

Profa. Alessandra Lopes de Oliveira

Relações Termodinâmicas e Propriedades de Substâncias Puras

Funções do sistema

- Simplificam as discussões a respeito de ΔS nas vizinhanças do sistema;
- As Energias de Helmholtz e de Gibbs
 - Quando há mudança de estado e troca de Q entre o sistema e suas vizinhanças, a desigualdade de Clausius diz:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \Rightarrow dS - \frac{\delta q}{T} \geq 0$$

Conforme as condições do sistema esta desigualdade pode se transformar de duas maneiras

Funções do sistema

- 1º Caso (a V cte.): Q trocado a V cte. não há W_{exp} e nem um outro W:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \begin{array}{l} dU = \delta Q + \delta W \\ \delta Q = dU \end{array}$$

$$TdS \geq dU$$

- Se U for cte. ($dU = 0$) ou se S for cte. ($dS = 0$):
- $dS_{U,V} \geq 0$
- $dU_{S,V} \leq 0$

Funções do sistema

- $dS_{U,V} \geq 0 \Rightarrow$ Em um sistema a U e V ctes., a S aumenta em qualquer mudança espontânea;
- $dU_{S,V} \leq 0 \Rightarrow$ Se S e V forem ctes., então U deve diminuir numa transformação espontânea (se a S do sistema é cte., então tem que haver um aumento da S_{viz} que só ocorre se a U do sistema diminuir na medida que o sistema sede energia para fora).

Funções do sistema

- 2º Caso (a p cte.): Q trocado a p cte. e não há outro tipo de trabalho além do W_{exp} pode-se considerar:

- $dQ_p = dH$

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \Rightarrow dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dH$$

- Se H for cte. ($dH = 0$) ou se S for cte. ($dS = 0$):
- $dS_{H,p} \geq 0$
- $dH_{S,p} \leq 0$

Funções do sistema

- $dS_{H,p} \geq 0 \Rightarrow$ A S do sistema, a p cte. deve aumentar se a H do sistema se mantém cte. (não pode haver mudança da S_{viz});
- $dH_{S,p} \leq 0 \Rightarrow$ Se a S do sistema se mantém cte. a H deve diminuir, pois em qualquer processo espontâneo é essencial haver aumento da S_{viz} .

Funções do sistema

$$TdS \geq dU \Rightarrow dU - TdS \leq 0$$

$$TdS \geq dH \Rightarrow dH - TdS \leq 0$$

Estas equações podem ser expressas pela introdução de duas funções termodinâmicas.

- Energia de Helmholtz (A): $A = U - TS$
- Energia de Gibbs (G): $G = H - TS$

Funções do sistema

- Quando o estado do sistema se altera a T cte. as duas funções se alteram como:

$$dA = dU - TdS \quad dG = dH - TdS$$

$$TdS \geq dU$$

$$dA = dU - TdS \Rightarrow dA_{T,V} \leq 0$$

$$TdS \geq dH$$

$$dG = dH - TdS \Rightarrow dG_{T,p} \leq 0$$

Importante conclusão

Observações da energia de Helmholtz

- Uma transformação de um sistema a T e V ctes., é espontânea se $dA_{T,V} \leq 0$ (é espontânea se A diminuir);
- O critério de equilíbrio quando um processo vai ocorrer é: $dA_{T,V} = 0$;
- Não é porque dA diminui que se deve ter a impressão de o sistema ter energia (U) mais baixa, pois a tendência de dA diminuir é simplesmente o reflexo da tendência do sistema evoluir para estados de S_{total} mais elevada.

Observações da energia de Helmholtz

- Trabalho máximo
 - A variação da energia de Helmholtz (dA), além de ser característica de transformação espontâneas é igual ao trabalho máximo (W_{\max}) associado a um processo:
 - $dW_{\max} = dA$ A (Arbeit = Trabalho), é conhecida também como função trabalho
 - W de um sistema é máximo num processo reversível;

Observações da energia de Helmholtz

- Trabalho máximo
 - Combinando a desigualdade de Clausius com a 1ª Lei da Termodinâmica:
 - $TdS \geq dQ$
 - $dU = \partial Q + \partial W$
 - $dU \leq TdS + \partial W \Rightarrow dU - TdS \leq \partial W$
 - $\partial W \geq dU - TdS$
 - O valor mais negativo de W , e consequentemente a energia máxima que pode ser obtida do sistema na forma de W é dada por:
 - $dW_{\max} = dU - TdS$
- Este W só se obtém em um processo reversível (onde vale o sinal de = na desigualdade)

Observações da energia de Helmholtz

- Como a T cte. $dA = dU - TdS$, então $dW_{\max} = dA$
 - Quando ocorre uma variação no sistema a T cte.:
 - $dW_{\max} = dA \Rightarrow W_{\max} = \Delta A$
 - $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ Esta expressão mostra que nem toda ΔU está disponível para ser transformada em w
- Se $T\Delta S$ faz a diminuição da S do sistema:
 - $W_{\max} < \Delta U \Rightarrow$ para que a transformação seja espontânea, parte da energia deve escapar do sistema na forma de Q a fim de gerar suficiente S nas vizinhanças para superar a diminuição de S do sistema;
 - No processo natural, parte da energia não se transforma em W, então ΔA é a parte da energia interna que podemos aproveitar como W (Energia livre de Helmholtz).

