

# Energia Livre

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



## Sumário

1	A energia livre de Gibbs	1
1.1	Um olhar sobre o sistema	1
2	Os equilíbrios de fase	2
2.1	Os diagramas de fase de um componente	3
3	A espontaneidade das reações	3
3.1	A energia livre de Gibbs de reação	3
3.2	A energia livre de Gibbs e o trabalho de não expansão	3
3.3	O efeito da temperatura	4

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

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad (1)$$

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

$$G = H - TS \quad (2a)$$

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

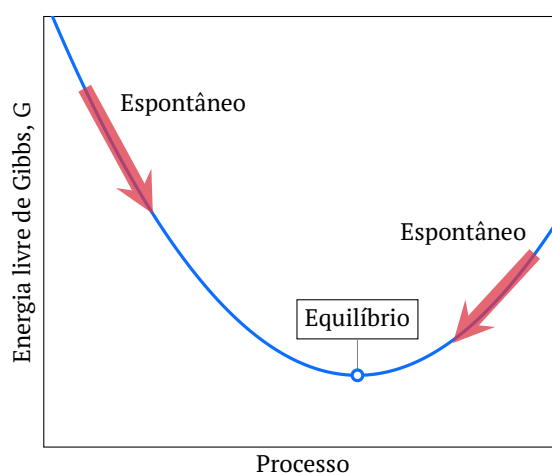
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2b)$$

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

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{tot}} \quad (3)$$

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.

A grande importância da introdução da energia livre de Gibbs é que, se a pressão e a temperatura permanecem constantes, é possível prever 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  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $T$  que levam a um valor negativo de  $\Delta G$ . Uma condição que pode levar a um  $\Delta G$  negativo é um grande valor negativo de  $\Delta H$ , como em uma reação de combustão. Um grande valor negativo de  $\Delta H$  corresponde a um grande aumento de entropia da vizinhança. Entretanto, um valor negativo de  $\Delta G$  pode ocorrer mesmo se  $\Delta H$  for positivo (uma reação endotérmica), quando  $T\Delta S$  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  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ . Da Equação 3, resulta que, para um processo em temperatura e pressão constantes, a condição do equilíbrio é

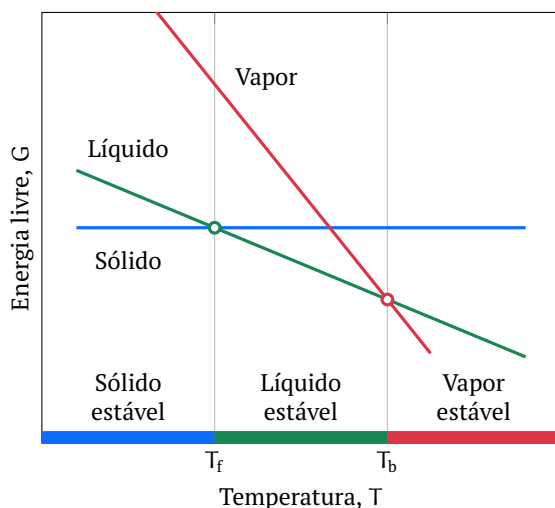
$$\text{No equilíbrio: } \Delta G = 0 \quad (4)$$

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  $\text{H}_2\text{O}(l)$  deve ser igual à energia livre de Gibbs de 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}(s)$ . 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).

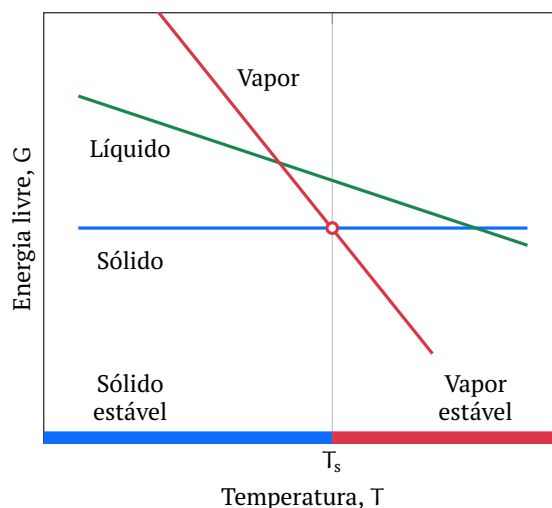
Agora você tem condições de entender a origem termodinâmica das transições de fase. Em temperaturas baixas, a energia livre molar do sólido é a mais baixa, logo, existe a tendência para que o líquido congele e reduza sua energia livre. Acima de uma determinada temperatura, a energia livre do líquido 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 condensadas – 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.

