

Física II (4302112)

Turma T2 - noturno

Energia livre de Helmholtz e de Gibbs

Profa. Luciana V. Rizzo

Entalpia (H)

(relembrando)

Entalpia (H)

- Entalpia no contexto da termoquímica: energia que deve ser liberada ou absorvida para que ocorra uma reação química ou transformação física

$$H = U + PV$$

- Entalpia é uma função de estado: sua variação depende apenas dos estados inicial e final, sendo independente do processo $\Delta H = H_2 - H_1$
- O que significa uma variação da entalpia?

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dU = dQ - PdV$$

$$dH = dQ - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP$$

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

Se o processo for isobárico (o que comum em experimentos à pressão ambiente):

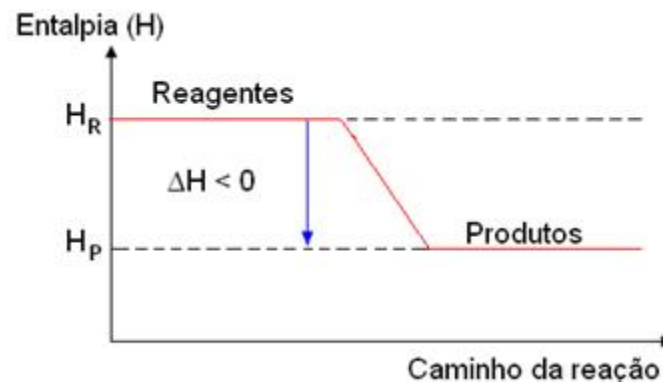
$$\boxed{dH = dQ \quad (P \text{ cte})}$$

A variação de H é igual ao calor fornecido/
liberado pelo sistema a pressão constante

Entalpia

- Processo exotérmico ($\Delta H < 0$): ocorre liberação de calor para a vizinhança. Exemplos:

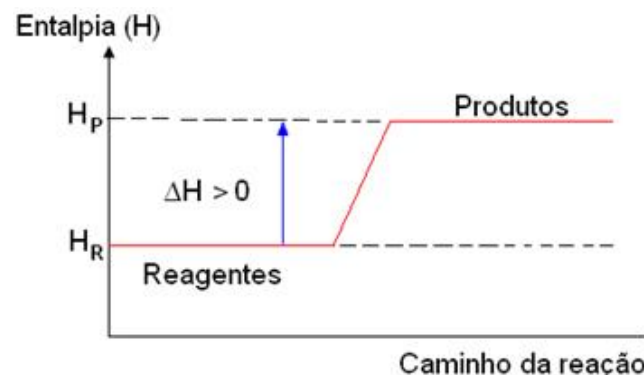
- Combustão
- Condensação, solidificação
 $Q < 0 \rightarrow \Delta H < 0$ (P cte)
 $Q < 0 \rightarrow \Delta U < 0$ (V cte)



- Processo endotérmico ($\Delta H > 0$): o sistema absorve calor da vizinhança. Exemplos:

- Vaporização, fusão
- Eletrólise da água

$$Q > 0 \rightarrow \Delta H > 0 \text{ (} P \text{ cte)}$$
$$Q > 0 \rightarrow \Delta U > 0 \text{ (} V \text{ cte)}$$



Exemplo: entalpias de formação e de combustão (1 bar, 298 K)

Substância	Entalpia de formação (ΔH_f°)	
	kcal/mol	kJ/mol
Ca (s)	Zero	Zero
CaO (s)	-151,9	-634,9
Ca(OH) ₂ (s)	-235,8	-985,6
C (grafite)	Zero	Zero
C (diamante)	+0,5	+2,1
CO (g)	-26,4	-110,3
CO ₂ (g)	-94,1	-393,3
CH ₄ (g)	-17,9	-74,8
CH ₃ OH (l)	-57,0	-238,2
CS ₂ (l)	+21,0	+87,8

Substância	Fórmula	Entalpia de combustão	
		kcal/mol	kJ/mol
Metano	CH ₄ (g)	-212,8	-889,5
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-372,8	-1.558,3
Acetileno	C ₂ H ₂ (g)	-310,6	-1.298,3
Benzeno	C ₆ H ₆ (l)	-781,0	-3.264,6
Etanol	C ₂ H ₅ OH (l)	-326,7	-1.365,6
Ácido acético	CH ₃ COOH (l)	-209,4	-875,3
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (g)	-673,0	-2.813,1
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-1.348,9	-5.638,4

Outros potenciais termodinâmicos

F: Energia de Helmholtz

G: Energia de Gibbs

Vamos considerar um sistema em equilíbrio térmico com a vizinhança (ou seja, em contato com um reservatório térmico que garante a estabilidade da temperatura). Se houver mudança no estado do sistema com trocas de calor, temos, pela 2ª Lei da Termodinâmica:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \rightarrow TdS \geq dQ$$

Vamos considerar dois caminhos possíveis:

