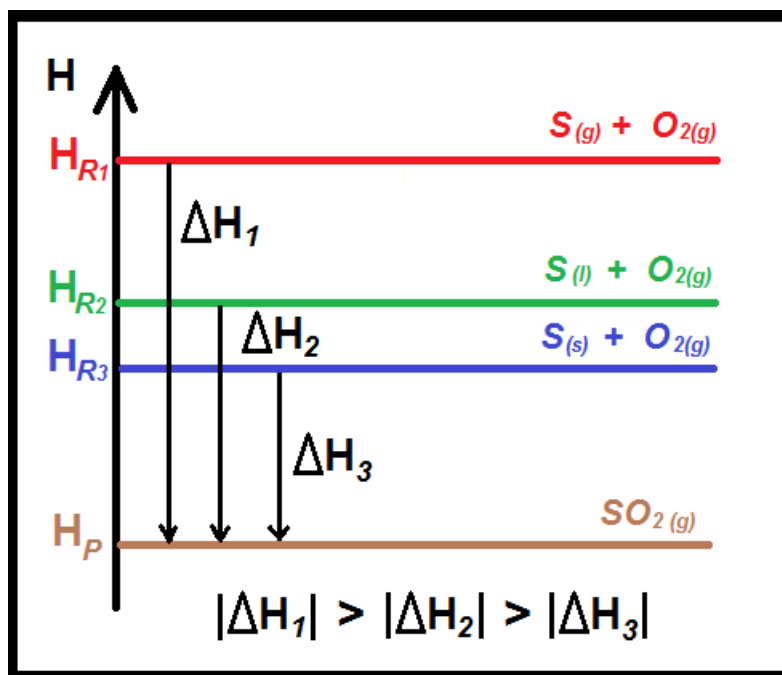
As equações termoquímicas representam uma reação química e a variação de entalpia dessa reação. A variação de entalpia não é um valor constante; ela depende de alguns fatores, que devem ser, portanto, representados nas equações termoquímicas. Vejamos esses fatores:

- I. Como já foi visto no exercício resolvido anterior, a variação de entalpia de uma reação depende do estado físico dos produtos (e dos reagentes). Isso se deve ao fato de que, para uma substância qualquer, $H_g > H_l > H_s$, em que H_g , H_l e H_s representam, respectivamente, a entalpia dessa substância nos estados gasoso, líquido e sólido. De maneira geral, $H_g - H_l > H_l - H_s$ (ou seja, $\Delta H_{vap} > \Delta H_{fus}$).



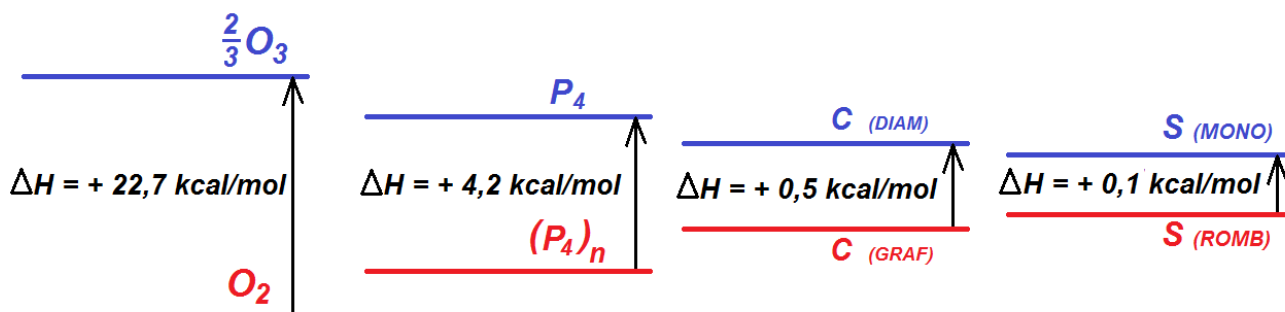
Por exemplo, para a água, $\Delta H_{fus} = 80 \text{ cal/g}$ e $\Delta H_{vap} = 540 \text{ cal/g}$, sendo $\Delta H_{vap} > \Delta H_{fus}$.

Vejamos mais um exemplo gráfico para ilustrar isso: Combustão do enxofre



- II. Assim como o estado físico, as formas alotrópicas também afetam a entalpia das substâncias participantes da reação. Na natureza, os fenômenos ocorrem buscando atingir sistemas com menor energia potencial. Por isso, o alótropo mais estável é

aquele que possui a menor entalpia. Os casos mais comuns de alotropia são a do oxigênio - gás oxigênio e ozônio-, a do carbono – grafite e diamante-, a do enxofre – rômboico e monoclinico - e a do fósforo –fósforo branco e fósforo vermelho -:



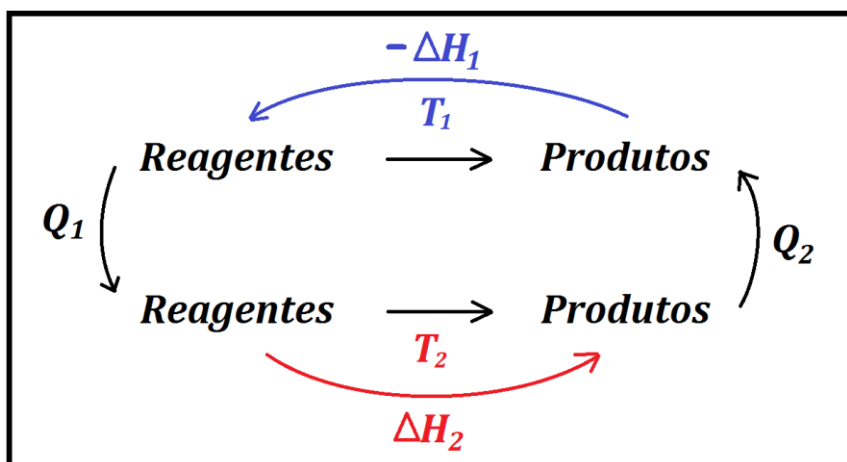
OBS: Para os elementos citados existem ainda outras formas alotrópicas como, por exemplo, o fósforo preto para o fósforo, o enxofre γ (também chamado *enxofre plástico* por ser amorfo) e os fulerenos (também chamados de *Buckyballs* ou *Buckminsterfullerenos*, em homenagem a Richard Buckminster Fuller), as ADNR (Aggregated Diamond Nanorods) e os CNTs (*Carbon Nanotubes*) para o carbono.

- III. A quantidade de substância interfere diretamente na energia envolvida em uma reação química: multiplicando-se a quantidade de reagentes por um número α positivo qualquer, a variação de entalpia (ΔH) também fica multiplicada por α . Pode-se ainda estender esse conceito para números negativos, entendendo que ao multiplicar uma reação por -1 estamos invertendo o seu sentido, ou seja, estamos trabalhando com a reação inversa.

OBS: A lei de Lavoisier e Laplace, publicada em 1780, dizia que a transferência de energia em qualquer transformação é igual e oposta à transferência de energia no processo reverso.

O ΔH indicado numa reação é expresso normalmente em kJ/mol , em que a quantidade em mol se refere à extensão da reação. Para 1 mol de extensão da reação, as quantidades consumidas dos reagentes e as quantidades produzidas dos produtos são iguais aos seus respectivos coeficientes da equação termoquímica, em mol . Por exemplo, na reação $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H = -285,5 \text{ kJ/mol}$, entende-se que reagindo 1 mol de $H_{2(g)}$ e 1/2 mol de $O_{2(g)}$ a variação de entalpia é de $-285,5 \text{ kJ}$. Por outro lado na reação $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ $\Delta H = -571,0 \text{ kJ/mol}$ entende-se que reagindo 2 mols de $H_{2(g)}$ e 1 mol de $O_{2(g)}$ a variação de entalpia é de $-571,0 \text{ kJ}$.

IV. Vejamos agora a influência da temperatura na entalpia:



Na figura acima temos um ciclo, em que a soma dos calores trocados é zero:

$$Q_1 + \Delta H_2 + Q_2 - \Delta H_1 = 0$$

$$\therefore \Delta H_2 = \Delta H_1 - Q_2 - Q_1$$

Mas, da calorimetria, sabe-se que:

$$Q = n \cdot \bar{C} \cdot \Delta T$$

Em que Q é o calor, n é o número de mols, $\bar{C}$ é a capacidade calorífica molar e ΔT é a variação de temperatura. Da termodinâmica, sabe-se que a variação de entalpia é o calor trocado à pressão constante. Dessa forma, analisaremos esse processo de mudança de temperatura à pressão constante. Assim,

$$Q = n \cdot \bar{C}_p \cdot \Delta T$$

Em que $\bar{C}_p$ é a capacidade calorífica molar, a pressão constante. Com isso,

$$Q_1 = n_{\text{REAGENTES}} \cdot \bar{C}_{p, \text{ REAGENTES}} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_2 = n_{\text{PRODUTOS}} \cdot \bar{C}_{p, \text{ PRODUTOS}} \cdot (T_1 - T_2)$$

