

FUNÇÕES DE ESTADO TERMODINÂMICAS: ENTALPIA E ENERGIA LIVRE

Parte 2

[texto baseado nas seções 3.5, 3.6 e 3.9 de *Physical Chemistry*, P. Atkins e J. de Paula, Freeman 2006]

As energias livres de Helmholtz e Gibbs

Além da entalpia, duas outras funções de estado são muito utilizadas na termodinâmica, na termoquímica, na físico-química e na bioquímica. Ambas são denominadas **energias livres**, mas são diferentes e recebem “adjetivos” de origem histórica, relacionada com físicos que as definiram.

A **energia livre de Helmholtz**, F , é definida como a diferença entre a energia interna e o produto temperatura \times entropia,

$$F \equiv E_{\text{int}} - TS.$$

A origem do nome energia “livre” está relacionada não à própria função, mas a sua variação, pois

$$dF = dE_{\text{int}} - d(TS) = dE_{\text{int}} - SdT - TdS.$$

Se substituirmos $dE_{\text{int}} = dQ + dW$, da primeira lei da termodinâmica (“conservação de energia”) para fluidos, e lembrarmos que a variação de entropia é definida para um processo reversível como $dS \equiv \frac{dQ}{T}$, temos para uma variação infinitesimal da energia livre de Helmholtz

$$dF = dE_{\text{int}} - SdT - TdS = (dQ + dW) - SdT - TdS = (TdS + dW) - SdT - TdS,$$

ou seja,

$$dF = dW - SdT.$$

Em um processo a temperatura constante ($dT = 0$), **a energia livre de Helmholtz é a energia “livre para se transformar em trabalho mecânico”!** Ou seja,

$$\Delta F = W \quad (\text{processo reversível a } T \text{ constante}).$$

É possível mostrar que esse é o máximo trabalho que se pode extrair de um processo qualquer (reversível ou não) que conecta dois estados de um sistema termodinâmico.

QUESTÃO Qual é a variação de energia livre de Helmholtz de um mol de gás ideal monoatômico, numa expansão isotérmica à temperatura de 25°C, em que o volume varia de um litro para dois litros? Qual é o máximo trabalho que se pode extrair dessa expansão?

A **energia livre de Gibbs**, G , é definida como a diferença entre a entalpia e o produto temperatura \times entropia,

$$G \equiv H - TS,$$

ou como a soma da energia livre de Helmholtz com o produto pressão \times volume,

$$G \equiv F + PV.$$

Obviamente, as duas definições são equivalentes, pois

$$H - TS = E_{\text{int}} + PV,$$

e

$$F = E_{\text{int}} - TS,$$

de modo que

$$G \equiv H - TS = F + PV = E_{\text{int}} - TS + PV.$$

Mas qual o significado físico dessa “sopa de letras”?

A origem do nome energia “livre” está relacionada não à própria função, mas com sua variação, pois

$$dG = dH - d(TS) = dH - SdT - TdS.$$

Se substituirmos, da definição de entalpia, $dH = dE_{\text{int}} + d(PV) = dQ + VdP$ (uma vez que $dE_{\text{int}} = dQ - PdV$), e lembrarmos da definição de entropia, $dQ = TdS$, temos para uma variação infinitesimal da energia livre de Gibbs,

$$dG = dH - SdT - TdS = (dQ + VdP) - SdT - TdS = (TdS + VdP) - SdT - TdS$$

ou seja,

$$dG = -SdT + VdP.$$

Portanto, para um processo a **temperatura e pressão constantes**,

$$dG = -SdT + VdP = 0 \quad (\text{temperatura e pressão constantes})$$

a variação da energia livre de Gibbs deve ser nula!

É exatamente essa condição $dG(T, P \text{ constantes}) = 0$ que é utilizada para analisar reações químicas. O significado físico deve ficar mais claro nos exemplos.

QUESTÃO. *Vimos acima que a variação da energia livre de Gibbs pode ser escrita na forma $dG = dH - SdT - TdS$. Qual é a relação entre a variação de entalpia e a variação de entropia numa reação química, se o sistema permanece à mesma temperatura e à mesma pressão?*

