

9. NOÇÕES DE TERMODINÂMICA QUÍMICA

ÍNDICE

9.1. Objectivos.....	2
9.2. Introdução: Energia Total e Energia Interna de um Sistema	3
9.3. Calor e Trabalho: Primeira Lei da Termodinâmica	4
9.4. Entalpia de Transformação	8
9.4.1. Entalpias de Formação.....	9
9.4.2. Entalpias de Reacção	9
9.5. Espontaneidade e Equilíbrio	10
9.5.1. Factores que favorecem a Espontaneidade	11
9.5.2. Critério de Espontaneidade: Energia de Gibbs	13
9.6. Variação da Energia de Gibbs com a Pressão	15
9.7. Variação da Energia de Gibbs numa Transformação Química.....	19
9.8. ANEXO – Reversibilidade, Irreversibilidade e Entropia	21
9.9. TABELAS DE DADOS TERMODINÂMICOS	23

9.1. Objectivos

No fim do capítulo o aluno deve ser capaz de:

1. Compreender as noções de sistema e de estado de um sistema.
2. Compreender a noção de energia um sistema e identificar as várias componentes dessa energia.
3. Compreender a noção de energia interna de um sistema e identificá-la como uma função de estado do sistema.
4. Identificar a 1ª lei da Termodinâmica como reguladora das mudanças de estado de um sistema e compreender porque calor e trabalho não são funções de estado.
5. Compreender as razões para a introdução da função de estado entalpia.
6. Relacionar o calor medido, em transformações realizadas a pressão ou volume constante, com as funções de estado apropriadas.
7. Identificar a variação da temperatura como medida do calor de transformação a pressão ou volume constante e as capacidades caloríficas molares a pressão ou volume constante como factores de proporcionalidade entre calor e variação da temperatura.
8. Compreender o significado físico das capacidades caloríficas molares.
9. Definir estado padrão e entalpia de formação de uma substância.
10. Usar o conceito de entalpia de transformação em vários contextos: fusão, vaporização, solubilização, reacção, etc.
11. Aplicar a lei de Hess à determinação de entalpias de transformação.
12. Definir transformações endotérmicas e exotérmicas.
13. Compreender o significado do conceito de entropia de transformação.
14. Definir energia de Gibbs e relacioná-la com as funções de estado entalpia e entropia.
15. Definir transformação espontânea do estado de um sistema.
16. Relacionar a composição de um sistema com a respectiva energia de Gibbs.
17. Saber o que é o potencial químico de um sistema.

9.2. Introdução: Energia Total e Energia Interna de um Sistema

A Termodinâmica Química é o capítulo da Química Física que estuda as variações de energia envolvidas nas transformações químicas.

Nos capítulos anteriores temos utilizado o conceito de energia de um sistema, sem que este conceito tenha sido definido rigorosamente. Por exemplo, temos referido que qualquer sistema evolui espontaneamente de estados de maior energia para estados de menor energia, sem especificar a que energia nos referimos.

A necessidade da definição rigorosa da energia torna-se muito clara quando consideramos as solubilizações espontâneas do cloreto de cálcio (CaCl_2) e do cloreto de amónio (NH_4Cl) em água, experimentadas no laboratório. No primeiro caso o processo ocorre com libertação de calor (a temperatura da solução aumenta), enquanto no segundo o processo ocorre com absorção de calor (a temperatura da solução diminui). Dir-se-ia que, no primeiro caso, o sistema evoluiu espontaneamente para um estado de menor energia, libertando-se o excesso sob a forma de calor, e, no segundo, para um estado de maior energia, porque teve que retirar energia térmica ao próprio sistema. A espontaneidade da solubilização do NH_4Cl em água parece contrariar a afirmação anterior de que “qualquer sistema evolui espontaneamente de estados de maior energia para estados de menor energia”.

Veremos neste capítulo que a “força motora” de uma transformação é, de facto, a minimização de uma energia, mas não daquela a que o “senso comum” se refere. Veremos que um sistema pode ser caracterizado através de diversas “energias” que serão definidas e exploradas no texto que se segue.

Definir energia não é fácil, uma vez que esta não se vê e não se pode medir directamente, mas aceitamos a sua existência porque, quando há energia disponível, acontecem coisas que podemos observar e medir. Estas “coisas” que acontecem resultam de transformações de umas formas de energia noutras formas. A **energia** é uma medida da capacidade de realizar trabalho ou de fornecer calor.

Para estudar as transformações de energia que ocorrem durante um processo físico ou químico é necessário definir a que porção do universo nos referimos, porção que denominamos **sistema**, e qual a sua interacção com o **exterior** (que é todo o universo com excepção do sistema). Um sistema diz-se **isolado** se não trocar energia nem massa com o exterior, através das suas fronteiras. Um exemplo pode ser uma garrafa termo cuja isolamento seja perfeito. Pelo contrário, um copo de água deixa passar energia através das suas paredes e da superfície aberta e troca massa com o exterior pois a água tende a evaporar-se. É um sistema **aberto**. Uma garrafa com água, fechada mas não isolada termicamente, deixa passar energia através das suas fronteiras mas não massa: é um exemplo de um sistema **fechado**.

A **energia total** E de um dado sistema engloba os seguintes termos:

1. Energia **cinética** do sistema (E_C), ou energia do movimento do sistema como um todo, a qual depende da massa e da velocidade do sistema;
2. Energia **potencial** do sistema (E_P), também como um todo, que depende da posição do sistema num campo de forças exterior;
3. Energia **interna** U .

Energia total: $E = E_C + E_P + U$

A *energia interna* U é a soma de todas as contribuições, cinéticas e potenciais, para a energia de todos os átomos, moléculas, ou iões contidos no sistema. Por exemplo, se o sistema considerado for constituído por moléculas poliatómicas no estado gasoso, a sua energia interna terá as seguintes contribuições:

- energia cinética *translacional* devida ao movimento aleatório das moléculas;
- energia cinética *vibracional* devida à vibração dos átomos dentro da própria molécula;
- energia cinética *rotacional* devida à rotação das moléculas;
- energia *potencial* devida às forças intermoleculares;
- energia *electrónica* devida ao movimento e interacção dos electrões com o núcleo;
- energia *relativista* da conversão massa–energia ($E = mc^2$).

$$U = U_{\text{trans}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{pot}} + U_{\text{elect}} + U_{\text{relat}}$$

Do exposto, é óbvio que o cálculo da energia interna de um sistema é uma tarefa irrealizável na prática. Porém, o que condiciona as transformações químicas não é o valor da energia total do sistema, mas sim a sua variação ΔU , e esta pode ser medida e calculada.

No caso de o sistema em estudo se encontrar em repouso ($E_C = 0$) e submetido a um campo exterior constante (campo gravítico: $E_P = \text{constante}$), que é a situação mais comum dos sistemas estudados no laboratório, $\Delta E = \Delta U$. Podemos assim falar de **variações de energia interna**, em vez de variações da energia total do sistema.

9.3. Calor e Trabalho: Primeira Lei da Termodinâmica

Todo o formalismo termodinâmico é desenvolvido a partir das leis da termodinâmica, que por sua vez assentam na observação experimental. A **primeira lei da termodinâmica**, também chamada **lei da conservação da energia**, diz que *a energia interna do universo permanece constante*. Mas este enunciado não impede as transformações de uma forma de energia noutras formas de energia. Por exemplo, na queda de um corpo há transformação de energia potencial em energia cinética.

A variação de energia interna ΔU de um sistema fechado, por interacção com o exterior, pode ser devida a trocas de calor, q , e à realização de trabalho, w . A primeira lei da termodinâmica pode traduzir-se por:

$$\Delta U = q + w \quad (9.1)$$

Por convenção, a variação de energia é positiva quando o sistema vê a sua energia aumentada, isto é, $U(\text{final}) > U(\text{inicial})$. Nesta equação, o *calor* é positivo quando recebido pelo sistema e o *trabalho* é positivo quando realizado sobre o sistema.

Funções de Estado. Certas grandezas, denominadas **funções de estado**, dependem de variáveis como a pressão, a temperatura e o número de moles, que caracterizam o estado do sistema, mas não dependem do modo como esse estado foi atingido.¹

A *energia interna* é uma *função de estado* e, portanto, uma variação ΔU não depende do modo como a transformação se processa, mas apenas do valor de U nos estados inicial e final:

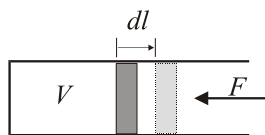
$$\Delta U = U_f - U_i$$

Outras grandezas, como o *trabalho* e o *calor*, dependem do percurso da transformação, isto é, dependem do modo como a transformação é levada a cabo. Por exemplo, para transportar um objecto de um lado para outro posso escolher caminhos diferentes, curtos ou longos, direitos ou acidentados, aos quais corresponderão trabalhos realizados diferentes. Em conclusão, *trabalho e calor não são funções de estado*, são transferências de energia que ocorrem durante um processo e só existem enquanto dura a transformação.

