

Box 6

Determinação Indireta do Calor De Reação

Vimos anteriormente que a variação de entalpia de uma reação é determinada experimentalmente no calorímetro. Existem, no entanto, maneiras indiretas de determinação da variação de entalpia de uma reação, baseadas no fato das entalpias de reação serem funções de estado. A seguir, discutiremos as mais importantes.

Determinação através da definição de ΔH

A variação de entalpia ΔH de uma reação é a diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes de uma reação.

Portanto, se conhecermos as entalpias absolutas das substâncias, poderíamos calcular, facilmente, a variação de entalpia associada a qualquer reação. Como isto é impossível, pois apenas a diferença das entalpias dos produtos e reagentes pode ser medida, os químicos resolveram atribuir, arbitrariamente, a um grupo de substâncias um determinado valor de entalpia e, a partir disso, construir uma escala relativa de entalpias das demais substâncias.

Como já dito anteriormente, atribuiu-se às variedades alotrópicas (GLOSSÁRIO) mais estáveis das substâncias simples, a 25°C e 1 atm, entalpias iguais a zero. Essas condições experimentais são chamadas de condições padrão ou estados padrão, e a entalpia, determinada nessas condições, é a entalpia padrão. A entalpia padrão é representada por H^0 .

Por exemplo, tem entalpias padrão zero as substâncias: O_2 gasoso, H_2 gasoso, I_2 sólido, C grafite, S_8 rômico etc., e tem entalpias padrão diferentes de zero as substâncias: O_2 líquido, O_3 gasoso, H_2 líquido, I_2 gasoso, C diamante, S_8 monoclinico, etc, todas a 25°C e a 1 atm.

A entalpia padrão de uma substância qualquer pode ser calculada tomando-se como referência a variação de entalpia da reação de formação, também chamada de **entalpia de formação**, **dessa substância a partir de seus elementos, no estado padrão.**

Entalpia de formação, ou Calor de formação, é o nome dado à variação de entalpia associada à formação de um mol de uma substância a partir de seus elementos constituintes, na forma de substâncias simples mais estável e no estado padrão. A entalpia de formação é representada por ΔH_f° . Por exemplo:



Acompanhe a seguir a determinação da entalpia padrão do dióxido de carbono gasoso.

Reação de formação do $\text{CO}_2(\text{g})$:



Se $\Delta H^\circ = H_p^\circ - H_r^\circ$ e como $H_p^\circ(\text{grafite}) = 0$ e $H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$

temos que a entalpia padrão do $\text{CO}_2(\text{g})$ é -393 kJ . Observe que a entalpia padrão é igual a entalpia de formação da substância.

Substância	Entalpia padrão (kJ/mol)
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	- 285,5
$\text{HCl}(\text{g})$	- 92,0
$\text{HBr}(\text{g})$	- 36,0
$\text{HI}(\text{g})$	+ 25,9
$\text{CO}(\text{g})$	- 110,4
$\text{CO}_2(\text{g})$	- 393,3
$\text{NH}_3(\text{g})$	- 46,0
$\text{SO}_2(\text{g})$	- 296,4
$\text{CH}_4(\text{g})$	- 74,8
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+ 46,0
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	- 85,7
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+ 223,6
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+ 51,4

Tabela 1- Entalpia padrão de algumas substâncias, ΔH_f° (kJ/mol)

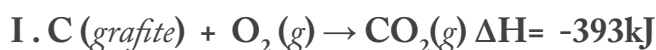
Conhecendo-se as entalpias padrão das substâncias, a variação de entalpia de uma reação pode ser determinada com facilidade.

Lei de Hess

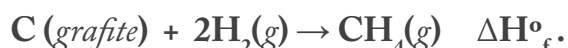
Em 1849, o químico Germain Henri Hess, efetuando inúmeras medidas dos calores de reação, verificou que *o calor liberado ou absorvido numa reação química depende apenas dos estados inicial e final, independente do caminho pelos qual a reação passa.*

Esta é a lei da aditividade dos calores de reação, ou lei de Hess. De acordo com essa lei é possível calcular a variação de entalpia de uma reação através da manipulação algébrica de equações químicas que possuam valores dos calores conhecidos.

Por exemplo, através da manipulação adequada das equações das reações:

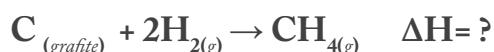


é possível determinar a variação de entalpia da reação de formação do metano, CH_4 , expressa pela equação química :



uma reação que não permite medidas calorimétricas precisas de seu calor de reação, por ser lenta e apresentar reações secundárias.

