

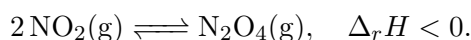
Espontaneidade: Entropia e Energia Livre de Gibbs

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Espontaneidade e Entropia

Na última aula vimos que reações podem liberar calor para o ambiente ou absorver calor dele para acontecer. Quando os produtos têm energia menor que os reagentes, dizemos que eles são mais estáveis. Conforme vimos, entretanto, processos endotérmicos podem acontecer e gerar produtos menos estáveis que os reagentes. Como a natureza busca a estabilidade, essa última observação pode parecer ser contrária às leis do bom senso, mas não é. Considere a reação:



A reação é exotérmica porque contempla a formação de uma ligação N–N. Sua etapa reversa, portanto, é endotérmica. Se considerássemos apenas a estabilidade do produto, $\text{NO}_2(\text{g})$ deveria espontaneamente se condensar em $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ e isso não é observado. Em um sistema sob alta pressão, observa-se a preponderância quase absoluta de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$; em sistemas sob baixa pressão, observa-se a preponderância de $\text{NO}_2(\text{g})$. Nas CPTPs, entretanto, observa-se uma mistura 70 % $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ e 30 % $\text{NO}_2(\text{g})$. Chamamos o estado de coexistência de **equilíbrio** e ele depende não só das trocas energéticas envolvidas, mas também de uma quantidade chamada **entropia**. A Segunda Lei da Termodinâmica (2LT) diz que:

2LT: Um sistema isolado tenderá a um estado de entropia máxima; um estado de equilíbrio é aquele que, nessas condições, a entropia for máxima.

A descrição mais simples sobre entropia (S) é que ela está associada ao grau de desordem em um sistema. Um gás tem mais entropia que um sólido porque suas moléculas podem se mover com mais liberdade; uma reação procederá espontaneamente na direção em que sua entropia for maximizada dadas as condições do experimento. Podemos rephrasing a 2LT como:

2LT: Em um processo espontâneo, a entropia do universo cresce.

É importante lembrar que, em algumas condições, a entropia do sistema pode diminuir, mas a entropia do universo sempre vai crescer.

A relação entre o grau de desordem e a entropia foi primeiramente feita por Ludwig Boltzmann, que postulou que:

$$S = k \ln \Omega, \tag{1}$$

onde $k = 1.380\,662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ é a chamada constante de Boltzmann e Ω é a multiplicidade de graus de liberdade microscópicos. Ou seja, quanto maior for o número de graus de liberdade (número de estados) microscópicos que um sistema tiver, dada uma determinada energia interna U constante (sistema isolado), maior é a sua entropia.

2 Entropia e desordem

A assertiva da seção anterior é fácil de ser analisada microscopicamente. Considere as moléculas de acetona (Figura 1a, de fórmula molecular C_3H_6O) e n-propanol (Figura 1b, de fórmula molecular C_3H_8O):

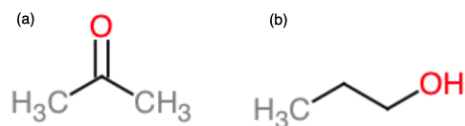


Figura 1: Moléculas de acetona (a) e n-propanol (b). Podemos saber qual molécula tem maior entropia pela quantidade de átomos e pela disponibilidade de novos confôrmeros a partir da rotação de um ângulo diédrico molecular. O n-propanol tem entropia maior que a acetona.

