

Entalpia

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 O calor e o trabalho	1
1.1 Os sistemas e a vizinhança	1
1.2 O trabalho de expansão	1
1.3 A medida do calor	1
2 A energia interna	1
2.1 A primeira lei	1
2.2 As funções de estado	1
3 A entalpia	1
3.1 As transferências de calor sob pressão constante	1
3.2 As capacidades caloríficas	1
3.3 As curvas de aquecimento	1
4 A termoquímica	1
4.1 A entalpia de reação	1
4.2 A relação entre ΔH e ΔU	2
4.3 As entalpias padrão de reação	2
4.4 A combinação das entalpias de reação: lei de Hess	3
4.5 As entalpias padrão de formação	4
4.6 A variação da entalpia com a temperatura	4

1 O calor e o trabalho

1.1 Os sistemas e a vizinhança

1.2 O trabalho de expansão

1.3 A medida do calor

2 A energia interna

2.1 A primeira lei

2.2 As funções de estado

3 A entalpia

3.1 As transferências de calor sob pressão constante

3.2 As capacidades caloríficas

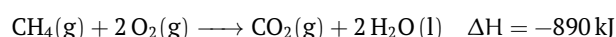
3.3 As curvas de aquecimento

4 A termoquímica

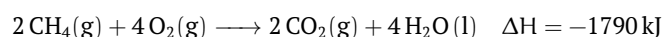
Os mesmos princípios usados para discutir as variações de entalpia em processos físicos são válidos para as transformações químicas. As entalpias das reações químicas são importantes em muitas áreas da química, como a seleção de materiais para bons combustíveis, o projeto de instalações químicas e o estudo dos processos bioquímicos. Em muitos casos, é importante conhecer a capacidade de uma reação de produzir calor (como na queima de um combustível). A termoquímica é o estudo da demanda de calor das reações químicas.

4.1 A entalpia de reação

Qualquer reação química é acompanhada por transferência de energia, comumente na forma de calor. A reação completa com o oxigênio, por exemplo, é chamada de **combustão**, como na combustão do metano, $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, o componente principal do gás natural. A calorimetria mostra que a queima de 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ produz 890 kJ de calor em 298 K e 1 bar. Esse valor é expresso da seguinte forma:

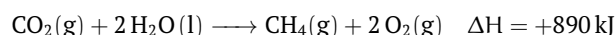


Essa expressão completa é uma **equação termoquímica** e consiste em uma equação química associada à expressão da **entalpia de reação**, isto é, a variação de entalpia do processo correspondente. Os coeficientes estequiométricos indicam o número de mols de cada reagente que dá a variação de entalpia registrada. No caso apresentado, a variação de entalpia é a que resulta da reação completa de 1 mol de CH_4 e 2 mol de O_2 . Se a mesma reação for escrita com todos os coeficientes multiplicados por 2, então a variação de entalpia seria duas vezes maior, porque a equação representaria a combustão do dobro da quantidade de metano:



Observe que, embora a queima ocorra em temperaturas elevadas, o valor de ΔH dado aqui é determinado pela diferença de entalpia entre produtos e reagentes, medida em 298 K.

A primeira lei da termodinâmica diz que, como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia do processo inverso (uma reação química, por exemplo) é o negativo da variação de entalpia do processo direto. Para a reação inversa:

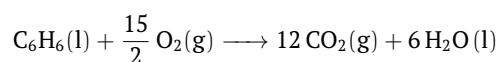


EXEMPLO 1 Cálculo da entalpia de reação a partir de dados calorimétricos em pressão constante

Uma amostra de 0,117 g de benzeno, C_6H_6 , foi queimada com excesso de oxigênio em um calorímetro de pressão constante calibrado cuja capacidade calorífica é 600 J K^{-1} . A temperatura do calorímetro aumentou 8°C .

Calcule a entalpia de combustão do benzeno.

Etapa 1. Escreva a reação de combustão do benzeno.



