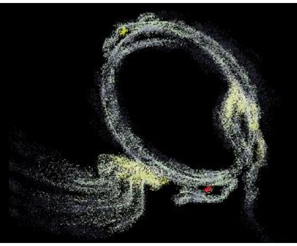
BIF 0442 / 5721 – FUNDAMENTOS DE TD

Energia Livre de Gibbs

Energia Livre

- A variação de energia livre indica o quê?

Energia Livre

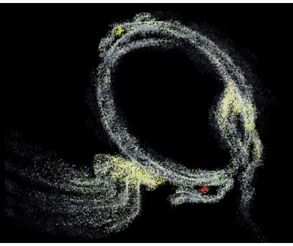


- A variação de energia livre indica o quê?
- Se negativa, indica a espontaneidade de um processo ...

Energia Livre

- A variação de energia livre indica o quê?
- Se negativa, indica a espontaneidade de um processo ...
- Equívoco provocado: se a energia do sistema diminui, o processo é espontâneo

ESPONTANEIDADE

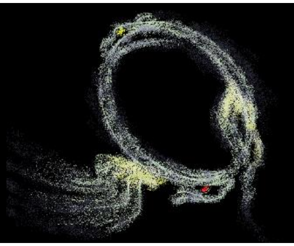


espontaneidade

$\neq$

diminuição de energia

ESPONTANEIDADE

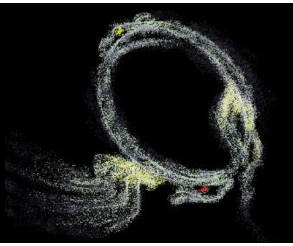


espontaneidade

=

diminuição de **energia livre**

ESPONTANEIDADE



espontaneidade

=

diminuição de **energia livre**

A **energia livre** leva em conta todas as
possíveis manifestações de energia num dado sistema

conceituação apresentada na maioria dos livros:

a variação negativa da energia livre é proporcional ao aumento da entropia

$$-dG \propto +dS$$

ESPONTANEIDADE E ENTROPIA

conceituação apresentada na maioria dos livros:

a variação negativa da energia livre é proporcional ao aumento da entropia

$$-dG \propto +dS$$

Contudo, não é possível encontrarmos essa relação quando tratamos a variação da energia livre de uma maneira direta !!

Energia Livre de Gibbs

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

Energia Livre de Gibbs

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

variação

Energia Livre de Gibbs

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

$$\Big\Downarrow \text{ variação}$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Energia Livre de Gibbs

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

$$\Big\Downarrow \text{ variação}$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\boxed{dH = T \cdot dS + V \cdot dP} = n \cdot C_v \cdot dT + d(P \cdot V)$$

Energia Livre de Gibbs

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

$$\Big\Downarrow \ \text{variação}$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

