

QFL0404 Físico-Química para Geologia

Profa. Denise F. S. Petri – Instituto de Química

Aula 5

Energia Livre e Potencial Químico

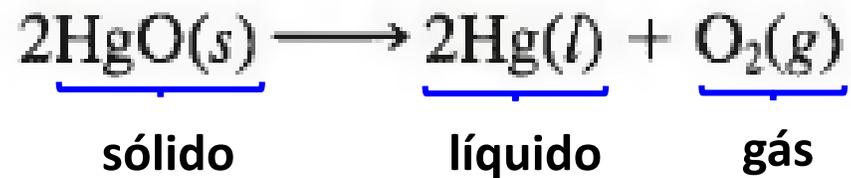
Como as Leis da Termodinâmica nos ajudam a prever a espontaneidade de processos químicos?

Exemplos de reações espontâneas



$$\Delta H^\circ = -890,4 \text{ kJ/mol} \quad \text{exotérmica}$$

$$\Delta S < 0$$



$$\Delta H^\circ = 90,7 \text{ kJ/mol} \quad \text{endotérmica}$$

$$\Delta S > 0$$

Segunda Lei da Termodinâmica é aplicável a sistemas isolados
processos espontâneos $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

Geralmente queremos saber se a reação vai acontecer ou não

T e p constantes



Sistema diatérmico



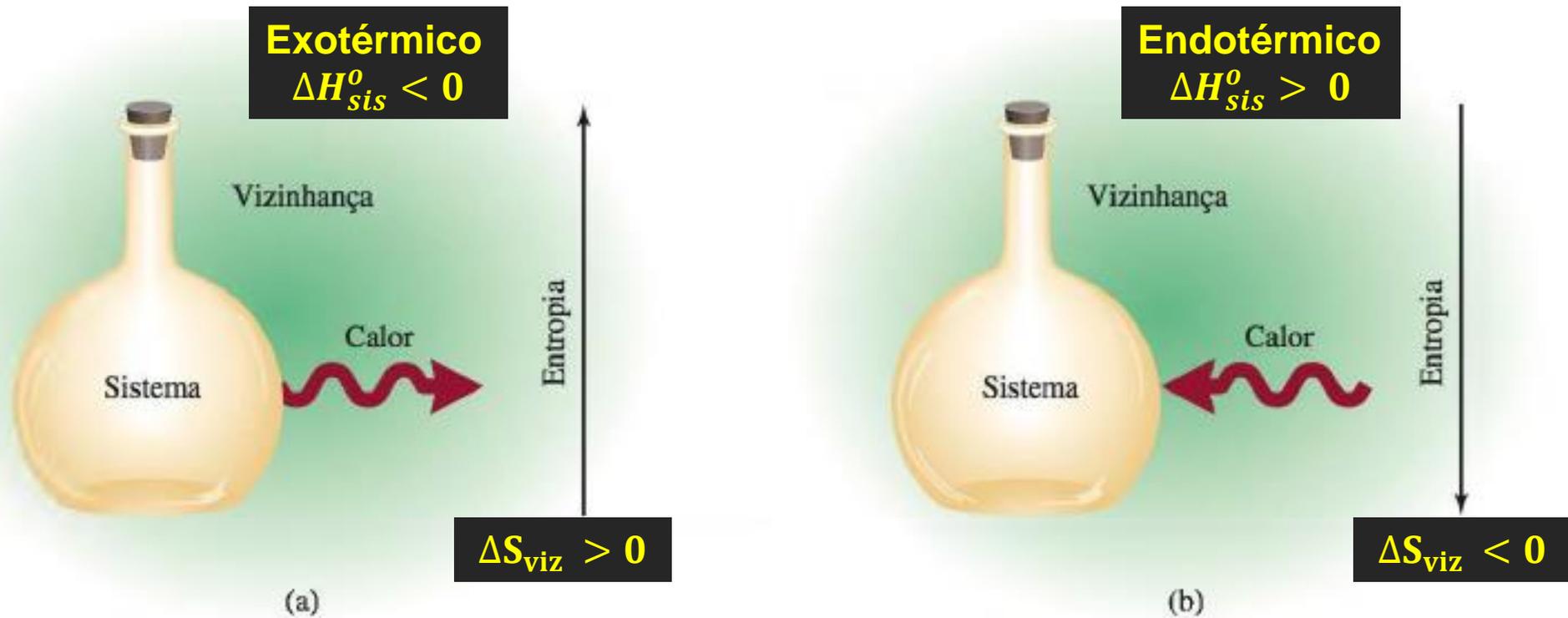


Figura 17.5 (a) Um processo exotérmico transfere calor do sistema para a vizinhança e resulta em um aumento de entropia da vizinhança. (b) Um processo endotérmico absorve calor da vizinhança provocando uma diminuição de entropia da vizinhança.

$$\Delta S_{viz} \propto -\Delta H_{sis}$$

ΔS_{viz} inversamente proporcional à temperatura: $\Delta S_{viz} \propto \frac{1}{T}$ e, portanto,

$$\Delta S_{viz} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T}$$

Unidade: $\frac{\text{Joule}}{\text{mol} \times \text{kelvin}}$

$$dS_{univ} = dS_{sis} + dS_{viz} \geq 0$$

$$dS = \frac{dq}{T}, \text{ a } p \text{ constante, } dH_{sis} = dq_{sis}$$

$$= dS_{sis} + \frac{dH_{viz}}{T} \geq 0$$

$$= dS_{sis} - \frac{dH_{sis}}{T} \geq 0$$

Multiplicando tudo por $(-T)$ e invertendo o sinal : $dH_{sis} - TdS_{sis} \leq 0$

$$G = H - TS$$

Energia de Gibbs

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$$

$$dG_{sis} = dH_{sis} - TdS_{sis} \leq 0$$



Permite prever a espontaneidade de reações químicas, a p e T constantes

Condições de equilíbrio e espontaneidade a T e p constantes