Etapa 2. Calcule o calor transferido para o calorímetro.

$$\text{De } q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta T$$

$$q_{\text{cal}} = 600 \text{ J K}^{-1} \times 8 \text{ K} = 4,8 \text{ kJ}$$

Etapa 3. Calcule a quantidade de benzeno que reagiu.

De $n = m/M$

$$n = \frac{0,117 \text{ g}}{78 \text{ g mol}^{-1}} = 1,5 \text{ mmol}$$

Etapa 4. Calcule a entalpia de combustão por mol de benzeno.

A variação na entalpia é negativa porque a reação é exotérmica.

$$\Delta H = -\frac{4,8 \text{ kJ}}{1,5 \text{ mmol}} \times = \boxed{3,2 \text{ MJ mol}^{-1}}$$

Uma equação termoquímica é a representação de uma equação química e da entalpia de reação correspondente, a variação de entalpia das quantidades estequiométricas das substâncias na equação química.

4.2 A relação entre ΔH e ΔU

Um calorímetro de pressão constante e um calorímetro de bomba medem variações de funções de estado diferentes: em volume constante, a transferência de calor é interpretada como ΔU e, em pressão constante, como ΔH . Pode vir a ser necessário converter o valor medido de ΔU em ΔH . Por exemplo, é fácil medir o calor liberado pela combustão da glicose em um calorímetro de bomba, que tem volume constante, mas para usar essa informação no cálculo de variações de energia no metabolismo, que ocorre em pressão constante, é necessário usar a entalpia de reação.

No caso de reações em que gases não são produzidos nem consumidos, a diferença entre ΔH e ΔU é desprezível e podemos considerar $\Delta H \approx \Delta U$. Entretanto, se um gás é formado na reação, muito trabalho é realizado para dar lugar aos produtos gasosos, de modo que a diferença pode ser significativa. Uma vez mais, se os gases se comportam idealmente, a lei dos gases ideais pode ser usada para relacionar os valores de ΔH e ΔU .

COMO ISSO É FEITO?

Comece com a definição $H = U + PV$. Suponha que a quantidade de moléculas reagentes do gás ideal seja $n_1(\text{g})$. Como para um gás ideal $PV = nRT$, a entalpia inicial é

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 = U_1 + n_1(\text{g})RT$$

Depois que a reação se completou, a quantidade de moléculas de gás ideal produzidas é $n_2(\text{g})$. A entalpia é, portanto

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 = U_2 + n_2(\text{g})RT$$

A diferença é

$$\overbrace{H_2 - H_1}^{\Delta H} = \overbrace{U_2 - U_1}^{\Delta U} + \overbrace{(n_2(\text{g}) - n_1(\text{g}))RT}^{\Delta n_{\text{gás}}RT}$$

E, portanto,

$$\Delta H = \Delta U - \Delta n_{\text{gás}}RT$$

Você viu que

$$\Delta H = \Delta U - \Delta n_{\text{gás}}RT \quad (1)$$

em que $\Delta n_{\text{gás}} = n_2(\text{g}) - n_1(\text{g})$ é a variação da quantidade de moléculas de gás na reação (positiva para a formação de gás, negativa

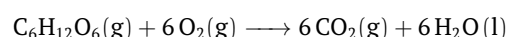
para o consumo de gás). Observe que ΔH é menos negativo (mais positivo) do que ΔU nas reações exotérmicas que geram gases. Em outras palavras, menos energia pode ser obtida na forma de calor sob pressão constante do que em volume constante, porque o sistema tem de usar energia para expandir o volume e acomodar os gases produzidos. No caso das reações em que não há mudança na quantidade de gás, as duas quantidades são aproximadamente iguais.

EXEMPLO 2 Cálculo da entalpia de reação a partir de dados calorimétricos em volume constante

Uma amostra de 1 mmol de glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, foi queimada com excesso de oxigênio em um calorímetro de volume constante. A reação gerou 2,6 kJ de calor em 298 K.

Calcule a entalpia de combustão da glicose.