Como todas as transferências de energia, à excepção do calor, são definidas como trabalhos, existem diferentes tipos de trabalho. Há realização de *trabalho mecânico* quando uma força F faz movimentar um objecto ao longo de um deslocamento l não perpendicular à direcção da força. Para o estudo dos sistemas químicos só é relevante o trabalho das forças de pressão, p , que é um trabalho mecânico (mais tarde faremos referência ao trabalho eléctrico).

Trabalho das Forças de Pressão. Quando um sistema se expande, tem que fazer *trabalho* contra a pressão exterior. No caso de um êmbolo num cilindro (esquema abaixo) este trabalho é simples de quantificar.

¹ No dia-a-dia lidamos com inúmeras transformações que é possível descrever por funções de estado, e outras que não. Por exemplo o dinheiro que possui é uma função de estado, pois é indiferente ter comprado em primeiro lugar o jornal e só depois pago o café ou fazê-lo ao invés. Mas da distância que percorre para regressar do café a casa não se pode dizer o mesmo; embora os estados inicial e final sejam idênticos, a distância depende do caminho escolhido.



Atendendo a que $F dl = p dV$, o trabalho elementar das forças de pressão será dado por:

$$dw = -pdV \quad (9.2)$$

onde o sinal menos aparece pelo facto de se ter convencionado que o trabalho é positivo quando realizado sobre o sistema (a variação de volume dV é negativa na compressão). Quando um corpo com qualquer geometria aumenta de volume, cada unidade de superfície pode ser considerada um pequeno êmbolo, e o trabalho efectuado contra as forças de pressão é dado ainda pela Eq. 9.2.

Para uma transformação elementar, a Eq. 9.1 deve escrever-se:

$$dU = dq - pdV \quad (9.3)$$

Numa transformação que se processa sem variação de volume, a variação de energia interna iguala o calor posto em jogo nesta transformação. O calor não é uma função de estado, mas neste caso particular iguala a variação de uma função de estado (onde o índice V quer dizer que a transformação se dá a volume constante).

$$dU = dq_V \quad (9.4)$$

Entalpia. Como a maior parte das reacções que ocorrem na natureza se processam a pressão exterior constante (pressão atmosférica), é mais conveniente medir os calores transferidos a pressão constante. Por isso, a termodinâmica criou uma nova função de estado H chamada **entalpia**:

$$H = U + pV \quad (9.5)$$

A entalpia foi assim definida de modo a que o calor posto em jogo numa transformação a pressão constante entre um estado 1 e 2 fosse igual à variação de entalpia dessa transformação:

$$\begin{aligned} \Delta U &= q_p - p\Delta V \\ U_2 - U_1 &= q_p - p(V_2 - V_1) \\ (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) &= q_p \\ \Delta H &= H_2 - H_1 = q_p \end{aligned} \quad (9.6)$$

Pode demonstrar-se que o produto pV é uma função de estado e que a soma de duas funções de estado é ainda uma função de estado. A **entalpia**, sendo a soma de duas funções de estado, é também uma função de estado.

Capacidade Calorífica Molar e Calor Específico. O *calor* é um fluxo de energia entre objectos ou sistemas que estão a temperaturas diferentes. Quando um objecto quente é posto em contacto com um objecto frio, ocorre uma transferência de energia até que os dois corpos fiquem à mesma

temperatura, isto é, atinjam o equilíbrio térmico. O calor é medido no laboratório através de medidas de temperatura, sendo a quantidade de calor transferida proporcional à variação de temperatura do sistema ΔT ($q \propto \Delta T$). A constante de proporcionalidade depende da quantidade e da natureza da substância e do modo como a experiência é realizada:

$$q_p = n C_p \Delta T \quad \text{e} \quad q_v = n C_v \Delta T \quad (9.7)$$

em que n representa a quantidade de substância, e C_p e C_v as **capacidades caloríficas molares** a pressão e a volume constante, respectivamente.

A capacidade calorífica molar varia com a complexidade da estrutura da substância. Quando se aquece um gás monoatômico, toda a energia adicionada vai aumentar a energia cinética translacional dos átomos constituintes do gás. Este aumento de energia tem como consequência um aumento da temperatura do gás. Quando se aquecem substâncias mais complexas, parte da energia adicionada contribui para aumentar a energia vibracional dos átomos na molécula e a energia rotacional das moléculas. Assim, tem que se adicionar mais energia do que no caso do gás monoatômico para aumentar a temperatura de 1 K (Tabela 9.1).

Frequentemente utilizam-se **calores específicos** em vez de capacidades caloríficas molares. Correspondem a capacidades caloríficas da unidade de massa e têm as unidades $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ no SI. As Eqs. 9.7 escrevem-se então:

$$q_p = m c_p \Delta T \quad \text{ou} \quad q_v = m c_v \Delta T \quad (9.8)$$

Tabela 9.1 – Capacidades Caloríficas Molares de Gases a Pressão Constante e a 298 K.

Substância	C_p ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
He	20,786
Ne	20,786
Ar	20,786
O ₂	29,142
CO ₂	37,110
CH ₄	35,304

Para substâncias puras, as mudanças de estado envolvem quantidades de calor que não estão associadas a diferenças de temperatura, uma vez que a fusão e a ebulição (ou as respectivas transformações inversas) ocorrem sem alteração de temperatura, se a pressão permanecer constante. São chamados **calores latentes**, ou **entalpias de fusão, de vaporização**, etc., uma vez que se trata de transformações a pressão constante.

EXEMPLO 1: Calcule a quantidade de calor que é necessário fornecer a 2 moles de água na forma de gelo, a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a transformar em vapor, a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo a pressão a 1 atm. Determine quanto tempo durará esta transformação, se o calor for fornecido por uma placa de aquecimento com uma potência de 500 W, com perdas de 10 %.

Dados:	Calor específico do gelo	$2,09\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$
	Entalpia de fusão do gelo	$6,02\text{ kJ mol}^{-1}$
	Calor específico da água líquida	$4,18\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$
	Entalpia de vaporização da água	$40,7\text{ kJ mol}^{-1}$
	Calor específico do vapor de água	$2,0\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$

Resolução: No intervalo de temperatura considerado (-10 a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorrem duas mudanças de estado, pelo que temos de contar com as entalpias de fusão e de vaporização. As variações de entalpia do gelo, da água líquida e do vapor de água serão calculadas com o uso da expressão (9.7) utilizando as capacidades caloríficas molares C_p do gelo, da água e do vapor de água, respectivamente. Uma vez que dispomos dos valores de calores específicos c_p , fazemos a conversão atendendo a que $C_p = c_p \times M$, em que M é a massa molar, 18 g mol^{-1} para a água.

$$\text{Para o gelo, } \Delta H_s = nC_{p(s)} \times \Delta T = 2 \times 18 \times 2,09 \times (0 + 10) = 752,4\text{ J}$$

(Note que ΔT em K ou em $^{\circ}\text{C}$ é o mesmo, uma vez que as escalas estão simplesmente desfasadas de 273,15 unidades.)

$$\text{Para a fusão, } \Delta H_{s-l} = n\Delta H_{fus} = 2 \times 6,02 \times 10^3 = 12040\text{ J}$$

$$\text{Para a água líquida entre } 0 \text{ e } 100\text{ }^{\circ}\text{C}, \Delta H_l = nC_{p(l)} \times \Delta T = 2 \times 18 \times 4,18 \times (100 - 0) = 15048\text{ J}$$

$$\text{Para a vaporização, } \Delta H_{l-g} = n\Delta H_{vap} = 2 \times 40,7 \times 10^3 = 81400\text{ J}$$

$$\text{Para o vapor de água, } \Delta H_g = nC_{p(g)} \times \Delta T = 2 \times 18 \times 2,0 \times (110 - 100) = 720\text{ J}$$

A quantidade de calor pedida ΔH é:

$$q_p = \Delta H = \Delta H_s + \Delta H_{s-l} + \Delta H_l + \Delta H_{l-g} + \Delta H_g = 109,96\text{ kJ}$$

Como a potência do aquecedor é de 500 J/s e 90% dessa potência é aproveitada, o tempo necessário é $t = 109,96 \times 10^3 / (500 \times 0,9) = 244\text{ s}$, isto é, pouco mais de 4 minutos.

9.4. Entalpia de Transformação

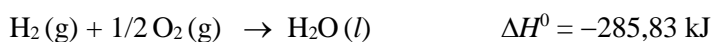
Uma transformação química pode dar-se com libertação de calor (exotérmica) ou com absorção de calor (endotérmica). Por exemplo, a dissolução em água de CaCl_2 é exotérmica, enquanto a dissolução do NH_4Cl é endotérmica. Como vimos atrás, se uma transformação se processar a pressão constante, a quantidade de calor envolvido na reacção identifica-se com a variação de entalpia da reacção:

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$$

Tal como para a energia interna, também o valor absoluto da entalpia não pode ser conhecido e, portanto, vamos só tratar de *variações de entalpia*.