Energia Livre de Gibbs

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

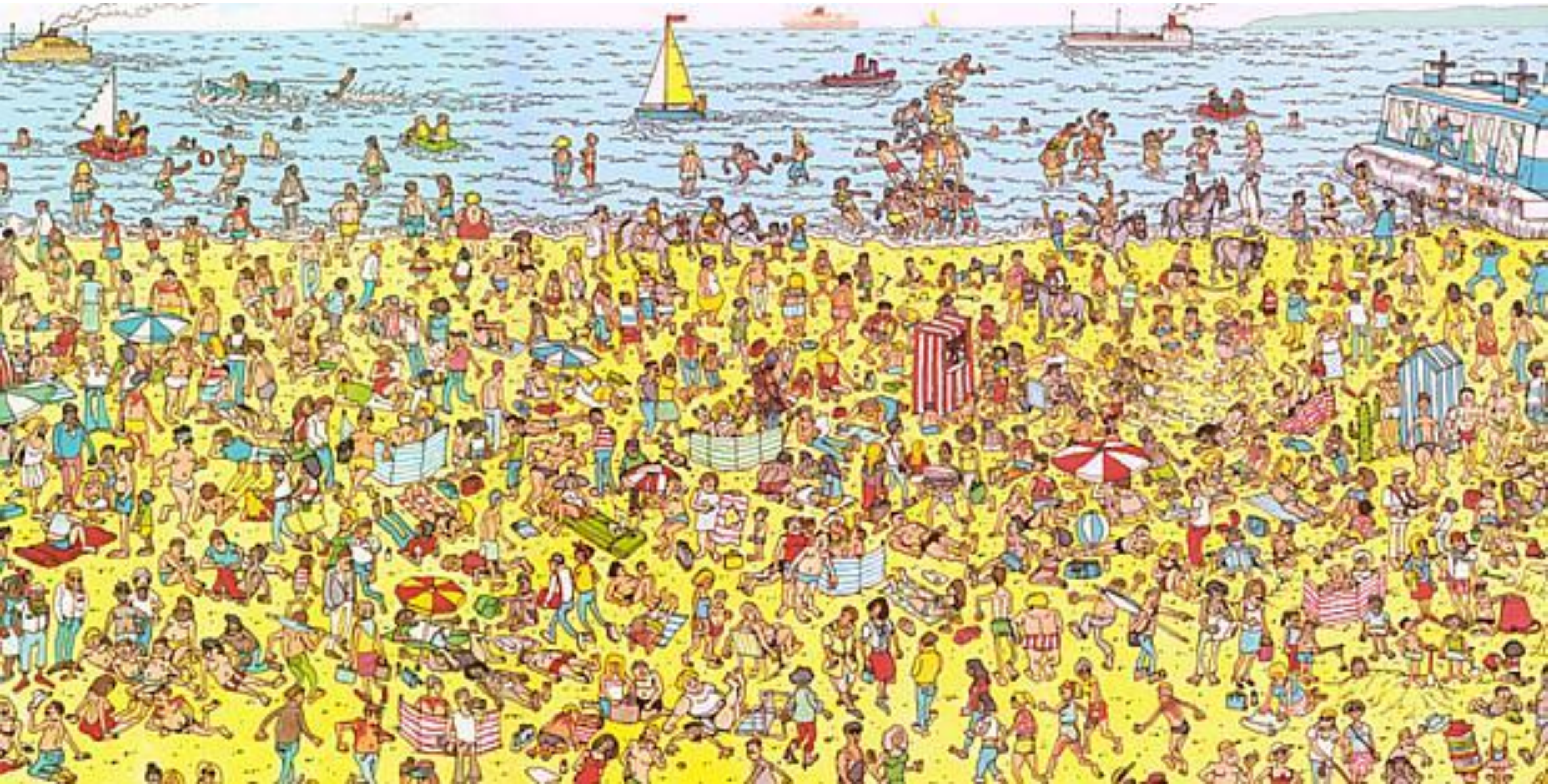
variação

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

independentemente de serem mudanças reversíveis ou não

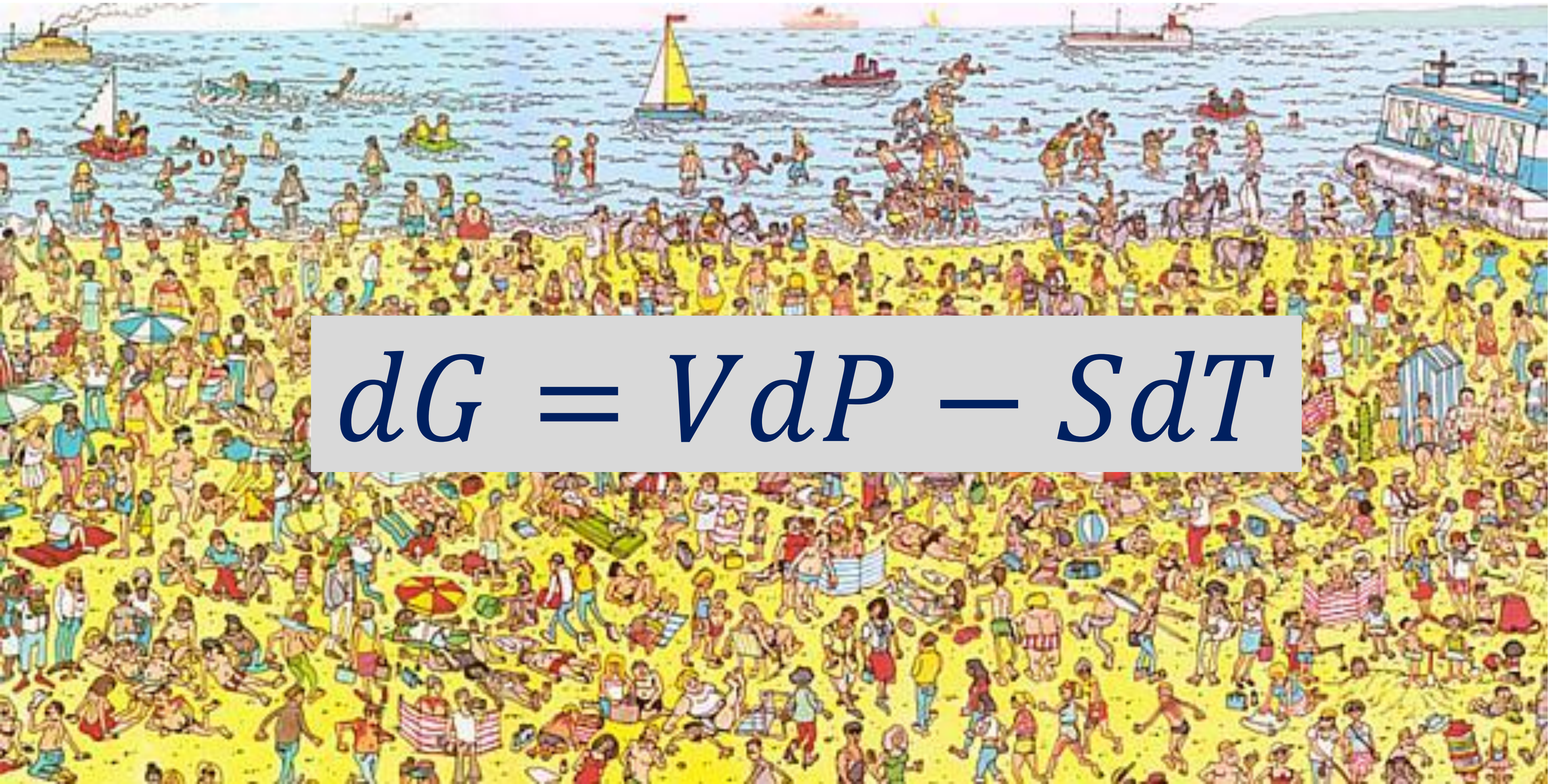
Assim, aonde está Wally ?

$$-dG \propto +dS$$



Assim, aonde está Wally ?

$$-dG \propto +dS$$



$$dG = VdP - SdT$$

Como Jack, vamos por partes ...

Analise o que representa o termo V·dP na equação da variação de energia livre em termos de isotermia.

$$dG = VdP - SdT$$

Gás ideal em isotermia

$$p_2 \cdot V_2 = p_1 \cdot V_1 \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

Trabalho isotérmico

$$W_\theta = n \cdot R \cdot T \cdot ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Juntando ...

$$dG = VdP - SdT$$

$$p_2 \cdot V_2 = p_1 \cdot V_1 \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

$$W_\theta = n \cdot R \cdot T \cdot ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Assim ...

$$dG = \delta W_\theta - SdT$$

… O PRÓXIMO DA FILA …

$$dG = \delta W_\theta - SdT$$

... NÓS JÁ CONHECEMOS:

$$dG = \delta W_\theta - SdT$$

processo isentrópico

... NÓS JÁ CONHECEMOS:

$$dG = \delta W_\theta - SdT$$

processo isentrópico

$$W_{\alpha,r}$$

Portanto

$$\boxed{dG = \delta W_{\theta} - \delta W_{\alpha,r}}$$

Mas, isso a gente também já conhece

$$G = W_\theta - W_{\alpha,r}$$

$$Q = -W + W_\alpha$$

DEFINIÇÃO MECÂNICA DE CALOR

note os sinais

Então, encontramos Wally

$$\boxed{dG = -dQ}$$

BEM ESCONDIDO …

$$\boxed{dG = -dQ}$$

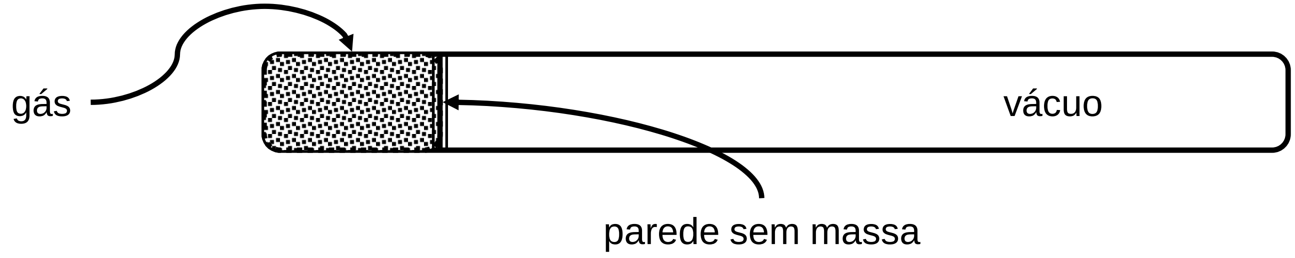
$$\delta Q_{total} = T \cdot dS_{total}$$

$$\boxed{dG \propto -dS}$$

OH, NÃO, ELE, DE NOVO !!!