Observações da energia de Helmholtz

- Se $T\Delta S$ faz aumentar a S do sistema:
 - $W_{\max} > \Delta U \Rightarrow$ se o sistema não está isolado, é possível que receba Q enquanto faz W , como a S do sistema aumenta, é possível haver redução da S das vizinhanças e o processo ser espontâneo, pois a S total pode aumentar;
 - Uma certa quantidade de calor (não maior do que o valor de $T\Delta S$) pode abandonar as vizinhanças, entrar no sistema e contribuir para o W . O processo natural se faz a custa de parte da energia captada das vizinhanças.

Observações sobre a energia de Gibbs

- O estudo da Energia livre de Gibbs é mais comum, pois são muitos os processos que ocorrem a P cte.
 - $dG_{T,P} \leq 0 \Rightarrow$ a T e P ctes. os processos ou as reações químicas são espontâneas no sentido da diminuição da Energia de Gibbs, para saber se uma reação é espontânea verifica-se $dG_{T,P}$.
- Nas reações endotérmicas espontâneas:
 - $dH > 0 \Rightarrow$ nestas reações a H aumenta e o sistema tende espontaneamente para um estado de H mais elevado;
 - $dG < 0 \Rightarrow$ a S do sistema aumenta o suficiente para que TdS (muito grande e positiva) supere em módulo a dH na expressão $dG = dH - TdS$.

Observações sobre a energia de Gibbs

- Trabalho máximo diferente do de expansão
- A interpretação da Energia livre de Gibbs é análoga à Energia livre de Helmholtz.
- A T e P ctes. o trabalho máximo diferente do de expansão, W_e ($e =$ extra) é dado pela variação da energia de Gibbs:
 - $dW_{e,\max} = dG$
 - $W_{e,\max} = \Delta G$
- Como $H = U + PV$, então:
- $dH = \partial Q + \partial W + d(PV)$

Observações sobre a energia de Gibbs

- Quando o processo for reversível:

$$\partial W = \partial W_{rev}$$

$$\partial Q = \partial Q_{rev} = TdS$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = \partial Q_{rev} + \partial W_{rev} + d(PV) - TdS \quad H = U + PV \quad dH = \partial Q + \partial W + d(PV)$$

$$dG = TdS + \partial W_{rev} + d(PV) - TdS$$

$$dG = dW_{rev} + d(PV)$$

O W_{rev} tem uma parte de expansão, que num processo reversível é $-PdV$ e outros tipos de W (ex. trabalho elétrico de circulação de elétrons através de um circuito) este $W \neq W_{exp}$ é simbolizado por W_e .

Observações sobre a energia de Gibbs

$$dG = \partial W_{rev} + d(PV)$$

$$W_{rev, total} = W_{exp, rev} + W_{e, rev}$$

$$d(PV) = PdV + VdP$$

$$dG = (-PdV + \partial W_{e, rev}) + PdV + VdP$$

$$dG = dW_{e, rev}$$

Como o processo é reversível o W realizado tem seu valor máximo, logo:

$$dG = dW_{e, max}$$

Processo a p e T ctes.

Observações sobre a energia de Gibbs

- A Energia de Gibbs na prática é determinada:

- Pela calorimetria (diretamente para H e indiretamente para S através de C_p);
- A partir de constantes de equilíbrio
- A partir de medições eletroquímicas

Combinação entre a 1ª e a 2ª Leis

- Processo Reversível, sistema fechado que só executa trabalho de expansão:

$$\partial W_{rev} = -PdV$$

$$\partial Q_{rev} = TdS$$

$$dU = \partial Q + \partial W$$

$$dU = TdS - PdV$$

Diferencial exata que independe se o processo é reversível ou não

Equação fundamental que combina a 1ª e a 2ª Leis.

Propriedades da Energia Interna

$$dU = TdS - PdV$$

- Se U é função de S e V, então dU pode ser expressa em termos de dS e dV

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Relações de Maxwell – Relações entre Propriedades Termodinâmicas

- Relações entre diferenciais exatas diz:

$$df = gdx + hdy$$

- Se e somente se: $\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$

- Baseado nesta consideração, Maxwell definiu várias relações entre grandezas que aparentemente não eram esperadas

Relações de Maxwell – Relações entre Propriedades Termodinâmicas

$$dU = TdS - PdV \quad dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Relações válidas para todas as diferenciais exatas ou funções de estado:

$$dA = -PdV - SdT \quad dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

dU
dH
dA
dG

Propriedades da Energia livre de Gibbs

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Se V é positivo e G é função crescente de P a T cte. Isso indica que, como V dos gases são grandes, então G é mais sensível a P na fase gasosa que na fase líquida.