Uma quantidade oriunda da estrutura interna de uma molécula nos dá um indicador forte a respeito da entropia dessas moléculas: o número de graus de liberdade vibracionais (n_{vib}). Sabe-se que uma molécula tem N átomos, ela tem:

$$\begin{aligned} n_{vib} &= 3N - 6 \quad \text{ou} \\ n_{vib} &= 3N - 5 \quad \text{se linear.} \end{aligned} \quad (2)$$

A acetona tem 10 átomos enquanto o n-propanol tem 12. De acordo com a Equação 2, lembrando que nenhuma das moléculas é linear, a acetona possui 24 graus de liberdade, enquanto o propanol tem 30. Se considerarmos somente a contribuição das vibrações moleculares, o propanol teria entropia maior que a acetona de acordo com a Equação 1. Essa análise não leva em consideração a existência de conformações, entretanto. Considere os ângulos diédricos dentro de uma molécula. Para simplificar a análise, desconsideraremos rotações de grupos $-CH_3$ e impedimentos estéricos entre hidrogênios adjacentes. A molécula de acetona tem somente uma conformação, enquanto o n-propanol possui três (uma anti e duas *gauche*). O número total de microestados disponíveis para cada molécula é, respectivamente $\Omega_{\text{acetona}} = 1 \cdot 24$ e $\Omega_{\text{n-propanol}} = 3 \cdot 30$: moléculas saturadas (sem ligações π) tendem a ter entropia maior que moléculas insaturadas (com ligações π).

Outro indicador estrutural importante é a presença de anéis na estrutura, comparando moléculas cíclicas e de cadeia aberta. Considere as duas formas da glicose na Fig. 2: A forma cíclica, à

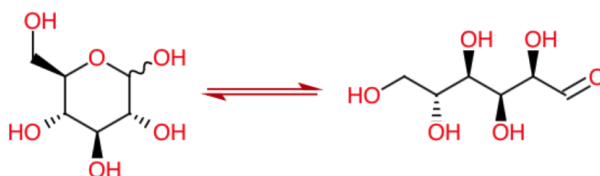


Figura 2: Duas formas da molécula de glicose que existem em equilíbrio, um hemiacetal cíclico e um aldeído acíclico.

esquerda, é chamada de glucopiranosose e tem menos graus de liberdade torsionais (isto é, referente

aos ângulos diédricos). A cadeia fechada limita as conformações do anel a duas conformações cadeira e duas conformações barco torcido. A rotação ao redor da ligação do único carbono fora do ciclo gera três possibilidades diferentes de posicionamento do anel, assim $\Omega_{\text{fechada}} = 4 \cdot 3 = 12$). A forma acíclica, com o $-\text{HC}=\text{O}$ na extremidade, tem maior flexibilidade e grau de liberdade conformacional muito maior: a variação de ângulos diédricos entre os carbonos da cadeia (5 ligações $\sigma(\text{C}-\text{C})$) dão acesso a três conformações cada (Fig. 3). O número total de conformações da glicose de cadeia aberta pode ser estimada por $\Omega_{\text{aberta}} = 3^5 = 243$, se ignorarmos os ângulos diédricos relativos aos átomos de hidrogênio. Daqui podemos constatar que moléculas acíclicas têm entropia maior.

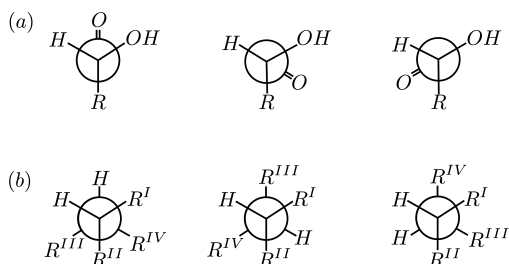
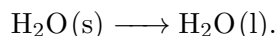


Figura 3: Visão frontal das moléculas em que a ligação σ está escondida atrás de um átomo de carbono. Em segundo plano, os grupos ligados no átomo de carbono adjacente à ligação. Em (a) temos as três conformações originadas de rotações sucessivas de 120° do carbono 1 ($-\text{HC}=\text{O}$) com respeito ao carbono 2 (o seguinte na cadeia). Em (b), temos representações de três conformações formadas por rotações sucessivas de 120° ao redor do eixo das ligações $\sigma(\text{C}-\text{C})$ remanescentes da cadeia. A natureza de R^j não importa neste tipo de problema assim como também a possibilidade de estados não-degenerados pois estamos assumindo que há energia suficiente para que todos os estados sejam igualmente acessíveis.

