

As leis da termodinâmica são expressões muito condensadas de um grande conjunto de evidências experimentais. A formalização destas afirmações empíricas sucintas sobre o comportamento da matéria foi essencialmente completa no final do século 19 e não precisa alteração significativa e da experiência científica desde aquele tempo...

1ª Lei da Termodinâmica: Energia está em nossa vida diária. O seu entendimento parece ser intuitivo e senso comum. Uma análise ~~mais~~ cuidadosa revela que essa intuição é superficial e pode levar a erros. Tente visualizar, por exemplo, o sentido de energia cinética a partir de sua expressão comum: $\frac{1}{2}mv^2$. Do ponto de vista prático, o entendimento intuitivo ~~de~~ que a energia não é crucial. Energia pode ser definida fisicamente e matematicamente e pode ser medida com precisão. A descrição do estado de um sistema e a previsão de seu comportamento ~~se~~ baseiam na formulação física e matemática do conceito.

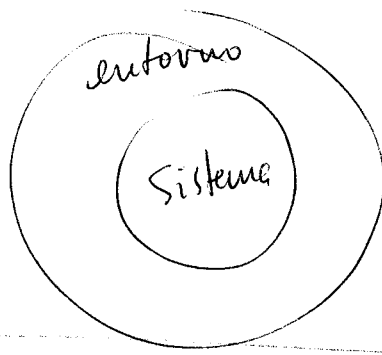
Três categorias ~~principais~~ de energia são identificadas cientificamente:

- 1 - Energia cinética: associada com movimento (translação ou rotação) de uma partícula ou corpo
- 2 - Energia potencial: associada com a posição de uma partícula ou ~~potencial~~ corpo em um campo de potencial
- 3 - Energia interna: associada com a condição interna do corpo (não depende de seu movimento ou posição)

Inicialmente trataremos de sistemas em repouso - a energia interna será o foco de nossa atenção.

Não precisamos considerar todo o universo, como apresentamos na formulação da 1ª Lei, mas sim somente em uma pequena parte dele chamada "sistema".

Exceto para ~~trabalho~~ de um sistema isolado, as mudanças que ocorrem no interior de ^{um} sistema são sempre acompanhadas por mudanças na condição da matéria nos ~~seus~~ vizinhos do sistema. A parte do ~~sistema~~ universo que é externa ao sistema mas é afetada por ele é chamada "entorno".



Para qualquer processo, ~~que possa ocorrer~~ na prática, a soma das mudanças que ocorrem no sistema e no entorno inclui todas as mudanças no universo associadas com aquele processo.

Pela primeira lei o total de energia do universo não pode mudar. Energia pode ser transferida ou convertida de um tipo ou outro mas não pode ser criada ou destruída. Como a conversão de energia de uma forma em outra não muda a quantidade de energia, o único jeito de mudar a energia interna de um sistema é transferindo energia através do seu contorno. Uma expressão matemática da ~~primeira~~ Lei pode então ser formulada, considerando:

- a mudança da energia interna de um sistema em um processo deve ser igual a soma de toda transferência de energia através do contorno do sistema durante o processo.

é necessário enumerar todos os tipos possíveis de transferências de energia que podem ocorrer para a classe de sistema sendo considerada

$$\Delta U = Q + W + W' \quad (1)$$

W' = todo outro tipo de trabalho, que não mecânico, realizado sobre o sistema (positivo quando aumenta U)

onde U = função de estado ~~que~~ denominada energia interna do sistema

ΔU = mudança de energia ~~interna~~ interna do sistema ($U_2 - U_1$)

Q = quantidade de calor que flui para o sistema durante o processo (positivo quando flui para o interior do sistema aumentando sua energia interna)

W = trabalho mecânico realizado sobre o sistema por uma força exercida por uma pressão externa no ~~entorno~~ = (positivo se o entorno faz trabalho sobre o sistema, aumentando U)

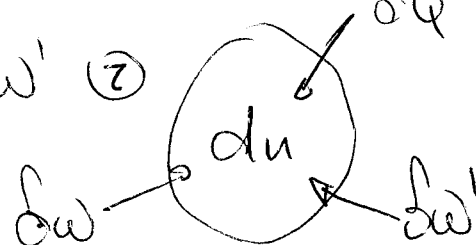
transferência de energia

- para usar essa expressão, precisamos determinar as variáveis de processo Q , W e W' para cada tipo de processo que pode ser encontrado para cada classe de sistema. (3)

Para se acompanhar o curso de um processo em detalhe é útil considerá-lo como uma sucessão de passos incrementais, que produzem mudanças ~~incrementais~~ infinitesimais na condição interna do sistema e resulta de transferências infinitesimais de calor e trabalho através do contorno. A primeira lei vale tanto para a mudança total quanto para cada passo incremental ao longo do caminho de mudança que um sistema pode experimentar - a energia assim deve ser conservada. Para uma mudança infinitesimal na condição do sistema:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' \quad (7)$$

Tanto a equação (1) quanto a equação (2) valem sempre, para qualquer sistema em qualquer processo.



