

# Energia de Gibbs

Peter Wilhelm Tiedemann

Edição: Talita Marcília De Oliveira Silva

Coordenação: Guilherme Andrade Marson

Apoio: Sociedade Brasileira de Química

Energia de Gibbs é uma função termodinâmica que permite prever se um processo é espontâneo. Observamos, por exemplo, o desabrochar **espontâneo** de uma flor. Mas este é um processo bastante complicado e, normalmente, não é estudado como uma só etapa, mas dividido em várias etapas. É um exercício interessante pensar em tudo o que intervém no abrir de uma flor, começando pela luz que vem do Sol.

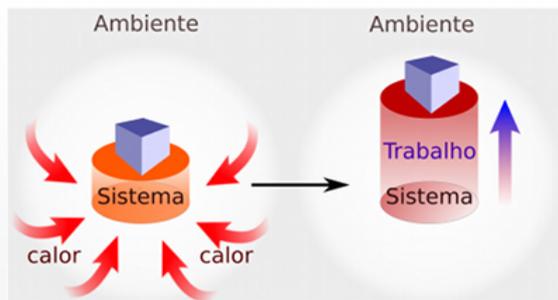
Mais fácil é pensar na queda de um objeto. Por exemplo, quando uma bola cai, sua energia potencial transforma-se em energia cinética e, quando ela bate no chão, ocorre uma colisão elástica e a energia cinética é novamente transformada em potencial. Só que a bola não alcança a altura original. Parte da energia mecânica (potencial mais cinética) é perdida. Perdida, como? Ouve-se um som quando a bola atinge o solo, o que significa que uma onda sonora se propaga no ambiente. Essa onda carrega parte da energia potencial original da bola. A onda sonora desaparece, sendo sua energia convertida em energia térmica das moléculas do ar. Parte da energia potencial da bola também é transformada em energia térmica das moléculas da própria bola e das moléculas do local em que ela bate. Dessa forma, energia é dissipada no **sistema** (a bola) e no **ambiente** (solo e ar). A queda da bola, uma vez liberada, é espontânea.

## A dissipação da energia torna os processos espontâneos

É importante notar que, num processo **espontâneo**, energia é dissipada. Ela é conservada, ela não é perdida, mas ela se espalha, transformando-se numa energia menos útil, que não pode mais ser usada para realizar um trabalho. Quando a energia se dissipa, ela se transforma na energia do movimento térmico das moléculas. Essa é uma energia dita degradada por não servir para a realização de trabalho. Pode parecer que, num processo **espontâneo**, ocorre diminuição de energia. Na queda de um objeto, este diminui sua energia potencial; numa reação química, os produtos têm energia menor que os reagentes. **Mas não é essa diminuição de energia que torna um processo espontâneo; é a dissipação da energia.**

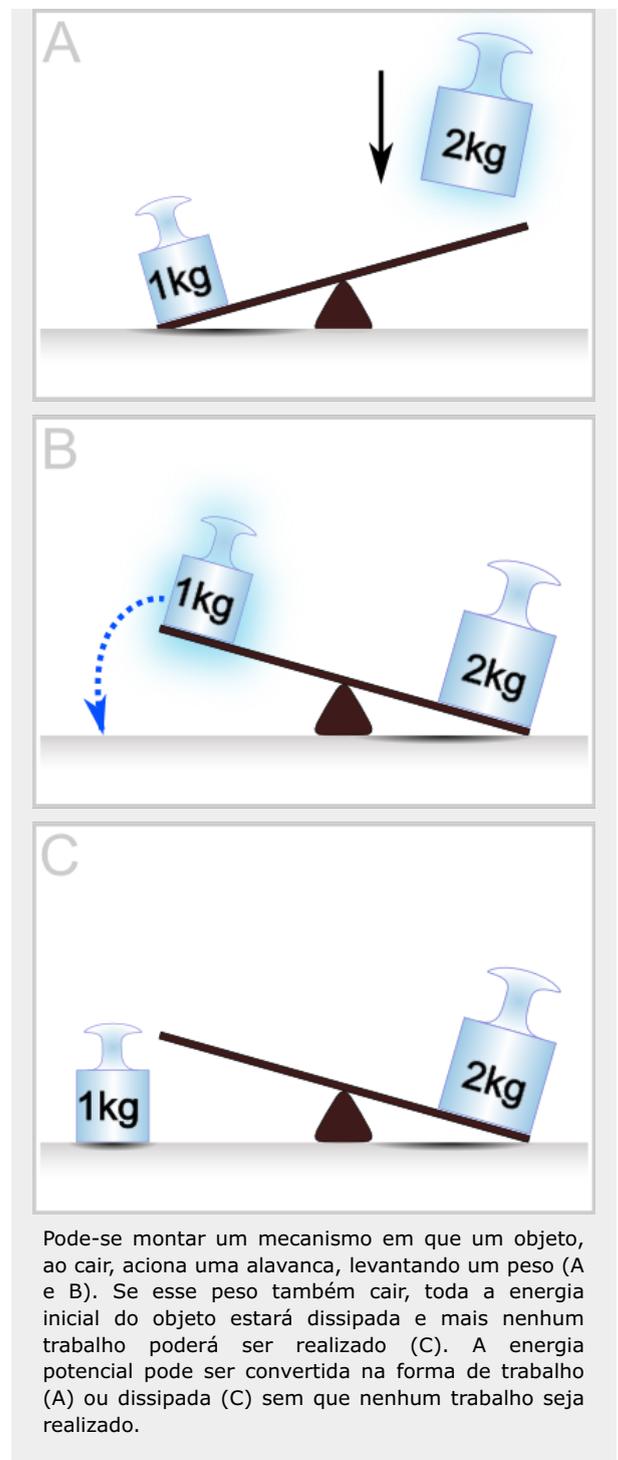
Sempre que energia pode se dissipar e o processo não é impedido (por exemplo, segurando um objeto, mantendo reagentes separados) ocorre um processo espontâneo. A energia se dissipa tanto no **sistema**, quanto no ambiente.