$\Delta G < 0$ Processo espontâneo ou processo exergônico (do grego “que realiza trabalho”)

$\Delta G > 0$ Processo não é espontâneo ou processo endergônico (do grego “que consome trabalho”)

$\Delta G = 0$ Sistema está em equilíbrio

Tabela 17.3 Fatores que afetam o sinal de ΔG na relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

| ΔH | ΔS | ΔG | Exemplo |
|------------|------------|---|--|
| + | + | A reação realiza-se espontaneamente a temperaturas elevadas. A temperaturas baixas, a reação é espontânea no sentido inverso. | $2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$ |
| + | - | ΔG é sempre positivo. A reação é espontânea no sentido inverso para todos os valores de temperatura. | $3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$ |
| - | + | ΔG é sempre negativo. A reação realiza-se espontaneamente para todos os valores de temperatura. | $2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$ |
| - | - | A reação processa-se espontaneamente a temperaturas baixas. A temperaturas elevadas, a reação inversa torna-se espontânea. | $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$ |

- Se ΔH é negativo e ΔS é positivo, então ΔG será sempre negativo, independentemente do valor da temperatura.
- Se ΔH é negativo e ΔS é negativo, então ΔG será negativo apenas quando $T\Delta S$ for menor do que ΔH . Esta condição é satisfeita quando T for baixo.

T e V constantes



Sistema diatérmico



T e p constantes

$$G = H - TS$$

Energia de Gibbs

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$$

T e V constantes

$$A = U - TS$$

Energia de Helmholtz

$$\Delta A = A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}}$$

$$dA_{\text{sis}} = dU_{\text{sis}} - TdS_{\text{sis}} \leq 0$$

$\Delta A < 0$ Processo espontâneo

$\Delta A = 0$ Sistema está em equilíbrio

Qual o significado das energias de Helmholtz (A) e de Gibbs (G)?