Aplicar a lei de Hess implica em efetuar as manipulações algébricas das reações conhecidas, como se fossem equações matemáticas, de modo a resultar na reação de formação do metano, cuja entalpia queremos determinar:



No entanto, para obtermos essa equação devemos efetuar as seguintes operações:

Multiplicar a reação II por 2, para que o número de mols de $\text{H}_{2(\text{g})}$ seja igual a 2; consequentemente o valor de ΔH também será multiplicado por 2;

Inverter a reação III, para que $\text{CH}_4(\text{g})$ passe para o segundo membro da equação. Em vista disso, o valor de ΔH também terá seu sinal invertido; isto é, se a reação é exotérmica, invertendo-se o seu sentido, passará a ser endotérmica e vice-versa;

Somar algebricamente as equações e os ΔH .

Assim temos:



O valor calculado pela aplicação da Lei de Hess aos dados experimentais acima, é praticamente idêntico ao tabelado, $\Delta\text{H} = - 74,8 \text{ kJ}$, determinado em medidas muito precisas efetuadas por entidades credenciadas internacionalmente.

Energia de ligação

É a energia média fornecida para romper 1 mol de ligações entre dois átomos em um sistema gasoso, a 25°C e 1 atm. A energia de ligação pode ser determinada experimentalmente. Na tabela abaixo estão relacionadas as energias de algumas ligações.

Ligação	Energia ligação (kJ/mol)
H - H	436
Cl - Cl	242
H - Cl	430
O = O	494
Br - Br	193
H - Br	366
C - C	348
C - H	416
C - Cl	328

Tabela 2- Valores de energia de ligação (kJ/mol) de algumas ligações

Observe que os valores tabelados são todos positivos, isto porque o rompimento de ligações é um processo que consome energia, ou seja, é um processo endotérmico. A formação de ligações, ao contrário, é um processo que libera energia, processo exotérmico.

Para se determinar o ΔH aproximado de uma reação a partir dos valores devemos considerar:

Que todas as ligações dos reagentes são rompidas e determinar a quantidade de energia consumida nesse processo.

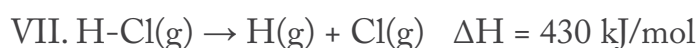
Que as ligações existentes nos produtos foram todas formadas a partir de átomos isolados e determinar a quantidade de energia liberada nesse processo.

O ΔH será correspondente a soma algébrica das energias envolvidas nos dois processos, o de ruptura e o de formação de ligações. É importante salientar que este método fornece valores aproximados de ΔH . Ele é muito útil na previsão da ordem de grandeza da variação de entalpia de uma reação.

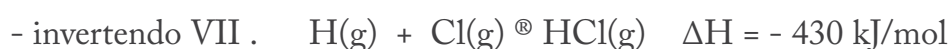
Para ilustrar a aplicação desses dados para obter uma estimativa aproximada de uma entalpia de reação ainda desconhecida (hipoteticamente!), tomemos o caso da entalpia de formação de HCl(g) , envolvida no processo expresso pela equação química :



A partir da tabela com as energias de ligação, podemos obter os seguintes dados:



Manipulando adequadamente as equações V., VI. e VII, devemos obter como soma a equação IV., o que é feito a seguir:



- multiplicando V. e VI por $\frac{1}{2}$



e somando algebricamente as três equações rearranjadas e as entalpias de ligação envolvidas, cancelando os termos comuns em ambos os lados das setas, obtemos a equação IV, e a respectiva entalpia de reação expressa em termo das energias de ligação:



Comparando-se com o valor tabelado para a entalpia de formação de HCl(g) , $\Delta H_f^\circ = -92,0$ kJ/mol, verifica-se que a estimativa feita com base nas energias de ligação, na ausência de dados experimentais, é uma boa estimativa de partida.

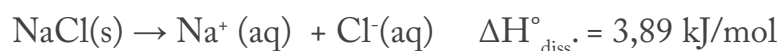
Tipos de entalpias (calores)

A variação da entalpia recebe uma denominação particular da natureza da reação:

- **Entalpia de combustão (ou Calor de combustão):** É ΔH associado à reação de combustão, no estado padrão, de um mol de uma substância.



- **Entalpia de dissolução (ou Calor de dissolução):** É o ΔH associado a 1 mol de uma substância em água suficiente para preparar um solução diluída.



- **Entalpia de neutralização (ou Calor de neutralização):** É o ΔH da reação de neutralização total de 1 mol de hidrogênio ionizáveis (H^+) por um mol de hidroxila de uma base, ambos na forma de soluções aquosas diluídas.