Identifique, em termos de energia livre, o que ocorreu de espontâneo no pistão mágico de paredes adiabáticas quando a parede sem massa some (ou é deixada solta).

$$\boxed{dG = \delta W_{\theta} - \delta W_{\alpha,r} = -dQ}$$



É interessante notar que, de fato, a variação da energia livre, que diz respeito à espontaneidade de um processo, é uma variação de energia oriunda de troca por calor.

ESPONTANEIDADE E CALOR

É a espontaneidade de fluxo de calor em ir de uma fonte quente a um sorvedouro frio que dita a espontaneidade de qualquer processo (!)

A espontaneidade de um processo está relacionada ao fato empírico (e sem demonstração teórica) de que calor flui, só e somente, de uma fonte quente para um sorvedouro frio.

Ou seja, repetindo: a Segunda Lei é um postulado, e, portanto, não é uma “lei” (na acepção estrita do termo) e, sim, uma constatação empírica de fundo probabilístico.

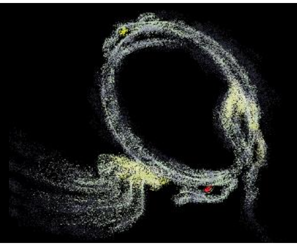
Se, num dado processo, conseguimos identificar o que ***corresponde*** a um fluxo de calor entre uma fonte quente e um sorvedouro frio, temos o sentido da espontaneidade do processo.

COMENTÁRIOS

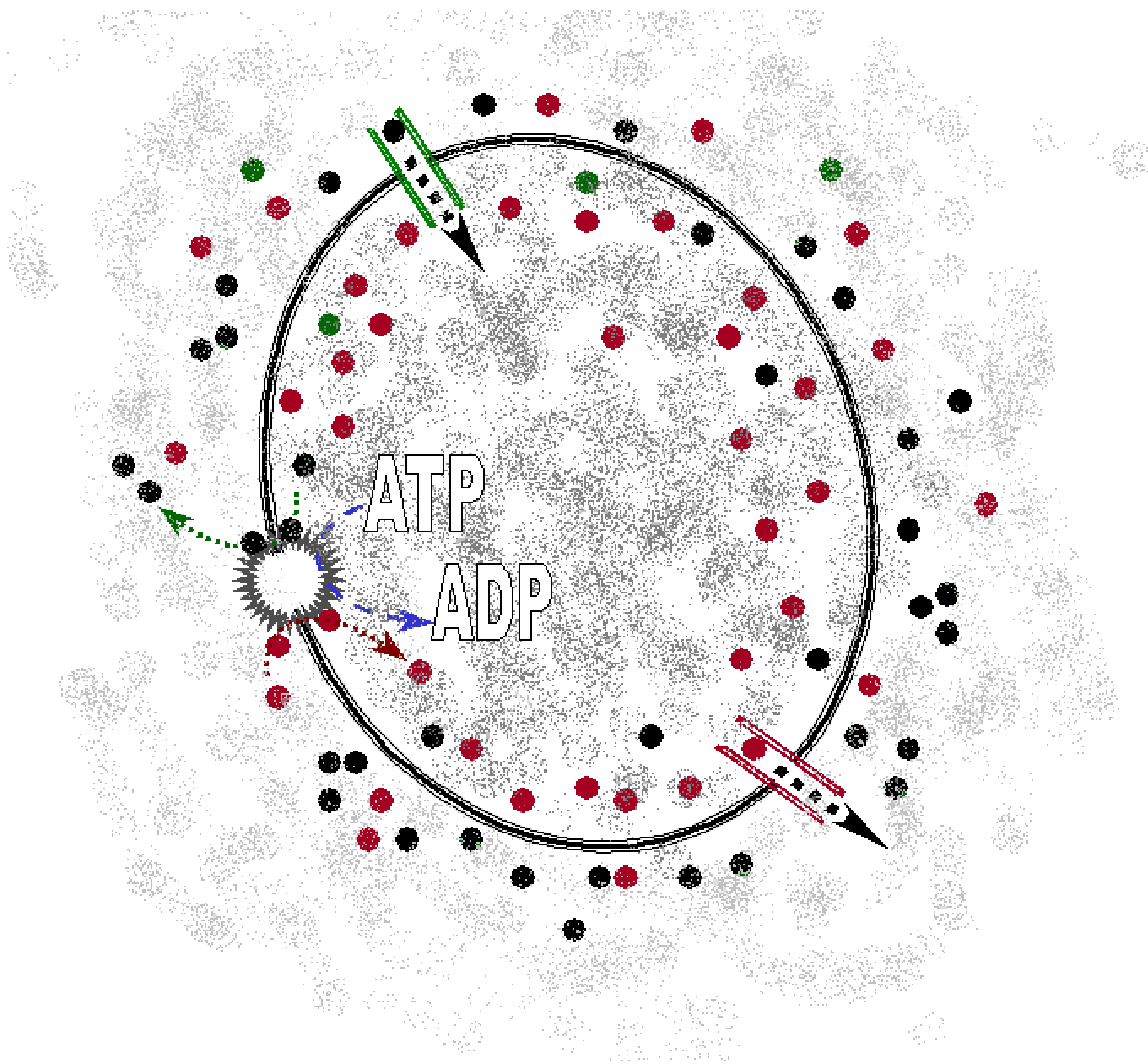
- A variação de energia livre sendo, no fundo, relacionada à troca por calor, pode ser positiva ou negativa dependendo de como o sistema e o entorno estejam arranjados.

