

Química-Física I

Aulas 14-17

- **Segundo Princípio da Termodinâmica**



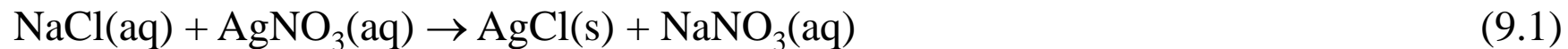
9. Segundo Princípio da Termodinâmica

9.1 Transformações espontâneas e não espontâneas

Uma transformação diz-se **espontânea** se **tende** a ocorrer sem que seja necessário realizar trabalho. Por outras palavras, uma transformação espontânea tem tendência a ocorrer naturalmente.

Uma transformação **não espontânea** é aquela que só pode ocorrer mediante realização de trabalho. Uma transformação não espontânea não tem tendência a ocorrer naturalmente. Pode, no entanto, promover-se uma transformações não espontâneas realizando trabalho: um gás pode ser comprimido empurrando um êmbolo; a temperatura de um objeto frio pode ser aumentada se estiver em contacto com uma resistência elétrica onde se faz passar corrente; e a água pode ser decomposta em hidrogénio e oxigénio por meio de uma corrente elétrica. No entanto, em todos estes casos, é necessário agir de alguma forma sobre sistema para que a transformação não espontânea ocorra, ou seja, ela não ocorre naturalmente.

- Os termos **espontâneo** e **não espontâneo** têm em Termodinâmica um sentido preciso: indicam se uma transformação tem, ou não, uma tendência natural para ocorrer.
- A designação **espontâneo não tem nada a ver com a velocidade da transformação**. Algumas mudanças espontâneas são muito rápidas, como, por exemplo, a reação de precipitação do AgCl quando se misturam soluções aquosas de cloreto de sódio e nitrato de prata:



Outras são tão lentas que não se observa qualquer mudança no sistema mesmo após milhões de anos. Por exemplo, uma análise Termodinâmica da reação de decomposição do benzeno em carbono e hidrogénio:



à pressão atmosférica e 25°C, leva à conclusão que se trata de um processo espontâneo. Porém, nessas condições, não ocorre de forma mensurável, e o benzeno é um produto de uso comum nos laboratórios químicos com uma vida útil de (em princípio) milhões de anos.

Convém notar que a tendência para a espontaneidade não está relacionada com o critério de energia mínima. Por exemplo, A hidrólise da ATP a 298 K, força iônica $I = 0.25$ e $\text{pH} = 7$:



é espontânea e ocorre com diminuição de energia interna.

Por outro lado, a formação de ADP na reação:



é, também, espontânea, mas ocorre com aumento de energia interna.

O **Segundo Princípio da Termodinâmica** permite:

- Quantificar a tendência para a espontaneidade
- Definir:
 - A direção em que um sistema tem **tendência** para evoluir espontaneamente até atingir um estado de **equilíbrio**.
 - As condições correspondentes a esse estado de equilíbrio.

A tendência para que um processo ocorra espontaneamente está relacionada com:

- A tendência para que a matéria e energia se tornem mais dispersas.
- A tendência para que a aproximação a um estado de equilíbrio corresponda a uma perda progressiva da capacidade que o sistema possui para produzir trabalho.

A dispersão é medida em Termodinâmica pela função de estado **entropia**, S . É, por isso, que é frequente dizer-se que a entropia é uma medida da desordem de um sistema. Veremos adiante que, tal como para a entalpia e para a energia interna, é possível definir uma entropia padrão, S° , uma entropia molar, S_m , ou uma entropia molar padrão, S_m° . Esse aumento de desordem tem uma implicação importante: **cada vez que ocorre uma transformação, embora a energia total do universo seja conservada, parte da energia envolvida na transformação deixa de estar disponível para realizar trabalho. A entropia mede precisamente essa quantidade de energia que deixa de estar disponível para realizar trabalho.**

9.2 Definição de Entropia

O conceito de entropia foi introduzido em 1865 pelo físico alemão Rudolf Clausius e a palavra deriva do grego (en = em, trope = movimento).

