

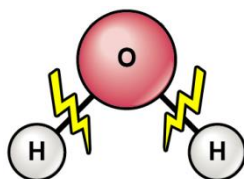
Prof. Marcus Ennes

Prof. Felipe Garcia

Fisico-química

UNIDADE 32: Termoquímica – Parte 3

Pode-se dizer que há três formas de calcular a variação de entalpia para uma reação química. Por meio das entalpias de formação, utilizando a lei de Hess ou através das energias de ligação. Nesta unidade trabalharemos os conceitos que envolvem o cálculo de ΔH utilizando as energias de ligação.



Energia de ligação

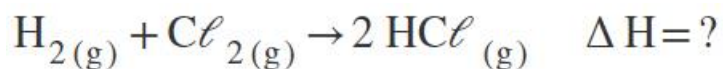
Os elementos ligam-se uns aos outros para atingir estabilidade. Sabemos que uma ligação ao ser formada libera energia, e para quebrar uma ligação necessitamos de energia. A definição para energia de ligação é “energia absorvida na quebra de 1 mol de ligações, no estado gasoso, a 25°C e 1 atm”. Para entender melhor as quebras de ligação e suas respectivas formações temos que conhecer as estruturas de reagentes e produtos da reação. Sempre que for trabalhada a abordagem do ponto de vista da energia de ligação será fornecida uma tabela contendo valores para as estas energias e qual ligação estas representam, de forma que não é necessário saber nenhum valor de energia de ligação de cabeça. Observe um exemplo de tabela:

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
C-C	347,8
C-H	412,9
O=O	497,8
C=O	744,0
O-H	462,3
H-Cl	431,8
H-H	436,0
C-O	353,5
Cl-Cl	242,6

Note que todos os valores da tabela são positivos, isto ocorre pois quem dirá o sinal da energia de ligação (se é positivo, para ligações quebradas ou negativo, para ligações formadas) será quem executa o cálculo. Além disso, a reação deve estar balanceada antes do cálculo. Utilizando os valores

QUÍMICA DO MONSTRO

contidos nesta tabela como base faremos como primeiro exemplo a reação de formação do ácido clorídrico gasoso, $\text{HCl}_{(g)}$, a partir de hidrogênio molecular (H_2) e cloro molecular (Cl_2), ambos no estado gasoso:



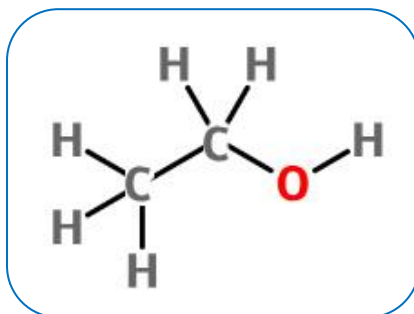
A partir da reação sabemos que 1 mol de $\text{H}_{2(g)}$ reage com 1 mol de $\text{Cl}_{2(g)}$ formando 2 mol de $\text{HCl}_{(g)}$. Conforme mencionado anteriormente, é necessário saber as estruturas de reagentes e produtos para saber quais ligações serão quebradas e quais serão formadas. A estrutura do hidrogênio molecular é H-H, a do cloro molecular é Cl-Cl e a do ácido clorídrico é H-Cl. Ou seja, quebra-se 1 mol de ligações H-H e 1 mol de ligações Cl-Cl para que sejam formados 2 mol de ligações H-Cl. Lembrando que toda quebra de ligação é endotérmica, pois consome energia, e toda formação de ligação é exotérmica, pois libera energia:

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{H-H}} + H_{\text{Cl-Cl}} - 2 \cdot H_{\text{H-Cl}} \\ \Delta H &= (436,0) + (242,6) - 2 \cdot (431,8) \\ \Delta H &= -185,0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

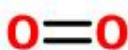
Vamos a um segundo exemplo, no qual calcularemos a variação de entalpia para a reação de combustão do etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):



Precisamos agora das estruturas dos reagentes e produtos, para saber quais ligações serão formadas e quais serão quebradas:



Temos 1 mol de etanol nos reagentes, logo teremos quebradas: 1 mol de ligações C-C, 5 mol de ligações C-H, 1 mol de ligações C-O e 1 mol de ligações O-H.

