Entalpia

Entalpia é uma ferramenta termodinâmica para se calcular o calor envolvido em processos que ocorrem em pressão constante, como as reações químicas.

A **entalpia** é uma função termodinâmica pela qual se **calcula o calor envolvido em processos isobáricos**, ou seja, que se mantêm com pressão constante. Seu desenvolvimento ocorreu logo após a queda da teoria do calórico, com o avanço da termodinâmica entre os anos de 1840 e 1850.

A entalpia, para a química, não possui muito significado se for trabalhada como um valor absoluto e isolado, mas tem quando se considera a **variação de seu valor em um processo químico**. Existem diversas formas de se calcular a variação de entalpia de um processo, sendo as principais por meio das energias de formação, ligação e também pela lei de Hess.

Resumo sobre entalpia

- A entalpia é uma ferramenta termodinâmica para o cálculo do calor envolvido em processos que ocorrem à pressão constante.
- Foi definida pelo físico americano Josiah W. Gibbs, no contexto da queda da teoria do calórico.
- Em química, sempre utilizamos a variação de entalpia, representada como ΔH.
- Reações químicas que **absorvem calor** são chamadas de **endotérmicas** e possuem $\Delta H > 0$.
- Reações químicas que **liberam calor** são chamadas de **exotérmicas** e possuem $\Delta H < 0$.

O que é entalpia?

A entalpia, representada sempre por H, foi inicialmente **definida pelo físico americano Josiah Willard Gibbs**, o qual a denominou como função calor à pressão constante, uma vez que, nas suas palavras:

"[...] a diminuição da função representa, em todos os casos em que a pressão não varia, o calor cedido pelo sistema."

Do trabalho de Gibbs, então, podemos entender a entalpia como uma função termodinâmica cuja variação é numericamente igual à quantidade de calor trocado no sistema, à pressão constante. Isso quer dizer que, em processos isobáricos (como a maioria dos processos químicos), sabendo-se calcular a variação da função entalpia, pode-se então saber o valor do calor trocado entre sistema e vizinhança.

Variação de entalpia

Já que a entalpia é uma ferramenta utilizada para o cálculo do calor trocado em um processo químico, não faz sentido a sua utilização como um número absoluto, isolado, mas sim considerando sua variação, ou seja, na prática, só devemos avaliar quanto, numericamente, variou a entalpia durante o processo químico, uma vez que a termodinâmica nos garante que sua variação é **numericamente igual ao calor liberado ou absorvido no processo**.

A rigor, podemos definir a variação de entalpia como:

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

Como em processos químicos, a etapa final pode ser considerada os produtos e a etapa inicial pode ser considerada os reagentes. Também é comum ver a definição da variação de entalpia como:

$$\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes}$$

Do ponto de vista prático e interpretativo, se a variação de entalpia for positiva ($\Delta H > 0$), nós dizemos que a reação química é endotérmica, ou seja, há absorção de calor ao longo do processo. Já se a variação de entalpia for negativa ($\Delta H < 0$), nós dizemos que a reação química é exotérmica, ou seja, há liberação de calor ao longo do processo.

A variação de entalpia, em muitos casos, é observada em gráficos, como mostram os exemplos a seguir.

Exemplo:

Gráfico de reação endotérmica

Nos gráficos de entalpia para reações endotérmicas, percebe-se que a quantidade de entalpia dos produtos é maior que a dos reagentes, indicando que a variação ao longo da reação é positiva. Assim, sendo $\Delta H > 0$, podemos dizer que o processo químico ocorreu com absorção de calor.



Tipos de entalpia:

1. Entalpia de formação

A **entalpia de formação** é **calculada com base nas reações químicas de formação**, que são reações em que um mol de substâncias compostas é formado de suas substâncias simples mais estáveis à temperatura ambiente e 1 atmosfera de pressão.

$$H_2(q) + \frac{1}{2} O_2(q) \rightarrow H_2O(l) \Delta H_f^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$$

A grande vantagem da entalpia de formação é que as substâncias simples mais estáveis à temperatura ambiente e 1 atmosfera de pressão possuem entalpia convencionadas como zero. Isso não quer dizer que de fato são zero, mas, para simplificação e melhor classificação, são tratadas assim.

Sendo $\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes}$, se considerarmos, então, que $H_{reagentes} = 0$, podemos afirmar que o valor de ΔH observado é apenas referente aos produtos, que, nesses casos, são sempre um mol da substância composta. Por isso, tabelamos esse valor como a variação de entalpia-padrão de formação da áqua, representada por ΔH°_{f} .

Foi com essa metodologia que diversas substâncias tiveram suas variações de entalpia-padrão de formação tabeladas, como podemos ver a seguir:

Substância	Entalpia de formação (ΔH° _f) em kJ/mol
CO ₂ (g)	-393,4
CaO (s)	-634,9
HI (g)	+25,9
NO (g)	+90,1

2. Entalpia de ligação

A entalpia de ligação serve para indicar a quantidade de energia envolvida na ruptura ou na formação de um mol de determinada ligação química.

Entende-se que, **para se romper uma ligação química, faz-se necessário absorver calor**, de modo que os átomos da ligação aumentem sua energia interna e, consequentemente, aumentem sua energia cinética. Com maior energia cinética, os átomos vibram com mais intensidade, causando o rompimento das ligações. Assim, todo rompimento de ligação é um processo endotérmico.

Do contrário, para se formar uma ligação química, os átomos perdem liberdade de movimento e precisam diminuir seu grau de movimentação, diminuindo sua energia cinética. A energia sobressalente é então liberada na forma de calor. Assim, **toda formação de ligação é um processo exotérmico**.

A tabela abaixo mostra valores das energias associadas a cada ligação química.

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
С—Н	412,9
C—C	347,8
0=0	497,8
F—F	154,6
N≡N	943,8

Perceba que não existem sinais nos valores, estando eles em módulo. Isso porque o sinal deve ser atribuído por você, dependendo se a ligação for rompida ou formada.

3. Entalpia de combustão

A entalpia de combustão serve para indicar a **quantidade de calor liberado na combustão de um mol de uma substância**. Deve-se salientar que toda reação de combustão é exotérmica, pois toda queima libera calor.

CH4 (g) + 2 O2 (g)
$$\rightarrow$$
 CO2 (g) + 2 H2O Δ H°C = -889,5 kJ/mol

A tabela abaixo mostra valores de entalpia de combustão para algumas substâncias químicas.

Substância	Entalpia de combustão (ΔH° _C) em kJ/mol
Etanol – C ₂ H ₅ OH (I)	-1368
Benzeno – C ₆ H ₆ (I)	-3268
Octano – C ₈ H ₁₈ (I)	-5471
Glicose – C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808

4. Entalpia de combustão de mudança de estado físico

Toda mudança de estado físico envolve troca de calor. Sendo assim, a entalpia de mudança de estado físico serve para indicar a **quantidade de calor envolvido nos processos de mudança de estado físico**.

Por exemplo, temos a vaporização da água:

$$H_2O(I) \rightarrow H_2O(g) \Delta H = +44 \text{ kJ/mol}$$

Já na fusão da água, temos:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \Delta H = +7.3 \text{ kJ/mol}$$

Os valores de entalpia são simétricos para os processos inversos, o que quer dizer que, por exemplo, a variação de entalpia na liquefação da água é -44 kJ/mol, enquanto, na sua solidificação, ela é igual a -7,3 kJ/mol.