

Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

Prof. Dr. Thiago C. Correra

**Energia livre e espontaneidade**

## Espontaneidade de processos

$$\Delta S_{total} > \oint \frac{\partial q_i}{T} \quad \text{Processo desconhecido irreversível e espontâneo}$$

$$\Delta S_{total} = \oint \frac{\partial q_i}{T} \quad \text{Processo desconhecido é reversível está em equilíbrio}$$

$$\Delta S_{total} < \oint \frac{\partial q_i}{T} \quad \text{Processo desconhecido irreversível e não espontâneo}$$

$$\Delta S_{total} = \oint \frac{\partial q_r}{T} > \oint \frac{\partial q_i}{T}$$

Difícil calcular para na vizinhança

Difícil calcular

Considere a queima de lenha em uma fogueira.

- a) Esboce um sistema genérico e indique os fluxos de energia pela fronteira. Defina também uma região externa como vizinhança.
- b) Indique se os valores das grandezas termodinâmicas do sistema são positivos ou negativos. Pense quais grandezas usar e justifique.
- c) Indique se os valores de  $\Delta H_{vizinhança}$  e  $\Delta S_{total}$  são positivos ou negativos.
- d) Você espera mudança na temperatura da vizinhança?
- e) Calcule  $\Delta S_{total}$  em função de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (do sistema).
- f) Suponha que você criou uma máquina que extrai toda energia disponível dessa combustão e transforme em trabalho. Calcule essa energia total retirada.

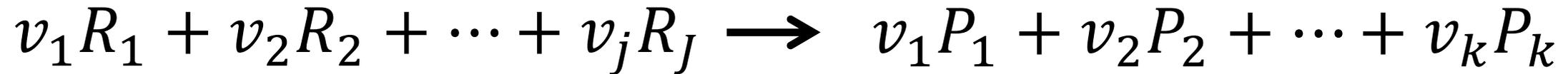
Considere a queima de lenha em uma fogueira.

- a) Esboce um sistema genérico e indique os fluxos de energia pela fronteira. Defina também uma região externa como vizinhança.
- b) Indique se os valores das grandezas termodinâmicas do sistema são positivos ou negativos. Pense quais grandezas usar e justifique.
- c) Indique se os valores de  $\Delta H_{vizinhança}$  e  $\Delta S_{total}$  são positivos ou negativos.
- d) Você espera mudança na temperatura da vizinhança?

Considere a queima de lenha em uma fogueira.

- e) Calcule  $\Delta S_{total}$  em função de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (do sistema).
- f) Suponha que você criou uma máquina que extrai toda energia disponível dessa combustão e transforme em trabalho. Calcule essa energia total retirada.

Para uma reação química



$$\Delta S_{\text{sistema}} = \sum_{p=1}^k v_p S_p^0 - \sum_{r=1}^j v_r S_r^0$$

Avaliado para uma  
determinada temperatura  
e a **1 bar**


$$S_i^0 = S_i^0(T)$$

## Relação de H com S

$$\Delta H = q_r, \text{ se } dP = 0$$

Avaliados para o sistema  
em determinada  
temperatura e a 1 bar

$$\Delta H^0 = \sum_{p=1}^k v_p H_p^0 - \sum_{r=1}^j v_r H_r^0$$

$$q_{r\text{viz}} = -q_r$$

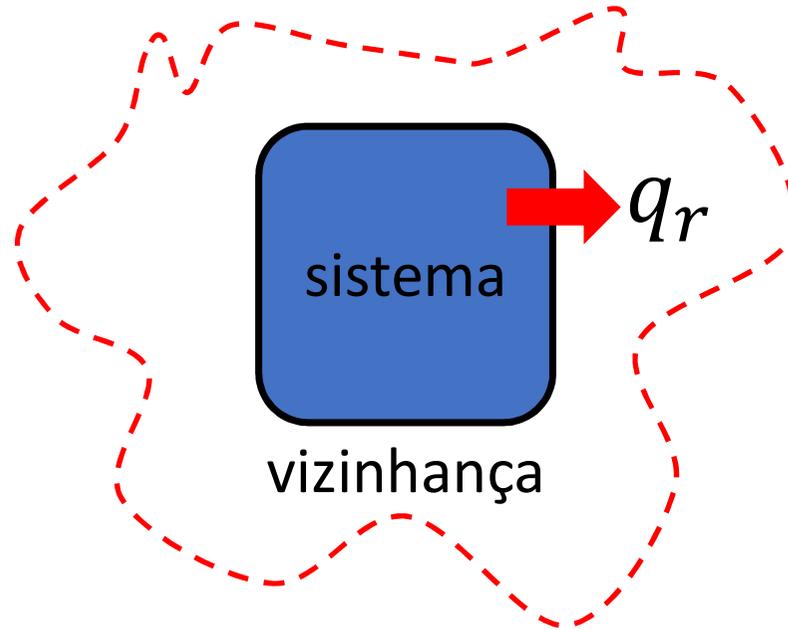
$$\Delta S_{\text{viz}} = \int \frac{dq_{r\text{viz}}}{T} = \frac{q_{r\text{viz}}}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