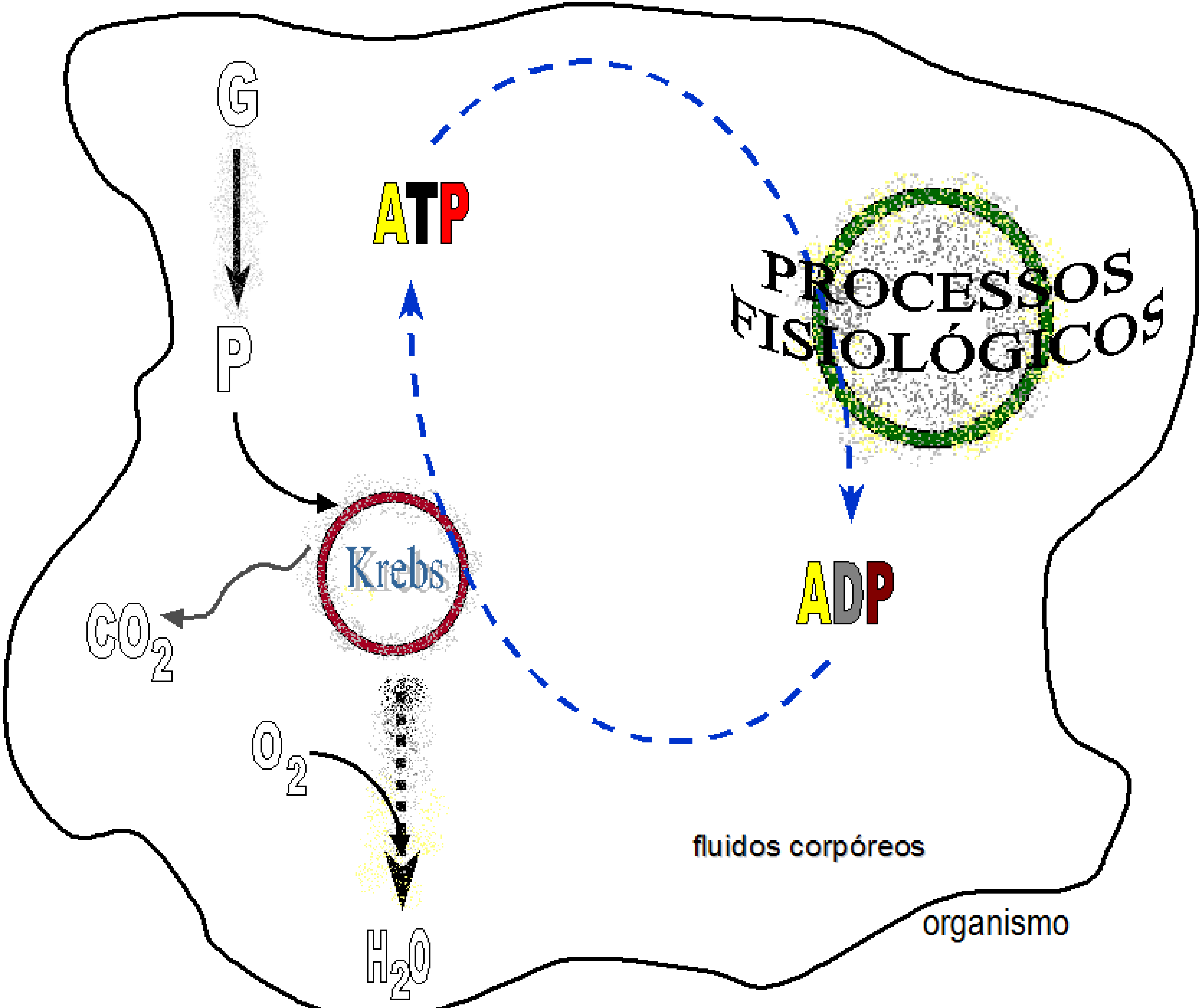
- Portanto, *não existe* ***a*** *espontaneidade de uma dada reação ou processo*, existe a espontaneidade de uma dada reação ou processo frente às condições dadas.

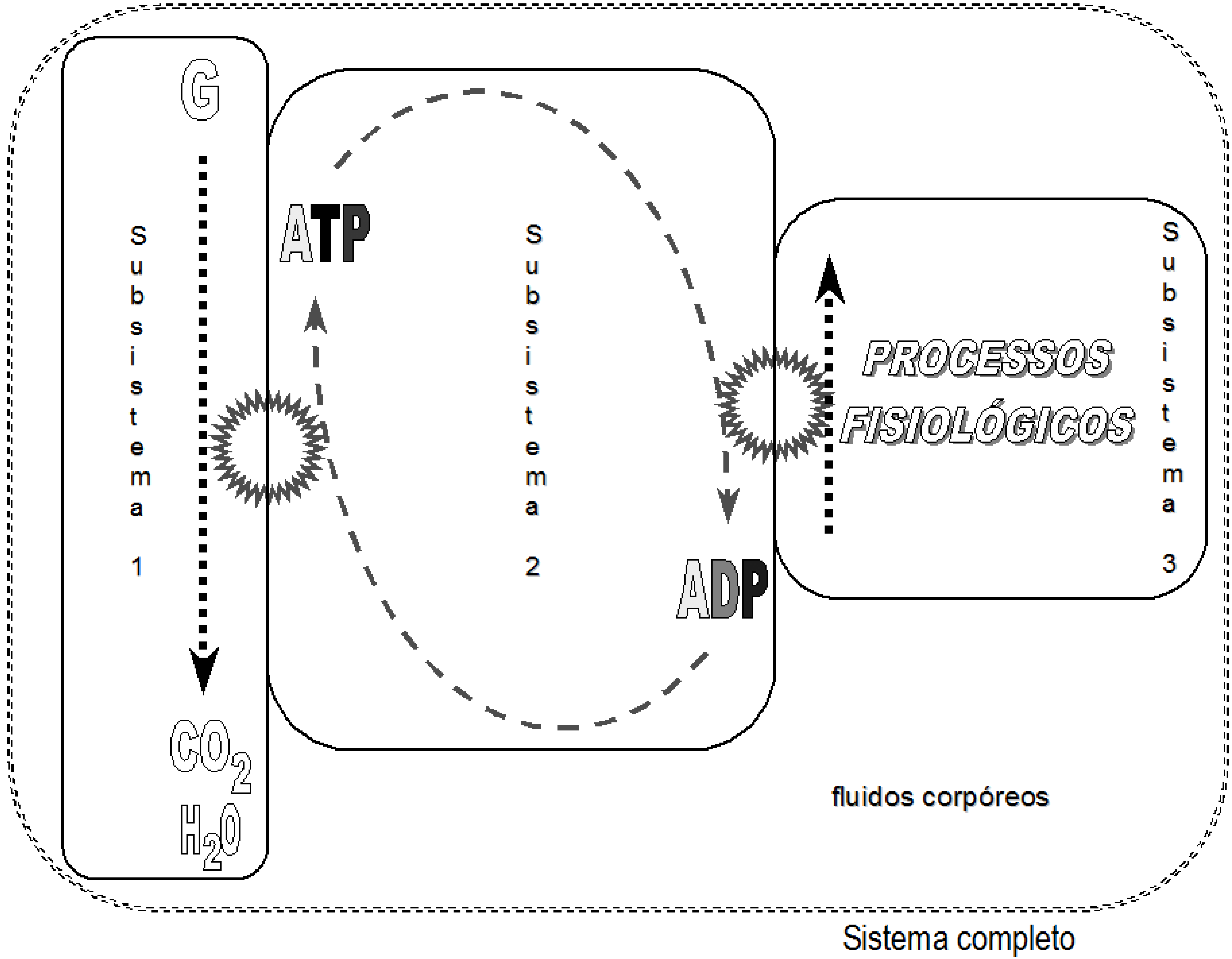
Problema



Uma vez que não é “diminuição de energia” que aponta para a espontaneidade de um processo, procure explicar como uma célula pode fazer transporte de íons contra os gradientes de concentração destes.


