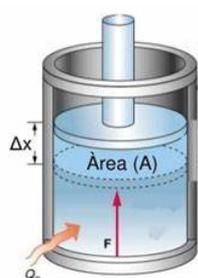


QUÍMICA GERAL

Termodinâmica

Química

Parte 2: Segunda e Terceira Leis



$$W = -F \cdot \Delta x = -P \cdot A \cdot \Delta x = -P \cdot \Delta V$$

15

Chemical Thermodynamics



O conceito de energia está no cerne da ciência. Todos os processos físicos e químicos são acompanhados pela transferência de energia. Como a energia não pode ser criada ou destruída, devemos entender como fazer a “contabilidade” das transferências de energia de um corpo para outro ou de uma forma de energia para outra. Na termodinâmica estudamos as mudanças de energia que acompanham processos. Normalmente, essas mudanças de energia envolvem calor – daí a parte “termo” do termo. Vamos estudar os dois aspectos principais da termodinâmica. O primeiro é a termoquímica. Este assunto é relacionado com a forma como observamos, medimos e previmos mudanças de energia tanto para mudanças físicas quanto para reações químicas. A segunda parte aborda um aspecto mais fundamental. Lá nós vamos aprender a usar as mudanças de energia para dizer se um determinado processo pode ou não ocorrer sob condições especificadas. condições para dar predominantemente produtos (ou reagentes) e como fazer um processo mais (ou menos) favorável.

Outra grande preocupação da termodinâmica é prever se um determinado processo pode ocorrer sob condições especificadas para dar predominantemente produtos. Podemos resumir essa preocupação na questão "O que seria mais estável nas condições dadas - os reagentes ou os produtos?" Uma mudança para a qual um conjunto de produtos é termodinamicamente mais estável do que o conjunto de reagentes sob as condições dadas é dito ser *favorecido pelo produto*, ou *espontânea*, nessas condições. Uma mudança para a qual os produtos são termodinamicamente menos estável do que os reagentes sob as condições dadas é descrito como *favorecido pelo reagente*, ou *não espontâneo*, nessas condições. Algumas mudanças são espontâneas em todas as condições; outras não. A maioria das mudanças, no entanto, são espontâneas sob algumas condições, mas não sob outras. Usamos a termodinâmica para prever condições para as quais o último tipo de reações pode ocorrer para dar predominantemente produtos.

O conceito de espontaneidade tem uma interpretação muito específica na termodinâmica. Uma reação química ou mudança física espontânea é aquela que pode acontecer sem qualquer influência externa contínua. Qualquer mudança espontânea tem uma direção natural, como a ferrugem de um pedaço de ferro, a queima de um pedaço de papel ou o derretimento do gelo na temperatura ambiente. Podemos pensar em um processo espontâneo como aquele em que os produtos são favorecidos sobre reagentes nas condições especificadas. Embora uma reação espontânea possa ocorrer rapidamente, a espontaneidade termodinâmica não está relacionada com a velocidade. O fato de um processo ser espontâneo não significa que ocorrerá a uma taxa observável. Pode ocorrer rapidamente, em ritmo moderado, ou muito lentamente. A taxa na qual uma reação espontânea ocorre é abordada por cinética (Capítulo 16). Estudamos agora os fatores que influenciam a espontaneidade de uma transformação química ou física.

15-12 OS DOIS ASPECTOS DA ESPONTANEIDADE

Muitas reações favorecidas pelo produto são exotérmicas. Por exemplo, as reações de combustão (queima) de hidrocarbonetos como metano e octano são todas exotérmicas e altamente favorecidas pelo produto (espontâneas). Os conteúdos de entalpia dos produtos são inferiores aos dos reagentes. Nem todas as mudanças exotérmicas são espontâneas, entretanto, nem todas as mudanças espontâneas são exotérmicas. Como exemplo, considere o congelamento da água, que é um processo exotérmico (o calor é liberado). Este processo é espontâneo em temperaturas abaixo de 0°C, mas certamente não é espontâneo em temperaturas acima de 0°C. Da mesma forma, podemos encontrar condições nas quais o derretimento do gelo, um processo endotérmico, é espontâneo. Espontaneidade é

favorecida, mas não necessária, quando o calor é liberado durante uma reação química ou mudança física.

Outro fator, relacionado à desordem de reagentes e produtos, também desempenha um papel na determinação da espontaneidade. A dissolução do nitrato de amônia, NH_4NO_3 , em água é espontâneo. No entanto, um béquer no qual esse processo ocorre fica mais frio.

O sistema (composto por água, NH_4NO_3 sólido e dos íons hidratados resultantes NH_4^+ e NO_3^-) absorve calor do ambiente à medida que o processo endotérmico ocorre. No entanto, o processo é espontâneo porque o sistema se torna mais desordenado à medida que os íons organizados regularmente de nitrato de amônio cristalino tornam-se íons hidratados mais aleatoriamente distribuídos em solução (Figura 15-10). Um aumento na desordem no sistema favorece a espontaneidade de uma reação. Neste caso em particular, o aumento da desordem se sobrepõe ao efeito da endotermicidade.

Dois fatores afetam a espontaneidade de qualquer mudança física ou química:

1. A espontaneidade é favorecida quando o calor é liberado durante a mudança (exotérmica).

2. A espontaneidade é favorecida quando a mudança provoca um aumento da desordem.

O equilíbrio desses dois efeitos é considerado na Seção 15-15.

15-13 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Sabemos agora que dois fatores determinam se uma reação é espontânea sob um dado conjunto de condições. O efeito de um fator, a variação de entalpia, é que a espontaneidade é favorecida (mas não exigida) pela exotermicidade, e a não-espontaneidade é favorecida (mas não necessário) por endotermicidade. O efeito do outro fator é resumido pela **Segunda Lei da Termodinâmica**.

Nas mudanças espontâneas, o universo tende a um estado de maior desordem.

A Segunda Lei da Termodinâmica é baseada em nossas experiências. Alguns exemplos ilustram esta lei no mundo macroscópico. Quando um espelho é derrubado, ele pode quebrar. Quando uma gota de corante alimentar é adicionada a um copo de água, ela se difunde até formar uma mistura homogênea resultando em soluções coloridas. Quando um caminhão é conduzido na rua, ele consome combustível e oxigênio, produzindo dióxido de carbono, vapor de água e outras substâncias emitidas.

O inverso de qualquer mudança espontânea não é espontâneo, porque se ocorreu, o universo tenderia a um estado de maior ordem. Isso é contrário à nossa experiência. Ficaríamos muito surpresos se derrubássemos alguns pedaços de vidro prateado no chão e um espelho fosse montado espontaneamente. Um caminhão não pode ser conduzido na rua, mesmo em marcha à ré, de modo que suga CO₂, vapor de água e outras substâncias e produz combustível e oxigênio.

15-14 ENTROPIA, S

A função de estado termodinâmica entropia, S , é uma medida da desordem do sistema. Quanto maior a desordem de um sistema, maior é sua entropia. Para qualquer substância, as partículas são mais ordenadas no estado sólido do que no estado líquido. Este, por sua vez, são mais altamente ordenados do que no estado gasoso. Assim, a entropia de qualquer substância aumenta à medida que a substância passa de sólido para líquido e para gasoso (Figura 15-11).

