

# Calorimetria e entalpia

Luis Passoni

AULA

# 11

## Metas da aula

Apresentar as técnicas para medição do calor envolvido nos processos, bem como definir a função termodinâmica entalpia.

# objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. realizar os cálculos envolvidos nas determinações de calor e capacidade calorífica;
2. escrever as equações padrão de combustão e de formação;
3. determinar a entalpia de uma reação utilizando a Lei de Hess.

## Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você reveja os seguintes conceitos: energia cinética, energia potencial, conservação de energia, calor, trabalho, energia interna, sistemas aberto, fechado e isolado (Aula 10).

## INTRODUÇÃO



Kriss Szkurlatowski

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1012769>

Vamos nos concentrar no estudo do calor, pois, em uma reação química, a maior parte da energia absorvida ou cedida é na forma de calor. As reações podem, inclusive, ser acompanhadas de trabalho, mas, muitas vezes, esse trabalho é desprezado, ou, então, é potencializado justamente pelo efeito de expansão dos gases causado pelo calor. Cozinhar e andar de carro exemplificam as duas situações: quando cozinhamos, o trabalho é desprezado e utilizamos apenas o calor; quando queimamos gasolina no motor do carro, a expansão dos gases que move o pistão é potencializada pelo calor gerado.



Rodolfo Clix

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1094194>

É fácil demonstrar que calor faz expandir os gases. Se você colocar uma garrafa de PET, aberta e vazia dentro da geladeira, esperar uns dez minutos e tampar bem, retirar da geladeira e esperar outros 10 minutos, ao abrir a tampa lentamente, perto do ouvido, escutará o barulho do ar que se expandiu com o aquecimento, escapando da garrafa. O contrário também é verdadeiro; colocando a garrafa ao sol por dez minutos, tampando e levando à geladeira, você verá a garrafa deformada pela contração do ar com o esfriamento.

A expansão de gases é uma forma de trabalho. Definimos trabalho como sendo um deslocamento contra uma força. No caso da expansão dos gases, a força atuando contra a expansão é a pressão atmosférica.

A calorimetria mede o calor envolvido nas reações químicas em duas situações: a volume constante e a pressão constante. Quando medimos calor a volume constante, proibimos o sistema de realizar trabalho, e toda energia é liberada ou absorvida pelo sistema na forma de calor. Nos casos em que deveria haver expansão do sistema, como formação de gases na reação, a energia que deveria ser usada para realizar o trabalho de expansão é convertida em calor, pois o sistema fechado não permite a expansão. Isso é conseguido com paredes de aço, rígidas e resistentes.

Quando medimos calor a pressão constante, normalmente pressão atmosférica, permitimos a eventual expansão ou contração do sistema e a respectiva realização ou absorção de trabalho. Nesse caso, medimos a energia absorvida ou liberada pelo sistema apenas sob a forma de calor, desprezando a energia absorvida ou liberada sob a forma de trabalho. Chamamos de entalpia, simbolizada por "H", o calor liberado ou absorvido pelo sistema nesta condição de pressão constante. Para começar, vamos falar sobre calorimetria mais detalhadamente.

## CALORIMETRIA

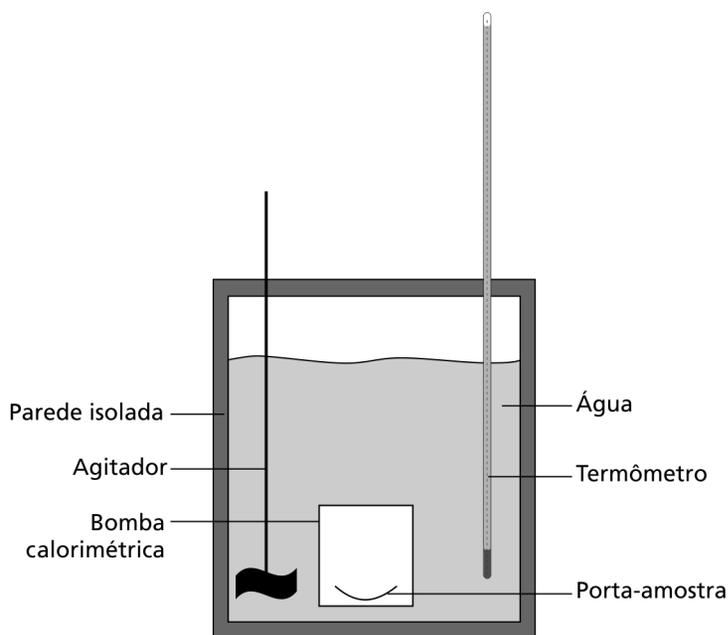
Chamamos de calorimetria o ato de medir o calor liberado ou absorvido em uma reação química. Uma reação que libera calor é chamada de *exotérmica*, e uma reação que absorve calor é chamada de *endotérmica*. Para medir o calor liberado ou absorvido em um processo qualquer, na maioria das vezes em uma reação química, utilizamos um equipamento chamado de *calorímetro*.

Para um calorímetro temos que a quantidade de calor ( $q$ ) envolvida em um processo é igual à capacidade calorífica do calorímetro ( $C$ ), multiplicada pela variação da temperatura ( $\Delta T$ ). Assim, de modo resumido, temos:

$$q = C \cdot \Delta T$$

Um bom calorímetro deve ser isolado, ou seja, não pode trocar calor nem matéria com o ambiente. Um exemplo de sistema isolado que você conhece é uma garrafa térmica, fechada, é claro.

O esquema de um calorímetro é mostrado na **Figura 11.1**.



