

Espontaneidade

Miguel Almeida



1 Terceira Lei da Termodinâmica e a Espontaneidade das Reações

Na última aula falamos sobre a segunda lei da termodinâmica e que os processos no geral são regidos pela entropia. Entretanto não era possível associar a entropia envolvida nas reações devido a falta de uma ideia de como padronizar os valores da entropia dos diversos compostos químicos. Desta forma precisaremos de uma nova ideia para quantizar a entropia de um composto em uma certa temperatura. Para isto será de suma importância conhecer a terceira lei da termodinâmica. Podemos afirmar que a entropia tende a zero apenas em cristais perfeitos,

isto é um composto sólido sem imperfeições (sem espécies intersticiais), em uma temperatura tendendo a zero. Com isto podemos expressar matematicamente que a entropia, já conhecida por ser uma propriedade em função da temperatura, da seguinte forma:

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

Os valores de entropia padrão dos compostos e substâncias em geral são tabelados nas mais diversas temperaturas. Tendo isso em vista, com os valores da entropia e também pelo fato de sabermos que a entropia é uma propriedade de estado, podemos calcular a variação da entropia em sistemas reacionais desde que tenhamos a uma dada temperatura a entropia dos reagentes e produtos. Podemos equacionar a seguinte fórmula:

$$\Delta S_{Rea} = \sum \Delta S_{Prod} - \sum \Delta S_{Reag}$$

Entretanto mesmo que o ΔS da reação seja positivo a reação não será necessariamente espontânea pois para isso é necessário que o balanço da entropia do sistema reacional e da vizinhança seja positiva. Matematicamente o que caracteriza processos espontâneos é a seguinte expressão:

$$\Delta S_{Rea} + \Delta S_{Viz} > 0$$

Tomemos a soma das reações como ΔS_{uni} .

$$\Delta S_{Uni} > 0$$

Suponha agora o seguinte:

1.1 Sistema em condição de pressão e temperatura constante (energia envolvida majoritariamente é ΔH):

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Desenvolvendo temos:

$$T\Delta S > \Delta H$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

E assim a partir disso definimos uma nova propriedade de estado, a energia livre de Gibbs, a grandeza pela qual conseguimos mensurar se uma reação é espontânea ou não nas condições admitidas anteriormente.

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

- Processos espontâneos:

$$\Delta G < 0$$

- Processos não espontâneos:

$$\Delta G > 0$$

- Processos em equilíbrio (sentidos direto e inverso da reação se equivalem):

$$\Delta G = 0$$

1.2 Sistema em condição de volume e temperatura constante (energia envolvida majoritariamente é ΔU):

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$$

De forma análoga obtemos:

$$\Delta U - T\Delta S < 0$$

Esta definimos como energia livre de Helmholtz.

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

Ela tem significado análogo a energia livre de Gibbs, entretanto, em condições físicas do processo diferentes. Veja:

- Processos espontâneos:

$$\Delta A < 0$$

- Processos não espontâneos:

$$\Delta A > 0$$

- Processos em equilíbrio (sentidos direto e inverso da reação se equivalem):

$$\Delta A = 0$$

Os termos são chamados de energia livre pois são referentes a uma energia “livre” relativa ao trabalho não-expansivo máximo que pode ser realizado por uma reação. Este conceito será muito utilizado no curso de Eletroquímica.

2 Relação entre ΔA e ΔG

Esta relação pode ser demonstrada trivialmente a partir de resultados anteriores. Veja a seguir:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Nos sabemos que se subtrairmos $T\Delta S$ dos dois lados da equação manteremos a igualdade

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$$

e dessa forma percebe-se a seguinte igualdade:

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

Ou mesmo:

$$\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$$

Com Δn sendo a variação do número de mols gasosos da reação. Desta forma se não houver trabalho envolvido na reação os valores de ΔA e ΔG serão os mesmos.