Energia Livre

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1	A energia livre de Gibbs 1.1 Um olhar sobre o sistema	1 1
2	Os equilíbrios de fase	2

1 A energia livre de Gibbs

Um dos problemas com o uso da segunda lei da termodinâmica para verificar se uma reação é espontânea é que, para avaliar a variação de entropia total, a variação de entropia do sistema e a variação de entropia da vizinhança precisam ser calculadas e somadas. Grande parte desse trabalho poderia ser evitada se uma única propriedade reunisse os cálculos de entropia do sistema e da vizinhança. Mas é possível simplificar empregando a energia livre de Gibbs, uma função de estado nova que é, provavelmente, a propriedade mais usada e mais útil nas aplicações da termodinâmica em química. Ela tem este nome em homenagem ao físico norte-americano do século XIX Josiah Willard Gibbs, responsável pela transformação da termodinâmica de uma mera teoria abstrata em um tema de grande relevância.

1.1 Um olhar sobre o sistema

A variação total de entropia, ΔS_{tot} , é a soma das variações no sistema, ΔS , e sua vizinhança, ΔS_{viz} , com $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$. Em um processo em temperatura e pressão constantes, a variação de entropia da vizinhança é dada por $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T$. Portanto,

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \tag{1} \label{eq:delta_state}$$

Essa equação permite calcular a variação total de entropia usando informações somente do sistema. A limitação é que a equação só é válida em pressão e temperatura constantes.

A próxima etapa é introduzir a **energia livre de Gibbs**, G, definida como

$$G = H - TS \tag{2a}$$

Essa quantidade, comumente conhecida como energia livre e, mais formalmente, como energia livre de Gibbs, é definida somente em termos de funções de estado, logo, G é uma função de estado. Em um processo que ocorre em temperatura constante, a variação de energia livre é

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{2b}$$

Comparando essa expressão com a Equação 1, em que existe a restrição adicional da pressão constante, vemos que

$$\Delta G = -T\Delta S_{tot} \tag{3}$$

O sinal negativo dessa equação significa que, em pressão e temperatura constantes, um aumento na entropia total corresponde a uma diminuição da energia livre de Gibbs. Portanto (Figura 1),

 Em temperatura e pressão constantes, a direção da mudança espontânea é a direção da diminuição da energia livre de Gibbs.

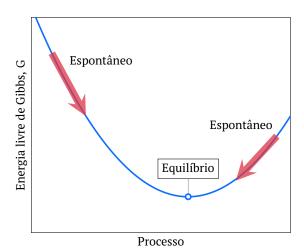


FIGURA 1 Em pressão e temperatura constantes, a direção da mudança espontânea é a diminuição da energia livre. O eixo horizontal representa a evolução da reação ou do processo. O estado de equilíbrio de um sistema corresponde ao ponto mais baixo na curva.

TABELA 1		Critérios para espontaneidade	
ΔΗ	ΔS	Espontâneo	
_	+	Sempre	
+	_	Nunca	
_	_	Se ΔH domina	
+	+	Se T∆S domina	

A grande importância da introdução da energia livre de Gibbs é que, se a pressão e a temperatura permanecem constantes, é possível predizer se um processo é espontâneo somente em termos das propriedades termodinâmicas do sistema.

A Equação 2b resume os fatores que determinam a direção da mudança espontânea em temperatura e pressão constantes: para uma variação espontânea, procuramos valores de ΔH , ΔS e T que levam a um valor negativo de ΔG (Tabela 1). Uma condição que pode levar a um ΔG negativo é um grande valor negativo de ΔH , como em uma reação de combustão. Um grande valor negativo de ΔH corresponde a um grande aumento de entropia da vizinhança. Entretanto, um valor negativo de ΔG pode ocorrer mesmo se ΔH for positivo (uma reação endotérmica), quando ΔG é grande e positivo. Neste caso, a força condutora da reação, a origem da espontaneidade, é o aumento de entropia do sistema.