(2) A segunda lei da Termodinâmica

Uma observação comum da experiência humana, que os processos ~~observados~~ ^{na} natureza tem uma direção ~~natural~~ ^{natural} de mudança. ^{é a de}

Imagine uma rocha lançada no centro de uma piscina e depois o processo contrário: as ondas surgindo nas bordas da piscina, aumentando em amplitude até lançar de volta a rocha da água: a energia é conservada em ambos os casos, mas o segundo nunca vai acontecer - em direção dos processos naturais é universal / geral - o tempo flui em uma única direção.

A 2ª lei da Termodinâmica refina esse ~~aspecto~~ da experiência em uma formulação sucinta e quantitativa, embora abstrata. Foi uma grande conquista do século 19 identificar uma função de estado, chamada entropia, que quando somada para o sistema e o entorno para qualquer processo sempre muda na mesma direção (por convenção, sempre aumenta).

Em qualquer elemento do volume de qualquer sistema - (4)
feita e entorno durante um processo de mudança, a
qualquer tempo, a produção de entropia é positiva.
Mas isso não implica que a entropia de um sistema
só pode aumentar. Da mesma forma que a energia,
mudanças na entropia surgem de influências que alteram
a condição de um sistema. Entropia também pode
ser transferida através do contorno de um sistema associada
da a transferências de calor, trabalho ou massa. Diferente
de energia: a mudança de entropia em um sistema não
é restrita a entropia transferida através do seu contorno.
Há uma contribuição adicional: a produção de entropia
no interior do sistema. A 1ª lei é uma lei de conservação,
a 2ª lei não é.

A mudança de entropia de um sistema pode ser decompor-
ta em duas partes:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_t + \Delta S_p$$

ΔS_t = entropia transferida através do contorno (pode ser
positiva ou negativa, dependendo da natureza do processo)
 ΔS_p = entropia produzida no interior do sistema

~~Atenção~~ Pela 2ª lei, para qualquer processo ~~em~~ qualquer sistema:

$$\Delta S_p \geq 0$$

$\Delta S_{\text{sistema}}$ será positivo ou negativo dependendo do sinal
de ΔS_t e da ^{su} magnitude relativa a ΔS_p . Não é raro a
entropia de um sistema diminuir em um dado processo.
Na verdade, muitos dos processos que fazem algumas tecno-
logias funcionarem são explicitamente ~~construídos~~ ^{montados} para pro-
duzir uma mudança de entropia negativa em um sistema,
fazendo o sistema mudar em uma direção oposta à
que ocorreria naturalmente. Para isso funcionar é necessá-
rio colocar o sistema em um ambiente (entorno) que
é capaz de causar a transferência necessária para produzir a
mudança "não-natural". Ex: guardar informação na memória de computadores.

purificar compostos químicos, etc.

5

Do ponto de vista do entorno (como se ele fosse o sistema considerado):

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_t' + \Delta S_p'$$

Assim, para o universo:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{universo}} &= \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \\ &= [\Delta S_t + \Delta S_p] + [\Delta S_t' + \Delta S_p']\end{aligned}$$

mas o que passa através do contorno é a mesma coisa, com sinais trocados:

$$\Delta S_t = -\Delta S_t'$$

$$\therefore \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_p + \Delta S_p'$$