As energias livres e a segunda lei da termodinâmica

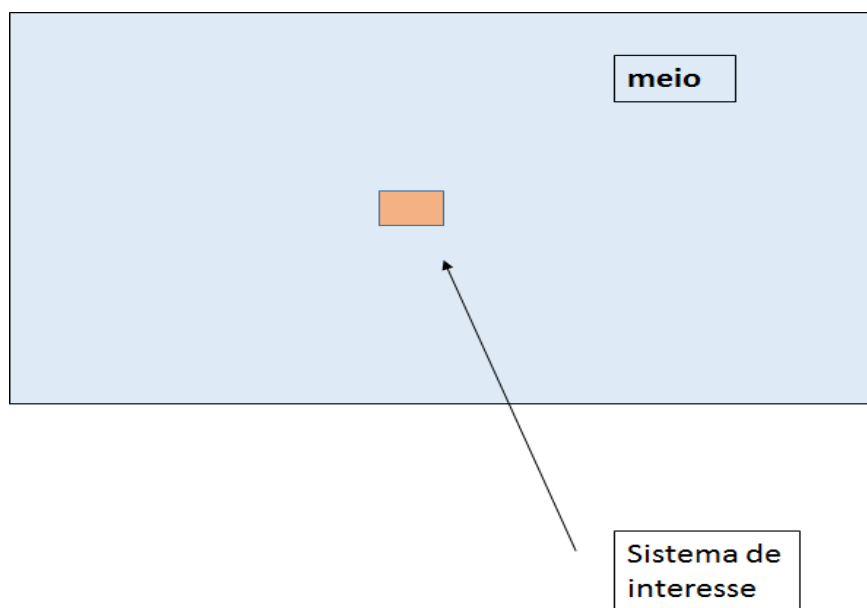
A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia S de um sistema isolado não pode diminuir, o que estabelece um critério para a ocorrência espontânea de processos termodinâmicos nesse tipo de sistema. Em linguagem matemática,

$$\Delta S(\text{sistema isolado}) \geq 0.$$

Para processos teóricos (idealizados) reversíveis, podemos ter a igualdade, $\Delta S(\text{sistema isolado}) = 0$. Vimos que tanto o processo de equilíbrio térmico como o de equilíbrio mecânico, ou o processo de igualar densidades, todos irreversíveis, ocorrem com um aumento da entropia dos sistemas isolados.

Na maioria das vezes, não lidamos com sistemas isolados. Quando pensamos em processos termodinâmicos, há sempre transferências de energia com o meio em forma de calor e trabalho mecânico. Numa expansão, há transferência de energia com o meio na forma de trabalho e, na maioria das vezes, também na forma de calor. Numa transição de fases, há transferência de energia na forma de calor e, havendo gases envolvidos, também na forma de trabalho. O mesmo se pode dizer da ocorrência de reações químicas.

Seria possível extrair consequências da segunda lei da termodinâmica para esses sistemas que passam por processos termodinâmicos **sem** isolamento?



Da mesma maneira que na dedução da distribuição de Boltzmann, vamos imaginar que nosso sistema de interesse, que troca energia com um entorno bem definido, forma com esse entorno um sistema composto isolado. Para esse sistema composto isolado vale a segunda lei da termodinâmica na forma usual,

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} \geq 0,$$

em que, para um processo arbitrário, ΔS_{sis} e ΔS_{ent} são as variações de entropia do sistema de interesse e do entorno.

Para avançarmos mais nesta ideia, será necessário definir claramente as condições do entorno com o qual o sistema de interesse troca energia.

A segunda lei da termodinâmica e a energia livre de Helmholtz

Imagine que o entorno encontra-se a uma temperatura T_0 e tem volume V_0 . Imagine também que esse entorno é muito grande, e que pode ser considerado um *banho térmico* (também chamado de *reservatório térmico*), a temperatura constante. Vamos aplicar a segunda lei da termodinâmica a esse sistema composto pelo “nosso” sistema de interesse mais o banho térmico. Temos

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{banho}}(\text{temperatura } T_0, \text{ volume } V_0) \geq 0.$$

Se o sistema de interesse não sofre variação de volume durante o processo, então a transferência de energia com o banho ocorre apenas na forma de calor.

Como queremos reescrever essa igualdade de forma que envolva apenas as propriedades do sistema de interesse, precisamos nos livrar do segundo termo da desigualdade! Como fazer isso? Vamos analisar a variação da entropia do banho, $\Delta S_{\text{banho}}(\text{temperatura } T_0, \text{ volume } V_0)$, durante um processo em que o volume do sistema de interesse não se altera. Essa variação é dada por

$$\Delta S_{\text{banho}} = \frac{Q}{T_0},$$

sendo Q a energia transferida, na forma de calor, do sistema de interesse para o banho. Note que nos utilizamos aqui da hipótese de que o banho é muito grande, de modo que as trocas de energia não têm qualquer efeito relevante sobre sua temperatura, que permanece constante. Note que a expressão acima é verdadeira desde que o banho permaneça em equilíbrio interno, mesmo que isso não ocorra para o sistema de interesse.