A entropia é definida quantitativamente pela expressão:

$$\boxed{dS = \frac{dq}{T}} \quad (9.5)$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq}{T} = \frac{q}{T} \quad (9.6)$$

Há dois aspetos importantes a considerar nesta definição:

- **Por que razão o numerador contém o calor e não o trabalho?** A transferência de energia sob a forma de calor faz uso do movimento desordenado das moléculas, enquanto para transferir energia enquanto a transferência de calor sob a forma de trabalho envolve um movimento ordenado (organizado) das moléculas. Parece, assim, razoável que uma variação de entropia – alteração no grau da desordem no decurso de uma transformação – seja proporcional à energia transferida sob a forma de calor.
- **Porquê a temperatura no denominador?** A presença da temperatura no numerador permite ter em consideração o grau de desordem já existente antes da transformação. Se uma determinada quantidade de energia é transferida como calor para um objeto quente (aquele em que as moléculas possuem já um movimento térmico com um considerável grau de desordem), então a desordem adicional gerada é menos significativa do que se a mesma quantidade de calor for transferida para um objeto frio, no qual a desordem térmica é menor. Um espirro numa biblioteca em silêncio (um ambiente análogo a um sistema com baixa temperatura) nota-se mais e provoca uma maior reação do que um espirro numa rua movimentada (um ambiente análogo a um sistema a temperatura elevada).

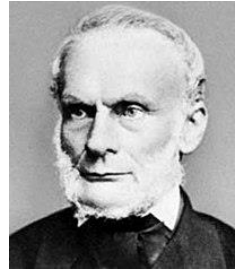


Figura 14.1. Rudolf Clausius

Partindo da equação (9.5) é fácil chegar à conclusão essencial do 2º Princípio da Termodinâmica:

A entropia de um sistema isolado tende a aumentar sempre que ocorre uma transformação no seu interior. No limite, a variação de entropia é nula se a transformação for reversível.

Esta conclusão pode ser expressa por:

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_v \geq 0 \quad (9.7)$$

aplicando-se o sinal “=” se o processo for reversível e o sinal “>” se o processo for irreversível. A validade da equação (9.7) pode ser compreendida com um exemplo. Imaginemos (Figura 14.2) que uma pessoa (sistema) com temperatura (T_1), entra num lago (vizinhança), cuja água se encontra a uma temperatura (T_2) mais baixa do que a da pessoa. A pessoa transfere uma quantidade de calor q para o lago, apesar da energia deste ser muito maior que a da pessoa. Uma vez que o calor é transferido da pessoa (P) para o lago (L), tendo em conta a equação (9.6) pode escrever-se que:

$$\Delta S_L = \frac{q}{T_2} \quad \Delta S_P = -\frac{q}{T_1}$$

Como $T_1 > T_2$:

$$\left| \frac{q}{T_2} \right| > \left| \frac{q}{T_1} \right|$$

Logo:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_P + \Delta S_L > 0$$

Se a transformação fosse reversível T_1 e T_2 estariam equilibradas em cada passo de transformação e o termo $|q/T|$ seria igual para o sistema (S) e para a vizinhança (V). Nesse caso $\Delta S_S = -\Delta S_V$, e, conseqüentemente:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_P + \Delta S_L = 0$$

Como corolário do Segundo Princípio da Termodinâmica resulta que:

O universo vai sempre evoluindo, tornando-se mais caótico devido à dispersão da energia e da matéria.

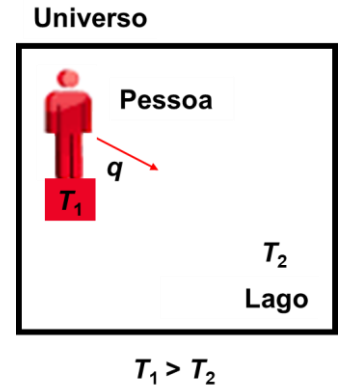


Figura 14.2. Quando dentro do universo (sistema isolado) uma pessoa com uma temperatura de 37°C entra num lago, cuja temperatura é mais baixa, há transferência de calor da pessoa para o lago, apesar da energia deste ser muito maior que a da pessoa.