Etapa 1. Escreva a reação de combustão da glicose.



Etapa 2. Calcule a energia interna de combustão por mol de glicose.

A variação na energia interna é negativa porque a reação é exotérmica.

$$\Delta U = -\frac{2,6 \text{ J}}{1 \text{ mmol}} = -2600 \text{ kJ}$$

Etapa 3. Calcule a variação no número de mols de gás por mol de reação.

$$\Delta n_{\text{gás}} = 12 - 6 = 6$$

Etapa 4. Calcule a entalpia de combustão por mol de glicose.

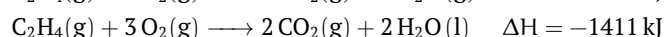
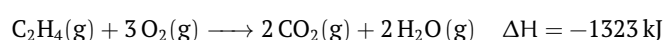
De $\Delta H = \Delta U - \Delta n_{\text{gás}}RT$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2600 \text{ kJ mol}^{-1} - 6 \times 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ &= \boxed{2585 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

A entalpia de reação é menos negativa (mais positiva) do que a energia interna de reação nas reações que geram gases. Nas reações em que a quantidade de gás não varia, as duas quantidades são praticamente iguais.

4.3 As entalpias padrão de reação

Como o calor liberado ou absorvido em uma reação depende dos estados físicos dos reagentes e produtos, é necessário especificar o estado de cada substância. Por exemplo, ao descrever a combustão do eteno, podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes para dois conjuntos diferentes de produtos:



Na primeira reação, a água é produzida como vapor, e na segunda, como líquido. O calor produzido é diferente nos dois casos. A entalpia do vapor de água é 44 kJ mol^{-1} maior do que a da água líquida, em 25°C . Como resultado, um excesso de 88 kJ mol^{-1} (para 2 mol de H_2O) permanece armazenado no sistema se vapor

de água é formado. Se a água subsequentemente condensa, o excesso de 88 kJ mol^{-1} é liberado na forma de calor.

A entalpia de reação depende também das condições (como a pressão). A menos que seja especificado de outra forma, todas as tabelas deste livro fornecem dados para reações nas quais os reagentes e produtos estão no **estado padrão**, isto é, na sua forma pura, em exatamente 1 bar. O estado padrão da água líquida é o da água pura sob 1 bar. O estado padrão do gelo é gelo puro sob 1 bar. Um soluto está em seu estado padrão quando sua concentração é 1 mol L^{-1} . A entalpia padrão de reação, ΔH° , é a entalpia de reação quando os reagentes, em seus estados padrão, transformam-se em produtos, também em seus estados padrão.

A maior parte dos dados termodinâmicos é registrada para 25°C (mais precisamente, para 298 K). A temperatura não faz parte da definição dos estados padrão. Um estado padrão pode ser definido em qualquer temperatura; 298 K é somente a temperatura mais comumente usada nas tabelas de dados. Todas as entalpias de reação usadas neste texto referem-se a 298 K , a menos que outra temperatura seja indicada.

Um tipo especial de reação que desempenha um papel importante na termodinâmica, assim como no mundo real, é a combustão. Conhecer o calor que pode ser obtido com a queima de um combustível é importante na avaliação de fontes de energia. A **entalpia padrão de combustão**, ΔH_c° , é a variação da entalpia por mol de uma substância queimada em uma reação de combustão em condições padrão.

ATENÇÃO Os produtos da combustão de um composto orgânico são o dióxido de carbono gasoso e a água no estado líquido. O nitrogênio presente é liberado como N_2 , a menos que outros produtos sejam especificados – como o $\text{NO}(\text{g})$ e o $\text{NO}_2(\text{g})$.

Na prática, é preciso considerar a massa de combustível que um veículo precisa transportar ou o volume que ela ocupa. Para considerar a carga associada à massa do combustível, é comum usar a **entalpia específica**, a entalpia padrão de combustão de uma amostra do combustível dividida pela massa da amostra. Quando o volume ocupado por um combustível é importante, o parâmetro usado é a **densidade de entalpia**, isto é, a entalpia de combustão da amostra dividida por seu volume.

