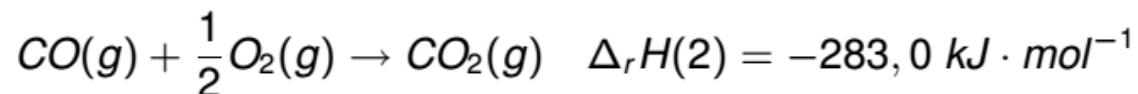
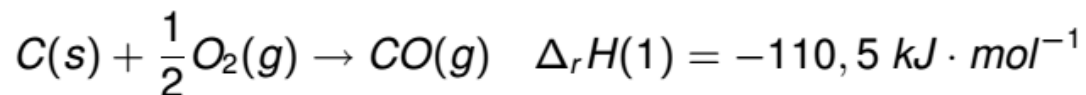


A entalpia é uma função de estado

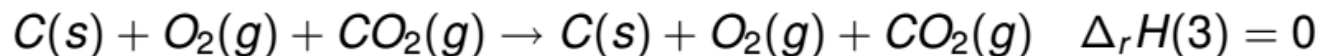
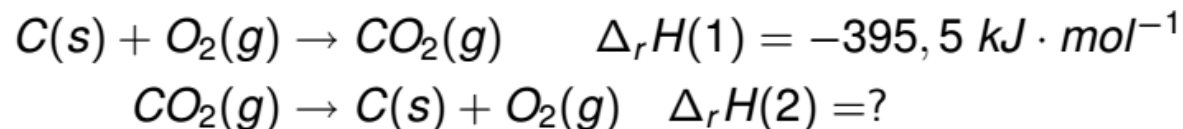
⇒ podemos calcular $\Delta_r H$ pelo caminho que nos é mais conveniente

- **Lei de Hess:** a entalpia de uma reação total é a soma das entalpias de reação dos passos nos quais a reação pode ser subdividida

- exemplo:



- exemplo:
invertendo o sentido de uma reação, $\Delta_r H$ muda de sinal

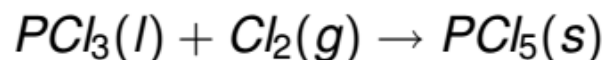


- aplicando a Lei de Hess, temos

$$0 = \Delta_r H(3) = \Delta_r H(1) + \Delta_r H(2) \Rightarrow \underbrace{\Delta_r H(2)}_{+393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = -\Delta_r H(1)$$

Exemplo

- calcular $\Delta_r H$ para a reação

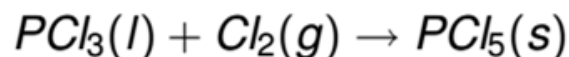


a partir do conhecimento das reações

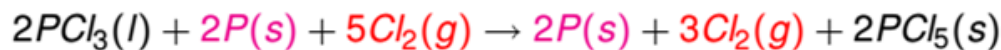


Exemplo

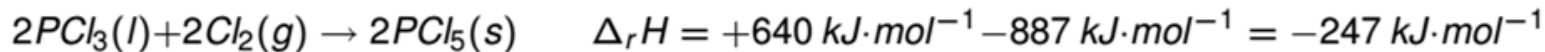
- a reação de interesse



pode ser obtida invertendo a equação (1) e somando à equação (2)

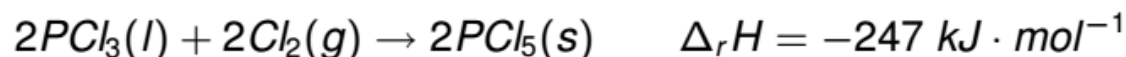


- ou



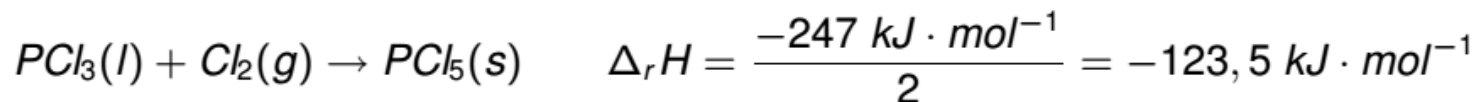
Exemplo

- a entalpia de reação para a equação como está escrita



é a entalpia “por 2 mol de reação”

- portanto, a equação termoquímica final será

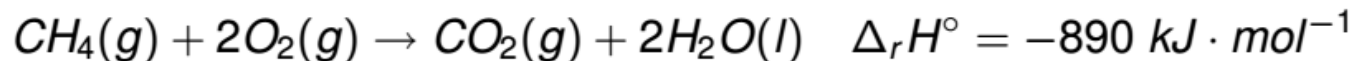


Estado padrão

- a entalpia de uma reação depende do estado físico de reagentes e produtos
- dados termoquímicos são tabelados com reagentes e produtos em seus estados padrão
- **estado padrão:** é a forma mais estável da substância no estado físico em que ela existe a pressão de 1 *bar*, numa dada temperatura
- exemplos:
 - estado padrão da água a 298 *K*:
água líquida a 298 *K* e pressão de 1 *bar*
 - estado padrão do ferro a 500 *K*:
ferro sólido a pressão de 1 *bar*
 - estado padrão do etanol a 298 *K*:
etanol líquido a 298 *K* e pressão de 1 *bar*