A entalpia de uma reacção, para além de depender das capacidades caloríficas dos produtos e reagentes, vai depender da pressão, temperatura e estado físico dos reagentes. Para poder comparar as entalpias das reacções, elas têm de ser medidas ou referidas às mesmas condições. Foi definido um conjunto de condições de referência –**estado padrão**– para que os valores publicados possam ser comparados. Define-se **entalpia de reacção padrão** ΔH^0 como a variação de entalpia da reacção com reagentes e produtos nos respectivos estados padrão. O estado padrão de uma dada substância, a uma temperatura especificada, é o estado físico mais estável à pressão de 1 atm e a essa temperatura. O valor da temperatura não faz parte das condições padrão, embora usualmente seja especificada a temperatura 298 K.

Por exemplo, a entalpia padrão da seguinte reacção a 298 K



representa a variação de entalpia quando se forma 1 mol de H_2O no estado líquido, à pressão de 1 atm, a partir de 1 mol de H_2 e 1/2 mol de O_2 no estado gasoso, à pressão de 1 atm.

9.4.1. Entalpias de Formação

Um dos tipos mais simples de reacções químicas é a reacção de combinação, que consiste na formação de um composto a partir dos seus elementos constituintes. Define-se **entalpia de formação padrão** de um composto como a entalpia da reacção de formação de 1 mol desse composto, no estado de referência (ou padrão), a partir dos seus elementos constituintes, também no estado padrão, à temperatura especificada. A reacção anterior representa a formação da água a 298 K, a partir dos seus elementos.

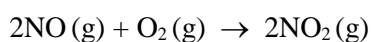
$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

De acordo com esta definição, é de salientar que *a entalpia de formação dos elementos no seu estado de referência é zero*. Esta convenção permite construir tabelas de entalpias de formação das substâncias, referidas a um estado de entalpia nula para os elementos no seu estado referência.

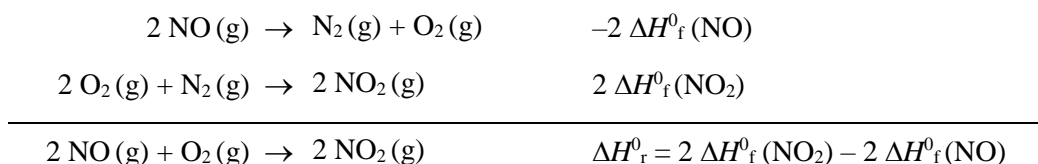
Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia de uma reacção será a mesma, quer a reacção se processe num só passo quer em vários, isto é, só depende dos estados inicial e final, qualquer que seja o caminho seguido (**lei de Hess**). Podemos então conhecer a entalpia de qualquer reacção se forem conhecidas as entalpias de formação dos produtos e dos reagentes.

9.4.2. Entalpias de Reacção

Consideremos a seguinte reacção:



Esta reacção pode obter-se da combinação das reacções de formação do NO e do NO_2 (note que ΔH (reacção directa) = $-\Delta H$ (reacção inversa)):



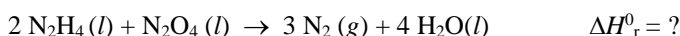
Generalizando, vem:
$$\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_f^0 (\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \Delta H_f^0 (\text{reagente } j) \quad (9.9)$$

onde ν_i e ν_j são os coeficientes estequiométricos dos produtos e dos reagentes, respectivamente. Esta equação pode ser generalizada a qualquer transformação física ou química.

Deve notar-se que embora as Tabelas Termodinâmicas incluam os dados das entalpias de formação padrão de uma série de compostos, nem sempre essas reacções têm lugar. Trata-se de processos hipotéticos, cujas variações de entalpia se podem obter a partir de dados de outras reacções cujas variações de entalpia se podem determinar experimentalmente, como as reacções de combustão.

A **lei de Hess** tem uma utilização bastante generalizada. Já vimos a sua utilização no ciclo de Born-Haber para cálculo da energia reticular de sólidos iónicos. Vejamos outro exemplo.

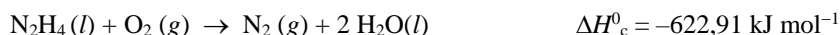
EXEMPLO 2: Determine a entalpia da reacção da hidrazina (N_2H_4) com o tetróxido de diazoto (N_2O_4), utilizada para a propulsão de foguetões, que tem a vantagem dos seus produtos serem não poluentes:



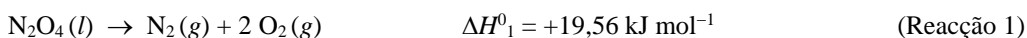
Dados:

$$\Delta H_f^0 (\text{N}_2\text{O}_4, l) = -19,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Entalpia de combustão da hidrazina:



Resolução: Consideremos as reacções cujos ΔH^0 são dados: reacção de formação do tetróxido de diazoto a partir dos seus elementos e reacção de combustão da hidrazina. Combinemos estas reacções de modo a obter a reacção cuja entalpia se pretende determinar. Como N_2O_4 figura no primeiro membro da equação química, escreve-se a reacção de formação em sentido inverso:



Multiplicando por 2 a reacção de combustão da hidrazina:



A reacção pretendida é (Reacção 1) + (Reacção 2) e, por conseguinte:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -1226,26 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

9.5. Espontaneidade e Equilíbrio

Um dos principais objectivos da termodinâmica consiste em determinar se um dado acontecimento se dá naturalmente, isto é, se tem lugar sem nenhuma ajuda exterior, ou não. Muitos destes acontecimentos fazem parte do nosso dia-a-dia, tais como a fusão do gelo à temperatura ambiente,

a formação de ferrugem numa peça de ferro, ou a reacção de um ácido com uma base. Em qualquer destes exemplos as transformações ocorrem naturalmente segundo um dado sentido. Diz-se em termodinâmica que estes acontecimentos são *espontâneos*.

Termodinâmica e Cinética. O significado termodinâmico da palavra *espontâneo* é o de “*sem ajuda exterior*” (como uma bola que desce um plano inclinado), mas não tem qualquer conotação de rapidez, como muitas vezes acontece em linguagem corrente (o grito de uma mãe quando vê o filho cair). A termodinâmica não se ocupa da velocidade dos processos. As transformações espontâneas podem ser lentas ou rápidas, dependendo da **cinética** do processo. A fusão do gelo e a reacção ácido–base podem ser muito rápidas, enquanto a formação de ferrugem é um processo bastante lento.

Qualquer transformação física ou química que ocorre espontaneamente dá-se num sentido determinado, até atingir o estado de **equilíbrio**. Este equilíbrio não é estático, embora muitas vezes o pareça. Por exemplo, numa solução saturada de NaCl em contacto com excesso de NaCl sólido há saída de iões Na^+ e Cl^- da superfície do sólido para a solução e reposição destes sobre o sólido (no mesmo local ou noutra, é indiferente). Diz-se que o sistema está em equilíbrio quando tanto o processo directo como o inverso se dão com a mesma velocidade.

Retomemos o primeiro tema abordado neste capítulo: *O que determina o sentido de uma transformação?*

Como vimos, a primeira lei da termodinâmica não dá nenhuma indicação acerca do sentido da transformação, trata apenas da variação de energia, nomeadamente da energia interna de um sistema. Para responder a esta questão vamos ter que identificar os factores que favorecem uma transformação espontânea, e encontrar uma relação entre eles de modo a definir um critério de espontaneidade.

9.5.1. Factores que favorecem a Espontaneidade

A Energia. Um grande número de processos espontâneos é acompanhado de uma diminuição de energia do sistema. Por exemplo, numa queda de água e na descida de um esquiador numa encosta há diminuição de energia potencial; numa floresta a arder há libertação de calor. Estes factos levam a pensar que a *diminuição de energia* deve favorecer a espontaneidade.

Por outro lado, processos como a dissolução do NH_4Cl em água, a fusão do gelo e a evaporação da água dos lagos à temperatura ambiente são exemplos de processos espontâneos e endotérmicos, isto é, dão-se com aumento de energia. Portanto, a diminuição de energia do sistema não é certamente o único factor a favorecer a espontaneidade.

A Entropia. Os três últimos exemplos referidos têm em comum uma maior desorganização do sistema no estado final. Com efeito, a *desordem molecular* segue a seguinte sequência de estados:

sólido < líquido < gás. Isto sugere que um ***aumento de desordem*** favorece a espontaneidade de uma transformação.

Qualquer transformação que introduza mais desordem é mais provável que outra que promova um estado final mais ordenado. Por exemplo, um baralho de cartas com alguma ordem faz desconfiar de batota, porque o aparecimento de uma sequência desordenada é muito mais provável do que de uma ordenada. Se se atirar um conjunto de tijolos ao ar prevê-se que eles caíam de uma forma aleatória, isto é, formando uma pilha desordenada. A probabilidade de todos os tijolos se empilharem regularmente, formando uma parede, é extremamente baixa. Podemos dizer que a construção de uma parede por este método é um resultado improvável. O processo inverso, isto é, o desmoronamento da parede já é um processo muito provável.²

Vemos assim que a ***probabilidade estatística*** tem um papel muito importante nos processos físicos e químicos. A termodinâmica define uma função chamada **entropia**, S , que descreve o número de configurações possíveis dum sistema. Boltzmann definiu-a como $S = k_B \ln \omega$, em que k_B é a constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) e ω é a ***multiplicidade de estados microscópicos*** possíveis que o sistema pode assumir quando está num determinado estado macroscópico. Uma consequência importante é que substâncias puras, homogêneas e perfeitamente ordenadas no estado sólido têm entropia nula a 0 K ($\omega = 1$).

