

Princípio de extremos em outras representações

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

Na última aula vimos que podemos mudar a representação termodinâmica do sistema por meio de transformadas de Legendre. Esses novos potenciais termodinâmicos nos permitem descrever o estado do sistema com parâmetros termodinâmicos mais fáceis de serem controlados experimentalmente. Em Química, nos preocupamos primariamente com dois desses potenciais, a energia livre de Helmholtz:

$$A = U - TS, \quad (1)$$

e a energia livre de Gibbs:

$$G = U - TS + PV = A + PV. \quad (2)$$

Tanto A quanto G são funções de variáveis mais simples de serem controladas: a energia de Helmholtz é função da temperatura, do volume e da quantidade de matéria, $A = A(T, V, N)$, e a energia de Gibbs é função da temperatura, da pressão e da quantidade de matéria, $G = G(T, p, N)$. De uma forma mais abstrata, se tivermos uma equação de estado em U , podemos usar a transformada de Legendre para encontrar a equação fundamental em outra representação. De forma prática, a transformada de Legendre pode ser interpretada como o acoplamento do sistema a um termostato para controle da temperatura (tanto em A quanto em G) e a um barostato para o controle da temperatura (G). Podemos prever as condições para o equilíbrio com base nesse raciocínio.

1 O princípio de extremidade em outras representações

1.1 Na representação de Helmholtz

Considere um sistema combinado formado por um sistema de interesse e um reservatório térmico. A sua energia total é dada por:

$$U_{\text{total}} = U_{\text{sistema}} + U_{\text{reservatório}}. \quad (3)$$

No equilíbrio, a energia deve ser mínima, logo

$$dU_{\text{total}} = d(U_{\text{sistema}} + U_{\text{reservatório}}) = 0 \quad (4)$$

e

$$d^2(U_{\text{sistema}} + U_{\text{reservatório}}) > 0 \quad (5)$$

em que ambas as equações são sujeitas a condição isoentrópica:

$$dS_{\text{total}} = d(S_{\text{sistema}} + S_{\text{reservatório}}) = 0. \quad (6)$$

Como um sistema isolado tem paredes impermeáveis e rígidas, no equilíbrio quaisquer $dN_j^{(k)}$ e $dV_j^{(k)}$, onde (k) se refere à subsistemas que compõem o sistema de interesse e j se refere aos seus componentes, devem ser zero. Na equação (5), o termo $d^2U_{\text{reservatório}} = 0$ porque o reservatório é muito maior que o sistema e transferências de calor não causam efeitos de ordem maior, assim:

$$d^2U_{\text{sistema}} > 0. \quad (7)$$

Podemos reescrever a Eq. (4) em termos das propriedades do reservatório, lembrando que não há variação no seu volume e que $dU_{\text{reservatório}} = -dU_{\text{sistema}}$:

$$dU_{\text{sistema}} + T_{\text{reservatório}}dS_{\text{reservatório}} = 0. \quad (8)$$

De acordo com a equação (6), $dS_{\text{sistema}} = -dS_{\text{reservatório}}$, portanto a Eq. (8) se torna:

$$dU_{\text{sistema}} - T_{\text{reservatório}}dS_{\text{sistema}} = 0. \quad (9)$$

Como $T_{\text{reservatório}}$ é constante, podemos representar a Eq. (9) como:

$$d(U_{\text{sistema}} - T_{\text{reservatório}}S_{\text{sistema}}) = 0. \quad (10)$$

No equilíbrio, a quantidade $U_{\text{sistema}} - T_{\text{reservatório}}S_{\text{sistema}}$, que parece a energia de Helmholtz, deve ser zero. Como a temperatura do reservatório é constante e S_{sistema} é uma variável independente a condição de estabilidade dada pela Eq. (7) implica que:

$$d^2(U_{\text{sistema}} - T_{\text{reservatório}}S_{\text{sistema}}) > 0. \quad (11)$$

Como estamos falando de um estado de equilíbrio, a temperatura do reservatório necessariamente deve ser igual a temperatura do sistema ($T_{\text{sistema}} = T_{\text{reservatório}}$), logo as condições para um equilíbrio estável são dadas por:

$$dA = d(U_{\text{sistema}} - T_{\text{sistema}}S_{\text{sistema}}) = 0 \quad (12)$$

$$d^2A > 0. \quad (13)$$

O princípio do mínimo do potencial de Helmholtz: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não-restrito em um sistema em contato diatérmico com um reservatório de calor minimiza o potencial de Helmholtz (A) sobre todos os estados em que $T_{\text{sistema}} = T_{\text{reservatório}}$

