

FUNÇÕES DE ESTADO TERMODINÂMICAS: ENTALPIA E ENERGIA LIVRE

Parte 1

[texto baseado nas seções 2.5 (a e b) e 2.7 de *Physical Chemistry*, P. Atkins e J. de Paula, Freeman 2006]

Funções de estado termodinâmico equivalentes: energia interna, entropia, entalpia, energia livre

O estado termodinâmico de sistemas simples, como fluidos de um único componente, ou sólidos cristalinos, requer a definição de duas variáveis termodinâmicas apenas, para uma quantidade fixa de matéria (N átomos ou moléculas). Os pares (P, V) , (P, T) ou (T, V) , sendo P a pressão, V o volume e T a temperatura absoluta, definem completamente o estado termodinâmico de equilíbrio de sistemas desse tipo. Associadas ao estado termodinâmico, definimos duas funções de estado, a energia interna E_{int} e a entropia S .

Dois exemplos da função entropia são fornecidos pela função entropia de um sólido cristalino e a função entropia dos gases. No caso do **sólido cristalino**, obtemos, a partir do modelo do sólido de Einstein, a função entropia $S_N(E_{\text{int}})$,

$$S_N(E_{\text{int}}) = k_B \left\{ \frac{E_{\text{int}}}{\hbar \omega_0} \ln \left(1 + \frac{3N\hbar\omega_0}{E_{\text{int}}} \right) + 3N \ln \left(1 + \frac{E_{\text{int}}}{3N\hbar\omega_0} \right) \right\},$$

a partir da qual, utilizando $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_{\text{int}}} \right)_V$, chegamos à função energia interna

$$E_{\text{int}}(T) = N \frac{3\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1}.$$

Note que nesse caso nem a entropia nem a energia interna dependem explicitamente do volume. (A expressão acima para a entropia pode ser deduzida da definição $S = k_B \ln \Omega$, sendo Ω o número de microestados acessíveis ao sólido dada uma certa energia interna, que fixa o número de quanta de energia disponíveis. A expressão corresponde ao limite de um grande número de osciladores e quanta.)

No caso dos **gases** (ideais), a partir da definição da entropia termodinâmica e da teoria cinética dos gases, é possível mostrar que as duas funções de estado, energia e entropia, são dadas por

$$S(T, V) = NC_V \ln(T/T_{\text{ref}}) + Nk_B \ln(V/V_{\text{ref}}),$$

em que T_{ref} e V_{ref} são a temperatura e o volume de um estado de referência em que tomamos a entropia como nula, e

$$E_{\text{int}}(T, V) = NC_V T.$$

Aqui, a entropia depende explicitamente do volume, ao contrário da energia interna. (A expressão para a entropia segue da expressão para a variação da entropia entre dois pontos quaisquer, que deduzimos em sala de aula, se escolhermos um desses pontos como o estado de referência.)

Há situações em que as medidas experimentais não são tão facilmente comparadas com a teoria em termos das funções de estado entropia e energia. Para tratar mais convenientemente com tais situações, foram “inventadas” outras funções de estado termodinâmico, que combinam as funções originais. As mais comuns são a **entalpia** e as **energias livres** (são duas!).

Vamos defini-las inicialmente, e depois vamos analisar seu uso em alguns exemplos que ilustram sua utilidade. As definições estão na tabela a seguir.

Nome da função de estado	Definição matemática
Entalpia	$H \equiv E_{\text{int}} + PV$
Energia livre de Helmholtz	$F \equiv E_{\text{int}} - TS$
Energia livre de Gibbs	$G \equiv E_{\text{int}} - TS + PV$

A entalpia e as energias livres são funções de estado, pois combinam funções de estado, energia interna E_{int} e entropia S , e variáveis de estado, P , V ou T . A variação de uma função de estado não depende do processo que leva do valor inicial ao valor final. Isso significa que podemos definir variações cujos valores são os mesmos quer o processo seja irreversível (processo real) ou reversível (processo idealizado, para o qual podemos calcular variações). Vamos analisar cada uma dessas funções, e sua utilidade prática, começando pela entalpia.