ATP
ADP


G
P
ATP
PROCESSOS FISIOLÓGICOS
ADP
Krebs
CO2
O2
H2O
fluidos corpóreos
organismo


G
ATP
Subsistema 1
Subsistema 2
Subsistema 3
PROCESSOS FISIOLÓGICOS
ADP
CO_2
H_2O
fluidos corpóreos
Sistema completo

Potência

- Potência é a variação de energia no tempo

$$Potencia = \frac{dE}{dt} = \dot{E}$$

Potência

- Considere a formulação de trabalho como força vezes distância.
- Então, neste caso, a potência é:

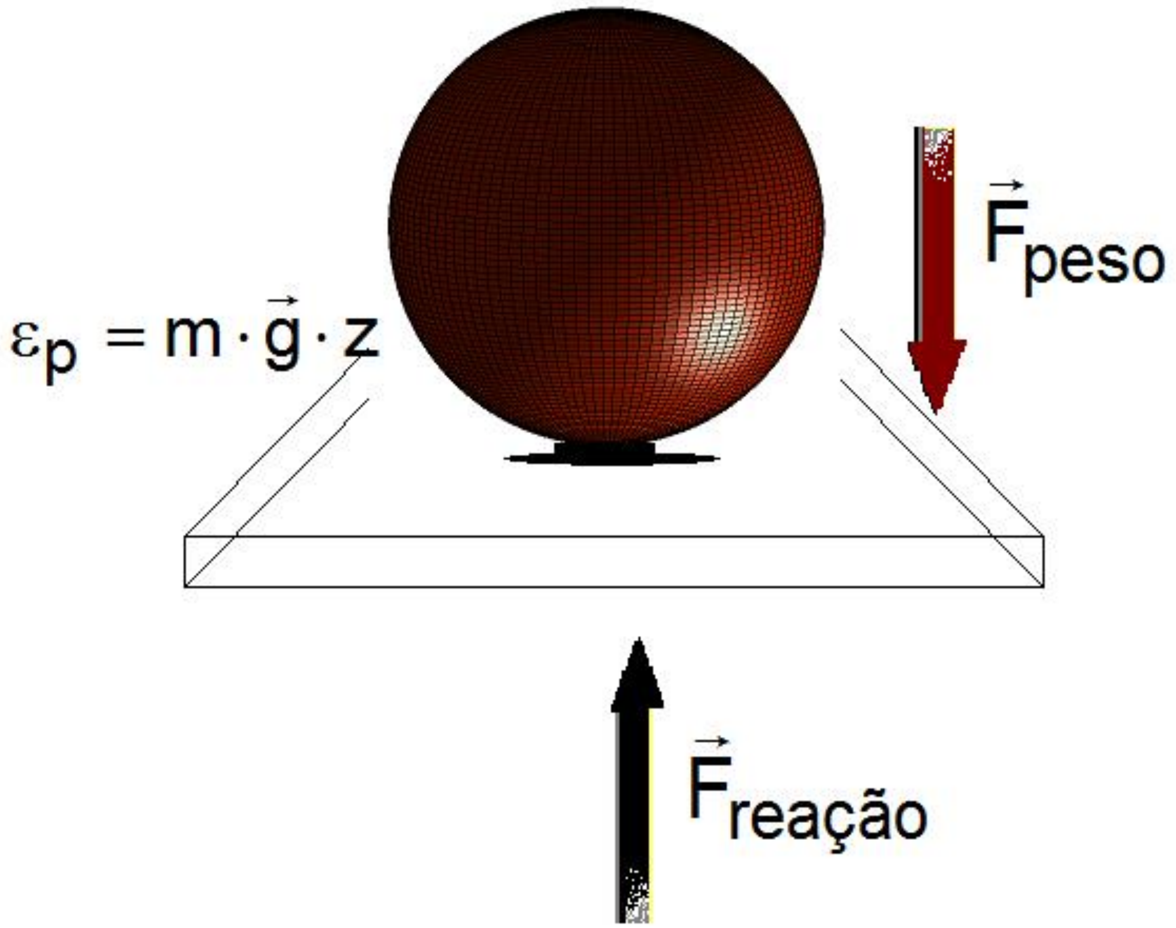
$$\dot{W} = F\frac{dx}{dt} + x\frac{dF}{dt}$$

Potência

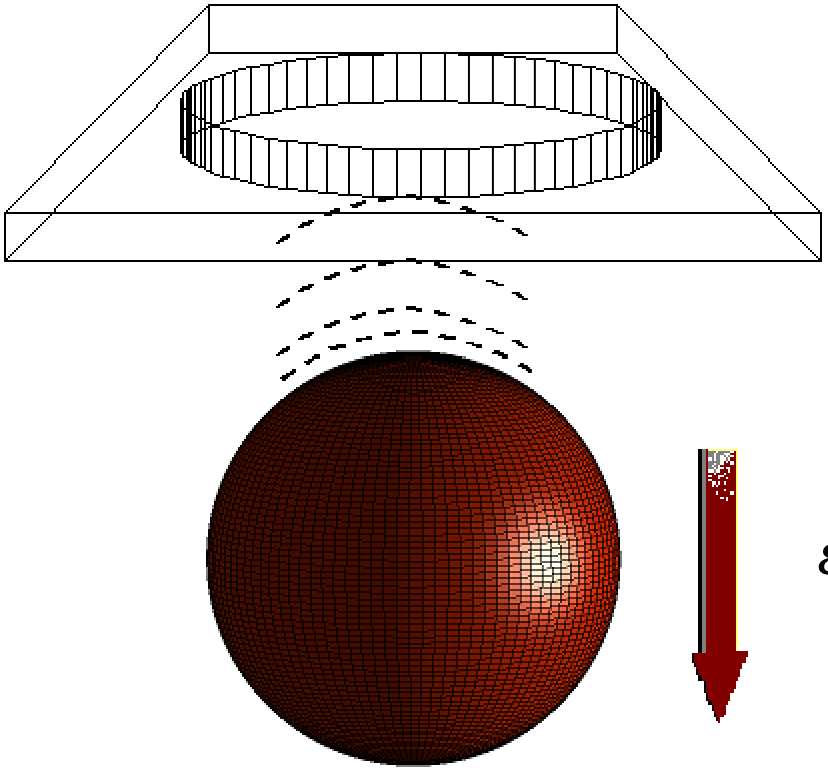
- Se a força for fixa:

$$\dot{W} = F\frac{dx}{dt} = F \cdot v$$

A bolinha que cai



A BOLINHA QUE CAI



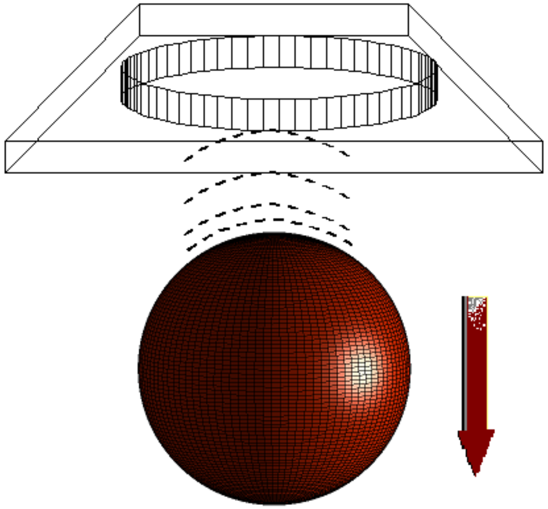
$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

A bolinha que cai

- Considere que toda a energia do sistema seja a soma da energia cinética e energia potencial gravitacional
- Considere que não haja viscosidade do ar

- Vamos mostrar que não há variação de energia livre irreversível neste sistema (e que, portanto, não há a possibilidade de realização de trabalho útil)

$$G = \varepsilon_p + \varepsilon_c$$

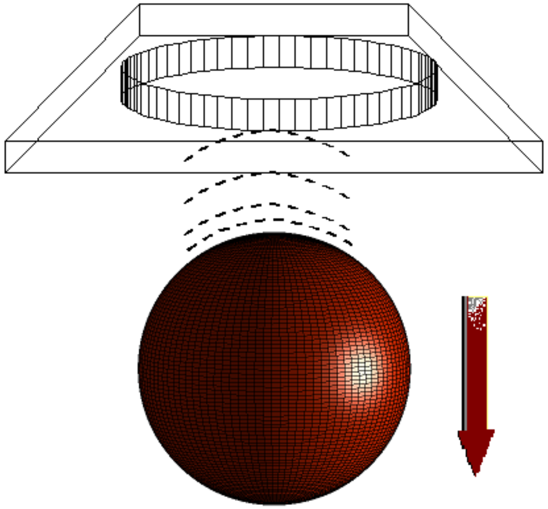


$$dG = d\left(\varepsilon_p + \varepsilon_c\right)$$

A bolinha que cai

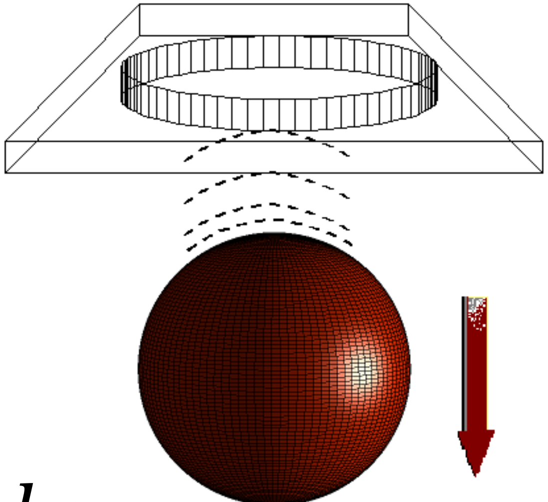
$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot 2 \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$



A bolinha que cai

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$



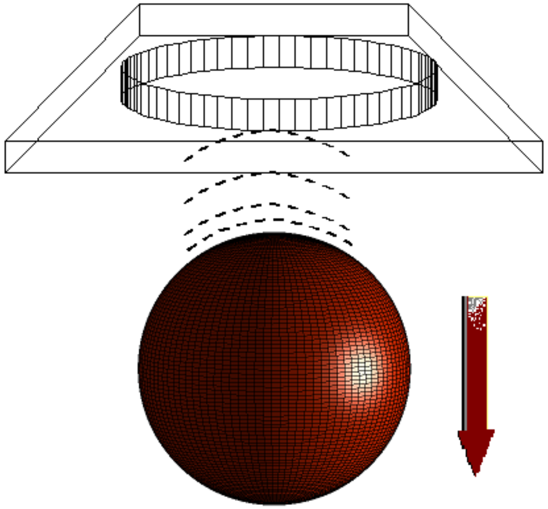
$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot 2 \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$

$$\frac{dG}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt} + m \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$

A bolinha que cai

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot 2 \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$



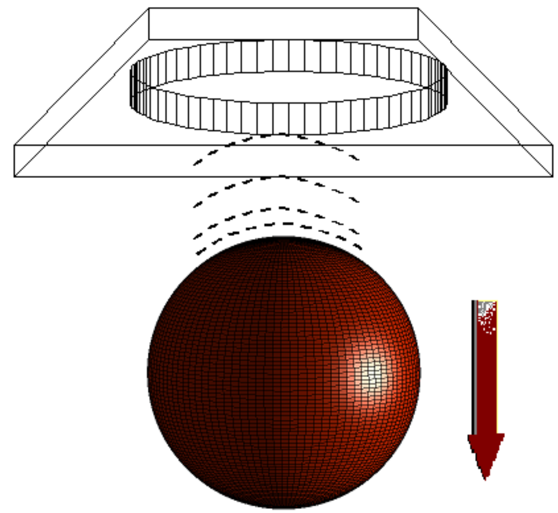
aceleração

A bolinha que cai

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot 2 \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$