→ $\left\{ \begin{array}{l} \text{A entropia do sistema} \\ \text{pode aumentar ou} \\ \text{diminuir.} \\ \text{A entropia do univer-} \\ \text{so } \text{sempre} \text{ aumenta.} \\ \text{so pode} \end{array} \right.$

so podem ser
positivos ou
igual a zero

Podemos escrever a mesma coisa para mudanças in-
finitesimais na condição de um sistema:

$$dS_{\text{sistema}} = dS_t + dS_p$$

positivo
ou
negativo

$$dS_p \geq 0$$

→ significado intuitivo de produção de entropia

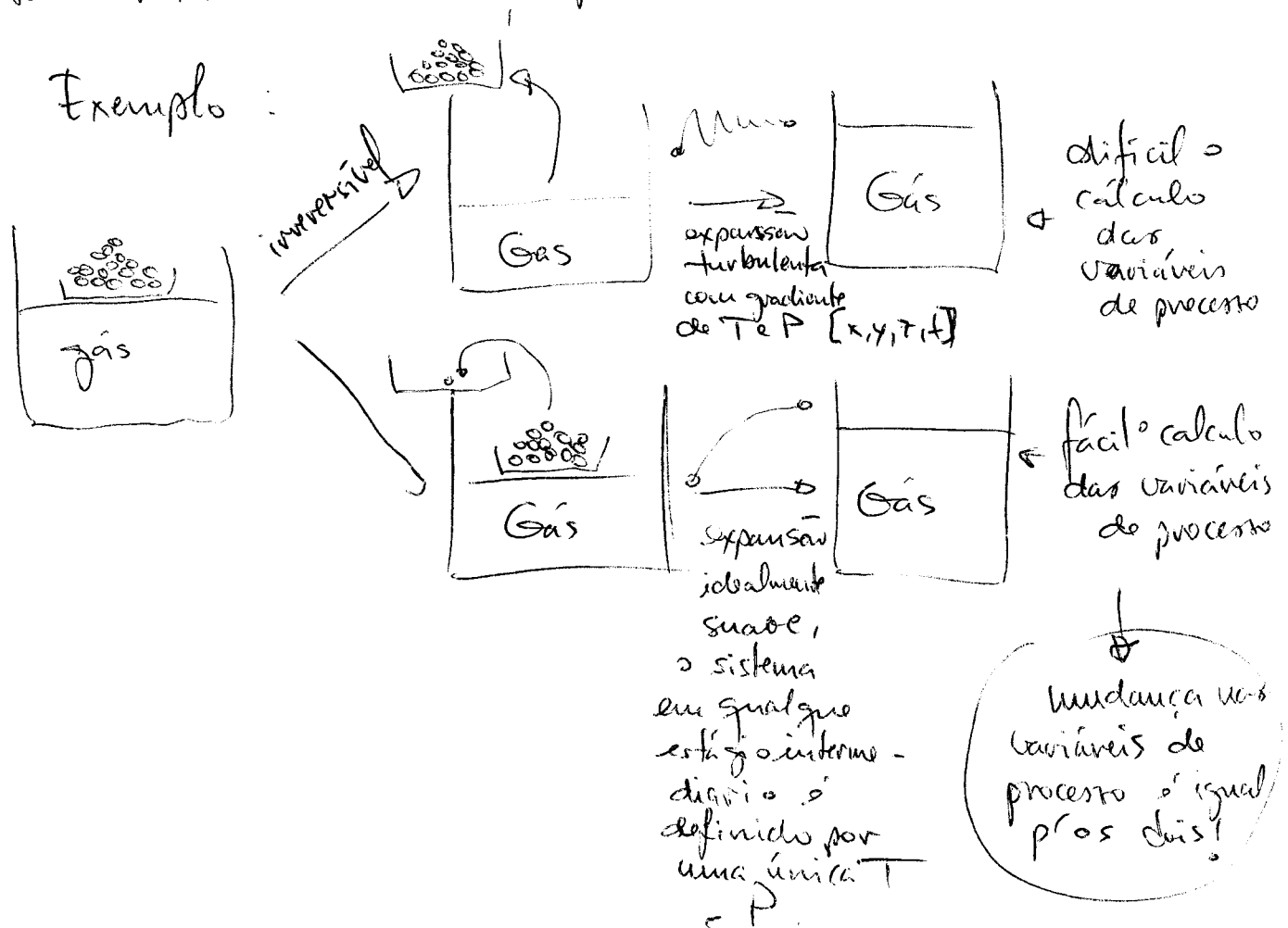
Dissipação: em um processo espontâneo ocorre no sis-
tema uma redistribuição espacial de matéria, energia ou
ambos, que não pode ser desfeita simplesmente reverten-
do a direção das influências que causaram a mudança
em primeiro lugar. A produção de entropia em um sistema
é uma medida quantitativa dessa dissipação.

Ex: pedra jogada em uma piscina.