9.3 Cálculo de variações de entropia

9.3.1 Aquecimento e arrefecimento a pressão constante

Tendo em conta a equação (9.5) conclui-se que a variação de entropia associada a um processo de aquecimento ou, arrefecimento, a pressão constante é dada por:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad (9.8)$$

Admitindo que a capacidade calorífica C_p do sistema é independente da temperatura, a integração da equação (9.8) conduz a:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (9.9)$$

Caso C_p não pudesse ser considerado constante, ter-se-ia que conhecer a respetiva variação com a temperatura, sob a forma, por exemplo, de uma equação do tipo:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (9.10)$$

já apresentada em aulas anteriores. A análise da equação (9.9) permite concluir que:

- **A entropia aumenta com o aumento da temperatura.**

De facto, $T_f > T_i \Rightarrow T_f / T_i > 1 \Rightarrow \ln(T_f / T_i) > 0$ e, como a capacidade calorífica é uma quantidade positiva: $\Delta S > 0$.

- Para um dado aumento de temperatura ($T_i \rightarrow T_f$), **quanto maior for a capacidade calorífica de uma dada substância maior a variação de entropia.** Esta conclusão é consequência direta de ΔS ser proporcional a C_p .

No caso de um processo a volume constante o cálculo seria em tudo análogo ao anterior, apenas sendo necessário substituir C_p por C_v nas equações (9.8) a (9.10).

9.3.2 Transições de fase

No caso de uma transição de fase a transferência de calor do sistema para a vizinhança ou vice-versa ocorre sem variação de temperatura. Se a transição ocorrer a pressão constante, esse calor transferido pode ser identificado com a entalpia do processo. Assim, para os casos da fusão e da vaporização tem-se, respetivamente:

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} \quad (9.11)$$

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} \quad (9.12)$$

podendo escrever-se equações análogas para outras transições já mencionadas em aulas anteriores (e.g. sublimação, sólido-sólido).

Considerações baseadas em valores de entropia de vaporização permitem elucidar a origem de uma relação empírica conhecida por **regra de Trouton**. A regra de Trouton estabelece que razão entre a entalpia de vaporização molar à temperatura de ebulição ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) e a temperatura de ebulição (T_b), é aproximadamente igual $85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, para todos os líquidos, exceto quando estão presentes interações específicas, como ligações de hidrogénio.

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} = 85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{Regra de Trouton}) \quad (9.13)$$

Exceções à regra de Trouton, como as observadas na Tabela 14.1, podem ser entendidas tomando como exemplo a Figura 14.3 onde se comparam as entropias nas fases gasosa e líquida do benzeno, que obedece à regra de Trouton, e da água, que não obedece à regra de Trouton. Na fase gasosa, à pressão atmosférica, a desordem das moléculas de benzeno e água, é semelhante, uma vez que, nessas condições, ambas as substâncias se comportam aproximadamente como gases perfeitos. Daí resulta que $S(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) \sim S(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$. O mesmo não se passa no estado líquido, pois a formação de ligações de hidrogénio torna a água um líquido mais organizado do que o benzeno. Isso origina $S(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) > S(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$. Assim, conforme se pode concluir da Figura 14.3, a combinação das relações entre entropias do benzeno e da água nos estados gasoso e líquido, conduz a $\Delta_{\text{vap}}S_m(\text{H}_2\text{O}) > \Delta_{\text{vap}}S_m(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Tabela 14.1. Entropias de vaporização a 1 bar e à temperatura de ebulição

		$\Delta_{\text{vap}}S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Amónia	NH ₃	97.4
Benzeno	C ₆ H ₆	87.2
Bromo	Br ₂	88.6
Tetracloro de carbono	CCl ₄	85.9
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	85.1
Ácido sulfídrico	H ₂ S	87.9
Mercúrio	Hg	94.2
Água	H ₂ O	109.1

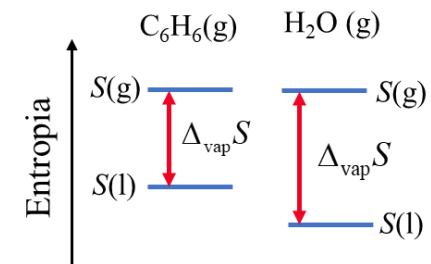


Figura 14.3. Relação entre as entropias do benzeno e da água nos estados líquido e gasoso.

9.3.4 Expansão de um gás perfeito

a) Expansão isotérmica e reversível

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$$q_s = -q_v$$

Sistema:
$$\Delta S_s = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Vizinhança:
$$\Delta S_v = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Consequentemente:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Total}} &= \Delta S_s + \Delta S_v \\ &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} - nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \end{aligned}$$

b) Expansão isotérmica livre (processo irreversível) entre volumes idênticos aos do caso anterior

A variação de entropia do sistema é idêntica à do caso anterior, uma vez que os estados inicial e final da transformação são os mesmos e a entropia é uma função de estado.