*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*



**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 líquido 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.

*espontâneos, em temperatura e pressão constantes, são acompanhados pela diminuição da energia livre de Gibbs.*

## 2 Os equilíbrios de fase

A vaporização é um tipo importante de transição de fase, o congelamento é outro. Um líquido solidifica quando a energia das moléculas é tão baixa que elas não são capazes de afastar-se muito de suas vizinhas. No sólido, as moléculas vibram em torno de suas posições médias, mas raramente se movem de um ponto a outro. A **temperatura de congelamento**, a temperatura em que as fases sólido e líquido estão em equilíbrio dinâmico, varia ligeiramente quando a pressão é alterada. O **ponto de congelamento normal**,  $T_f$ , de um líquido é a temperatura na qual ele congela, em 1 atm. Na prática, um líquido às vezes só congela quando a temperatura está alguns graus abaixo do ponto de congelamento, especialmente se o esfriamento é rápido. Um líquido que sobrevive abaixo de seu ponto de congelamento é chamado de super-resfriado. A **fusão** é o processo oposto ao congelamento, quando um sólido se transforma em líquido. O **ponto normal de fusão** de um sólido é igual ao ponto normal de congelamento do líquido. Ele também é representado por  $T_f$ .

Para a maior parte das substâncias, a densidade da fase sólido é maior do que a da fase líquido, porque as moléculas têm empacotamento mais compacto na fase sólido. A pressão aplicada ajuda a manter as moléculas juntas, logo uma temperatura mais alta deve ser alcançada antes que elas possam separar-se. Em consequência, a maior parte dos sólidos funde em temperaturas mais elevadas quando sob pressões altas. Entretanto, exceto em pressões extremamente altas, o efeito da pressão no ponto de congelamento normalmente é muito pequeno. O ferro, por exemplo, funde em 1800 K em 1 atm, e o ponto de fusão é somente alguns graus mais alto quando a pressão é mil vezes maior. No centro da Terra, porém, a pressão é suficientemente alta para que o ferro seja sólido apesar das temperaturas elevadas. Por isso, acredita-se que o centro da Terra seja sólido. No ponto de fusão do gelo, o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo. Como resultado, o gelo funde-se a uma temperatura ligeiramente mais baixa sob alta pressão, e o ponto de fusão da água

diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento anômalo é devido às ligações hidrogênio do gelo, que provocam uma estrutura muito aberta. Quando o gelo derrete, muitas dessas ligações hidrogênio se rompem e isso permite que as moléculas de água se aproximem.

## 2.1 Os diagramas de fase de um componente

Como conseguimos monitorar as condições nas quais as diferentes fases de uma substância são estáveis? Como avaliamos o efeito da pressão na mudança de fase? Um diagrama de fases é um gráfico que mostra as fases mais estáveis em pressões e temperaturas diferentes. Os diagramas de fase são muito usados para representar os estados da matéria e são muito úteis quando a amostra é uma mistura e suas propriedades dependem da composição dela.

## 3 A espontaneidade das reações

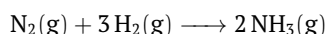
A diminuição da energia livre como um indicador de mudança espontânea e  $\Delta G = 0$  como critério de equilíbrio aplicam-se a qualquer tipo de processo, desde que ele ocorra em pressão e temperatura constantes.