**Figura 11.1:** Representação de uma bomba calorimétrica.

A bomba calorimétrica, sistema fechado, mas não isolado, possui paredes rígidas, que não permitem variação de volume, porém, permitem a troca de calor com a água ao redor. É na bomba calorimétrica que acontecem as reações a serem estudadas. A água, por sua vez, está contida em um recipiente isolado, o calorímetro em si, que não permite troca de calor nem matéria com o ambiente. O agitador garante a homogeneidade da temperatura, medida com o termômetro. A amostra é colocada na porta amostra e um sistema iniciador (não mostrado na

Figura 11.1) dá início ao processo, normalmente, reação de combustão (logo veremos o porquê da reação de combustão). Toda energia liberada ou absorvida pelo processo que ocorre dentro da bomba calorimétrica é medida sob a forma de calor, já que a rigidez das paredes da bomba não permite a realização de trabalho. Vamos chamar de  $q_v$  o calor medido a volume constante.

Suponha que ocorra uma reação de combustão dentro da bomba, toda reação de combustão é exotérmica, ou seja, libera calor. O calor liberado pela reação aquece as paredes da bomba, o porta-amostra, o agitador, o termômetro e a água. Cada um desses materiais possui uma capacidade calorífica ( $c$ ) característica. Para a água, já sabemos esse valor, visto na Aula 10. O conjunto de todas as capacidades caloríficas dos materiais do calorímetro é a capacidade calorífica do calorímetro a volume constante  $C_v$ , de sorte que o calor liberado na reação de combustão será:

$$q_v = C_v \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 11.1})$$

Note que na Equação 11.1, diferentemente da equação  $q = m \cdot c \cdot \Delta T$  da Aula 10, não aparece nem a massa nem o número de moles. É porque no calorímetro utilizamos sempre os mesmos materiais nas mesmas quantidades, de modo que a massa, ou o número de moles, é constante, e seus valores estão incluídos no valor da constante  $C_v$ . A capacidade calorífica do calorímetro costuma ser determinada em um experimento de calibração, no qual um processo conhecido libera uma quantidade de calor também conhecida. Uma vez determinado o  $C_v$ , podemos determinar  $q_v$  para qualquer reação ou processo, mesmo os endotérmicos.



O Labvirt (Laboratório Didático Virtual – Escola do Futuro – USP) apresenta uma simulação de um calorímetro em que uma amostra de carvão é colocada a fim de verificar o seu valor calórico. Esse valor é a medida da energia térmica liberada por unidade de massa durante a queima do material. Acesse o link [http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim\\_qui\\_calorimetro.htm](http://www.labvirtq.fe.usp.br/simulacoes/quimica/sim_qui_calorimetro.htm) e explore esse objeto de aprendizagem. Veja que além da quantidade de calor liberado, você poderá determinar o valor calórico do carvão por uma unidade de massa qualquer.

Nas condições experimentais da bomba calorimétrica, toda energia liberada ou absorvida pelo processo é medida sob a forma de calor, pois não é possível realizar trabalho. A porção de energia que deveria se manifestar sob a forma de trabalho é obrigada a se manifestar como calor, pois as paredes rígidas da bomba calorimétrica não permitem a variação do volume. Podemos dizer, então, que  $\Delta U = q_v$ . A variação da energia interna do sistema em estudo é o calor envolvido no processo medido a volume constante. Lembrando a Aula 10, havíamos definido  $\Delta U = q + w$  no calorímetro a volume constante, impedimos que o sistema realizasse trabalho ( $w$ ), e obrigamos que essa porção de energia se manifestasse também sob a forma de calor. Por isso, temos que  $\Delta U = q_v$ .

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 1

1. Um calorímetro foi calibrado utilizando uma resistência elétrica através da qual foram fornecidos 100 kJ de calor, tendo sido observado um aumento na temperatura de 298,0 K para 307,5 K. Em seguida, uma amostra pesando 1,3284 g foi queimada dentro do calorímetro, provocando um aumento na temperatura de 298,0 para 303,2 K. Determine a capacidade calorífica a volume constante ( $C_v$ ) do calorímetro e calcule o calor  $q_v$  envolvido na combustão da amostra e o calor envolvido na queima de 1,00 g da amostra.

#### RESPOSTA COMENTADA

Para o calorímetro, a relação fundamental é  $q_v = C_v \cdot \Delta T$ . Nesse caso, sabemos o valor de  $q_v$  e de  $\Delta T$ . Então, rearranjamos a equação para isolar  $C_v$ :

$$C_v = q_v / \Delta T$$

$$C_v = 100 \text{ kJ} / (307,5 \text{ K} - 298,0 \text{ K}) = 100 \text{ kJ} / 9,5 \text{ K}$$

$$C_v = 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

Para a amostra, vale a relação fundamental do calorímetro  $q_v = C_v \cdot \Delta T$ , utilizando o valor de  $C_v$  determinado anteriormente:

$$q_v = C_v \cdot \Delta T$$

$$q_v = 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \times (303,2 \text{ K} - 298,0 \text{ K}) = 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \times 5,2 \text{ K}$$

$$q_v = 54,6 \text{ kJ.}$$

Note que o fato de a temperatura no calorímetro ter aumentado durante o processo indica que a combustão é exotérmica, logo, o calor saiu do sistema em estudo (a amostra) para o calorímetro. Assim como fizemos para o trabalho e o calor na Aula 10, quando a energia sai do sistema, representamos com um sinal de negativo. Então, temos que  $q_v = -54,6 \text{ kJ}$ .