$$\vec{g}$$

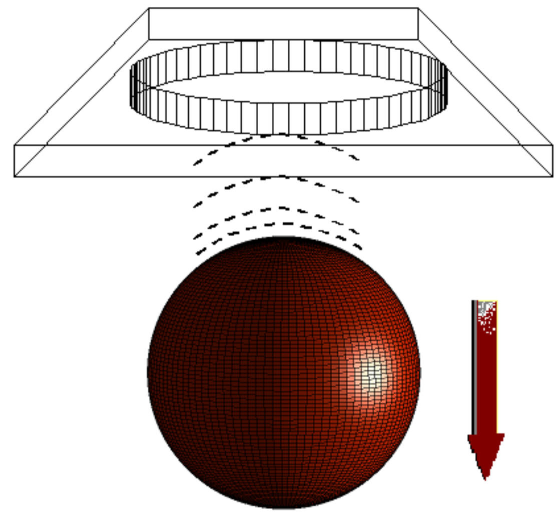


A BOLINHA QUE CAI

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot 2 \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$

$$-\frac{dz}{dt} \qquad \vec{g}$$

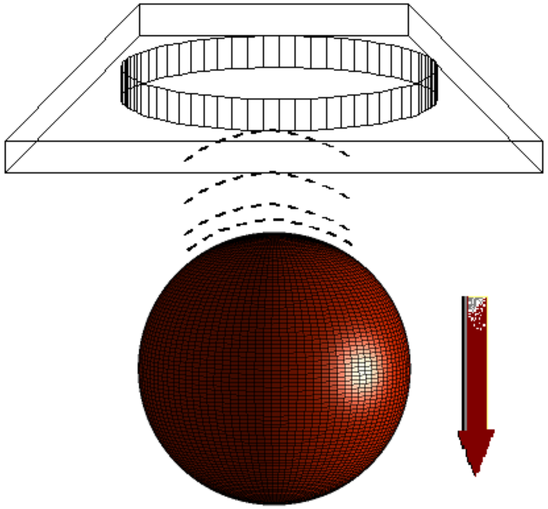


A BOLINHA QUE CAI

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot 2 \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$

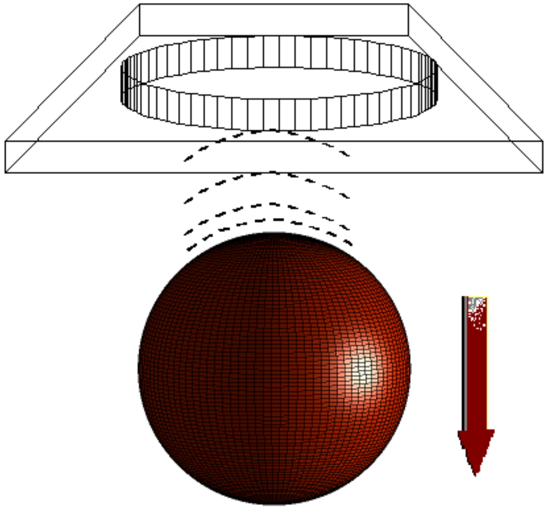
$$\frac{dG}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \left(\frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt}\right) = 0$$



q.e.d.

A BOLINHA QUE CAI

- Assim, sem a presença de dissipações, a conservação de energia mecânica corresponde a uma variação nula de energia livre irreversível (como esperado)



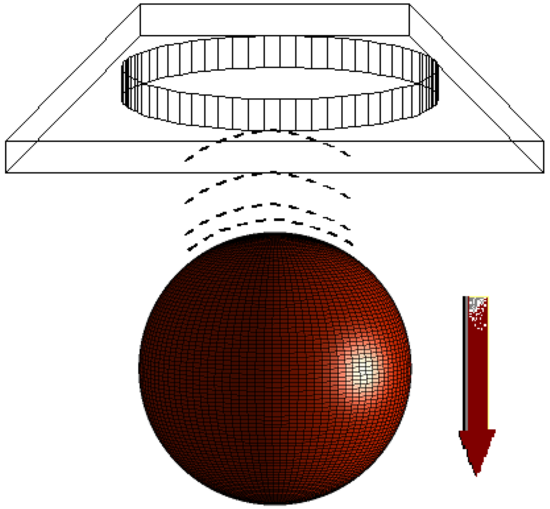
A bolinha que cai

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt}$$

Força

velocidade

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = m \cdot \frac{dv}{dt} \cdot v$$



DG/DT

- Portanto, a variação de energia livre pode ser equacionada como a variação de potência no sistema

$$\frac{dG}{dt} = d\dot{W}$$

Dissipações

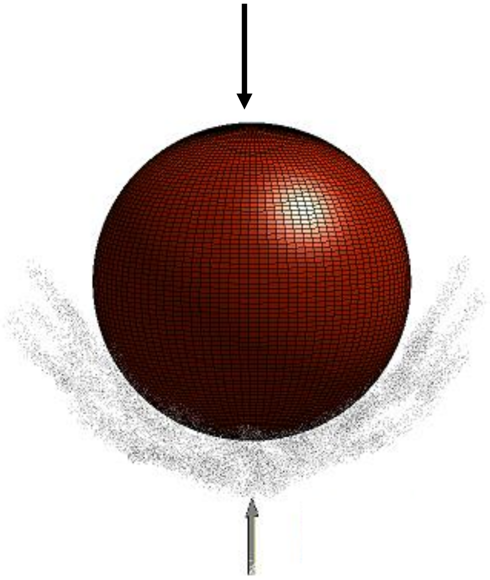
Colocando viscosidade

A força viscosa é uma força que surge em oposição ao movimento e, numa primeira aproximação, esta força é proporcional à velocidade do objeto multiplicada por uma constante, a viscosidade μ do fluido.

$$F_\mu = \mu \cdot v$$

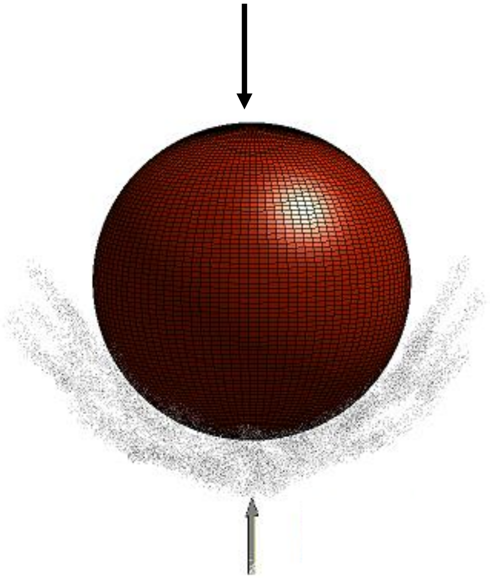
A bolinha que cai, com viscosidade

- Pela segunda lei de Newton, a variação de velocidade é decorrente da soma de forças de superfície no corpo.
- Assim, no caso da bolinha que cai, o corpo está sujeito a duas forças de superfície: gravidade e viscosidade