- Permitem prever a direção de mudanças espontâneas e de equilíbrios físicos e químicos
- Permitem determinar a quantidade de trabalho que pode ser feita em um dado processo

Energia de Helmholtz

$$A = U - TS$$

Para um processo infinitesimal a T constante

$$dA = dU - TdS$$

$$dS = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$dA = dU - q_{rev}$$

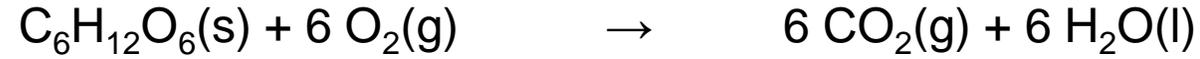
$$U = q + w$$

$$dA = dq_{rev} + dw_{rev} - q_{rev}$$

$$dA = dw_{rev}$$

Para um processo espontâneo, $\Delta A < 0$ e w_{rev} representa o trabalho máximo que pode ser feito pelo sistema sobre a vizinhança, se for feito reversivelmente.

Exemplo: A partir da queima de 1 mol de glicose (180,16 g) a 25 °C, quanto da variação na energia pode ser extraída como trabalho? Dados tabelados: $\Delta_r U = -2801,3 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta_r S = 260 \text{ J/(mol K)}$



$$\Delta_r A = \Delta_r U - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r A = -2801,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298\text{K} \left(\frac{0,260\text{kJ}}{\text{molK}} \right)$$

$$\Delta_r A = -2879 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Trabalho disponível é maior do que a energia interna devido ao ganho entrópico
Somente uma porção deste trabalho é convertido em atividade biológica útil

Energia de Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

Para um processo infinitesimal a T constante

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Primeiro: $\boxed{H = U + pV}$ $dH = dU + pdV + VdP$

mas: $dU = dq - pdV$

Num processo reversível: $dq_{rev} = TdS$

$$dH = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + VdP$$

$$\boxed{dH = TdS + VdP}$$

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

Segundo:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Trabalho de expansão

$$dG = \cancel{TdS} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

Se além do trabalho de expansão, for realizado outro tipo de trabalho, este deve ser considerado.
Exemplo: Uma célula eletroquímica, gera transferência de elétrons e realiza trabalho elétrico (w_{elet})

$$dG = \underbrace{VdP - SdT}_{\text{Trabalho de expansão}} + \underbrace{dw_{elet}}_{\text{Trabalho elétrico}}$$

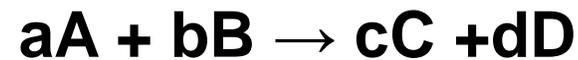
Se p e T são constantes: $dG = dw_{elet}$

Para uma variação finita: $\Delta G = w_{elet,m\acute{a}x}$

ΔG = Trabalho de não-expansão que se pode obter em um processo a p e T constantes

Em processo químicos, é mais comum se trabalhar com ΔG do que com ΔA

Dada a reação genérica:



A variação de energia de Gibbs padrão de reação $\Delta_r G^\circ$ será:

$$\Delta_r G^\circ = \underbrace{[cG^\circ(C) + dG^\circ(D)]}_{\substack{\text{produtos} \\ \text{estado final}}} - \underbrace{[aG^\circ(A) + bG^\circ(B)]}_{\substack{\text{reagentes} \\ \text{estado inicial}}}$$

$\Delta_r G^\circ$ pode ser calculada também por: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

Exemplo: Para combustão da glicose $C_6H_{12}O_6(s)$ a 298 K: $C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(l)$

$$\Delta_r H^\circ = -2801,3 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = -2801,3 \frac{kJ}{mol} - 77,7 \frac{kJ}{mol} = -2879,0 \frac{kJ}{mol}$$

$$-T\Delta_r S^\circ = -\frac{77,7 kJ}{mol}$$

Se é tão espontânea, como a glicose fica em contato com ar por tanto tempo sem nenhuma mudança aparente?