### 3.1 A energia livre de Gibbs de reação

A função termodinâmica usada como critério de espontaneidade para uma reação química é a **energia livre de Gibbs de reação**,  $\Delta G_r$  (comumente chamada de *energia livre de reação*). Esta quantidade é definida como a diferença entre as energias livres de Gibbs molares,  $G_m$ , de produtos e reagentes.

$$\Delta G_r = \sum_{\text{produtos}} n G_m - \sum_{\text{reagentes}} n G_m \quad (6)$$

Nessa expressão, os valores de  $n$  são os coeficientes estequiométricos da equação química. Por exemplo, para a formação da amônia,



A energia livre de Gibbs de reação é

$$\Delta G_r = 2G_{m,\text{NH}_3} - G_{m,\text{N}_2} - 3G_{m,\text{H}_2}$$

A energia livre de Gibbs molar de uma substância em uma mistura depende de que moléculas ela tem como vizinhos, logo, as energias livres de Gibbs molares de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  mudam quando a reação prossegue. No início da reação, por exemplo, uma molécula de  $\text{NH}_3$  tem como vizinhos principalmente moléculas de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , mas, em um estágio avançado da reação, a maior parte dos vizinhos é de moléculas de  $\text{NH}_3$ . Como as energias livres de Gibbs mudam quando a reação prossegue, a energia livre de Gibbs da reação também muda. Se  $\Delta G < 0$  em uma determinada composição, então a reação direta é espontânea. Se  $\Delta G > 0$  em uma determinada composição, então a reação inversa (a decomposição da amônia em nosso exemplo) é espontânea.

A **energia livre de Gibbs padrão de reação**,  $\Delta G_r^\circ$ , é definida da mesma forma que a energia livre de Gibbs da reação, mas em termos das energias livres de Gibbs molares padrão dos reagentes e produtos.

$$\Delta G_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n G_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n G_m^\circ \quad (7)$$

Em outras palavras, a energia livre de Gibbs padrão de reação é a diferença de energia livre de Gibbs entre os produtos nos seus estados padrão e os reagentes nos seus estados padrão (na temperatura especificada). Como o estado padrão de uma substância

é sua forma pura em 1 bar, a energia livre de Gibbs padrão de reação é a diferença de energia livre de Gibbs entre os produtos puros e os reagentes puros: é uma quantidade fixa para uma dada reação e não varia quando a reação prossegue. Lembre-se desses dois pontos importantes:

- $\Delta G_r^\circ$  é fixo para uma dada reação e temperatura e, por isso, não varia durante a reação.
- $\Delta G_r$  depende da composição da mistura de reação; logo, varia – e pode até trocar de sinal – quando a reação prossegue.

As Equações 6 e 7 não são muito úteis na prática porque só as variações das energias livres de Gibbs das substâncias são conhecidas, não os seus valores absolutos. Entretanto, a mesma técnica usada para encontrar a entalpia padrão de reação pode ser empregada, em que uma entalpia padrão de formação,  $\Delta H_f^\circ$ , é atribuída a cada componente. De modo análogo, a energia livre de Gibbs padrão de formação,  $\Delta G_f^\circ$  (a *energia livre padrão de formação*), de uma substância é a energia livre de Gibbs padrão de reação por mol de formação de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável.

### 3.2 A energia livre de Gibbs e o trabalho de não expansão

A variação de energia livre de Gibbs que acompanha um processo permite prever o trabalho máximo de não expansão que um processo pode realizar em temperatura e pressão constantes. Em outras palavras, a energia livre de Gibbs é uma medida da energia que está livre para realizar o trabalho de não expansão (daí seu nome, *energia livre*). O trabalho de não expansão,  $w_e$ , é qualquer tipo de trabalho que não seja devido à expansão contra uma pressão e inclui o trabalho elétrico e o trabalho mecânico (como o alongamento de uma mola ou o carregamento de um peso la-deira acima). O trabalho de não expansão também inclui o trabalho de atividade muscular, o trabalho envolvido na ligação dos amino-ácidos para formar as moléculas de proteínas e o trabalho de enviar sinais nervosos através dos neurônios. Assim, o conhecimento das variações na energia livre é fundamental para a compreensão da **bioenergética**, o desenvolvimento e a utilização da energia nas células vivas.

O desafio consiste em obter uma relação quantitativa entre a energia livre e o trabalho de não expansão máximo que um sistema consegue realizar.