1.2 Na representação da Entalpia

Raciocínio idêntico se aplica na representação da entalpia, onde ao invés de lidarmos com um reservatório de calor – o termostato – lidamos com um reservatório de pressão – o barostato. Deixando de lado o subscrito “sistema”, a primeira condição de equilíbrio pode ser escrita como:

$$d(U + U_{\text{reservatório}}) = 0, \quad (14)$$

onde $U_{\text{reservatório}}$ é a energia do reservatório de pressão. No caso da representação da entalpia, o sistema está em contato com o barostato por meio de uma parede não-restritiva com respeito ao volume. Demais formas de troca de energia não são permitidas, portanto:

$$d(U + U_{\text{reservatório}}) = dU - p_{\text{reservatório}}dV_{\text{reservatório}} = 0. \quad (15)$$

Como $dV_{\text{reservatório}} = -dV$:

$$dU + p_{\text{reservatório}}dV = d(U + p_{\text{reservatório}}V) = 0. \quad (16)$$

Como no equilíbrio $p = p_{\text{reservatório}}$, então:

$$dH = d(U + pV) = 0. \quad (17)$$

De forma equivalente à representação de Helmholtz, onde p é constante e V é uma variável independente,

$$d^2H > 0. \quad (18)$$

O princípio do mínimo da Entalpia: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não-restrito em um sistema em contato com um barostato minimiza a entalpia (H) sobre todos os estados em que $p = p_{\text{reservatório}}$.

1.3 Na representação de Gibbs

Usando simultaneamente os mesmos argumentos das representações da energia de Helmholtz e da entalpia, podemos chegar a conclusão que em um sistema acoplado a um termostato e a um barostato, a energia de Gibbs será mínima no equilíbrio:

$$dG = d(U - TS + pV) = 0. \quad (19)$$

De forma equivalente à representação de Helmholtz, onde p é constante e V é uma variável independente,

$$d^2G > 0. \quad (20)$$

O princípio do mínimo do potencial de Gibbs: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não-restrito em um sistema em contato diatérmico com um termostato de temperatura $T_{\text{reservatório}}$ e um barostato de pressão $p_{\text{reservatório}}$ minimiza o potencial de Gibbs (G) sobre todos os estados em que $T = T_{\text{reservatório}}$ e $p = p_{\text{reservatório}}$.

2 O potencial de Helmholtz

Conforme vimos em aulas anteriores, a energia livre de Helmholtz é igual a:

$$A = U - TS \quad (21)$$

e sua diferencial total é:

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (22)$$

Podemos rapidamente perceber que as derivadas de A são:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (25)$$

A vantagem do potencial de Helmholtz com relação à energia interna ou à entropia é a facilidade com que ele nos permite concentrar no tratamento exclusivo dos processos dentro do sistema de interesse. É possível ignorar o que se passa nas redondezas (isto é, o termostato) com segurança e sem prejuízo para o estudo do sistema. Para um sistema em contato com um reservatório térmico, o potencial de Helmholtz pode ser interpretado como o **trabalho disponível a temperatura constante**. Considere um sistema interagindo com uma fonte de trabalho reversível enquanto em contato com um reservatório térmico. Em um processo reversível, o trabalho realizado sobre a fonte de trabalho reversível é igual a diminuição da energia do sistema e do reservatório:

$$\begin{aligned} \delta w_{FTR} &= -dU - dU_{\text{reservatório}} = -dU - T_{\text{reservatório}}dS_{\text{reservatório}} \\ &= -dU + T_{\text{reservatório}}dS = -d(U - T_{\text{reservatório}}S) \\ &= -dA, \end{aligned} \quad (26)$$

assim:

O trabalho realizado em um processo reversível por um sistema em contato com um reservatório térmico é igual a diminuição do potencial de Helmholtz desse sistema.

A denominação “energia livre” é oriunda justamente desse fato, uma vez que esse potencial é a energia disponível para realizar trabalho em determinada temperatura.

3 O potencial de Gibbs

A energia de Gibbs, por sua vez, pode ser descrita como a transformada de Legendre da entalpia com relação a temperatura ou da energia de Helmholtz com relação à pressão:

$$G = H - TS = A + PV. \quad (27)$$

Sua diferencial total é:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (28)$$

Podemos rapidamente perceber que as derivadas de A são:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu \quad (31)$$

Assim como o potencial de Helmholtz, a energia de Gibbs nos permite ignorar o barostato e o termostato e dar atenção somente à pressão, à temperatura e à quantidade de matéria do sistema de interesse. Condições de laboratório são, por excelência, condições de temperatura e pressão constantes (temperatura ambiente e pressão atmosférica) e, por isso a energia de Gibbs tem aplicação ubíqua na química do dia-a-dia, principalmente no estudo de reações químicas.

