

Capítulo 18

Entropia, Energia de Gibbs e Equilíbrio

- As Três Leis da Termodinâmica
- Processos Espontâneos
- Entropia
- A Segunda Lei da Termodinâmica
- Energia de Gibbs
- Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico
- Termodinâmica nos Sistemas Vivos

Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

Processos Espontâneos

- Numa queda de água esta corre pela encosta abaixo, mas nunca pela encosta, acima espontaneamente.
- Um torrão de açúcar dissolve-se espontaneamente numa chávena de café, mas o açúcar dissolvido não reaparece espontaneamente na forma original.
- A água solidifica espontaneamente abaixo de 0°C e o gelo funde espontaneamente acima de 0°C (a 1 atm).
- O calor flui de um objecto mais quente para outro mais frio, mas o inverso nunca acontece espontaneamente.
- A expansão de um gás para dentro de um balão sob vácuo é um processo espontâneo. O processo inverso, isto é, a acumulação de todas as moléculas num único balão, não é espontâneo.
- Um pedaço de metal sódio reage violentamente com água para formar hidróxido de sódio e hidrogénio gasoso. No entanto, o hidrogénio gasoso não reage com o hidróxido de sódio para formar água e sódio.
- O ferro exposto à água e oxigénio forma ferrugem, mas a ferrugem não se transforma espontaneamente em ferro.

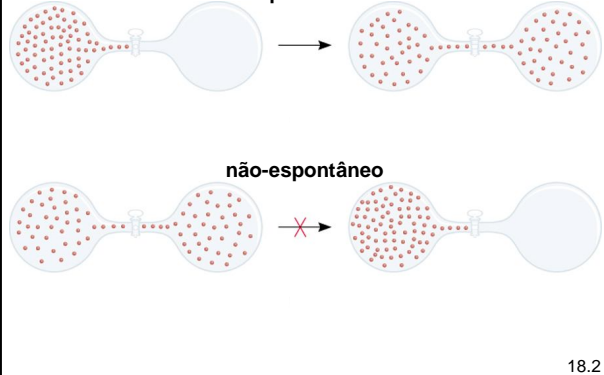
espontâneo



não-espontâneo

18.2

espontâneo

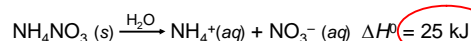
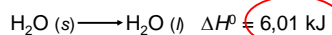
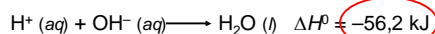
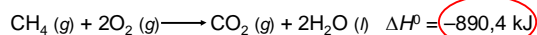


não-espontâneo

18.2

Uma diminuição na entalpia significa que uma reacção é espontânea?

Reacções espontâneas



18.2

Entropia (S) — medida do estado caótico ou da desordem de um sistema.

ordem \uparrow S \downarrow desordem \uparrow S \uparrow

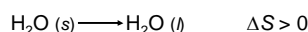
$$\Delta S = S_f - S_i$$

Se a variação do estado inicial para o final provoca um aumento na desordem:

$$S_f > S_i \quad \Delta S > 0$$

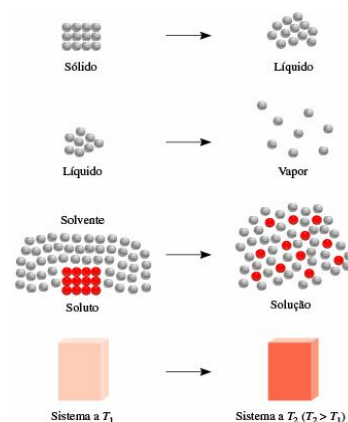
Para qualquer substância, o estado sólido é mais ordenado do que o estado líquido, e o estado líquido é mais ordenado do que o estado gasoso:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gasoso}}$$



18.3

Processos que conduzem a um aumento da entropia ($\Delta S > 0$)



18.2

De que modo varia a entropia de um sistema varia para cada um dos seguintes processos?

(a) Condensação de vapor de água

Desordem diminui Entropia diminui ($\Delta S < 0$)

(b) Formação de cristais de sacarose a partir de uma solução supersaturada

Desordem diminui Entropia diminui ($\Delta S < 0$)

(c) Aquecimento de hidrogénio gasoso de 60°C para 80°C

Desordem aumenta Entropia aumenta ($\Delta S > 0$)

(d) Sublimação de gelo seco

Desordem aumenta Entropia aumenta ($\Delta S > 0$)

18.3

Entropia

Funções de estado — propriedades que são determinadas pelo estado do sistema, independentemente do modo como a condição foi obtida.

energia, entalpia, pressão, volume, temperatura, **entropia**



A energia potencial do **caminhante 1** e do **caminhante 2** é a mesma apesar de se deslocarem por trilhos diferentes.