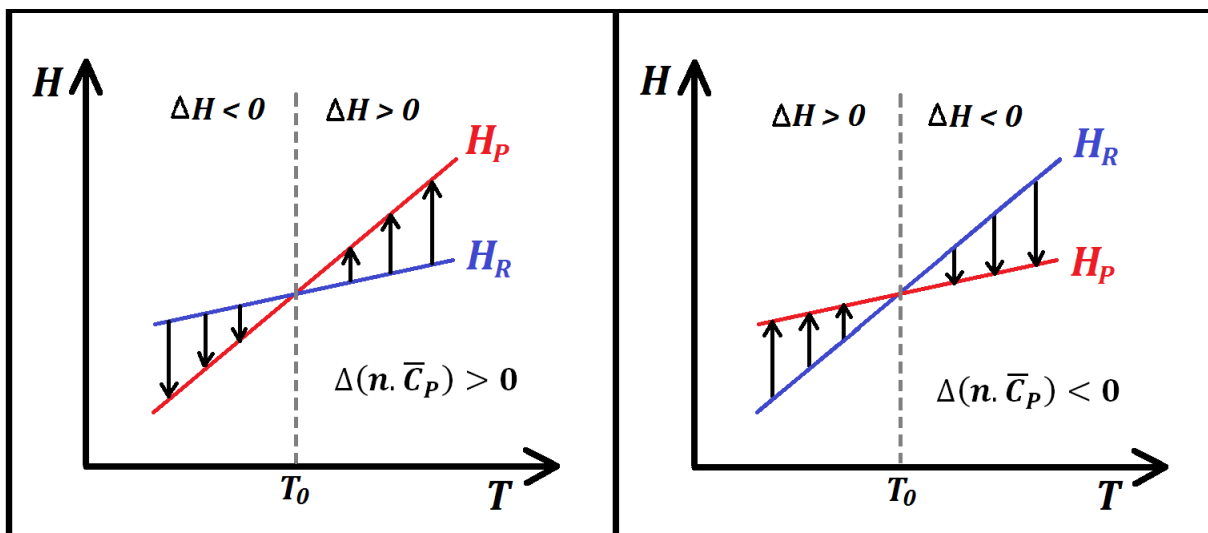
$$\therefore \Delta H_2 = \Delta H_1 + (T_2 - T_1) (n_{\text{PRODUTOS}} \cdot \bar{C}_{p, \text{ PRODUTOS}} - n_{\text{REAGENTES}} \cdot \bar{C}_{p, \text{ REAGENTES}})$$

$$\text{Sendo } \Delta(n \cdot \bar{C}_p) = n_{\text{PRODUTOS}} \cdot \bar{C}_{p, \text{ PRODUTOS}} - n_{\text{REAGENTES}} \cdot \bar{C}_{p, \text{ REAGENTES}},$$

Obtemos a **Lei de Kirchhoff**:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta(n \cdot \bar{C}_p) \cdot (T_2 - T_1)$$

Gráfico da entalpia dos produtos e dos reagentes, em função da temperatura:



OBS 1: A entalpia e a capacidade calorífica sempre aumentam com o aumento da temperatura, tanto nos produtos como nos reagentes.

OBS 2: Existe uma temperatura T_0 para a qual a entalpia dos produtos é igual à entalpia dos reagentes. Nesse caso, $\Delta H = 0$, e a reação é classificada como *atérmica*. Em muitas reações a temperatura T_0 seria abaixo do zero absoluto (0 K). Assim, nem sempre uma reação admite uma temperatura na qual ela é *atérmica*.

OBS 3: A demonstração acima da *Lei de Kirchhoff* considerou que a capacidade calorífica molar é constante com a temperatura. A rigor deveria ser considerada a variação da capacidade calorífica molar com a temperatura, e assim obteríamos:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta(n \cdot \bar{C}_p) dT$$

OBS 4: Ao invés de se trabalhar com a capacidade calorífica molar e o número de mols, poderia – se trabalhar diretamente com a capacidade calorífica, C_p . Assim,

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta(C_p) \cdot (T_2 - T_1)$$

Ou, considerando a variação do C_p com a temperatura:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta(C_p) dT$$

- V. Influência da Pressão: A variação do ΔH de uma reação química só é significativa para variações grandes de pressão, normalmente da ordem de 10^3 atm ou mais. Além disso, a influência da pressão na entalpia é bem menos perceptiva que a influência da temperatura na entalpia.

A principal aplicação dessa influência da pressão é na síntese de diamante, a partir de grafite. Sem entrar muito no mérito da termodinâmica, uma reação química é espontânea se a grandeza $\Delta H - T \cdot \Delta S$ for negativa (não se preocupe em entender isso agora). T é sempre positivo, por ser a temperatura na escala absoluta (*Kelvin*, no *SI*) e, para a transformação de grafite em diamante, ΔS é negativo, de forma que a parcela $-T \cdot \Delta S$ é positiva para essa transformação. Assim, para que a grandeza $\Delta H - T \cdot \Delta S$ seja negativa é necessário que ΔH seja negativo, o que ocorre em pressões elevadas.

Assim, como a variação de entalpia depende dos estados físicos, das formas alotrópicas, da quantidade de substância, da temperatura e da pressão, a rigor, todas essas variáveis deveriam ser especificadas em uma *Equação Termoquímica*.

OBS: A fim de não se escrever quais são as condições de temperatura e pressão, normalmente utiliza-se a *variação de entalpia padrão* (ΔH^0) para representar a variação de entalpia nas condições padrão. *ASTP – Standard Temperature and Pressure – é definida pela IUPAC como sendo 273,15 K e 10^5 Pa , mas é comum a utilização das condições 25°C e 1 atm para as condições padrão.*

Exercício Resolvido:

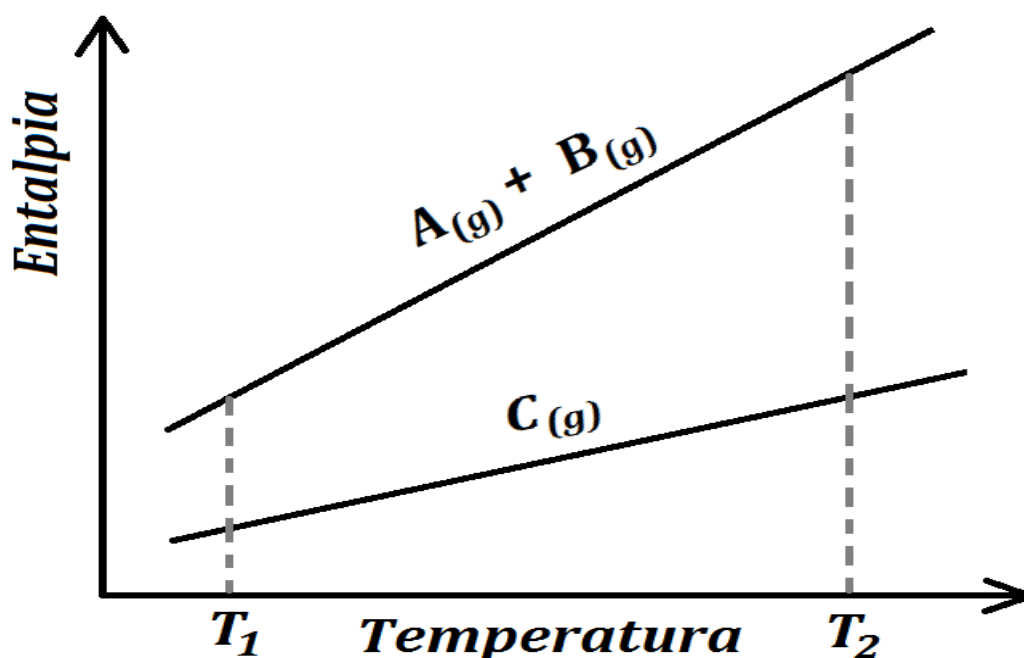
Considerando a reação: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$, diga como varia o ΔH com a temperatura.

Resolução: De acordo com a Lei de Kirchhoff,

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \left[\left(2 \cdot \bar{C}_{P,H_2O(g)} \right) - \left(2 \cdot \bar{C}_{P,H_2(g)} + \bar{C}_{P,O_2(g)} \right) \right] (T_2 - T_1)$$

Exercício Resolvido:

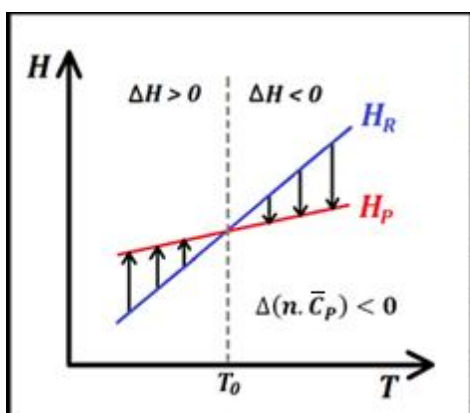
(ITA 2001) A figura abaixo mostra como a entalpia dos reagentes e dos produtos de uma reação química do tipo $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$ varia com a temperatura:



Levando em consideração as informações contidas nesta figura e sabendo que a variação da entalpia (ΔH) é igual ao calor trocado pelo sistema à pressão constante, é **ERRADO** afirmar que:

- a) Na temperatura T_1 a reação ocorre com liberação de calor.
- b) Na temperatura T_1 a capacidade calorífica dos reagentes é maior que a dos produtos.
- c) No intervalo de temperatura compreendido entre T_1 e T_2 , a reação ocorre com absorção de calor ($\Delta H > zero$).
- d) O ΔH , em módulo, aumenta com o aumento de temperatura.
- e) Tanto as capacidades caloríficas dos reagentes, quanto a dos produtos aumentam com o aumento da temperatura.