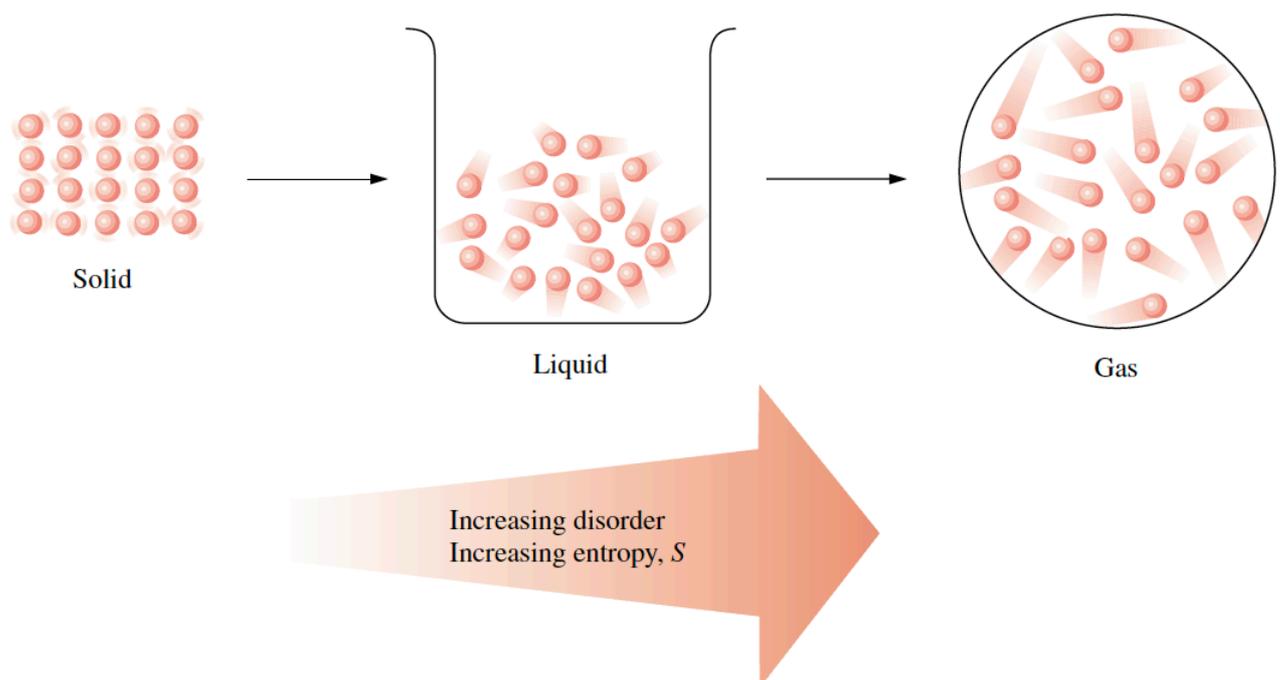
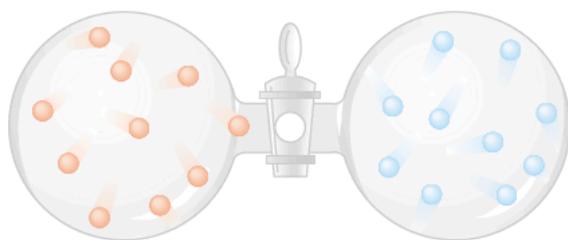


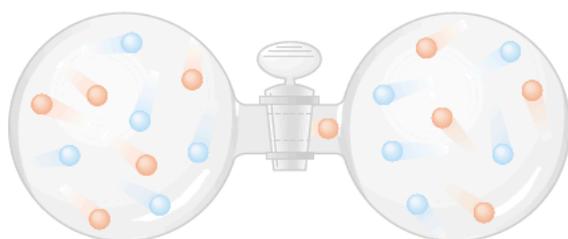
Figura 15-11 Quando uma amostra muda do estado sólido para o líquido e para o gasoso, suas partículas tornam-se cada vez menos ordenadas (mais desordenadas), então sua entropia aumenta.

Se a entropia de um sistema aumenta durante um processo, a espontaneidade do processo é favorecida, mas não obrigatória. A Segunda Lei da Termodinâmica diz que a entropia do *universo* (não do sistema) aumenta durante um processo espontâneo, ou seja,

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} > 0 \quad (\text{spontaneous process})$$



(a) Stopcock closed



(b) Stopcock open

Figura 15-12 (a) Uma amostra de gás em que todas as moléculas de um gás estão em um bulbo e todas as moléculas do outro gás estão no outro bulbo. (b) As amostras de gás contêm o mesmo número de moléculas como em (a), mas com os dois 2 tipos misturados aleatoriamente nos dois bulbos. A amostra (b) tem maior desordem (maior entropia) e, portanto, é mais provável.

Das duas amostras de gás ideal na Figura 15-12, o arranjo mais ordenado (Figura 15-12a) tem menor entropia do que o arranjo aleatoriamente misturado com o mesmo volume (Figura 15-12b). Como essas amostras de gás ideal se misturam sem absorver ou liberar calor e sem mudança no volume total, elas não interagem com o ambiente, então a entropia da vizinhança não muda. Nesse caso

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}}$$

Se abrirmos a torneira entre os dois bulbos na Figura 15-12a, esperamos que os gases se misturem espontaneamente, com aumento da desordem do sistema, ou seja, $\Delta S_{\text{sistema}}$ é positivo.

$$\text{Gases separados} \rightarrow \text{Gases misturados} \quad \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

Não esperamos que a amostra mais homogênea da Figura 15-12b se “desmisture” para dar o arranjo na Figura 15-12a (que corresponderia a uma diminuição no $\Delta S_{\text{sistema}}$).

$$\text{gases misturados} \rightarrow \text{gases não misturados} \quad \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} < 0$$

As ideias de entropia, ordem e desordem estão relacionadas à probabilidade. Quanto maior as maneiras que um evento pode acontecer, mais provável é esse evento ocorrer. Na Figura 15-12b cada molécula individual vermelha tem probabilidade idêntica de estar em ambos os recipientes, assim como cada molécula individual azul. Como resultado, há muitas maneiras pelas quais o arranjo misto da Figura 15-12b pode ocorrer, portanto, a probabilidade de sua ocorrência é alta e,

portanto, sua entropia é alta. Em contrapartida, há apenas uma maneira pela qual o arranjo não misturado na Figura 15-12a pode ocorrer. A probabilidade resultante é extremamente baixa, e a entropia deste arranjo é baixa.

A entropia de um sistema pode diminuir durante um processo espontâneo ou aumentar durante um processo não espontâneo, dependendo do $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ que o acompanha. Se $\Delta S_{\text{sistema}}$ for negativo (diminuição da desordem), então $\Delta S_{\text{universo}}$ ainda pode ser positivo (aumento geral da desordem) se $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ é mais positivo que $\Delta S_{\text{sistema}}$ é negativo. Uma geladeira fornece uma ilustração. Ela remove o calor de dentro da caixa (o sistema) e ejeta esse calor, mais o calor gerado pelo compressor, para a sala (os arredores). A entropia do sistema diminui porque as moléculas de ar dentro da caixa se movem mais lentamente. O aumento da entropia do ambiente mais do que compensa isso, então a entropia do universo (refrigerador + quarto) aumenta.

Da mesma forma, se $\Delta S_{\text{sistema}}$ for positivo, mas $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ for ainda mais negativo, então $\Delta S_{\text{universo}}$ ainda será negativo. Tal processo não será espontâneo.

Vamos considerar as mudanças de entropia que ocorrem quando um líquido solidifica a uma temperatura abaixo de seu ponto de congelamento (fusão) (Figura 15-13a).

