

# Espontaneidade dos processos físico-químicos

Luis Passoni

AULA

# 12

## Meta da aula

Apresentar as funções de estado entropia ( $S$ ) e energia livre de Gibbs ( $G$ ).

## objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer a entropia como função probabilística;
2. calcular a variação de entropia em um processo qualquer;
3. prever a espontaneidade de um processo fazendo uso da variação da energia livre de Gibbs.

## Pré-requisito

Para o bom andamento desta aula, é necessário rever o conteúdo das Aulas 10 e 11 desta disciplina.

## INTRODUÇÃO

Nosso objetivo agora é encontrar uma maneira de prever se e quando um determinado processo será espontâneo. Note que eu disse “processo” e não “reação química”. Uma reação química também é um processo, que é um termo mais amplo e envolve também outras transformações, como a transformação do gelo em água.



Michael Faes

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1327546>.

A fusão do gelo é um processo espontâneo, certo? Então pense num esquimó, daqueles tradicionais que moram em iglus. O iglu é feito de gelo, não é mesmo? E não derrete.

Um primeiro parâmetro da espontaneidade de um processo é a entalpia, vista na Aula 11. Um processo exotérmico ( $\Delta H < 0$ ) tende a ser espontâneo, enquanto que um processo endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) tende a não ser espontâneo. Mas nem sempre é assim. Transformar gelo em água é um processo endotérmico: é necessário fornecer calor para que ocorra. Porém, para nós que moramos em um país tropical, esse é um processo espontâneo. Já para o esquimó, que vive no Círculo Polar Ártico, espontâneo é justamente o processo contrário: a água se transformar em gelo.

Para a água, já está claro que abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273,15\text{K}$ ), o processo espontâneo é a transformação da água em gelo. Acima dessa temperatura, o processo espontâneo é a transformação do gelo em água. Mais que isso, em um sistema isolado, sem troca de calor com o ambiente,  $273,15\text{K}$  é a temperatura de

equilíbrio dos processos de fusão/solidificação da água: nessa temperatura, o que está em forma de gelo assim permanece, e o que está em forma de água assim permanece.

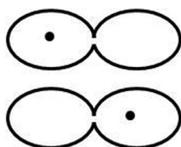
Nossa larga experiência em manipular a água nos permite tirar essas conclusões acerca da fusão, bem como nos permite fazer uma discussão muito parecida para o processo de ebulição, com a única diferença de que a temperatura agora será de  $100^{\circ}\text{C}$  ( $373,15\text{K}$ ).

Para processos com os quais tenhamos pouca familiaridade também é possível prever a espontaneidade, bem como as condições de equilíbrio. Para tal, precisamos lançar mão de outra função de estado termodinâmica: a entropia.

## ENTROPIA

A entropia, representada por  $S$ , é uma função de estado associada com a probabilidade. Quanto mais provável é um estado, maior sua entropia. Como a tendência natural de todas as coisas é se acomodar no estado mais provável, a entropia de um sistema também tende para o seu maior valor possível.

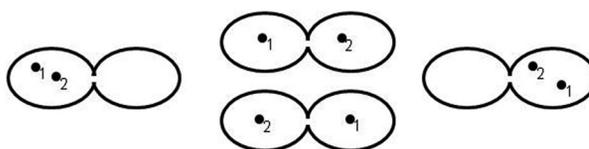
Vejamos um exemplo. Imagine um sistema fechado composto por dois lóbulos unidos um ao outro. Imagine também que esse sistema contenha apenas uma molécula de um gás qualquer. A chance de essa molécula estar em um dos dois lóbulos é de 50%, pois, ou a molécula está em um lóbulo ou em outro, conforme representado na **Figura 12.1**. Logo, existe uma probabilidade  $1/2$  (uma em duas) de a molécula estar no lóbulo da esquerda, e uma probabilidade  $1/2$  de a molécula estar no lóbulo da direita. Nenhum estado é preferível ao outro.



**Figura 12.1:** Duas posições possíveis para uma molécula em um sistema de dois compartimentos.

Agora, vamos imaginar que mais uma molécula do mesmo gás seja adicionada ao sistema. Ambas as moléculas são idênticas, mas vamos colocar uma etiqueta nelas para diferenciar uma da outra. Em princípio, a posição de uma molécula não influencia a posição da outra, logo, cada evento é independente. Existem, então, quatro possibilidades de arranjar as duas moléculas nos dois lóbulos: as duas no lado direito; as duas no lado esquerdo; a molécula '1' no lado esquerdo e a '2' no lado direito; ou a molécula '2' no lado direito e a '1' no lado esquerdo, conforme representado na **Figura 12.2**.

Note que existem quatro maneiras de arrumar as duas moléculas nos dois lóbulos, mas, apenas uma dessas maneiras coloca as duas moléculas no lado direito. Então, a chance de as duas moléculas estarem do lado direito é de uma em quatro ( $1/4$  ou 25%). Idem para as duas moléculas do lado esquerdo: apenas uma chance em quatro arranjos possíveis. Já para o caso de uma molécula em cada lóbulo, existem duas possibilidades (a molécula '1' no lado esquerdo e a '2' no lado direito, ou a molécula '2' no lado direito e a '1' no lado esquerdo). Mas as moléculas são idênticas, então ambos os arranjos são equivalentes: qualquer dos dois leva à mesma situação. Então, existem duas situações em quatro ( $2/4=1/2$  ou 50%) segundo as quais uma molécula se coloca em cada lóbulo.