Resolução:



A figura acima se encaixa no gráfico ao lado. Ambas as temperaturas T_1 e T_2 se encontram acima de T_0 portanto a reação ocorre com liberação de energia nesse intervalo. Daí concluímos que a alternativa A está correta e que a alternativa C está incorreta.

Como na situação do problema $\Delta(n.C_p) < 0$, a capacidade calorífica dos reagentes é maior que a dos produtos. Logo, a alternativa B está correta.

A afirmativa D está correta para o intervalo de temperaturas entre T_1 e T_2 , contudo se o ponto T_0 estiver acima do zero absoluto, em todas as temperaturas

entre o $0K$ e T_0 um aumento de temperatura provocaria uma diminuição do módulo do ΔH . Logo, **não** se pode afirmar que a alternativa D está correta, tendo em vista que ela **não** se refere ao intervalo específico de temperaturas $[T_1, T_2]$.

A alternativa E está correta, de acordo com a OBS 1 do tópico 3.IV.

Assim, embora a alternativa D possa estar errada (desde que $T_0 > 0K$), é evidente que a banca queria que o candidato marcasse a alternativa C.

4. Lei de Hess:

A Lei de Hess (proposta pelo químico suíço Germain Henry Hess, em 1840) afirma que a variação de entalpia (ΔH) de uma reação química só depende do seu estado inicial e final, independentemente do caminho em que a reação ocorre. Isso se deve ao fato de que a entalpia é uma função de estado (isso será discutido melhor no material sobre Termodinâmica). Em outras palavras, independentemente de uma reação ocorrer em uma ou em várias etapas e de quais sejam essas etapas, a variação de entalpia será sempre a mesma, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Uma analogia seria a seguinte: Se um homem vai sair de um acampamento e chegar ao topo de uma montanha, independentemente de qual for o caminho que ele percorra, a variação de altitude para esse homem será a mesma:



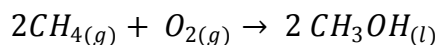
Subindo a montanha pelo caminho azul ou pelo caminho amarelo, a variação de altitude será a mesma.

OBS: Um caso comum de aplicação da *Lei de Hess* nos vestibulares é a adição de catalisadores em uma reação: os catalisadores alteram as etapas reacionais, proporcionando mecanismos alternativos com menor energia de ativação, *mas sem alterar a variação de entalpia*.

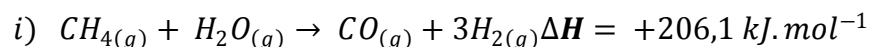
Para a termoquímica, pode-se tratar as equações químicas como se fossem equações matemáticas: Como já visto no tópico 3.III (Equações Termoquímicas – Influência da quantidade de reagentes), multiplicando-se uma equação por um número α qualquer, a variação de entalpia (ΔH) também fica multiplicada por α . Além disso, pode-se somar equações termoquímicas, somando-se também suas variações de entalpia.

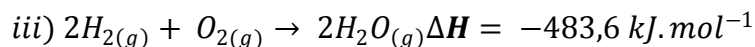
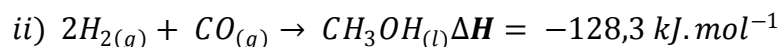
Exercício Resolvido:

(UEM, adaptada) O metanol pode ser sintetizado a partir do metano, através da seguinte reação:



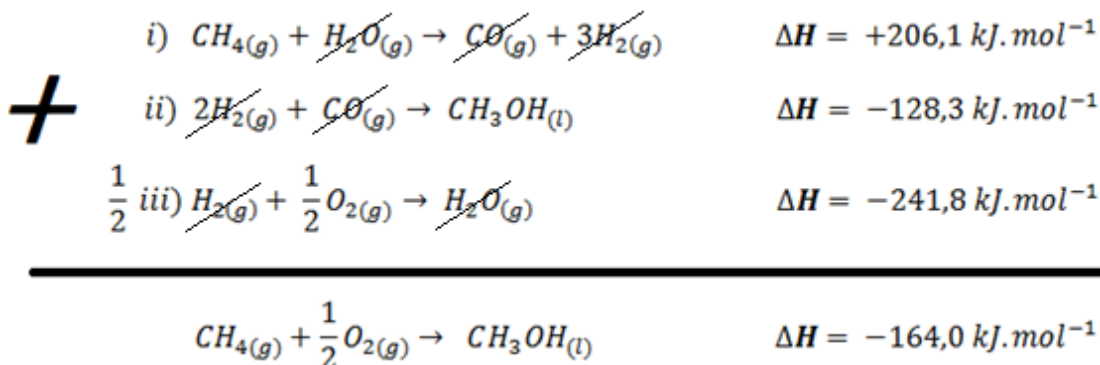
Determine a variação de entalpia para a produção de 1 mol de metanol através da reação acima, considerando as equações a seguir, todas nas condições padrão:





Resolução:

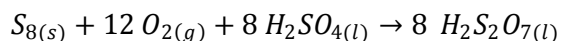
Somando as equações $i + ii + \frac{1}{2} iii$, obtemos:



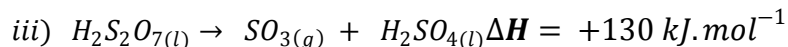
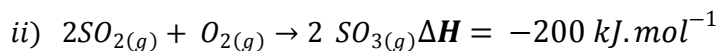
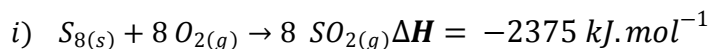
Logo, a variação de entalpia para a produção de 1 mol de metanola partir de metano e oxigênio é -164 kJ .

Exercício Resolvido:

(EEM, adaptada) “Ao final do processo de fabricação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), obtêm-se uma espécie oleosa e densa conhecida como óleo ($H_2S_2O_7$), que consiste em ácido sulfúrico saturado com trióxido de enxofre (SO_3). A equação global do processo pode ser representada por:”

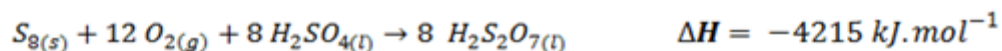
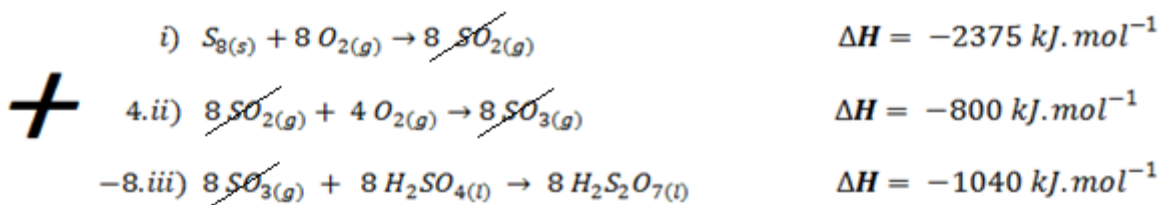


Considerando as equações abaixo, determine a variação de entalpia da reação de obtenção do óleo.



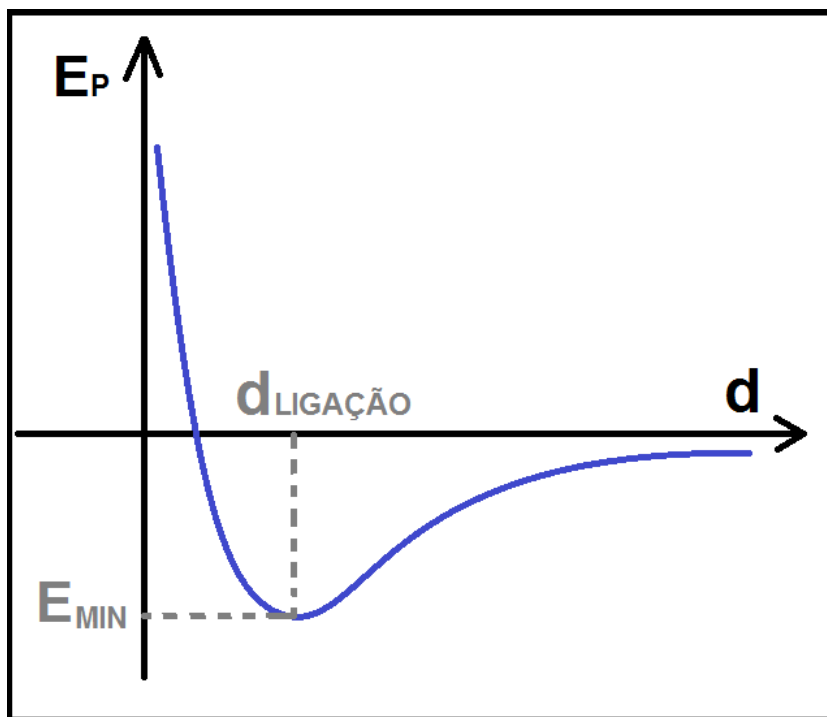
Resolução:

Somando as equações $i + 4.ii - 8.iii$, obtemos:



5. Energia de Ligação:

Abaixo está o gráfico da energia potencial em função da distância para um par de átomos unidos por uma ligação química. Ao se aproximar muito os dois átomos, a repulsão dos núcleos passa a ser mais intensa que a atração proveniente da ligação química, provocando um aumento da energia potencial do sistema. Ao se afastar muito os dois átomos, os efeitos da ligação química vão se tornando desprezíveis, e a energia potencial vai aumentando. Assim como nos outros sistemas físicos, um par de átomos unidos por uma ligação química busca o estado de menor energia potencial. Ou seja, o par de átomos tende a permanecer à distância $d_{LIGAÇÃO}$, de forma a atingir a energia mínima, E_{MIN} , conforme o gráfico abaixo:



Energia de Ligação é definida como a energia necessária para “quebrar” 1 *mol* de uma dada ligação química, a fim de se obter átomos isolados no estado gasoso. Considerando que, no gráfico acima, a energia tende para zero (arbitrário) com um aumento da distância, a energia de ligação equivale, em módulo, à energia mínima: $E_{LIG} = -E_{MIN}$.

