

FRENTE: QUÍMICA II

PROFESSOR(A): ANTONINO

ASSUNTO: ENTROPIA E ENERGIA LIVRE

## EAD – ITA/IME

### AULAS 13 E 14



### Resumo Teórico

## Termodinâmica – 2ª e 3ª Leis

### Entropia (S)

É a medida da desordem (desorganização) ou casualidade de um sistema. Quanto maior a desordem, maior a entropia desse sistema. Como sempre acontece, não estaremos interessados em entropia absoluta, cujo símbolo é S, e sim na variação de entalpia num processo ( $\Delta S$ ).

Para se ter um padrão de referência nos cálculos de entropia (como fizemos com a entalpia) enunciaremos o terceiro princípio da termodinâmica:

“A entropia de uma substância na forma de um cristal perfeito, em que as partículas que o constituem estão o mais organizadas possível, na temperatura de zero Kelvin, é igual a zero.”

Note que o 3º princípio estabelece que o valor zero na medida da entropia só é alcançado se tivermos a substância na forma de um cristal perfeito, na temperatura de zero absoluto, onde se presume não existir mais agitação molecular alguma. Perceba a diferença de critério para se estabelecer o padrão de entalpia (H) e de entropia (S): enquanto a entalpia é zero para uma substância simples em seu estado-padrão (temperatura de 25 °C, pressão de 1 atm e forma alotrópica mais estável), a entropia necessita seguir o 3º princípio, já enunciado.

Diante do exposto, podemos concluir que a entropia absoluta de uma substância, em certas condições de temperatura e pressão (utilizaremos 25 °C e 1 atm), é sempre um valor positivo, já que a desordem relacionada é sempre maior que àquela medida na temperatura de zero absoluto. Observe algumas entropias absolutas a 25 °C, expressas em J/mol · K:

Substância	Entropia absoluta (S°)
Al <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	51,0
Br <sub>2(l)</sub>	152,2
Br <sub>2(g)</sub>	245,4
C <sub>(grafite)</sub>	5,69
C <sub>(diamante)</sub>	2,4
NO <sub>(g)</sub>	210,6
O <sub>2(g)</sub>	205,0

Se dispusermos da entropia absoluta de cada substância de uma reação, podemos calcular a variação de entropia da referida reação. A expressão a ser utilizada é:

$$\Delta S_{\text{reação}} = \sum S^{\circ}_{\text{prod}} - \sum S^{\circ}_{\text{reag}}$$

#### Observação:

A definição formal de entropia é um pouco mais complexa e estabelece que:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , onde T é a temperatura absoluta (em Kelvin). A quantidade  $q_{\text{rev}}$  é o calor trocado pelo processo em condições de reversibilidade. Um processo é dito reversível quando ocorre em condições de equilíbrio, a partir de variações infinitamente pequenas (tendendo a zero). É como se um pistão, que encerra um gás em expansão, tivesse seu êmbolo subindo, a cada instante, a uma altura  $\Delta h$ , onde cada  $\Delta h$  tendesse a zero. Evidentemente, um processo reversível não existe na prática e é simplesmente uma concepção teórica para definirmos alguns conceitos termodinâmicos. Essa expressão de  $\Delta S$  nos dá a exata noção das unidades que são usadas em cálculos de entropia.

Relacionado à entropia, também é enunciado o segundo princípio da termodinâmica:

“Em qualquer processo espontâneo, existe sempre um aumento na entropia do Universo.”

Note que a 2ª lei estabelece que ocorre um aumento na entropia (desordem) do conjunto Universo, e não necessariamente do sistema, onde ocorre o processo espontâneo. Lembre-se que o conjunto Universo é formado pelo sistema junto com sua vizinhança (ou meio ambiente). É devido a este princípio (que você já deve ter lido) que o Universo tende a um estado mais desorganizado, mais caótico. Assim, concluímos que existem processos espontâneos em que não há aumento da entropia do sistema.

**Exemplo:** abaixo de 0 °C, a água congela (a 1atm). Este processo é espontâneo, apesar de haver diminuição de entropia (aumento da organização).

### Observações:

Cálculos específicos de variação de entropia ( $\Delta S$ ):

1. Para uma expansão isotérmica reversível:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow q_{rev} = \tau_{rev}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{nR\tau \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\tau} = nR \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

2. Para uma variação de temperatura:

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

$$\int_1^2 dS = C \int_1^2 \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

3. Para uma mudança de fase:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \Rightarrow \begin{cases} \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} \\ \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_e} \end{cases}$$

**Nota:**  $X_{(l)} \rightarrow X_{(v)}$

$\Delta S_{vap} \cong 85 \text{ J/mol K}$  (constante de Trouton)

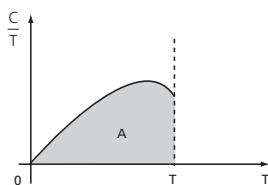
Os líquidos mais organizados do que o sugerido por Trouton, como a água, devem apresentar  $\Delta S_{vap} > 85 \text{ J/mol K}$ , enquanto outras substâncias podem apresentar  $\Delta S_{vap} < 85 \text{ J/mol K}$ . Nesse caso, os líquidos possuem desorganização maior que a sugerida por Trouton.