O valor de  $q_v = -54,6 \text{ kJ}$  foi determinado para 1,3284 g de amostra. Para saber o valor de  $q_v$  por grama de amostra, temos que fazer uma pequena regrinha de três para concluir que  $q_v = -41,1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## ENTALPIA

Por definição, entalpia, simbolizada por  $H$ , é o calor envolvido na reação a pressão constante ( $q_p$ ). A determinação direta da entalpia seria possível em um calorímetro que pudesse se deformar, mantendo a pressão constante, quando uma reação envolvesse a variação de volume, como a geração de gases. Acontece que tal calorímetro deveria também ser isolado, o que representa uma grande dificuldade experimental. Resolvemos esse problema por lógica matemática.

A maneira rigorosa para definir entalpia é:

$$H = U + P \cdot V \quad (\text{Equação 11.2})$$

A entalpia é igual à energia interna ( $U$ ) mais o produto da pressão ( $P$ ) multiplicado pelo volume do sistema ( $V$ ). Assim como não conhecemos o valor absoluto de  $U$ , não conhecemos o valor absoluto de  $H$ , de modo que falamos em variação da entalpia, de tal sorte que a Equação 11.2 pode ser reescrita como:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (\text{Equação 11.3})$$

A Equação 11.3 pode ser lida como: a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) é igual à variação da energia interna ( $\Delta U$ ) mais o produto da pressão ( $P$ ) multiplicado pela variação do volume ( $\Delta V$ ), quando a pressão é constante. Acontece que definimos na Aula 10 que  $\Delta U = q + w$ , então, podemos reescrever a Equação 11.3 como sendo:

$$\Delta H = q + w + P \cdot \Delta V \quad (\text{Equação 11.4})$$

Supondo que o único trabalho realizado pela reação seja o de expansão contra pressão constante, temos que:  $w = - P \cdot \Delta V$ . Substituindo o valor de  $w$  na Equação 11.4 chegamos à expressão  $\Delta H = q - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V$ , que leva a  $\Delta H = q$ , quando o único trabalho realizado for de expansão contra pressão constante, ou:

$$\Delta H = q_p \quad (\text{Equação 11.5})$$

### Relação $C_p$ x $C_v$

Voltando ao tópico *calorimetria*, tínhamos definido, no final do primeiro parágrafo, que o calor envolvido em um processo determinado experimentalmente em um calorímetro era  $q = C \cdot \Delta T$ . Rearranjando essa equação, temos que a capacidade calorífica do calorímetro é dada por:

$$C = q/\Delta T \quad (\text{Equação 11.6})$$

No caso de um calorímetro a volume constante, a Equação 11.6 pode ser reescrita como:

$$C_v = q_v/\Delta T \quad (\text{Equação 11.7})$$

Considerando que  $\Delta U = q_v$ , pois a volume constante não há trabalho e toda energia liberada ou absorvida se manifesta na forma de calor, podemos reescrever a Equação 11.7 como:

$$C_v = \Delta U/\Delta T \quad (\text{Equação 11.8})$$

De maneira análoga à Equação 11.7, para um eventual calorímetro que funcione a pressão constante, poderíamos definir tal capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ), de modo que  $C_p = q_p/\Delta T$ . Acontece que concluímos a definição da entalpia na Equação 11.5, que define  $\Delta H = q_p$ . Logo, podemos escrever que a capacidade calorífica a pressão constante é:

$$C_p = \Delta H/\Delta T \quad (\text{Equação 11.9})$$

Muito bem, mantenha a calma, agora é que a coisa vai ficar boa. Definimos entalpia, na Equação 11.2, como sendo:  $H = U + P \cdot V$ . Acontece que a equação fundamental dos gases estabelece que  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , então, a Equação 11.2 pode ser reescrita como:

$$H = U + n \cdot R \cdot T \quad (\text{Equação 11.10})$$

Na Equação 11.10,  $R$  é a constante fundamental dos gases, e vale  $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ , e  $n$  é o número de moles. Se  $n$  for mantido constante, e calor for fornecido ao sistema, haverá variação na temperatura, na energia interna e, conseqüentemente, na entalpia, de modo que a Equação 11.10 pode ser reescrita como:

$$\Delta H = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 11.11})$$

Concluímos na Equação 11.9 que  $C_p = \Delta H/\Delta T$ . Substituindo  $\Delta H$  na Equação 11.9 pelo valor obtido na Equação 11.11, temos que:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{n \cdot R \cdot \Delta T}{\Delta T} \quad (\text{Equação 11.12})$$

Agora sim, chegamos aonde queríamos. Na Equação 11.12, o termo  $(n \cdot R \cdot \Delta T)/\Delta T$  pode ser simplificado para  $n \cdot R$ , e segundo concluímos com a Equação 11.8,  $\Delta U/\Delta T = C_v$ . Dessa forma, na Equação 11.12, onde lia-se  $C_p = \Delta U/\Delta T + (n \cdot R \cdot \Delta T)/\Delta T$ , podemos ler:

$$C_p = C_v + n \cdot R \quad (\text{Equação 11.13})$$

Não é genial? Uma vez determinado o  $C_v$  em uma bomba calorimétrica real, podemos estimar um  $C_p$  virtual e calcular a variação da entalpia para uma reação como sendo:

$$\Delta H = q_p = C_p \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 11.14})$$

Essa generalização tem um problema: é que a equação  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$  é válida apenas para os gases ideais. É uma idealização. Na prática, o comportamento real dos gases difere um pouco desse padrão, de modo que os valores de  $\Delta H$  obtidos dessa maneira são ligeiramente diferentes do que seria o real. Uma maneira de contornar esse problema é trabalhar a baixas pressões. Quanto menor a pressão dentro do sistema, mais próximo do ideal se torna o comportamento do gás.