Sistema:
$$\Delta S_s = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Porém, neste caso o gás expande-se contra uma pressão de oposição (p_{ex}) nula, não sendo realizado trabalho:

$$q = -w = \underbrace{p_{\text{ex}}(V_f - V_i)}_{= 0} = 0$$

Não há, por isso, transferência de calor da vizinhança para o sistema para manter a temperatura deste constante. Logo

Vizinhança:
$$\Delta S_v = 0$$

Assim, no caso deste processo irreversível:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Total}} &= \Delta S_s + \Delta S_v \\ &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} + 0 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

Consequentemente:
$$> 0 \text{ porque } V_f > V_i$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_s + \Delta S_v > 0$$

9.3 Terceiro Princípio da Termodinâmica

O Terceiro Princípio da Termodinâmica estabelece que as entropias de todas as substâncias puras, perfeitamente cristalinas, são nulas ao zero absoluto, ou seja: $S(0 \text{ K}) = 0$.

A $T = 0$ qualquer movimento atômico foi eliminado e não existe desordem térmica. Para além disso, se a substância for um cristal perfeito, com todos os átomos que constituem as moléculas em posições bem definidas, também não há desordem espacial. Podemos, por isso, suspeitar que $S = 0$ quando $T = 0 \text{ K}$

Tendo em conta que:

$$\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad (9.14)$$

e, admitindo que não há transições de fase entre T_i e T_f , a entropia absoluta de uma substância a uma dada temperatura, T , e à pressão de 1 bar, pode ser obtida através de uma equação do tipo:

$$S_m^\circ(T) = S_m^\circ(0 \text{ K}) + \int_{0\text{K}}^T \frac{C_{p,m}^\circ}{T} dT \quad (9.15)$$

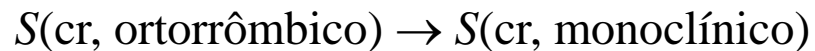
Se, $S_m^\circ(0 \text{ K}) = 0$ pode escrever-se que:

$$S_m^\circ(T) = \int_{0\text{K}}^T \frac{C_{p,m}^\circ}{T} dT \quad (9.16)$$

Como se verá adiante esta equação necessita ser modificada se ocorrerem transições de fase entre 0 K e T .

O suporte termodinâmico para a conclusão de que para qualquer substância perfeitamente cristalina $S(0 \text{ K}) = 0$, vem de resultados experimentais como o estudo da transição sólido \rightarrow sólido entre as formas ortorrômbica e monoclinica do enxofre (Figura 16.1).

Essa transição de fase:



ocorre a 96°C (369 K) sendo a respectiva entalpia molar de transição $\Delta_{\text{trs}}H = +402 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. A correspondente entropia molar de transição é, portanto:

$$\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m}} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m}}}{T_{\text{trs}}} = \frac{402}{369} = 1.09 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A entropia molar de cada fase em relação ao seu valor a $T = 0 \text{ K}$ pode ser obtida por medidas de capacidade calorífica de $T = 0 \text{ K}$ até $T_{\text{trs}} = 369 \text{ K}$, conforme ilustrado na Figura 16.1a. Para que a diferença de entropia entre as duas formas a 369 K coincida com a determinada a partir da medida de $\Delta_{\text{trs}}H$, as respectivas entropias molares a $T = 0 \text{ K}$ devem coincidir (Figura 16.1b). Não se pode afirmar que são nulas mas apenas que são idênticas. No entanto, por conveniência, e de acordo com a interpretação da entropia como uma medida de desordem, considera-se que $S(0 \text{ K}) = 0$.

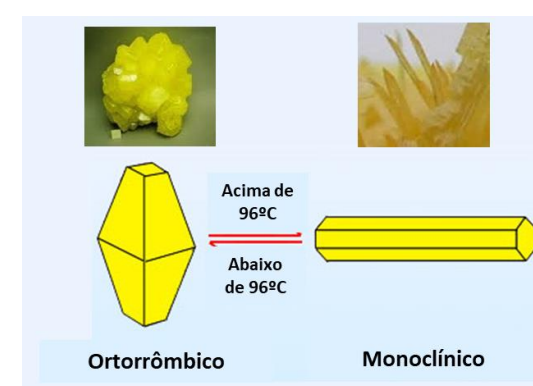


Figura 16.1. Transição de fase entre as duas formas cristalinas (ortorrômbica e monoclinica) do enxofre.