A entalpia

Como já discutimos, em transformações nas quais o volume do sistema pode mudar, a variação da energia interna não é igual à energia transferida ao sistema na forma de calor, uma vez que há um custo energético, na forma de trabalho, relacionado à variação de volume. No entanto, vamos ver a seguir que, a pressão constante, a energia transferida na forma de calor é igual à variação de uma outra função termodinâmica de estado do sistema, a entalpia.

A entalpia é definida como

$$H \equiv E_{\text{int}} + PV.$$

No entanto, a grandeza que possui interesse, de fato, é a variação de entalpia,

$$dH \equiv dE_{\text{int}} + PdV + VdP.$$

Um dos significados importantes da entalpia é que sua variação em um processo que ocorre a pressão constante é igual à variação da energia interna menos o trabalho realizado pelo sistema, pois

$$dH \equiv dE_{\text{int}} + PdV \quad (\text{se } P \text{ é constante})$$

ou

$$\Delta H \equiv \Delta E_{\text{int}} + P\Delta V \quad (\text{se } P \text{ é constante}).$$

Pela primeira lei da termodinâmica, temos a pressão constante $\Delta E_{\text{int}} = Q + W = Q - P\Delta V$. Portanto, **para processos que ocorrem a pressão constante**, temos $\Delta E_{\text{int}} + P\Delta V = Q$, de modo que a variação da entalpia é igual à energia transferida para o sistema na forma de calor. Isso nos permite obter informações sobre a energia interna E de um sistema **medindo** simultaneamente a variação de entalpia e a variação de volume do sistema, num processo a pressão constante. É claro também que, conhecendo a diferença de energia interna entre dois estados e determinando a variação de volume entre eles a pressão constante, podemos determinar a energia que deve ser fornecida na forma de calor para efetuar uma transformação entre os dois estados.

EXEMPLO 1. Mergulhamos um aquecedor elétrico numa jarra que contém água e o aquecedor transfere 36 kJ de energia para a água. A variação da entalpia da água será de $\Delta H \approx +36$ kJ, pois a energia é transferida para a água à pressão atmosférica (constante!).

EXEMPLO 2. A substância CaCO_3 existe sob duas formas estruturais diferentes, calcita e aragonita. A variação da energia interna durante a transformação de 1 mol de calcita em aragonita é +0,21 kJ. Calcule a diferença entre a variação de energia interna e a variação de entalpia a uma pressão de 1 atm, dado que as densidades dos dois sólidos são, respectivamente, $2,71 \text{ g/cm}^3$ (calcita) e $2,93 \text{ g/cm}^3$ (aragonita).

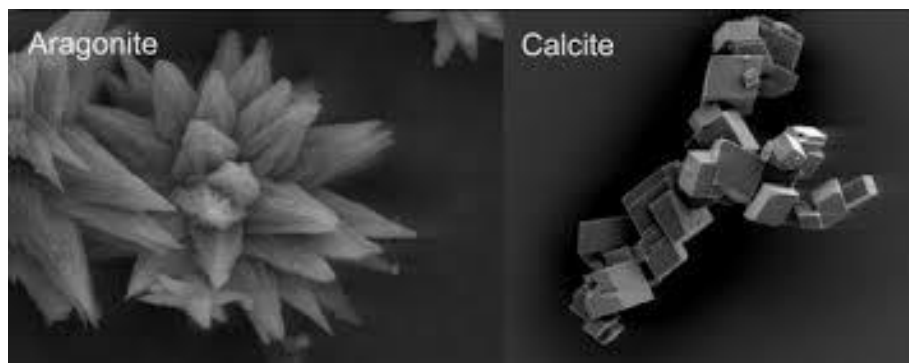


Figura 1. Imagens de cristais de aragonita e calcita, ambos constituídos de CaCO_3 .