4. Entropias molares:

$$\Delta S = \int \frac{CdT}{T}$$

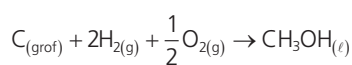
Com o uso da 3ª lei, temos:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{CdT}{T} \Rightarrow S(T) = \int_0^T \frac{CdT}{T} = \text{área do gráfico } \frac{C}{T} \times T$$



Daí,  $\Delta S_{reação} = \sum S_{prod}^o - \sum S_{reag}^o$

**Ex.:**  $S_{CH_2OH}^o = 126,8 \text{ J/molK}$



$$\Delta S_{reação} = \Delta S_f^o = 126,8 - \left( 5,74 + 2 \cdot 130,68 + \frac{1}{2} \cdot 205,14 \right) = -242,87 \text{ J/mol k}$$

## A energia livre (G)

Lembre-se da 2ª lei da termodinâmica:

“Em todo processo espontâneo, a entropia de um sistema isolado deve aumentar.”

### Demonstração:

Pela 1ª lei:  $\Delta U = q - \tau$ . Como U é uma função de estado, o valor de  $\Delta U$  não dependerá do caminho a ser utilizado pelo sistema, então  $q_{rev} - \tau_{rev} = q_{irrev} - \tau_{irrev}$ . Já que  $\tau_{rev} > \tau_{irrev}$ , podemos afirmar que  $q_{rev} > q_{irrev}$ .

Assim:

$$\frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irrev}}{T} \Rightarrow \Delta S > \frac{q_{irrev}}{T} \Rightarrow \text{para um processo espontâneo em}$$

sistema isolado, temos  $q_{irrev} = 0$ . Então  $\Delta S > 0$ .

Generalizando:

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} > 0 \text{ para processos irreversíveis (espontâneos)} \\ = 0 \text{ para processos reversíveis} \end{cases}$$

Em uma situação em que o sistema não é isolado, basta utilizar  $\Delta S_{TOTAL}$ ,  $\Delta S_{TOT} > 0$  para processos espontâneos, onde  $\Delta S_{TOT} = \Delta S + \Delta S_{viz}$ .

### Observação:

A vizinhança apresenta variação de entropia causada pelo fluxo de calor entre o sistema e a ela própria. É o que se chama de desordem gerada pela agitação térmica.

•  $\left( \Delta S + \frac{\Delta H_{viz}}{T} \right) > 0$  (em P constante)  $\Rightarrow \left( \Delta S + \frac{-\Delta H}{T} \right) > 0$  (T const.)  
 $\Rightarrow -(\Delta H - T\Delta S) > 0$ . Definindo G (energia livre de Gibbs) como  $G = H - TS$ , em T constante, pode-se escrever  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  daí,  $-\Delta G > 0$ . Então:

$$\begin{cases} \Delta G < 0 \Rightarrow \text{Processos irreversíveis (espontâneos)} \\ \Delta G = 0 \Rightarrow \text{Processos reversíveis} \end{cases}$$

### Observações:

- $\Delta G$  representa a quantidade máxima de trabalho não expansivo que o sistema pode realizar.
- Usamos para  $\Delta G^f$ , a mesma convenção utilizada no  $\Delta H^f$ . Assim:

$$\Delta G_{reação} = \sum \Delta G_{prod}^f - \sum \Delta G_{reag}^f$$

Algumas substâncias apresentam  $\Delta G^f > 0$ . Isso mostra que essas substâncias têm tendência a se decompor em seus elementos constituintes.

$$\begin{cases} \Delta G^f < 0 \Rightarrow \text{Termodinamicamente estável.} \\ \Delta G^f > 0 \Rightarrow \text{Termodinamicamente instável.} \end{cases}$$

- Não lábil ou mente: a espécie é estável (cineticamente);
- Lábil: a espécie é instável, decompõe-se em velocidade aceitável.



**Exercícios**

01. (IME) A variação de entropia de um sistema fechado constituído por um gás ideal, quando sofre uma transformação, pode ser calculada pela expressão genérica:

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1},$$

em que os subscritos 1 e 2 representam dois estados quaisquer. Assinale a única afirmativa correta.