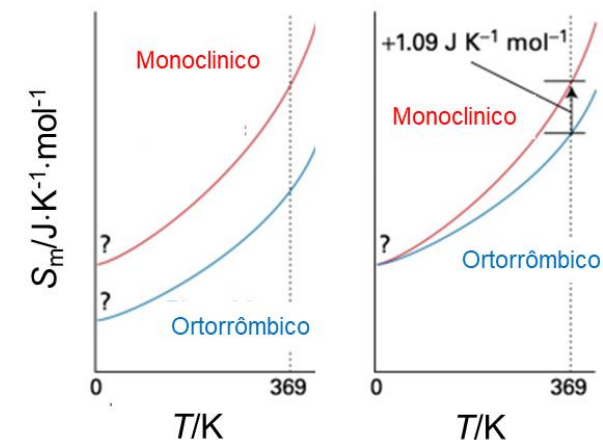


Figura 16.2. (a) As entropias molares do enxofre monoclinico e ortorrômbico variam com a temperatura, mas não se conhecem os valores correspondentes a $T = 0$. (b) Quando se faz coincidir as origens das duas curvas, a entropia de transição à temperatura de transição vem igual ao valor determinado independentemente a partir de $\Delta_{\text{trs}}H$. Isso indica que as entropias das duas formas são idênticas a $T = 0$.

Quando existem transições de fase entre 0 K e T , estas devem ser contabilizadas no cálculo de $S_m(T)$. A Figura 16.3 ilustra o cálculo da entropia molar padrão de um gás à temperatura T . Neste caso, para além do aumento de entropia devido ao aquecimento da substância entre 0 K e T , é necessário ter em conta os aumentos de entropia associados às transição de fase sólido-sólido, fusão e vaporização que ocorrem sem variação de temperatura.

Convém ainda notar que a temperaturas perto do zero absoluto as capacidades caloríficas de muitas substâncias seguem a lei cúbica de Debye:

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr II}) = aT^3 \quad (9.17)$$

onde a é uma constante empírica que depende da substância e é obtida ajustando equação (9.17) a resultados experimentais que dão a variação da capacidade calorífica com a temperatura próximo de 0 K. Assim, no caso do exemplo da Figura 16.3 a entropia do gás à temperatura T é calculada através da equação:

$$S_m^{\circ}(\text{g}, T) = \int_{0\text{K}}^T \frac{(aT^3)}{T} dT + \int_T^{T_{\text{trs}}} \frac{C_{p,m}^{\circ}(\text{cr II})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{trs}} H_m^{\circ}}{T_{\text{trs}}} + \int_{T_{\text{trs}}}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m}^{\circ}(\text{cr I})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_b} \frac{C_{p,m}^{\circ}(\text{l})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\circ}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}^{\circ}(\text{g})}{T} dT \quad (9.18)$$