Entropia e Espontaneidade: Segunda Lei da Termodinâmica. A segunda lei da Termodinâmica não está com meias medidas e afirma: *Um processo é espontâneo quando provoca um aumento da entropia do universo.* Perguntamo-nos: e a energia? Não é a energia também a força motora das transformações? Veremos que a entropia e a energia não são conceitos tão independentes um do outro como pode parecer à primeira vista.

Uma outra definição de entropia (proposta muito antes de esta ser relacionada com o número de configurações do sistema) para uma transformação reversível é:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (9.10)$$

onde q_{rev} é o calor posto em jogo na transformação, se esta for reversível ³ (se tiver lugar com

² O que é improvável é a formação de uma dada configuração pré-definida. É tão improvável que os tijolos ao cair formem a parede como qualquer outro arranjo. O que se pretende dizer é que uma dada configuração, qualquer que ela seja, é muito improvável.

³ Um sistema diz-se em equilíbrio se os valores das variáveis de estado se mantiverem constantes. No caso de transformações que se realizam tão lentamente que a variação das variáveis de estado é diminuta, podemos dizer que a transformação se realiza por sucessivos estados de equilíbrio. Diz-se nestas circunstâncias que se realizou uma transformação *reversível*. Se assim não for, a transformação é designada *irreversível*. A expansão infinitamente lenta de um gás é um exemplo de uma transformação reversível, enquanto que uma expansão rápida do gás é irreversível.

infinita lentidão). Esta equação, apresentada sem demonstração, está coerente com o conceito microscópico de entropia. Observe-se que, ao fornecer energia térmica a um sistema, as moléculas ficam menos ordenadas devido às suas rotações e vibrações. O efeito do fornecimento de calor sobre a probabilidade de uma configuração deve ser comparativamente maior quando a temperatura é muito baixa do que quando a desordem já é muito grande (temperatura elevada), pelo que a temperatura aparece em denominador. E para que todo o sistema esteja em equilíbrio térmico (temperatura igual em todo o sistema) o fornecimento de calor tem que ser feito muito lentamente, ou seja, numa transformação reversível.

Se o sistema receber calor ($q_{\text{rev}} > 0$), isto implica que $\Delta S(\text{sistema}) > 0$. Sendo este calor fornecido pelo exterior, a entropia do exterior diminuirá, $\Delta S(\text{exterior}) = -\Delta S(\text{sistema})$, e a entropia do universo mantém-se. Assim, a reacção não será espontânea (de acordo com o segundo princípio). Porquê? Porque, no limite, para que o aquecimento seja infinitamente lento (reversível) é necessário que o exterior esteja à mesma temperatura do sistema, o qual não tem tendência a evoluir espontaneamente, como diz o segundo princípio. Para que evolua espontaneamente é necessário que o exterior esteja a uma temperatura mais elevada, isto é, que o sistema não esteja em equilíbrio com o exterior. Mas isto vai criar heterogeneidades no sistema (a fronteira está mais quente que o interior) aumentando a sua entropia.

A entropia do universo engloba a entropia do sistema em estudo e a do exterior:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0 \quad (9.11)$$

A variação da entropia do exterior é sempre dada pela Eq. 9.10, mas a do sistema não o será, e o que podemos dizer é que numa transformação espontânea a entropia do sistema pode aumentar ou diminuir. Se numa dada transformação espontânea a entropia do sistema diminui, é porque a entropia do exterior aumenta de uma quantidade superior.

Tal como a energia interna e a entalpia, **a entropia é uma função de estado** e ΔS só depende do estado inicial e do estado final. Para uma reacção química genérica pode escrever-se:

$$\Delta S = S(\text{produtos}) - S(\text{reagentes}) \quad (9.12)$$

No caso da reacção se dar nas condições padrão:

$$\Delta S^0 = \sum_i \nu_i S^0(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j S^0(\text{reagente } j) \quad (9.13)$$

9.5.2. Critério de Espontaneidade: Energia de Gibbs

Temos agora os conhecimentos necessários para finalmente estudar a espontaneidade de uma reacção. Vamos fazê-lo para o caso, mais comum, de pressão constante. Sabemos que uma transformação será espontânea quando se verificar a inequação 9.11. A pressão constante, $\Delta H = q_p$, Eq. 9.6, que combinada com 9.10 e 9.11 resulta em:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta H_{\text{ext}}/T > 0 \quad (9.14)$$

ou:
$$\Delta S_{\text{sist}} + (-\Delta H_{\text{sist}}/T) > 0 \quad (9.15)$$

Como agora só temos variáveis do sistema, podemos eliminar os índices e escrever para uma reacção espontânea:

$$\Delta H - T \Delta S < 0 \quad (9.16)$$

A importância deste resultado levou J. Willard Gibbs a propor uma nova função de estado, **G**, actualmente conhecida como **função de Gibbs**, ou **energia de Gibbs**, dada por:

$$G = H - T S \quad (9.17)$$

Logo:
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T \quad (9.18)$$

Para pressão e temperatura constantes, um sistema evolui espontaneamente quando essa evolução fizer diminuir $\Delta G_{p,T}$:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (9.19)$$

Podemos finalmente enunciar o critério de espontaneidade: a pressão e temperatura constantes, **uma transformação espontânea é acompanhada de uma diminuição da energia de Gibbs, $\Delta G_{p,T}$, do sistema**. Como corolário, se $\Delta G_{p,T} = 0$, o sistema não tem tendência a evoluir, logo estará em equilíbrio.

A Fig. 9.1 representa a variação da energia de Gibbs para um sistema que evolua de reagentes para produtos, a pressão e temperatura constantes.

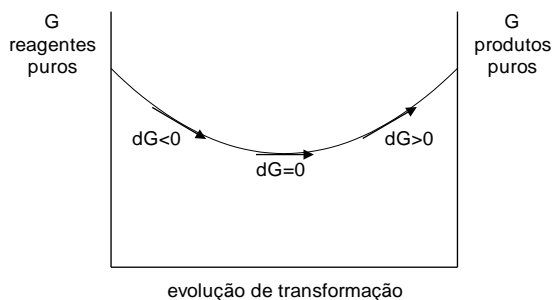


Fig. 9.1. Representação esquemática da variação da energia de Gibbs ao longo de uma reacção química. No caso particular da figura, o G dos reagentes é igual ao G dos produtos ($\Delta G = 0$). No caso geral serão diferentes.

Na Fig. 9.1, o eixo da esquerda representa um estado inicial apenas constituído por reagentes, enquanto à direita só temos produtos. Partindo de reagentes puros, a transformação em produtos é espontânea, pois G diminui. O estado de equilíbrio corresponde ao mínimo da curva, para o qual $dG = 0$. Se por qualquer razão o sistema ficasse representado por um ponto à direita do mínimo, ele não poderia evoluir para dar mais produtos, pois nesse caso $dG > 0$. A transformação espontânea seria então a inversa, isto é, a que tenderia a formar reagentes e levar o sistema para o estado de equilíbrio.

Até agora apresentámos as condições de espontaneidade e equilíbrio de uma forma completamente geral. Para aplicar o conhecimento anterior ao estudo do equilíbrio químico falta ver como varia ΔG com a composição de um sistema químico.

9.6. Variação da Energia de Gibbs com a Pressão

Tendo em conta as Eqs. 9.17 e 9.5:

$$G = H - TS = (U + pV) - TS \quad (9.20)$$

Diferenciando: $dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (9.21)$

Combinando as Eqs. 9.6, $dU = dq - p dV$, e 9.10, $dq = T dS$, a Eq. 9.21 simplifica-se para $dU = T dS - p dV$. Resulta assim:

$$dG = V dp - S dT \quad (9.22)$$

que relaciona a variação da energia de Gibbs com a temperatura e a pressão.

