Gabarito - Atividade 2

QFL1241 - Físico-Química I

Leia o artigo "Sobre a Primeira Lei da Termodinâmica. As diferenciais do calor e do trabalho" e responda as seguintes questões:

a) A reversibilidade e a irreversibilidade de processos são conceitos fundamentais para a Termodinâmica. Defina o que são processos reversíveis e processos irreversíveis dando exemplos de ambos os tipos de processos.

R.: Processos reversíveis são aqueles em que há a reversibilidade do estado de um sistema, ou seja, o sistema está em equilíbrio mecânico com suas vizinhanças. Por exemplo, se considerarmos a expansão de um gás confinado em um pistão, quando o sistema chega ao equilíbrio, cada compressão ou expansão infinitesimal feita pelo sistema nas suas vizinhanças e vice-versa pode ser revertido.

Por outro lado, processos irreversíveis não podem ser alterados após ocorrido o evento. Neste caso, se ainda considerássemos o sistema composto por um gás confinado dentro de um pistão, seria como se a expansão do gás continuasse e não houvesse retorno do pistão à posição inicial.

b) O artigo diz que funções de estado são definidas com funcionais exatos e que a variação de grandezas como calor e trabalho são definidas com funcionais inexatos. Explique por que devem-se usar funcionais exatos para descrever a variação de funções de estado e inexatos para o calor e trabalho. Utilizando a explicação dada, explique por que em um processo irreversível $\delta Q \neq TdS$ e $\delta W \neq -\sum_{j=1}^{m} \phi^j \psi^j$.

R.: Funções de estado são aquelas em que não importa o caminho feito pelo sistema, isto é, o que aconteceu no sistema no período compreendido entre o início e o fim da observação do processo estudado, apenas o que ocorre no início e no fim do processo. Por exemplo, se quisermos estudar a variação da energia interna na compressão de um sistema composto por um gás contido dentro de um pistão, o processo poderia seria realizado comprimindo adiabaticamente e reversivelmente o gás de modo que a pressão do sistema não seja constante (realizando, desta forma, o mínimo trabalho compressivo) de p_1, V_1 e T_1 até p_2, V_2 e T_2, ou comprimindo o gás num processo de duas etapas, em que a primeira seria a compressão reversível do gás à pressão constante de p_1, V_1 e T_1 até p_2, V_2 e T_3, depois resfriando-o até p_2, V_2 e T_2 (realizando o máximo trabalho compressivo). Em ambos processos a variação da energia interna seria a mesma, não importando o caminho feito pelo sistema.

Já no caso do calor e do trabalho, o caminho seguido pelo sistema importa. Como visto anteriormente, dois processos diferentes foram exemplificados para descrever a compressão de um gás, em que a variação da energia interna do sistema seria a mesma em ambos os casos; por outro lado, nos dois processos o trabalho e calor envolvidos nos processos são diferentes (no primeiro, há o mínimo trabalho compressivo realizado pelo sistema e $Q = 0$, já no segundo há o máximo trabalho compressivo realizado e $Q \neq 0$), o que implica que o caminho adotado importa para descrever essas grandezas.

Deste modo, a variação de funções de estado como U, H, S, G, etc., devem ser descritas com diferenciais exatos, ao passo que a variação de grandezas como W e Q devem ser escritas como funcionais inexatos.

Como é dito no artigo, a variação do trabalho e do calor num sistema irreversível não podem ser atribuídas a $\delta Q = T dS$ *e* $\delta W = -\sum_{j=1}^{m} \phi^j \psi^j$ *pois o sistema está fora de seu estado de equilíbrio e, portanto, não há como descrever tais grandezas para o sistema.*

c) No artigo é apresentada uma abordagem baseada no tempo para descrever a Primeira Lei da Termodinâmica. Qual o maior problema com essa abordagem?
R.: A abordagem baseada no tempo da Primeira Lei da Termodinâmica tem como maior falha não permitir as definições de calor e trabalho, bem como a variação das mesmas num processo.

d) Dado que $\frac{d}{dx}[f(x) + g(x)] = \frac{df(x)}{dx} + \frac{dg(x)}{dx}$, a proposta temporal apresentada para a Primeira Lei da Termodinâmica apresenta algum problema matemático?
R.: Se olharmos do ponto de vista matemático do problema, a proposta temporal para a Primeira Lei da Termodinâmica não apresenta erros matemáticos, porém possui problemas na física envolvida no processo. A característica inerente do tempo é que este progride em apenas uma direção, ou seja, sempre cresce, não sendo possível voltar à um estado anterior. Se tomarmos o exemplo dado no artigo em relação ao calor, o processo inverso do calor voltar para onde estava no momento anterior ao analisado não seria possível por causa da definição de tempo, o que não iria condizer com a realidade de um sistema real.

e) A proposta temporal implicaria em situações que não descrevem a física de sistemas reais. A maneira encontrada para contornar os problemas oriundos da formulação temporal foi a introdução do conceito de *reservatório* à Primeira Lei. Esquematize o que seriam estes reservatórios em um sistema fechado com um gás e um pistão móvel, representando também as vizinhanças do sistema.
R.: Um reservatório, como é utilizado conceitualmente em Termodinâmica, pode ser considerado como uma região no espaço em que há composição definida da matéria em estudo e, também, que implica na simetria do sistema. Para a simetria do sistema, consideremos, por exemplo, o calor trocado reversivelmente entre o sistema e sua vizinhança; neste caso, teríamos que $Q_s = -Q_v$*, em que "s" representa a grandeza relacionada ao sistema e "v" a grandeza relacionada às vizinhanças. Ou seja, o calor que entra no sistema seria o mesmo que sai do sistema, e vice-versa.*

Deste modo, poderiam ser determinados os seguintes <u>*reservatórios de calor*</u>*:*

Se considerarmos A como representando parte da vizinhança e B parte do sistema, estes seriam dois reservatórios de calor que obedeceriam às regras de simetria do sistema.