

CRITÉRIOS DE ESPONTANEIDADE
E DE EQUILÍBRIO.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{vizinhança}}$$

NO PROCESSO REVERSÍVEL $\Delta S = 0$

NO PROCESSO IRREVERSÍVEL $\Delta S > 0$
"PROCESSO ESPONTÂNEO"

QUESTÃO: "ENCONTRAR UMA MEDIDA DA ESPONTANEIDADE QUE DEPENDA UNICAMENTE DE UMA GRANDEZA DO SISTEMA"

RESPOSTA: RELAÇÕES DE ENERGIA LIVRE

ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ $A = U - TS$ (1)

ENERGIA LIVRE DE GIBBS $G = H - TS$ (2)

SISTEMA COMPOSIÇÃO CONSTANTE COM
SONENTE TRABALHO HIDROSTÁTICO ($dw = -p_{\text{ex}} dv$)

Desigualdade de Clausius

$$ds - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (3) = 0 \text{ se } dq = dq_{\text{r}}$$

$$ds = \frac{dq_{\text{r}}}{T}$$

PROCESSO À VOLUME CONSTANTE (SEM TRABALHO ÚTIL)

$$Tds \geq du = dq_v \quad du_v - Tds \leq 0 \quad (4)$$

PROCESSO À PRESSÃO CONSTANTE (SEM TRABALHO ÚTIL)

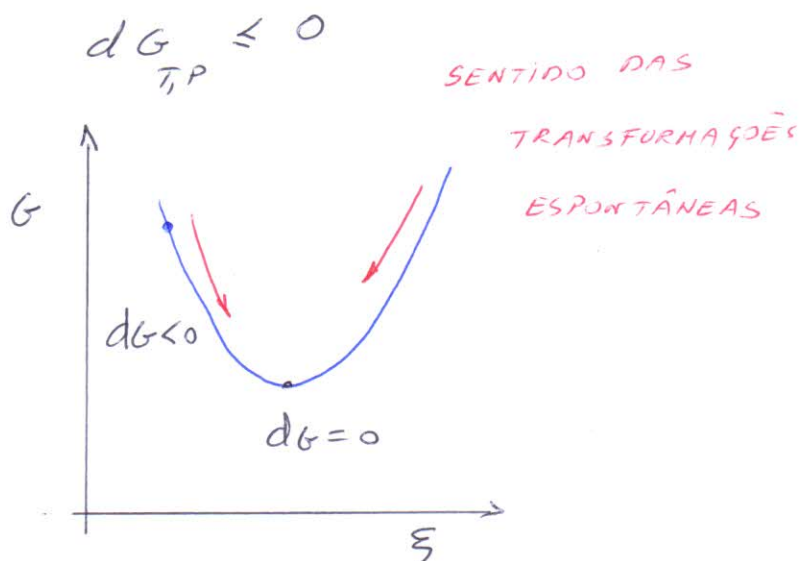
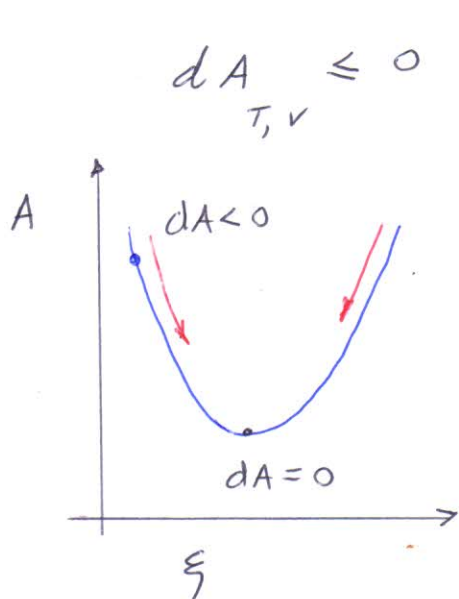
$$Tds \geq dH = dq_p \quad dH_p - Tds \leq 0 \quad (5)$$

Quando o estado do sistema se altera isotermicamente ($T = \text{const}$) as diferenças de A e G são

$$dA = du - Tds \quad (6)$$

$$dG = dH - Tds \quad (7)$$

ASSIM USANDO AS RELAÇÕES (4) e (5) OBTÊMOS OS CRITÉRIOS DE ESPONTANEIDADE E EQUILÍBRIO



$\xi \equiv$ GRAU DE AVANÇO DO PROCESSO

NA CONDIÇÃO DE UM SISTEMA EM UM PROCESSO COM TRABALHO ÚTIL (ELÉTRICO, TENSÃO SUPERFICIAL ETC) AS VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE CORRESPONDEM AOS VALORES MÁXIMOS QUE PODEM SER PRODUZIDOS DE W

Assim $dw_{MAX} = -pdv + dw'$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{dw_x}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{TRABALHO ÚTIL}}$
HIDROSTÁTICO

$dw_{MAX} = dA$

FUNÇÃO TRABALHO MÁXIMO

TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA

$\Delta A = w_{MÁXIMO} \quad (8)$

TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA

E ISOBÁRICA (P e T CONSTANTE)

$dw'_{ÚTIL} = dG$

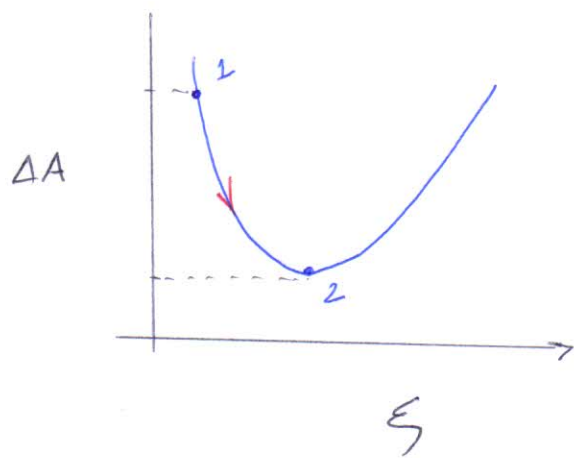
ou $\Delta G = w'_{ÚTIL} \quad (9)$

"TRABALHO É MÁXIMO NA CONDIÇÃO DE PROCESSO REVERSÍVEL"

ANALISANDO AS EXPRESSÕES (8) e (9)

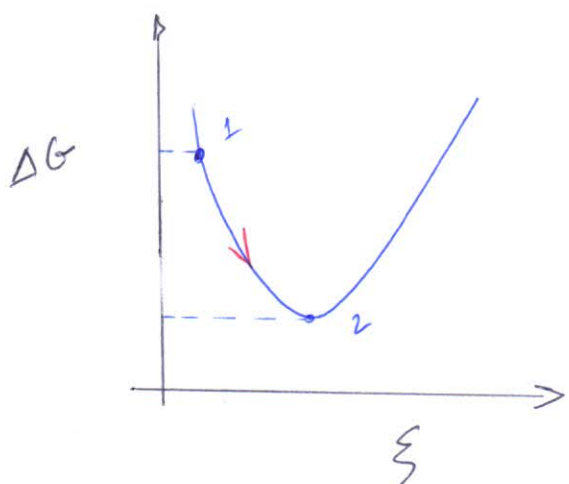
Usando a definição (1) $T = \text{CONST}$

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



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

(T e P CONSTANTE)



As reações químicas ocorrendo T, P constantes
são espontâneas $\Delta G < 0$ e neste caso

$\Delta H < 0$	exotérmico (LIBERA CALOR)) PROCESSOS MAIS FAVORÁVEIS.
$\Delta S > 0$	COM AUMENTO DE ENTROPIA	