OBS 1: Essa definição poderia ser dada como a energia necessária para “quebrar” uma ligação, ou uma dúzia de ligações, ao invés de 1 *mol*. Contudo, essas duas primeiras definições não fazem sentido na prática, por que experimentalmente se trabalha com amostras com número de átomos com ordem de grandeza próxima à ordem de grandeza do número de Avogadro (1 *mol* $\cong 6,02 \cdot 10^{23}$).

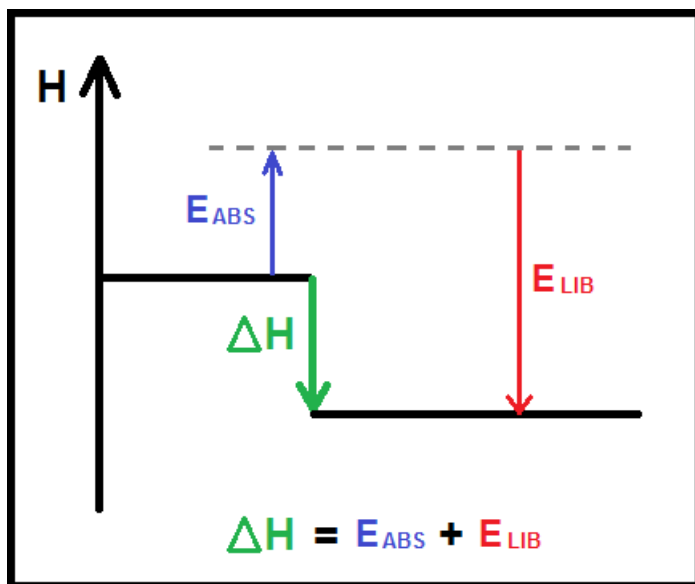
OBS 2: “Quebrar” uma ligação química significa separar os átomos até que a distância entre eles seja suficientemente grande, de forma a ser desprezível a interação entre eles. Ou seja, a energia de ligação é a diferença de energia entre o estado com os átomos a essa distância suficientemente grande e o estado com os átomos unidos pela ligação química.

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, já que, de acordo com a Lei de Hess, a variação de entalpia não depende do caminho em que a reação ocorre.

Com isso, uma reação química qualquer pode ser analisada sob a seguinte ótica:

- Se gasta uma energia para romper as ligações dos reagentes;
- Libera-se uma energia quando são formadas as ligações dos produtos.

Assim, o ΔH de uma reação pode ser calculado como a soma algébrica da energia absorvida na quebra de ligações com a energia liberada na formação de novas ligações, lembrando que a energia liberada possui sinal negativo. Vejamos o exemplo gráfico para uma reação exotérmica.



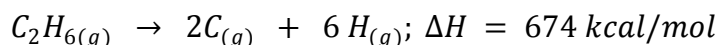
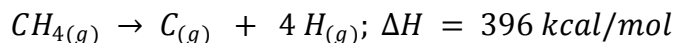
Nesse caso do exemplo, libera-se mais energia na formação de novas ligações do que a energia necessária para romper as ligações dos reagentes ($|E_{LIB}| > |E_{ABS}|$). Assim, o sistema fica com um saldo negativo de entalpia, ao passo que a vizinhança recebe energia, sofrendo um aumento de temperatura.

OBS: Linus Pauling percebeu que as reações do tipo: $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ são, de maneira geral, exotérmicas. Isso se deve ao fato de que, devido à diferença de eletronegatividade nas ligações com átomos distintos, as ligações $A - B$ tendem a ser mais intensas que a média das ligações $A - A$ e $B - B$.

Por exemplo, a reação $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$ é exotérmica, com $\Delta H = -185 kJ/mol$, nas condições padrão. Há também exceções como, por exemplo, a reação $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$, que é endotérmica, com $\Delta H = +51,8 kJ/mol$

Exercício Resolvido:

Dadas as seguintes entalpias de reação, determine a energia de ligação $C - C$, em $kcal/mol$.



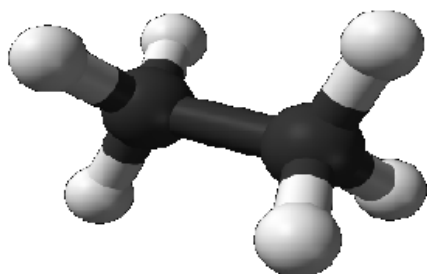
Resolução: Em ambas as reações são quebradas ligações $C - C$ e $C - H$, e nenhuma ligação é formada. Assim, a variação de entalpia (ΔH) será a soma das energias das ligações rompidas.

Para a primeira reação, são quebradas as 4 ligações $C - H$ do metano. Portanto,



$$4 \cdot E_{\text{LIG}_{\text{C-H}}} = 396 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \therefore E_{\text{LIG}_{\text{C-H}}} = 99 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Na segunda reação, são quebradas as 6 ligações C-H e 1 ligação C-C do etano. Portanto,

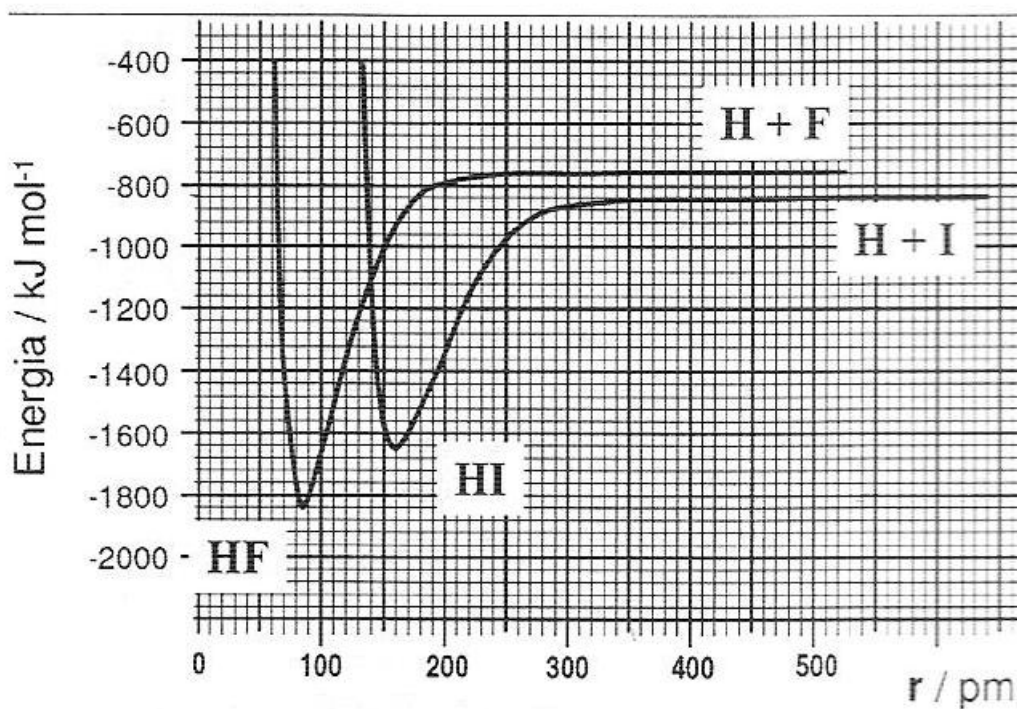


$$6 \cdot E_{\text{LIG}_{\text{C-H}}} + 1 \cdot E_{\text{LIG}_{\text{C-C}}} = 674 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\therefore E_{\text{LIG}_{\text{C-C}}} = (674 - 6 \cdot 99) \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Exercício Resolvido:

(Olimpíada Portuguesa de Química) A curva de energia potencial das espécies moleculares HF e HI (energia em função da distância entre os átomos, r) está representada no gráfico abaixo. A partir do gráfico, responda às seguintes perguntas:



- Quais os comprimentos de ligação nestas duas moléculas?
- Qual é a energia liberada na formação de HF a partir de $H + F$?
- Qual é a energia necessária para provocar a dissociação do HI ?
- Qual é o valor da distância (r) a partir da qual se pode dizer que os átomos de H e I deixam de ter interação mútua? Justifique brevemente.
- Qual é a energia da reação $HF + I \rightarrow HI + F$?