Dependência de G com a temperatura (p constante)

$$dG = VdP - SdT$$

Se p é constante: $dG = -SdT \longrightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Como S é positiva, significa que G diminui com o aumento de T

$$G = H - TS \longrightarrow G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

÷ por T^2

$$\underbrace{-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{\text{Eq. de Gibbs-Helmholtz}} = -\frac{H}{T^2}$$

Eq. de Gibbs-Helmholtz

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \xrightarrow[\text{finito}]{\text{Processo}} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Dependência de G com a temperatura

Eq. de Gibbs-Helmholtz

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \frac{1}{T}} \right]_p = \Delta H$$

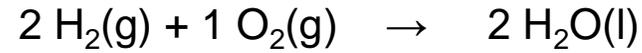
$$x = \frac{1}{T} \quad dx = -\frac{1}{T^2} dT$$

Por que essa equação é especialmente útil?

Ela permite calcular ΔG em diferentes T , se $\Delta H \sim$ constante

A inclinação de um gráfico de $\frac{\Delta G}{T}$ versus $\frac{1}{T} = \Delta H$

Exemplo: Prever ΔG (100 °C, 1 atm), sabendo que ΔG (25 °C, 1 atm) = -474,36 kJ e ΔH = -571,66 kJ.



$$\left[\frac{\Delta \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\Delta \frac{1}{T}} \right]_p = \Delta H$$

$$\Delta \frac{1}{T} = \frac{1}{373} - \frac{1}{298} = -0,000674 \frac{1}{K}$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = (-571,66 \text{kJ}) \left(-\frac{0,0006741}{K} \right) = \frac{0,385 \text{kJ}}{K}$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = \left(\frac{\Delta G_f}{T_f} \right) - \left(\frac{\Delta G_i}{T_i} \right)$$

$$\frac{0,385 \text{kJ}}{K} = \frac{\Delta G_f}{373K} - \left(\frac{-474,36 \text{kJ}}{298K} \right) \quad \longrightarrow \quad \Delta G_f = \Delta G(100 \text{ } ^\circ\text{C}) = -450 \text{kJ}$$

Dependência de G com a pressão (T constante)

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\Delta G = \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\Delta G = nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p}$$

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

Se $p_i = 1 \text{ bar}$ (estado padrão)

$$G_i = G^o + nRT \ln \frac{p}{1 \text{ bar}}$$

Exemplo: 0,590 mol de um gás ideal inicialmente a 300 K e 1,50 bar foi comprimido isotermicamente a uma pressão final de 6,90 bar. Calcule ΔG para esse processo.

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

$$\Delta G = (0,590 \text{ mol}) \left(\frac{8,314 \text{ J}}{\text{molK}} \right) 300 \text{ K} \ln \left(\frac{6,90}{1,50} \right) = 2,25 \text{ kJ}$$

O volume de líquidos e sólidos é praticamente independente da pressão:

$$\Delta G = \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad \rightarrow \quad \Delta G = V \Delta p$$

O Potencial Químico (μ) de uma substância é definido como a variação da energia de Gibbs em relação à quantidade (n), a p e T constantes

Em sistemas com mais de um componente, devemos especificar a qual componente se refere

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j(j \neq i)}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j(j \neq i)} dn_i$$

Equação fundamental da termodinâmica química

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j(j \neq i)}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j(j \neq i)}$$

Imagine um sistema composto por substâncias que tem diferentes potenciais químicos. Algum processo (ou reação) deve ocorrer para igualar esses potenciais.

Fugacidade (f): medida da não-idealidade de gases reais

$$p^{\circ} = 1 \text{ bar}$$

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

$$G_i = G^{\circ} + nRT \ln \frac{p}{p^{\circ}}$$

$$\Delta \mu = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

$$\mu_i = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}}$$

$$f = \varphi p$$

f tem a mesma unidade de p

φ = Coeficiente de fugacidade, adimensional

Para $\varphi = 1 \longrightarrow f = p$, gás tem comportamento ideal

$$\mu_i = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{f}{p^{\circ}}$$

$$\mu_i = \mu^o + RT \ln \frac{f}{p^o}$$

Baixas pressões, $f = p$