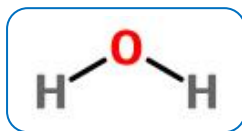


Temos 3 mol de oxigênio molecular nos reagentes, logo teremos quebradas: 3 mol de ligações O=O.



QUÍMICA DO MONSTRO

Temos 2 mol de dióxido de carbono nos produtos, e para cada mol de dióxido de carbono temos 2 mol de ligações C=O, logo teremos formadas: 4 mol de ligações C=O.



Temos 3 mol de água nos produtos, e para cada mol de água há 2 mol de ligações O-H, logo teremos formadas: 6 mol de ligações O-H.

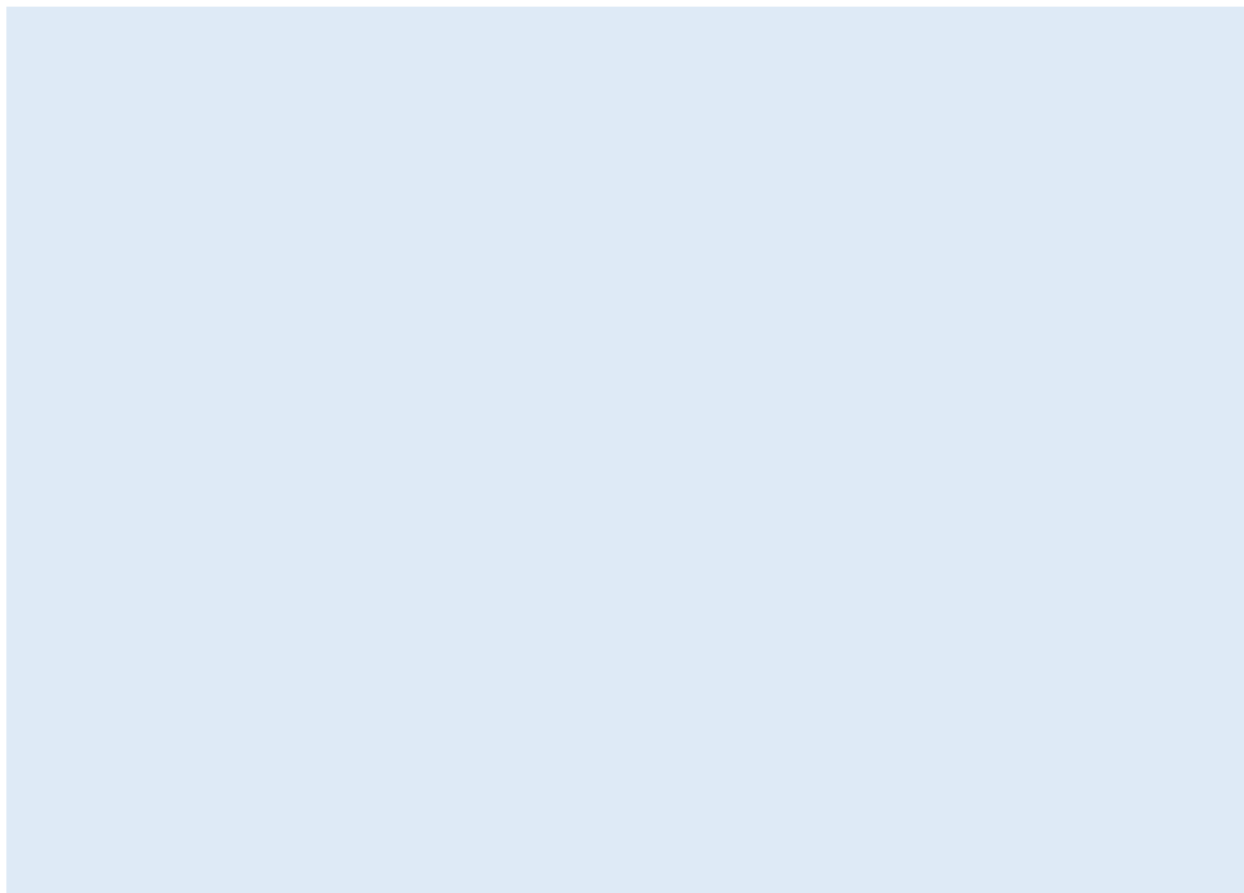
Utilizando a tabela 1 e equacionando as energias de ligação, para o cálculo da variação de entalpia teremos:

$$\Delta H = (H_{C-C} + 5 \cdot H_{H-H} + H_{C-O} + H_{O-H} + 3 \cdot H_{O=O}) - (4 \cdot H_{C=O} + 6 \cdot H_{O-H})$$

$$\Delta H = (347,8 + 5 \cdot 436,0 + 353,5 + 462,3 + 3 \cdot 497,8) - (4 \cdot 744,0 + 6 \cdot 462,3)$$

$$\Delta H = 4837 - 5749,8 = -912,8 \text{ kJ/mol}$$

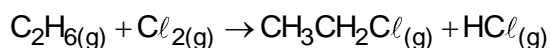
NOTAS:





ATIVIDADES PROPOSTAS

1) Os organoclorados são poluentes considerados perigosos, mas, infelizmente, têm sido encontradas quantidades significativas destas substâncias em rios e lagos. Uma reação de cloração comumente estudada é a do etano com o gás cloro, como mostrada abaixo:

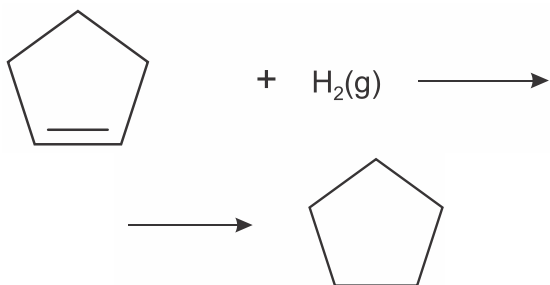


Sabendo os valores de ΔH de cada ligação (Tabela abaixo), determine o valor de ΔH da reação pelo método das energias de ligação.

Ligação	Energia (kJ/mol)
C – H	415
C – C	350
Cl – Cl	243
C – Cl	328
H – Cl	432

- a) -102 kJ/mol
- b) +102 kJ/mol
- c) +367 kJ/mol
- d) -367 kJ/mol
- e) +17 kJ/mol

2) Considere a reação de hidrogenação do ciclopenteno, em fase gasosa, formando ciclopentano, e a tabela de entalpias de ligação, mostradas abaixo.



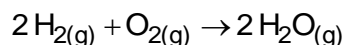
Entalpias de ligação (kJ mol ⁻¹)	
H – H	437
C – H	414
C – C	335
C = C	600

Qual será o valor da entalpia da reação de

hidrogenação do ciclopenteno em kJ/mol?

- a) -265
- b) -126
- c) +126
- d) +265
- e) +335

3) O gás hidrogênio é considerado um ótimo combustível – o único produto da combustão desse gás é o vapor de água, como mostrado na equação química.



Um cilindro contém 1 kg de hidrogênio e todo esse gás foi queimado. Nessa reação, são rompidas e formadas ligações químicas que envolvem as energias listadas no quadro.

Ligação química	Energia de ligação (kJ/mol)
H – H	437
H – O	463
O = O	494

Massas molares (g/mol): $\text{H}_2 = 2$; $\text{O}_2 = 32$; $\text{H}_2\text{O} = 18$.

Qual é a variação da entalpia, em quilojoule, da reação de combustão do hidrogênio contido no cilindro?

- a) -242000
- b) -121000
- c) -2500
- d) +110500
- e) +234000

4) O trioxano, cuja fórmula estrutural plana simplificada encontra-se representada a seguir, é utilizado em alguns países como combustível sólido para o aquecimento de alimentos armazenados em embalagens especiais e que fazem parte das *rações operacionais militares*.

