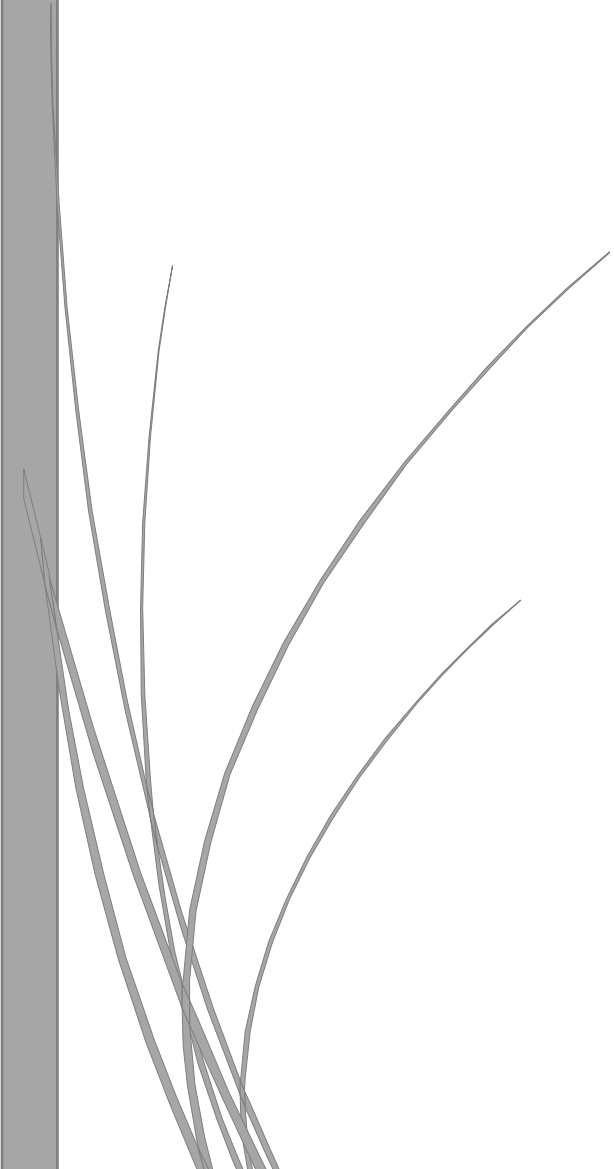




Apontamentos Aula nº3

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

Aula n.º 3

SUMÁRIO

QUÍMICA - FÍSICA

1 - Leis da termodinâmica:

- 1) A 1ª Lei da Termodinâmica
 - Entropia (interpretação estatística)
- 2ª Lei
 - Energia de Gibbs e suas aplicações:
 - Energia de Gibbs, seu significado
 - Energia de Gibbs Molar Padrão de Formação
 - Energia de Gibbs e suas aplicações (energia de Gibbs do conjunto de proteínas e membranas biológicas)

Ref (1). Cap. 4, pg. 129 - 135; 142 - 152; 155-156; 159-160; Cap. 5, 175-177; 179

Entropia

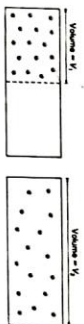
A energia e a matéria tendem a tornar-se mais desordenadas.

A entropia é uma medida da desordem:

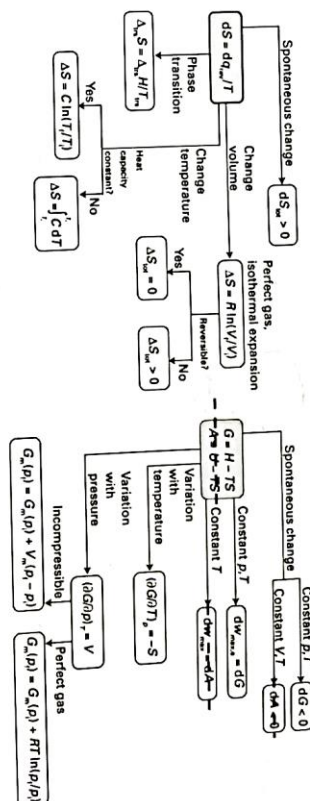
Baixa entropia significa baixa desordem
Alta entropia significa alta desordem

Definição Estatística

Consideremos um cilindro contendo átomos de hélio

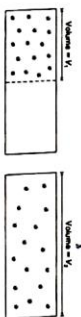


2) 2ª Lei da Termodinâmica



$$W = CV$$

$$C = \frac{W}{V} \Rightarrow C = \frac{1}{V^2}$$



$$P(V_2) = 1$$

constante de probabilidade

$$W = \frac{1}{V_2} \Rightarrow W = \frac{1}{V_2} = \frac{1}{2}$$

Se aumentarmos o número de átomos de hélio para o dobro, então:

- A probabilidade de os encontrar no volume V_2 (volume total do cilindro) continua a ser igual a 1.
- A probabilidade de os encontrar no volume V_1 (metade do volume do cilindro) é de $(1/2)/(1/2) = 1/4$.