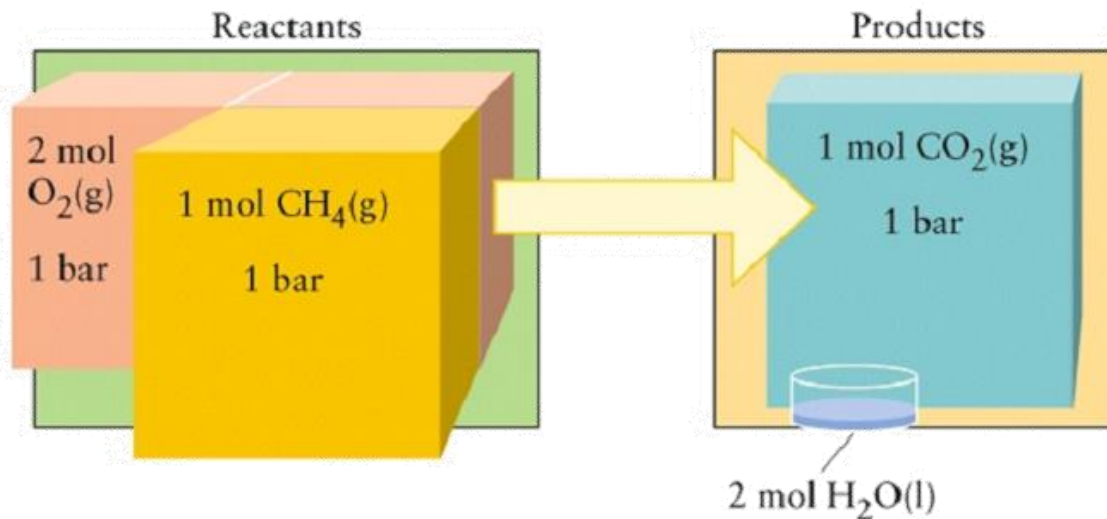
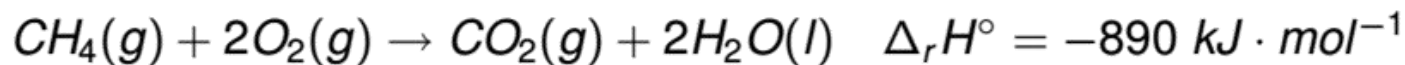
Definição

- **entalpia padrão de reação ($\Delta_r H^\circ$):**
é a entalpia de reação quando reagentes e produtos estão em seus estados padrão
- exemplo:



- esta equação significa que 890 kJ de calor é liberado quando 1 mol de CH_4 puro, no estado gasoso a 1 bar, reage com O_2 puro, no estado gasoso a 1 bar, gerando CO_2 gasoso puro e H_2O pura, no estado líquido, ambos a 1 bar

- os dados são tabelados considerando-se a situação abaixo:
 - os reagentes estão **separados**, todos numa mesma temperatura e pressão
 - os produtos estão **separados**, todos numa mesma temperatura e pressão



Definição

- **entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$):**
é a entalpia padrão de reação para a reação de formação de **1 mol** de um composto diretamente **a partir dos elementos químicos** que o constituem, em seus estados padrão
- em geral, entalpias de formação são tabeladas a 25°C
- $\Delta_f H^\circ = 0$ para um elemento puro
(forma mais estável a 1 *bar*, na temperatura de interesse)

Exemplos

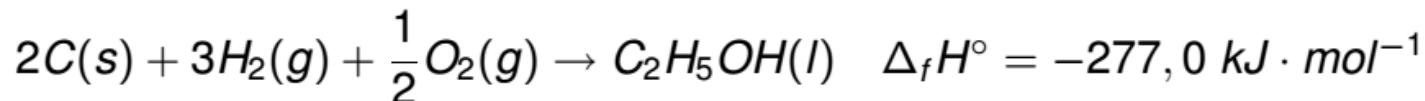
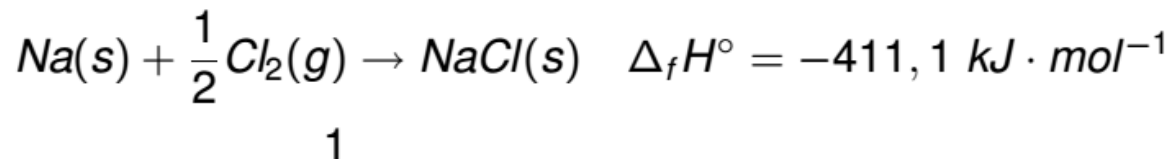
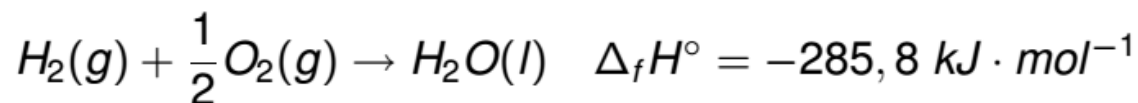


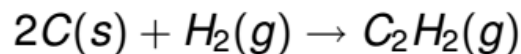
TABLE 6.5 Standard Enthalpies of Formation at 25°C*

Substance	Formula	ΔH_f° , kJ·mol ⁻¹	Substance	Formula	ΔH_f° , kJ·mol ⁻¹
Inorganic compounds			Organic compounds		
ammonia	NH ₃ (g)	-46.11	benzene	C ₆ H ₆ (l)	+49.0
carbon dioxide	CO ₂ (g)	-393.51	ethanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.69
carbon monoxide	CO(g)	-110.53	ethyne (acetylene)	C ₂ H ₂ (g)	+226.73
dinitrogen tetroxide	N ₂ O ₄ (g)	+9.16	glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268
hydrogen chloride	HCl(g)	-92.31	methane	CH ₄ (g)	-74.81
hydrogen fluoride	HF(g)	-271.1			
nitrogen dioxide	NO ₂ (g)	+33.18			
nitric oxide	NO(g)	+90.25			
sodium chloride	NaCl(s)	-411.15			
water	H ₂ O(l)	-285.83			
	H ₂ O(g)	-241.82			

* A much longer list is given in Appendix 2A.