Solução. Pela definição de entalpia, a variação de entalpia, a uma pressão constante, é igual à variação da energia interna + pressão \times variação de volume. Matematicamente, temos

$$\begin{aligned} \Delta H &= H(\text{aragonita}) - H(\text{calcita}) \\ &= \{E_{\text{int}}(\text{a}) + PV(\text{a})\} - \{E_{\text{int}}(\text{c}) + PV(\text{c})\} \\ &= \Delta E_{\text{int}} + P\{V(\text{a}) - V(\text{c})\} = \Delta E_{\text{int}} + P\Delta V \end{aligned}$$

Como calcular a variação de volume molar? Temos as densidades das duas estruturas de CaCO_3 . Precisamos da massa de 1 mol de CaCO_3 . Da tabela periódica, $M_{\text{CaCO}_3} = (40 + 12 + 3 \times 16)$ gramas. Portanto, o volume de 1 mol de calcita é $(100 \text{ g}) / (2,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 37 \text{ cm}^3$ e o volume de 1 mol de aragonita é $(100 \text{ g}) / (2,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 34 \text{ cm}^3$. A variação do volume molar é de -3 cm^3 . Então

$$P\Delta V = (1 \text{ atm}) \times (34 - 37) \times 10^{-6} \text{ m}^3 = -0,3 \text{ J}$$

Isto é, o sistema se contrai ao invés de se expandir na transição. Como $P\Delta V$ é a diferença entre a energia interna e a entalpia, temos que

$$\Delta H = \Delta E_{\text{int}} - 0,3 \text{ J} = 0,21 \text{ kJ} = 210 \text{ J}$$

e

$$\Delta E_{\text{int}} = 210,3 \text{ J}.$$

Note que o trabalho realizado na transformação é muito menor do que a variação de entalpia, e por isso o valor da variação de entalpia é muito próximo do valor da variação de energia interna.

Para um sólido, como no caso do exemplo acima, e para muitos líquidos, a variação de energia interna e a variação de entalpia são muito próximas, pois a variação de volume é muito pequena. O resultado é interessante, pois a medida de entalpia pode informar diretamente sobre a energia interna.

Além disso, se o processo ocorre a uma temperatura constante, como numa transição de fase (mudança de fase, como na mudança de estrutura cristalina do exemplo, ou numa transição de vaporização ou fusão), a energia cinética não varia, e então podemos extrair também informação sobre a energia potencial do sistema, uma vez que $dE_{\text{int}} = dE_{\text{cinética}} + dE_{\text{potencial}}$, de modo que

$$\Delta H \approx \Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{potencial}}$$

Em conclusão, para sólidos e líquidos, nos quais o volume molar é pequeno, é comum que a variação de entalpia seja praticamente igual à variação da energia interna, e, desde que a pressão não seja excessivamente elevada, podemos supor que

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{sólidos, líquidos,}) &= \Delta E(\text{sólidos, líquidos}) + \Delta(PV)(\text{sólidos, líquidos}) \\ &\approx \Delta E(\text{sólidos, líquidos}). \end{aligned}$$

No caso dos gases isso não é verdade, pois o volume molar de um gás é muito maior. No exemplo acima, o volume molar era da ordem de 35 cm^3 , mas no caso de um gás, um mol de gás tem volume de $22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3$, ou seja, da ordem de mil vezes maior.

A variação de entalpia para sólidos e líquidos é aproximadamente igual à variação da energia interna,

$$\Delta H_{\text{sólido ou líquido}} \approx \Delta E_{\text{sólido ou líquido}}$$

No caso de gases ideais, a variação da entalpia é igual a

$$\Delta H_{\text{gás}} = \Delta E_{\text{gás}} + \Delta(PV) = \Delta E_{\text{gás}} + \Delta(Nk_B T).$$

Exercício 1. Compare a variação de entalpia (a pressão constante) e a variação de energia de um mol de gás ideal monoatômico. Neste caso, é possível desprezar a diferença entre as duas? Você reconhece este resultado? Mostre que para o gás ideal vale $H = E_{\text{int}} + nRT$, em que n é o número de moles do gás e R é a constante dos gases.