Figura 1: Sistema e ambiente



Sistema é aquilo em que se está interessado ao se observar um processo; é aquilo em que se focaliza a atenção. Tudo o que não é o sistema, é chamado de ambiente. A separação entre sistema e ambiente pode ser física ou apenas imaginária. O conjunto, sistema mais ambiente, muitas vezes, é chamado de universo. É necessário que entre sistema e ambiente haja bom contato térmico e mecânico, de modo que possa haver troca de calor entre um e outro e trabalho possa ser realizado, pelo sistema no ambiente ou pelo ambiente sobre o sistema. Um trabalho é realizado **por um sistema**, por exemplo, se ele se expandir e levantar um peso no ambiente. Um trabalho é realizado **sobre um sistema**, por exemplo, se uma mola é comprimida nele.

Conservação e dissipação de energia



### A dispersão de energia é quantificada pela Entropia

Para medir ou quantificar a dispersão da energia, foi definida uma grandeza termodinâmica chamada **entropia** (representada pela letra  $S$ ). Quando há dispersão de energia, a entropia aumenta. Então, como a entropia final é maior que a inicial, a variação de entropia ( $\Delta S$ ) é positiva. Escreve-se:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} > 0$$

Como energia é dissipada no **sistema** e no ambiente, há variação de entropia em ambos, podendo-se calcular a variação de entropia total.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

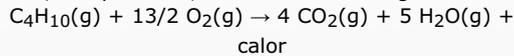
### Entropia e Reações Químicas

Em Química, é interessante analisar algumas transformações do ponto de vista da variação de **entropia**,

ou seja, da dissipação de energia.

#### Caixa de Texto 1

Os coeficientes estequiométricos numa equação química podem ser considerados quantidades de matéria (expressas em mols). No caso da combustão do butano, nos reagentes há  $1 + 13/2 = 7,5$  mols de gás e, nos produtos,  $4 + 5 = 9$  mols de gás



Como quantidades de gás e volumes de gás, nas mesmas condições de pressão e temperatura, guardam proporções iguais, pode-se dizer também que há 7,5 volumes de gás nos reagentes e 9 volumes nos produtos.

A reação de combustão do butano é exotérmica:



A energia liberada na reação dissipa-se no ambiente, aumentando a **entropia** deste ( $\Delta S_{\text{amb}} > 0$ ). No **sistema** também ocorre um aumento de entropia ( $\Delta S_{\text{sis}} > 0$ ) porque de 7,5 volumes gasosos nos reagentes passa-se a 9 volumes gasosos nos produtos (*veja Caixa de Texto 1*), o que corresponde a energia mais dispersa nos produtos. Logo, a combustão do butano, uma vez iniciada, é espontânea.

A combustão do acetileno também é **exotérmica**, o que significa que a energia da reação se dissipa **no ambiente**:



Porém, **no sistema** não há dissipação de energia. No sistema ocorre concentração de energia devido à redução de volume gasoso, de 3,5 nos reagentes ( $1 + 2,5$ ) a 3 ( $1+2$ ) nos produtos.

Portanto, no caso da combustão do acetileno, olhando apenas para o sistema, chegar-se-ia à conclusão de que a reação não é espontânea. Porém, a experiência nos mostra que esta reação é **espontânea**, o que se deve ao fato de que **a energia dissipada no ambiente compensa a energia concentrada no sistema**.

O caso da combustão do acetileno nos mostra porque se procurou outra maneira de considerar o balanço entre dissipação e concentração de energia no sistema e no ambiente.

