

A Segunda Lei: Conceitos

Objetivo: Explicar a origem da espontaneidade das mudanças físicas e químicas

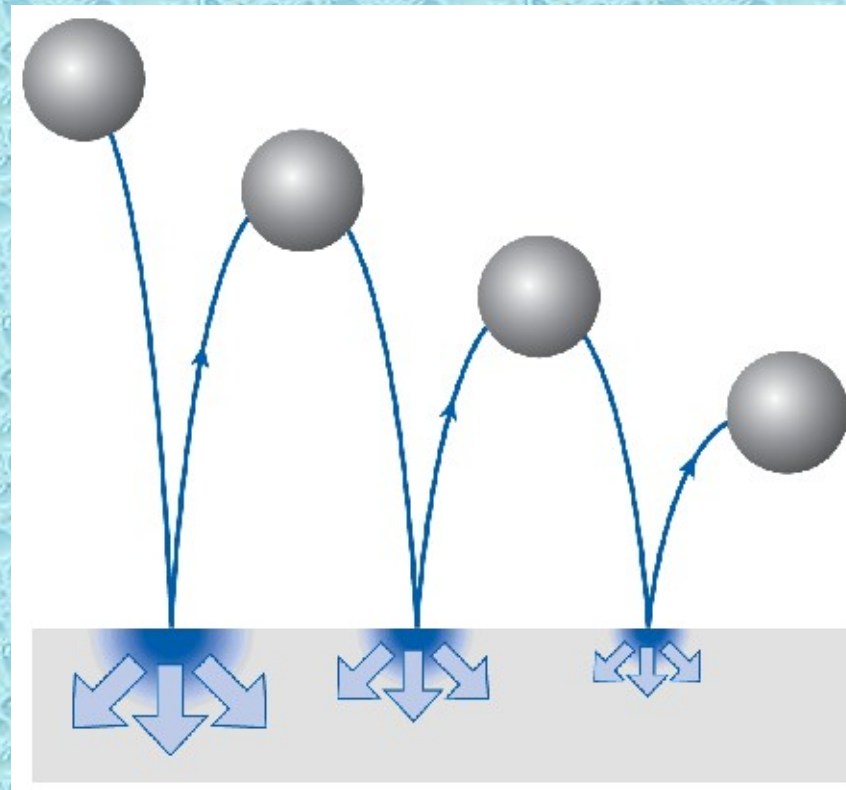
Discussão quantitativa das transformações espontâneas :
ENTROPIA

Sentido da transformação espontânea : o sentido da transformação que não exige trabalho para se realizar.
Ex. expansão de um gás até ocupar todo o volume finito que lhe é oferecido; Um corpo quente se resfria até atingir a temperatura ambiente.

Transformação não espontânea : o sentido da transformação exige trabalho para se realizar.
Ex. confinar um gás num pequeno volume; Resfriar um corpo num refrigerador.

O que determina o sentido da mudança espontânea?

Quando ocorrem mudanças, a energia total de um sistema isolado se mantém constante mas se redistribui de diferentes maneiras. O sentido das mudanças está relacionado com a distribuição da energia. As mudanças espontâneas são sempre acompanhadas pela dispersão mais desordenada da energia.



A primeira lei da termodinâmica levou à introdução da função energia interna, U . A energia interna é uma função de estado que nos permite afirmar se uma certa transformação é ou não possível: somente são possíveis as transformações que mantêm constante a energia interna de um sistema isolado.

A lei que identifica o sentido da mudança espontânea, a segunda lei da termodinâmica, também se exprime em termos de uma função de estado, a entropia S . A entropia é uma medida da desordem molecular de um sistema. Ela nos permite dizer se um estado é acessível a partir de outro por meio de uma transformação espontânea

Primeira Lei : Identifica mudanças permitidas

Segunda Lei : Identifica mudanças espontâneas

Enunciado da segunda Lei da Termodinâmica em termos da entropia: A entropia de um sistema isolado aumenta numa mudança espontânea

$$\Delta S_{tot} > 0$$

Onde S_{tot} é a entropia total, ou seja, a entropia do sistema e das vizinhanças.