Há duas informações interessantes e úteis contidas na variação da entalpia. Uma diz respeito ao calor latente de uma transição de fase, a outra diz respeito ao “calor” da reação química.

Calor latente (transformação “física”). Numa transição de fase, por exemplo, da fase líquida para a fase gasosa, a temperatura da substância que sofre a transição de fase se mantém constante durante todo o processo de evaporação, se a pressão for mantida constante. Nesse processo, há uma variação da energia interna do sistema, relacionada com a variação da energia potencial intermolecular do sistema, que é abrupta, pois há uma grande modificação da distância entre as moléculas. Assim, a medida do calor latente é uma medida indireta da energia potencial da interação entre as moléculas.



Moléculas em um gás



Moléculas em um líquido

Figura 2. Arranjos de moléculas no gás e no líquido. A distância média entre as moléculas é uma ordem de grandeza menor no líquido.



Figura 3. Energia potencial de um par de moléculas. A distância média entre duas moléculas na fase líquida corresponde a uma energia potencial muito menor deste par, em comparação com o mesmo par na fase gasosa.

O calor latente medido a pressão constante pode ser descrito em termos de uma variação de entalpia, que corresponde, por sua vez, a uma variação da energia potencial do sistema de moléculas, pois a energia cinética, como a temperatura, permanece constante.

Por exemplo, na transição de vaporização,

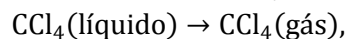
$$\int_{\text{líquido}(T_{\text{vap}})}^{\text{gás}(T_{\text{vap}})} dH = \int_{\text{líquido}(T_{\text{vap}})}^{\text{gás}(T_{\text{vap}})} dQ,$$

ou

$$H_{\text{gás}}(T_{\text{vap}}) - H_{\text{líquido}}(T_{\text{vap}}) = Q_{\text{vap}} \text{ (processo a pressão constante).}$$

Os “calores” ou “entalpias de vaporização” a pressão constante envolvidos nessa última equação podem ser encontrados em tabelas disponíveis online (em geral para pressão de 1 atm).

EXEMPLO 3. Na vaporização do tetracloreto de carbono,



que ocorre a 350 K para uma pressão constante de 1 atm, há a absorção de 30,0 kJ/mol. Se o gás puder ser considerado ideal, qual é o trabalho realizado durante a vaporização?

Solução. O trabalho de expansão realizado durante a vaporização é

$$1 \text{ atm} \times (V_{\text{gás}} - V_{\text{líquido}}).$$

O volume inicial do tetracloreto de carbono líquido é $V_{\text{líquido}} = (154 \text{ g}) / (1,5867 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 97 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ e o volume final do gás é $V_{\text{gás}} = \frac{350}{273} \times 22,4 \text{ l} = 28,72 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. (A

densidade do tetracloreto de carbono, de $1,5867 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pode ser obtida de uma tabela.) O trabalho de expansão na vaporização é

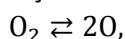
$$1 \text{ atm} \times (28720 \times 10^{-6} - 97 \times 10^{-6}) \text{ m}^3 \approx (1,01 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}) \times (28,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ \approx 2888,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 2,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

A variação da energia interna do tetracloreto é

$$\Delta E \approx 30,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \approx 27,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Exercício 2. À pressão atmosférica, a entalpia de vaporização do hidrogênio (H_2) é de $0,916 \text{ kJ/mol}$, enquanto a entalpia de vaporização do hélio é de $0,084 \text{ kJ/mol}$. Como se comparam as variações de volume dos dois sistemas, na vaporização? Obtenha o trabalho realizado pelos dois sistemas na vaporização. Qual é a diferença de energia potencial entre a fase líquida e gasosa para o He? E para o H_2 ? Discuta qualitativamente como a diferença entre as duas energias potenciais (do hélio e do hidrogênio) se reflete na energia de interação de um par de moléculas de hélio e de hidrogênio.

Calor da reação (transformação “química”). Numa reação química, há um reagrupamento dos átomos nas moléculas que participam da reação. Por exemplo, na reação



dois átomos de oxigênio se combinam, formando uma molécula de oxigênio. Na molécula, a energia potencial dos dois átomos de oxigênio diminui muito e essa energia é transferida para o entorno na forma de energia desordenada, isto é, na forma de calor.

