

# Introdução à Química-Física

## Aula 6

# Processos espontâneos

## Entropia

A entropia tal como a energia interna e a entalpia é uma função de estado.

A variação de entropia para o processo,  $\Delta S$ , é

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$S_f$  – entropia do sistema no estado final

$S_i$  – entropia do sistema no estado inicial

## 2ª lei da Termodinâmica

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0 \text{ num processo espontâneo}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{meio}}$$

A entropia do Universo aumenta numa transformação espontânea e mantém-se constante numa situação de equilíbrio.

$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T$$

## Entropia de reacção padrão

$\Delta_r S^\circ$  variação de entropia de reacção padrão

$$\Delta_r S^\circ = \sum n S^\circ(\text{produtos}) - \sum n S^\circ(\text{reagentes})$$

## Variação global de entropia

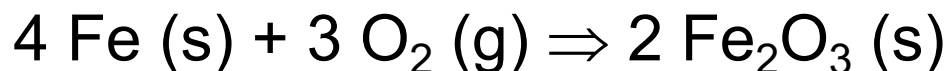
Variação de entropia no sistema

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta_r S^\circ$$

Variação de entropia no meio exterior ao sistema

$$\Delta S_{\text{meio}} = - \Delta_r H^\circ / T$$

Pode prever-se o sentido em que vai evoluir uma reacção química se soubermos calcular o valor de  $\Delta S_{\text{total}}$



$S^\circ / \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Fe(s) 27,3**

**O<sub>2</sub>(g) 205**

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) 87,4**

$$\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{meio}} = \Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$$\Delta S_{\text{total}}^\circ = \Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ / T$$

$\Delta S_{\text{total}} > 0$  reacção no sentido directo é espontânea

$\Delta S_{\text{total}} < 0$  reacção no sentido inverso é espontânea

# Entropia de uma transformação física

## Entropia de fusão

$$\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H / T_f$$

## Entropia de vaporização

$$\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H / T_{\text{eb}}$$

A entropia de uma substância aumenta quando funde e quando vaporiza.

À temperatura da transição, como  $T_b$ , a temperatura da substância mantém-se constante ao longo do fornecimento de calor.

À temperatura da transição de fase, a transferência de calor é reversível. Como a transição se dá a pressão constante (por ex. 1 atm) o calor fornecido é igual à variação de entalpia da substância.

Regra de **Trouton** : várias substâncias apresentam  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ \cong 85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 2ª lei da Termodinâmica

$\Delta S_{\text{total}} > 0$  num processo espontâneo

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$\Delta S_{\text{total}} = 0$  no equilíbrio

A entropia do Universo aumenta numa transformação espontânea e mantém-se constante numa situação de equilíbrio.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\Delta H/T \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \Delta H/T \text{ a } p \text{ e } T \text{ constantes}$$

$$\Leftrightarrow T \cdot \Delta S_{\text{total}} = T \cdot \Delta S - \Delta H \Leftrightarrow -T \cdot \Delta S_{\text{total}} = -T \cdot \Delta S + \Delta H$$

$$\Leftrightarrow \Delta G = -T \cdot \Delta S + \Delta H \Leftrightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

**$G$  – energia de Gibbs**



## Energia de Gibbs de reacção

$$\Delta_r G = \sum n \Delta G_m(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m(\text{reagentes})$$

$$\Delta_r G < 0 \quad \text{reacção directa espontânea}$$

$$\Delta_r G > 0 \quad \text{reacção inversa espontânea}$$

## Energia de Gibbs de reacção padrão

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta G_m^\circ(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m^\circ(\text{reagentes})$$

A energia de Gibbs de reacção padrão é a diferença de energia de Gibbs

## Energia de Gibbs de formação padrão

A energia de Gibbs de formação padrão de uma substância é a energia de Gibbs da reacção de formação dessa substância partindo dos elementos na sua forma mais estável.