A temperatura constante, $dT = 0$, e, portanto:

$$dG = V dp \quad (9.23)$$

Para um gás perfeito, $V = \frac{nRT}{p}$, logo (a temperatura constante):

$$dG = nRT \frac{1}{p} dp \quad (9.24)$$

Esta equação relaciona a variação da energia de Gibbs, a temperatura constante, com a variação da pressão, mas como dG depende da pressão do sistema (contém o termo $1/p$) a expressão só é válida para uma variação infinitesimal de pressão em torno de p . Como o que nos interessa é calcular ΔG numa transformação entre dois estados, o inicial 1, à pressão p_1 e o final 2, à pressão p_2 , temos $\Delta G = G_2 - G_1$, visto G ser uma função de estado. Para isso é necessário dividir este intervalo em “fatias” muito pequenas (em cada uma das quais a pressão se pode considerar constante) e somar os valores de dG obtidos para todas as fatias. A esta operação de cálculo matemático dá-se o nome de integração. Integrando a Eq. 9.24, resulta:⁴

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (9.25)$$

⁴ Para quem sabe integrar, é fácil ver que:

$$\int_1^2 dG_T = \int_1^2 nRT \frac{1}{p} dp = nRT \int_1^2 \frac{1}{p} dp = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right), \text{ isto porque: } \int_1^2 \frac{1}{x} dx = nRT \ln x \Big|_1^2 = \ln x_2 - \ln x_1.$$

Se $p_1 = p^0 = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$ (pressão padrão), a energia de Gibbs de um gás a esta pressão será a energia de Gibbs padrão, G^0 . Então a energia de Gibbs à pressão p será:

$$G = G^0 + nRT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (9.26)$$

Esta relação é fundamental para a compreensão do equilíbrio químico em fase gasosa. Com ela podemos determinar como varia a energia de Gibbs de um dado componente quando a sua pressão varia, desde que a temperatura se mantenha constante.

Energia de Gibbs Molar. A Eq. 9.26 foi deduzida para um número de moles n . Para 1 mol escreve-se:

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (9.27)$$

Embora na maioria das vezes não esteja explícito, as tabelas de ΔG^0 (como a que aparece no fim deste capítulo) são referentes a 1 mol de composto e são válidas a uma temperatura que tem que ser referida. Nessas tabelas são dados valores de ΔG_f^0 (de formação) dos compostos aí apresentados. Como a energia de Gibbs é uma função de estado, a sua variação numa reacção química que se dá nas condições padrão, ΔG_r^0 , pode ser calculada através dos valores de ΔG_f^0 dos produtos e reagentes referidos a um estado padrão (analogamente ao cálculo de ΔH_r^0 pela Eq. 9.9):

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_f^0(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \Delta G_f^0(\text{reagente } j) \quad (9.28)$$

EXEMPLO 3: O método mais usado para reduzir o óxido de ferro(III) a ferro metálico utiliza carvão (um reagente barato) como agente redutor. Esta reacção combina a decomposição do Fe_2O_3 com a combustão do carbono, sendo o processo global representado por:



Estime a temperatura mínima para a qual a reacção é espontânea nas condições padrão.

Dados: Os parâmetros termodinâmicos associados à reacção realizada nas condições padrão e a 25°C (que podem ser obtidos a partir das tabelas termodinâmicas do final deste capítulo) são: $\Delta H^0 = 467,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 0,5603 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e $\Delta G^0 = 300,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Resolução: O estado padrão para gases é definido à pressão $p^0 = 1 \text{ atm} (\approx 1 \text{ bar})$. A temperatura não faz parte da definição de estado padrão. Assim, os dados termodinâmicos do problema referem-se ao estado padrão à temperatura de 25°C ($298,15 \text{ K}$). Mantendo as condições padrão, queremos saber qual a temperatura T a partir da qual a reacção se torna espontânea, uma vez que o valor de ΔG^0 ($298,15 \text{ K}$) = $300,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, *positivo*, indica que, a essa temperatura, a reacção não é espontânea.

Escrevendo a Eq. 9.19 para a temperatura T ,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

e considerando que ΔH^0_T e ΔS^0_T variam pouco com a temperatura (tomando-os portanto como independentes da temperatura) calcula-se T para a qual ΔG^0_T se anula. Essa situação corresponde ao equilíbrio. Acima dessa temperatura $\Delta G^0_T < 0$, ou seja, a reacção é espontânea no sentido dos produtos.

$$0 = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T \quad \Rightarrow \quad T = (\Delta H^0_T) / (\Delta S^0_T) = 467,9 / 0,5603 = 835 \text{ K}$$

Resposta: Nas condições padrão, a reacção é espontânea acima de 835 K.

Actividade Termodinâmica. A Eq. 9.26 aparece quase sempre escrita como $G = G^0 + nRT \ln(p)$, o que só está correcto se p for medido em atmosferas e se tiver presente que a quantidade entre parênteses tem que ser adimensional. Notemos que a razão (p/p^0) representa o número de vezes que a pressão é maior (ou menor) do que no estado padrão. Quando a pressão de um gás duplica, sendo a temperatura constante, é porque o número de moles por unidade de volume duplicou, sendo de esperar que o número de choques entre moléculas duplique e que, portanto, a sua *actividade química* duplique. Por isso se define um novo parâmetro, a **actividade**, a , que, *para gases*, é igual a (p/p^0) . Assim, em rigor, a Eq. 9.26 deve ser escrita:

$$G = G^0 + nRT \ln a \quad (9.29)$$

Porém, a *actividade* não é sempre proporcional à pressão (ou à concentração molar, no caso de soluções). No caso de *sólidos puros*, *líquidos puros* e *solventes* (de soluções diluídas) a actividade é mesmo independente da pressão ou da concentração. Senão vejamos: em 9.18 vimos que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T$ (ou $dG = dH - TdS - SdT$). Mas os sólidos e líquidos são praticamente incompressíveis, e assim, a sua entropia não tem razão para mudar quando a pressão muda; o mesmo acontece com a entalpia (tal como com a energia interna). Então, a temperatura constante, $dG = 0$. Como G não varia por compressão $G = G^0$, o que implica, pela Eq. 9.29, que:

$$a_{(\text{sólido puro})} = a_{(\text{líquido puro})} = a_{(\text{solvente})} = 1 \quad (9.30)$$

Energia de Gibbs em função da Concentração. Num gás perfeito, a concentração (número de moles por unidade de volume, n/V) relaciona-se com a pressão: $p = RT(n/V)$. Logo, se c designar a concentração:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{RT(n_2/V_2)}{RT(n_1/V_1)} = \frac{c_2}{c_1}$$

Portanto, se $c_1 = c^0$ (concentração padrão) a Eq. 9.26 é equivalente a:

$$G = G^0 + nRT \ln \left(\frac{c}{c^0} \right) \quad (9.31)$$

Por definição, a concentração padrão é de 1 mol L^{-1} . Então a Eq. 9.31 pode simplificar-se:

$$G = G^0 + nRT \ln c \quad (9.32)$$

Relembra-se que c é, agora, não a concentração molar mas o número de vezes que a concentração é maior (ou menor) do que o seu valor padrão (1 mol L^{-1}), portanto adimensional.

Potencial Químico. Possuímos todas as ferramentas para estudar uma reacção química? Ainda não. É que numa reacção o número de moles de reagentes e de produtos varia e, até agora, ainda não sabemos o que acontece a G nestas condições.

Define-se **potencial químico**, μ , como a variação elementar da energia de Gibbs por variação elementar do número de moles, *a pressão e a temperatura constantes*.

$$\mu = \frac{dG}{dn} \quad \text{ou} \quad dG = \mu dn \quad (p \text{ e } T \text{ constantes}) \quad (9.33)$$

O potencial químico é assim o “preço por mole” de uma substância, preço em energia de Gibbs, entenda-se. Como p e T são constantes, a derivada da Eq. 9.26 em ordem ao número de moles é:

$$\frac{dG}{dn} = \frac{dG^0}{dn} + RT \ln p \quad \text{ou} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (p \text{ e } T \text{ constantes}) \quad (9.34)$$

Porque é que se denomina esta função de *potencial químico*? É simples de perceber se considerarmos o exemplo seguinte.

EXEMPLO 4: Consideremos um gás perfeito, contido em dois balões ligados por um tubo com uma torneira. As pressões iniciais nos dois balões, p_1 e p_2 , são diferentes, sendo $p_1 > p_2$ (Fig. 9.2).

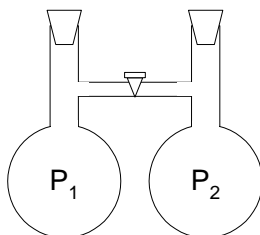


Fig. 9.2. Representação esquemática de dois balões cheios de um gás perfeito, ligados por um tubo com uma torneira. Antes de abrir a torneira, $p_1 > p_2$.

Se abrirmos a torneira, sabemos que o gás do balão 1 tem tendência a ir para o balão 2. Esta evolução espontânea está reflectida nos valores dos potenciais químicos iniciais:

$$\mu_1 = \mu^0 + RT \ln p_1 > \mu_2 = \mu^0 + RT \ln p_2$$

A situação de equilíbrio atinge-se para uma pressão final p_3 , para a qual os potenciais químicos nos dois recipientes se igualam.