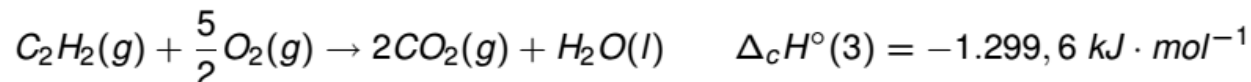
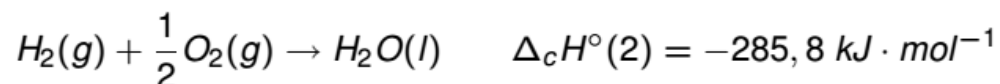
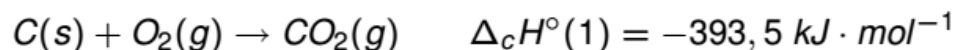
Exemplo

- a reação

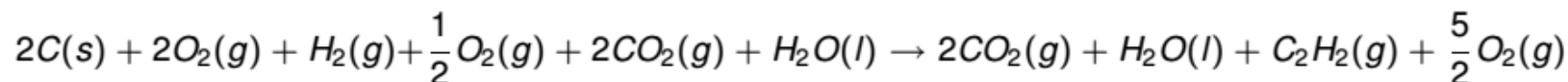
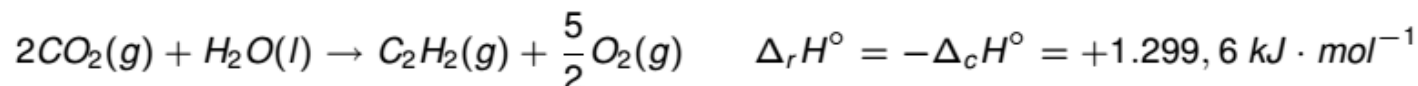
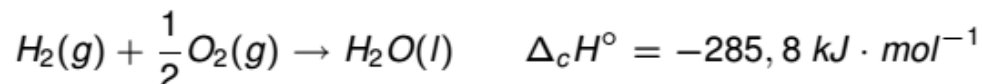
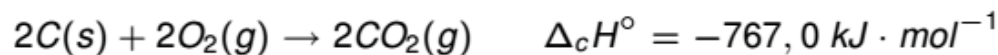


leva também a outros hidrocarbonetos, como C_2H_4 , C_2H_6 , etc., sendo muito difícil medir $\Delta_r H^\circ$ diretamente

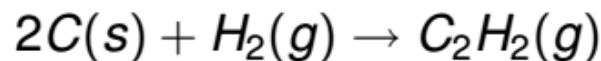
- uma vez que entalpias de reações de combustão podem ser medidas com facilidade, vamos utilizar a Lei de Hess considerando as seguintes reações de combustão:



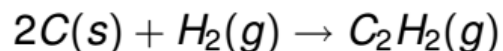
- a reação de interesse pode ser obtida da seguinte forma:
invertemos a equação (3), multiplicamos a equação (1) por 2 e somamos os resultados à equação (2)



- o que leva à equação desejada



- equação desejada

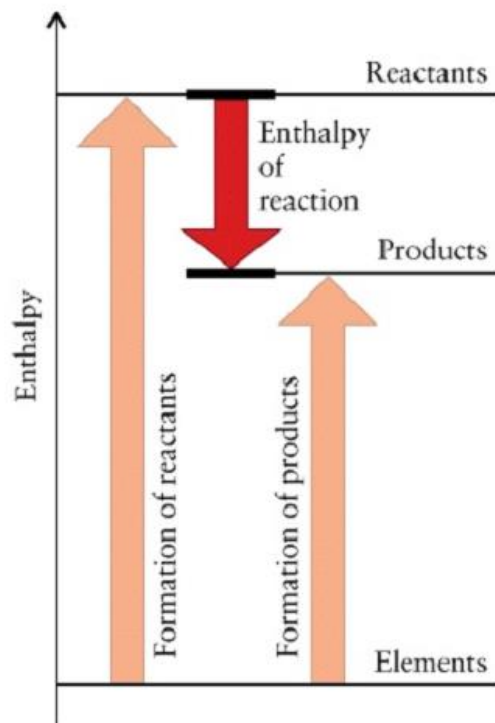


- \Rightarrow a equação (1) foi multiplicada por 2
- \Rightarrow a equação (3) foi invertida
- \Rightarrow a equação (2) apenas foi somada
- assim, pela Lei de Hess, a entalpia padrão da reação

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_c H^\circ(1) + \Delta_c H^\circ(2) - \Delta_c H^\circ(3) \\ &= (2)(-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1.299,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= +226,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

- note que a reação acima é a reação de formação de 1 *mol* de $C_2H_2(g)$ a partir de seus elementos constituintes, de modo que também podemos escrever

$$\Delta_f H^\circ[C_2H_2(g)] = \Delta_r H^\circ = +226,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (298 \text{ K})$$



$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f H^\circ$$

($\nu \equiv$ coeficientes estequiométricos)

Exemplos de somatório:

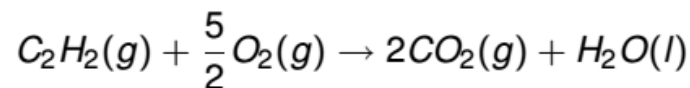
$$\sum_{i=1}^5 i = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 = 15$$

$$\sum_{i=1}^n i = 1 + 2 + \dots + (n-1) + n$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_{(n-1)} + x_n$$

Exemplo

- calcule a entalpia por mol do etino na reação abaixo, a partir das entalpias de formação de reagentes e produtos:



- utilizando a fórmula anterior,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= (2)\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(g)] + (1)\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] \\ &\quad - (1)\Delta_f H^\circ[\text{C}_2\text{H}_2(g)] - \left(\frac{5}{2}\right)\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(g)]\end{aligned}$$

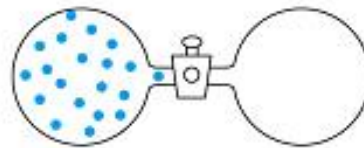
- substituindo valores encontrados em tabelas (para 298K), temos

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= (2)(-393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1)(-285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad - (1)(+226,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \left(\frac{5}{2}\right)(0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -1.299,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