## Efeito da temperatura em $\Delta_r G^\circ$

$\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$  não variam muito com a temperatura mas  $\Delta_r G^\circ$  depende fortemente da temperatura.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$\Delta_r G^\circ$  aumenta com  $T$  para reacções com  $\Delta_r S^\circ$  negativo e diminui com  $T$  no caso de reacções com  $\Delta_r S^\circ$  positivo.

As reacções químicas dão-se espontaneamente em direcção ao equilíbrio.

$\Delta_r G^\circ$  é a diferença de energias de Gibbs molares dos produtos e dos reagentes nos seus estados padrão.

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta G_m^\circ(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m^\circ(\text{reagentes})$$

$\Delta_r G$  é a energia de Gibbs de reacção a uma dada composição fixa da mistura reaccional.

$$\Delta_r G = \sum n \Delta G_m(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m(\text{reagentes})$$

Como varia  $\Delta G_r$  com a composição?

$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln p_j$$

Como  $\ln 1 = 0$ ,  $G_m(j)$  tem o valor padrão  $G_m^\circ(j)$  quando  $p = 1 \text{ bar}$

Mais rigorosamente tem-se:

$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln a_j$$

$a_j$  é a actividade do componente  $j$ , é a pressão parcial efectiva ou a concentração relativa a um estado padrão.  
Ter-se-á:

Para um gás ideal

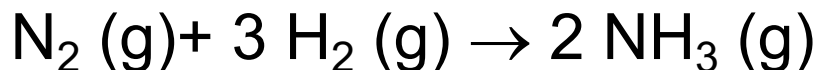
$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln p_j$$

Para um soluto numa solução ideal

$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln [j]$$

Para um sólido ou líquido puro,  $G_m(j) = G_m^\circ(j)$

Isto é, para um sólido ou líquido puro a energia de Gibbs molar tem sempre o valor padrão, (definido a  $p = 1$  bar)



$$\begin{aligned}
 \Delta G_r &= \sum n \Delta G_m(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m(\text{reagentes}) \\
 &= 2 G_m(\text{NH}_3) - [G_m(\text{N}_2) + 3 G_m(\text{H}_2)] \\
 &= 2[G_m^\circ(\text{NH}_3) + RT \ln p(\text{NH}_3)] - \\
 &\quad \{[G_m^\circ(\text{N}_2) + RT \ln p(\text{N}_2)] + 3[G_m^\circ(\text{H}_2) + RT \ln p(\text{H}_2)]\} \\
 &= 2G_m^\circ(\text{NH}_3) - [G_m^\circ(\text{N}_2) + 3 G_m^\circ(\text{H}_2)] + 2RT \ln \\
 &\quad p(\text{NH}_3) - RT \ln p(\text{N}_2) - 3 RT \ln p(\text{H}_2)
 \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = 2G_m^\circ(\text{NH}_3) - [G_m^\circ(\text{N}_2) + 3 G_m^\circ(\text{H}_2)]$$

e

$$2RT \ln p(\text{NH}_3)] - RT \ln p(\text{N}_2) - 3 RT \ln p(\text{H}_2) = \\ = RT \ln [ p(\text{NH}_3)^2 / p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3 ]$$

logo

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln [ p(\text{NH}_3)^2 / p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3 ]$$

A expressão com parêntesis rectos é designada por **quociente de reacção, Q**.

No equilíbrio  $\Delta G_r = 0 \Rightarrow \mathbf{Q = K}$

**K** é a constante de equilíbrio e não é mais que o quociente de reacção calculado para a situação em equilíbrio.

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln [p(\text{NH}_3)^2 / p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3]$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$-RT \ln K = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Leftrightarrow \ln K = -\Delta H_r^\circ / (RT) + \Delta S_r^\circ / R$$

$$\ln K = (-\Delta H_r^\circ / R)(1/T) + \Delta S_r^\circ / R$$



$$Y = m x + b$$