Conhecida a entalpia da reação, a variação da entalpia e, portanto, o calor liberado ou necessário em pressão constante pode ser calculado para qualquer quantidade, massa ou volume de reagentes consumidos ou produtos formados em condições padrão, mesmo que a reação não possa ser realizada na prática. É preciso fazer um cálculo estequiométrico, considerando o calor como se fosse um reagente ou um produto.

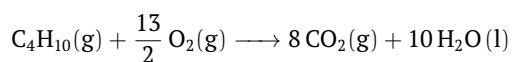
EXEMPLO 3 Cálculo do calor liberado por um combustível

Calcule a massa de oxigênio necessária para fornecer 330 kJ de calor por combustão com butano.

Dados

- $\Delta H_c(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2860 \text{ kJ mol}^{-1}$

Etapa 1. Escreva a reação de combustão.



Etapa 2. Converta o calor liberado necessário na quantidade de oxigênio.

$$n = \frac{13}{2} \times \frac{330 \text{ kJ}}{2860 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0,75 \text{ mol}$$

Etapa 3. Converta a quantidade de oxigênio em massa.

$$\text{De } m = nM$$

$$m = 0,75 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{24 \text{ g}}$$

As entalpias padrão de reação indicam reações nas quais os reagentes e produtos estão em seus estados padrão, a forma pura em 1 bar. Elas são normalmente registradas para a temperatura de 298 K . O calor absorvido ou liberado por uma reação pode ser tratado como um reagente ou um produto em um cálculo estequiométrico.

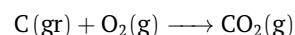
4.4 A combinação das entalpias de reação: lei de Hess

A entalpia é uma função de estado, logo, o valor de ΔH é independente do caminho entre os estados inicial e final. Vimos que a variação de entalpia de um processo físico (sublimação) é expressa como a soma das variações de entalpia de uma série de duas etapas (fusão e vaporização). A mesma regra aplica-se a reações químicas e, nesse contexto, ela é conhecida como **lei de Hess**:

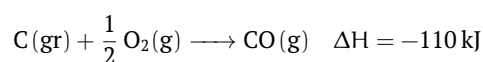
- A entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida.

A lei de Hess aplica-se mesmo que as reações intermediárias ou a reação total não possam ser realizadas na prática. Isto é, elas podem ser *hipotéticas*. Conhecidas as equações balanceadas de cada etapa e sabendo que a soma dessas equações é igual à equação da reação de interesse, a entalpia de reação pode ser calculada a partir de qualquer sequência conveniente de reações.

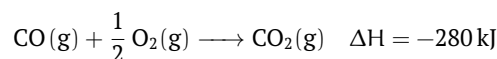
Como exemplo da lei de Hess, considere a oxidação do carbono, na forma de grafita, representado por $\text{C}(\text{gr})$, a dióxido de carbono



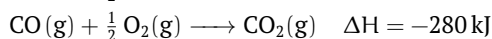
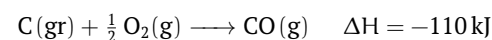
Pode-se imaginar que essa reação aconteça em duas etapas. A primeira é a oxidação do carbono a monóxido de carbono:



A segunda etapa é a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono:



Esse processo em duas etapas é um exemplo de uma sequência de reações, uma série de reações em que os produtos de uma reação são os reagentes de outra reação. A equação da reação total, o resultado final da sequência, é a soma das equações das etapas intermediárias:



O mesmo procedimento é usado no cálculo das entalpias de reações que não podem ser medidas diretamente em laboratório.

EXEMPLO 4 Cálculo da entalpia de reação usando a lei de Hess

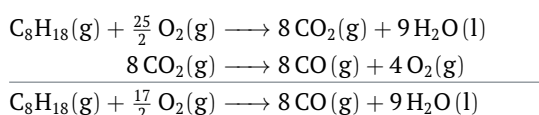
A gasolina, que contém octano, pode queimar até monóxido de carbono se o fornecimento de ar for reduzido.