Pelo princípio de conservação da energia, se o sistema composto está isolado, vale

$$\Delta E_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{banho}} = 0,$$

e portanto podemos escrever

$$\Delta E_{\text{sis}} = -\Delta E_{\text{banho}}.$$

Como para um processo a volume constante vale $\Delta E_{\text{banho}} = Q$, então

$$Q = -\Delta E_{\text{sis}}.$$

Finalmente, podemos escrever a segunda lei da termodinâmica para o sistema em banho térmico a volume constante. Substituindo as equações anteriores na desigualdade $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} \geq 0$, temos

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{banho}}(\text{temperatura } T_0, \text{ volume } V_0) = \Delta S_{\text{sis}} + \frac{Q}{T_0} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta E_{\text{sis}}}{T_0} \geq 0.$$

Agora reorganizamos os termos na desigualdade e obtemos

$$\Delta E_{\text{sis}} - T_0 \Delta S_{\text{sis}} \leq 0.$$

Você reconhece a expressão à esquerda da desigualdade? Lembrando a definição da energia livre de Helmholtz,

$$F \equiv E - TS,$$

e de sua variação $\Delta F = \Delta E - \Delta(TS)$, verificamos que a expressão que aparece na última desigualdade é a variação da energia livre de Helmholtz em um processo a temperatura constante! O que obtivemos, nessa análise da transferência de energia na forma de calor entre e um banho térmico e um sistema cujo volume é mantido constante, é que em um processo espontâneo **a energia livre de Helmholtz do sistema não pode aumentar**.

A expressão matemática dessa conclusão é

$$\Delta F(T, V \text{ constantes}) \leq 0,$$

que fornece um critério para a ocorrência espontânea de processos a temperatura e volume constantes.

Exercício 3. Quatro moles de gás ideal monoatômico estão contidos em um recipiente cujo volume é fixo em 100 l e cuja temperatura é mantida constante em 300 K pelo contato com um reservatório térmico. Há no recipiente um pistão que inicialmente está fixo, dividindo o volume interno em partes iguais, uma das quais contém um mol de gás, a outra contendo os três moles restantes. Em um certo instante, o pistão é liberado e o sistema evolui para um novo equilíbrio termodinâmico. Calcule a variação da energia livre de Helmholtz entre a situação inicial e a situação final, e mostre que essa variação é compatível com a segunda lei da termodinâmica.

A segunda lei da termodinâmica e a energia livre de Gibbs

Imagine que o entorno encontra-se a uma temperatura T_0 e exerce uma pressão P_0 . Imagine também que esse entorno é muito grande, e que pode ser considerado um **banho térmico e de pressão**, a temperatura e pressão constantes. Vamos aplicar a segunda lei da termodinâmica ao sistema composto pelo “nosso” sistema de interesse mais o entorno:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{banho}}(\text{temperatura } T_0, \text{ pressão } P_0) \geq 0.$$

A transferência de energia entre o entorno e o sistema de interesse, nesse caso, ocorre **tanto** na forma de calor como na forma de trabalho.

Como queremos reescrever essa igualdade de forma que envolva apenas as propriedades do sistema de interesse, precisamos nos livrar do segundo termo da desigualdade! Como? Já aprendemos a fazer isso no caso do banho térmico. Vamos usar o mesmo procedimento novamente.

A variação da entropia do banho térmico e de pressão, $\Delta S_{\text{banho}}(\text{temperatura } T_0, \text{ pressão } P_0)$, durante um processo em que a pressão do sistema de interesse permanece constante, pode ser escrita na forma

$$\Delta S_{\text{banho}} = \frac{Q}{T_0},$$

em que Q é a energia transferida do sistema de interesse para o banho na forma de calor e novamente supomos que o banho é tão grande que a temperatura (assim como a pressão) não varia durante o processo.

Como o sistema composto está isolado, mais uma vez podemos escrever

$$\Delta E_{\text{sis}} = -\Delta E_{\text{banho}},$$

mas agora, como o processo ocorre a pressão constante, temos $\Delta E_{\text{banho}} = Q - P_0 \Delta V_{\text{banho}}$, em que ΔV_{banho} é a variação do volume do banho durante o processo. Mas para um sistema composto isolado deve valer

$$\Delta V_{\text{banho}} + \Delta V_{\text{sis}} = 0,$$

de modo que obtemos $\Delta E_{\text{banho}} = Q + P_0 \Delta V_{\text{sis}}$, e daí escrevemos

$$Q = -(\Delta E_{\text{sis}} + P_0 \Delta V_{\text{sis}}).$$

Finalmente, podemos escrever a segunda lei da termodinâmica para o sistema em banho térmico e de pressão. Substituindo os resultados anteriores na desigualdade $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} \geq 0$, temos