3.1 Quando iniciadas, reações químicas procedem até o equilíbrio ou até algum reagente ser depletado.

Considere a reação química entre r componentes:

$$\sum_j^r \nu_j A_j \rightleftharpoons 0 \quad (32)$$

onde A_j é o componente da reação e ν_j é o seu coeficiente estequiométrico. Como as mudanças em quantidade de matéria dos componentes devem observar as proporções estequiométricas, a variação relativa deve ser a mesma para todos os componentes:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots \equiv d\tilde{N} \quad (33)$$

A mudança na energia livre de Gibbs em um processo geral é dada por:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j \quad (34)$$

onde S é a entropia, T é a temperatura, V é o volume e p é a pressão. Em um sistema sob temperatura e pressão constantes, apenas variações em quantidade de matéria são relevantes. Reorganizando (33) e substituindo em (34), temos que:

$$dG = d\tilde{N} \sum_j \nu_j \mu_j \quad (35)$$

No equilíbrio, $dG = 0$, logo:

$$d\tilde{N} \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \implies \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (36)$$

Chamamos de *energia livre de reação*, $\Delta_r G$, a quantidade definida por $\sum_j \nu_j \mu_j$.

Definindo o potencial químico de um gás ideal como $\mu^\circ + RT \ln p/p^\circ$, para uma reação entre tais gases, temos que:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_j \nu_j \mu_j^\circ + RT \sum_j \ln \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)^{\nu_j} \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i (p_i/p^\circ)^{\nu_i} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \end{aligned} \quad (37)$$

onde p_j é a pressão parcial do j -ésimo componente, p° é a pressão padrão e Q é o coeficiente de reação. p° é normalmente tida como 1 bar, logo normalmente é omitido. Nas condições de equilíbrio, $\Delta_r G = 0$ e:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \quad (38)$$

onde K_p é o coeficiente de reação em equilíbrio, mais comumente chamada de constante de equilíbrio.

3.2 Interpretando a energia de Gibbs

Sabemos que a energia de Gibbs pode ser definida por $G = H - TS$. Em condições de temperatura e pressão constantes, a variação de G pode ser descrita por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (39)$$

onde ΔH é a variação de entalpia do processo e ΔS , sua variação de entropia. Processos cujo $\Delta G < 0$ são chamados de **exoergônicos** ou **exergônicos** e aqueles cujo $\Delta G > 0$ são chamados de **endoergônicos** ou **endergônicos**. A entalpia, como vimos em aulas passadas, pode ser interpretada como o “potencial de fluxo de calor a pressão constante” e está diretamente relacionada a quantidade de energia liberada pelo processo em tais condições. Se um processo libera calor para o ambiente, $\Delta H < 0$ e ele é chamado de **exotérmico**. Se um processo absorve calor do ambiente, $\Delta H > 0$ e ele é chamado de **endotérmico**. Em um contexto microscópico, processos exotérmicos estão relacionados a formação de ligações e/ou interações intermoleculares mais fortes: como as moléculas se tornam mais estáveis, o excedente de energia é liberado para as vizinhanças sob a forma de calor. Processos endotérmicos, por sua vez, estão relacionados a formação de ligações e/ou interações intermoleculares mais fracas, o que exige a retirada de energia das vizinhanças sob forma de calor e por isso processos endotérmicos são associados a um resfriamento.

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

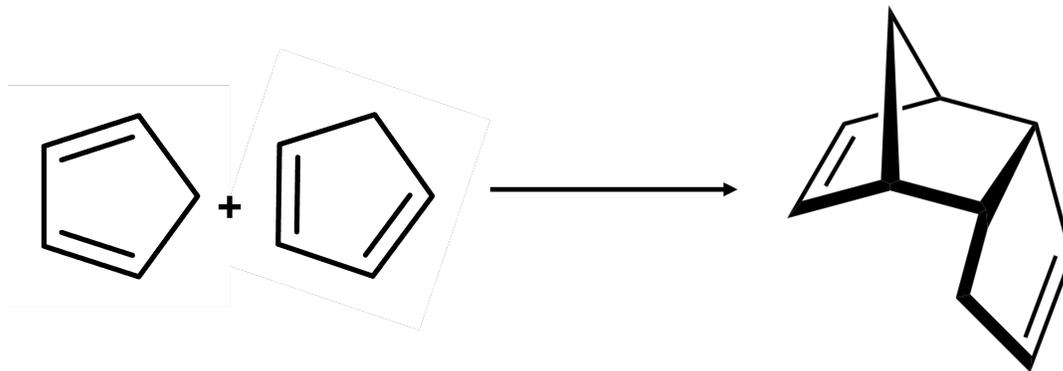


Figura 1: A reação de dimerização do ciclopentadieno é uma reação pericíclica do tipo [4 + 2], também chamada de reação de Diels-Alder. É uma reação exergônica a 298 K. Veja o artigo Lenz & Vaughan, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93(4), 1592-1596.

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 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 (39).