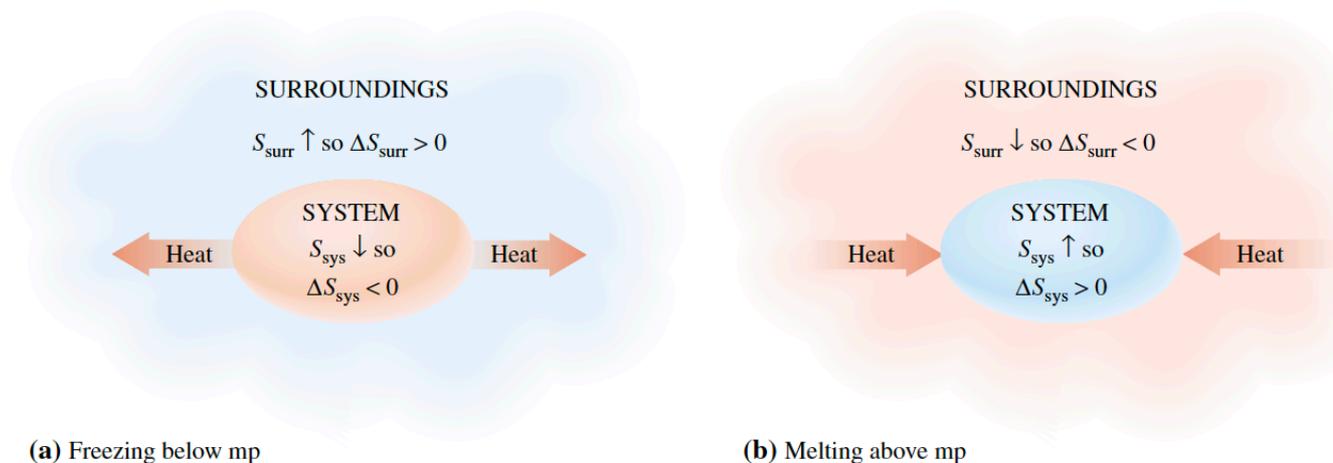


Figura 15-13 Uma representação esquemática do fluxo de calor e mudanças de entropia para (a) congelamento e (b) fusão de uma substância pura.

$\Delta S_{\text{sistema}}$ é negativo porque um sólido se forma de seu líquido, mas sabemos que este é um processo espontâneo. Um líquido libera calor para seus arredores (atmosfera) à medida que cristaliza. O calor liberado aumenta o movimento (desordem) das moléculas do ambiente, então $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ é positivo. Quando a temperatura diminui, a contribuição de $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ torna-se mais importante. Quando a temperatura está baixa o suficiente (abaixo do ponto de congelamento), o $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ positivo supera o $\Delta S_{\text{sistema}}$ negativo. Então $\Delta S_{\text{universo}}$ torna-se positivo e o processo de congelamento torna-se espontâneo.

A situação se inverte quando um líquido é fervido ou um sólido é derretido (Figura 15-13b). Por exemplo, em temperaturas acima de seu ponto de fusão, um sólido derrete espontaneamente e $\Delta S_{\text{sistema}}$ é positivo. O calor absorvido quando o sólido (sistema) derrete vem de seus arredores. Isso diminui o movimento das moléculas do ambiente. Assim, $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ é negativo (o ambiente se torna menos desordenado). O $\Delta S_{\text{sistema}}$ positivo é maior em magnitude do que o negativo $\Delta S_{\text{vizinhança}}$, então $\Delta S_{\text{universo}}$ é positivo e o processo é espontâneo.

Acima do ponto de fusão, $\Delta S_{\text{universo}}$ é positivo para fusão. Abaixo do ponto de fusão, $\Delta S_{\text{universo}}$ é positivo para o congelamento. No ponto de fusão, $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ é igual em magnitude e oposto em sinal para o $\Delta S_{\text{sistema}}$. Então $\Delta S_{\text{universo}}$ é zero tanto para fusão quanto para congelamento; o sistema está em equilíbrio.

A Tabela 15-4 lista os efeitos da entropia para essas mudanças de estado físico.

TABLE 15-4 Entropy Effects Associated with Melting and Freezing

Change	Temperature	Sign of		(Magnitude of ΔS_{sys}) Compared with (Magnitude of ΔS_{surr})	$\Delta S_{\text{univ}} =$ $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$	Spontaneity
		ΔS_{sys}	ΔS_{surr}			
1. Melting (solid \rightarrow liquid)	(a) $>$ mp	+	-	$>$	$>$ 0	Spontaneous
	(b) = mp	+	-	=	= 0	Equilibrium
	(c) $<$ mp	+	-	$<$	$<$ 0	Nonspontaneous
2. Freezing (liquid \rightarrow solid)	(a) $>$ mp	-	+	$>$	$<$ 0	Nonspontaneous
	(b) = mp	-	+	=	= 0	Equilibrium
	(c) $<$ mp	-	+	$<$	$>$ 0	Spontaneous

Dissemos que $\Delta S_{\text{universo}}$ é positivo para todos os processos espontâneos (favorecidos pelo produto). Infelizmente, não é possível fazer medições diretas do $\Delta S_{\text{universo}}$. Consequentemente, as mudanças de entropia que acompanham as mudanças físicas e químicas são relatadas em termos de $\Delta S_{\text{sistema}}$. O subscrito “sistema” geralmente é omitido. O símbolo ΔS refere-se à mudança na entalpia do sistema reagente, assim como ΔH se refere à mudança na entalpia do sistema reativo.

A **Terceira Lei da Termodinâmica** estabelece o zero da escala de entropia.

A entropia de uma substância cristalina pura e perfeita (perfeitamente ordenada) é zero na temperatura zero absoluto (0 K).

À medida que a temperatura de uma substância aumenta, as partículas vibram mais vigorosamente, a entropia aumenta (Figura 15-14). A entrada de calor adicional causa aumento da temperatura (entropia ainda mais alta) ou transições de fase (fusão, sublimação ou ebulição) que também resultam em maior entropia. A entropia de uma substância em qualquer condição é sua entropia absoluta, também chamada de entropia molar padrão. Considere as entropias absolutas em 298 K listadas na Tabela 15-5. A 298 K, qualquer substância é mais desordenada do que se estivesse em perfeito estado cristalino no zero absoluto. Assim, os valores tabulados

de S^0_{298} para compostos e elementos são sempre positivos. Observe especialmente que S^0_{298} de um elemento, ao contrário de sua ΔH^0_f , não é igual a zero. O estado de referência para a entropia absoluta é especificado pela Terceira Lei da Termodinâmica.