Gostamos de trabalhar com a entalpia de uma reação, pois ela nos dá uma ideia mais adequada do calor que pode ser obtido com uma reação exotérmica, ou que precisa ser fornecido para que uma reação endotérmica aconteça, desprezando o trabalho realizado ou absorvido pela expansão ou contração do sistema. Na maioria das vezes, esse é o caso, pois trabalhamos com sistemas abertos que permitem a expansão ou contração, como, por exemplo, o gás queimando no fogão da cozinha, ou na caldeira de uma indústria. Porém, medir diretamente a variação da entalpia, ou o calor a pressão constante, é pouco viável. Temos mais facilidade em medir a variação da energia interna, ou o calor a volume constante, usando uma bomba calorimétrica.

## Entalpia padrão de combustão

Interessa-nos em muito a entalpia das reações de combustão. As reações de combustão são a principal fonte de energia do mundo e estão longe de serem substituídas por fontes alternativas. Até porque, uma das alternativas mais viáveis para a substituição dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) é o etanol de cana de açúcar, que também funciona por meio da reação de combustão.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/471362>

Fazemos uma reação de combustão sempre que botamos fogo em alguma coisa, desde a fogueira de São João até o GNV (gás natural veicular). Para poder comparar as quantidades de calor liberadas nas diferentes reações de combustão, definimos condições padrão para realizar os experimentos: 1 atm, 298 K (25°C), 1 Mol da substância em estudo com alto grau de pureza e excesso do gás oxigênio, além de combustão completa. As entalpias de combustão determinadas nessas condições experimentais iniciais são chamadas de entalpias padrão de combustão molar e são representadas por  $\Delta H_c^\circ$ .



#### Quer saber um pouco mais sobre o etanol?

Acesse a revista eletrônica de química da Universidade Federal de Florianópolis: <http://qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/etanol.html>. Vamos dar uma "palinha" da reportagem que você irá encontrar nesse site:

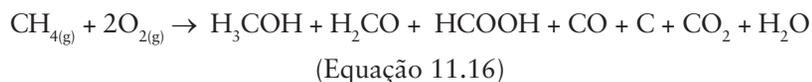
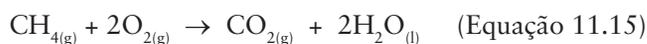
QMCWEB apresenta: O ETANOL

Para muitos brasileiros, festa é sinônimo de cerveja; diversão, sinônimo de porre. Em alguns lugares, criam-se festas de adoração à bebida alcoólica, tal como a Oktoberfest, em Blumenau. No supermercado, qualquer criança pode sair com litros de uma substância tóxica e entorpecente: etanol, a droga *legal*.

(...) O etanol é produzido desde a antiguidade pela fermentação de açúcares. Todas as bebidas alcoólicas e mais da metade do etanol industrial ainda é feito por esse processo.



Por combustão completa, entendemos o processo que gera os óxidos dos elementos presentes na substância em estudo em seu maior estado de oxidação. No mundo real, a combustão é sempre incompleta, evidenciada quando vemos a fumaça preta saindo pelo escapamento de veículos mal regulados. Mesmo que a fumaça não seja preta, a combustão deve ter sido incompleta. Tanto assim, que os carros de passeio são obrigados a usar o catalisador no escapamento. O catalisador converte o CO (monóxido de carbono), oriundo da combustão incompleta, em CO<sub>2</sub>. Em uma combustão completa, todos os átomos de carbono presentes na substância em estudo são convertidos a CO<sub>2(g)</sub>; todos os átomos de hidrogênio são convertidos a H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>; todos os átomos de nitrogênio são convertidos a NO<sub>2(g)</sub>; e todos os átomos de enxofre a SO<sub>3(g)</sub>, e assim por diante. Na Equação 11.15, apresentamos a combustão completa do metano (GNV). Já na Equação 11.16, verificamos os possíveis produtos de uma combustão incompleta do metano; esta equação não está balanceada.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 2

2. Escreva a equação balanceada para a reação de combustão completa de 1 Mol de etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) e 1 Mol de gasolina (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>).



**RESPOSTA COMENTADA**

Combustão é a reação com o gás oxigênio. E a combustão completa é a que transforma todos os elementos da substância em questão em seus óxidos de maior estado de oxidação. Assim, temos para o etanol:



Na maioria das vezes, sempre balanceamos as equações utilizando números inteiros. Porém, foi colocada a restrição de usarmos 1 Mol de etanol. Nesse caso, o número de moles de gás oxigênio utilizados ficou fracionado,  $4\frac{1}{2}$  ou 4,5.

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, compostos de carbono e hidrogênio, cujo composto modelo é o octano  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , daí o termo octanagem para medir a qualidade da gasolina. A reação de combustão completa da gasolina é:



Entalpias padrão de combustão podem ser encontradas em tabelas na maioria dos livros de Química Geral ou de Físico-Química. Na Tabela 11.1 apresentamos uma pequena tabela de entalpias padrão de combustão para algumas substâncias mais comuns. O sinal (-) indica energia liberada.