Resolução:

- Conforme visto no tópico 5 (Energia de Ligação), um par de átomos unidos por ligação química busca o estado de menor energia potencial. Dessa forma, a distância que satisfaz essa condição é de, aproximadamente, 85 pm para o HF e 160 pm para o HI .
- A energia liberada na formação de HF a partir de $H + F$ equivale à energia de ligação $H - F$, multiplicada por -1 . Essa energia liberada pode ser obtida no gráfico pela diferença entre a energia dos átomos isolados ($H + F$) e a energia mínima, que equivale à energia da molécula HF formada. Com isso, temos: $-1840 \text{ kJ.mol}^{-1} - (-760 \text{ kJ.mol}^{-1}) = -1080 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Assim, são liberados 1080 kJ na formação de 1 mol de HF .
- A energia necessária para provocar a dissociação da molécula HI é a energia da ligação $H - I$, que é a diferença entre a energia dos átomos isolados e a energia da molécula HI , ou seja: $-840 \text{ kJ.mol}^{-1} - (-1640 \text{ kJ.mol}^{-1}) = 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ou seja, são necessários 800 kJ de energia para provocar a dissociação de 1 mol de HI .
- O valor da distância (r) a partir da qual se pode dizer que os átomos de H e I deixam de ter interação mútua é o valor mínimo para o qual a partir dele a energia potencial do sistema se mantém aproximadamente constante. Observando o gráfico, percebe-se que esse valor é um número em torno de 360 pm.
- É de se esperar que a reação seja endotérmica, pois sendo a molécula HF mais estável que a molécula HI , a reação deverá absorver energia do meio para poder ocorrer. Comprovaremos isso matematicamente:

Na reação $HF + I \rightarrow HI + F$ é rompida a ligação $H - F$ e é formada a ligação $H - I$. De acordo com o tópico 5, podemos calcular a variação de entalpia pela soma algébrica da energia absorvida com a energia liberada, $\Delta H = E_{LIB} + E_{ABS}$. Além disso, vimos que a energia liberada se deve à formação de novas ligações e que a energia absorvida se deve à quebra de ligações. Assim,

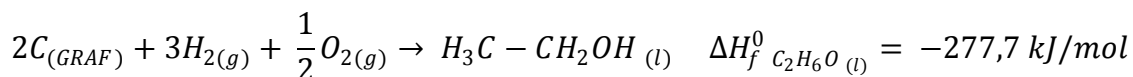
$$E_{LIB} = -E_{LIG_{H-I}} + E_{ABS} = E_{LIG_{H-F}} \therefore$$

$$\Delta H = -800 \text{ kJ.mol}^{-1} + 1080 \text{ kJ.mol}^{-1} = +280 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6. Entalpia padrão de formação

A *Entalpia padrão de formação* (ΔH_f^0) de um composto é definida como a variação de entalpia da reação de formação desse composto nas condições padrão a partir de substâncias simples nos seus estados físicos e formas alotrópicas mais estáveis nessas condições.

Por exemplo,



OBS: Não é possível realizar na prática a segunda reação (produção do etanol) a partir das substâncias simples em uma única etapa. Contudo, de acordo com a *Lei de Hess*, a variação de entalpia continua sendo a mesma, independentemente do número de etapas da reação e independentemente dessa reação ser ou não catalisada.

Define-se, arbitrariamente, a *entalpia padrão de formação* de substâncias simples nas suas formas mais estáveis como sendo zero.

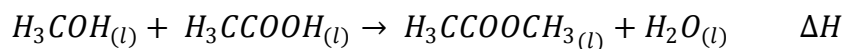
Por exemplo,

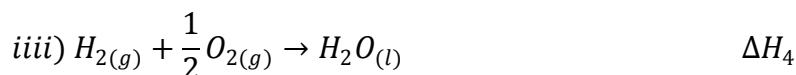
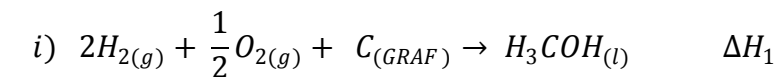
$$\Delta H_f^0 \text{ } H_{2(g)} = \Delta H_f^0 \text{ } S_{ROMB(s)} = \Delta H_f^0 \text{ } Br_{2(l)} = 0$$

Para uma reação qualquer, há nos reagentes e nos produtos a mesma quantidade de átomos de cada espécie, porque átomos não são destruídos nem criados em reações químicas. Assim, se escrevermos as equações de formação dos produtos a partir de substâncias simples nas formas mais estáveis nas condições padrão, elas possuirão as mesmas substâncias simples nas mesmas formas e nas mesmas quantidades das equações de formação dos reagentes. De acordo com a Lei de Hess, pode-se somar as equações de formação dos produtos com as inversas das equações de formação dos reagentes e obter-se-á a equação inicial. Dessa forma, a variação da entalpia padrão de reação é a soma das entalpias padrão de formação dos produtos menos a soma das entalpias padrão de formação dos reagentes:

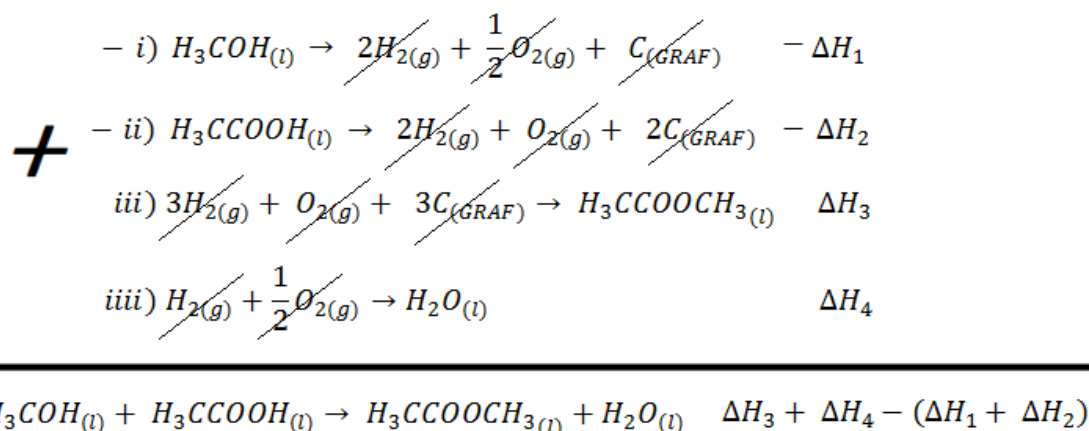
$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ } PRODUTOS - \sum \Delta H_f^0 \text{ } REAGENTES$$

Vejamos isso em um exemplo particular:





Note que, somando as equações $iii + iv - (i + ii)$, obtemos a equação inicial.

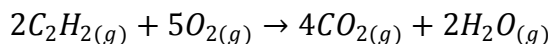


Assim, de acordo com a *Lei de Hess*,

$$\Delta H^0 = (\Delta H_3 + \Delta H_4) - (\Delta H_1 + \Delta H_2) = \sum \Delta H_f^0 \text{ PRODUTOS} - \sum \Delta H_f^0 \text{ REAGENTES}$$

Exercício Resolvido:

(Olimpíada Brasileira de Química) “O acetileno ou etino (C_2H_2) é um gás de grande uso comercial, sobretudo em maçaricos de oficinas e lanternagem. Assinale a opção que corresponde à quantidade de calor liberado na combustão completa de 1 mol de acetileno, a 25°C, de acordo com a equação abaixo:”



$$\text{Dados: } \Delta H_f^0 C_2H_{2(g)} = +227 \frac{kJ}{mol} \quad CO_{2(g)} = -394 \frac{kJ}{mol} \quad H_2O_{(g)} = -242 \frac{kJ}{mol}$$

- a) 204 kJ
- b) 409 kJ
- c) 863 kJ
- d) 1257 kJ
- e) 2514 kJ

Resolução: Vimos que

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ PRODUTOS} - \sum \Delta H_f^0 \text{ REAGENTES}$$

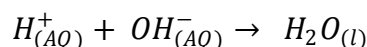
Assim, para a reação acima (combustão de 2 mols de acetileno), temos:

$$\Delta H^0 = [4.(-394) + 2.(-242)] - [2.(+227) + 5.(0)] = -2514 \text{ kJ}$$

Como foi pedido o calor liberado na combustão de 1 mol de acetileno, a resposta é 1257 kJ.

7. Entalpia de Neutralização

O ΔH de neutralização é definido como a variação de entalpia na reação de neutralização entre um ácido e uma base de Arrhenius, com formação de 1 mol de $H_2O_{(l)}$.



$$\Delta H_{NEUTRALIZAÇÃO}^0 = -13,8 \text{ kcal/mol}$$

OBS: Na reação entre ácido fraco e base fraca, o calor liberado na reação será menor que o previsto pelo ΔH de neutralização, pois parte dos reagentes não chega a reagir. Sendo assim, o calor liberado na reação de 1 mol de HCN com 1 mol de NH_4OH será menor, em módulo, que o calor liberado na reação de 1 mol de HCl com 1 mol de $NaOH$.