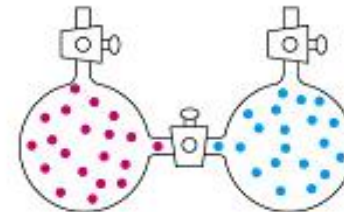
Processos espontâneos



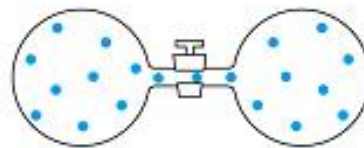
Spontaneous Not spontaneous



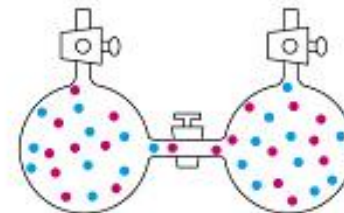
(a) Initial condition



(a) Before mixing



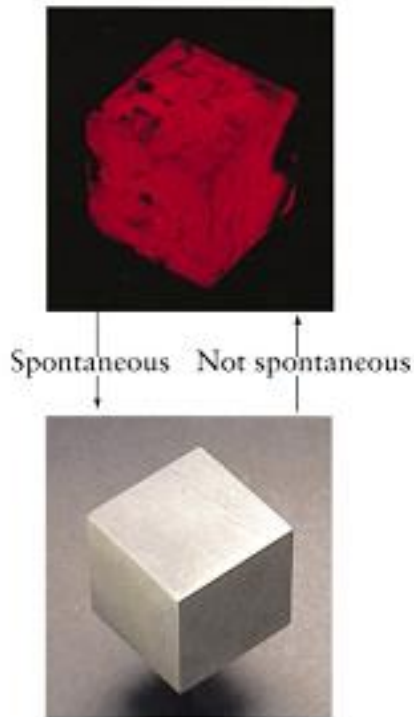
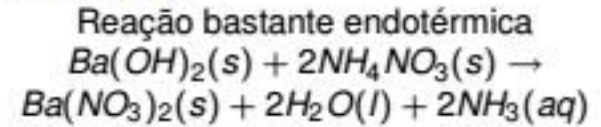
(b) After expansion into vacuum



(b) After mixing

• Gas A • Gas B

Processos endotérmicos e exotérmicos espontâneos



Definição

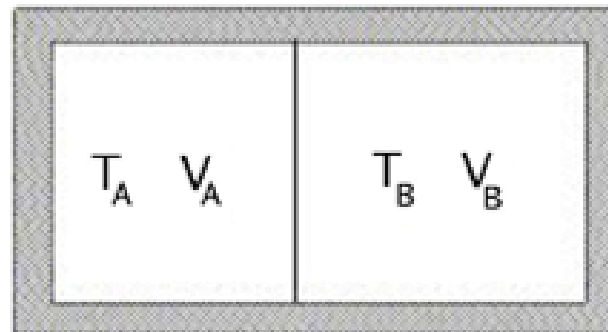
- todos estes processos respeitam a Primeira Lei da Termodinâmica
- mais que isso, qualquer um dos processos mencionados acima poderia ocorrer em ambas as direções sem contrariar a Primeira Lei
- os sistemas tendem a aumentar sua desordem ao mesmo tempo em que procuram minimizar sua energia
- **entropia (S):**
é uma medida da desordem de um sistema, definida como

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

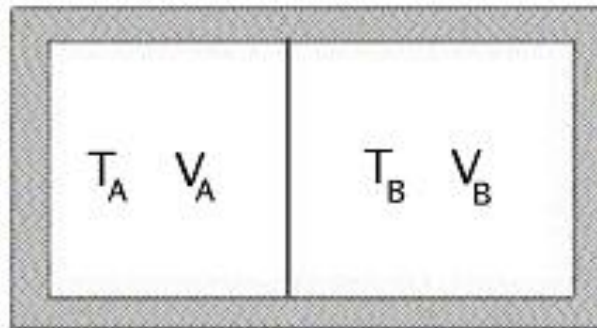
- **a entropia é uma função de estado**

Entropia e processos espontâneos num sistema isolado

- um caso ilustrativo: calor flui espontaneamente de um sistema de mais alta para um sistema de mais baixa temperatura
- considere o caso abaixo, onde os subsistemas A e B podem trocar calor mas o sistema total $A + B$ é isolado, não podendo trocar matéria ou energia com a vizinhança



Entropia e processos espontâneos num sistema isolado



- O sistema é caracterizado pelas equações:

$$U_A + U_B = \text{cte.} \Rightarrow dU_A + dU_B = 0 \Rightarrow dU_A = -dU_B$$
$$\begin{cases} V_A = \text{cte.} \\ V_B = \text{cte.} \end{cases}$$
$$S = S_A + S_B$$

Entropia e processos espontâneos num sistema isolado

- utilizando a definição $dS = \delta q_{rev} / T$ e a Primeira Lei da Termodinâmica, temos

$$dU_A = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_A dS_A \quad (\delta w_{rev} = 0 \quad \text{pois} \quad dV_A = 0)$$

$$dU_B = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_B dS_B \quad (\delta w_{rev} = 0 \quad \text{pois} \quad dV_B = 0)$$

- com isto, podemos escrever, para este sistema,

$$\begin{aligned} S = S_A + S_B &\Rightarrow dS = dS_A + dS_B \\ &= \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} \\ &= dU_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \end{aligned}$$

Entropia e processos espontâneos num sistema isolado

- analisando a expressão anterior, vemos que

$$T_B > T_A \Rightarrow dU_B < 0 \Rightarrow dS > 0 \quad \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} < 0 \right)$$

$$T_B < T_A \Rightarrow dU_B > 0 \Rightarrow dS > 0 \quad \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} > 0 \right)$$

$$T_B = T_A \Rightarrow \text{equilíbrio} \Rightarrow dS = 0$$

- em palavras, o fluxo *espontâneo* de energia na forma de calor é governado pela condição de que $dS > 0$ (a não ser que os dois sistemas já estejam em equilíbrio térmico).
- generalizando, um processo espontâneo num sistema isolado qualquer deve levar a um aumento da entropia: $dS > 0$