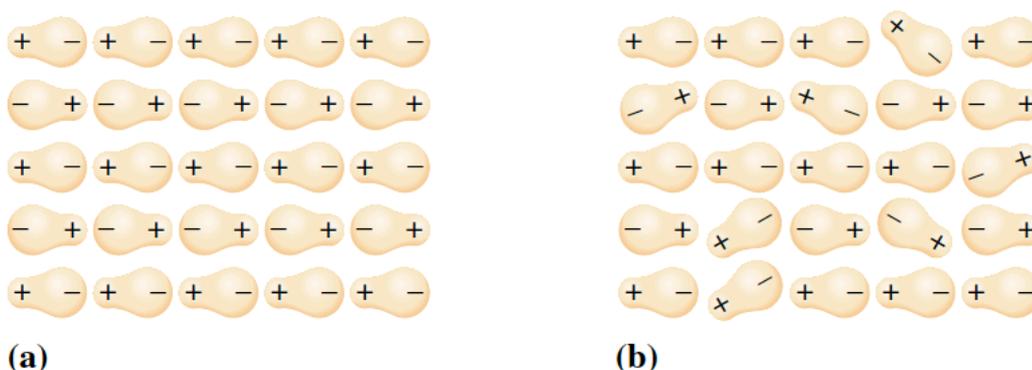


Figura 15-14 (a) Uma representação simplificada de uma vista lateral de um cristal “perfeito” de uma substância em 0 K. Observe o alinhamento perfeito dos dipolos em todas as moléculas de um cristal perfeito. Isso faz com que sua entropia seja zero a 0 K. Não existem cristais perfeitos, porque mesmo as substâncias mais puras que os cientistas prepararam estão contaminadas por vestígios de impurezas que ocupam algumas das posições na estrutura cristalina. Além disso, existem algumas lacunas nas estruturas cristalinas mesmo de substâncias altamente purificadas, como aquelas usados em semicondutores. (b) Uma representação simplificada do mesmo cristal “perfeito” a uma temperatura acima de 0 K. Vibrações das moléculas individuais dentro do cristal fazem com que alguns dipolos sejam orientados em direções diferentes daquelas em um cristal de arranjo perfeito. A entropia de tal sólido cristalino é maior que zero, porque há desordem no cristal.

TABLE 15-5	Absolute Entropies at 298 K for a Few Common Substances
Substance	S^0 (J/mol · K)
C(diamond)	2.38
C(g)	158.0
H ₂ O(l)	69.91
H ₂ O(g)	188.7
I ₂ (s)	116.1
I ₂ (g)	260.6

É diferente do estado de referência para ΔH_f^0 (consulte a Seção 15-7). As entropias absolutas, S_{298}^0 , de várias substâncias em condições padrão são tabulados por exemplo, no Apêndice K.

A variação de entropia padrão, ΔS^0 , de uma reação pode ser determinada a partir do valor absoluto das entropias de reagentes e produtos. A relação é análoga à Lei de Hess.

$$\Delta S_{\text{rxn}}^0 = \sum n S_{\text{products}}^0 - \sum n S_{\text{reactants}}^0$$

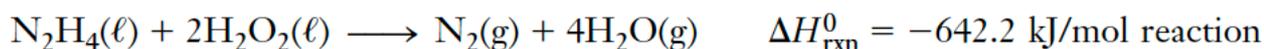
Os valores de S^0 são tabulados em unidades de J/mol.K em vez das unidades maiores envolvendo quilojoules, que são usados para variações de entalpia. O termo “mol” nas unidades de uma substância refere-se a um mol da substância, enquanto para uma reação se refere a um mol de reação. Cada termo nas somas do lado direito da equação tem as unidades

$$\frac{\text{mol substance}}{\text{mol rxn}} \times \frac{\text{J}}{(\text{mol substance}) \cdot \text{K}} = \frac{\text{J}}{(\text{mol rxn}) \cdot \text{K}}$$

O resultado é geralmente abreviado como J/mol K, ou às vezes até mesmo como J/K. Como antes, nós geralmente omitimos unidades em etapas intermediárias e, em seguida, aplicamos as unidades apropriadas ao resultado.

EXEMPLO 15-15 Cálculo de ΔS_{rxn}^0

Use os valores de entropias molares padrão do Apêndice K para calcular a mudança de entropia em 25°C e uma pressão atmosférica para a reação de hidrazina com peróxido de hidrogênio. Esta reação explosiva tem sido usada para a propulsão de foguetes. Você acha que a reação é espontânea? A equação balanceada da reação é:



Plano

Usamos a equação para mudança de entropia padrão para calcular ΔS_{rxn}^0 dos valores tabulados de entropias molares padrão, S_{298}^0 , para as substâncias na reação.

Solução:

Podemos listar os valores de S^0_{298} que obtemos do Apêndice K para cada substância:

	$\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}_2(\ell)$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S^0, \text{J/mol} \cdot \text{K}$:	121.2	109.6	191.5	188.7

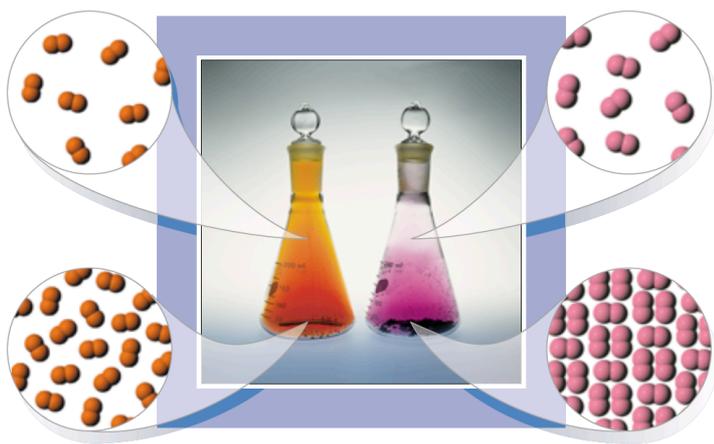
$$\begin{aligned}\Delta S^0_{\text{rxn}} &= \sum n S^0_{\text{products}} - \sum n S^0_{\text{reactants}} \\ &= [S^0_{\text{N}_2(\text{g})} + 4S^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}] - [S^0_{\text{N}_2\text{H}_4(\ell)} + 2S^0_{\text{H}_2\text{O}_2(\ell)}] \\ &= [1 (191.5) + 4 (188.7)] - [1 (121.2) + 2 (109.6)]\end{aligned}$$

$$\Delta S^0_{\text{rxn}} = +605.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

A designação “mol” para ΔS^0_{rxn} refere-se a um mol de reação, ou seja, um mol de $\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$, dois moles de $\text{H}_2\text{O}_2(\ell)$, e assim por diante. Embora possa não parecer, +605,9 J/mol K é um valor relativamente grande valor de $\Delta S^0_{\text{sistema}}$. A mudança de entropia positiva favorece a espontaneidade. Essa reação é também exotérmica (ΔH^0 é negativo). Como veremos, essa reação deve ser espontânea, porque ambos os fatores são favoráveis: a reação é exotérmica (ΔH^0_{rxn} é negativo) e a desordem do sistema aumenta (ΔS^0_{rxn} é positivo).

Como as mudanças na entropia da grandeza termodinâmica podem ser entendidas em termos de alterações na desordem molecular, muitas vezes podemos prever o sinal de $\Delta S_{\text{sistema}}$. As ilustrações a seguir enfatizam vários tipos comuns de processos que resultam em alterações de entropia previsíveis para o sistema.

1. Mudanças de fase. Quando ocorre a fusão, as moléculas ou íons são retirados de sua posição no arranjo cristalino ordenado para uma fase mais desordenada na qual eles são capazes de passar um pelo outro no líquido. Assim, um processo de fusão é sempre acompanhado por um aumento de entropia ($\Delta S_{\text{sistema}} > 0$). Da mesma forma, a vaporização e a sublimação ocorrem com grandes aumentos na desordem e, portanto, com aumentos na entropia. Nos processos inversos de congelamento, condensação e deposição, a entropia diminui porque a ordem aumenta.