Potencial Químico de uma Mistura Reaccional. Para uma mistura de vários componentes, a variação da energia de Gibbs da mistura é a soma das variações devidas a cada componente:⁵

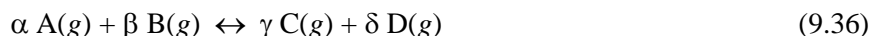
⁵ Isto é uma propriedade geral das funções de estado (diferenciais exactas), que é fácil perceber se fizermos uma analogia com o dinheiro (que já vimos ser uma diferencial exacta). A totalidade de dinheiro gasta é o somatório dos produtos do preço unitário de cada objecto comprado pelo número de unidades compradas. Um enunciado popular desta propriedade fundamental das diferenciais exactas é: “Quem gasta em vinho não tem dinheiro para dar de comer aos filhos.”

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (p \text{ e } T \text{ constantes}) \quad (9.35)$$

Isto é verdade, mas quando temos uma transformação química a variação do número de moles de cada componente (reagente) existente no meio reaccional depende da variação do número de moles dos outros. Repare-se que uma equação química exprime exactamente esta interdependência.

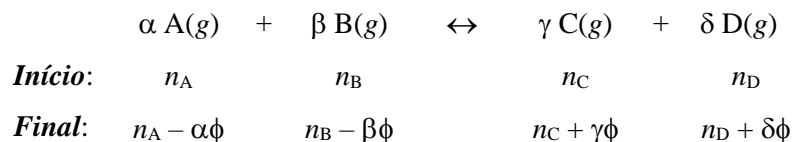
9.7. Variação da Energia de Gibbs numa Transformação Química

Consideremos uma transformação representada pela equação química:



em que A, B, C e D são gases ideais. Suponhamos que num dado instante inicial juntamos n_A moles de A, n_B moles de B, n_C moles de C, e n_D moles de D. O sistema vai evoluir de acordo com a reacção 9.36. Dizemos que se realizou uma **unidade de reacção** quando α moles de A reagiram com β moles de B (reagentes) e originaram γ moles de C e δ moles de D (produtos).

Ao número de unidades de reacção que se realizaram entre um instante inicial e um dado instante (final) dá-se o nome de **grau de avanço** da reacção e representa-se por ϕ . De acordo com a definição de unidade de reacção, até esse instante teriam reagido $\alpha\phi$ e $\beta\phi$ moles de A e B, respectivamente, e teriam sido produzidos $\gamma\phi$ e $\delta\phi$ moles de C e de D, respectivamente. No instante final considerado teremos, portanto:



Portanto, uma variação elementar de moles de A, B, C, e D é dada por:

$$dn_A = -\alpha d\phi$$

$$dn_B = -\beta d\phi$$

$$dn_C = +\gamma d\phi$$

$$dn_D = +\delta d\phi$$

Aplicando a Eq. 9.35 vem então:

$$dG = \gamma\mu_C d\phi + \delta\mu_D d\phi - (\alpha\mu_A d\phi + \beta\mu_B d\phi)$$

$$\text{ou:} \quad \frac{dG}{d\phi} = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - (\alpha\mu_A + \beta\mu_B) \quad (9.37)$$

que dá a variação da energia de Gibbs por grau de avanço da reacção.

Na Fig. 9.3 (comparar com a Fig. 9.1, apresentada anteriormente) o eixo das abcissas representa o grau de avanço da reacção. As tangentes à curva são os valores da derivada, dados pela Eq. 9.37.

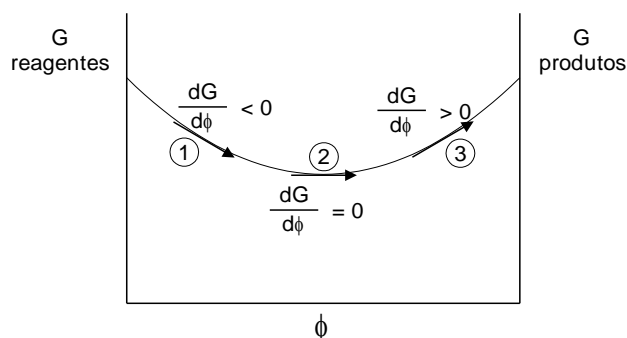


Fig. 9.3. Esquema da variação da energia de Gibbs ao longo de uma reacção química. Os pontos 1 e 3 representam o sistema em evolução espontânea, respectivamente, no sentido reagentes \rightarrow produtos e no sentido produtos \rightarrow reagentes. O ponto 2 corresponde à situação de equilíbrio, em que ocorrem os dois sentidos da reacção, mas de forma a que as pressões parciais de A, B, C e D permaneçam constantes.

Se o sistema em estudo envolver gases ideais, podemos substituir na Eq. 9.37 cada potencial químico pela Eq. 9.34. Sendo a temperatura constante, obtemos:

$$\frac{dG}{d\phi} = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B + RT \times [\gamma \ln p_C + \delta \ln p_D - \alpha \ln p_A - \beta \ln p_B]$$

ou:

$$\frac{dG}{d\phi} = \frac{dG^0}{d\phi^0} + RT \ln \frac{(p_C)^\gamma (p_D)^\delta}{(p_A)^\alpha (p_B)^\beta} \quad (9.38)$$

Ou, numa escrita mais abreviada, mas mais usual:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad (9.39)$$

em que ΔG significa a variação da energia de Gibbs por unidade de grau de avanço da reacção e:

$$Q_p = \frac{(p_C)^\gamma (p_D)^\delta}{(p_A)^\alpha (p_B)^\beta} \quad (9.40)$$

Na Eq. 9.40, Q_p é o **quociente reaccional** da reacção 9.36, ou seja, o quociente das *actividades* p/p^0 dos produtos e reagentes, cada uma delas elevada ao respectivo coeficiente estequiométrico.

Um raciocínio análogo levaria à generalização da Eq. 9.40 para uma reacção com os reagentes e produtos em solução diluída (*actividades* c/c^0) ou em fase heterogénea (ver Cap. 10).

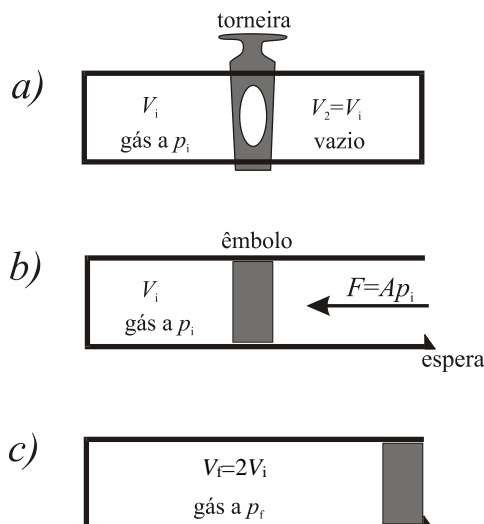
Agora sim! Agora temos todos os dados necessários para entender porque é que *a uma dada pressão total e temperatura* os sistemas químicos evoluem para um estado de equilíbrio com composição bem determinada. Este assunto será retomado no Cap. 10, sobre equilíbrio químico.

Não podemos deixar de referir novamente que para a Termodinâmica o tempo não interessa, isto é, o facto de um sistema levar femto-segundos ou milénios a atingir o equilíbrio não se manifesta nas suas propriedades termodinâmicas. A Termodinâmica diz-nos apenas que um cubo de gelo à pressão e temperatura ambiente funde, e que um diamante nas mesmas condições se transforma em grafite.

9.8. ANEXO – Reversibilidade, Irreversibilidade e Entropia

A diferença entre um processo reversível e um irreversível e o significado macroscópico de entropia são mais facilmente inteligíveis se analisarmos o exemplo que se segue.

Tomemos dois sistemas, esquematizados em a) e b), nos seus estados iniciais. Neste exemplo consideraremos apenas gases perfeitos.



Quando se abre a torneira em **a)**, o gás expande para V_2 ocupando o volume $V_f = 2V_i$, e não produz qualquer trabalho pois não é contrariado por nenhuma força. A sua energia interna mantém-se, pois num gás perfeito não há interações entre as moléculas, e a temperatura mantém-se porque as moléculas continuam com a mesma energia cinética, apenas têm o dobro do espaço para se movimentar. Havendo menos moléculas por unidade de volume, colidem menos vezes com as paredes e a pressão diminui, sendo $p_f = p_i/2$. Assim:

$$U_f - U_i = q + w = 0, \text{ e como } w = 0, \text{ também } q = 0 \quad (9A.1)$$

Se em **b)** retirarmos subitamente a força que suporta o êmbolo, igual à pressão p_i vezes a área do êmbolo A , e se considerarmos nulo o atrito do êmbolo contra o cilindro e a sua massa, este deslocar-se-á (situação **c)**) sem opor resistência à expansão do gás, o qual terá, tal como em **a)**, uma variação de energia interna nula.

Em ambos os casos descritos, a única alteração deu-se no interior do sistema, ficando o exterior inalterado. A entropia do sistema aumentou, $\Delta S_{\text{int}} = S_f - S_i > 0$. O processo é espontâneo porque a entropia do universo (sistema + exterior) aumentou.

Os processos foram totalmente *irreversíveis* pois: **(i)** os estados intermédios não eram de equilíbrio; **(ii)** para reverter o processo seria necessário comprimir o gás, gastando energia.