<p>Trioxano</p>	Energias de Ligação (kJ/mol)	
	C – H → 413	O = O → 495
	O – C → 358	C = O → 799
	H – O → 463	

Considere a reação de combustão completa de um tablete de 90g do trioxano com a formação de CO_2 e H_2O . Baseado nas energias de ligação fornecidas na tabela abaixo, o valor da entalpia de combustão estimada para esta reação é

Dados:

Massas Atômicas: O = 16u; H = 1u; C = 12u.

- a) +168 kJ
- b) -262 kJ
- c) +369 kJ
- d) -1461 kJ
- e) -564 kJ

5) Sob certas condições, tanto o gás flúor quanto o gás cloro podem reagir com hidrogênio gasoso, formando, respectivamente, os haletos de hidrogênio HF e HCl, gasosos. Pode-se estimar a variação de entalpia (ΔH) de cada uma dessas reações, utilizando-se dados de energia de ligação. A tabela apresenta os valores de energia de ligação dos reagentes e produtos dessas reações a 25°C e 1 atm.

Molécula	H_2	F_2	Cl_2	HF	HCl
Energia de ligação (kJ/mol)	435	160	245	570	430

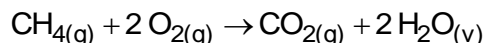
Com base nesses dados, um estudante calculou a variação de entalpia (ΔH) de cada uma das reações e concluiu, corretamente, que, nas condições empregadas,

- a) a formação de $\text{HF}_{(g)}$ é a reação que libera mais energia.
- b) ambas as reações são endotérmicas.
- c) apenas a formação de $\text{HCl}_{(g)}$ é endotérmica.
- d) ambas as reações têm o mesmo valor de ΔH .
- e) apenas a formação de $\text{HCl}_{(g)}$ é exotérmica.

6) Cálculos de entalpias reacionais são em alguns casos efetuados por meio das energias de ligação das moléculas envolvidas, onde o saldo de energias de ligação rompidas e refeitas é considerado nesse procedimento. Alguns valores de energia de ligação entre alguns átomos são fornecidos no quadro abaixo:

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
C – H	413
O = O	494
C = O	804
O – H	463

Considere a reação de combustão completa do metano representada na reação abaixo:

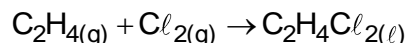


A entalpia reacional, em kJ/mol, para a combustão de um mol de metano segundo a reação será de:

- a) -820
- b) -360
- c) +106
- d) +360
- e) +820

7) O 1,2-dicloroetano ocupa posição de destaque na indústria química americana. Trata-se de um líquido oleoso e incolor, de odor forte, inflamável e altamente tóxico. É empregado na produção do cloreto de vinila que, por sua vez, é utilizado na produção do PVC, matéria-prima para a fabricação de dutos e tubos rígidos para água e esgoto.

A equação química que descreve, simplificada, o processo de obtenção industrial do 1,2-dicloroetano a partir da reação de adição de gás cloro ao eteno, encontra-se representada abaixo.



Dados:

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
C – H	413,4
C – Cl	327,2
C – C	346,8
C = C	614,2
Cl – Cl	242,6

A variação de entalpia da reação acima é igual a

- a) -144,4 kJ/mol
- b) -230,6 kJ/mol
- c) -363,8 kJ/mol

d) +428,2 kJ/mol

e) +445 kJ/mol

8) Com base no seguinte quadro de entalpias de ligação, assinale a alternativa que apresenta o valor da entalpia de formação da água gasosa.

Ligação	Entalpia (kJ · mol ⁻¹)
H – O	464
H – H	436
O = O	498
O – O	134

a) -243 kJ · mol⁻¹

b) -134 kJ · mol⁻¹

c) +243 kJ · mol⁻¹

d) +258 kJ · mol⁻¹

e) +1532 kJ · mol⁻¹

9) Quantidades enormes de energia podem ser armazenadas em ligações químicas e a quantidade empírica estimada de energia produzida numa reação pode ser calculada a partir das energias de ligação das espécies envolvidas. Talvez a ilustração mais próxima deste conceito no cotidiano seja a utilização de combustíveis em veículos automotivos. No Brasil alguns veículos utilizam como combustível o Álcool Etílico Hidratado Combustível, conhecido pela sigla AEHC (atualmente denominado comercialmente apenas por *ETANOL*).