**Figura 12.2:** Arranjos possíveis para duas moléculas em dois lóbulos.

Nesse exemplo simples, a diferença de probabilidade parece não ser muito grande. Mas se tivéssemos, digamos, 100 (cem) moléculas, o que ainda é pouco (um mol contém  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas), teríamos 10.000 (dez mil) arranjos possíveis, dos quais apenas um corresponderia a todas as moléculas no lado direito.

## ATIVIDADE



### Atende ao Objetivo 1

1. Monte os arranjos possíveis para a distribuição de quatro moléculas idênticas em um sistema de dois lóbulos.

Monte um gráfico com o número de arranjos possíveis no eixo das ordenadas e com as configurações 4:0; 3:1; 2:2; 1:3 e 0:4 nas abscissas.

Calcule a probabilidade de todas as moléculas estarem no lóbulo direito, e a probabilidade de termos duas moléculas em cada lóbulo.

### RESPOSTA COMENTADA

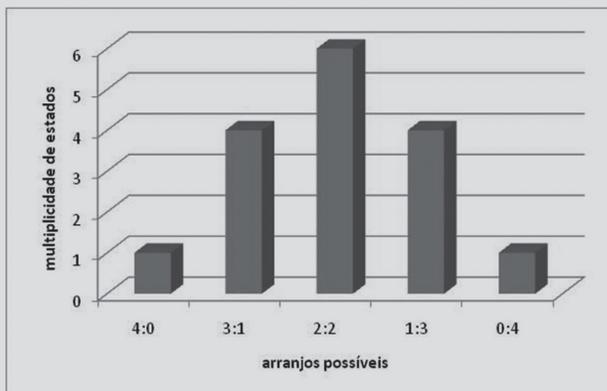
Para facilitar, vamos representar as moléculas como *a*, *b*, *c* e *d*, lembrando que elas são idênticas, apesar de as letras serem diferentes. Montamos também uma matriz com duas colunas e várias linhas: cada coluna representará um lóbulo, e cada linha um estado.

a b c d	
b c d	a
a c d	b
a b d	c
a b c	d
a b	c d

a c	b d
a d	b c
b c	a d
b d	a c
c d	a b
a	b c d

b	a c d
c	a b d
d	a b c
	a b c d

Colocando em forma de gráfico temos:



Note que a situação 2:2 é preferível, pois existe maior número de arranjos que levam a essa situação.

O cálculo da probabilidade é dado em termos de número de eventos de interesse sobre o número de eventos totais. O número de eventos totais é o número de arranjos possíveis, ou seja, dezesseis.

O número de eventos de interesse é o número de arranjos que conduzem à situação para a qual queremos calcular a probabilidade.

Só um evento conduz à situação de todas as moléculas estarem no lado direito. Então, a probabilidade será  $1/16$  ou 0,0625 ou 6,25%.

Já para duas moléculas de cada lado, temos seis arranjos que levam a essa situação, em dezesseis possíveis. Logo, a probabilidade será  $6/16$  ou 0,375 ou 37,5%.

Dito de outra maneira, a entropia ( $S$ ) é uma função ( $f$ ) do número de estados possíveis ( $W$ ) para um sistema:

$$S = f(W)$$

Essa função  $f$  que relaciona a multiplicidade de estados  $W$  com a entropia  $S$  é a função logaritmo, de modo que:

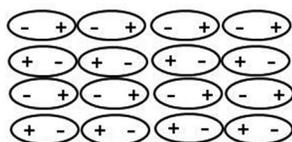
$$S = k \ln W$$

A constante  $k$  é conhecida como constante de Boltzmann, em referência a Ludwig Boltzmann, e vale  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K.

## ENTROPIA NO ZERO ABSOLUTO

Vamos recorrer a outro exemplo. Imagine uma molécula de ácido clorídrico, HCl. A diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio, H, e o cloro, Cl, é de 2,06. Isso indica uma molécula muito polar (~65% de caráter iônico, ver Aula 6), com densidade de carga positiva sobre o átomo de hidrogênio, e densidade de carga negativa sobre o átomo de cloro. Vamos representá-la como:  $\text{(+ -)}$

Nas condições ambientes, o ácido clorídrico é um gás. O ácido clorídrico que você usa em laboratório é uma solução do gás em água. Partindo do HCl puro, gasoso, podemos transformá-lo em líquido por resfriamento (PE =  $-85^{\circ}\text{C}$ ). Retirando ainda mais calor, podemos transformá-lo em um sólido (PF =  $-115^{\circ}\text{C}$ ). Um sólido possui uma estrutura cristalina bem organizada, mas ainda existem movimentos de vibração e rotação das moléculas, de modo que estas podem mudar de posição, mesmo no estado sólido. Quanto mais esfriamos a amostra abaixo do ponto de fusão, 158K no caso do HCl, menor serão os movimentos das moléculas, e mais organizado será o cristal. No limite, quando chegamos ao zero absoluto, 0K (zero Kelvin) ou  $-273,15^{\circ}\text{C}$ , consideramos que os movimentos cessam completamente. Nessas condições, devido à polaridade das moléculas, só existe um arranjo possível para o cristal de HCl, representado na **Figura 12.3**.