Qualitativamente; quanto mais longe um sistema se encontra de seu estado de equilíbrio, mais rápido ele tenderá a mudar, maiores serão os efeitos de dissipação (fricção interna, etc) e maior será a produção ~~interna~~ de entropia. (6)

Processos que ocorrem lentamente (ou mudanças causadas lentamente), em condições tais que o sistema nunca é removido para muito longe do seu estado de equilíbrio, experimenta menor dissipação e portanto uma menor produção de entropia. Se essa mudança ocorrer em estágios infinitesimais de alteração (pela transferência de quantidades infinitesimais de calor ou trabalho, por exemplo), de forma que sempre estejam apenas infinitesimalmente longe do equilíbrio, o processo é reversível. Esse é um caso limite, onde a produção de entropia é zero.

Todos os processos reais têm uma taxa finita ^{de mudança} em resposta a influências finitas $\Rightarrow$ processos reais são irreversíveis, sofrem dissipações que resultam em produção de entropia e, consequentemente, uma mudança permanente no universo.



→ Relação entre ~~esta~~ transferência de entropia e calor absorvido

(7)

- o tratamento quantitativo da transferência de entropia para processos reversíveis estabelece uma conexão entre o calor que flui através do ~~seu~~ contorno de um sistema e sua mudança de entropia, embasando o cálculo da entropia a partir de dados tabelados:

Para um processo reversível (o que vem a seguir vale sempre para tais processos) (Apêndice H do DeHoff)

$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$ para um processo cíclico, então $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ é a diferencial de uma função de estado, definida como a entropia do sistema.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \longrightarrow \delta Q_{rev} = (TdS) \text{ - variável do processo}$$

$$Q_{rev} = \oint TdS \text{ \& permite o cálculo do calor absorvido para qualquer processo reversível}$$

Agora suponha uma mudança de estado $A \rightarrow B$. Para qualquer processo reversível, a mudança de entropia é completamente devida à transferência de calor através do contorno:

$$\Delta S_{rev}[A \rightarrow B] = \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Se o processo for irreversível, mesmo assim:

$$\Delta S_{irrev}[A \rightarrow B] = \Delta S_{rev}[A \rightarrow B]$$

Mas o processo irreversível envolve produção de entropia no interior do sistema (para a igualdade ser válida, a transferência de ~~calor~~ ^{entropia} através do contorno para um processo irreversível deve ser menor que o reversível):

$$\Delta S_{irrev,t} + \Delta S_{irrev,p} = \Delta S_{rev,t} + 0$$

$$\Delta S_{\text{irrev},T} = \Delta S_{\text{rev},T} - \Delta S_{\text{irrev},P} \quad (8)$$

$$\Delta S_{\text{irrev},T} = \oint \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \quad \& \text{ entropia transferida através do contorno}$$

$$\therefore \oint \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} < \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Para um processo isotérmico, $T = \text{cte.}$:

$$[Q_{\text{irrev}}]_T < [Q_{\text{rev}}]_T$$

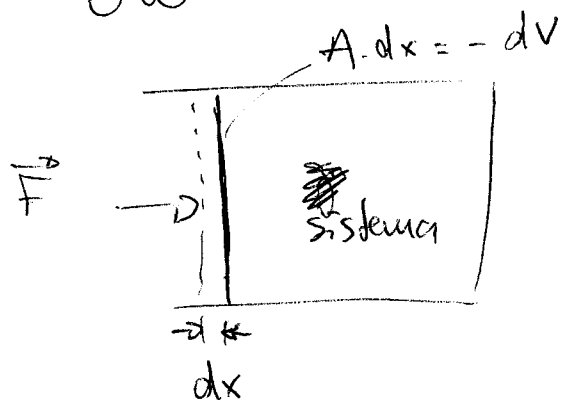
Em qualquer processo isotérmico ~~que converte~~ ~~em~~ um sistema do estado A para o estado B, o calor absorvido por um processo reversível é maior que o do processo irreversível.

* Q_{rev} é o máximo calor absorvido para esses processos.