8. Entalpia de Dissolução

O ΔH de dissolução é definido como a variação de entalpia envolvido na dissolução de 1 mol de uma dada substância, a uma dada temperatura. Por exemplo,



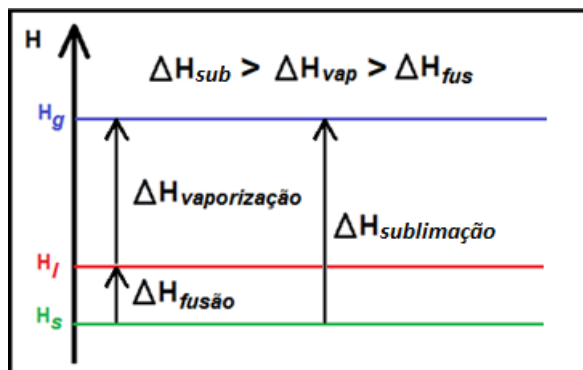
9. Entalpia de Combustão

O ΔH de combustão é definido como a variação de entalpia na combustão de 1 mol de uma dada substância, a uma dada temperatura. Por exemplo,



10. Entalpia de Fusão, Vaporização e Sublimação.

Pode-se definir $\Delta H_{FUSÃO}$, $\Delta H_{VAPORIZAÇÃO}$ e $\Delta H_{SUBLIMAÇÃO}$ como sendo a variação de entalpia envolvida nos processos físicos de fusão, vaporização e sublimação, respectivamente.



Como já foi visto no tópico 3.1, de maneira geral, $\Delta H_{vap} > \Delta H_{fus}$.

De acordo com a *Lei de Hess*, $\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$. Assim, fica claro que $\Delta H_{sub} > \Delta H_{fus}$ e $\Delta H_{sub} > \Delta H_{vap}$, pois ΔH_{vap} e ΔH_{fus} são grandezas positivas. Assim,

$$\Delta H_{sub} > \Delta H_{vap} > \Delta H_{fus}$$

11. Afinidade Eletrônica

A *Afinidade Eletrônica* é a variação de entalpia envolvida no processo de 1 mol de átomos de um dado elemento, no estado gasoso, receberem 1 mol de elétrons, formando 1 mol do ânion correspondente. Genericamente, temos:



Para a maioria dos elementos, a *Afinidade Eletrônica* é negativa, indicando que o processo descrito acima ocorre com liberação de energia. O que seguirá abaixo sobre esse assunto não faz mais parte de *Termoquímica*, mas não custa dar uma lembrada em *Propriedades Periódicas*.

Abaixo uma tabela com os elementos representativos e suas respectivas afinidades eletrônicas:

H -73							He >0
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A

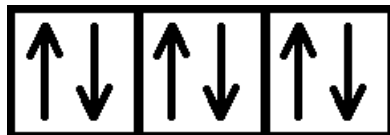
À medida que se aumenta a carga nuclear efetiva (Z_{ef}), maior deve ser a atração entre o núcleo de um átomo e um elétron a ser adicionado nesse átomo. Dessa forma, mais energia será liberada no processo de adição de um elétron ao átomo neutro. De maneira geral, a Afinidade Eletrônica diminui (ou aumenta, em módulo) na tabela periódica à medida que se aumenta a Z_{ef} , ou seja, à medida que se caminha para a direita nos períodos e à medida que se caminha para cima, nos grupos ou famílias. Contudo há várias exceções a essa tendência geral:

- A Afinidade Eletrônica dos elementos da família 5A é maior que a Afinidade Eletrônica dos elementos correspondentes na família 4A. Isso ocorre devido à presença do subnível p semipreenchido para os elementos da 5A e para os ânions de carga -1 dos elementos da 4A, o que confere uma estabilidade extra (menor energia).



Subnível p semipreenchido:

- Por motivo análogo ao anterior, os gases nobres (Família 8A), que apresentam o subnível p preenchido (estável – baixa energia) apresentam *Afinidade Eletrônica* maior que a *Afinidade Eletrônica* dos elementos correspondentes da família 7A (Halogênios).



Subnível p preenchido:

- Idem para a família 2A (Metais Alcalinos Terrosos): Por possuírem um subnível s completo, apresentam *Afinidade Eletrônica* maior que a *Afinidade Eletrônica* dos elementos correspondentes da família 1A (Metais Alcalinos).
- Além disso, os elementos do terceiro período tendem a possuir menor *Afinidade Eletrônica* que os correspondentes elementos do segundo período. Isso se deve a fato de os elementos do terceiro período possuírem maior raio atômico, e, conseqüentemente, uma nuvem eletrônica mais suscetível a distorções. Assim, essa nuvem eletrônica pode acomodar mais facilmente um elétron extra. Devido à isso, o elemento da tabela periódica com menor *Afinidade Eletrônica* é o *Cloro*, do terceiro período.

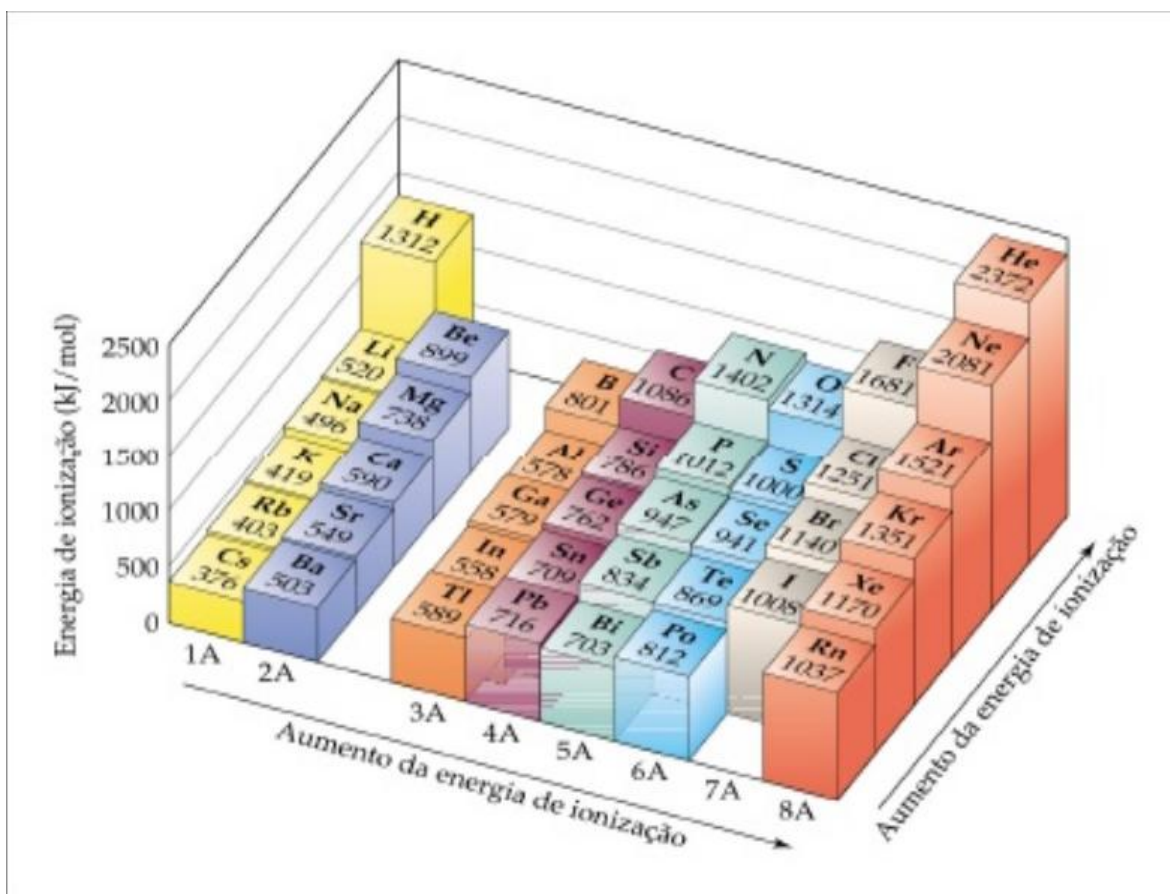
12. Energia de Ionização

A Energia (Potencial) de Ionização é a energia necessária para remover 1 *mol* de elétrons de 1 *mol* de átomos de um dado elemento, no estado gasoso, formando 1 *mol* do cátion correspondente. Genericamente, temos:



Para todos os elementos, a *Energia de Ionização* é positiva, indicando que o processo descrito acima ocorre com absorção de energia. O que seguirá abaixo sobre esse assunto não faz mais parte de *Termoquímica*, mas não custa dar uma lembrada em *Propriedades Periódicas*.