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{banho}}(\text{temperatura } T_0, \text{ pressão } P_0) = \Delta S_{\text{sis}} + \frac{Q}{T_0} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta E_{\text{sis}} + P_0 \Delta V_{\text{sis}}}{T_0} \geq 0.$$

Agora reorganizamos os termos na desigualdade e obtemos

$$\Delta E_{\text{sis}} - T_0 \Delta S_{\text{sis}} + P_0 \Delta V_{\text{sis}} \leq 0.$$

Você reconhece a expressão à esquerda da desigualdade? Lembrando a definição da **energia livre de Gibbs**,

$$G \equiv E_{\text{int}} - TS + PV,$$

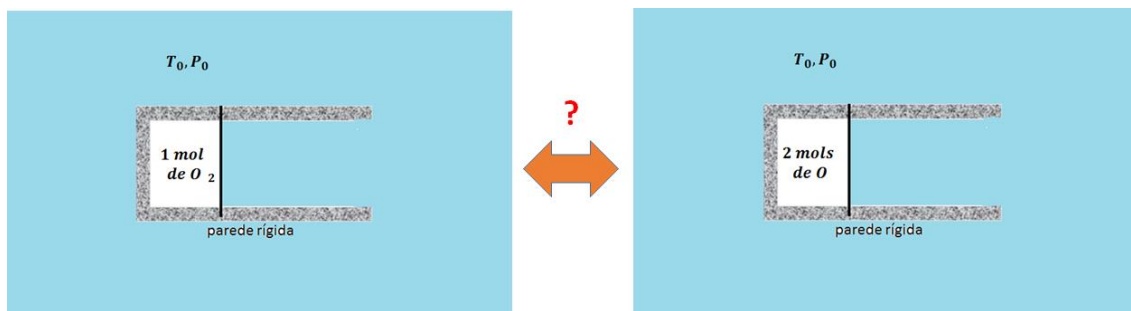
e sua variação $\Delta G = \Delta E_{\text{int}} - \Delta(TS) + \Delta(PV)$, verifica-se que a expressão que aparece na última desigualdade é a variação da **energia livre de Gibbs** em um processo a temperatura e pressão constantes! O que obtivemos, nessa análise da transferência de energia na forma de calor entre um banho térmico e um sistema mantido a pressão constante, é que em um processo espontâneo **a energia livre de Gibbs do sistema não pode aumentar**.

A expressão matemática dessa conclusão é

$$\Delta G(T, P \text{ constantes}) \leq 0,$$

que fornece um critério para a ocorrência espontânea de processos a pressão e temperatura constantes.

EXEMPLO 5. O sistema da figura a seguir consiste de moléculas de O_2 em banho térmico e de pressão, que sofrem uma reação química e dão origem a dois moles de O atômico. As paredes são rígidas, mas o pistão é móvel.



Tabelas de físico-química fornecem os dados abaixo.

	$\Delta H_{\text{formação}} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S_{\text{formação}} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$
O	231,73	161,06
O_2	0	205,138

A variação de entropia na formação de 2 moles de O atômico a partir de 1 mol de O_2 é $(322,12 - 205,138) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$. [Você saberia encontrar a origem da variação no número de estados microscópicos associada a essa variação de entropia?]

Considerando o banho a uma pressão de 1 atm, qual deve ser a temperatura para que a reação de formação de O atômico ocorra?

Solução. Como se trata de um processo que ocorre a pressão e temperatura constantes, é conveniente analisar a variação da energia livre de Gibbs, que em um processo espontâneo deve satisfazer

$$\Delta G(T, P \text{ constantes}) = \Delta E_{\text{sis}} - T_0 \Delta S_{\text{sis}} + P_0 \Delta V_{\text{sis}} \leq 0.$$

Como não temos dados na tabela sobre as variações de volume, podemos reescrever a variação de energia livre de Gibbs em termos da variação de entalpia, obtendo

$$\Delta G(T, P \text{ constantes}) = (\Delta E_{\text{sis}} + P_0 \Delta V_{\text{sis}}) - T_0 \Delta S_{\text{sis}} = \Delta H - T_0 \Delta S_{\text{sis}} \leq 0.$$

Portanto, a segunda lei da termodinâmica só será satisfeita para

$$T_0 \geq \frac{\Delta H}{\Delta S_{\text{sis}}} = \frac{2 \times 231,73 \times 10^3}{116,94} \text{ K} = 3,96 \times 10^3 \text{ K} = 3960 \text{ K}.$$