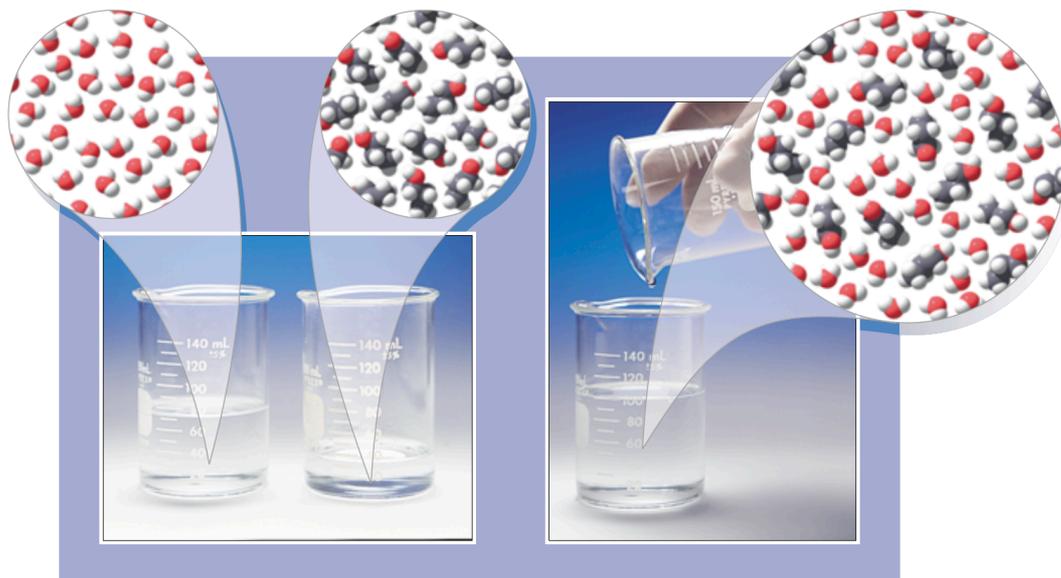


A vaporização do bromo, $\text{Br}_2(l) \rightarrow \text{Br}_2(g)$ (esquerda) e a sublimação do iodo, $\text{I}_2(s) \rightarrow \text{I}_2(g)$ (direita) ambos levam a um aumento da desordem, então $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$ para cada processo. Quais resultados você acha que tem o ΔS mais positivo? Fazer o cálculo usando valores do Apêndice K para verificar se a sua previsão estava correta.

2. Mudanças de temperatura—por exemplo, aquecer um gás de 25°C a 50°C . Como quando qualquer amostra é aquecida, as moléculas sofrem mais movimentos (aleatórios); daí a entropia aumenta ($\Delta S_{\text{sistema}} > 0$) à medida que a temperatura aumenta. Da mesma forma, quando aumentamos a temperatura de um sólido, as partículas vibram mais vigorosamente em torno de suas posições no cristal, de modo que em qualquer instante há um deslocamento médio maior de suas posições médias; isto resulta em um aumento da entropia.

3. Alterações de volume. Quando o volume de uma amostra de gás aumenta, as moléculas podem ocupar mais posições e, portanto, são dispostos de forma mais aleatória do que quando estão mais próximas em um volume menor. Assim, uma expansão é acompanhada por um aumento da entropia ($\Delta S_{\text{sistema}} > 0$). Por outro lado, quando uma amostra é comprimida, as moléculas são mais restritas em suas localizações, e uma situação de maior ordem (menor entropia).

4. Mistura de substâncias, mesmo sem reação química. Situações em que as moléculas estão mais “misturadas” são mais desordenadas e, portanto, estão em maior entropia. Salientamos que os gases mistos da Figura 15-12b eram mais desordenados do que os gases separados da Figura 15-12a, e que o primeiro era uma situação de maior entropia. Vemos que a mistura de gases por difusão é um processo para o qual $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$; sabemos por experiência que é sempre espontâneo. Já apontamos (Seção 14-2) que o aumento da desordem (aumento da entropia) que acompanha a mistura muitas vezes fornece a força motriz para a solubilidade de uma substância em outra. Por exemplo, quando um mol de $\text{NaCl}(s)$ se dissolve em água, $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{NaCl}(aq)$, a entropia (Apêndice K) aumenta de $72,4 \text{ J/mol K}$ para $115,5 \text{ J/mol K}$, ou $\Delta S^\circ = +43,1 \text{ J/mol K}$. O termo “mistura” pode ser interpretado de forma bastante liberal. Por exemplo, a reação $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{HCl}(g)$ tem $\Delta S^\circ > 0$; nos reagentes, cada átomo está ligado a um átomo idêntico, uma situação menos “misturada” do que nos produtos, onde átomos diferentes estão ligados.



Quando água, H_2O e álcool propílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (esquerda) são misturados para formar uma solução (à direita), a desordem aumenta. $\Delta S > 0$ para a mistura de duas substâncias moleculares quaisquer.

5. Aumento no número de partículas, como na dissociação de um gás diatômico, como $\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{F}(\text{g})$. Qualquer processo em que o número de partículas aumenta resulta em um aumento da entropia, $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$. Valores de ΔS° calculados para várias reações deste tipo são dados na Tabela 15-6. Como você pode ver, os valores ΔS° para a dissociação processo $\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}$ são todos semelhantes para $\text{X} = \text{H}$, F , Cl e N . Por que o valor dado na Tabela 15-6 é muito maior para $\text{X} = \text{Br}$? Este processo começa com o líquido Br_2 . O processo total $\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{Br}(\text{g})$, para o qual $\Delta S^\circ = 197,5 \text{ J/mol K}$, pode ser tratado como resultado de dois processos. O primeiro deles é a vaporização, $\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$, com $\Delta S^\circ = 93,1 \text{ J/mol K}$. A segunda etapa é a dissociação do bromo gasoso, $\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Br}(\text{g})$, para o qual $\Delta S^\circ = 104,4 \text{ J/mol K}$; este aumento de entropia é aproximadamente o mesmo que para os outros processos que envolvem apenas a dissociação de um gás diatômico espécies. Você pode racionalizar o valor ainda maior dado na tabela para o processo $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{I}(\text{g})$?

TABLE 15-6 Entropy Changes for Some Processes
 $\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}$

Reaction	ΔS° (J/mol·K)
$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}(\text{g})$	98.0
$\text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}(\text{g})$	114.9
$\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}(\text{g})$	117.0
$\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{F}(\text{g})$	114.5
$\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$	107.2
$\text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow 2\text{Br}(\text{g})$	197.5
$\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{I}(\text{g})$	245.3

6. Mudanças no número de moles de substâncias gasosas. Processos que resultam em um aumento no número de mols de substâncias gasosas têm $\Delta S^0_{\text{sistema}} > 0$. O Exemplo 15-15 ilustra isto. Não há reagentes gasosos, mas os produtos incluem cinco moles de gás. Por outro lado, poderíamos prever que o processo $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ tem um valor de ΔS^0 negativo; aqui, três moles de gás são consumidos enquanto apenas dois moles são produzidos, para uma diminuição líquida no número de moles na fase gasosa. Você deve ser capaz de calcular o valor de ΔS^0 para esta reação a partir dos valores no Apêndice K.