Considerando um veículo movido a AEHC com um tanque de capacidade de 40 L completamente cheio, além dos dados de energia de ligação química fornecidos e admitindo-se rendimento energético da reação de 100%, densidade do AEHC de 0,080 g/cm³ e que o AEHC é composto, em massa, por 96% da substância etanol e 4% de água, a quantidade aproximada de calor liberada pela combustão completa do combustível deste veículo será de

Dados: massas atômicas: C = 12u; O = 16u; H = 1u.

Energia de ligação (kJ · mol ⁻¹)			
Tipo de ligação	Energia (kJ · mol ⁻¹)	Tipo de ligação	Energia (kJ · mol ⁻¹)
C – C	348	H – O	463
C – H	413	O = O	495
C = O	799	C – O	358

a) 2,11 · 10⁵ kJ

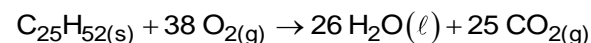
b) 3,45 · 10³ kJ

c) 8,38 · 10⁵ kJ

d) 4,11 · 10⁴ kJ

e) 0,99 · 10⁴ kJ

10) A parafina é um hidrocarboneto (C₂₅H₅₂, massa molar = 352 g · mol⁻¹) derivado do petróleo que compõe as velas. A sua reação de combustão está representada a seguir:



Considerando os dados de energia de ligação apresentados abaixo, calcule a energia liberada, em kJ, na combustão completa de uma vela de 35,2 g.

Dados: Energias de Ligação (ΔH_L / kJ · mol⁻¹):

Ligação	C-H	C-C	O=O	C=O	O-H
ΔH_L	412	348	496	743	463
kJ · mol ⁻¹					

a) -1260

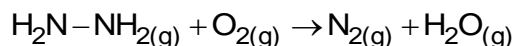
b) -12600

c) -61226

d) 48624

e) 50

11) Analise a representação da equação simplificada e não balanceada da reação química do sequestro de oxigênio pela hidrazina.



Pode-se realizar uma estimativa da variação da entalpia dessa reação a partir dos dados de entalpia das ligações químicas (energia de

ligação) envolvidas no processo, a pressão constante, conforme informações apresentadas no quadro a seguir:

Ligação	Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)
N-H	389
N-N	163
N=N	514
N≡N	946
O-O	134
O=O	498
O-H	464

Acerca da reação de sequestro de oxigênio pela hidrazina e das informações apresentadas no quadro, analise as seguintes afirmativas:

- I. A variação da entalpia para a reação, envolvendo um mol de hidrazina, é -585 kJ mol⁻¹, tratando-se de uma reação exotérmica.
- II. A hidrazina é classificada como uma base de Lewis devido ao fato de seus átomos de nitrogênio apresentarem pares de elétrons disponíveis.
- III. A molécula de água apresenta geometria angular.
- IV. A variação da entalpia para a reação, envolvendo um mol de hidrazina, é +343 kJ mol⁻¹, tratando-se de uma reação endotérmica.

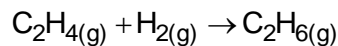
Está **correto** apenas o que se afirma em:

- a) I e III.
- b) I, II e III.
- c) II e IV.
- d) II, III e IV.
- e) II e III.