• Tabela de entropia para probabilidades

Podemos então verificar que a medida que aumentamos o número de átomos, a probabilidade de os encontrarmos em V_1 diminui

~~Seja~~ $n=2$
 $W = \left(\frac{1}{2}\right)^1 \left(\frac{1}{2}\right)^1 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$ (Quanto mais, menor a probabilidade de encontrar o átomo num dado volume)

N = número de átomos

Assim, podemos dizer que se comprimirmos todos os átomos de hélio no volume V_1 e permitirmos que o gás se expanda por si, verificaríamos que os átomos se distribuiriam pelo volume total do cilindro V_2 porque esta situação corresponde ao estado mais provável.

$$S = k_B N$$

~~$$S = k_B N$$~~

$$S = k_B \ln W$$

Direção de uma variação espontânea é de um estado de baixa probabilidade de ocorrência para um de máxima probabilidade

↳ ocorre naturalmente sem precisão de uma força externa
 • A entropia do sistema aumenta

Quando consideramos um gás ideal que se expande isotermicamente de V_1 para V_2 , temos

$$W_1 = (CV)^{V_1}$$

$$W_2 = (CV)^{V_2}$$

Ou seja

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(CV)^{V_2}}{(CV)^{V_1}} = k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Como $k_B N = R$ temos

$$\Delta S = N \frac{R}{N_A} \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

→ sem variação de temperatura
 Atenção que esta equação só é válida para expansões isotérmicas já que a entropia de um sistema é igualmente afetada pela temperatura

• Temperatura intensiva → depende da quantidade de matéria

Considerando uma alteração espontânea em termos da probabilidade dos estados inicial e final, temos

$$S = k_B \ln W$$

→ entropia tendo em conta a probabilidade

Equação de Boltzmann
 $S = k_B \ln W$
 Ex: $S = k_B (\ln W)^2$
 $(\Rightarrow) S = k_B \cdot 2 \ln W$

com $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ e a entropia com unidade J K^{-1}

Determinação da variação de entropia

Quando um sistema passa de um estado inicial (1) para um estado final (2):

$$S_1 = k_B \ln W_1$$

$$S_2 = k_B \ln W_2$$

Uma vez que a entropia é uma função de estado:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \frac{W_2}{W_1}$$

↑ entropia
 (↑ probabilidade de ocorrência)

Definição Termodinâmica

As variações de entropia podem ser convenientemente quantificadas a partir de outras quantidades termodinâmicas.

O calor absorvido por um gás ideal, numa expansão isotérmica reversível, é:

$$q = -W$$

$$q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

logo

independentemente do processo se da reversível ou irreversivelmente, a entropia calcula-se assim

Apesar desta equação ter sido derivada para a expressão de gases ela pode ser aplicada a qualquer tipo de processo a temperatura constante

Segunda Lei da Termodinâmica

Como varia a entropia na vizinhança de um sistema? $\rightarrow$ depende-se de qual se está a reagir se vai dar

Devido ao seu tamanho e à quantidade de material que contém a vizinhança pode ser considerada como um reservatório infinitamente grande.

A transferência de calor e trabalho entre um sistema e a sua vizinhança altera as propriedades da vizinhança de uma quantidade infinitesimal

Porque variações infinitesimais são características de processos reversíveis, temos que qualquer processo tem o mesmo efeito na vizinhança que um processo reversível

$$(dq_{in})_{rev} = (dq_{in})_{rev} = dq_{in} \rightarrow \text{isso vale para uma alteração infinitesimal}$$

A vizinhança é muito maior que o sistema, pelo que qualquer variação é infinitesimal (muito pequena), logo, não importa o caminho $\rightarrow$ "cabeça uma gota no oceano".

Uma vez que o sistema se encontra em equilíbrio térmico com a vizinhança: $T_{int} = T_{ext} = T$. Logo o calor perdido pela vizinhança pode ser:

$$q_{we} = -C_p R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e a correspondente variação de entropia é

$$\Delta S_{we} = \frac{q_{we}}{T}$$

A variação total da energia do Universo (sistema + vizinhança) é dada por:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{int} + \Delta S_{we} = \frac{q_{int}}{T} + \frac{q_{we}}{T} = \frac{n R T \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} + \frac{(-n R T \ln \frac{V_2}{V_1})}{T} = 0$$

Portanto, para um processo reversível a variação total de entropia do Universo é zero.