Entropia e processos espontâneos num sistema isolado

- note que, diferentemente de energia, *a entropia não precisa ser conservada*
- num sistema isolado, a entropia aumenta sempre que um processo espontâneo ocorre
- a entropia continua a aumentar com o passar do tempo até que o sistema isolado entre em equilíbrio, quando teremos

$$dS = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{situação de equilíbrio}$$



Entropia e processos espontâneos num sistema isolado

- por definição, num processo reversível o sistema permanece essencialmente em equilíbrio durante todo o processo
- ou seja, temos $dS = 0$ a cada passo de modo que, para o processo completo, $\Delta S = 0$
- em resumo,

$dS > 0 \longrightarrow$ processo espontâneo num sistema isolado

$dS = 0 \longrightarrow$ processo reversível num sistema isolado

- os processos espontâneos, que ocorrem espontaneamente na natureza, são irreversíveis, de modo que podemos usar “irreversível” como equivalente de “espontâneo”

Entropia e processos espontâneos - sistema não-isolado

- um sistema não-isolado interage com a vizinhança, havendo, além da entropia gerada no própria sistema, uma parcela de entropia que resulta da troca de calor
- quando levamos em conta esta interação, chegamos à expressão fundamental abaixo
- **Desigualdade de Clausius:**

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S \geq \int \frac{\delta q}{T}$$

sinal “=” \implies processo reversível

sinal “>” \implies processo espontâneo

- em palavras, em qualquer mudança do estado termodinâmico de um sistema, a entropia será
 - \implies igual a $\delta q/T$ se o processo for reversível
 - \implies maior que $\delta q/T$ se o processo for irreversível

- a própria Desigualdade de Clausius já contém o significado da Segunda Lei da Termodinâmica
- a partir dela, pode-se chegar a uma forma mais familiar:
“a entropia de um sistema isolado aumenta durante uma mudança espontânea”

- como definida, a entropia é uma função de estado, depende apenas dos estados inicial e final do sistema,
- suponha que um sistema seja levado de um estado inicial a um estado final através de um irreversível
- como a variação de entropia *não depende do processo*, calculamos sua variação através de um processo reversível (que pode não ter ocorrido na realidade!) que leve o sistema do mesmo estado inicial ao mesmo estado final
- $\Delta S_{\text{sistema}}$ será o mesmo tanto num processo reversível quanto num processo irreversível - a diferença entre os dois está em $\Delta S_{\text{vizinhança}}$:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} = 0 \longrightarrow \text{processo reversível}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0 \longrightarrow \text{processo espontâneo}$$

Volume constante

- da definição de C_V ,

$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V \Rightarrow \delta q_V = C_V dT$$

- da definição de entropia, temos também

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

- combinando estas relações, temos que, para um processo a volume constante

$$dS = \frac{C_V dT}{T} \Rightarrow \Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T) dT}{T} \quad (V \text{ cte.})$$

Pressão constante

- da definição de C_P ,

$$C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P \Rightarrow \delta q_P = C_P dT$$

- da definição de entropia, temos também

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

- combinando estas relações, obtemos uma expressão que nos permite calcular a variação de entropia quando a temperatura muda a pressão constante

$$dS = \frac{C_P dT}{T} \Rightarrow \Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T) dT}{T} \quad (P \text{ cte.})$$

A entropia no zero absoluto de temperatura

- pondo $T_1 = 0 K$ na expressão anterior, vem

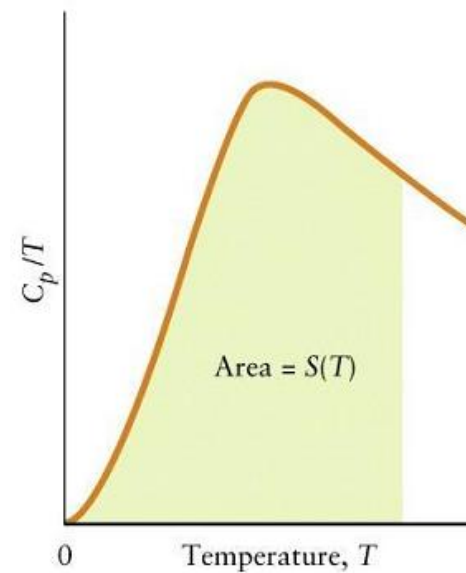
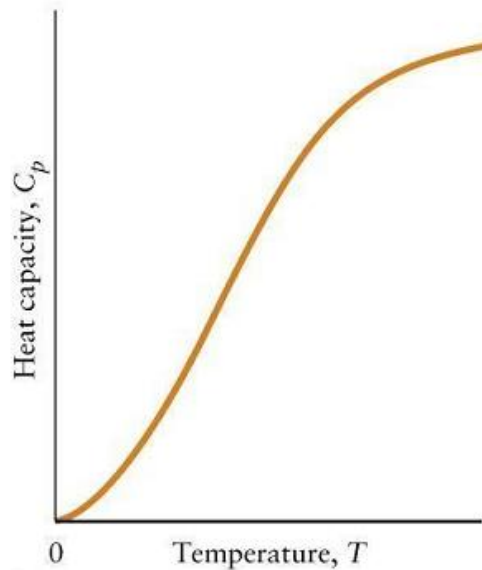
$$S(T) = S(0 K) + \int_0^T \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (P \text{ cte.})$$

- *Enunciado da Terceira Lei da Termodinâmica:*
“Toda substância tem uma entropia positiva e finita e, a 0 K, a entropia pode ser zero. No caso de um cristal perfeito a entropia é zero a 0 K”

A entropia no zero absoluto de temperatura

- fazendo $S(0\text{ K}) = 0$ na expressão anterior, temos

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)dT}{T} \quad (P \text{ cte.})$$