12) Dados:

Energia de ligação	C-H	C-C	H-H
	413 kJ·mol ⁻¹	346 kJ·mol ⁻¹	436 kJ·mol ⁻¹

A reação de hidrogenação do etileno ocorre com aquecimento, na presença de níquel em pó como catalisador. A equação termoquímica que representa o processo é



$$\Delta H^0 = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A partir dessas informações, pode-se deduzir que a energia de ligação da dupla ligação que ocorre entre os átomos de C no etileno é igual a

- a) 186 kJ · mol⁻¹
- b) 599 kJ · mol⁻¹
- c) 692 kJ · mol⁻¹
- d) 736 kJ · mol⁻¹

TEXTO PARA AS PRÓXIMAS 2 QUESTÕES:

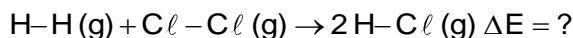
Para formar as mais diversas substâncias que nos cercam, ligações químicas são quebradas e outras são formadas por meio das reações. A energia envolvida no rompimento de certa quantidade de ligações químicas entre átomos, a temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera, damos o nome de energia de ligação.

A quebra das ligações dos reagentes é um processo endotérmico, ou seja, necessita de calor para que aconteça.

Já a formação das ligações nos produtos, para formar novas moléculas, é um processo exotérmico, ou seja, libera energia quando isso ocorre.

Portanto, o cálculo da variação de energia da reação (ΔE) é dado pela soma da energia absorvida no rompimento das ligações dos reagentes com a energia liberada na formação das ligações dos produtos.

Para entendermos como se determina a variação de energia da reação, veja o exemplo da reação de formação do HCl (g):



Nesse caso, para romper uma certa quantidade de ligações H-H, é necessário a absorção de 436 kJ (valor positivo) e, para romper a mesma quantidade de ligações de Cl-Cl, absorve-se 242,6 kJ (valor positivo). Somando esses dois valores, obtemos a quantidade de energia absorvida para quebrar as ligações dos

reagentes: +678,6 kJ. Como a energia é absorvida, o resultado é positivo, portanto, um processo endotérmico.

Já na formação da mesma quantidade de ligações H-Cl, é liberada 431,8 kJ (valor negativo). Como temos o dobro de H-Cl, em relação às quantidades de H₂ e Cl₂ (1H₂ + 1Cl₂ → 2HCl), temos -863,6 kJ

Como a energia é liberada, o resultado é negativo, portanto, um processo exotérmico.

Agora, para o cálculo da variação de energia da reação, somamos os valores encontrados.

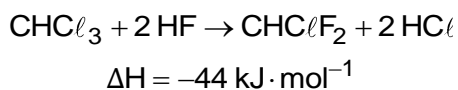
13) No exemplo descrito no texto, a energia envolvida na reação descrita, ΔE, é

- a) +1542,2 kJ
- b) -1542,2 kJ
- c) -246,8 kJ
- d) -185,0 kJ
- e) -1850,0 kJ

14) De acordo com o texto, assinale a alternativa correta.

- a) Energia de ligação é a energia liberada em uma reação química.
- b) A ruptura das ligações dos reagentes é um processo que libera energia.
- c) A formação das ligações químicas é um processo que absorve energia.
- d) Nas reações químicas temos somente as rupturas de ligações químicas.
- e) Durante uma reação química ocorrem processos endotérmicos e exotérmicos.

15) O clorofórmio ou triclorometano é um composto orgânico de fórmula CHCl₃, usado como anestésico. A reação mais importante do clorofórmio é a mistura com fluoreto de hidrogênio, produzindo CFC-22, um precursor na produção de Teflon, como apresentado a seguir.



Ligação	Energia de ligação kJ · mol ⁻¹
C – H	413
C – Cl	330
H – F	568
C – F	488

Fazendo uso das informações contidas na Tabela acima, a energia de ligação em kJ · mol⁻¹ para a ligação H-Cl é igual a

- a) 54
- b) 216
- c) 864
- d) 108
- e) 432

16) Através da eletrólise, houve a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Considerando-se os seguintes valores de energia de ligação para as várias substâncias envolvidas no processo:

$$E(\text{H-H}) = 104,30 \text{ kcal/mol}$$

$$E(\text{O=O}) = 119,13 \text{ kcal/mol}$$

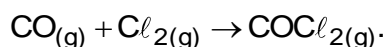
$$E(\text{O-H}) = 111,72 \text{ kcal/mol}$$