Processo reversível $\rightarrow \Delta S = 0$

Por este motivo não é necessário especificar o caminho para dq_{in} e a variação de entropia na vizinhança para o processo isotérmico é dada por:

$$dS_{we} = \frac{dq_{in}}{T_{we}}$$

ou para o processo isotérmico finito:

$$\Delta S_{we} = \frac{q_{in}}{T_{we}}$$

Volando a expansão isotérmica de um gás ideal, vimos anteriormente que o calor absorvido da vizinhança durante um processo reversível é dado por

$$q_{int} = n R T_{int} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Se a expansão for irreversível:

Consideremos que o gás ideal se expande contra o vácuo. Como não é realizado trabalho neste processo, não existe transferência de calor entre o sistema e a vizinhança, logo $q_{int} = 0$ e $\Delta S_{we} = 0$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{int} + \Delta S_{we} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$\rightarrow$ 2ª Lei

A entropia de um sistema isolado tende a aumentar



Combinando as duas expressões temos

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{int} + \Delta S_{we} \geq 0$$

2ª Lei da Termodinâmica

$\Delta H \rightarrow$ calor a pressão constante

Se se trabalhar a pressão constante $dq_{rev} = dH$ logo:

$$S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{dH}{T}$$

Como $dH = C_p dT$

Série n.º 2

$$S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT$$

Se a variação de temperatura é pequena podemos assumir C_p independente da temperatura:

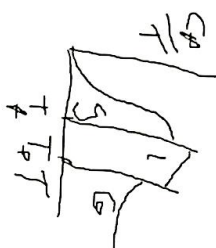
$$S_2 = S_1 + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = n \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Série n.º 2

$$\bar{C}_p = \frac{C_p}{n}$$

Lembre-se que $\int \frac{dx}{x} = \ln x$



Quando se dá uma transferência de calor, temos:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

Série n.º 2

Entropia de Reacções Químicas

A variação de entropia para a reacção hipotética



é dada pela equação

$$\Delta S^0 = cS^0(C) + dS^0(D) - aS^0(A) - bS^0(B) = \sum \nu S^0(\text{produtos}) - \sum \nu S^0(\text{reagentes})$$

onde ν é o coeficiente estequiométrico

3) Energia de Gibbs e suas Aplicações

Energia de Gibbs → quantidade termodinâmica para processos que têm a T e P constantes

Consideremos um sistema em equilíbrio térmico com a sua vizinhança à temperatura T .

Um processo que ocorra no sistema resulta na transferência de uma quantidade infinitesimal de calor (dq) do sistema para a vizinhança. Logo $dq_{sist} = dq_{viz}$

A variação total de entropia, de acordo com a 2.ª Lei da Termodinâmica, vai ser:

$$\begin{aligned} dS_{Univ} &= dS_{sist} + dS_{viz} \geq 0 \\ &= dS_{sist} + \frac{dq_{viz}}{T} \geq 0 \\ &= dS_{sist} - \frac{dq_{sist}}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

Se o processo se der a pressão constante então $dq_{sist} = dH_{sist}$

$$dS_{sist} - \frac{dH_{sist}}{T} \geq 0$$

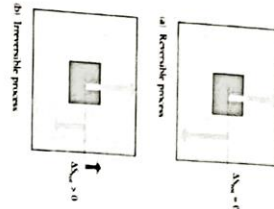
Multiplicando por $-T$:

$$dH_{sist} - T dS_{sist} \leq 0$$

Definindo a função energia de Gibbs (G) como:

$$G = H - TS$$

Segunda Lei da Termodinâmica



A entropia de um sistema colado aumenta num processo irreversível e mantém-se constante num processo reversível.

Nunca decresce

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

Seja n=2

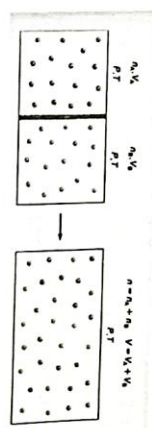
• Mistura → ↑ S • Aquecimento → ↑ S

• 1ª Lei da Termodinâmica → quantidade de energia
• 2ª Lei da Termodinâmica → sentido da reações

Vantagens de entropia

Mistura de gases ideais

A mistura de dois gases ideais à mesma temperatura e pressão leva a um aumento da entropia



Para determinar a entropia de mistura, ΔS_{mix} , podemos considerar o processo como duas expansões isotérmicas separadas

Para o gás A

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

Para o gás B

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

Logo

$$\Delta_{mix} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

De acordo com a Lei de Avogadro, o volume é diretamente proporcional ao número de moles de gás a P e T constantes assim:

$$\Delta_{mix} S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} = -n_A R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} = -n_A R \ln \chi_A - n_B R \ln \chi_B = -(n_A R \ln \chi_A + n_B R \ln \chi_B)$$

faça n=2

Handwritten notes: $PV = nRT$, $V = \frac{nRT}{P}$, and $Seja n=2$.