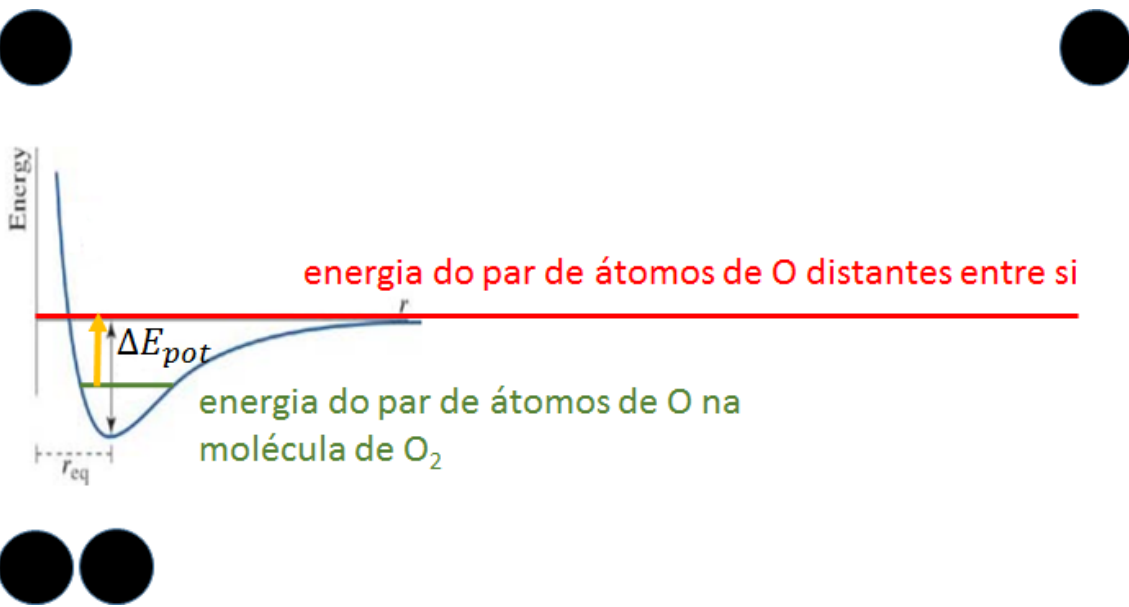


Figura 4. Na reação de moléculas de O_2 (dois átomos que permanecem a uma distância de poucos angstroms entre si) para átomos isolados de O , que ficam a dezenas de angstroms de distância, a energia potencial de um par de átomos aumenta muito. A situação tem analogia, quando olhamos para um único par, com a situação de vaporização.

Se compararmos a entalpia do gás de átomos de oxigênio com a entalpia do gás de moléculas de oxigênio, a uma mesma pressão, obtemos o “calor” da reação exotérmica de formação do gás de moléculas de oxigênio. Temos

$$H_{O_2}(T) - H_{2O}(T) = Q_{\text{formação}} \quad (\text{processo a pressão constante})$$

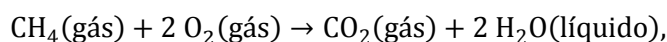
Nessa reação, dois moles de O são transformados em um mol de O₂. Consultando uma tabela de “calores” ou “entalpias de formação” a pressão constante, encontramos que

$$H(O_2) - H(2O) = -249,2 \text{ kJ/mol},$$

o que significa que a formação de O₂ é exotérmica, com variação negativa de entalpia.

QUESTÃO. Na reação inversa, que ocorre acima de 5000 K, um mol de gás O₂ produz dois moles de gás O. Qual será a contribuição da variação da energia interna para a entalpia, caso os gases possam ser considerados ideais?