**Figura 12.3:** Representação de um cristal de HCl no zero absoluto (0K).

Como só existe um arranjo possível,  $W = 1$ , logo  $S = k \ln 1 = 0$ , ou seja, no zero absoluto, a entropia de um sistema é zero.



A afirmação de que “ $S = 0$  quando a temperatura  $T = 0K$ ” só é válida para moléculas muito polares, para as quais o momento de dipolo obriga as moléculas a se organizarem alternando densidades de cargas positivas e negativas. Para moléculas menos polares, como o monóxido de carbono, CO, por exemplo, existe uma entropia residual, mesmo a  $0K$ , que atende à possibilidade de ocorrerem “defeitos” no arranjo cristalino.

A consequência dessa conclusão é que, para a entropia, podemos conhecer exatamente o seu valor, pois temos um ponto de partida em que  $S = 0$  para o sistema. Diferente da entalpia ou energia interna, para as quais não conhecíamos o valor absoluto em um sistema, mas apenas a variação em um processo qualquer.

À medida que vamos fornecendo calor para a mostra, aumenta sua energia cinética, aumentam os movimentos de rotação e vibração das moléculas, e aumenta, também, a chance de uma ou outra molécula sair daquela posição bem definida que tinha a  $0K$ . Se for possível para as moléculas se arranjamem em posições diferentes, começam a surgir outros arranjos, e  $W$  cresce, de modo que cresce também o valor de  $S$ . Então, veja: se fornecemos calor, aumentamos a entropia, ou seja, a variação da entropia em um processo deve ser proporcional ao calor envolvido naquele processo. De fato, podemos escrever que:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

A equação acima pode ser lida como: a variação da entropia em uma transformação é igual ao calor envolvido no processo reversível dividido pela temperatura em que o processo ocorre.

Um processo reversível é uma idealização. Na prática, é muito difícil realizar um processo reversível. Mas isso não importa, pois a função entropia, assim como a entalpia e a energia interna, são funções de estado. Não importa se o processo que levou àquele estado seja reversível ou irreversível. A entropia numa determinada condição de temperatura e pressão será sempre a mesma.

Um processo reversível é uma idealização a partir de um processo real. Imagine um processo real qualquer, para facilitar em um sistema fechado (sem alteração da quantidade de matéria), como por exemplo, aquecer um pedaço de metal. Colocamos o metal no fogo e ele esquenta, digamos que de 25°C até 100°C. Esse é um processo real. Num processo reversível, esse aquecimento seria feito dividindo a amplitude da transformação (no caso, mudança de 75°C na temperatura) em um número muito grande de etapas; um número tão grande, que a diferença de temperatura de uma etapa para outra seria muito pequena, desprezível. No limite, podemos dividir esse processo em infinitas etapas, de modo que cada etapa tenha amplitude infinitesimal, praticamente zero. Nessa situação, duas etapas consecutivas estariam em equilíbrio. Não haveria diferença de temperatura mensurável entre elas, de modo que esse processo seria perfeitamente reversível. Não haveria diferença na temperatura quando o sistema passasse de uma etapa qualquer para a subseqüente ou para a anterior.

## CÁLCULO DA VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA ALGUNS PROCESSOS SIMPLES

### Transição de fase

Voltando ao exemplo do gelo, para transformar gelo em água é necessário fornecer calor. Esse calor será usado para desagregar o cristal de gelo, mas a temperatura permanece constante durante o processo. Se a pressão também for mantida constante, então o calor ( $q$ ) envolvido nesse processo será o calor a pressão constante ( $q_p$ ) para esse processo. Como visto na Aula 11,  $q_p = \Delta H$ , então, para uma transição de fase:

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

Se foi necessário fornecer calor, então o processo é endotérmico:  $\Delta H$  e  $\Delta S$  serão positivos. Ao contrário, numa transformação de água em gelo, é necessário retirar calor, o processo será exotérmico, e tanto  $\Delta H$  quanto  $\Delta S$  serão negativos. Os valores para entalpia de fusão, solidificação, vaporização ou condensação são encontrados em tabelas nos livros de físico-química. Na **Tabela 12.1**, listamos alguns valores de  $\Delta H$  de fusão e vaporização a 1 atm.