Porque $\chi < 1$ temos que $\ln \chi < 0$ e então $\Delta_{mix} S$ é uma quantidade positiva o que é consistente com a natureza espontânea do processo

Por aquecimento

Para determinarmos a variação de entropia por aquecimento consideremos S_1 e S_2 as entropias do sistema nos estados 1 e 2 respectivamente (caracterizados por T_1 e T_2). Se for transferido calor reversivelmente para o sistema, então o aumento de entropia, para uma quantidade de calor infinitesimal transferida, é dado por:

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

Seja n=2

A entropia a T_2 é:

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T}$$

Verificamos que a T e P constantes a variação de energia de Gibbs, para um processo infinitesimal é:

$$dG_{\text{sist}} = dH_{\text{sist}} - TdS_{\text{sist}}$$

Logo podemos aplicar dG_{univ} como um critério para o equilíbrio (espontaneidade)

$$dG_{\text{sist}} \leq 0$$

Para um processo finito:

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

as condições de equilíbrio e espontaneidade a temperatura e pressão constantes são:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0$$

Sistema em equilíbrio

Processo espontâneo de 1 para 2

Energia de Gibbs, seu significado

Relação entre a variação de Energia de Gibbs e trabalho

Temos que

$$G = H - TS$$

Para um processo infinitesimal

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Uma vez que

$$H = U + PV$$

Temos

$$dH = dU + PdV + VdP$$

De acordo com a 1ª Lei da Termodinâmica

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq + PdV$$

Para um processo reversível

$$dq_{\text{rev}} = TdS$$

De forma que

$$dU = TdS - PdV$$

Finalmente teremos

$$dH = (TdS - PdV) + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dG = (TdS + VdP) - TdS - SdT = VdP - SdT$$

21

Sistema isotermico $\rightarrow TdS$

Uma função termodinâmica similar a G pode ser derivada para processos onde a temperatura e o volume são mantidos constantes, a Energia de Helmholtz (A)

$$A = U - TS$$

Da mesma forma que para a energia de Gibbs $dA_{\text{sist}} \leq 0$

Para um processo finito

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

Para um processo infinitesimal a temperatura e volume constantes, temos: $dA = dU - TdS$

A equação anterior é válida para processos onde ocorre apenas trabalho de expansão. Se além deste, outro tipo de trabalho é realizado, há que considerá-lo.

Por exemplo para uma reação redox numa célula eletroquímica que gera elétrons e realiza trabalho elétrico (w_e) temos:

$$dU = TdS - PdV + dw_e$$

E portanto

$$dG = VdP - SdT + dw_e$$

Para um processo infinitesimal a temperatura e pressão constantes, temos

$$dG = dw_{e,\text{rev}}$$

E para um processo finito $dG = w_{e,\text{rev}} = w_{e,\text{max}}$

22

Energia de Gibbs: Molin Padro de Tomaz

Em geral, ΔG° para uma reação do tipo
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$
é dada por

$$\Delta G^\circ = c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D) - a \Delta G_f^\circ(A) - b \Delta G_f^\circ(B) = \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{reagentes})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

ΔG° também pode ser obtida a partir de

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

A energia de Gibbs é extremamente útil porque inclui a entalpia e a entropia

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

ΔH controla mais
para ΔG

$|\Delta H| \gg |T \Delta S|$

Processo conduzido entalpicamente

$|T \Delta S| \gg |\Delta H|$ Processo conduzido entropicamente

Processo espontâneo

$$\Delta G < 0$$

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

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S > 0$$

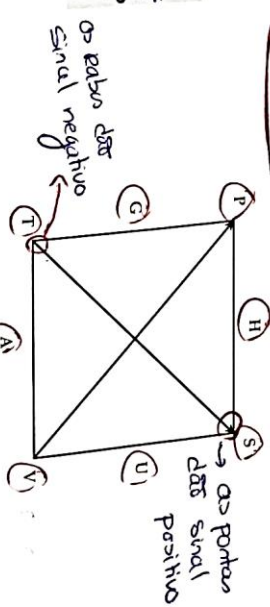
→ dá sempre origem a um processo espontâneo

Energia de Gibbs do conjunto de proteínas e membranas biológicas

Reações que não são espontâneas podem dar-se em conjunto com reações que ocorrem espontaneamente. Esta cooperação é muito usada em sistemas biológicos

A hidrólise da adenosina trifosfato (ATP) a adenosina difosfato (ADP) é a reação usada mais frequentemente em conjunto com reações não espontâneas nos organismos biológicos. Esta hidrólise é a reação metabólica chave pela qual a energia de Gibbs é armazenada e usada nos sistemas vivos

Mnemónica



$$dU = Tds - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dH = VdP + Tds$$

"Se quiseres Vires, anda boca aberta para a flauta"