



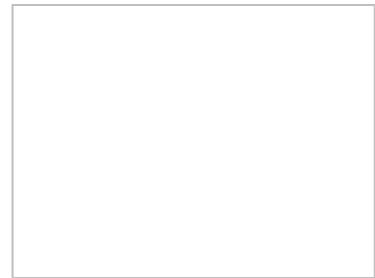
Instituto de Química – USP

QFL 0450

Química Geral e Orgânica para Biomedicina

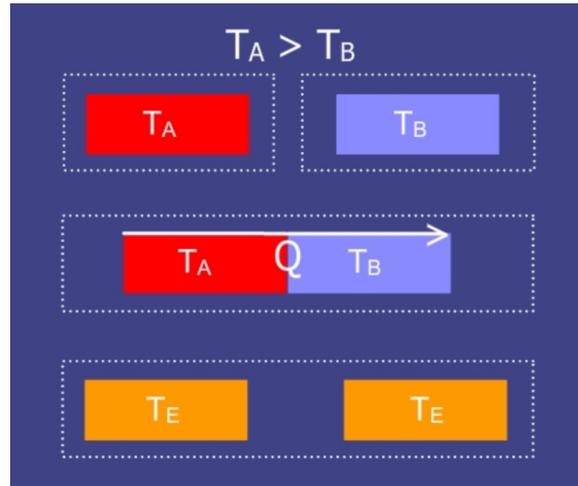
**Termodinâmica
química**

Aula 2



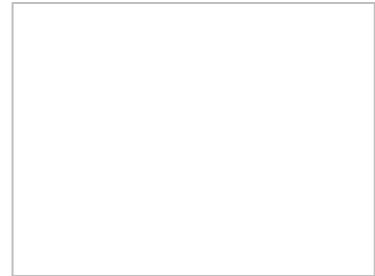


Segunda Lei da Termodinâmica



A entropia de um sistema fechado
tende ao seu valor máximo:

equilíbrio termodinâmico





Reconhece?

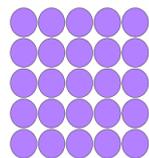




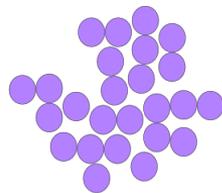
Entropia

Entropia (S) é uma medida da dispersão de energia em um sistema, que aumenta a medida que o sistema fica mais desordenado.

- ΔS representa a mudança em entropia em $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

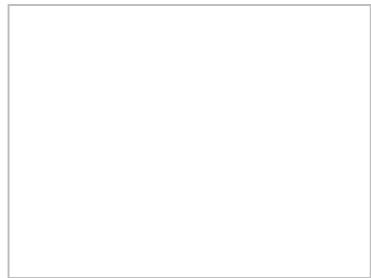


Low Entropy

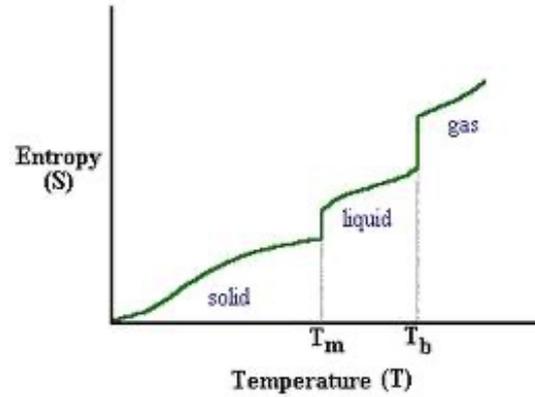
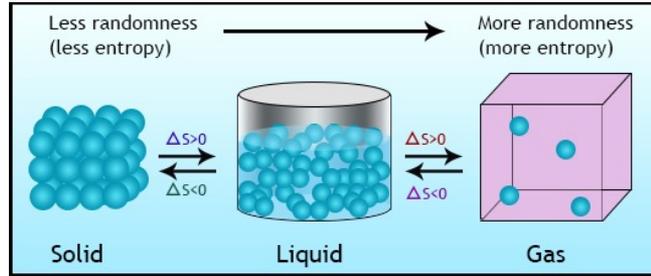


High Entropy

Estados físicos tem diferentes níveis de entropia devido a diferentes quantidades de “aleatoriedade” das partículas.



Entropy





Entropia

Em 0 K não há energia dentro de um sistema, então a entropia terá um valor de $0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Como todos os sistemas acima de 0 K terão alguma energia dispersa, a entropia sempre terá um valor positivo.