## A temperatura da vizinhança

$$q_{r\,viz} = -q_r$$

$$dH_{viz} = -dq_r$$

$$\left(\frac{dH_{viz}}{dT_{viz}}\right)_P = C_{p\,viz}$$



$$\Delta T_{viz} = 0$$

Capacidade calorífica da vizinhança  
pode ser considerada infinita

Para sistema a  $V$  constante

$$\Delta U = q_r, \text{ se } dV = 0$$

$$q_{r_{viz}} = -q_r$$

Avaliados para o **sistema**  
em determinada  
temperatura e a  $V$  cte

$$\Delta T_{viz} = 0$$

$$\Delta S_{viz} = \int \frac{dq_{r_{viz}}}{T} = \frac{q_{r_{viz}}}{T} = -\frac{\Delta U}{T}$$

S total

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{viz}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}, dP = 0$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T}, dV = 0$$

Avaliadas somente no sistema!

## Espontaneidade

$$\Delta S_{total} > 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0 \quad \text{irreversível e espontâneo}$$

$$\Delta S_{total} = 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = 0 \quad \text{reversível e em equilíbrio}$$

$$\Delta S_{total} < 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta H}{T} < 0 \quad \text{Irreversível e não espontâneo}$$

Para processo no qual  $dT = dP = 0$

## Multiplicando por -T

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{irreversível e espontâneo}$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad \text{reversível e em equilíbrio}$$

$$\Delta H - T\Delta S > 0 \quad \text{Irreversível e não espontâneo}$$

$$dT = dP = 0$$

$$G \equiv H - TS$$

**Energia livre de Gibbs**

## Analogamente

$$\Delta S_{total} > 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta U}{T} > 0 \quad \text{irreversível e espontâneo}$$

$$\Delta S_{total} = 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta U}{T} = 0 \quad \text{reversível e em equilíbrio}$$

$$\Delta S_{total} < 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta U}{T} < 0 \quad \text{Irreversível e não espontâneo}$$

Para processo no qual  $dT = dV = 0$

## Multiplicando por -T

$$\Delta U - T\Delta S < 0 \quad \text{irreversível e espontâneo}$$

$$\Delta U - T\Delta S = 0 \quad \text{reversível e em equilíbrio}$$

$$\Delta U - T\Delta S > 0 \quad \text{Irreversível e não espontâneo}$$

$$dT = dV = 0$$

$$A \equiv U - TS$$

**Energia livre de Helmholtz**

## Para ser espontâneo

$$q = q_v = -\Delta U_{sistema}$$

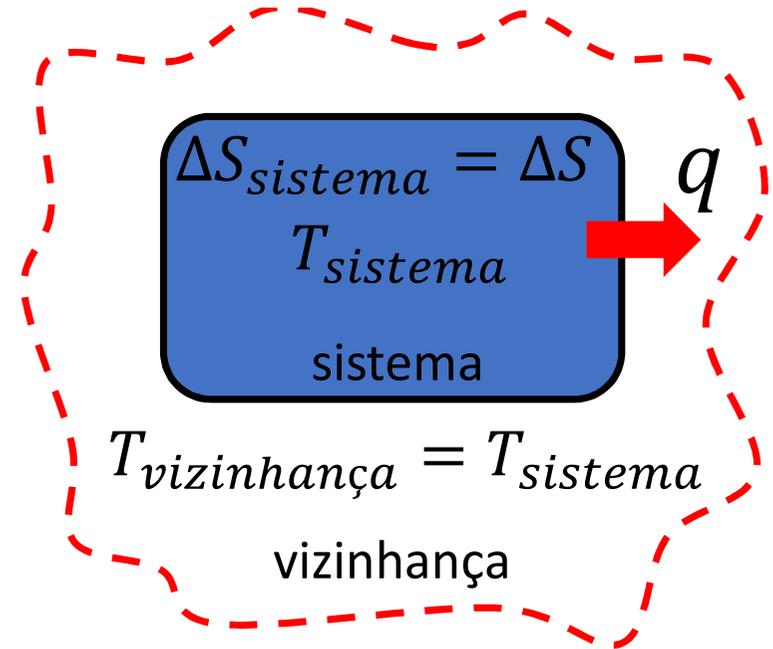
$$q = q_P = -\Delta H_{sistema}$$

$$\Delta S_{viz} = \int \frac{dq}{T} = \frac{q_v}{T} = -\frac{\Delta U}{T}$$

$$\Delta S_{viz} = \int \frac{dq}{T} = \frac{q_P}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T} > 0$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$