Calcule a entalpia de combustão incompleta do octano líquido formando monóxido de carbono e água líquida.

Dados

- $\Delta H_c(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5500 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_c(\text{CO}, \text{g}) = -280 \text{ kJ mol}^{-1}$

Etapas 1. Escreva a reação de interesse como uma composição das reações fornecidas.



Etapas 2. Calcule a entalpia de reação.

$$\begin{aligned} \Delta H &= (-5500 \text{ kJ mol}^{-1}) - 8 \times (-280 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= \boxed{-3260 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

De acordo com a lei de Hess, as equações termoquímicas das etapas de uma sequência de reações podem ser combinadas para dar a equação termoquímica da reação total.

TABELA 1 Formas mais estáveis dos elementos a 25 °C e 1 bar

Elemento	Forma mais estável
H ₂ , O ₂ , Cl ₂ , Xe	Gás
Br ₂ , Hg	Líquido
C	Grafite
Na, Fe, I ₂	Sólido

de zero. Por exemplo, a conversão do carbono da grafita (a forma mais estável) em diamante é endotérmica:



A entalpia padrão de formação do diamante é, portanto, registrada como $\Delta H_f^\circ(\text{C}, \text{diamante}) = +1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para saber como combinar entalpias padrão de formação a fim de obter uma entalpia padrão de reação, imagine que, para executar a reação, os reagentes são antes convertidos nos elementos em suas formas mais estáveis e, depois, os produtos são formados a partir desses elementos. A entalpia padrão de reação da primeira etapa é o valor negativo das entalpias padrão de formação de todos os reagentes (os reagentes estão sendo *decompostos* em seus elementos constituintes), em função da quantidade presente:

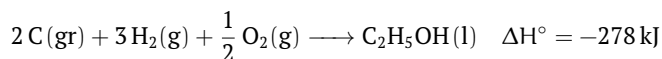
$$\text{decomposição dos reagentes: } \Delta H^\circ = - \sum n \Delta H_f^\circ(\text{produtos})$$

As entalpias padrão de formação podem ser combinadas para dar a entalpia padrão de qualquer reação.

4.5 As entalpias padrão de formação

Existem milhões de reações possíveis, e seria impraticável listar cada uma com sua entalpia padrão de reação. Os químicos, porém, inventaram uma alternativa engenhosa. Inicialmente, eles registram a *entalpia padrão de formação* das substâncias. Depois, combinam essas quantidades para obter a entalpia da reação desejada.

A entalpia padrão de formação, ΔH_f° , de uma substância é a entalpia padrão da reação por mol de fórmula unitária da formação de uma substância a partir de seus elementos na sua *forma mais estável*, como na reação de formação do etanol:



em que C(gr) significa grafita, a forma mais estável do carbono na temperatura normal. A equação química que corresponde à entalpia padrão de formação de uma substância tem um só produto com o coeficiente estequiométrico igual a 1 (o que implica a formação de 1 mol de substância). Algumas vezes, como aqui, coeficientes fracionários são necessários para os reagentes. Como as entalpias padrão de formação são expressas em quilojoules por mol da substância de interesse, neste caso $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -278 \text{ kJ mol}^{-1}$. Observe também como a variação da entalpia é informada, de maneira que uma espécie e seu estado (líquido, neste caso) sejam representadas na forma correta.

A partir da definição anterior, temos que a entalpia padrão de formação de um elemento na sua forma mais estável é zero. Por exemplo, a entalpia padrão de formação de C(gr) é zero porque $\text{C}(\text{gr}) \longrightarrow \text{C}(\text{gr})$ é uma *reação vazia* (isto é, nada muda). Neste caso, $\Delta H_f^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 0$. A entalpia de formação de um elemento em uma forma que não é a mais estável, entretanto, é diferente

4.6 A variação da entalpia com a temperatura