Valores de Entropia Padrão (S°) para Algumas Substâncias a 25°C

Substância	S° (J/K · mol)
H ₂ O (l)	69,9
H ₂ O (g)	188,7
Br ₂ (l)	152,3
Br ₂ (g)	245,3
I ₂ (s)	116,7
I ₂ (g)	260,6
C (diamante)	2,4
C (grafite)	5,69
CH ₄ (metano)	186,2
C ₂ H ₆ (etano)	229,5
He (g)	126,1
Ne (g)	146,2

TABELA 18.1

18.3

Primeira Lei da Termodinâmica

A energia pode ser convertida de uma forma para outra forma mas não pode ser criada ou destruída.

Segunda Lei da Termodinâmica

A entropia do **universo** aumenta num processo espontâneo e mantém-se inalterada num processo em equilíbrio.

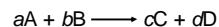
Processo espontâneo: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$

Processo em equilíbrio: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$

18.4

Variações de Entropia no Sistema (ΔS_{sis})

Entropia padrão da reacção (ΔS°) — a variação da entropia de uma reacção levada a cabo a 1 atm e 25°C.



$$\Delta S^\circ = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

$$\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{produtos}) - \sum mS^\circ(\text{reagentes})$$

Qual é a variação da entropia padrão da seguinte reacção a 25°C?



$$S^\circ(\text{CO}) = 197,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \quad S^\circ(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \quad S^\circ(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times S^\circ(\text{CO}_2) - [2 \times S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = 427,2 - [395,8 + 205,0] = -173,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

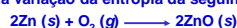
18.4

Variações de Entropia no Sistema (ΔS_{sis})

Quando há produção de gases (ou consumo)

- Se uma reacção produzir mais moléculas de gás do que as que consome, $\Delta S^\circ > 0$.
- Se o número total de moléculas de gás diminui, $\Delta S^\circ < 0$.
- Se não existe uma variação global do número de moléculas de gás, então ΔS° pode ser positivo ou negativo **MAS** ΔS° terá um valor pequeno.

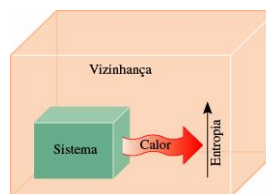
Qual é o sinal da variação da entropia da seguinte reacção?



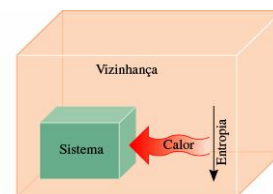
O número total de moléculas de gás diminui, ΔS é negativo.

18.4

Variações da Entropia na Vizinhança (ΔS_{viz})



Processo exotérmico
 $\Delta S_{\text{viz}} > 0$

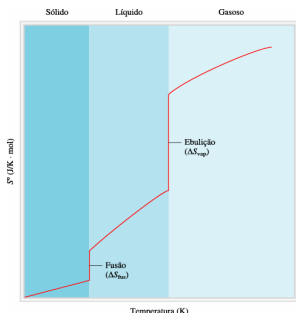


Processo endotérmico
 $\Delta S_{\text{viz}} < 0$

18.4

Terceira Lei da Termodinâmica

A entropia de uma substância perfeitamente cristalina é zero à temperatura de zero absoluto.



$$S = k \ln W$$

$$W = 1$$

$$S = 0$$

Aumento de entropia de uma substância com a temperatura

18.3

Energia de Gibbs

Processo espontâneo: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$

Processo em equilíbrio: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$

Para um processo a temperatura constante:

Energia de Gibbs (G) $\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$

$\Delta G < 0$ A reacção é espontânea no sentido directo.

$\Delta G > 0$ A reacção é não-espontânea no sentido directo.
A reacção no sentido inverso é espontânea.

$\Delta G = 0$ O sistema está em equilíbrio.