A entropia no zero absoluto de temperatura

- entropias calculadas assumindo $S(0\text{ K}) = 0$ são chamadas “entropias de Terceira Lei” ou simplesmente “entropia”
- se houver uma transição de fase numa dada temperatura, T_{trs} constante, devemos somar variação de entropia neste processo

- a partir de $dS = \delta q_{rev}/T$

$$\Delta_{trs}S = \frac{q_{rev}}{T_{trs}}$$

- pressão constante

$$\Rightarrow \Delta H = q_P$$

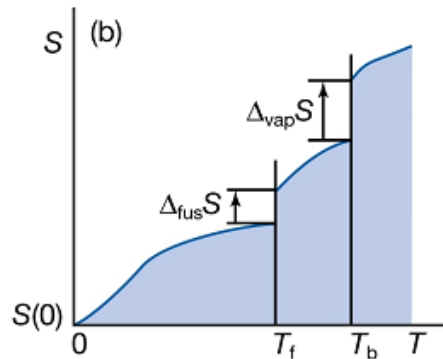
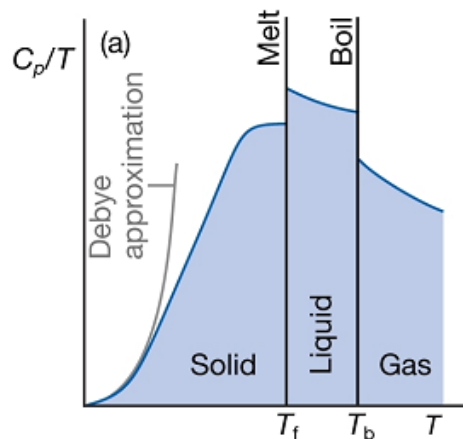
$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$$

TABLE 7.1

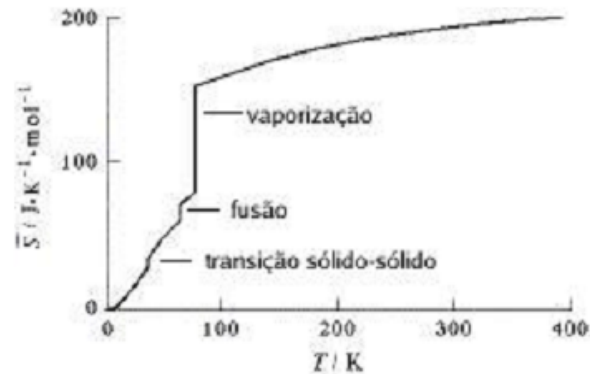
Standard Entropy of Vaporization at the Boiling Point

Liquid	Boiling point, K	$\Delta S_{vap}^\circ, \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
acetone	329.4	88.3
ammonia	239.7	97.6
argon	87.3	74
benzene	353.2	87.2
ethanol	351.5	124
helium	4.22	20
mercury	629.7	94.2
methane	111.7	73
methanol	337.8	105
water	373.2	109

é a variação de entropia quando se converte uma substância a "0 K" para as condições do estado padrão e temperatura de interesse



$$\begin{aligned}
 S(T) = & \int_0^{T_{fus}} \frac{C_P^S(T) dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} \\
 & + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_P^L(T) dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} \\
 & + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_P^G(T) dT}{T}
 \end{aligned}$$



Processo	$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
Debye de 0 a 10 K	1,92
Integração de 10,00 K a 35,61 K	25,25
Transição sólido-sólido a 35,61 K	6,43
Integração de 35,61 K a 63,14 K	23,38
Fusão a 63,14 K	11,42
Integração de 63,14 K a 77,32 K	11,41
Vaporização a 77,32 K	72,13
Integração de 77,32 K a 298,15 K	39,20
correção para não-idealidade do gás	0,92
Total	192,06

Tabela: a entropia molar padrão do nitrogênio gasoso calculada até 298,15 K.

TABLE 7.3 Standard Molar Entropies at 25°C*

Substance	$S_m^\circ, \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Gases	
ammonia, NH_3	192.4
carbon dioxide, CO_2	213.7
hydrogen, H_2	130.7
nitrogen, N_2	191.6
oxygen, O_2	205.1
Liquids	
benzene, C_6H_6	173.3
ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160.7
water, H_2O	69.9
Solids	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO_3^\dagger	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

* Additional values are given in Appendix 2A.

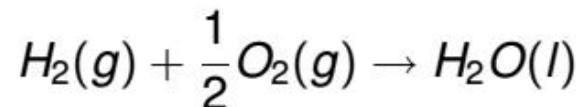
† Calcite.

- de forma similar ao cálculo da entalpia padrão de reação a partir de entalpias padrão de formação, podemos calcular a entropia padrão de reação a partir das entalpias molares padrão tabeladas

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produtos}} \nu S_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu S_m^\circ$$

Exemplo

- calcule a entropia padrão para a reação



$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= (1)S_m^\circ[H_2O(l)] - (1)S_m^\circ[H_2(g)] - \left(\frac{1}{2}\right)S_m^\circ[O_2(g)] \\ &= (1)(70,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad - (1)(130,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - \left(\frac{1}{2}\right)(205,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -163,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

- entropia negativa
⇒ produto (líquido) mais ordenado que reagentes (gases)

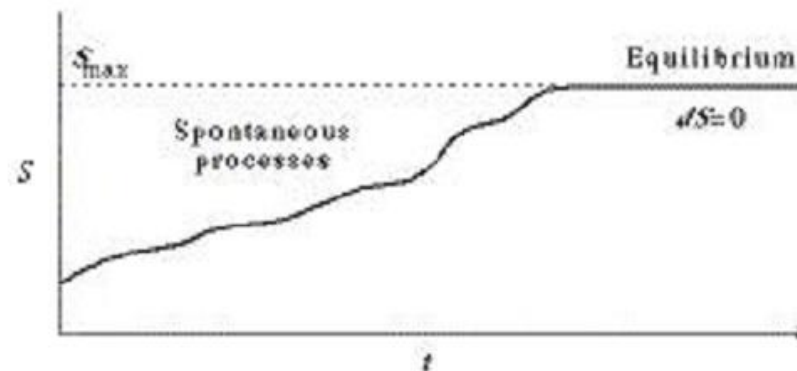
Entropia

- num sistema isolado, a entropia continua a aumentar até que o sistema isolado entre em equilíbrio, quando teremos