Abaixo uma tabela com os elementos representativos e suas respectivas energias de ionização:

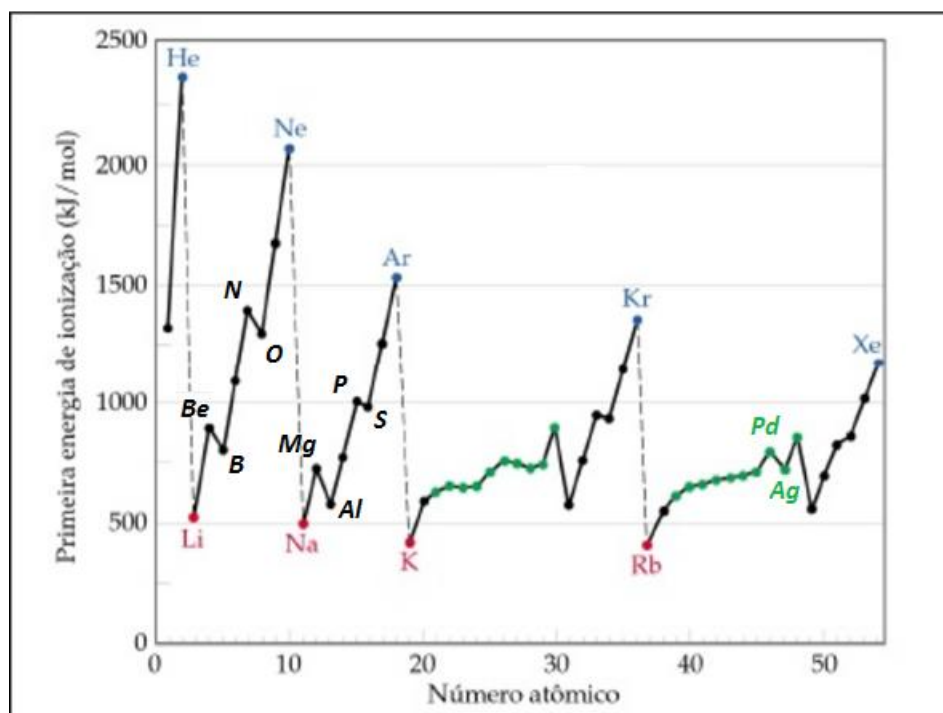


De maneira geral, à medida que se aumenta a carga nuclear efetiva (Z_{ef}), maior será a atração entre o núcleo e os elétrons da camada de valência, e consequentemente maior será a *Energia de Ionização*. Ou seja, a tendência de variação da *Energia de Ionização* na tabela periódica é essencialmente a mesma da tendência de variação da *Afinidade Eletrônica*. Mas há exceções:

- Os elementos da família 5A tendem a possuir maior *Energia de Ionização* que os elementos correspondentes da família 6A, devido à presença do subnível *p* semipreenchido.
- Por motivo análogo, os elementos da família 2A tendem a possuir maior *Energia de Ionização* que os elementos correspondentes da família 3A, devido à presença do subnível *s* preenchido.
- Idem para o grupo 12 da tabela periódica: Os elementos do grupo 12 tendem a possuir maior *Energia de Ionização* que os elementos correspondentes do grupo 13, devido à presença do subnível *d* preenchido.
- O Paládio (Pd) – Prata (Ag) também é uma exceção, porque sua distribuição eletrônica mais estável é: Pd : $[Kr]4d^{10}$, ao invés de ser $[Kr]5s^24d^8$, e a prata é Ag : $[Kr]5s^14d^{10}$, ao invés de $[Kr]5s^24d^9$. Com isso, a retirada de um elétron do

subnível *d* completo no *Pd* é mais difícil que a retirada do elétron no subnível *s* incompleto da *Ag*. Assim, a *Energia de Ionização* do paládio é maior que a *Energia de Ionização* da prata.

Observe as tendências periódicas e as exceções das famílias 2A – 3A e 5A – 6A, dos grupos 12 – 13 e a exceção paládio – prata no gráfico abaixo:

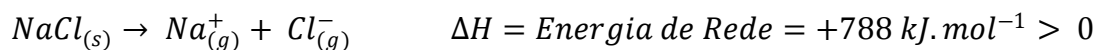


13. Energia de Rede

A *Energia de Rede*, ou *Energia Reticular* é a energia necessária para transformar um sólido iônico em seus íons gasosos. A rigor, isso é uma transformação física, pois está apenas separando-se os íons.

A *Energia de Rede* é sempre positiva, pois para separar partículas com cargas opostas é necessário fornecer energia.

Por exemplo,

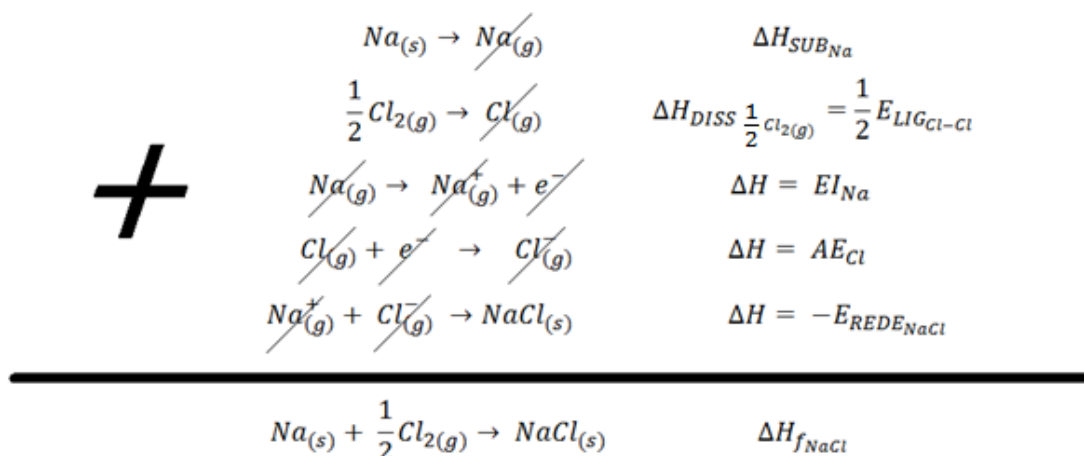


14. Ciclo de Born-Haber

Não é possível medir-se experimentalmente a *Energia de Rede* de um composto iônico. Por isso, *Max Born* e *Fritz Haber* criaram o ciclo que leva seus nomes para calculá-la, com base na *Lei de Hess*.

Vejamos o Ciclo de *Born – Haber* em um exemplo:

Cálculo da *Energia de Rede* do NaCl :

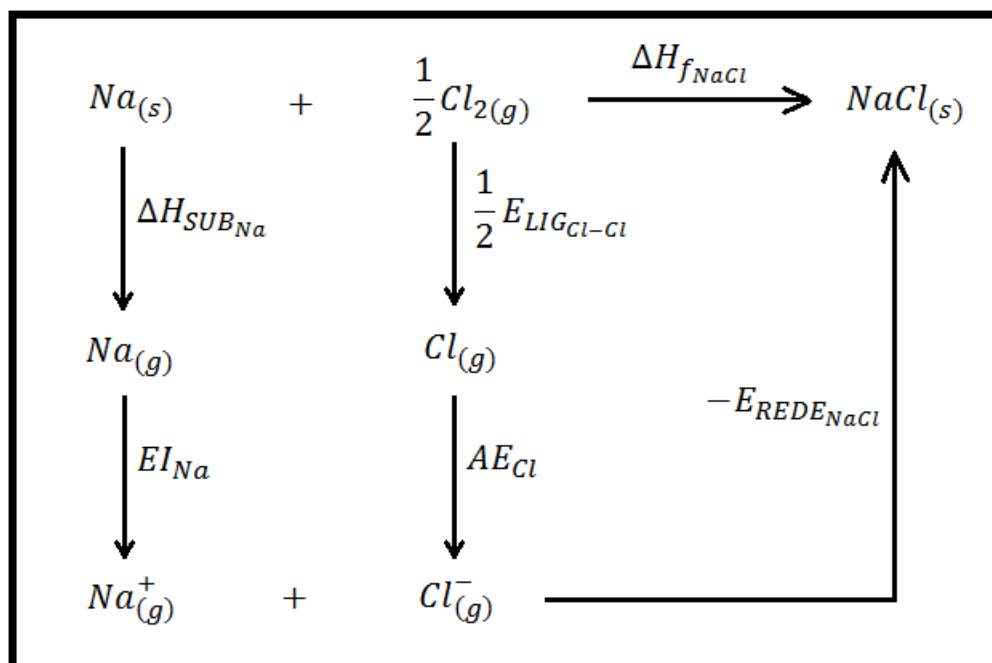


Assim,

$$\Delta H_{f_{\text{NaCl}}} = \Delta H_{\text{SUB}_{\text{Na}}} + \frac{1}{2} E_{\text{LIG}_{\text{Cl-Cl}}} + EI_{\text{Na}} + AE_{\text{Cl}} - E_{\text{REDE}_{\text{NaCl}}}$$

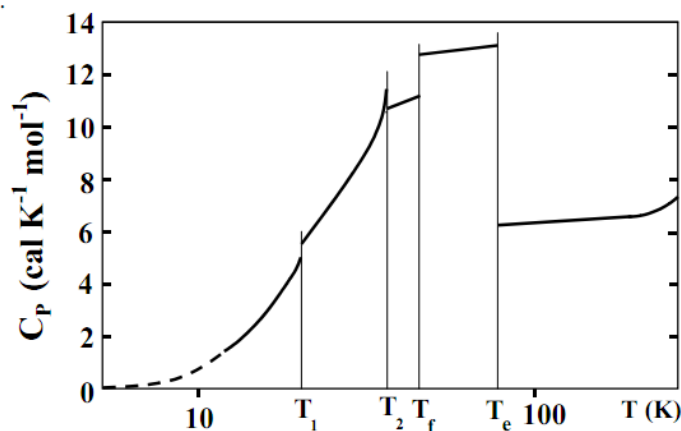
$$\therefore E_{\text{REDE}_{\text{NaCl}}} = \Delta H_{\text{SUB}_{\text{Na}}} + \frac{1}{2} E_{\text{LIG}_{\text{Cl-Cl}}} + EI_{\text{Na}} + AE_{\text{Cl}} - \Delta H_{f_{\text{NaCl}}}$$

Podemos montar um ciclo para exemplificar melhor essas equações:



15. Exercícios Propostos

1. (ITA 2002) A figura abaixo mostra como a capacidade calorífica, C_p , de uma substância varia com a temperatura, sob pressão constante.