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

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

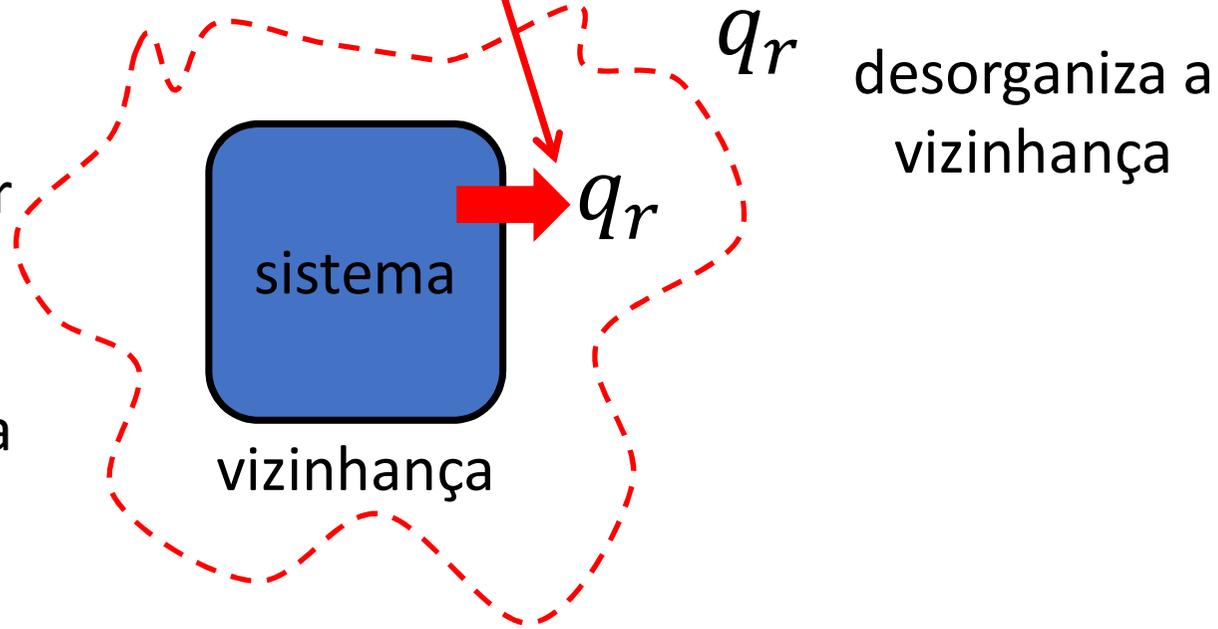
Para qualquer processo:

Critérios de espontaneidade		
Condição	Espontâneo	Equilíbrio
$dT = dP = 0$	$\Delta S_{total} > 0$ $\Delta G < 0$ $\Delta S > \int \frac{\partial q}{T}$	$\Delta S_{total} = 0$ $\Delta G = 0$ $\Delta S = \int \frac{\partial q}{T}$
$dT = dV = 0$	$\Delta S_{total} > 0$ $\Delta A < 0$ $\Delta S > \int \frac{\partial q}{T}$	$\Delta S_{total} = 0$ $\Delta A = 0$ $\Delta S = \int \frac{\partial q}{T}$

# Significado físico de G

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \longrightarrow \text{“desordem” do processo}$$

$\Delta H < 0, \Delta S < 0$   
Saldo de energia após parte do calor gerado ser consumido para organizar o sistema



$q_r$  desorganiza a vizinhança

Energia disponível (livre) no sistema

## Derivada total de A

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - d(TS)$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Em um caminho reversível:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$A = g(T, V)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad \div dT$$

$$\frac{dA}{dT} = -S \frac{dT}{dT} - P \frac{dV}{dT}$$

Se o volume é considerado constante:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

$$A = g(T, V)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad \div dV$$

$$\frac{dA}{dV} = -S \frac{dT}{dV} - P \frac{dV}{dV}$$

Se a temperatura é considerada constante:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$$

## Derivada total de G

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS)$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Em um caminho reversível:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$G = f(T, P)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \rightarrow \div dT$$

$$\frac{dG}{dT} = -S \frac{dT}{dT} + V \frac{dP}{dT}$$

Se a pressão é considerada constante:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