18.5

Energia de Gibbs padrão de reacção (ΔG^0) — variação de energia de Gibbs quando uma reacção ocorre sob condições padrão, isto é, quando os reagentes nos seus estados padrão são convertidos em produtos nos seus estados padrão.



$$\Delta G^0 = [c\Delta G_f^0(C) + d\Delta G_f^0(D)] - [a\Delta G_f^0(A) + b\Delta G_f^0(B)]$$

$$\Delta G^0 = \sum n\Delta G_f^0(\text{produtos}) - \sum m\Delta G_f^0(\text{reagentes})$$

Energia de Gibbs padrão de formação (ΔG_f^0)

— a variação de energia de Gibbs que ocorre quando **1 mole** do composto é sintetizado a partir dos seus elementos nos seus estados padrão.

ΔG_f^0 de qualquer elemento na sua forma estável é zero.

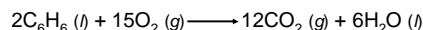
TABELA 18.2

Convenções para Estados Padrão	
Estado da Matéria	Estado Padrão
Gás	Pressão de 1 atm
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G_f^0 = 0$
Solução	Concentração 1 molar

* A forma alotrópica mais estável a 1 atm e 25°C.

18.5

Calcule as variações de energia de Gibbs padrão para as seguintes reacções a 25°C.



$$\Delta G^0 = \sum n\Delta G_f^0(\text{produtos}) - \sum m\Delta G_f^0(\text{reagentes})$$

$$\Delta G^0 = [12\Delta G_f^0(CO_2) + 6\Delta G_f^0(H_2O)] - [2\Delta G_f^0(C_6H_6)]$$

$$\Delta G^0 = [12(-394,4) + 6(-237,2)] - [2(124,5) + 15(0)] = -6405 \text{ kJ}$$

A reacção é espontânea a 25°C?

$$\Delta G^0 = -6405 \text{ kJ} < 0$$

espontânea

18.5

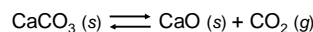
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

TABELA 18.3

Factores que Afectam o Sinal de ΔG na Relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$			
ΔH	ΔS	ΔG	Exemplo
+	+	A reacção realiza-se espontaneamente a temperaturas elevadas. A temperaturas baixas, a reacção é espontânea no sentido inverso.	$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$
+	-	ΔG é sempre positivo. A reacção é espontânea no sentido inverso para todos os valores de temperatura.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
-	+	ΔG é sempre negativo. A reacção realiza-se espontaneamente para todos os valores de temperatura.	$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
-	-	A reacção processa-se espontaneamente a temperaturas baixas. A temperaturas elevadas, a reacção inversa torna-se espontânea	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

18.5

Temperatura e Reacções Químicas



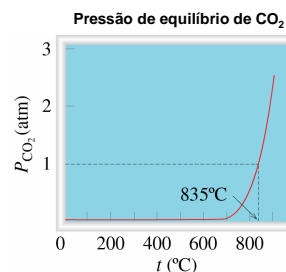
$$\Delta H^0 = 177,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = 160,5 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$t = 25^\circ\text{C}, \Delta G^0 = 130,0 \text{ kJ}$$

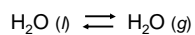
$$\Delta G^0 = 0 \text{ a } t = 835^\circ\text{C}$$



18.5

Energia de Gibbs e Transições de Fase

$$\Delta G^0 = 0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$



$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40,79 \text{ kJ}}{373 \text{ K}} = 109 \text{ J/K}$$



18.5

Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

R = constante dos gases (8,314 J/K · mol)

T = temperatura absoluta (K)

Q = quociente da reação

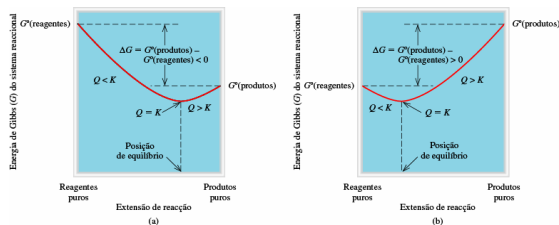
Em equilíbrio

$$\Delta G = 0 \quad Q = K$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

18.6



Energia de Gibbs de um sistema de reação
vs. a extensão da reação

18.6

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

TABELA 18.4

Relação entre ΔG^0 e K como Previsto pela Equação $\Delta G^0 = -RT \ln K$

K	$\ln K$	ΔG^0	Comentários
> 1	Positivo	Negativo	No equilíbrio, os produtos são favorecidos relativamente aos reagentes.
$= 1$	0	0	No equilíbrio, os produtos e reagentes são igualmente favorecidos.
< 1	Negativo	Positivo	No equilíbrio, os reagentes são favorecidos relativamente aos produtos.

18.6