3 Entropia do universo e energia livre de Gibbs

Imagine uma reação exotérmica liberando calor para um objeto próximo. Esse fluxo de calor tem um efeito na entropia desse objeto, pois mais calor implica em mais movimento – mais acesso a microestados – e, conseqüentemente, um aumento de entropia. Em um processo exotérmico, o sistema libera calor causando um aumento na entropia das vizinhanças. Em um processo endotérmico, o sistema toma calor das vizinhanças, causando uma diminuição da sua entropia. Considere a fusão (derretimento) do gelo para virar água líquida:



Para derreter o gelo, precisamos adicionar calor, o que faz do processo de fusão um fenômeno endotérmico: a energia serve para quebrar as ligações de hidrogênio rígidas do estado sólido e garantir mobilidade, configurando um aumento de entropia. O processo de congelamento, entretanto, envolve a formação de ligações de hidrogênio mais fortes, liberando energia para o ambiente, o que caracteriza a exotermicidade. A perda de movimento das moléculas implica em uma diminuição da entropia, o que parece contradizer a 2LT. A energia liberada pela formação das ligações, entretanto, causam um aumento da entropia das vizinhanças pelo acréscimo de calor, que aumenta o grau de movimento das moléculas:

$$\Delta S_{\text{vizinhanças}} = \frac{Q_{\text{vizinhanças}}}{T_{\text{vizinhanças}}}, \quad (3)$$

em que Q representa o calor e T a temperatura absoluta. Como energia não pode ser criada ou destruída, por simetria:

$$Q_{\text{vizinhanças}} = -Q_{\text{sistema}}. \quad (4)$$

Definindo a variação de entropia do universo como a soma das componentes das vizinhanças e do sistema,

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{vizinhanças}} + \Delta S_{\text{sistema}}, \quad (5)$$

Substituindo as Equações 3 e 4 na Equação 5:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \frac{-Q_{\text{sistema}}}{T_{\text{vizinhanças}}} + \Delta S_{\text{sistema}}, \quad (6)$$

Para um experimento em condições de laboratório, um sistema aberto com T e P constantes, a Equação 7 se torna:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T_{\text{sistema}}} + \Delta S_{\text{sistema}}, \quad (7)$$

onde $\Delta H_{\text{sistema}}$ é a variação de entalpia (o calor trocado a pressão constante). Reorganizando a equação 8:

$$T_{\text{sistema}}\Delta S_{\text{universo}} = -\Delta H_{\text{sistema}} + T_{\text{sistema}}\Delta S_{\text{sistema}}. \quad (8)$$

Definimos a variação da **energia livre de Gibbs** do sistema ($\Delta G_{\text{sistema}}$) em processos sob P e T constantes como $-T_{\text{sistema}}\Delta S_{\text{universo}}$ e, por consequência:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (9)$$

Perceba que o crescimento da entropia do universo implica em $\Delta G < 0$, significando que a energia livre de Gibbs deve diminuir em um processo espontâneo. **A energia de Gibbs é uma função de estado**, assim como a energia e a entalpia, e depende apenas dos estados inicial e final:

$$\Delta G = G_f - G_1. \quad (10)$$

4 Interpretando a energia de Gibbs

A equação 9 é uma das mais importantes na química de processos que ocorrem em laboratório porque nos permite analisar um processo em termos de sua variação de entalpia, ΔH , e sua variação de entropia, ΔS . A variação de entalpia, como vimos em aulas passadas, pode ser interpretada como a quantidade de calor liberada em um processo ocorrido a pressão constante. Um processo exotérmico contribui para a diminuição do ΔG , mas a variação de entalpia, por si só, é incapaz de definir a espontaneidade da reação.