$dS > 0 \rightarrow$ processo espontâneo num sistema isolado

$dS = 0 \rightarrow$ processo reversível num sistema isolado

$dS = 0 \rightarrow$ situação de equilíbrio



Entropia

- se considerarmos o universo como isolado, para verificar a variação de entropia no sistema em que estamos interessados e a espontaneidade de um processo, necessariamente devemos nos preocupar com a vizinhança

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} = 0 \longrightarrow \text{processo reversível}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0 \longrightarrow \text{processo espontâneo}$$

- claramente, este critério não é prático para situações do dia-a-dia
- há outros critérios que podem ser aplicados a situações de grande interesse na Química, que em si mesmos já levam em conta a vizinhança

Pressão e temperatura constantes

- para um processo a pressão e temperatura constantes, a Primeira Lei fica

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - PdV$$

- lembrando a Desigualdade de Clausius

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \Rightarrow \delta q \leq TdS$$

- ATENÇÃO: a desigualdade de Clausius é equivalente à Segunda Lei da Termodinâmica, como dito antes
- ao combinar a Desigualdade com a Primeira Lei para este processo, obtemos

$$dU \leq TdS - PdV$$

Pressão e temperatura constantes

- esta relação apenas expressa a Segunda Lei da Termodinâmica aplicada a um sistema que sofre um processo a pressão e temperatura constantes

$$dU \leq TdS - PdV$$

sinal “=” \implies processo reversível

sinal “<” \implies processo espontâneo

- a última expressão pode ser escrita como

$$dU + PdV - TdS \leq 0$$

- assim como feito no caso da entalpia, procuramos uma nova função de estado cuja diferencial, no caso de pressão e temperatura constantes, seja igual ao membro esquerdo desta expressão

$$G = H - TS$$

- a diferencial total da função de Gibbs é

$$\begin{aligned}dG &= d(H - TS) \\ &= d(U + PV - TS) \\ &= dU + d(PV) - d(TS) \\ &= dU + (PdV + VdP) - (SdT + TdS)\end{aligned}$$

- se a temperatura for constante durante o processo ($dT = 0$) e se também a pressão for constante ($dP = 0$), a diferencial reduz-se para

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Critério de espontaneidade

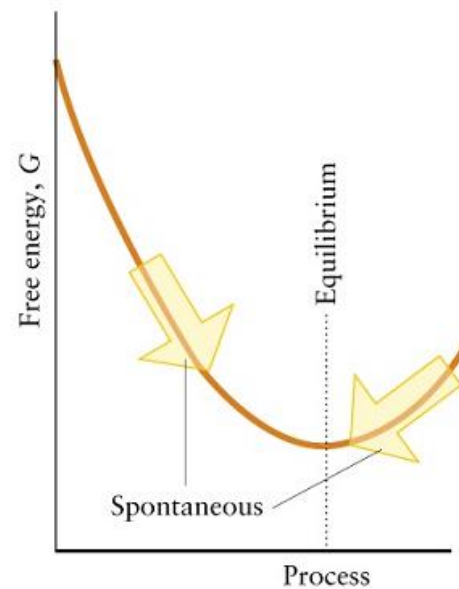
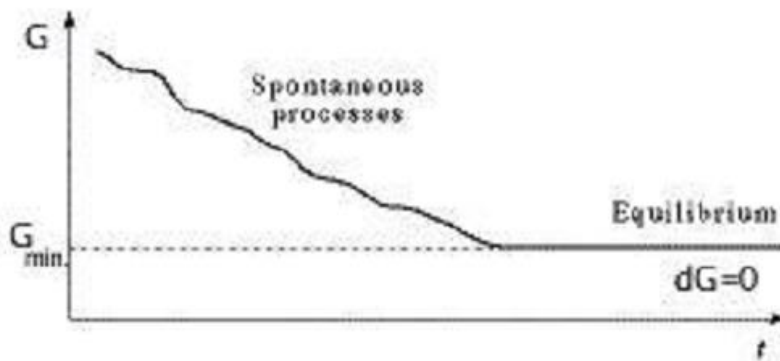
- combinando as duas expressões, temos:

$$\left. \begin{array}{l} dU + PdV - TdS \leq 0 \\ dG = dU + PdV - TdS \quad (T \text{ e } P \text{ constantes}) \end{array} \right\} \Rightarrow dG \leq 0 \quad (T, P \text{ constantes})$$

sinal “=” \rightarrow processo reversível
sinal “<” \rightarrow processo espontâneo

reações químicas feitas mantendo a temperatura e a pressão constantes são espontâneas na direção em que haja decréscimo na energia de Gibbs

Critério de espontaneidade: $dG < 0$



Critério de espontaneidade: $\Delta G < 0$ (T, P constantes)

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T, P \text{ constantes})$$

TABLE 7.5 Factors That Favor Spontaneity

Enthalpy change	Entropy change	Spontaneous?
exothermic ($\Delta H < 0$)	increase ($\Delta S > 0$)	yes, $\Delta G < 0$
exothermic ($\Delta H < 0$)	decrease ($\Delta S < 0$)	yes, if $ T\Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
endothermic ($\Delta H > 0$)	increase ($\Delta S > 0$)	yes, if $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
endothermic ($\Delta H > 0$)	decrease ($\Delta S < 0$)	no, $\Delta G > 0$