15-15 MUDANÇA DE ENERGIA LIVRE, ΔG , E ESPONTANEIDADE

Energia é a capacidade de realizar trabalho. Se o calor for liberado em uma reação química (ΔH é negativo), parte do calor pode ser convertida em trabalho útil. Parte pode ser gasta para aumentar a ordem do sistema (se ΔS for negativo). Se um sistema se torna mais desordenado ($\Delta S > 0$), no entanto, fica disponível mais energia útil do que a indicada apenas por ΔH . J. Willard Gibbs (1839-1903), um proeminente professor americano de matemática e física, formulou a relação entre entalpia e entropia em termos de outra função de estado que agora chamamos de **energia livre de Gibbs**, G . Ela é definida como:

$$G = H - TS$$

A variação de energia livre de Gibbs, ΔG , a temperatura e pressão constantes, é

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{constant } T \text{ and } P)$$

A quantidade pela qual a energia livre de Gibbs diminui é a *energia útil máxima* que pode ser obtida na forma de trabalho a partir de um determinado processo a temperatura e pressão constantes. É também o *indicador da espontaneidade de uma reação ou mudança física* em T e P constantes. Se houver uma diminuição líquida de energia útil, ΔG é negativo e o processo é espontâneo (favorecido pelo produto). Vemos pela equação que ΔG se torna mais negativo à medida que (1) ΔH torna-se mais negativo (o processo libera mais calor) e (2) ΔS torna-se mais positivo (o processo resulta em maior desordem). Se houver um aumento líquido na energia livre do sistema durante um processo, ΔG é positivo e o processo não é espontâneo (favorecido pelo reagente). Isso significa que o processo inverso é espontâneo sob as condições dadas. Quando $\Delta G = 0$, não há transferência líquida de energia livre; tanto o processo direto quanto o processo inverso são igualmente favoráveis. Assim, $\Delta G = 0$ descreve um sistema em equilíbrio.

A relação entre ΔG e a espontaneidade pode ser resumida como segue.

ΔG	Spontaneity of Reaction (constant T and P)
ΔG is positive	Reaction is nonspontaneous (reactant-favored)
ΔG is zero	System is at equilibrium
ΔG is negative	Reaction is spontaneous (product-favored)

$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$
Reaction is spontaneous	Reaction is not spontaneous
Product-favored reaction	Reactant-favored reaction
Forward reaction is favored	Reverse reaction is favored

O conteúdo de energia livre de um sistema depende da temperatura e da pressão (e, para misturas, das concentrações). O valor de ΔG para um processo depende dos estados e das concentrações das várias substâncias envolvidas. Também depende fortemente da temperatura, porque a equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ inclui temperatura. Assim como para outras variáveis termodinâmicas, escolhemos algum conjunto de condições como referência de estado padrão. O estado padrão para ΔG^0 é o mesmo que para ΔH^0 — 1 atm e a temperatura especificada, normalmente 25°C (298 K). Valores da energia livre de formação molar padrão, ΔG_f^0 , para muitas substâncias são tabulados no Apêndice K. Para elementos em seus estados padrão, $\Delta G_f^0 = 0$. Os valores de ΔG_f^0 podem ser usados para calcular a variação de energia livre padrão de uma reação a 298 K usando a seguinte relação.

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta G_f^0 \text{ products} - \sum n \Delta G_f^0 \text{ reactants} \quad (1 \text{ atm and } 298 \text{ K only})$$

O valor de ΔG_{rxn}^0 nos permite prever a espontaneidade de uma reação hipotética muito especial que chamamos de *reação padrão*.

Na reação padrão, os números de moles de reagentes mostrados na equação balanceada, todos em condições padrão, são completamente convertidos para o número de moles de produtos mostrados na equação balanceada, todos em condições padrão.

Devemos lembrar que é ΔG , e não ΔG^0 , que é o critério geral para a espontaneidade. ΔG depende das concentrações de reagentes e produtos na mistura. Para a maioria das reações, há uma mistura de equilíbrio de reagentes e produtos que é mais estável do que todos os reagentes ou todos os produtos.

EXEMPLO 15-16 Espontaneidade da Reação Padrão

Moléculas diatômicas de nitrogênio e oxigênio compõem cerca de 99% de todas as moléculas no ar seco “não poluído”. Avalie ΔG^0 para a seguinte reação a 298 K, usando valores de ΔG_f^0 do Apêndice K. A reação padrão é espontânea?



Plano

As condições de reação são 1 atm e 298 K, então podemos usar os valores tabulados de ΔG_f^0 para cada substância do Apêndice K para avaliar ΔG_{rxn}^0 na equação anterior. O tratamento das unidades para cálculo de ΔG^0 é o mesmo que para ΔH^0 no Exemplo 15-9.

Solução

Obtemos os seguintes valores de ΔG_f^0 do Apêndice K:

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
ΔG_f^0 kJ/mol:	0	0	86.57

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^0 &= \sum n \Delta G_f^0 \text{ products} - \sum n \Delta G_f^0 \text{ reactants} \\ &= 2 \Delta G_f^0 \text{NO}(\text{g}) - [\Delta G_f^0 \text{N}_2(\text{g}) + \Delta G_f^0 \text{O}_2(\text{g})] \\ &= 2(86.57) - [0 + 0]\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = +173.1 \text{ kJ/mol rxn} \quad \text{for the reaction as written}$$

Como ΔG^0 é positivo, a reação não é espontânea a 298 K sob condições de estado padrão.

O valor de ΔG^0 também pode ser calculado pela equação

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{constant } T \text{ and } P)$$

Estritamente, esta última equação se aplica a condições padrão; no entanto, ΔH^0 e ΔS^0 geralmente não variam muito com a temperatura, então a equação pode ser usada para *estimar* a energia livre variações em outras temperaturas.

Dica de Solução de Problemas: Algumas Armadilhas Comuns no Cálculo de ΔG^0_{rxn}

Tenha cuidado com estes pontos ao realizar cálculos que envolvam ΔG^0 :

- 1. O cálculo de ΔG^0_{rxn} de valores tabulados de ΔG^0_f só é válida se a reação for a 25°C (298 K) e uma atmosfera.*
- 2. Os cálculos com a equação $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0$ devem ser realizados com a temperatura em kelvins.*
- 3. O termo de energia em ΔS^0 é geralmente em joules, enquanto em ΔH^0 é geralmente em quilojoules; lembre-se de converter um desses para que as unidades sejam consistentes antes de você combiná-los.*

EXEMPLO 15-17 Espontaneidade da Reação Padrão

Faça a mesma determinação que no Exemplo 15-16, usando calores de formação e entropias ao invés de energias livres de formação.

Plano

Primeiro calculamos ΔH^0_{rxn} e ΔS^0_{rxn} . Usamos a relação $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ para avaliar a variação de energia livre sob condições de estado padrão a 298 K.

Solução:

Os valores que obtemos do Apêndice K são:

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$
ΔH^0_f , kJ/mol:	0	0	90.25
S^0 , J/mol·K:	191.5	205.0	210.7
$\Delta H^0_{rxn} = \sum n \Delta H^0_{f \text{ products}} - \sum n \Delta H^0_{f \text{ reactants}}$ $= 2 \Delta H^0_{f \text{ NO}(g)} - [\Delta H^0_{f \text{ N}_2(g)} + \Delta H^0_{f \text{ O}_2(g)}]$ $= [2(90.25) - (0 + 0)] = 180.5 \text{ kJ/mol}$			
$\Delta S^0_{rxn} = \sum n S^0_{\text{products}} - \sum n S^0_{\text{reactants}}$ $= 2 S^0_{\text{NO}(g)} - [S^0_{\text{N}_2(g)} + S^0_{\text{O}_2(g)}]$ $= [2 (210.7) - (191.5 + 205.0)] = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 0.0249 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$			

Agora usamos a relação $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0$, com $T = 298 \text{ K}$, para avaliar a mudança de energia livre sob condições de estado padrão em 298 K.