No entanto, dentro de um sistema, pode haver uma alteração de entropia (ΔS) se a quantidade de 'aleatoriedade' mudar:

Aumentando a desordem (dispersando energia) = **+ ΔS**

- *por exemplo: fervendo um líquido*

Aumentando a ordem (concentrando energia) = **- ΔS**

- *por exemplo: congelando um líquido*



Predizendo Entropia

A alteração da entropia pode ser prevista determinando a alteração no número de mols de gás presentes.

Determine se a entropia do sistema aumenta ou diminui:

1. Hidrogênio + Oxigênio



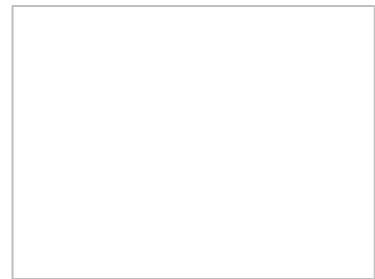
2. Carbonato de sódio + HCl



3. Formação da Amônia



4. Dióxido de enxofre + oxigênio → Trióxido de enxofre





Entropia padrão

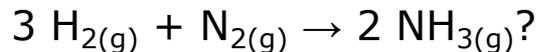
Entropia padrão (S°) é a entropia de um mol de uma substância em condições padrão (100 kPa e 298 K)

Sempre um valor positivo.

A variação de entropia em uma reação pode ser calculada utilizando entropias padrão:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{(\text{produtos})} - \sum S^\circ_{(\text{reagentes})}$$

Qual é a variação de entropia na reação;



- $(2 \times 193) - [192 + (3 \times 131)]$
 - $-199 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$
$S (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	+192	+131	+193



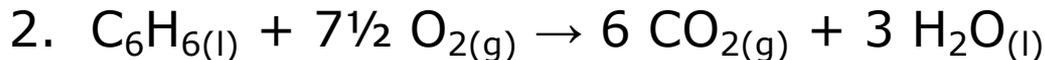
Cálculo da Variação de Entropia

Calcule a variação de entropia para:



- $\Delta S = 304 - [(2 \times 211) + 205] = 304 - 627$

- $\Delta S = -323 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



- $\Delta S = [(6 \times 214) + (3 \times 70)] - [173 + (7\frac{1}{2} \times 205)] = 1494 - 1710.5$

- $\Delta S = -216.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$	$\text{C}_6\text{H}_{6(l)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$S \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	+211	+205	+304	+173	+214	+70



Energia Livre de Gibbs

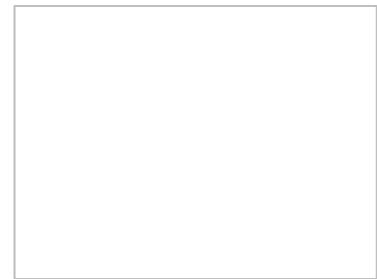
Um engenheiro americano chamado Willard Gibbs
teve uma idéia que veio a ser chamada
Energia Livre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

variação de energia livre variação de energia térmica da reação quantidade de desordem criada

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0$$

Variação de energia livre padrão





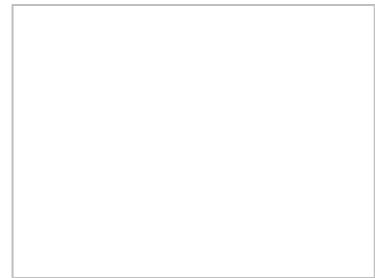
Se ...

ΔG é negativo a reação é espontânea
(exotérmica)

ΔG é zero a reação está em um equilíbrio

ΔG é positiva a reação é não espontânea
(endotérmica)

Reação espontânea é aquela capaz de
acontecer por conta própria



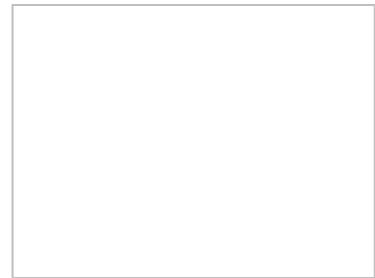


Se....

ΔH é negativo e ΔS é positivo: ΔG é negativo....

reação sempre é espontânea

(exotérmica)



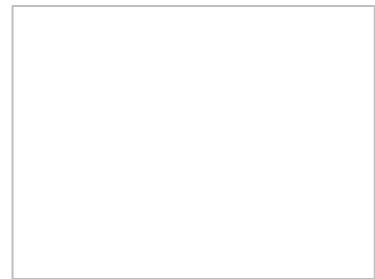


Se....

ΔH é positivo e ΔS é negativo: ΔG é positivo....

reação nunca é espontânea

(endotérmica)



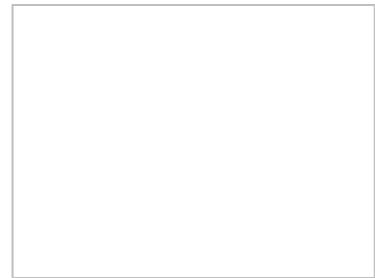


Se....