- A) Se o estado inicial 1 é diferente do estado final 2, a variação da entropia do gás ideal não depende da quantidade de gás presente no sistema.
- B) Se a mudança de estado é isotérmica, a variação da entropia é dada por  $\Delta S = -n c_p \ln \frac{p_2}{p_1}$ .
- C) Se o sistema realiza um processo cíclico, a variação de entropia é positiva.
- D) Se a mudança de estado é isobárica, a variação de entropia é dada por  $\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ .
- E) Se a mudança de estado é isocórica, a variação da entropia do sistema é nula.

02. (ITA) Considere que 1 mol de uma substância sólida está em equilíbrio com seu respectivo líquido na temperatura de fusão de  $-183^\circ\text{C}$  e a 1 atm. Sabendo que a variação de entalpia de fusão dessa substância é  $6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , assinale a opção que apresenta a variação de entropia, em  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- A) - 20
- B) - 33
- C) + 50
- D) + 67
- E) + 100

03. Um mol de um gás ideal, inicialmente a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, é transformado para  $40^\circ\text{C}$  e 0,5 atm. Nessa transformação, são produzidos nas vizinhanças 300 J de trabalho. Se  $C_{v,m} = 3R/2$ , calcule  $q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta S$ .

04. Dois moles de um gás monoatômico ideal são submetidos às seguintes etapas:

- I. uma expansão isobárica reversível de 1,0 atm, 20,0 L para 1,0 atm, 40,0 L;
- II. uma transformação isocórica reversível de 1,0 atm, 40,0 L para 0,5 atm, 40,0 L;
- III. uma compressão isotérmica reversível de 0,5 atm, 40,0 L para 1 atm, 20,0 L.

Use  $R = 0,080 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$   $\ln(2) = 0,7$ .

Assinale a afirmativa falsa.

- A) A variação de entropia da etapa I é  $28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- B) A variação de entropia da etapa II é  $-16,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- C) No processo II temos  $q = \Delta U = -2,8 \text{ kJ}$ .
- D) A temperatura em III é de 125 K.
- E) O processo global apresenta  $\Delta S = 0$  e o processo I absorve 5 kJ de calor.

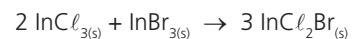
05. (IME) Uma fábrica que produz cal,  $\text{CaO}_{(s)}$ , necessita reduzir o custo da produção para se manter no mercado com preço competitivo para seu produto. A direção da fábrica solicitou, ao departamento técnico o estudo da viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de carbonato de cálcio dos atuais 1.500 K para 800 K. Considerando apenas o aspecto termodinâmico, pergunte-se: o departamento técnico pode aceitar a nova temperatura de calcinação? Em caso afirmativo, o departamento técnico pode fornecer uma outra temperatura de operação que proporcione maior economia? Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para se operar o forno de calcinação?

**Dados:** a  $25^\circ\text{C}$ :

Substância	S° (J/mol · K)	ΔH° (kJ/mol)
$\text{CaCO}_{3(s)}$	92,9	-1.206,9
$\text{CaO}_{(s)}$	39,8	-635,1
$\text{CO}_{2(g)}$	213,6	-393,5

**Observação:** desconsidere a variação das propriedades com a temperatura.

06. Considere a reação do  $\text{InCl}_{3(s)}$  com  $\text{InBr}_{3(s)}$  para formar  $\text{InCl}_2\text{Br}_{(s)}$ :



Sem realizar cálculos, prediga se  $\Delta G^\circ$  para a reação deveria ser positivo ou negativo.

07. Sobre as entalpias, entropias e variações de energia livre envolvidas em processos de dissolução, assinale a alternativa incorreta.

- A) Uma solução se torna saturada quando o valor de  $\Delta G$  de solução se iguala a zero.
- B) Na dissolução endotérmica de um sal, como o  $\text{KNO}_3$ , a desordem referente ao movimento térmico é mais relevante que a desordem posicional.
- C) É esperado que bicarbonatos sejam, em geral, mais solúveis que os respectivos carbonatos.
- D) A entalpia reticular do  $\text{CaCl}_2$  deve ser maior que a do  $\text{NaCl}$ .
- E) A entalpia de hidratação dos íons  $\text{Ag}^+$  é mais exotérmica que a dos íons  $\text{Na}^+$ , apesar do maior raio apresentado por  $\text{Ag}^+$ .

08. Admitindo que os dados abaixo são tabelados a  $27^\circ\text{C}$ , calcule a entropia absoluta do ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$ , em  $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ .

	Energia livre de formação (kJ/mol)	Entropia molar padrão (J/mol.K)	Entalpia de formação (kJ/mol)
$\text{C}_{(\text{graf})}$	0	5,0	0
$\text{H}_{2(g)}$	0	130,0	0
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	-160,0	-----	-220,0
$\text{O}_{2(g)}$	0	200,0	0

- A) 270
- B) 135
- C) 200
- D) -200
- E) 140

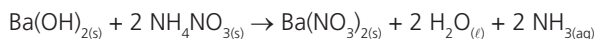
09. (ITA) Para cada um dos processos listados a seguir, indique se a variação de entropia será maior, menor ou igual a zero. Justifique suas respostas.

- A)  $N_2(g, 1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}) \rightarrow N_2(g, 0,1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K})$ .
- B)  $C(\text{grafite}) \rightarrow C(\text{diamante})$ .
- C) Solução supersaturada  $\rightarrow$  solução saturada.
- D) Sólido amorfo  $\rightarrow$  sólido cristalino.
- E)  $N_{2(g)} \rightarrow N_2(g, \text{adsorvido em sílica})$ .

10. (UFPE) A variação de entropia de processos físicos e químicos é importante para a espontaneidade dos mesmos. Os processos a seguir apresentam variação positiva de entropia:

- ( ) cristalização de um sólido a partir da solução.
- ( ) evaporação do metanol.
- ( ) precipitação de  $AgCl$  a partir de uma solução aquosa de  $AgNO_3$  e  $NaCl$ .
- ( )  $CaCO_{3(s)} + 2 HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$ .
- ( ) fusão do sódio metálico.

11. (UFPE) A determinação da espontaneidade de transformações químicas é importante para a viabilização econômica de processos químicos, bem como para a compreensão de fenômenos naturais, em particular, processos biológicos. A reação de quantidades estequiométricas de hidróxido de bário sólido com nitrato de amônio sólido, descrita pela equação química a seguir, é capaz de resfriar, até cerca de  $-20^\circ C$ , o recipiente que contém as espécies químicas.



Essa reação é espontânea porque ocorre

- A) um aumento da energia de Gibbs (energia livre).
- B) um aumento da entropia.
- C) uma diminuição da entropia.
- D) uma diminuição da entalpia.
- E) um aumento de entalpia.

12. Um gás monoatômico ideal, sob a temperatura de  $127^\circ C$ , pressão de 2 atm e ocupado volume de 12 litros, sofre expansão isotérmica livre irreversível até o volume de 20 litros. Qual a variação de entropia total para esse processo?

**Dados:** Constante universal dos gases ( $R$ ) =  $0,08 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\ln(5) = 1,60$ ;  $\ln(3) = 1,10$ .

- A) zero
- B) 1,5 J/K
- C) 2,5 J/K
- D) 3,0 J/K
- E) 4,0 J/K

13. Quando ocorrem pancadas e lesões musculares na prática de esportes, compressas frias, como a de nitrato de amônio, podem ser utilizadas para amenizar a dor. Essas compressas consistem de cristais de nitrato de amônio e água e se tornam frias à medida que o nitrato de amônio se dissolve na água. Por que o nitrato de amônio se dissolve espontaneamente na água?

- A) A variação de entalpia reticular é maior que a de solvatação dos íons e isto garante a dissolução do sal.
- B) A espontaneidade é garantida pelo  $\Delta G < 0$ , que é obtido graças aos valores de  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ .
- C) A reação é endotérmica e isso faz com que o calor das vizinhanças seja disperso na compressa.
- D) As partículas de nitrato de amônio dissolvidas estão mais aleatoriamente organizadas que as do retículo cristalino, o que favorece a espontaneidade do processo endotérmico.
- E) A reação é endotérmica e a solução mais fria apresenta menor energia – o que é favorável.

14. Um mol de um gás ideal,  $C_{v,m} = 3R/2$  é transformado de  $0^\circ C$  e 2 atm a  $-40^\circ C$  e 0,4 atm. Calcule  $\Delta S$  para esta transformação de estado.

15. Inicialmente, uma amostra de gás ideal a 323 K tem um volume de 2,59 L e exerce uma pressão de 3,67 atm. É permitido ao gás expandir-se a um volume final de 8,89 L via dois caminhos:

- A) expansão isotérmica reversível;
- B) expansão livre isotérmica irreversível.

Calcule  $\Delta S_{tot}$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta S_{viz}$ .

## Gabarito

<b>01</b>	<b>02</b>	<b>03</b>	<b>04</b>	<b>05</b>
D	D	–	C	–
<b>06</b>	<b>07</b>	<b>08</b>	<b>09</b>	<b>10</b>
–	B	A	–	–
<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
B	D	D	–	–

– Demonstração.