

Segunda lei da termodinâmica para sistemas em banho térmico e de pressão

Imaginem um **sistema composto** de duas partes A e B , **isolado** ($E_A + E_B = \text{constante}$), e de **volume constante** ($V_A + V_B = \text{constante}$). Se os dois sistemas trocam energia entre si, podemos afirmar que

- o volume que um perde o outro ganha.
- não há variação de volume das partes, porque o sistema composto tem volume constante.
- o trabalho realizado por um é igual ao trabalho realizado pelo outro.
- as variações de volume das duas partes são iguais em módulo.
- a energia que um perde outro ganha.

Imaginem agora que a composição do sistema seja a seguinte:

- uma parte muito pequena A ;
- uma parte muito grande B (um banho).

Se entre o sistema pequeno A e o banho B há transferência de energia na forma de calor e de trabalho, podemos dizer que, sendo Q_B a energia transferida na forma de calor para o banho, T_B a temperatura do banho e P_B sua pressão,

- a energia do banho não é constante.
- $\Delta S_A + Q_B/T_B \geq 0$.
- o trabalho realizado sobre o banho é $-P_B \Delta V_B$.
- o volume do banho é constante.
- a energia do banho é constante.
- a variação da entropia do banho é Q_B/T_B .
- $\Delta S_A + \Delta S_B \geq 0$.
- o volume do banho não é constante.
- $\Delta S_A + Q_B/T_B = 0$.

A aplicação do princípio de conservação da energia (a primeira lei da termodinâmica) permite escrever, para o banho, que

- $Q_B = \Delta E_B - W_B$.
- $Q_B = \Delta E_B + P_B \Delta V_B$.
- $Q_B = \Delta E_B$, já que o volume do banho é constante.
- $Q_B = \Delta E_A + P_B \Delta V_A$.
- $Q_B = -\Delta E_A - P_B \Delta V_A$.

A segunda lei da termodinâmica para o sistema composto, em termos apenas de variações nas propriedades do sistema A , pode ser escrita na(s) forma(s)

- $\Delta S_A - \Delta E_A/T_B - P_B \Delta V_A/T_B \geq 0$.
- $\Delta E_A + P_B \Delta V_A - T_B \Delta S_A \geq 0$.
- $\Delta E_A + P_B \Delta V_A - T_B \Delta S_A \leq 0$.
- $\Delta H_A - T_B \Delta S_A \leq 0$.
- $\Delta H_A - T_B \Delta S_A \geq 0$.

Energia livre de Gibbs $G = E_{\text{int}} - TS + PV$ e as reações químicas

A. A energia livre de Gibbs é uma função de estado. A diferença de energia livre de Gibbs de um sistema imerso em banho térmico e de pressão entre dois estados de equilíbrio i e f é dada por

$G_f - G_i = H_f - H_i - T(S_f - S_i).$

$G_f - G_i = E_f - E_i - T(S_f - S_i).$

$G_f - G_i = E_f - E_i + P(V_f - V_i).$

B. A segunda lei da termodinâmica diz que a entropia de um sistema isolado e de volume constante nunca pode diminuir. Demonstrem a partir dos resultados da questão anterior que a aplicação desse princípio para um sistema imerso em banho térmico e de pressão leva à conclusão de que em qualquer processo espontâneo a energia livre de Gibbs desse sistema não pode aumentar, ou seja, que $\Delta G \leq 0$.

C. No estudo de reações químicas é comum medir a transferência Q de energia na forma de calor em uma reação a pressão constante. A variação da energia livre de Gibbs numa reação que ocorre a pressão e temperatura constantes é dada por

$G_f - G_i = E_f - E_i + P(V_f - V_i).$

$G_f - G_i = Q.$

$G_f - G_i = Q - T(S_f - S_i).$

D. Numa tabela do livro de química aparecem os dados abaixo para as variações de entalpia e entropia de duas reações, a uma temperatura de 298 K e a uma pressão de 1 bar. Notem que, no sentido indicado, ambas as reações produzem a diminuição da entropia do sistema. Isso impede que ocorram espontaneamente? (**Atentem para as unidades de cada grandeza.**)

Reação	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K/mol)
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.63	-326.68
$2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$	-565.94	-137.00

Utilizem a segunda lei da termodinâmica, expressa em termos da energia livre, para prever o sentido espontâneo de cada uma das reações se a pressão e a temperatura são mantidas constantes.

Primeira reação:

Segunda reação:

Suas respostas são compatíveis com a segunda lei da termodinâmica expressa em termos da entropia?