→ Combinação das 1ª e 2ª leis:

Uma expressão de trabalho mecânico durante um processo reversível da definição de trabalho: também pode ser derivada:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$



$$F = P_{\text{ext}} \cdot A \rightarrow \frac{F}{A} = P_{\text{ext}}$$

$$\delta W = P_{\text{ext}} \cdot A \cdot dx$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV \rightarrow$$

para processos reversíveis:
 $P = P_{\text{ext}}$
 $\downarrow$
 $\delta W_{\text{rev}} = -P dV$

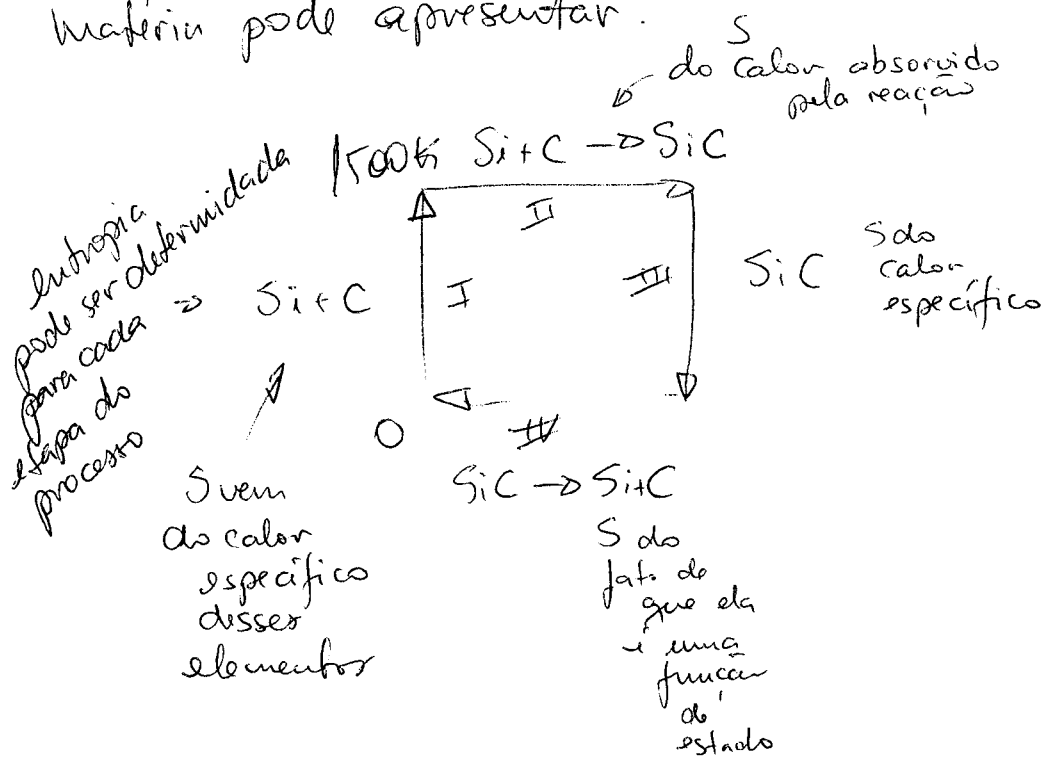
$$dU = TdS - PdV + \sum \omega_i$$

↗ a equaçã
a mais utilizada na aplicação prática da termodinâmica a sistemas simples.

A 3ª lei da termodinâmica:

Temperature é entendida como a propriedade da matéria que mede ~~a~~ ^{de forma} ~~tendência~~ ^{universal} de sistemas de trocar calor.

Existe um limite inferior para a temperatura que a matéria pode apresentar.



Como a entropia é uma ~~mudança~~ função de estado, a mudança de entropia para um processo cíclico deve ser igual a zero:

$$\Delta S_{\text{ciclo}} = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} + \Delta S_{IV} = 0$$

No entanto, a partir de experimentos reais (unidos):

$$\Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} = 0$$

$$\therefore \Delta S_{IV} = 0 \rightarrow \text{A entropia dos reagentes e do produto é 0 K}$$

A entropia de todas as substâncias no 0 K é a mesma.

(10)

$$\Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} = 0$$

$$\Delta S_I = S_i + C$$

$$\Delta S_{II} = S_i + C \rightarrow S_{iC}$$

$$\Delta S_{III} = S_{iC}$$

$$\Delta S_{II} = -(\Delta S_I + \Delta S_{III})$$

$$\Delta S_I = S_f^{298K} - S_i^{0K} = S_{Si, 298K} + S_{C, 298K}$$

$$\Delta S_{III} = S_f^{0K} - S_i^{298K} = -S_{SiC, 298K}$$

$$\therefore (\Delta S_{II}) = S_{SiC, 298K} - (S_{Si, 298K} + S_{C, 298K}) \quad \checkmark$$

esse ponto foi
então escolhido
como o 0
na escala de
entropia.

3ª lei da
termodinâmica

aplicação prática: cálculo da
mudança de entropia
para reações químicas