A energia de Gibbs também contabiliza a contribuição da entropia: quanto maior for a temperatura, maior será o peso da entropia na direção de um processo. Sabemos que $\Delta S > 0$ define a direção de processos em sistemas isolados. No caso de um sistema acoplado a um barostato e a um termostato, a diminuição da energia de Gibbs geralmente implica em estabilização do sistema e aumento da entropia, mas isso nem sempre é verdade a depender do ΔH e do ΔS do processo. Considere a reação [4 + 2] (Diels Alder) de dimerização do ciclopentadieno: onde a entalpia padrão de reação é $\Delta_r H^\circ = -76.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, a entropia padrão de reação é $\Delta_r S^\circ = -142.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e a energia de Gibbs padrão de reação é $\Delta_r G^\circ = -34.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Observe que a reação é exotérmica, mas a

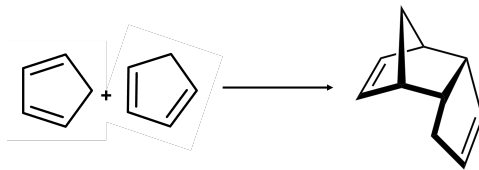


Figura 4: A reação de dimerização do ciclopentadieno é uma reação pericíclica do tipo $[4 + 2]$, também chamada de reação de Diels-Alder. É uma reação exergônica a 298 K. Veja o artigo Lenz & Vaughan, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93(4), 1592-1596.

formação de um único produto a partir de duas moléculas de reagente torna a variação de entropia negativa. A posição do equilíbrio vai ser determinada pela temperatura, de acordo com a equação 9.

Processos cujo $\Delta G < 0$ são chamados de **exoergônicos** ou **exergônicos** e aqueles cujo $\Delta G > 0$ são chamados de **endoergônicos** ou **endergônicos**. O uso do prefixo “ergo” indica que a energia livre de Gibbs está relacionada à capacidade de um processo químico realizar trabalho. Um processo exergônico ($\Delta G < 0$) é capaz de realizar trabalho ao acontecer espontaneamente; um processo endergônico ($\Delta G > 0$) necessita de trabalho realizado sobre si para acontecer. Quando $\Delta G = 0$ é caracterizado um estado de **equilíbrio**, em que:

$$\frac{Q_{\text{vizinhanças}}}{T} = \frac{-Q_{\text{sistema}}}{T},$$

como na temperatura de fusão do gelo (273.15 K ou 0°C). Nas próximas aulas estudaremos os estados de equilíbrio de maior interesse dentro da química.

5 Exercício de Fixação

1. Explique porque o n-pentano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) tem entropia maior que o neopentano ($\text{C}(\text{CH}_3)_4$) mesmo tendo a mesma fórmula molecular, C_5H_{12} .
2. Considere um retículo de N sítios e n bolinhas verdes. Considere um outro retículo de M sítios e m bolinhas vermelhas, adjacentes ao primeiro retículo. Considere que as bolinhas verdes de vermelhas não podem trocar de retículos. Esse é o estado A .
 - (i) Qual é o número total de configurações W_A do estado A ?
 - (ii) Considere que todos os $N + M$ sítios estão disponíveis para todas as $n + m$ bolinhas. As bolinhas continuam distinguíveis pela sua cor. Esse é o estado B . Qual é o número total de configurações W_B do sistema?
 - (iii) Sendo $M = N$ e $m = n$, qual é o estado com a maior entropia? Qual é a diferença de entropia $\Delta S = S_A - S_B = k \ln(W_A/W_B)$?
3. Considere uma reação em que tanto a ΔH e ΔS são positivos. Em que temperaturas essa reação será espontânea? Explique como a dependência da temperatura afeta o balanço entre a entalpia e a entropia.

4. Considere os dados da reação de Diels Alder descrita no texto. Faça rascunho de um gráfico de $\Delta G(T)$ e indique graficamente as temperaturas em que a reação é espontânea e em que ela não é espontânea.

5. Apesar de terem $\Delta G > 0$, muitas reações biológicas ocorrem naturalmente em organismos vivos. Sabendo que a reação de hidrólise de ATP tem $\Delta G \approx -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ em condições-padrão fisiológicas, explique como o acoplamento de reações com a hidrólise leva a espontaneidade das reações biológicas.