O critério do equilíbrio é $\Delta S_{tot}=0$. Da Equação 3, resulta que, para um processo em temperatura e pressão constantes, a condição do equilíbrio é

No equilíbrio:
$$\Delta G = 0$$

Se $\Delta G=0$ para o processo, então fica claro que o sistema está em equilíbrio. Por exemplo, quando gelo e água estão em equilíbrio em uma determinada temperatura e pressão, sabemos que a

energia livre de Gibbs de 1 mol de $H_2O(l)$ deve ser igual à energia livre de Gibbs de 1 mol de $H_2O(s)$. Em outras palavras, a energia livre de Gibbs por mol de água em cada fase é a mesma.

EXEMPLO 1 Determinar se um processo é espontâneo

A energia livre de Gibbs de uma substância diminui (isto é, se torna menos positiva ou mais negativa) quando a temperatura aumenta em pressão constante. Esta conclusão é uma consequência da definição G=H-TS e do fato de que a entropia de uma substância pura é sempre positiva. Quando T aumenta, TS também aumenta e uma quantidade maior é subtraída de H. Outra importante conclusão é que a energia livre de Gibbs diminui mais rapidamente com a temperatura na fase gás de uma substância do que na fase líquido. O mesmo acontece com a energia livre de Gibbs do líquido, que diminui mais rapidamente do que a energia livre de Gibbs do sólido (Figura 2).

Agora você tem condições de entender a origem termodinâmica das transições de fase. Em temperaturas baixas, a energia livre molar do sólido é a mais baixa, logo, existe a tendência para que o líquido congele e reduza sua energia livre. Acima de uma determinada temperatura, a energia livre do líquido torna-se menor do que a do sólido e a substância tem a tendência espontânea de fundir. Em temperaturas ainda mais altas, a energia livre molar da fase gás fica abaixo da linha do líquido e a substância tende espontaneamente a vaporizar. A temperatura de cada mudança de fase corresponde ao ponto de interseção das linhas das duas fases, como mostrado na Figura 2.

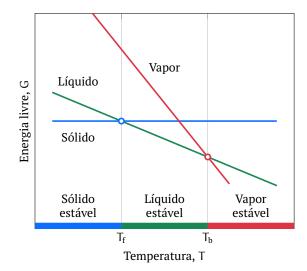


FIGURA 2 Variação da energia livre (molar) com a temperatura para três fases de uma substância em uma dada pressão. A fase mais estável é a que tem a energia livre molar mais baixa. Observe que, quando a temperatura aumenta, a fase sólido, a fase líquido e a fase vapor tornam-se, sucessivamente, a fase mais estável.

As posições relativas das três linhas da Figura 2 são diferentes para cada substância. Uma possibilidade – que depende da energia das interações intermoleculares nas fases condensa- das – é o líquido ficar na posição mostrada na Fig. 3. Neste caso, o estado líquido nunca é a linha mais baixa, em qualquer temperatura. Quando a temperatura sobe acima do ponto de interseção das linhas do sólido e do gás, a transição direta do sólido ao vapor, chamada de sublimação, torna-se espontânea. Este é o tipo de gráfico esperado para uma substância como o dióxido de carbono, que sublima na pressão atmosférica.

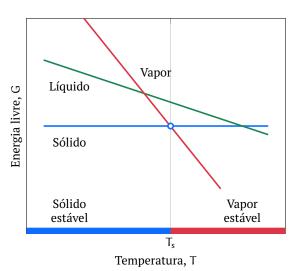


FIGURA 3 No caso de certas substâncias e em certas pressões, a energia livre molar da fase líquido pode não ficar, em algum momento, abaixo das outras duas fases. Nestes casos, o líqui- do nunca é a fase estável e, em pressão constante, o sólido sublima quando a temperatura aumenta até o ponto de interseção das linhas do sólido e do vapor.

A variação de energia livre de Gibbs de um processo é uma medida da variação da entropia total de um sistema e sua vizinhança quando a temperatura e a pressão são constantes. Os processos espontâneos, em temperatura e pressão constantes, são acompanhados pela diminuição da energia livre de Gibbs.

2 Os equilíbrios de fase