**Tabela 12.1:** Entalpias ( $\Delta H$ ) de fusão e vaporização para algumas substâncias

Substância	Temperatura de fusão (K)	Entalpia de fusão (kJ/mol)	Temperatura de ebulição (K)	Entalpia de vaporização (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O	273,15	6,01	373,15	40,66
CO <sub>2</sub>	217,0	8,33	194,6*	25,23*
NH <sub>3</sub>	195,4	5,65	239,7	23,35
CH <sub>4</sub>	90,68	0,941	111,7	8,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	158,7	4,60	352	43,5

\* Refere-se à sublimação.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 2

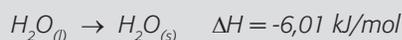
2. Calcule a variação da entropia de um sistema composto por 5g de água pura a 0°C e 1 atm quando da solidificação da água a pressão e temperatura constantes.

#### RESPOSTA COMENTADA

Na **Tabela 12.1**, você vai encontrar a entalpia de fusão da água a 273,15K. Na Aula 9, você aprendeu a converter a temperatura de Kelvin para grau Celsius, e já sabe que o seu sistema, que está a 0°C, está a 273,15K, exatamente a temperatura de fusão que aparece na **Tabela 12.1**. Mas atenção: fusão se refere à transformação de gelo em água; a entalpia de fusão se refere à transformação de gelo em água:



Esse detalhe é fácil de resolver, basta lembrar-se da Lei de Hess (Aula 10). Solidificação é a transformação de água em gelo, o inverso da fusão. Então:



Como visto no Item 3.1 desta aula, numa transição de fase

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

Na **Tabela 12.1**, os valores são dados por mol. Mas nosso sistema tem apenas 5g de água. Precisamos converter essa massa para número de moles:

$$1 \text{ mol de água} \text{ ----- } 18,00\text{g}$$

$$x \text{ mol de água} \text{ ----- } 5,00\text{g} \quad x = 5,00/18,00 = 0,28 \text{ mol}$$

Agora sim, estamos prontos para aplicar a fórmula:

$$\Delta S = \Delta H/T = (-6,01 \text{ kJ/mol} \cdot 0,28 \text{ mol}) / 273,15 \text{ K} = -6,2 \times 10^{-3} \text{ kJ/K}$$

ou  $-6,2 \text{ J/K}$ .

A entropia do sistema diminui quando eu passo do estado líquido para sólido. Isso faz sentido, pois no sólido existem menos arranjos possíveis para as moléculas.

## Aquecimento a pressão constante

A quantidade de calor envolvida no aquecimento de um sistema é função da capacidade calorífica do sistema, bem como da amplitude da mudança na temperatura (ver Aula 9). Considerando a pressão constante durante o processo, temos que  $q_p = C_p \Delta T$ . Como a variação da entalpia é dada por  $\Delta S = q_p/T$ , substituindo-se o valor de  $q_p$  por  $C_p \Delta T$  e integrando-o temos:

$$\Delta S = \frac{q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \Delta T = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

O estudante tem mania de se assustar quando vê uma integral. Mas não é necessário. A conclusão é que a variação da entropia ( $\Delta S$ ) é igual à capacidade calorífica ( $C_p$ ) multiplicada pelo logaritmo natural ( $\ln$ ) de  $T_2/T_1$ , onde  $T_2$  é a temperatura final e  $T_1$  é a temperatura inicial, ou seja:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Na Tabela 12.2, encontramos o valor de  $C_p$  a 298K para algumas substâncias. Uma tabela mais completa pode ser encontrada em livros de físico-química. A rigor,  $C_p$  varia com a temperatura, mas vamos considerá-lo constante para facilitar os cálculos.

Tabela 12.2: Capacidade calorífica molar a pressão constante e 298K

Substância	$C_p$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Substância	$C_p$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	75,29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(l)</sub>	111,46
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	33,58	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(g)</sub>	65,44
NH <sub>3(g)</sub>	35,06	Fe <sub>(s)</sub>	25,10
CH <sub>4(g)</sub>	35,31	C <sub>(s,graf.)</sub>	8,53
CO <sub>2(g)</sub>	37,11	C <sub>(s,diam.)</sub>	6,11

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 2

3. Um prego pequeno pesa cerca de 0,67g. Calcule a variação da entropia desse prego quando o mesmo é aquecido de 25°C até 80°C. Considere que o prego é feito de ferro puro.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1161115>.

**RESPOSTA COMENTADA**

O prego em questão é uma amostra de ferro puro, pesando 0,67g. A capacidade calorífica do ferro é  $25,10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  (vide **Tabela 12.2**). Mas note que a capacidade calorífica é válida para um mol da substância, e, em nosso caso, não temos um mol de ferro, mas apenas 0,67g. Para saber o equivalente em mols de 0,67g de ferro, fazemos uma regrinha de três:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de ferro} \text{ ----- } 55,85\text{g} \\ x \text{ mol de ferro} \text{ ----- } 0,65\text{g} \\ x = 0,012 \text{ mol de ferro.} \end{array}$$

As temperaturas inicial e final devem ser convertidas para Kelvin, segundo a relação  $K = ^\circ\text{C} + 273,15$ . Temos, então,  $T_1 = 298,15\text{K}$  e  $T_2 = 353,15\text{K}$ .