### Energia de Gibbs

O caso de reações como a combustão do acetileno ilustra o problema de se usar a **entropia** para verificar se um processo é **espontâneo** ou não. É preciso olhar tanto para o **sistema** quanto para o ambiente. Aí a definição do sistema fica meio sem sentido, já que é preciso levar em conta o todo. Para resolver a questão foi definida uma nova grandeza termodinâmica, chamada **energia de Gibbs**, representada pela letra **G**.

A variação da energia de Gibbs ( **$\Delta G$** ) é definida, a **pressão e temperatura constantes**:

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

A pressão e temperatura constantes, a variação de entalpia ( $\Delta H$ , *a calor envolvido na reação*) e a variação de entropia ( $\Delta S$ , *a energia dissipada*) se referem apenas ao sistema (não é necessário usar índices (sis), pois fica implícito que tudo diz respeito ao sistema).

Note que a equação acima é, na realidade, a equação anterior reescrita:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

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

A variação de entropia ( $\Delta S$ ) na expressão da energia de Gibbs é a variação de entropia do sistema ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ).

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) diz respeito à energia dissipada / absorvida na reação e corresponde a  $\Delta S_{\text{amb}}$ . Se a reação dissipa energia no ambiente (exotérmica,  $\Delta H < 0$ ), a entropia do ambiente aumenta, ou seja  $\Delta S_{\text{amb}} > 0$ . Se a reação absorve energia do ambiente (endotérmica,  $\Delta H > 0$ ), a

entropia do ambiente diminui, isto é  $\Delta S_{\text{amb}} < 0$ .

A variação de energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) corresponde à variação de entropia total, no sistema e no ambiente,  $\Delta S_{\text{total}}$ .

#### Caixa de Texto 2

A expressão energia de Gibbs não é perfeitamente correta. A variação de entropia é a medida da dissipação de energia. Quando ocorre uma transformação espontânea, a entropia total (sistema mais ambiente) aumenta. Logo, entropia é criada, ao contrário de energia, que é conservada. Mas energia de Gibbs não é conservada! Se entropia é criada, isto é, aumenta ( $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ), energia de Gibbs diminui ( $\Delta G < 0$ , por conta da troca de sinais nas equações da energia de Gibbs e da entropia total), isto é, desaparece. A energia de Gibbs só tem unidades de energia porque é uma entropia, dada em  $\text{J} \times \text{K}^{-1}$  (joule por kelvin) multiplicada por uma temperatura, mas não é uma energia, porque não é conservada. Essa situação não é nova na Química: densidade e concentração também podem ter as mesmas unidades (por exemplo,  $\text{g/mL}$ ), mas são conceitualmente diferentes.

Na expressão da energia de Gibbs,  $\Delta S$ , que se refere ao **sistema**, tem sinal negativo e, na expressão da **entropia total**,  $\Delta S_{\text{sis}}$  tem sinal positivo. De fato, há uma inversão de sinais nas equações, de modo que, quando a entropia aumenta ( $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ), a energia de Gibbs diminui ( $\Delta G < 0$  veja Caixa de Texto 2).

### Casos possíveis para os sinais de $\Delta H$ , $\Delta S$ e $\Delta G$

Quatro casos podem ser considerados quanto aos sinais de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  na expressão da variação da energia de Gibbs:

- 1) Quando  **$\Delta H < 0$**  (transformação **exotérmica**, energia se dissipa no ambiente) e  **$\Delta S > 0$**  (energia se dissipa no sistema), tem-se sempre  **$\Delta G < 0$**  e a transformação é sempre espontânea. É o caso da combustão do butano.
- 2) Quando  **$\Delta H > 0$**  (transformação **endotérmica**, energia sai do ambiente, provocando uma diminuição de **entropia** do ambiente) e  **$\Delta S < 0$**  (energia se concentra no sistema), tem-se sempre  **$\Delta G > 0$**  e o processo não é **espontâneo** no sentido considerado (só será espontâneo no sentido inverso)
- 3) Quando  **$\Delta H < 0$**  (transformação **exotérmica**, energia se dissipa no ambiente) e  **$\Delta S < 0$**  (energia se concentra no sistema),  $\Delta G$  será negativo se o termo  $\Delta H$  dominar e será positivo, se o termo  $T\Delta S$  dominar. O primeiro é chamado termo entálpico e o segundo, termo entrópico. O termo entrópico poderá ser desprezível a baixas temperaturas, de modo que  **$\Delta G < 0$**  e o processo espontâneo. É o caso da reação de combustão do acetileno. Outro exemplo é a condensação de um gás. Para ocorrer condensação, é preciso tirar energia do gás, energia que se dissipa no ambiente. Por outro lado, devido à diminuição de volume do **sistema**, ao passar do estado gasoso para o líquido, há uma diminuição de entropia no sistema.
- 4) Quando  **$\Delta H > 0$**  (transformação **endotérmica**, diminuição de entropia do ambiente) e  **$\Delta S > 0$**  (energia se dissipa no sistema),  $\Delta G$  será negativo a altas temperaturas, quando o termo entrópico predominará. A dissolução do cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , enquadra-se nesse caso. A dissolução é **endotérmica** (o recipiente se resfria), mas há um grande aumento de entropia no **sistema** quando os **íons** do cristal passam para a **solução**, ganhando maior mobilidade, o que significa energia mais dispersa. Há um decréscimo de entropia devido à **solvatação** dos íons, mas, no cômputo geral, a entropia do sistema aumenta. Outro exemplo é a fusão. Para esse fenômeno ocorrer, é preciso fornecer energia (processo **endotérmico**, diminuição de entropia no ambiente), mas, ao se formar o líquido, há dispersão de energia no sistema.