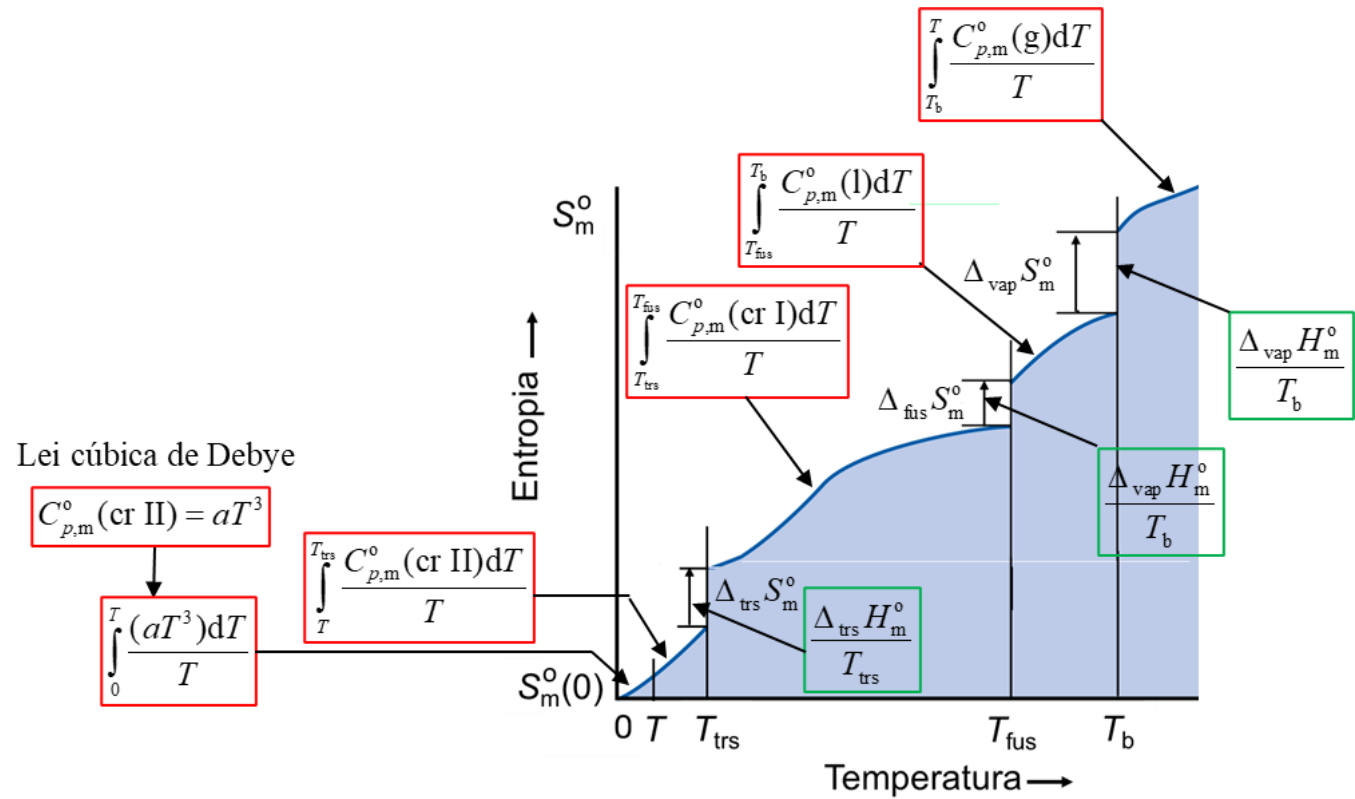


Figura 16.3. A entropia absoluta (ou entropia da Terceira Lei) de uma substância é calculada estendendo a medição de capacidade calorífica e de entalpias de transição de $T = 0$ K até à temperatura de interesse.

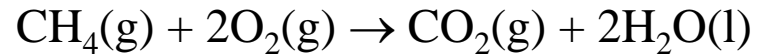
9.4 Entropia de reação padrão e espontaneidade de reações químicas

A principal aplicação do conceito de entropia em Química é, possivelmente, a possibilidade de avaliar a espontaneidade de reações químicas e caracterizar as respectivas condições de equilíbrio.

Uma vez que a entropia é uma função de estado, é possível definir, tal como para a entalpia, uma entropia de reação molar padrão, dada pela equação:

$$\Delta_r S_m^\circ = \sum_i \nu_i S_m^\circ(P_i) - \sum_j \nu_j S_m^\circ(R_j) \quad (9.19)$$

Tomando novamente como exemplo a reação:



tem-se que:

$$\Delta_c S_m^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - S_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) \quad (9.20)$$

Tendo em conta as entropias molares padrão das várias espécies a 298.15 K:

$$S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 213.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69.91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; S_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = 186.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

conclui-se que:

$$\Delta_c S_m^\circ = -243.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pode agora analisar-se a espontaneidade do processo. Para isso é necessário contabilizar a variação de entropia na vizinhança provocada pelo calor libertado pelo sistema, q_s , isto é, pela combustão do metano. Uma vez que este corresponde a:

$\Delta_c H_m^\circ = -890.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, o calor recebido pela vizinhança, q_v , é:

$$q_v = -q_s = -(-890.5) = +890.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

sendo a variação de entropia na vizinhança e total, respetivamente:

$$\Delta S_v = (890.5 \times 10^3) / (298.15) = 2986.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_s + \Delta S_v = -243.0 + 2986.8 = 2743.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

Uma vez que $\Delta S_{\text{total}} > 0$ o processo é espontâneo, isto é existe uma tendência para que ocorra naturalmente sem realização de trabalho.