é correto afirmar que o valor da variação de entalpia da reação descrita acima, em kcal/mol, é aproximadamente

- a) 80,0
- b) 120,0
- c) 60,0
- d) 90,0

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

O fosgênio é um gás extremamente venenoso, tendo sido usado em combates durante a Primeira Guerra Mundial como agente químico de guerra. É assim chamado porque foi primeiro preparado pela ação da luz do sol em uma mistura dos gases monóxido de carbono (CO) e cloro (Cl₂), conforme a equação balanceada da reação descrita a seguir:

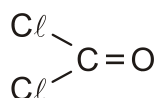


17) Considerando os dados termoquímicos empíricos de energia de ligação das espécies, a entalpia da reação de síntese do fosgênio é

Dados:

Energia de Ligação	
C=O	745 kJ/mol
C≡O	1080 kJ/mol
C-Cl	328 kJ/mol
Cl-Cl	243 kJ/mol

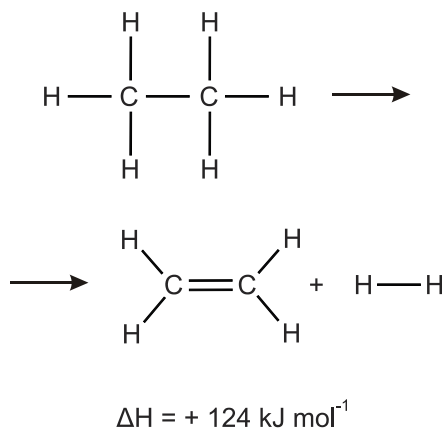
Fórmula estrutural do fosgênio:



- a) +522 kJ
- b) -78 kJ
- c) -300 kJ
- d) +100 kJ
- e) -141 kJ

18) Uma alimentação saudável, com muitas frutas, traz incontáveis benefícios à saúde e ao bem-estar. Contudo, a ingestão de fruta verde deixa um sabor adstringente na boca. Por isso, o gás eteno é utilizado para acelerar o amadurecimento das frutas, como a banana.

Industrialmente, o eteno é obtido pela desidrogenação do etano, em altas temperaturas (500°C) e na presença de um catalisador (óxido de vanádio), conforme mostrado na reação a seguir



Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)	
Ligação	Energia
C-H	412
C-C	348
C=C	612

O valor absoluto da energia de ligação H-H em kJ mol⁻¹, é, aproximadamente,

- a)124.
- b)436.
- c)684.
- d)872.
- e)1368.

19) A tabela a seguir apresenta os valores de energia de ligação para determinadas ligações químicas.

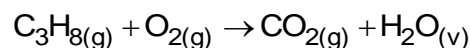
Ligação	Energia (kcal/mol)
C-C	83
C-H	100
C-O	85
O-H	110

Para as moléculas de etanol e butanol, os valores totais da energia de ligação (em kcal/mol) destas moléculas são respectivamente, iguais a:

- a) 861 e 1454.
- b) 668 e 1344.
- c) 668 e 1134.
- d) 778 e 1344.
- e) 778 e 1134.

20) O gás propano é um dos integrantes do GLP (gás liquefeito de petróleo) e, desta forma, é um gás altamente inflamável.

Abaixo está representada a equação química não balanceada de combustão completa do gás propano.



Na tabela, são fornecidos os valores das energias de ligação, todos nas mesmas condições de pressão e temperatura da combustão.

Ligação	Energia de Ligação (kJ.mol ⁻¹)
C – H	413
O = O	498
C = O	744
C – C	348
O – H	462

Assim, a variação de entalpia da reação de combustão de um mol de gás propano será igual a

- a) -1670 kJ.
- b) -6490 kJ.
- c) +1670 kJ.
- d) -4160 kJ.
- e) +4160 kJ.



GABARITOS

- 1) A
- 2) B
- 3) B
- 4) D
- 5) A
- 6) A
- 7) A
- 8) A
- 9) C
- 10) A
- 11) B
- 12) B
- 13) D
- 14) E
- 15) E
- 16) C
- 17) B
- 18) B
- 19) D
- 20) A