Suponhamos agora que revertermos o processo de **c)** para **b)** mantendo o sistema sempre em equilíbrio. Começamos por aplicar uma força ao êmbolo, $F_i = A \times p_f$, e aumentamos a força de valores infinitesimais até atingir $F_f = A \times p_i$. Nesta altura o volume do sistema está reduzido a V_i . Mas realizámos trabalho, e como a variação de energia interna continua a ser nula (se a temperatura do sistema se mantiver constante), o trabalho fornecido ao sistema é igual ao calor por ele libertado, $w = -q$. Novamente, o que variou no sistema foi apenas a entropia, mas agora o exterior forneceu trabalho e recebeu igual quantidade de calor.

Note-se que este trabalho é o mesmo que aquele que o sistema forneceria se se expandisse em equilíbrio com a pressão exterior (expansão **reversível**) só que, do ponto de vista do sistema, o trabalho seria agora negativo e o calor positivo. Pode-se provar que o trabalho reversível é o *máximo* que um sistema pode fornecer sem alteração de energia interna.

A noção de **entropia** nasceu desta observação. Havia uma “coisa” qualquer, que na época não se identificava como “arrumar moléculas”, que consumia trabalho de uma forma inexplicável, pois para voltar ao estado inicial tinha que se fornecer um trabalho que não se tinha recebido.⁶ Também se observou que este trabalho era proporcional à temperatura a que o sistema era mantido, daí a definição de entropia trocada com o exterior, $\Delta S_{\text{rev}} = q_{\text{rev}}/T$, e também a ideia de que se a transformação fosse irreversível, ou parcialmente irreversível, havia uma parcela de entropia criada no sistema que não correspondia a uma troca: $\Delta S_{\text{int}} > 0$. Assim, para uma transformação qualquer a temperatura constante, tem-se:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{int}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} + \Delta S_{\text{int}} \quad (9A.2)$$

Macroscopicamente, a **entropia** é o *trabalho não recuperável* numa transformação em que não há outras formas de energia postas em jogo (por exemplo, a expansão de um gás perfeito a temperatura constante). A entropia do universo tem que aumentar porque a maioria das transformações é parcialmente irreversível.⁷

Não quantificámos o **trabalho** perdido na transformação irreversível, mas vamos fazê-lo agora. Comprimindo reversivelmente o gás em c), o trabalho elementar posto em jogo (fornecido ao sistema) será:

$$dw = pdV = nRT \frac{1}{V} dV \quad (9A.3)$$

Já que V varia ao longo da transformação, é necessário integrar esta equação entre o estado inicial e final:

$$w = \int_i^f pdV = nRT \times \int_i^f \frac{1}{V} dV = nRT \times \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (9A.4)$$

Vemos que $w = -q$ depende linearmente da temperatura do sistema, como se disse.

⁶ Precisamente a mesma situação de desconsolo que sentimos quando temos que arrumar o quarto. As coisas desarrumam-se “espontaneamente” e para as arrumar dá um trabalho!

⁷ Num buraco negro, devido às fortes atracções gravíticas, a matéria tende a condensar-se (as moléculas de um gás tendem a cair). Portanto a entropia tende a diminuir. Como o aumento de entropia está intimamente relacionado com o tempo, isto leva a pensar que o vector tempo está “virado ao contrário” na vizinhança de um buraco negro. Supor que esta condensação de matéria poderia levar a Eva outra vez a comer maçãs é “canção de entreter meninos”.

9.9. TABELAS DE DADOS TERMODINÂMICOS

Tabela de Dados Termodinâmicos para alguns Elementos, Compostos e Iões, sendo os valores de ΔG_f^0 dados a 25 °C

Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)	Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Alumínio				Berílio			
Al(s)	0	28,3	0	Be(s)	0	9,50	0
Al ³⁺ (aq)	-524,7	—	-481,2	BeCl ₂ (s)	-468,6	89,9	-426,3
AlCl ₃ (s)	-704	110,7	-629	BeO(s)	-611	14	-582
Al ₂ O ₃ (s)	-1676	51,0	-1576,4	Bismuto			
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3441	239	-3100	Bi(s)	0	56,9	0
Arsênio				BiCl ₃ (s)	-379	177	-315
As(s)	0	35,1	0	Bi ₂ O ₃ (s)	-576	151	-497
AsH ₃ (g)	+66,4	223	+68,9	Boro			
As ₄ O ₆ (s)	-1314	214	-1153	B(s)	0	5,87	0
As ₂ O ₅ (s)	-925	105	-782	BCl ₃ (g)	-404	290	-389
H ₃ AsO ₃ (aq)	-742,2	—	—	B ₂ H ₆ (g)	+36	232	+87
H ₃ AsO ₄ (aq)	-902,5	—	—	B ₂ O ₃ (s)	-1273	53,8	-1194
Azoto				B(OH) ₃ (s)	-1094	88,8	-969
N ₂ (g)	0	191,5	0	Bromo			
NH ₃ (g)	-46,0	192,5	-16,7	Br ₂ (l)	0	152,2	0
NH ₄ ⁺ (aq)	-132,5	113	-79,37	Br ₂ (g)	+30,9	245,4	3,11
N ₂ H ₄ (l)	+50,6	121,2	+149,4	HBr(g)	-36	198,5	53,1
NH ₄ Cl(s)	-314,4	94,6	-203,9	Br(aq)	-121,55	82,4	-103,96
NO(g)	+90,4	210,6	+86,69	Cádmio			
NO ₂ (g)	+34	240,5	+51,84	Cd(s)	0	51,8	0
N ₂ O(g)	+81,5	220,0	+103,6	Cd ²⁺ (aq)	-75,90	-73,2	-77,61
N ₂ O ₄ (g)	+9,16	304	+98,28	CdCl ₂ (s)	-392	115	-344
N ₂ O ₅ (g)	+11	356	+115	CdO(s)	-258,2	54,8	-228,4
HNO ₃ (l)	-174,1	155,6	-79,9	CdS(s)	-162	64,9	-156
NO ₃ ⁻ (aq)	-205,0	146,4	-108,74	CdSO ₄ (s)	-933,5	123	-822,6
Bário				Cálcio			
Ba(s)	0	66,9	0	Ca(s)	0	41,4	0
Ba ²⁺ (aq)	-537,6	9,6	-560,8	Ca ²⁺ (aq)	-542,83	-53,1	-553,58
BaCO ₃ (s)	-1219	112	-1139	CaCO ₃ (s)	-1207	92,9	-1128,8
BaCrO ₄ (s)	-1428,0	—	—	CaF ₂ (s)	-741	80,3	-1166
BaCl ₂ (s)	-860,2	125	-810,8	CaCl ₂ (s)	-795,8	114	-750,2
BaO(s)	-553,5	70,4	-525,1	CaBr ₂ (s)	-682,8	130	-663,6
Ba(OH) ₂	-998,22	-8	-875,3	CaI ₂ (s)	-535,9	143	—
Ba(NO ₃) ₂ (s)	-992	214	-795	CaO(s)	-635,5	40	-604,2
BaSO ₄ (s)	-1465	132	-1353	Ca(OH) ₂ (s)	-986,6	76,1	-896,8

Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)	Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Cálcio (cont.)				Carbono (cont.)			
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	-4119	241	-3852	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq})$	-319,2	173,8	-203,8
$\text{CaSO}_3(\text{s})$	-1156	—	—	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (s) (glicina)	-532,9	103,5	-373,4
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-1433	107	-1320,3	Cloro			
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1573	131	-1435,2	$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	223,0	0
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2020	194,0	-1795,7	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167,2	56,5	-131,2
Carbono				$\text{HCl}(\text{g})$	-92,5	186,7	-95,27
$\text{C}(\text{s}, \text{grafite})$	0	5,69	0	$\text{HCl}(\text{aq})$	-167,2	56,5	-131,2
$\text{C}(\text{s}, \text{diamante})$	+1,88	2,4	+2,9	$\text{HClO}(\text{aq})$	-131,3	106,8	-80,21
$\text{CCl}_4(\text{l})$	-134	214,4	-65,3	Chumbo			
$\text{CO}(\text{g})$	-110	197,9	-137,3	$\text{Pb}(\text{s})$	0	64,8	0
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394	213,6	-394,4	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	-1,7	10,5	-24,4
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-413,8	117,6	-385,98	$\text{PbCl}_2(\text{s})$	-359,4	136	-314,1
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-699,65	187,4	-623,08	$\text{PbO}(\text{s})$	-217,3	68,7	-187,9
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-691,99	91,2	-586,77	$\text{PbO}_2(\text{s})$	-277	68,6	-219
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-677,14	-56,9	-527,81	$\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$	-515,9	88	-420,9
$\text{CS}_2(\text{l})$	+89,5	151,3	+65,3	$\text{PbS}(\text{s})$	-100	91,2	-98,7
$\text{CS}_2(\text{g})$	+117	237,7	+67,2	$\text{PbSO}_4(\text{s})$	-920,1	149	-811,3
$\text{HCN}(\text{g})$	+135,1	201,7	+124,7	Cobalto			
$\text{CN}^-(\text{aq})$	+150,6	94,1	+172,4	$\text{Co}(\text{s})$	0	30,0	0
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,9	186,2	-50,79	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	-59,4	-110	-53,6
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+227	200,8	+209	$\text{CoCl}_2(\text{s})$	-325,5	106	-282,4
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+51,9	219,8	+68,12	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$	-422,2	192	-230,5
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,5	229,5	-32,9	$\text{CoO}(\text{s})$	-237,9	53,0	-214,2
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-104	269,9	-23	$\text{CoS}(\text{s})$	-80,8	67,4	-82,8
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-126	310,2	-17,0	Cobre			
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49,0	173,3	+124,3	$\text{Cu}(\text{s})$	0	33,15	0
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238	126,8	-166,2	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+64,77	-99,6	+65,49
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-278	161	-174,8	$\text{CuCl}(\text{s})$	-137,2	86,2	-119,87
$\text{HCHO}_2(\text{g})$ (ac.fórmico)	-363	251	+335	$\text{CuCl}_2(\text{s})$	-172	119	-131
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{l})$ (ac.acético)	-487,0	160	-392,5	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-168,6	93,1	-146,0
$\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$ (formaldeído)	-108,6	218,8	-102,5	$\text{CuO}(\text{s})$	-155	42,6	-127
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$ (acetaldeído)	-167	250	-129	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$	-79,5	121	-86,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{l})$ (acetona)	-248,1	200,4	-155,4	$\text{CuS}(\text{s})$	-53,1	66,5	-53,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{s})$ (ac.benzóico)	-385,1	167,6	-245,3	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-771,4	109	-661,8
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ (ureia)	-333,5	104,6	-197,2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2279,7	300,4	-1879,7
				Crômio			
				$\text{Cr}(\text{s})$	0	23,8	0
				$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	-232	—	—

Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)	Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Crômio (cont.)				Flúor (cont.)			
CrCl ₂ (s)	-326	115	-282	F ⁻ (aq)	-332,6	-13,8	-278,8
CrCl ₃ (s)	-563,2	126	-493,7	HF(g)	-271	173,5	-273
Cr ₂ O ₃ (s)	-1141	81,2	-1059	Hidrogênio			
CrO ₃ (s)	-585,8	72,0	-506,2	H ₂ (g)	0	130,6	0
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1807	—	—	H ₂ O(l)	-286	69,96	-237,2
K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-2033,01	—	—	H ₂ O(g)	-242	188,7	-228,6
Enxofre				H ₂ O ₂ (l)	-187,8	109,6	-120,3
S(s,rômbico)	0	31,8	0	H ₂ Se(g)	+76	219	+62,3
SO ₂ (g)	-297	248	-300	H ₂ Te(g)	+154	234	+138
SO ₃ (g)	-396	256	-370	Iodo			
H ₂ S(g)	-20,6	206	-33,6	I ₂ (s)	0	116,1	0
H ₂ SO ₄ (l)	-813,8	157	-689,9	I ₂ (g)	+62,4	260,7	+19,3
H ₂ SO ₄ (aq)	-909,3	20,1	-744,5	HI(g)	+26	206	+1,30
SF ₆ (g)	-1209	292	-1105	Lítio			
Estanho				Li(s)	0	28,4	0
Sn(s,branco)	0	51,6	0	Li ⁺ (aq)	-278,6	10,3	—
Sn ²⁺ (aq)	-8,8	-17	-27,2	LiF(s)	-611,7	35,7	-583,3
SnCl ₄ (l)	-511,3	258,6	-440,2	LiCl(s)	-408	59,29	-383,7
SnO(s)	-285,8	56,5	-256,9	LiBr(s)	-350,3	66,9	-338,87
SnO ₂ (s)	-580,7	52,3	-519,6	Li ₂ O(s)	-596,5	37,9	-560,5
Ferro				Li ₃ N(s)	-199	37,7	-155,4
Fe(s)	0	27	0	Magnésio			
Fe ²⁺ (aq)	-89,1	-137,7	-78,9	Mg(s)	0	32,5	0
Fe ³⁺ (aq)	-48,5	-315,9	-4,7	Mg ²⁺ (aq)	-466,9	-138,1	-454,8
Fe ₂ O ₃ (s)	-822,2	90,0	-741,0	MgCO ₃ (s)	-1113	65,7	-1029
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118,4	146,4	-1015,4	MgF ₂ (s)	-1113	79,9	-1056
FeS(s)	-100,0	60,3	-100,4	MgCl ₂ (s)	-641,8	89,5	-592,5
FeS ₂ (s)	-178,2	52,9	-166,9	MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	-1280	180	-1118
Fósforo				Mg ₃ N ₂ (s)	-463,2	87,9	-411
P(s,branco)	0	41,09	0	MgO(s)	-601,7	26,9	-569,4
P ₄ (g)	+314,6	163,2	+278,3	Mg(OH) ₂ (s)	-924,7	63,1	-833,9
PCl ₃ (g)	-287,0	311,8	-267,8	Manganês			
PCl ₅ (g)	-374,9	364,6	-305,0	Mn(s)	0	32,0	0
PH ₃ (g)	+5,4	210,2	+12,9	Mn ²⁺ (aq)	-223	-74,9	-228
P ₄ O ₆ (s)	-1640	—	—	MnO ₄ ⁻ (aq)	-542,7	191	-449,4
P ₄ O ₁₀ (s)	-2984	228,9	-2698	KMnO ₄ (s)	-813,4	171,71	-713,8
H ₃ PO ₄ (s)	-1279	110,5	-1119	MnO(s)	-385	60,2	-363
Flúor				Mn ₂ O ₃ (s)	-959,8	110	-882,0
F ₂ (g)	0	202,7	0	MnO ₂ (s)	-520,9	53,1	-466,1

Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)	Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Manganês (cont.)				Prata (cont.)			
Mn ₃ O ₄ (s)	-1387	149	-1280	AgBr(s)	-100,4	107,1	-96,9
MnSO ₄ (s)	-1064	112	-956	AgNO ₃ (s)	-124	141	-32
Mercúrio				Ag ₂ O(s)	-31,1	121,3	-11,2
Hg(l)	0	76,1	0	Silício			
Hg(g)	+61,32	175	+31,8	Si(s)	0	19	0
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265,2	192,5	-210,8	SiH ₄ (g)	+33	205	+52,3
HgCl ₂ (s)	-224,3	146,0	-178,6	SiO ₂ (s, alfa)	-910,0	41,8	-856
HgO(s)	-90,83	70,3	-58,54	Sódio			
HgS(s, vermelho)	-58,2	82,4	-50,6	Na(s)	0	51,0	0
Níquel				Na ⁺ (aq)	-240,12	59,0	-261,91
Ni(s)	0	30	0	NaF(s)	-571	51,5	-545
NiCl ₂ (s)	-305	97,5	-259	NaCl(s)	-413	72,38	-384,0
NiO(s)	-244	38	-216	NaBr(s)	-360	83,7	-349
NiO ₂ (s)	—	—	-199	NaI(s)	-288	91,2	-286
NiSO ₄ (s)	-891,2	77,8	-773,6	NaHCO ₃ (s)	-947,7	102	-851,9
NiCO ₃ (s)	-664,0	91,6	-615,0	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131	136	-1048
Ni(CO) ₄ (g)	-220	399	-567,4	Na ₂ O ₂ (s)	-510,9	94,6	-447,7
Ouro				Na ₂ O(s)	-510	72,8	-376
Au(s)	0	47,7	0	NaOH(s)	-426,8	64,18	-382
Au ₂ O ₃ (s)	+80,8	125	+163	Na ₂ SO ₄ (s)	-1384,49	149,49	-1266,83
AuCl ₃ (s)	-118	148	-48,5	Zinco			
Oxigênio				Zn(s)	0	41,6	0
O ₂ (g)	0	205,0	0	Zn ²⁺ (aq)	-153,9	-112,1	-147,06
O ₃ (g)	+143	238,8	+163	ZnCl ₂ (s)	-415,1	111	-369,4
OH ⁻ (aq)	-230,0	-10,75	-157,24	ZnO(s)	-348,3	43,6	-318,3
Potássio				ZnS(s)	-205,6	57,7	-201,3
K(s)	0	64,18	0	ZnSO ₄ (s)	-982,8	120	-874,5
K ⁺ (aq)	-252,4	102,5	-283,3				
KF(s)	-567,3	66,6	-537,8				
KCl(s)	-436,8	82,59	-408,3				
KBr(s)	-393,8	95,9	-380,7				
KI(s)	-327,9	106,3	-324,9				
KOH(s)	-424,8	78,9	-379,1				
K ₂ O(s)	-361	98,3	-322				
K ₂ SO ₄ (s)	-1433,7	176	-1316,4				
Prata							
Ag(s)	0	42,55	0				
Ag ⁺ (aq)	+105,58	72,68	+77,11				
AgCl(s)	-127,1	96,2	-109,8				