9.5 Energia de Gibbs

A análise da espontaneidade de processos, ilustrada para a combustão do metano, permite evidenciar uma inconveniência do processo. O cálculo requer que seja considerada não só a variação de entropia no sistema mas, também, a variação da entropia na vizinhança. Este problema foi resolvido por J. W. Gibbs, que lançou as bases da termodinâmica química no final de século XIX, e propôs uma forma de combinar os dois cálculos num. De facto, como vimos para um processo a pressão e temperatura constante:

$$\Delta S_v = -\frac{\Delta H_s}{T} \quad (9.21)$$

e, conseqüentemente:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_s - \frac{\Delta H_s}{T} \quad (9.22)$$

A grande vantagem da equação (9.22) é permitir exprimir a variação total de entropia no sistema e na vizinhança, apenas em termos das propriedades do sistema. Gibbs definiu em seguida uma nova função termodinâmica, mais tarde denominada **energia de Gibbs** tal que:

$$G = H - TS \quad (9.23)$$

Da equação (9.23) pode deduzir-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (9.24)$$

mas, como se trata de processos a temperatura constante, a equação (9.24) reduz-se a:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.25)$$

Comparando a equação (9.24) com a (9.25) conclui-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S_{\text{Total}}$$

O **critério de espontaneidade** $\Delta S_{\text{Total}} > 0$ pode, assim, ser reescrito como:

$$\Delta G < 0 \quad (9.26)$$

Conclui-se assim que, numa transformação espontânea a temperatura e pressão constante a energia de Gibbs diminui até que o estado de equilíbrio seja atingido, correspondendo este a $\Delta G = 0$. Nas mesmas condições a entropia do universo, ΔS_{total} (sistema + vizinhança), tende a aumentar (Figura 16.5) sendo que, no equilíbrio $\Delta S_{\text{total}} = 0$.

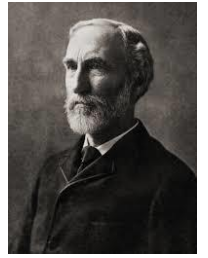


Figura 16.4. Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

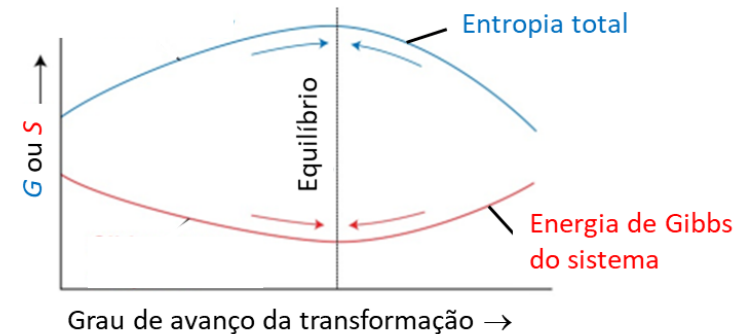


Figura 16.5. O critério de transformação espontânea é o aumento de entropia total do sistema e da vizinhança, correspondendo o equilíbrio ao ponto em que a variação de entropia total atinge o valor máximo e cessa. Para processos a pressão e temperatura constantes, o critério de espontaneidade pode ser expresso como a tendência para a diminuição da energia de Gibbs ($\Delta G < 0$) correspondendo o equilíbrio ao ponto em que a variação cessa e $\Delta G = 0$.

Convém sublinhar, que, o verdadeiro critério de espontaneidade baseia-se na variação de entropia total do sistema e da vizinhança. A análise baseada na energia de Gibbs é apenas uma forma conveniente de exprimir essa variação global apenas em termos das propriedades do sistema, e é válida apenas para processos que ocorrem a temperatura e pressão constantes.