Substituindo os dados na equação  $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ , temos que:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0,012\text{mol} \cdot 25,10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln(353,15\text{K}/298,15\text{K}) \\ \Delta S &= 0,051 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

## Expansão isotérmica de um gás contra pressão constante

Da Aula 11, lembramos que  $\Delta U = q + w$  (Eq.1), bem como  $\Delta U = q_v = C_v \Delta T$ . Rearranjando (Eq.1), temos que  $q = \Delta U - w$ . Substituindo o valor de  $\Delta U$ , concluímos que  $q = C_v \Delta T - w$  (Eq.2).

Numa expansão isotérmica, não há variação de temperatura, logo  $\Delta T = 0$  e a (Eq.2) simplifica para  $q = -w$ . Como se trata de expansão,  $w$  terá valor negativo, de modo que para a expansão isotérmica de um gás contra pressão constante,  $q = w$ .

Da Aula 10, lembramos que  $w = P\Delta V$ , e a equação dos gases nos lembra que  $PV = nRT$ . Rearranjando, temos  $P = (nRT)/V$ . Substituindo na definição de trabalho, temos:

$$w = \frac{nRT}{V} \Delta V$$

No começo desta Aula, definimos que:

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

Considerando que na expansão isotérmica de um gás contra pressão constante  $q = w$ , chegamos em:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{nRT}{VT} \Delta V = \frac{nR}{V} \Delta V = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{\Delta V}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ou, simplesmente:

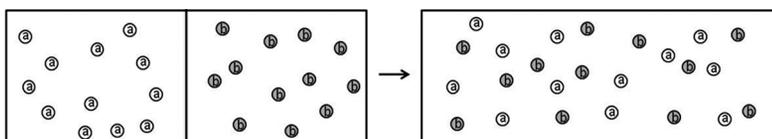
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Onde  $V_1$  é o volume inicial,  $V_2$  é o volume final,  $n$  é o número de moles e  $R$  é a constante universal dos gases e vale  $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

### Mistura de dois gases a pressão e temperatura constantes

As restrições de pressão e temperatura constantes facilitam muito as coisas. Obviamente, temos que considerar os gases como sendo inertes. Não pode haver reação química entre eles, apenas a mistura física dos dois. Também não se trata de adicionar um gás a um recipiente que já contenha outro gás, pois assim a pressão vai aumentar, como quando colocamos mais ar em um pneu de bicicleta. É necessário que o sistema se expanda para manter  $P$  e  $T$  constantes. Uma representação para o processo de que estamos tratando pode ser encontrada na **Figura 12.4**.

No sistema separado por uma divisória, o gás ‘a’ ocupa um volume  $V_a$  e o gás ‘b’ outro volume  $V_b$ , ambos à mesma pressão  $P$ . Quando a divisória é removida, ambos os gases passam a ocupar o volume total do sistema,  $V_2$ , e a pressão permanece constante.



**Figura 12.4:** Representação da mistura de dois gases a  $P$  e  $T$  constantes.

Nessa situação, consideramos o processo como sendo a expansão dos dois gases de  $V_a$  ou  $V_b$  para  $V_2$ , e a variação total da entropia do sistema será a soma das variações de entropia para cada gás, segundo a mesma fórmula que aprendemos nesta aula em “expansão isotérmica contra pressão constante”, de modo que:

$$\Delta S = n_a R \ln \frac{V_2}{V_a} + n_b R \ln \frac{V_2}{V_b}$$

Onde,  $n_a$  é o número de moles do gás ‘a’ e  $n_b$  é o número de moles do gás ‘b’;  $V_a$  é o volume inicial do gás ‘a’;  $V_b$  é o volume inicial do gás ‘b’; e  $V_2$  é o volume final, igual para os dois gases.

### Varição da entropia em uma reação química

Esta vai ser legal, e muito simples. Bastam algumas considerações. A primeira delas, é que a entropia é uma função de estado, ou seja, não importa como nós chegamos a uma determinada situação. Apenas a temperatura e pressão definem a entropia de uma porção de uma substância qualquer, mesmo que a tenhamos obtido por reação química.

Outra consideração é que, como todas as substâncias partem de  $S = 0$  a  $0K$ , então podemos conhecer a entropia de qualquer substância a qualquer temperatura: basta calcular o aumento da entropia, conforme visto em “Aquecimento a pressão constante” nesta aula. Se houver mudança de fase, acrescentamos a entropia calculada, conforme em “Transição de fase” nesta aula.

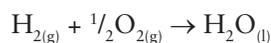
O melhor de tudo é que alguém já fez isso, e, em livros de físico-química, encontramos o valor da entropia padrão molar ( $S^0$ ) a  $298K$  e  $1 \text{ atm}$  para um número muito grande de substâncias.

Na **Tabela 12.3**, encontramos a entropia-padrão para algumas substâncias.