#### COMO ISSO É FEITO?

Para encontrar a relação entre a energia livre e o trabalho de não expansão máximo, comece com a Equação 2 referente a uma mudança infinitesimal (representada por  $d$ ) em  $G$  em temperatura constante:

$$dG = dH - T dS$$

Use a definição de entalpia ( $H = U + PV$ ) para expressar a variação infinitesimal de entalpia em pressão constante em termos da variação de energia interna e do volume:

$$dH = dU - P dV$$

**A variação de energia livre de Gibbs de um processo é igual ao trabalho máximo de não expansão que o sistema pode realizar em temperatura e pressão constantes.**

**TABELA 1** Critérios para espontaneidade

$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	Espontâneo
–	+	Sempre
+	–	Nunca
–	–	Se $T < \Delta H/\Delta S$
+	+	Se $T > \Delta H/\Delta S$

### 3.3 O efeito da temperatura

As entalpias dos reagentes e produtos dependem da temperatura, mas a *diferença* entre as variações de entalpia varia pouco com a temperatura. O mesmo vale para a entropia. Como resultado, os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  não variam muito com a temperatura. Entretanto,  $\Delta G^\circ$  depende da temperatura (lembre-se de  $T$  em  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ) e pode mudar de sinal quando a temperatura se altera. Temos de considerar quatro casos (Tabela 1):

- No caso de uma reação exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) com uma entropia de reação negativa ( $\Delta S^\circ < 0$ ),  $-T\Delta S^\circ$  contribui como termo positivo para  $\Delta G^\circ$ . Em temperaturas elevadas,  $T\Delta S^\circ$  prevalece sobre  $\Delta H^\circ$ , e  $\Delta G^\circ$  é positivo (e a reação inversa, a decomposição dos produtos puros, é espontânea). Em temperaturas baixas,  $\Delta H^\circ$  prevalece sobre  $-T\Delta S^\circ$  e, por isso,  $\Delta G^\circ$  é negativo (e a formação de produtos é espontânea). A temperatura na qual  $\Delta G^\circ$  muda de sinal é  $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$ .
- No caso de uma reação endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ) com uma entropia de reação positiva ( $\Delta S^\circ > 0$ ), o inverso é verdadeiro. Neste caso,  $\Delta G^\circ$  é positivo em temperaturas baixas, mas pode tornar-se negativo quando a temperatura cresce e  $T\Delta S^\circ$  supera  $\Delta H^\circ$ . A formação de produtos a partir dos reagentes puros torna-se espontânea quando a temperatura é suficientemente alta. Na reação exotérmica, a temperatura na qual  $\Delta G^\circ$  muda de sinal é  $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$ .
- Para uma reação endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ) com uma entropia de reação negativa ( $\Delta S^\circ < 0$ ),  $\Delta G^\circ > 0$  em todas as temperaturas, e a reação direta não é espontânea qualquer que seja a temperatura porque as entropias do sistema e da vizinhança diminuem durante o processo.
- Para uma reação exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) com uma entropia de reação positiva ( $\Delta S^\circ > 0$ ),  $\Delta G^\circ < 0$  e a formação de produtos a partir dos reagentes puros é espontânea em qualquer temperatura porque as entropias do sistema e da vizinhança aumentam durante o processo.

#### EXEMPLO 2 Cálculo da temperatura na qual uma reação endotérmica torna-se espontânea

A produção de aço a partir do minério de ferro é endotérmica. Para reduzir a quantidade de calor que deve ser fornecida, os engenheiros precisam descobrir a menor temperatura em que as reações são espontâneas.



**Calcule** a temperatura mínima na qual a reação é espontânea.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	–824			–394
$S_m^\circ / \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	87	6	27	214

#### Etapa 1. Calcule a entalpia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n\Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n\Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 3\Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - 2\Delta H_{f,\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ$$

logo,

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= \{3(-394) - 2(-824)\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= +466 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

#### Etapa 2. Calcule a entropia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta S_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} nS_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} nS_m^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = 4S_{m,\text{Fe}(\text{s})}^\circ + 3S_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - 2S_{m,\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ - 3S_{m,\text{C}(\text{s})}^\circ$$

logo,

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= \{4(27) + 3(214) - 2(87) - 3(6)\} \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \\ &= +558 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

#### Etapa 3. Calcule a temperatura na qual a energia livre de reação torna-se negativa.

$$\text{De } \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

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

logo,

$$T = \frac{(466 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}})}{(558 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}})} = \boxed{835 \text{ K}}$$

**A energia livre de Gibbs cresce com a temperatura em reações em que  $\Delta S^\circ$  é negativo e decresce com a temperatura em reações em que  $\Delta S^\circ$  é positivo.**