**Tabela 11.1:** Entalpias padrão de combustão para algumas substâncias

Substância	$\Delta H_c^\circ$ (kJ·Mol <sup>-1</sup> )	Substância	$\Delta H_c^\circ$ (kJ·Mol <sup>-1</sup> )
C <sub>(s)</sub> (grafite)	-393,51	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>(l)</sub> (etanol)	-1368
C <sub>(s)</sub> (diamante)	-395,40	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6(s)</sub> (glicose)	-2808
CH <sub>4(g)</sub> (metano)	-890	H <sub>2(g)</sub> (gás hidrogênio)	-286
C <sub>2</sub> H <sub>6(g)</sub> (etano)	-1560	C <sub>2</sub> H <sub>2(g)</sub> (etino)	-1300
C <sub>8</sub> H <sub>18(l)</sub> (octano)	-5471		

## Entalpia padrão de formação

Embora seja mais difícil de determinar experimentalmente, a entalpia padrão de formação é um dado termodinâmico que também encontramos em tabelas em quase todos os livros de Química Geral e Físico-Química. Entendemos por entalpia padrão de formação a entalpia envolvida no processo de formação de uma substância a partir dos seus elementos constituintes no estado fundamental a 298 K e 1 atm.  $H_{2(g)}$ ,  $N_{2(g)}$ ,  $O_{2(g)}$ ,  $C_{(s, \text{grafite})}$ ,  $Cl_{2(g)}$ ,  $K_{(s)}$  e  $Fe_{(s)}$  são exemplos dos estados fundamentais para os elementos H, N, O, C, Cl, K e Fe, respectivamente. No caso do carbono, que pode ser encontrado como grafite, diamante ou carvão, o grafite é considerado o estado fundamental, pois é mais abundante que o diamante, e o carvão não tem uma estrutura definida, além de conter outros elementos na sua composição, notadamente, N e S, em quantidades variadas. Todos os metais são considerados no estado fundamental quando se apresentam como sólidos, exceto o mercúrio, que é líquido, com número de oxidação zero.

Os halogênios (Cl, F, Br, I) são considerados como moléculas diatômicas em estado gasoso. A utilidade da entalpia padrão de formação vai ficar mais clara no próximo tópico. Por enquanto, divirta-se com a **Tabela 11.2**, em que apresentamos alguns valores de entalpia padrão de formação. O valor zero indica tratar-se de elemento em seu estado fundamental.

**Tabela 11.2:** Entalpias padrão de formação para algumas substâncias

Substância	$\Delta H_f^\circ$ (kJ·Mol <sup>-1</sup> )	Substância	$\Delta H_f^\circ$ (kJ·Mol <sup>-1</sup> )
$C_{(s)}$ (grafite)	0	$C_2H_6O_{(l)}$ (etanol)	-277,69
$C_{(s)}$ (diamante)	+1,895	$C_6H_{12}O_{6(s)}$ (glicose)	-1274
$CH_{4(g)}$ (metano)	-74,81	$H_{2(g)}$ (gás hidrogênio)	0
$C_2H_{6(g)}$ (etano)	-84,68	$C_2H_{2(g)}$ (etino)	+226,73
$C_8H_{18(l)}$ (octano)	-249,9	$CO_{2(g)}$ (dióxido de carbono)	-393,51

## ATIVIDADE

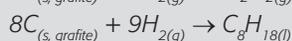
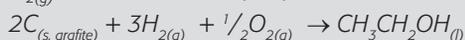


### Atende ao Objetivo 2

3. Escreva as reações de formação para o etanol e para a gasolina.

#### RESPOSTA COMENTADA

Sem críticas à falta de imaginação do redator, já conhecemos o etanol e o composto modelo da gasolina:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  respectivamente. As reações de formação são aquelas obtidas a partir dos elementos nos estados fundamentais:  $\text{C}_{(s, \text{grafite})}$ ,  $\text{H}_{2(g)}$  e  $\text{O}_{2(g)}$ . Então, temos sempre para formação de 1 Mol da substância:



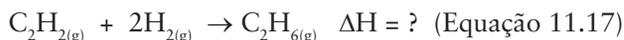
## LEI DE HESS

Esta lei é genial. É um exercício de lógica que enche de alegria o espírito de um químico. A ideia fundamental é que a energia interna (U) e a entalpia (H) são funções de estado. Isso significa que o total de energia contido em um sistema depende apenas da sua composição, temperatura e pressão.

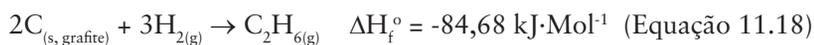
Assim, um mol de água a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm encerra uma certa quantidade de energia interna, independente de esta porção de água ter sido obtida pelo aquecimento de uma pedra de gelo ou pela reação de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . Contanto que a água esteja a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, não importa como fizemos para chegar a essas condições, a energia interna será a mesma. Isso nos permite calcular a variação de entalpia para um processo hipotético a partir da variação de entalpia para um processo conhecido. Na maioria das vezes, a variação de entalpia conhecida é o  $\Delta H_f^\circ$  e o  $\Delta H_c^\circ$ .

Combinando corretamente esses dados, podemos calcular a variação da entalpia para qualquer reação.

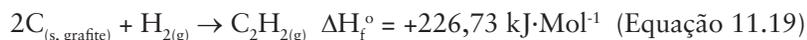
Vamos a um exemplo prático. Com os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 é possível calcular o  $\Delta H$  para a reação de hidrogenação do etino para etano. Esse processo não aparece em nenhuma das duas tabelas, mas, na Tabela 11.2 aparece o  $\Delta H_f^\circ$  tanto para o etano quanto para o etino. A reação para a qual eu quero calcular o  $\Delta H$  é:



Por meio dos dados fornecidos na Tabela 11.2 temos que:

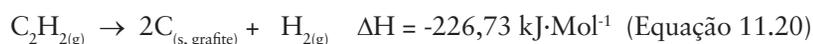


e

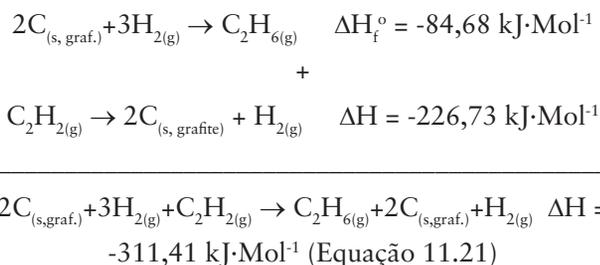


A ideia é conseguir somar as Equações 11.18 e 11.19 de modo que consigamos obter a Equação 11.17 como resultado. Conseguindo isso, basta somar também os valores conhecidos de  $\Delta H_f^\circ$  para obter o  $\Delta H$  para a Equação 11.17. Somar duas equações de reações químicas é muito simples. A seta de reação divide a equação em duas partes, reagentes à esquerda e produtos à direita. Na soma de duas equações de reação basta colocar todos os reagentes das duas equações à esquerda da seta de reação e todos os produtos das duas reações à direita, feito isso, eliminamos todas as substâncias que apareçam dos dois lados da equação resultante. O  $\Delta H$  para a equação resultante será simplesmente a soma dos valores de  $\Delta H$  das duas reações originais. No caso, vamos somar as Equações 11.18 e 11.19 de modo a obter a Equação 11.17.

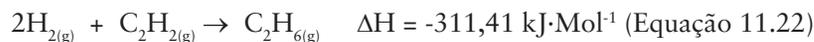
Mas não tão rápido. Note que na Equação 11.17 o etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) aparece como reagente. Porém, na Equação 11.19, ele aparece como produto. Simplesmente somar as Equações 11.18 e 11.19 não vai resolver nosso problema, não vai resultar na Equação 11.17. Nós precisamos ter o etino como reagente. A solução é muito simples, basta inverter a Equação 11.19. Ao fazer isso, precisamos lembrar de inverter também o sinal do  $\Delta H$ . Invertida, a Equação 11.19 ficaria assim:



Note que, na Equação 11.20 não usamos mais o símbolo  $\Delta H_f^\circ$  usamos  $\Delta H$ , pois a Equação 11.20 não representa uma reação de formação, mas sim, outra reação qualquer. Note também que o valor do  $\Delta H$  teve seu sinal invertido de (+) para (-), pois invertemos a reação. Agora sim, ao somarmos as Equações 11.18 com 11.20 teremos como resultado a Equação 11.17. Vamos lá:



O próximo passo é cancelar os termos que aparecem tanto do lado dos reagentes quanto do lado dos produtos. Note que em ambos os lados da seta da Equação 11.21 aparecem dois moles de carbono grafite ( $2C_{(s, \text{graf.})}$ ) que devem ser cancelados. O gás hidrogênio também aparece nos dois lados da equação que representa a reação global. Porém, do lado dos reagentes na Equação 11.21 temos três moles de gás hidrogênio, já do lado dos produtos, temos apenas um. Logo, apenas um mol de gás hidrogênio pode ser cancelado em cada lado da Equação 11.21. Cancelando os termos que aparecem dos dois lados da Equação 11.21 temos:



Observe que a Equação 11.22 é idêntica à Equação 11.17. Em ambas as equações os reagentes e os produtos são exatamente os mesmos, na mesmíssima proporção de número de moles. Porém, agora temos um valor de  $\Delta H$  para esta reação. O fato de o  $\Delta H$  ter valor negativo indica que a reação libera calor, é uma reação exotérmica.

Vamos para outro exemplo. A fermentação anaeróbica é um processo bioquímico operado por um ser vivo, uma levedura, na ausência de oxigênio, que converte açúcar em etanol. É por esse processo que a levedura obtém energia para suas funções vitais. Vamos verificar quanta energia pode ser obtida na conversão de um mol de glicose em etanol.

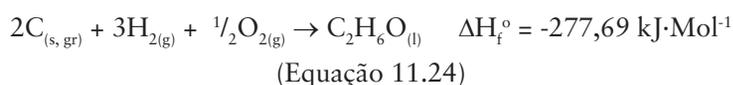
Podemos resolver essa questão tanto utilizando os dados da Tabela 11.1 quanto da Tabela 11.2. Vamos usar os dados da Tabela 11.2:

Substância	$\Delta H_f^\circ$ (kJ·Mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>(l)</sub> (etanol)	-277,69
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6(s)</sub> (glicose)	-1274
CO <sub>2(g)</sub> (dióxido de carbono)	-393,51

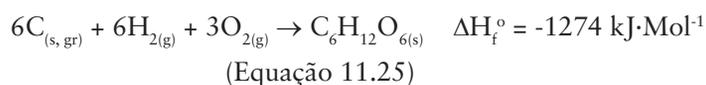
A equação da reação de conversão da glicose em etanol é:



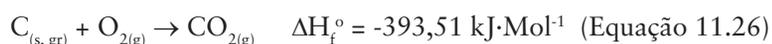
A reação de formação de etanol é:



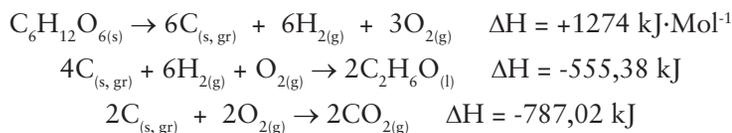
A reação de formação de glicose é:



E a reação de formação do CO<sub>2</sub> é:



Note que na reação da fermentação (Equação 11.23) a glicose aparece no lado dos reagentes, mas na reação de formação (Equação 11.25) ela aparece no lado dos produtos. Então, temos que inverter a Equação 11.25, lembrando de inverter também o sinal da variação de entalpia. Outro detalhe é que, na fermentação de um mol de glicose, são produzidos dois moles de etanol e dois moles de gás carbônico. As equações de formação desses compostos, Equações 11.24 e 11.26, respectivamente, se referem apenas a um mol de cada substância. Então, precisamos multiplicar ambas por dois, lembrando de multiplicar também o valor do  $\Delta H_f^\circ$ . Invertendo a Equação 11.25, multiplicando por dois as Equações 11.24 e 11.26, somando as equações e cancelando os termos que aparecem dos dois lados, temos:



Observe que na equação de formação do etanol, temos  $4\text{C}_{(s, \text{gr})}$ , e na equação de formação do gás carbônico, temos  $2\text{C}_{(s, \text{gr})}$  no lado dos reagentes, perfazendo  $6\text{C}_{(s, \text{gr})}$  no lado dos reagentes, que são cancelados com os  $6\text{C}_{(s, \text{gr})}$  que aparecem no lado dos produtos na equação invertida de formação da glicose. De modo similar, para o  $\text{O}_{2(g)}$ , temos um total de três moles no lado dos reagentes, sendo um mol na equação do etanol e dois moles na equação do  $\text{CO}_2$ , que se cancelam com os três moles na equação invertida da glicose. Temos, ainda,  $6\text{H}_{2(g)}$  no lado dos reagentes na equação do etanol, que são cancelados com os  $6\text{H}_{2(g)}$  que aparecem no lado dos produtos na equação invertida de formação de glicose.

Outro detalhe importante é que o sinal do  $\Delta H$  para a reação de formação da glicose foi invertido de - para +, acompanhando a inversão da equação. Note também que o valor de  $\Delta H$  para as reações de formação do etanol e do dióxido de carbono foram multiplicados por dois, uma vez que multiplicamos todos os coeficientes estequiométricos dessas equações por dois, mas mantivemos o sinal, pois as equações não foram invertidas. Observe, ainda, que o termo  $\text{Mol}^{-1}$  sumiu das unidades de  $\Delta H$  nas equações do etanol e do  $\text{CO}_2$ , pois essas equações não representam mais a equação de formação de um mol dessas substâncias, mas, sim, de dois moles. Finalmente, não usamos mais o símbolo  $\Delta H_f^\circ$ , substituído por  $\Delta H$ .  $\Delta H_f^\circ$  se refere à entalpia padrão de formação das substâncias, e está definido para um mol apenas. Se a equação é invertida ou são produzidos mais de um mol, então, não é mais entalpia padrão de formação.

O fato de a entalpia de fermentação ter um sinal negativo  $\Delta H = -68,4 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$  indica que o processo de fermentação libera energia, e é essa energia que será usada pela levedura para se manter viva.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 3**

4. Repita o cálculo da variação da entalpia, desenvolvido na seção Lei de Hess, na reação de fermentação da glicose, usando os dados da **Tabela 11.1**.

**RESPOSTA COMENTADA**

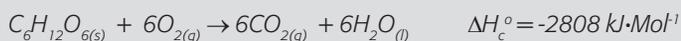
Os dados da **Tabela 11.1** são de entalpia de combustão e estão transcritos a seguir:

Substância	$\Delta H_c^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>(l)</sub> (etanol)	-1368
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6(s)</sub> (glicose)	-2808

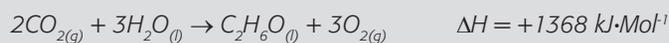
A equação da fermentação continua a mesma:



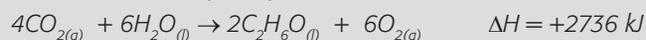
Enquanto as equações que representam as reações de combustão são:



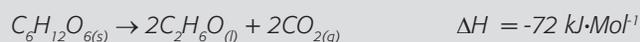
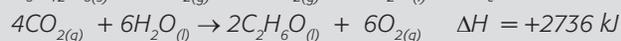
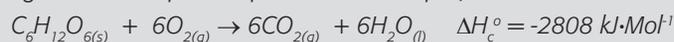
O etanol aparece no lado dos reagentes na equação da combustão, mas precisamos dele no lado dos produtos, então invertemos a equação da reação de combustão do etanol, invertendo também o sinal do  $\Delta H$ :



Na equação de fermentação, temos dois moles de etanol nos produtos, enquanto na equação invertida da combustão, apenas um. Assim, multiplicamos a equação invertida da combustão por dois, lembrando de multiplicar por 2 o valor do  $\Delta H$  também:



Agora estamos prontos para somar as equações:



Observamos uma diferença de  $3,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  quando comparamos o método usando as entalpias de combustão com o da entalpia de formação. O valor aceito como correto para a entalpia de fermentação da glicose é de  $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , nem um nem outro. Concluímos que os cálculos de entalpia pelos métodos indiretos são aproximados.



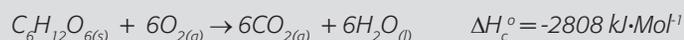
## ATIVIDADE

### Atende ao Objetivo 3

5. Nosso organismo também utiliza a glicose para produção de energia. Porém, nas mitocôndrias, organela responsável pelas etapas finais da respiração celular aeróbica nos eucariontes, ocorre um processo de oxidação aeróbica da glicose, produzindo  $\text{CO}_2$  e água. Calcule a entalpia envolvida nesse processo.