A bolinha que cai, com viscosidade

- Escrevemos, então, a variação de velocidade (lembre-se, que é a aceleração)



$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \left(F_{\vec{g}} - F_{\mu}\right) = \frac{1}{m} \cdot \left(F_{\vec{g}} - \mu \cdot v\right)$$

A bolinha que cai, com viscosidade

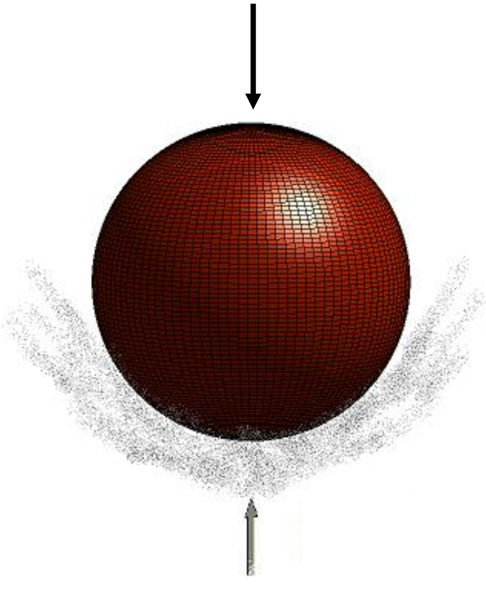
Colocando a equação de variação de velocidade na equação de variação de energia livre

$$-\frac{dz}{dt}$$

$$\frac{dG}{dt} = m \cdot \vec{g} \cdot \frac{dz}{dt} + m \cdot v \cdot \frac{dv}{dt}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \left(F_{\vec{g}} - F_{\mu}\right) = \frac{1}{m} \cdot \left(F_{\vec{g}} - \mu \cdot v\right)$$

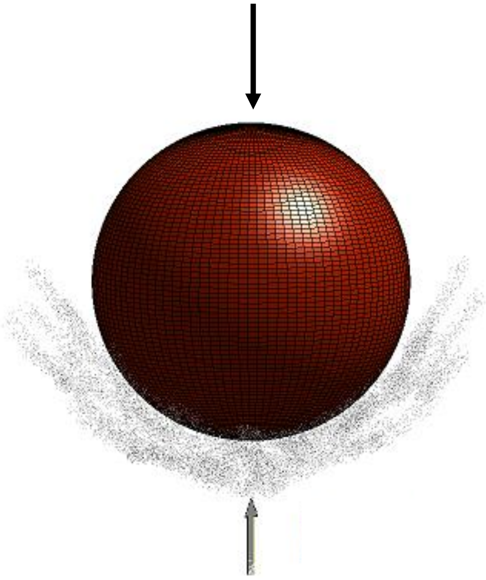
$$\frac{dG}{dt} = \frac{dz}{dt} \cdot \left(m \cdot \vec{g} - F_{\vec{g}} + \mu \cdot v\right) = -\mu \cdot v^2$$



A bolinha que cai, com viscosidade

Ou seja, agora há diminuição da energia livre do sistema

$$\boxed{\frac{dG}{dt} = -\mu \cdot v^2}$$



Velocidade terminal

- Considere que a bolinha esteja caindo por um "longo tempo"
- Como a velocidade é crescente, mas a força peso não, então atinge-se uma condição na qual

$$\mu \cdot v = F_{\vec{g}}$$

VELOCIDADE TERMINAL

A partir deste momento, a velocidade não mais aumenta, sendo denominada por velocidade terminal

$$v_{terminal} = \frac{F_{\vec{g}}}{\mu}$$

Na velocidade terminal, temos

$$\frac{dG}{dt} = -m \cdot \vec{g} \cdot \left|\frac{dz}{dt}\right|$$

VELOCIDADE TERMINAL

A partir deste momento, a velocidade não mais aumenta, sendo denominada por velocidade terminal

$$v_{terminal} = \frac{F_{\vec{g}}}{\mu} = \left|\frac{dz}{dt}\right|$$

Velocidade terminal

Então, na velocidade terminal, temos

$$\frac{dG}{dt} = -m \cdot \vec{g} \cdot \left|\frac{dz}{dt}\right|$$

Velocidade terminal

Então, na velocidade terminal, temos

$$\frac{dG}{dt} = -m \cdot \vec{g} \cdot \left|\frac{dz}{dt}\right| = -\frac{d\varepsilon_p}{dt}$$

VELOCIDADE TERMINAL

Então, na velocidade terminal, temos

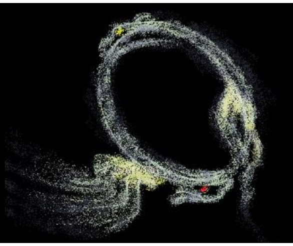
$$\frac{dG}{dt} = -m \cdot \vec{g} \cdot \left|\frac{dz}{dt}\right| = -\frac{d\varepsilon_p}{dt}$$

VARIAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL GRAVITACIONAL

=

POTÊNCIA DISSIPADA

ELE TAMBÉM ESTÁ DE VOLTA ...



A combustão de 1 litro de gasolina libera 38848 kJ de energia. O motor de um caminhão de 40 toneladas tem eficiência de 40%. O caminhão está a 90 km/h (25 m/s). Quanta gasolina está sendo gasta?

Força de atrito (estática) = Força peso

arrasto

Força viscosa = $\mu \cdot \chi \cdot v$

$$F_D = \frac{1}{2} \rho v^2 C_D A$$

sendo χ a constante geométrica de aerodinâmica.

Considere $\chi = 1$ [$m^2\ s^{-1}$].

Viscosidade do ar: 18×10^{-6} [Pa s]

➔ Resolva o problema, também, em função de χ.

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \left(F_{\vec{M}} - F_{\mu} - F_{a}\right) = 0$$

SOLUÇÃO

- Força de atrito

$$F_a \leq m \cdot \vec{g} = 4 \cdot 10^5 N$$

- Força viscosa

$$F_\mu = \mu_{ar} \cdot \chi = 1{,}8 \cdot 10^{-5} N$$

- Potência dissipada
  - $25F_a = 10^7$ watts

- Combustível gasto

$$10^7 watts = \eta \cdot \Delta H_{gas} \cdot \dot{V}_{gas} = 0{,}4 \cdot 38848 \cdot 10^3 \cdot \dot{V}_{gas}$$

$$\dot{V}_{gas} \leq 0{,}64\ L/s$$

A pergunta é:

- Para onde está indo essa energia que “sai” da gasolina?