### $\Delta G$ e equilíbrio químico: no equilíbrio, a energia de Gibbs é mínima

A energia de Gibbs é muito importante no estudo dos equilíbrios químicos. Um **sistema** sempre tende

espontaneamente ao equilíbrio. Se, numa determinada transformação química, a concentração de reagentes for maior do que no equilíbrio, para que este seja alcançado, deverá haver a formação de mais produtos. Logo, a transformação ocorrerá espontaneamente no sentido de formação de produtos, sentido em que haverá, portanto, diminuição de energia de Gibbs ( $\Delta G < 0$ ). Se a concentração de produtos for maior do que no equilíbrio, a transformação ocorrerá espontaneamente no sentido da formação de reagentes, também com diminuição de energia de Gibbs. Dessa forma, no equilíbrio, a energia de Gibbs é mínima.

#### Caixa de Texto 3

Antigamente a energia de Gibbs era chamada de energia livre de Gibbs ou, simplesmente, energia livre. Muitos ainda a chamam assim, mas a IUPAC não aceita mais esse nome. Essa designação obsoleta vem do fato de a variação de energia de Gibbs ser igual ao trabalho útil que o sistema pode realizar.

$$\Delta G = W_u$$

Trabalho útil ( $W_u$ ) é todo trabalho que não envolve variação de volume do sistema, podendo ser, por exemplo, trabalho elétrico. A energia livre seria a energia disponível para a realização desse trabalho. No entanto, uma transformação pode ter um  $\Delta G$  negativo, sendo, dessa forma, espontânea, mas trabalho útil pode não ser realizado. Por exemplo, adicionando-se zinco metálico a uma solução de sulfato de cobre, forma-se cobre metálico e o zinco passa para a solução na forma de íons de zinco. Ocorre uma reação química, mas nenhum trabalho elétrico é realizado. Para isso acontecer, é necessário arrumar o sistema. No caso, isso significa construir uma pilha, montando um eletrodo de cobre, outro de zinco e ligar as soluções iônicas por meio de uma ponte salina e os metais por meio de um circuito externo com um voltímetro. Aí aparece uma corrente elétrica e um trabalho é realizado. Portanto, só em condições especiais  $\Delta G$  corresponde a um trabalho útil efetivamente realizado. Além disso, a expressão vale apenas em condições de equilíbrio e um sistema em equilíbrio não pode realizar nenhum trabalho, pois não sofre nenhuma alteração macroscópica. Logo  $\Delta G$  nunca corresponde a um trabalho efetivamente realizado. Por isso a IUPAC passou a falar apenas em energia de Gibbs, abolindo o termo *livre*.

#### Prevendo se uma reação química é espontânea: $\Delta G$ ou $\Delta S$ ?

Para se saber se um processo é **espontâneo**, a energia de Gibbs é mais fácil de aplicar do que a **entropia**, pois basta concentrar-se no **sistema**, enquanto a **entropia** requer que se preste atenção tanto no **sistema** quanto no ambiente. No entanto, há um movimento de se abandonar a energia de Gibbs e analisar transformações químicas apenas do ponto de vista da entropia. Criou-se a expressão análise de entropia para isso. Ocorre que entropia e energia de Gibbs são grandezas redundantes, além de haver concepções errôneas a respeito desta última (*Caixas de Texto 2 e 3*).

Entretanto, o mesmo pode ser dito da entropia. Até fins do século passado era comum relacionar-se um aumento de entropia com um aumento de desordem no sistema ou no ambiente. Dava-se o exemplo do baralho de cartas, inicialmente ordenado e depois, embaralhado, atribuindo-se a esse processo "espontâneo" um aumento de entropia. Esse equívoco perdurou por décadas e tem origens históricas. No entanto, a percepção de desordem é um atributo humano, não tendo nada a ver com termodinâmica. Há muitos processos em que a desordem diminui, tanto no sistema, como no ambiente, mas mesmo assim, são espontâneos. O que ocorre é que a energia se dispersa.