9.5.1 Propriedades da energia de Gibbs

Além de fornecer um critério de espontaneidade, a variação de energia de Gibbs, ΔG , associada a um processo a temperatura e pressão constantes, dá, também, o **trabalho máximo diferente do que decorre da expansão-compressão do sistema** que pode ser extraído desse processo. Pode incluir trabalho elétrico, se o processo ocorrer dentro uma célula eletroquímica ou biológica, ou outros tipos de trabalho mecânico, como o enrolamento de uma mola ou, a contração de um músculo. Isso pode ser demonstrado da seguinte forma:

Consideremos que o sistema sofre uma transformação a pressão e temperatura constantes em que a variação de energia interna, dU , é:

$$dU = dq + dw + dw' \quad (9.27)$$

Na equação anterior dq representa o calor, dw o trabalho de expansão-compressão e dw' qualquer outro tipo de trabalho diferente deste. Como vimos:

$$dw = -pdV \quad (9.28)$$

e da definição de entropia:

$$dq = TdS \quad (9.29)$$

Assim, substituindo (9.28) e (9.29) em (9.27) obtém-se:

$$dU = TdS - pdV + dw' \quad (9.30)$$

Das definições de energia de Gibbs e entalpia vem:

$$\left. \begin{array}{l} G = H - TS \\ H = U + pV \end{array} \right\} G = U + pV - TS \quad (9.31)$$

donde:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (9.32)$$

Substituindo (9.30) em (9.32) vem:

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + dw' + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT \quad (9.33)$$

Mas como neste caso p e T são constantes, na equação anterior:

$$Vdp = 0$$

$$SdT = 0$$

Consequentemente:

$$dG = dw' \quad (9.34)$$

O facto de a energia de Gibbs ser uma medida do trabalho que não é de expansão-compressão tem um enorme alcance em Química e Bioquímica. Nalguns casos, esse tipo de trabalho pode ser extraído como energia elétrica. Isso acontece, por exemplo, quando a reação ocorre numa célula eletroquímica. Noutros, a reação pode ser usada para construir novas moléculas. É o caso das células vivas, onde a energia de Gibbs disponível a partir da hidrólise de ATP (trifosfato de adenosine é usado para construir proteínas a partir de amino ácidos, para a contração muscular ou para transporte dos impulsos neuronais nos nossos cérebros

9.5.2 Variação da energia de Gibbs com a pressão e a temperatura num sistema fechado onde só é realizado trabalho de expansão compressão

A energia de Gibbs varia com a pressão e a temperatura. Essa variação deve ser calculável para que a espontaneidade de uma transformação e as condições de equilíbrio que lhe estão associadas possam ser avaliadas em quaisquer condições de p e T . No caso de um sistema fechado a expressão que dá a variação da energia de Gibbs com a pressão e a temperatura pode ser obtida com base na seguinte sequência de relações:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dU = dq + dw = TdS - pdV$$

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp} \quad (9.35)$$

9.5.3 Variação da energia de Gibbs com a quantidade de substância: O potencial químico

A equação (9.35) poderia levar à conclusão que a p e T constantes a energia de Gibbs não varia. Isso é válido para um sistema fechado. Porém, a energia de Gibbs (tal como a energia interna ou a entalpia) é uma propriedade extensiva e o seu valor pode ser alterado variando simplesmente a quantidade de substância do Sistema (como no caso de um sistema aberto), mantendo a pressão e a temperatura constantes. O mesmo se passa se a composição do sistema variar como consequência de uma mistura de substâncias que estavam inicialmente separadas ou de uma reação Química.

A extensão da equação (9.35) a sistemas abertos ou, a sistemas fechados em que há uma variação de composição é simples. Considerando que G é função de p , T e das quantidades de substância, n_1, n_2, \dots, n_n que compõem o sistema ou seja:

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

pode escrever-se:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} dn_i \quad (9.36)$$

Comparando as equações (9.35) e (9.36) conclui-se que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad (9.37)$$

A quantidade

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} = \mu_i \quad (9.38)$$

designa-se por **potencial químico** do componente i . Assim, **para substâncias puras** (1 componente) tem-se que:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (9.39)$$

e:

$$\mu = \frac{dG}{dn} \quad (9.40)$$

Da equação (9.39) pode concluir-se que:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{dG}{dn} \right)_p = -S_m$$

$$\frac{d\mu}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{dG}{dn} \right)_T = V_m$$

Ou seja:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (9.41)$$

A equação (9.41) mostra que **para uma substância pura o potencial químico tem o mesmo significado que a energia de Gibbs por mol**