**Tabela 12.3:** Entropia-padrão molar a  $1 \text{ atm}$  e  $298K$

substância	$S^0 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	substância	$S^0 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	69,91	$\text{O}_{2(g)}$	205,14
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	188,83	$\text{CO}_{2(g)}$	213,74
$\text{H}_{2(g)}$	130,68	$\text{C}_{(s,graf.)}$	5,74

Outra consideração importante é que a entropia de um sistema é dada pela soma das entropias das substâncias constituintes do sistema, do mesmo modo como para a mistura de gases em “Mistura de dois gases a pressão e temperatura constantes” nesta Aula. Finalmente, a variação da entropia em um processo é dada pela diferença entre a entropia após o processo e a entropia antes do processo. Exemplificando, para a reação de formação de 1 mol de água:



A variação da entropia nesse processo será o resultado da entropia da água líquida menos as entropias somadas do hidrogênio e oxigênio gasosos  $\Delta S = S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (S_{\text{H}_2(\text{g})} + S_{\text{O}_2(\text{g})})$ .

Na **Tabela 12.3**, encontramos os valores da entropia para essas substâncias, desde que a pressão seja de 1 atm e a temperatura de 298 K. Nessas condições, a variação da entropia para essa reação será:  $\Delta S = 69,91 - (130,68 + 102,57)$ ,  $\Delta S = - 163,34 \text{ J K}^{-1}$ .

Note que o valor usado para a entropia do oxigênio é metade daquele mostrado na Tabela 12.3. É que, na tabela, os valores referem-se a 1 mol, e nós usamos apenas 1/2 mol de  $\text{O}_2$ . De modo genérico, o cálculo da variação de entropia numa reação química pode ser expresso conforme a equação:

$$\Delta S = \sum_{\text{produtos}} nS^0 - \sum_{\text{reagentes}} nS^0$$

Observe também que a entropia diminuiu nesse processo. A entropia sempre diminui quando passamos de um sistema gasoso para outro líquido, e sempre aumenta quando passamos de um sistema líquido para outro gasoso.

## ATIVIDADE

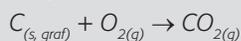


## Atende ao Objetivo 2

4. Uma amostra de grafite pesando 10g foi queimada em presença de excesso de oxigênio gasoso. Calcule a variação da entropia nesse processo.

## RESPOSTA COMENTADA

A equação balanceada que representa essa reação é:



No caso, não temos um mol de carbono, que seriam 12,01g, mas apenas 10g, que representam 0,83 mols. Partindo de 0,83 mols de carbono grafite, apenas 0,83 mols de gás oxigênio serão consumidos, e 0,83 mols de gás carbônico ( $CO_2$ ) podem ser produzidos. O excesso de  $O_2$  pode ser desprezado, pois não participa da reação e permanece inalterado após o processo.

O único produto dessa reação é o gás carbônico. Na **Tabela 12.3**, temos para o  $CO_{2(g)}$  que  $S^0 = 213,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Na mesma tabela, encontramos os valores da entropia-padrão para os reagentes:  $C_{(s, \text{graf})}$   $S^0 = 5,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e  $O_{2(g)}$   $S^0 = 205,14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Substituindo os valores na equação  $\Delta S = \sum_{\text{produtos}} nS^0 - \sum_{\text{reagentes}} nS^0$ , temos:

$$\Delta S = (0,83 \text{ mol} \cdot 213,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) - (0,83 \text{ mol} \cdot 5,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 0,83 \text{ mol} \cdot 205,14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S = 2,37 \text{ JK}^{-1}$$

## ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Finalmente, chegamos à função de estado que vai ponderar a entalpia e a entropia para nos permitir prever a espontaneidade de um processo. A tendência é que um processo seja espontâneo quando há aumento na entropia do sistema ( $\Delta S > 0$ ). Um processo que leve à diminuição da entropia ( $\Delta S < 0$ ) tende a não ser espontâneo. Por outro lado, um processo tende a ser espontâneo quando for exotérmico ( $\Delta H < 0$ ). Um processo endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) tende a não ser espontâneo.

A transformação da água em gelo (Atividade 2) apresenta variação da entropia menor que zero. Logo, é um processo que tende a não ser espontâneo, segundo a entropia. Por outro lado, transformar água em gelo é um processo exotérmico ( $\Delta H < 0$ ), que, pelo critério da entalpia, tende a ser favorável.

Para saber se um processo será ou não espontâneo, temos que ponderar a entalpia e a entropia: um processo de entalpia desfavorável (endotérmico,  $\Delta H > 0$ ) poderá ser espontâneo se a entropia for favorável ( $\Delta S > 0$ ); por outro lado, um processo de entropia desfavorável ( $\Delta S < 0$ ) poderá ocorrer se a entropia for favorável ( $\Delta H < 0$ , exotérmico).

A função que pondera a entalpia e entropia num processo é a energia livre de Gibbs (G), ou, mais precisamente, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para um processo, definida como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , onde T é a temperatura em Kelvin.

Supondo um processo qualquer, que pode ser uma reação química ou uma mudança de estado físico  $A \rightarrow B$ , esse processo será espontâneo se  $\Delta G$  for negativo ( $\Delta G < 0$ ); por outro lado, se  $\Delta G$  for positivo ( $\Delta G > 0$ ), o processo espontâneo será justamente o inverso:  $B \rightarrow A$ . E quando  $\Delta G = 0$ , dizemos que o sistema está em equilíbrio. Ambos os processos, direto e inverso, vão ocorrer simultaneamente, de modo que as quantidades das espécies A e B permanecerão constantes.