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^0 &= \Delta H_{\text{rxn}}^0 - T \Delta S_{\text{rxn}}^0 \\ &= 180.5 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(0.0249 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}) \\ &= 180.5 \text{ kJ/mol} - 7.42 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = +173.1 \text{ kJ/mol rxn, the same value obtained in Example 15-16.}$$

15-16 A DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA DA ESPONTANEIDADE

Os métodos desenvolvidos na Seção 15-15 também podem ser usados para estimar a temperatura na qual um processo está em equilíbrio. Quando um sistema está em equilíbrio, $\Delta G = 0$. Assim,

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{rxn}} - T\Delta S_{\text{rxn}} \text{ ou } 0 = \Delta H_{\text{rxn}} + T \Delta S_{\text{rxn}}$$

assim

$$\Delta H_{\text{rxn}} = T \Delta S_{\text{rxn}} \quad \text{or} \quad T = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{\Delta S_{\text{rxn}}} \quad (\text{at equilibrium})$$

EXEMPLO 15-18 Estimativa do ponto de ebulição

Use os dados termodinâmicos no Apêndice K para estimar o ponto de ebulição normal do bromo, Br_2 . Suponha que ΔH e ΔS não variam com a temperatura.

Plano

O processo que devemos considerar é



Por definição, o ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura na qual líquido puro e o gas puro coexistem em equilíbrio a 1 atm. Portanto, $\Delta G = 0$. Assumimos que $\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H^0_{\text{rxn}}$ e $\Delta S_{\text{rxn}} = \Delta S^0_{\text{rxn}}$. Podemos avaliar essas duas quantidades, substituí-las na relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, e então resolver para T.

Solução

Os valores necessários (Apêndice K) são os seguintes:

	Br ₂ (ℓ)	Br ₂ (g)
ΔH_f^0 kJ/mol:	0	30.91
S^0 , J/mol·K:	152.2	245.4

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_f^0 \text{ Br}_2(\text{g}) - \Delta H_f^0 \text{ Br}_2(\ell)$$

$$= 30.91 - 0 = 30.91 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{rxn}} = S_{\text{Br}_2(\text{g})}^0 - S_{\text{Br}_2(\ell)}^0$$

$$= (245.4 - 152.2) = 93.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 0.0932 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

Podemos agora resolver a temperatura na qual o sistema está em equilíbrio, ou seja, o ponto de ebulição de Br₂.

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{rxn}} - T \Delta S_{\text{rxn}} = 0 \quad \text{so} \quad \Delta H_{\text{rxn}} = T \Delta S_{\text{rxn}}$$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{\Delta S_{\text{rxn}}} = \frac{30.91 \text{ kJ/mol}}{0.0932 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}} = 332 \text{ K (59}^\circ\text{C)}$$

Esta é a temperatura na qual o sistema está em equilíbrio, ou seja, o ponto de ebulição do Br₂. O valor listado em um manual de química e física é 58,78°C.

A variação de energia livre e a espontaneidade de uma reação dependem tanto da entalpia quanto das variações de entropia. Tanto ΔH quanto ΔS podem ser positivos ou negativos, então podemos agrupar as reações em quatro classes com respeito à espontaneidade (Figura 15-15).

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$		(temperatura e pressão constantes)
1. $\Delta H = -$ (favorável)	$\Delta S = +$ (favorável).	As reações são favoráveis aos produtos em todas as temperaturas
2. $\Delta H = -$ (favorável)	$\Delta S = -$ (desfavorável)	As reações tornam-se favoráveis aos produtos abaixo de uma determinada temperatura
3. $\Delta H = +$ (desfavorável)	$\Delta S = +$ (favorável)	As reações tornam-se favoráveis ao produto acima de um determinado temperatura
4. $\Delta H = +$ (desfavorável)	$\Delta S = -$ (desfavorável)	As reações são favorecidas pelo reagente em todas as temperaturas

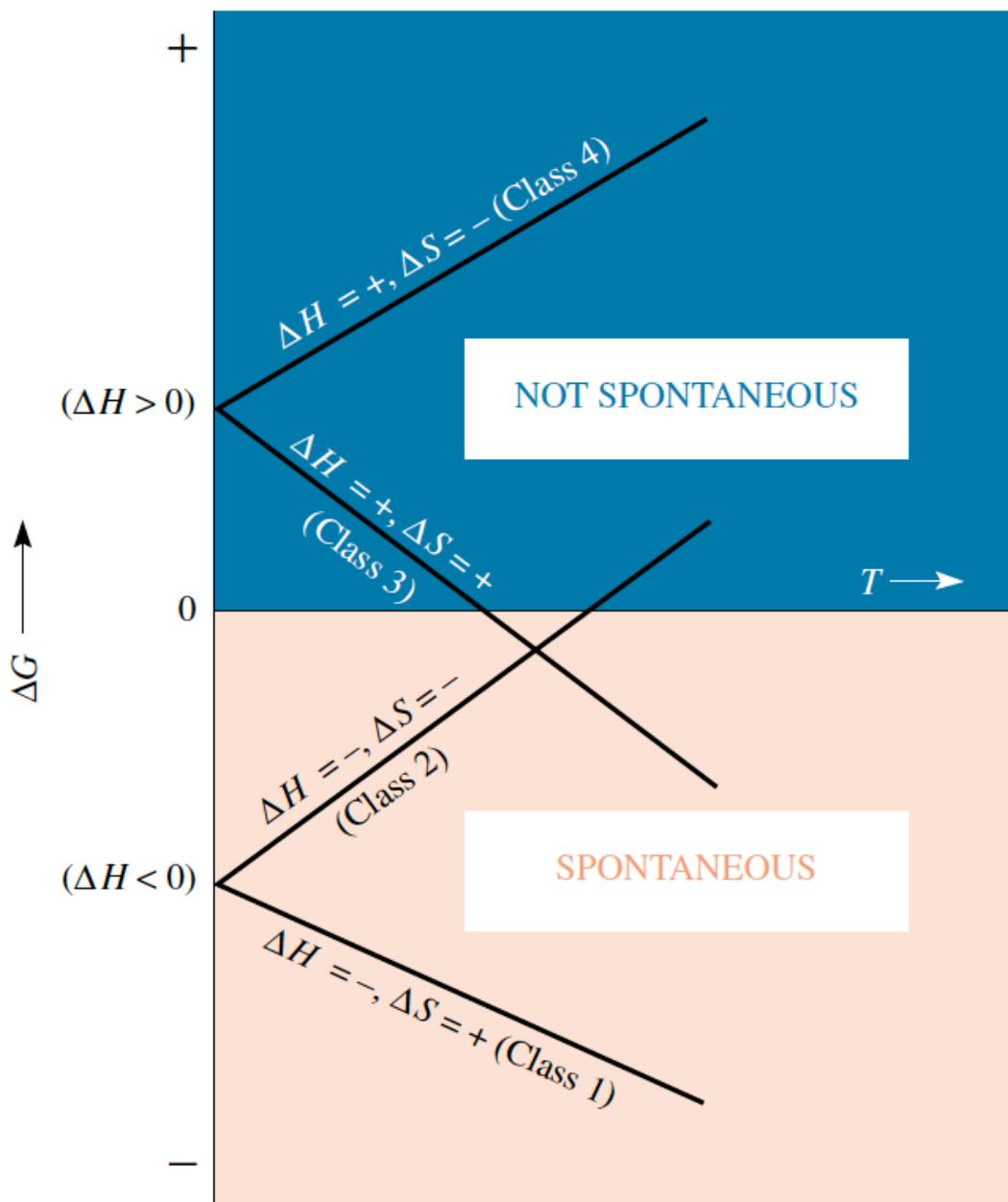


Figura 15-15 Um gráfico representação da dependência de ΔG e espontaneidade na temperatura para cada uma das quatro classes de reações listadas no texto e em Tabela 15-7.