Máximo trabalho de não-expansão

- um sistema pode fazer trabalho do tipo PV e outros tipos de trabalho, como trabalho elétrico
Ex.: célula eletroquímica, transmissão de sinais nervosos
- pode-se mostrar que

$$\left. \begin{aligned} dG &= \delta w_{extra,max} \\ \Delta G &= w_{extra,max} \end{aligned} \right\} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

- **o máximo trabalho de não-expansão que um sistema pode realizar a temperatura e pressão constantes, é dado pela mudança na energia de Gibbs**
- daí o nome “energia livre de Gibbs”

Energia Livre de Reação: $\Delta_r G$

- a energia livre de reação é a diferença entre as Energia Livre molares de produtos e reagentes

$$\Delta_r G = \sum_{\text{produtos}} \nu G_m - \sum_{\text{reagentes}} \nu G_m$$

- para uma certa composição da mistura de reação, temos
 - $\Delta_r G < 0 \implies$ reação espontânea
 - $\Delta_r G > 0 \implies$ reação inversa é espontânea
 - $\Delta_r G = 0 \implies$ situação de equilíbrio

Energia Livre Padrão de Reação: $\Delta_r G^\circ$

- é definida de forma análoga, porém, a partir de Energia Livre molares padrão de reagentes e produtos

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{produtos}} \nu G_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu G_m^\circ$$

- é a diferença na energia livre entre produtos puros em seus estados padrão e reagentes puros em seus estados padrão, numa dada temperatura

Energia Livre Padrão de Reação: $\Delta_r G^\circ$

- da própria definição da energia de Gibbs, temos

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T, P \text{ constantes})$$

- desta forma, $\Delta_r G^\circ$ pode ser obtida facilmente a partir da entalpia padrão de formação e da entropia molar padrão:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Energia Livre Padrão de Formação: $\Delta_f G^\circ$

- é a energia livre padrão de reação para a reação de formação de **1 mol** de um composto diretamente **a partir dos elementos químicos** que o constituem, em seus estados padrão
- a energia livre padrão de reação pode ser calculada a partir das Energia Livre padrão de formação

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f G^\circ$$

Energia Livre Padrão de Formação: $\Delta_f G^\circ$

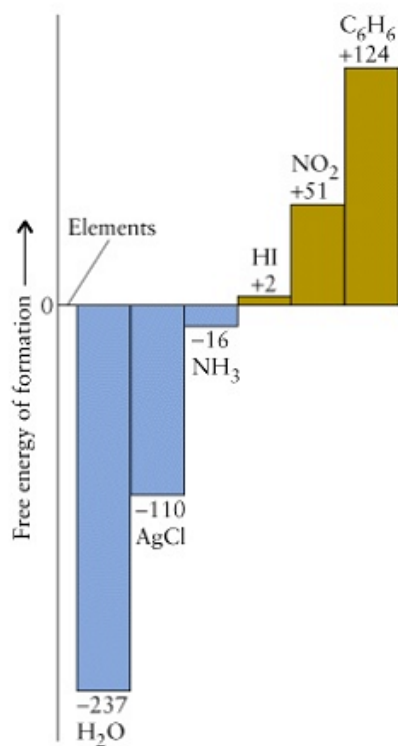
TABLE 7.7 Standard Free Energies of Formation at 25°C*

Substance	$\Delta_f G^\circ$, kJ·mol ⁻¹
Gases	
ammonia, NH ₃	-16.45
carbon	
dioxide, CO ₂	-394.4
nitrogen	
dioxide, NO ₂	+51.3
water, H ₂ O	-228.6
Liquids	
benzene, C ₆ H ₆	+124.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	-174.8
water, H ₂ O	-237.1
Solids	
calcium carbonate, CaCO ₃ [†]	-1128.8
silver	
chloride, AgCl	-109.8

* Additional values are given in Appendix 2A.

[†] Calcite.

Estabilidade de compostos



- **composto termodinamicamente estável:** $\Delta_f G^\circ < 0$
ex.: água
- **composto termodinamicamente instável:** $\Delta_f G^\circ > 0$
ex.: benzeno
- **composto não-lábil ou inerte:**
sobrevive por longos períodos de tempo
ex.: benzeno, diamante
- **composto lábil:**
reage rapidamente
ex.: radicais livres ($\cdot CH_3$, etc.)

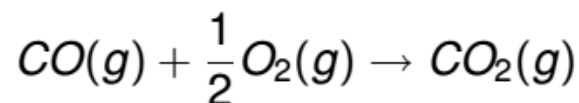
- energia livre de reação

$$\Delta_r G = \sum_{\text{produtos}} \nu G_m - \sum_{\text{reagentes}} \nu G_m$$

- energia livre padrão de reação

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \sum_{\text{produtos}} \nu G_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu G_m^\circ \\ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f G^\circ\end{aligned}$$

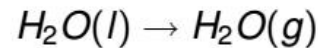
- calcule a energia livre padrão de reação, a 298 K, para a reação



$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= (1) \times \Delta_f G^\circ [CO_2(g)] - (1) \times \Delta_f G^\circ [CO(g)] - \frac{1}{2} \Delta_f G^\circ [O_2(g)] \\ &= -394,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (1) \times (-137,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \frac{1}{2} \times (0) \\ &= -257,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Exemplos

- Considere a vaporização de um líquido a temperatura igual a seu ponto normal de ebulição, por exemplo, vaporização da água a 373.15 K e pressão de 1 atm



- calcule a energia de Gibbs molar de vaporização
- a uma dada temperatura, teremos

$$\begin{aligned}\Delta_{vap,m}G &= G_m[H_2O(g)] - G_m[H_2O(l)] \\ &= \Delta_{vap,m}H - T\Delta_{vap,m}S \\ &= 40,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times (108,9 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

- para $T = 373.15 \text{ K}$,

$$\Delta_{vap,m}G = 40,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 373.15 \text{ K} \times (108,9 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0$$

- o que significa?