A desigualdade de Clausius

Precisamos agora verificar que a entropia sinaliza uma transformação espontânea no sentido de que $dS_{\text{tot}} \geq 0$ em qualquer transformação espontânea

$$dS + dS_{\text{viz}} \geq 0 \qquad dS \geq -dS_{\text{viz}}$$

$$dS_{\text{viz}} = -\frac{dq}{T} \qquad dq_{\text{viz}} = -dq$$

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

Imaginemos que o sistema esteja isolado termicamente de sua vizinhanças. Então, $dq = 0$ e a desigualdade de Clausius leva a

$$dS \geq 0$$

Esta é, exatamente, a característica que precisamos para que a entropia sinalize o sentido de uma transformação espontânea. A desigualdade nos diz que, num sistema isolado, a entropia do sistema não pode diminuir quando ocorrer uma transformação espontânea

A entropia é o conceito básico para discussão das mudanças espontâneas, mas envolve análise de modificações no sistema e nas vizinhanças.

Critérios para a espontaneidade

Calor trocado a volume constante

$$dq_V = dU \qquad dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dU$$

A volume constante, sem trabalho adicional

$$dS_{U,V} \geq 0$$

$$dU_{S,V} \leq 0$$

Critério para a espontaneidade

Calor trocado a pressão constante

$$dq_p = dH \qquad dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dH$$

A pressão constante, sem trabalho adicional

$$dS_{H,p} \geq 0$$

$$dH_{S,p} \leq 0$$

Energia de Helmholtz

$$A = U - TS$$

Energia de Gibbs

$$G = H - TS$$

Transformação isotérmica

$$dA = dU - TdS \quad dG = dH - TdS$$

$$TdS \geq dU$$

$$TdS \geq dH$$

$$dA_{T,V} \leq 0$$

$$dG_{T,p} \leq 0$$

Mais importantes conclusões da termodinâmica química para a química

Transformação a T, V constantes

$$dA_{T,V} \leq 0$$

$$dA_{T,V} < 0$$

Transformação espontânea

$$dA_{T,V} = 0$$

Transformação em equilíbrio

Trabalho Máximo

$$dw_{m\acute{a}x} = dA$$

A variação da energia de Helmholtz é igual ao trabalho máximo associado a um processo

A função A também é conhecida como “função trabalho máximo” ou função “trabalho”

$$w_{m\acute{a}x} = \Delta A$$

Transformação a T, p constantes

$$dG_{T,p} \leq 0$$

$$dG_{T,p} < 0$$

Transformação espontânea

$$dG_{T,p} = 0$$

Transformação em equilíbrio

Trabalho máximo diferente do de expansão

$$dw_{e,m\acute{a}x} = dG$$

$$w_{e,m\acute{a}x} = \Delta G$$

Expressão especialmente útil para estimar o trabalho elétrico que pode ser gerado por pilhas eletroquímicas

Energia de Gibbs Molar Padrão

$$\Delta_r G^o = \sum_{\text{produtos}} \nu G^o - \sum_{\text{reagentes}} \nu G^o$$

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

Energia de Gibbs Padrão de Formação

A energia de Gibbs padrão de formação é a energia de Gibbs padrão da reação de formação de um composto a partir dos seus elementos nos respectivos estados de referência

$$\Delta_r G^o = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f G^o - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f G^o$$

As propriedades de G

$$G = G(T, p)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\int_{p^o}^p dG = \int_{p^o}^p V dp \quad G - G^o = \int_{p^o}^p V dp$$

Gases

$$G(T) = G^{\circ}(T) + \int_{p^{\circ}}^p V dp \quad G(T) = G^{\circ}(T) + \int_{p^{\circ}}^p \frac{nRT}{p} dp$$

$$\frac{G(T)}{n} = \frac{G^{\circ}(T)}{n} + RT \ln \left(\frac{p(atm)}{1(atm)} \right)$$

$G^{\circ}(T)$ é a energia de Gibbs da substância sob pressão de 1 atm. Para fases condensadas, pode ser assumido na maioria das situações $G(T) = G^{\circ}(T)$

$$\mu = \frac{G}{n}$$

μ - potencial químico da substância