Quando ΔH e ΔS têm sinais opostos (classes 1 e 4), eles agem na mesma direção, então a direção da mudança espontânea não depende da temperatura. Quando ΔH e ΔS têm os mesmos sinais (classes 2 e 3), seus efeitos se opõem, então mudanças na temperatura pode fazer com que um fator ou outro domine, e a espontaneidade depende temperatura. Para a classe 2, diminuir a temperatura diminui a importância do termo $T\Delta S$ desfavorável, então a reação torna-se favorável ao produto em temperaturas mais baixas. Para a classe 3, o aumento da temperatura aumenta a importância do termo $T\Delta S$ favorável, então a reação torna-se favorável ao produto em temperaturas mais altas.

Podemos estimar a faixa de temperatura na qual uma reação química na classe 2 ou 3 se torna espontânea avaliando ΔH^0_{rxn} e ΔS^0_{rxn} a partir de dados tabulados. A temperatura na qual $\Delta G^0_{rxn} = 0$ é o limite de temperatura da espontaneidade. O sinal

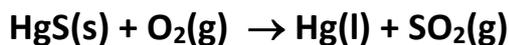
de ΔS^0_{rxn} nos diz se a reação é espontânea abaixo ou acima desse limite (Tabela 15-7).

TABLE 15-7 *Thermodynamic Classes of Reactions*

Class	Examples	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	Temperature Range of Spontaneity
1	$2\text{H}_2\text{O}_2(\ell) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(\text{g})$	-196	+126	All temperatures
	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\ell) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$	-72.8	+114	All temperatures
2	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-176	-285	Lower temperatures (<619 K)
	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-233	-424	Lower temperatures (<550 K)
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	+176	+285	Higher temperatures (>619 K)
	$\text{CCl}_4(\ell) \longrightarrow \text{C}(\text{graphite}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	+135	+235	Higher temperatures (>517 K)
4	$2\text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2(\ell)$	+196	-126	Nonspontaneous, all temperatures
	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$	+285	-137	Nonspontaneous, all temperatures

EXEMPLO 15-19 Faixa de Temperatura de Espontaneidade

O sulfeto de mercúrio (II) é um mineral vermelho escuro chamado cinábrio. O mercúrio metálico é obtido aquecendo o sulfeto em uma quantidade limitada de ar. Estime a faixa de temperatura na qual a reação padrão é favorecida para o produto.



Plano

Avaliamos ΔH^0_{rxn} e ΔS^0_{rxn} e suponha que seus valores sejam independentes da temperatura. Encontramos que ambos os fatores são favoráveis à espontaneidade.

Solução:

Do Apêndice K:

	HgS(s)	O ₂	Hg(ℓ)	SO ₂ (g)
ΔH^0_{f} kJ/mol:	-58.2	0	0	-296.8
S^0 , J/mol·K:	82.4	205.0	76.0	248.1

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{rxn}} &= \Delta H^0_{\text{f Hg}(\ell)} + \Delta H^0_{\text{f SO}_2(\text{g})} - [\Delta H^0_{\text{f HgS}(\text{s})} + \Delta H^0_{\text{f O}_2(\text{g})}] \\ &= 0 - 296.8 + 58.2 - 0 = -238.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{rxn}} &= S^0_{\text{Hg}(\ell)} + S^0_{\text{SO}_2(\text{g})} - [S^0_{\text{HgS}(\text{s})} + S^0_{\text{O}_2(\text{g})}] \\ &= 76.02 + 248.1 - [82.4 + 205.0] = +36.7 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

ΔH^0_{rxn} é negativo e ΔS^0_{rxn} é positivo, então a reação é favorecida pelo produto em todas as temperaturas. A reação inversa é, portanto, não espontânea em todas as temperaturas.

O fato de uma reação ser favorecida pelo produto em todas as temperaturas não significa que a reação ocorre com rapidez suficiente para ser útil em todas as temperaturas. De fato, Hg(l) é obtido a partir de HgS(s) por esta reação a uma taxa razoável apenas em altas temperaturas.

EXEMPLO 15-20 Faixa de Temperatura de Espontaneidade

Estime a faixa de temperatura para a qual a reação padrão a seguir é favorecida para o produto.



Plano

Quando procedemos como no Exemplo 15-19, descobrimos que ΔS^0_{rxn} é favorável à espontaneidade, enquanto ΔH^0_{rxn} é desfavorável. Assim, sabemos que a reação se torna favorecida para os produtos acima de algumas temperaturas. Podemos definir ΔG^0 igual a zero na equação $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ e resolver para a temperatura na qual o sistema está em equilíbrio. Isso representará que acima desta temperatura a reação seria favorecida pelo produto.

Solução

Do Apêndice K:

	SiO ₂ (s)	C(graphite)	Cl ₂ (g)	SiCl ₄ (g)	CO(g)
ΔH^0_{f} , kJ/mol:	-910.9	0	0	-657.0	-110.5
S^0 , J/mol·K:	41.84	5.740	223.0	330.6	197.6

$$\begin{aligned}
\Delta H_{\text{rxn}}^0 &= [\Delta H_{\text{f}}^0 \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2 \Delta H_{\text{f}}^0 \text{CO}(\text{g})] - [\Delta H_{\text{f}}^0 \text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \Delta H_{\text{f}}^0 \text{C}(\text{graphite}) + 2 \Delta H_{\text{f}}^0 \text{Cl}_2(\text{g})] \\
&= [(-657.0) + 2(-110.5)] - [(-910.9) + 2(0) + 2(0)] \\
&= +32.9 \text{ kJ/mol} \\
\Delta S_{\text{rxn}}^0 &= S_{\text{SiCl}_4(\text{g})}^0 + 2S_{\text{CO}(\text{g})}^0 - [S_{\text{SiO}_2(\text{s})}^0 + 2S_{\text{C}(\text{graphite})}^0 + 2S_{\text{Cl}_2(\text{g})}^0] \\
&= [330.6 + 2(197.6)] - [41.84 + 2(5.740) + 2(223.0)] \\
&= 226.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 0.2265 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}
\end{aligned}$$

Quando $\Delta G^0 = 0$, nem a reação direta nem a inversa é favorecida. Vamos encontrar a temperatura na qual $\Delta G^0 = 0$ e o sistema está em equilíbrio.

$$\begin{aligned}
0 &= \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\
\Delta H^0 &= T \Delta S^0 \\
T &= \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{+32.9 \text{ kJ/mol}}{+0.2265 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}} \\
&= 145 \text{ K}
\end{aligned}$$

Em temperaturas acima de 145 K, o termo $T\Delta S^0$ seria maior ($-T\Delta S^0$ seria mais negativo) do que o termo ΔH^0 , o que tornaria ΔG^0 negativo; então a reação seria favorável ao produto acima de 145 K. Em temperaturas abaixo de 145 K, o termo $T\Delta S^0$ seria menor do que o termo ΔH^0 , o que tornaria ΔG^0 positivo; então a reação seria favorecida para o reagente abaixo de 145 K.

No entanto, 145 K (-128°C) é uma temperatura muito baixa. Para todos os efeitos práticos, a reação é favorável ao produto em todas as temperaturas, menos as muito baixas. Na prática, a reação é realizada de 800°C a 1000°C devido à maior velocidade de reação nessas temperaturas mais altas, o que dá uma velocidade útil e econômica de produção de SiCl_4 , um importante produto químico industrial.