- Troca de calor a T e V constantes
- Troca de calor e T e P constantes

- Troca de calor a T e V constantes

$$dU = dQ - PdV \rightarrow dU = dQ$$

$$TdS \geq dQ \rightarrow TdS \geq dU \rightarrow dU - TdS \leq 0$$

$$dF = dU - TdS$$

$$F = U - TS$$

Energia de Helmholtz

- Troca de calor a T e P constantes

$$dH = dQ + VdP \rightarrow dH = dQ$$

$$TdS \geq dQ \rightarrow TdS \geq dH \rightarrow dH - TdS \leq 0$$

$$dG = dH - TdS$$

$$G = H - TS$$

Energia de Gibbs

Critérios para transformações espontâneas

Os sistemas se transformam espontaneamente no sentido de diminuir F e G:

$$dF_{T,V} \leq 0$$

$$dG_{T,P} \leq 0$$

G é muito utilizado para avaliar a espontaneidade de reações químicas que ocorrem em contato com o reservatório de pressão e temperatura da atmosfera, que mantém T e P constantes.

Se $\Delta G < 0$ quando a reação avança, então há tendência à conversão dos reagentes em produtos.

Se $\Delta G > 0$ quando a reação avança, então a reação inversa é espontânea.

Energia de Helmholtz - interpretação

F equivale ao trabalho máximo que poderia ser realizado a partir da energia de um sistema se ele fosse destruído.

$$dU = dQ - dW \rightarrow dQ = dU + dW$$

$$TdS \geq dQ \rightarrow TdS \geq dU + dW \rightarrow -dW \geq dU - TdS = dF$$

Se os processos forem reversíveis, o trabalho é máximo, e a desigualdade se transforma em uma igualdade:

Energia “livre” para
realizar trabalho

$$dF = -dW_{max}$$

$$F = U - TS:$$

F é a energia interna do sistema (U) menos uma contribuição que é armazenada como energia de movimento térmico (TS). Essa energia térmica não pode ser utilizada para obter movimento organizado na vizinhança (trabalho), de modo que apenas a quantidade U-TS é que pode ser utilizada para realizar trabalho caso o sistema seja destruído.

Energia de Gibbs - interpretação

G equivale ao trabalho máximo diferente do trabalho de expansão que poderia ser realizado a partir da energia de um sistema se ele fosse destruído.

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + d(PV)$$
$$dH = dQ - dW + d(PV)$$

$dU = dQ - dW$

Trabalho total:
 $W_{\text{expansão}} + W_{\text{outro}}$

$$dG_{T,P} = dH - TdS \rightarrow dG_{T,P} = dQ - dW + d(PV) - TdS$$
$$dG_{T,P} = dQ - dW_{\text{expansão}} - dW_{\text{outro}} + PdV + VdP - TdS$$

$= TdS$ se o processo for reversível

$= 0$ (P cte)

$$dG_{T,P} = TdS - dW_{\text{outro}} - TdS$$

$$dG = -dW_{\text{max,outro}}$$

Exemplos de trabalho diferente do trabalho de expansão: trabalho da força elétrica, trabalho mecânico da elevação de uma coluna de líquido

Exemplo: variação da energia de Gibbs na formação de substâncias

Table 19.3 • Standard Molar Free Energies of Formation of Some Substances at 298 K

Element/Compound	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Element/Compound	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂ (g)	0	CO ₂ (g)	-394.4
O ₂ (g)	0	CH ₄ (g)	-50.87
N ₂ (g)	0	H ₂ O(g)	-228.6
C(graphite)	0	H ₂ O(l)	-237.2
C(diamond)	2.900	NH ₃ (g)	-16.4
CO(g)	-137.2	Fe ₂ O ₃ (s)	-742.2

Atkins, física-química. LTC, 2008 . v. 1.

Obs: para elementos em seu estado padrão, $\Delta G=0$.

Como se mede ΔG ?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$P \text{ cte}$

$$\Delta H = \Delta Q$$

Para medir ΔH , basta medir a quantidade de calor trocada no processo (calorimetria)

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \int \frac{C_P dT}{T}$$

Para medir ΔS , variar a temperatura em passos pequenos e medir a troca de calor em cada passo (calorimetria)

Exemplo: eletrólise da água

Dados (1 bar, 298K): $\Delta H = 286 \frac{kJ}{mol_{H_2O}}$

$\Delta S_{H_2O} = 70 \frac{J}{K.mol_{H_2O}}$; $\Delta S_{H_2} = 131 \frac{J}{K.mol_{H_2}}$; $\Delta S_{O_2} = 205 \frac{J}{K.mol_{O_2}}$

$\Delta S = \Delta S_{produtos} - \Delta S_{reagentes}$

$\Delta S = \left(131 + \frac{1}{2} 205 \right) - 70 = 163,5 \frac{J}{K.mol_{H_2O}}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G = 286.10^3 - 298.163,5$

$\Delta G = 237 \frac{kJ}{mol_{H_2O}}$

Equivale ao trabalho da força elétrica
(trabalho que não é de expansão)