A entalpia das reações, correspondente a medidas experimentais da energia absorvida ou liberada na forma de calor, pode ser consultada a partir de dados de tabelas de físico-química (ver por exemplo a tabela abaixo) em termos de uma entalpia absoluta por mol. A maioria das reações envolve mais do que dois reagentes. Vamos analisar uma dessas reações para explicar o que significa a informação contida nas tabelas. Na reação de combustão do metano,



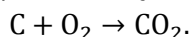
os produtos da combustão completa são gás carbônico e água. Um mol de metano combina-se com dois moles de oxigênio, formando um mol de gás carbônico e dois moles de água (verifique a conservação de massa na reação). A variação de entalpia por mol nessa reação é igual a -890 kJ . O sinal negativo implica em que o sistema libera energia na forma de calor, já que, a pressão constante, $\Delta H = Q$, sendo Q a energia transferida para o sistema na forma de calor. Mas o que quer dizer *por mol*, nesse caso, se há diferentes números de moles das diferentes substâncias envolvidas? A convenção é que a variação da entalpia se refere a um mol da substância que aparece com menor coeficiente estequiométrico na equação química. Nesse exemplo, é o metano (ou o gás carbônico).

Como poderíamos obter o valor -890 kJ para a entalpia por mol na reação acima a partir da tabela? Basta determinar a diferença entre a entalpia total dos produtos e a entalpia total dos reagentes.

Substância	Fórmula química	$H_{\text{formação}}$ (kJ/mol)
Carbono	C (grafite)	0
Carbono	C (diamante)	1,9
Metano	CH ₄	-74,8
Gás carbônico	CO ₂	-393,5
Hidrogênio	H ₂	0
Água	H ₂ O	-285,8
Oxigênio (molecular)	O ₂	0
Oxigênio (atômico)	O	249,2
Carbonato de cálcio	CaCO ₃ (calcita)	-1206,9
Carbonato de cálcio	CaCO ₃ (aragonita)	-1207,1
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	-1268

Tabela. Entalpias de formação de algumas substâncias

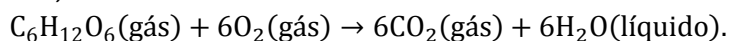
Considere como segundo exemplo a formação do gás carbônico,



A função entalpia tem uma arbitrariedade em sua definição, assim como a energia interna. A energia interna é a soma da energia potencial com a energia cinética. O valor absoluto da energia potencial depende do ponto de referência, no qual escolhemos a energia potencial igual a zero. Como a entalpia é igual à soma da energia interna com o produto pressão \times volume, há a mesma arbitrariedade no valor absoluto da entalpia. Pode-se escolher entalpia de formação igual a zero para algumas substâncias mais comuns ou estáveis em temperatura ambiente, mas de forma a manter coerência com a energia absorvida (ou liberada) na forma de calor em todas as reações químicas em que essas substâncias estão envolvidas. Se utilizarmos agora os valores da entalpia de formação das três substâncias envolvidas na formação do gás carbônico, temos

$$\begin{aligned} H(1 \text{ mol de CO}_2) - [H(1 \text{ mol de O}_2) + H(1 \text{ mol de C})] &= -393,5 \text{ kJ} - (0 + 0) \text{ kJ} \\ &= -393,5 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

EXEMPLO 4. *Uma reação de combustão fundamental para a nossa sobrevivência é a combustão da glicose,*



A variação da entalpia na reação é -2808 kJ/mol , quase um quarto da energia que consumimos por dia!

Como obter esse número? Da tabela e dos resultados acima temos que

$$H(1 \text{ mol de CO}_2) = -393,5 \text{ kJ},$$

$$H(1 \text{ mol de O}_2) = 0,$$

$$H(1 \text{ mol de H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ},$$

$$H(1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1268 \text{ kJ}.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} [H(6 \text{ moles de CO}_2) + H(6 \text{ moles de H}_2\text{O})] - [H(1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + H(6 \text{ moles de O}_2)] \\ = [6 \times (-393,5 \text{ kJ}) + 6 \times (-285,8 \text{ kJ})] - [-1268 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ}] \\ = -2807,8 \text{ kJ} \approx -2808 \text{ kJ}. \end{aligned}$$