Note que, observando a equação para variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , podemos ponderar sobre a espontaneidade de um processo em função da entalpia, entropia e temperatura.

Para que o processo seja espontâneo,  $\Delta G$  deve ser negativo ( $\Delta G < 0$ ). Essa situação será observada sempre que tanto a entalpia (H) quanto a entropia (S) forem favoráveis ( $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ ). Nessas condições,  $\Delta G$  será sempre negativo, independente da temperatura.

Quando a entalpia for desfavorável ( $\Delta H > 0$ ), mas a entropia for favorável ( $\Delta S > 0$ ), o processo poderá ser espontâneo ( $\Delta G < 0$ ), se a temperatura,  $T$ , for grande o suficiente para que o valor do termo  $T\Delta S$  seja maior que o valor do  $\Delta H$ .

Por outro lado, quando a entalpia for favorável ( $\Delta H < 0$ ), o processo poderá ser espontâneo ( $\Delta G < 0$ ) mesmo se a entropia for desfavorável ( $\Delta S < 0$ ). Basta que a temperatura seja pequena o suficiente para que o valor do termo  $T\Delta S$  seja menor que o valor de  $\Delta H$ .

Finalmente, numa situação em que tanto a entropia quanto a entalpia forem desfavoráveis, o processo não será espontâneo em nenhuma condição de temperatura.

No exemplo da transformação de água em gelo, temos uma entalpia favorável ( $\Delta H < 0$ ) e uma entropia desfavorável ( $\Delta S < 0$ ). Esse processo será espontâneo quando a temperatura for baixa. A temperatura baixa diminui o valor do termo  $T\Delta S$ , permitindo que a entalpia seja dominante. Por outro lado, quando a temperatura for alta, o valor do termo  $T\Delta S$  será grande, sobrepondo o valor do  $\Delta H$ , fazendo com que seja espontâneo justamente o processo contrário, de transformação do gelo em água.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 3

5. Partindo de 2 mols de água líquida, calcule a temperatura na qual um mol de água líquida encontra-se em equilíbrio com um mol de água em estado gasoso, em um sistema fechado a 1 atm.

**RESPOSTA COMENTADA**

A equação que representa esse processo é:  $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ .

No equilíbrio,  $\Delta G = 0$ . Portanto, a equação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  pode ser reescrita como  $\Delta H = T\Delta S$  (1).

O processo envolvia a transformação de um mol de água líquida em um mol de vapor d'água. Na **Tabela 12.1**, encontramos a entalpia de vaporização da água,  $\Delta H = 40,66 \text{ kJmol}^{-1}$ . Note que o valor do  $\Delta H$  já é dado por mol.

O valor para o  $\Delta S$  pode ser calculado como no Item 3,5. Considerando a água líquida como reagente e o vapor d'água como produto, os valores de  $S^\circ$  para os reagente e produtos desse processo podem ser encontrados na **Tabela 12.3**:

$H_2O_{(l)} S^\circ = 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e  $H_2O_{(g)} S^\circ = 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Note que os valores já estão dados por mol. Então,  $\Delta S = 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

$$\Delta S = 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Substituindo os valores encontrados para  $\Delta H$  e  $\Delta S$  em (1), temos:  $40,66 \text{ kJmol}^{-1} = T \cdot 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Isolando  $T$ , chegamos em:

$$T = 40,66 \text{ kJmol}^{-1} \div 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ (2)}.$$

Note que o valor de  $\Delta H$  é dado em kJ (quilojoule), enquanto o valor de  $\Delta S$  é dado em J (Joule). Precisamos que ambos estejam na mesma unidade. Então, vamos converter o valor de  $\Delta H$  para Joule, sabendo que  $1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$ . A equação (2) fica então:  $T = 40.660 \text{ Jmol}^{-1} \div 118,92 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , e a temperatura de equilíbrio será  $T = 341,91 \text{ K}$ , ou  $68,76^\circ\text{C}$ .

Talvez o estudante esperasse encontrar a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  para o equilíbrio entre vapor e água líquida, mas nessa temperatura, a água seria totalmente convertida para vapor. Note que não é necessária a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  para que ocorra a volatilização da água. Lembre-se das roupas no varal ou da louça no escorredor. Água pode se converter em vapor a temperaturas menores que o ponto de ebulição.

**CONCLUSÃO**

A entropia ( $S$ ) é uma função de estado definida como  $S = k \ln W$ . Onde  $W$  representa a multiplicidade de estados possíveis para um sistema, de modo que a entropia guarda estreita relação com a probabilidade, de tal sorte que quanto mais provável for um estado, maior será sua entropia.

Como o natural é que os sistemas se apresentem no estado mais provável, também a entropia tende sempre para o maior valor possível. De modo similar, numa transformação, a variação da entropia ( $\Delta S$ ) tende a ser maior que zero. Esse é um dos critérios de espontaneidade de um processo: um evento que leve ao aumento da entropia do sistema tende a ser espontâneo; eventos que diminuem a entropia, não.