ΔH é positivo e qual o valor de ΔS para uma reação espontânea?

$$T\Delta S > \Delta H$$

$$\Delta G = \Delta H - [T\Delta S]$$

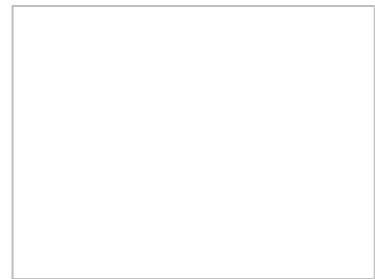




Se....

ΔH é positivo e qual o valor de ΔS para uma reação espontânea?

ΔH - $T\Delta S$
 ΔG negativo
reação é espontânea!





Se....

ΔH é for maior do que o valor de $T\Delta S$?

ΔH

ΔG positivo
reação é não espontânea!

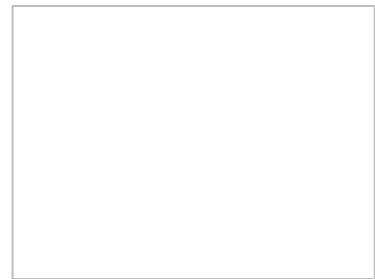
$T\Delta S$

O que fazer??



Aqueça !!!!!

ΔH - $T \Delta S$
 ΔG negativo
reação é espontânea!





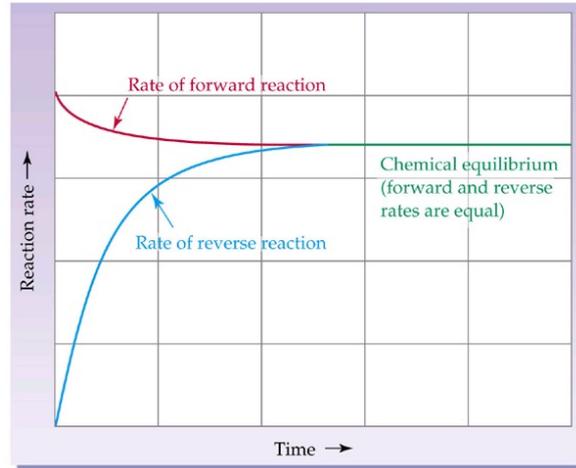
VIABILIDADE DE UMA REAÇÃO

ΔH	ΔS	Spontaneity	Example
- value Exothermic	+ value (disordering)	Always spontaneous	$2K(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2KOH(aq) + H_2(g)$
- value Exothermic	- value (ordering)	Spontaneous at <i>lower</i> temperatures	$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$
+ value Endothermic	+ value (disordering)	Spontaneous at <i>higher</i> temperatures	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$
+ value Endothermic	- value (ordering)	Never spontaneous	$16CO_2(g) + 18H_2O(l) \longrightarrow 2C_8H_{18}(l) + 25O_2(g)$



Equilíbrio dinâmico

Em algumas reações, os produtos podem reagir juntos para produzir os reagentes originais novamente. Chamamos isso de **reações reversíveis**.





Equilíbrio dinâmico

O sistema é um **equilíbrio dinâmico** e a **posição de equilíbrio** foi atingida.

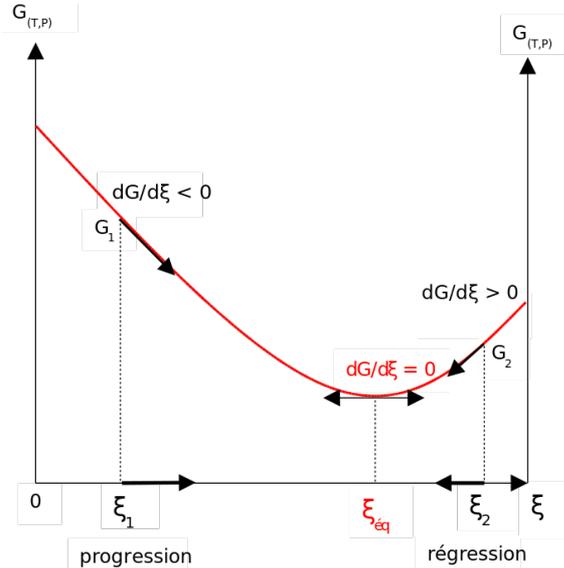


Diagramme $G_{(T,p)} = f(\xi)$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Fonte: Wikipedia



Bioenergética

<https://youtu.be/nDCxIpiI7-Y>