T_f = Temperatura de fusão

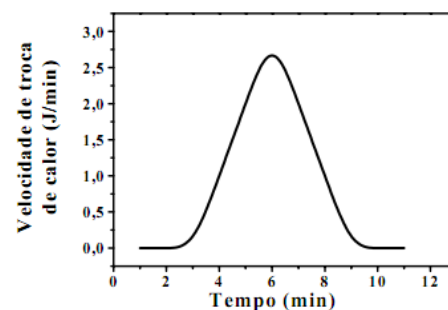
T_e = Temperatura de ebulição

Considerando as informações mostradas na figura acima, é **ERRADO** afirmar que

- A () a substância em questão, no estado sólido, apresenta mais de uma estrutura cristalina diferente.
- B () a capacidade calorífica da substância no estado gasoso é menor do que aquela no estado líquido.
- C () quer esteja a substância no estado sólido, líquido ou gasoso, sua capacidade calorífica aumenta com o aumento da temperatura.
- D () caso a substância se mantenha no estado líquido em temperaturas inferiores a T_f , a capacidade calorífica da substância líquida é maior do que a capacidade calorífica da substância na fase sólida estável em temperaturas menores do que T_f .
- E () a variação de entalpia de uma reação envolvendo a substância em questão no estado líquido aumenta com o aumento da temperatura.

2. (ITA 2004) O gráfico ao lado mostra a variação, com o tempo, da velocidade de troca de calor durante uma reação química. Admita que 1 mol de produto tenha se formado desde o início da reação até o tempo $t = 11$ min. Utilizando as informações contidas no gráfico, determine, de forma aproximada, o valor das quantidades abaixo, mostrando os cálculos realizados.

- a) Quantidade, em mols, de produto formado até $t = 4$ min.
- b) Quantidade de calor, em kJ mol^{-1} , liberada na reação até $t = 11$ min.



3. (ITA 2004) Um dos sistemas propelentes usados em foguetes consiste de uma mistura de hidrazina (N_2H_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Sabendo que o ponto triplo da hidrazina corresponde à temperatura de $2,0^\circ\text{C}$ e à pressão de $3,4\text{ mm Hg}$, que o ponto crítico corresponde à temperatura de 380°C e à pressão de 145 atm e que na pressão de 1 atm as temperaturas de fusão e de ebulição são iguais a $1,0$ e $113,5^\circ\text{C}$, respectivamente, pedem-se:

- Um esboço do diagrama de fases da hidrazina para o intervalo de pressão e temperatura considerados neste enunciado.
- A indicação, no diagrama esboçado no item a), de todos os pontos indicados no enunciado e das fases presentes em cada região do diagrama.
- A equação química completa e balanceada que descreve a reação de combustão entre hidrazina e peróxido de hidrogênio, quando estes são misturados numa temperatura de 25°C e pressão de 1 atm . Nesta equação, indique os estados físicos de cada substância.
- O cálculo da variação de entalpia da reação mencionada em c).

Dados eventualmente necessários: variação de entalpia de formação (ΔH_f°), na temperatura de 25°C e pressão de 1 atm , referente a:

$$\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) : \Delta H_f^\circ = 95,4\text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\text{N}_2\text{H}_4(\ell) : \Delta H_f^\circ = 50,6\text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\text{H}_2\text{O}_2(\ell) : \Delta H_f^\circ = 187,8\text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \Delta H_f^\circ = 241,8\text{ kJ mol}^{-1}.$$

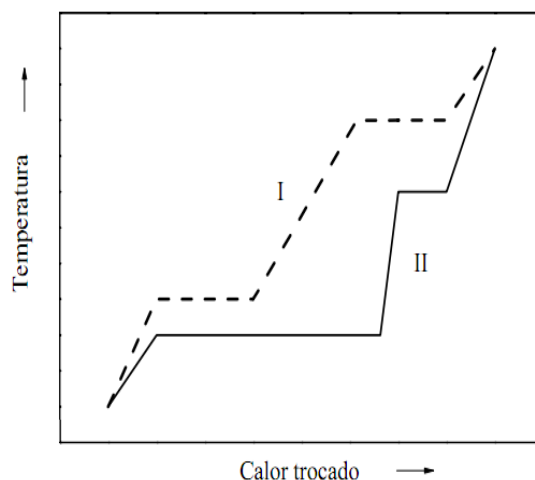
4. (ITA 2005) Qualitativamente (sem fazer contas), como você explica o fato de a quantidade de calor trocado na vaporização de um mol de água no estado líquido ser muito maior do que o calor trocado na fusão da mesma quantidade de água no estado sólido?

5. (ITA 2007) Amostras de massas iguais de duas substâncias, I e II, foram submetidas independentemente a um processo de aquecimento em atmosfera inerte e a pressão constante. O gráfico abaixo mostra a variação da temperatura em função do calor trocado entre cada uma das amostras e a vizinhança.

Dados: ΔH_f e ΔH_v representam as variações de entalpia de fusão e de vaporização, respectivamente, e c_p é o calor específico.

Assinale a opção **ERRADA** em relação à comparação das grandezas termodinâmicas.

- ☐ $\Delta H_f(\text{I}) < \Delta H_f(\text{II})$
- ☐ $\Delta H_v(\text{I}) < \Delta H_v(\text{II})$
- ☐ $c_{p,\text{I}(\text{s})} < c_{p,\text{II}(\text{s})}$
- ☐ $c_{p,\text{II}(\text{g})} < c_{p,\text{I}(\text{g})}$
- ☐ $c_{p,\text{II}(\text{l})} < c_{p,\text{I}(\text{l})}$



6. (ITA 2007) Um recipiente aberto contendo inicialmente 30 g de um líquido puro a 278 K, mantido à pressão constante de 1 atm, é colocado sobre uma balança. A seguir, é imersa no líquido uma resistência elétrica de $3\ \Omega$ conectada, por meio de uma chave S, a uma fonte que fornece uma corrente elétrica constante de 2 A. No instante em que a chave S é fechada, dispara-se um cronômetro. Após 100 s, a temperatura do líquido mantém-se constante a 330 K e verifica-se que a massa do líquido começa a diminuir a uma velocidade constante de 0,015 g/s. Considere a massa molar do líquido igual a M. Assinale a opção que apresenta a variação de entalpia de vaporização (em J/mol) do líquido.

- A () 500 M B () 600 M C () 700 M D () 800 M E () 900 M

7. (ITA 2007) Assinale a opção que indica a variação **CORRETA** de entalpia, em kJ/mol, da reação química a 298,15 K e 1 bar, representada pela seguinte equação: $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.

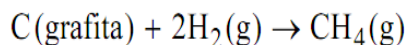
Dados eventualmente necessários: $\Delta H_f^\theta(\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})) = -11,4$; $\Delta H_f^\theta(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5$; $\Delta H_f^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8$ e $\Delta H_c^\theta(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = -2.877,6$, em que ΔH_f^θ e ΔH_c^θ , em kJ/mol, representam as variações de entalpia de formação e de combustão a 298,15 K e 1 bar, respectivamente.

- A () -3.568,3 B () -2.186,9 C () +2.186,9 D () +125,4 E () +114,0

8. (ITA 2008) Assinale a opção ERRADA que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação (ΔH_f) da substância a 25 °C.

- A () $\Delta H_f(\text{H}_2(\text{g})) = 0$ B () $\Delta H_f(\text{F}_2(\text{g})) = 0$ C () $\Delta H_f(\text{N}_2(\text{g})) = 0$
D () $\Delta H_f(\text{Br}_2(\text{g})) = 0$ E () $\Delta H_f(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0$

9. (ITA 2010) Sabe-se que a 25 °C as entalpias de combustão (em kJ mol^{-1}) de grafita, gás hidrogênio e gás metano são, respectivamente: -393,5; -285,9 e -890,5. Assinale a alternativa que apresenta o valor CORRETO da entalpia da seguinte reação:



- A () $-211,1\ \text{kJ mol}^{-1}$ B () $-74,8\ \text{kJ mol}^{-1}$ C () $74,8\ \text{kJ mol}^{-1}$
D () $136,3\ \text{kJ mol}^{-1}$ E () $211,1\ \text{kJ mol}^{-1}$

10. (ITA 2011) Considere a energia liberada em

- I. combustão completa (estequiométrica) do octano e em
- II. célula de combustível de hidrogênio e oxigênio.

Assinale a opção que apresenta a razão CORRETA entre a quantidade de energia liberada por átomo de hidrogênio na combustão do octano e na célula de combustível.

Dados: Energias de ligação, em kJ mol^{-1} :

C – C	347	H – H	436
C – H	413	H – O	464
C = O	803	O = O	498

A () 0,280

B () 1,18

C () 2,35

D () 10,5

E () 21,0

16. Gabarito dos Exercícios Propostos

- 1. E
- 2. a) $\cong 5,6.10^{-2} \text{ mol}$
b) $\cong 8,1.10^{-3} \text{ kJ. mol}^{-1}$
- 3. -
- 4. -
- 5. B
- 6. D
- 7. E
- 8. D
- 9. B
- 10. C