Outra função termodinâmica que influencia a espontaneidade dos processos é a entalpia ( $H$ ). Processos exotérmicos tendem a ser espontâneos, enquanto processos endotérmicos, não.

A energia livre de Gibbs pondera a influência da entalpia e entropia na medida da espontaneidade de um processo, conforme a equação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Num processo espontâneo  $\Delta G < 0$ , no equilíbrio  $\Delta G = 0$  e quando  $\Delta G > 0$ , temos que o processo inverso ao descrito é espontâneo.

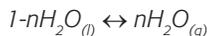
## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 3

Um recipiente fechado de volume variável, inicialmente contendo apenas ar seco, é mantido a 25°C e 1 atm. Acrescentou-se 1 mol de água líquida, também a 25°C. Quando for atingido o equilíbrio, quantos mols de água estarão na fase líquida? E quantos estarão na fase gasosa?

**RESPOSTA COMENTADA**

Esta atividade guarda estreita relação com a Atividade 5. Porém, agora, partimos de 1 mol de água líquida e, no final, restamos com 1-n mol de água líquida e n mol de vapor d'água. A equação que representa esse processo é:



Nas **Tabelas 12.1** e **12.3**, encontramos que a entalpia de vaporização da água vale  $\Delta H = 40,66 \text{ kJmol}^{-1}$ , e que as entropias padrão da água valem  $H_2O_{(l)} S^{\circ} = 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e  $H_2O_{(g)} S^{\circ} = 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

O valor de  $\Delta H$  deve ser ponderado para o número de mols, apenas n mols de água foi transformada em vapor, logo  $\Delta H = nmol \cdot 40,66 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta H = n \cdot 40,66 \text{ kJ}$ .

Para o cálculo do  $\Delta S$ , dispomos de n mols de vapor d'água e 1-n mols de água líquida.

Segundo "Variação da entropia em uma reação química" nesta aula, temos que:

$$\Delta S = (n \text{ mol} \cdot 188,83 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) - ((1-n) \text{ mol} \cdot 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S = (n \cdot 188,83 \text{ JK}^{-1}) - ((1-n) \cdot 69,91 \text{ JK}^{-1})$$

$$\Delta S = n \cdot 188,83 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1} + n \cdot 69,91 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = n \cdot 258,74 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1}$$

Substituindo os valores de T (definidos como 298,15K no enunciado),  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (calculados acima) na equação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , e lembrando que no equilíbrio  $\Delta G = 0$ , temos que:

$$n \cdot 40,66 \text{ kJ} = 298,15K(n \cdot 258,74 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1})$$

Note que o primeiro termo da igualdade está em kJ, enquanto o segundo em J.

Transformando kJ em J temos:

$$n \cdot 40.660 \text{ J} = 298,15K(n \cdot 258,74 \text{ JK}^{-1} - 69,91 \text{ JK}^{-1})$$

$$n \cdot 40.660 \text{ J} = n \cdot 77.143 \text{ J} - 20.844 \text{ J}$$

$$20.844 \text{ J} = n \cdot 77.143 \text{ J} - n \cdot 40.660 \text{ J}$$

$$20.844 \text{ J} = n \cdot 36.483 \text{ J}$$

$$n = 0,57!$$

No equilíbrio, em um sistema fechado a 25°C e 1 atm, partindo de 1 mol de água líquida, encontramos 0,57 mols de vapor d'água ( $H_2O_{(g)}$ ) e 0,43 mols de água líquida.

## RESUMO

A entropia, representada por  $S$ , é uma função de estado que está associada com a probabilidade. Quanto mais provável é um estado, maior sua entropia. Como a tendência natural de todas as coisas é se acomodar no estado mais provável, a entropia de um sistema também tende para o seu maior valor possível.

Admite-se que no zero absoluto (0K ou  $-273,15^{\circ}\text{C}$ ) a entropia de qualquer sistema seja zero. A partir desse ponto, pode-se calcular a entropia para um sistema em qualquer estado de temperatura e pressão, considerando que a variação da entropia seja igual ao calor reversível dividido pela temperatura:

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

A variação da entropia ( $\Delta S$ ) é um dos parâmetros da espontaneidade de um processo. Um processo tende a ser espontâneo quando há aumento da entropia,  $\Delta S > 0$ . Outro parâmetro da espontaneidade de um processo é a variação da entalpia ( $\Delta H$ ). Um processo tende a ser espontâneo quando for exotérmico ( $\Delta H < 0$ ).

A variação da energia livre de Gibbs pondera a influência da entalpia, da entropia e da temperatura na espontaneidade de um processo, conforme a equação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Um processo será espontâneo quando  $\Delta G < 0$ . Quando  $\Delta G > 0$ , o processo espontâneo é o inverso do descrito, e quando  $\Delta G = 0$ , o sistema estará em equilíbrio. Abaixo, resumimos as condições nas quais um processo qualquer é espontâneo:

$\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ : espontâneo em qualquer temperatura.

$\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$ : espontâneo em temperatura baixa.

$\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0$ : espontâneo em temperatura alta.

$\Delta H > 0$  e  $\Delta S < 0$ : não espontâneo em qualquer temperatura.

