

Leis da Termodinâmica: trabalho e entropia

Leituras Complementares

Gás Ideal ou Perfeito

Um gás ideal ou perfeito é aquele que segue a equação:

$$PV = nRT$$

Onde:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8,205 \cdot 10^{-2} \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^{-2} \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Modelo do gás ideal: volume molecular/atômico nulo e forças intermoleculares também nulas.

Os gases reais têm o comportamento tanto mais semelhante ao de um gás perfeito quanto mais baixa seja a pressão, maior a temperatura ou maior o volume ocupado pelos gases.

Na mistura de gases perfeitos a pressão parcial de um gás perfeito é a pressão que o gás exerceria se ocupasse sozinho, todo o volume da mistura na mesma temperatura da mistura.

Primeira Lei da Termodinâmica

Sistema: é a parte do universo que estamos observando e estudando. Exemplo: pilha eletroquímica, vaso de reação, célula biológica, reação de combustão, etc.

Vizinhança ou meio externo: é a parte externa do sistema e de onde as observações e as medidas são realizadas.

Sistema aberto: a matéria pode ser transferida através da fronteira entre o sistema e suas vizinhanças.

Sistema fechado: a matéria não pode passar a traves das fronteiras sistemas-vizinhança.

Sistema isolado: o sistema não tem contato mecânico nem térmico com suas vizinhanças.

Trabalho: o trabalho realizado quando um sistema se expande de dV contra a pressão externa P_{ext} é definido como:

$$dw = - P_{\text{ext}} dV$$

Como na expansão dV é positivo, isso significa que dw é negativo. O sinal negativo nos informa que o sistema realiza trabalho contra o meio externo e em consequência a energia interna do gás que realiza trabalho diminui.

Tipos de trabalho

Processo reversível: a expansão ou compressão ocorre por etapas infinitesimais (dV tão pequeno como se deseje). Em termodinâmica uma transformação reversível pode ser invertida pela modificação infinitesimal de uma variável. Nesse sentido pode ser dito que um sistema esta em equilíbrio com as suas vizinhanças se uma variação infinitesimal nas condições do sistema provoca uma modificação infinitesimal do sistema e a mesma variação no sentido oposto provoca uma modificação infinitesimal no sentido oposto. Neste processo reversível a pressão externa ao sistema, P_{ext} , é igual a pressão interna do gás, P_{int} , e então:

$$dw = - P_{\text{ext}} dV = - P_{\text{int}} dV$$

$$\Delta w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{int}} dV$$

o trabalho total é:

como o gás se comporta como um gás ideal:

$$\Delta w = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Processo Irreversível: não são validas as condições de reversibilidade e a P_{ext} não pode ser substituída pela P_{int} . A variação de volume não é infinitesimal, senão pelo contrario é finita. Um exemplo típico é a expansão ou compressão contra uma pressão externa constante. O trabalho deve ser calculado como:

$$dw = - P_{\text{ext}} \Delta V = - P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

A expansão livre contra uma força nula (ou contra o vácuo) é outro exemplo de processo irreversível, mas neste caso ocorre quando $P_{\text{ext}} = 0$, então

$$w = 0$$

ou seja, não há trabalho quando o sistema se expande livremente.

Energia interna, trabalho e calor

Em geral, a variação de energia interna de um sistema é:

$$dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw_{\text{extra}}$$

onde dw_{extra} é o trabalho, além do trabalho de expansão, dw_{exp} . Por exemplo, dw_{extra} pode ser o trabalho elétrico de um corrente através de uma resistência.

Se o sistema é mantido a volume constante durante uma dada transformação:

$$dU = dq_V \quad \Delta U = q_V \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Se a transformação é realizada a pressão constante:

$$dH = dq_P \quad \Delta H = q_P \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$H = U + PV$$

As variações de energia interna e entalpia são os calores fornecidos a volume e pressão constante respectivamente.

A primeira Lei da Termodinâmica estabelece que:

$$\Delta U = q + w$$

A energia interna e a entalpia são diferenciais exatas:

$$\Delta U = \int_i^f dU \quad \Delta H = \int_i^f dH$$

Uma diferencial exata é uma grandeza infinitesimal que ao ser integrada, leva a um resultado que é independente da curva, do caminho, que liga o estado inicial ao estado final. U e H são denominadas **funções de estado**. Já no caso do calor e o trabalho são diferenciais não exatas, ou seja, são quantidades infinitesimais que quando integradas, dão resultados que dependem da curva que liga os estados iniciais e finais (q e w não são em consequência funções de estado).

Uma exceção é um processo adiabático que como $dq = 0$; $dU = w_{\text{adiabático}}$.

Segunda Lei da Termodinâmica

O reconhecimento da existência de duas classes de processos, os espontâneos e os não espontâneos está resumida na segunda lei da termodinâmica.

Entropia: sua definição em termodinâmica centraliza-se na variação de entropia, dS , que ocorre em consequência de uma mudança física ou química (em geral, como resultado de um “processo”):

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

A entropia é uma integral exata e, portanto uma função de estado:

$$dS = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

Desigualdade de Clausius:

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

Se o sistema está isolado, então $dq=0$ e a desigualdade anterior leva a:

$$dS \geq 0$$

Esta desigualdade diz que num sistema isolado, a entropia do sistema não pode diminuir quando ocorrer uma transformação **espontânea**. Se o sistema não está isolado a variação de entropia das vizinhanças pode ser calculada como:

$$\Delta S_{viz} = -\frac{q_{irrev}}{T_{viz}}$$

Onde q_{irrev} é o calor transferido ao meio externo ou absorvido do meio externo realizado irreversivelmente, e T_{viz} é a temperatura do meio externo.

Se o processo é reversível a transferência de calor é realizada reversivelmente. Neste caso:

$$dq_{sist} = -dq_{viz}$$

e a variação de entropia geral, chamada de universo, ΔS_{univ} , é:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{viz}$$

Quando o processo é irreversível

$$dq_{sist} \neq -dq_{viz}$$

E se o processo é espontâneo deve-se cumprir:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{viz} > 0$$

Que é o critério geral de espontaneidade. Em geral, então

$$\Delta S_{univ} \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} = 0 \quad \text{Processo reversível} \\ > 0 \quad \text{Processo espontâneo} \\ \quad \quad \text{irreversível no sentido indicado} \end{array} \right.$$