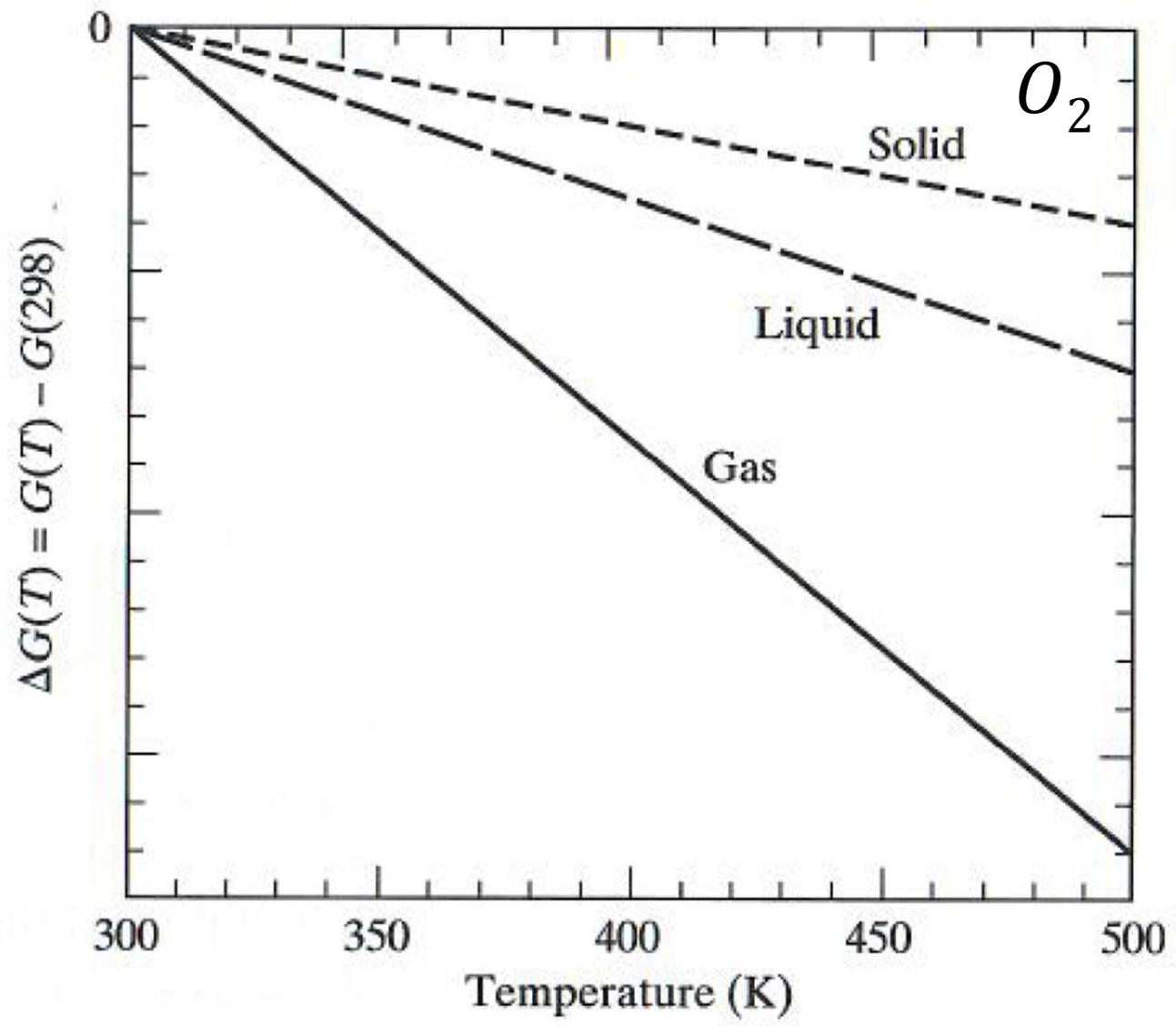
## Variação de G com temperatura

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \Rightarrow \quad \int_{G(298)}^{G(T)} dG = - \int_{298}^T S dT$$

$$\Delta G(T) = - \int_{298}^T S dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{P,m}}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m}}{T} dT$$

$$S(T) = S(298) + C_{P,m} \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$G = f(T, P)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \div dP$$

$$\frac{dG}{dP} = -S \frac{dT}{dP} + V \frac{dP}{dP}$$

Se a temperatura é considerada constante:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

## Derivada total de G e A

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$dn = 0$

## Equações fundamentais

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dA &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \right\} dn = 0$$

Podemos obter as funções termodinâmicas em qualquer condição de pressão e temperatura

Equações fundamentais  $dn \neq 0$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k U_{i,m} dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k H_{i,m} dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k A_{i,m} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k G_{i,m} dn_i$$