**RESPOSTA COMENTADA**

*Aposto que foi mais fácil do que você imaginava a princípio. A reação de oxidação aeróbica do açúcar é, justamente, a reação de combustão. Então, não precisa calcular nada, é só olhar a entalpia padrão de combustão na **Tabela 11.1**.*



*O importante aqui é notar que o processo aeróbico é muito mais eficiente para aproveitamento da energia (libera muito mais energia) que o processo anaeróbico. É com essa energia que nos mantemos vivos e nos movimentamos. Com um mol de glicose, podemos realizar 2808 kJ de trabalho.*

**CONCLUSÃO**

A entalpia é uma função de estado que nos indica a quantidade de calor envolvida em uma reação química. Os cálculos de entalpia são de grande importância na indústria química, pois é a partir deles que são dimensionados os reatores e os sistemas necessários para esfriar (trocador de calor) ou aquecer (caldeiras) os reatores e manter as reações sob controle.

Também é pela entalpia que avaliamos a quantidade de energia que pode ser obtida em uma reação. É com base nessa informação que se calcula a velocidade de alimentação de combustível nas usinas termelétricas, que começam a se tornar comuns no Brasil e são a principal fonte de eletricidade mundo afora.

## ATIVIDADE FINAL

### Atende aos Objetivos 1, 2 e 3

É tido como certo que, em um carro flex, é melhor abastecer com gasolina, mesmo se o preço desse combustível for até 30% maior que o preço do etanol. Isso porque o consumo de gasolina é 30% menor que o de etanol, ou seja, com 1L de gasolina, o veículo percorre uma distância 30% maior do que com etanol.



Kirill Havezov

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1155004>

Demonstre que essa informação está correta utilizando a entalpia.

Dados: densidade do etanol: 0,80 g/mL. Densidade do octano: 0,72g/mL. Dica: a gasolina vendida nos postos possui 25% de etanol.

**RESPOSTA COMENTADA**

No motor de veículos automotores, ocorre uma reação de combustão. Logo, estamos falando de entalpia de combustão do etanol e da gasolina. O composto modelo da gasolina é o octano. Na **Tabela 11.1**, encontramos as entalpias de combustão para o etanol e para o octano:

<b>Substância</b>	<b><math>\Delta H_c^\circ</math> (kJ·Mol<sup>-1</sup>)</b>
$C_2H_6O_{(l)}$ (etanol)	-1368
$C_8H_{18(l)}$ (octano)	-5471

O valor da entalpia de combustão se refere a 1 mol da substância. Nos postos, o combustível é vendido por litro. Então, temos que converter esses valores de entalpia para o equivalente por litro de etanol ou gasolina.

Para o etanol, 1 mol vale 46,0 g. Logo, o valor de  $\Delta H = -1368$  kJ se refere a 46,0 g. A densidade do etanol é 0,80 g/mL. Logo 46,0 g correspondem a 57,5 mL ou 0,0575 L, e a entalpia é  $\Delta H = -1368$  kJ em 0,0575 L ou  $\Delta H = -23791$  kJ/L.

Para o octano, 1 mol vale 114,0 g e a densidade vale 0,72 g/mL. Logo, a entalpia é de  $\Delta H = -5471$  kJ em 158,3 mL ou  $\Delta H = -34560$  kJ/L. Porém, a gasolina vendida nos postos contém 25% de etanol, então temos que ponderar a entalpia por litro, pois esse valor se refere ao octano puro. Com os 25% de etanol, a entalpia por litro de gasolina será  $\Delta H = (-34560 \times 0,75) + (-23791 \times 0,25) = -31238$  kJ/L.

A diferença percentual na entalpia da gasolina em relação ao etanol, por litro, será:  $((\Delta H_{\text{gasolina}} - \Delta H_{\text{etanol}}) \div \Delta H_{\text{etanol}}) \times 100\%$  ou  $((-31238 + 23791) \div 23791) \times 100\%$  que dá 31%. Bem perto dos 30%, não?

Em um calorímetro, medimos o calor envolvido em um processo como sendo  $q = C \cdot \Delta T$ , onde  $C$  é a constante do calorímetro, medida experimentalmente.

Nos calorímetros que trabalham a volume constante, determinamos o calor a volume constante:  $q_v = C_v \cdot \Delta T$ . Uma vez que, nesse caso, o sistema foi impedido de realizar trabalho (volume constante), toda energia se manifestou na forma de calor, de modo que o  $q_v$  corresponde à própria variação da energia interna  $\Delta U = q_v$ . Num calorímetro a pressão constante, seria possível determinar um calor a pressão constante  $q_p$ , que seria dado por  $q_p = C_p \cdot \Delta T$ .  $C_p$  e  $C_v$  se relacionam pela equação  $C_p = C_v + n \cdot R$ .

A variação da entalpia em um processo é definida como  $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ . Considerando que  $\Delta U = q_v$  e que  $C_p = C_v + n \cdot R$ , podemos reescrever a definição de entalpia como sendo  $\Delta H = q_p$ .

A entalpia é uma função de estado, isso significa que a entalpia de um corpo só depende do estado em que aquele corpo se encontra. Em química, isso significa as condições de pressão, temperatura e da quantidade daquele corpo.

Definimos a entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) como sendo a entalpia envolvida no processo de formação de um mol de uma substância a partir dos elementos que a compõem em seus estados fundamentais. Os dados de entalpia padrão de formação são encontrados em tabelas nos livros e manuais de físico-química.

A entalpia padrão de combustão ( $\Delta H_c^\circ$ ) é definida como sendo a entalpia envolvida na queima de um mol de uma substância. Esses dados também são tabelados. Utilizando a Lei de Hess, que prevê que para uma função de estado não importa o caminho percorrido, mas apenas o estado final, podemos calcular a entalpia envolvida em qualquer reação química, combinando corretamente as reações e as entalpias padrão de formação e combustão.