Substituindo:

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

S é negativa, então G diminui quando T aumenta a P cte.

Energia Livre de Gibbs pode ser expressa em termos de P e T que são variáveis comuns de controle e por isso G é apropriada para análise da maioria dos processos.

Propriedades da Energia livre de Gibbs

Dependência de G com T

- A composição de um sistema em equilíbrio depende de G e para conhecer a variação da composição do sistema com T é necessário saber como G varia com T

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$G = H - TS$$

$$\frac{G - H}{T} = -S \quad \text{assim,}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T}$$

Propriedades da Energia livre de Gibbs

- A cte. de equilíbrio de uma reação química está relacionada com G/T não só com G . E , é mais simples verificar a variação G/T , então:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz mostra que se H de um sistema for conhecida, a dependência entre G/T e T também será.

Propriedades da Energia livre de Gibbs

- Dedução:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G-H}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} = - \frac{H}{T}$$

Cálculo da derivada $\frac{G}{T}$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P + G \left(- \frac{1}{T^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{G-H}{T} \right)_P - \frac{G}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{G-H}{T} - \frac{G}{T} \right) = - \frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

Propriedades da Energia livre de Gibbs

- Dependência entre G e P a T cte.

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = VdP$$

$$\int_{P_i}^{P_f} dG = V \int_{P_i}^{P_f} dP$$

Para líquidos e sólidos V varia pouco com P , então pode ser considerada constante:

$$G_{m(P_f)} = G_{m(P_i)} + V_m \int_{P_i}^{P_f} dP$$

$$G_{(P_f)} = G_{(P_i)} + V \int_{P_i}^{P_f} dP$$

Potencial Químico de uma Substância Pura

- μ está relacionado com G e por isso é importante em qualquer discussão sobre equilíbrio;
- μ mostra como G se altera com n em condições de P e T ctes.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

Potencial Químico de uma Substância Pura

- Para uma substância pura:

$$G = nG_m$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial nG_m}{\partial n} \right)_{T,P}$$

$$\mu = G_m$$

Potencial Químico de uma Substância Pura

- Para um gás perfeito:

$$G_{Pf} = G_{Pi} + V \int_{Pi}^{Pf} dP$$

$$G_p = G^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

$$\mu_p = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad G_m^0 \text{ do gás puro em } P^0=1\text{bar}$$

Potencial Químico de uma Substância Pura

- Gases reais: a fugacidade

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{P}{P^\theta}\right) \text{ Gás ideal}$$

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{f}{P^\theta}\right) \text{ Gás real}$$

- P = pressão;
- f = fugacidade (mede a tendência de um gás fugir de uma fase).

Gases Reais

- Estado Padrão de um gás ocorre quando $P^\theta=1\text{bar}$ (não há forças intermoleculares, a P provém somente da energia cinética das moléculas)
- Estado Padrão de um gás real é quando o gás apresenta comportamento de gás ideal
- As diferenças entre os μ^θ dos gases provém das características das moléculas e não da forma como interagem
- Relação entre f e P
 - $f=\phi P$
 - ϕ depende:
 - natureza do gás;
 - P
 - T

Gases Reais

- Incluindo ϕ na equação do potencial químico:
 - Quando $P \rightarrow 0$, todos os gases se comporta como gás ideal.
 - $f \rightarrow P$ quando $P \rightarrow 0$
 - $f = \phi P$
 - $\phi \rightarrow 1$ quando $P \rightarrow 0$

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{f}{P^\theta}\right)$$

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{\phi P}{P^\theta}\right)$$

Se refere a um gás que só tem energia cinética

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{P}{P^\theta}\right) + RT \ln \phi$$

Mesmo de um gás ideal

Termo que reúne todos os efeitos das forças intermoleculares

Gases Reais

- Para qualquer valor de P , o ϕ de um gás é dado por:

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP$$

f = fugacidade na pressão P
 f' = fugacidade na pressão P'

- Demonstração:

$$f = \phi P$$

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln \left(\frac{f}{P^\theta} \right)$$

$$G_{Pf} = G_{P_i} + \int_{P_i}^{Pf} V dP$$

$$\int_{P_i}^{Pf} V dP = G_{Pf} - G_{P_i}$$

$$\int_{P'}^P V dP = \mu - \mu' = RT \ln \frac{f}{f'}$$

Gases Reais

- Demonstração

- Se o gás fosse perfeito:

$$\int_{P'}^P V dP = \mu - \mu' = RT \ln \frac{f}{f'}$$

$$\int_{P'}^P V_{\text{perf},m} dP = \mu_{\text{perf}} - \mu'_{\text{perf}} = RT \ln \frac{P}{P'}$$

- A diferença fica sendo:

$$\int_{P'}^P (V_m - V_{\text{perf},m}) dP = RT \left[\ln \left(\frac{f}{f'} \right) - \ln \left(\frac{P}{P'} \right) \right]$$

$$\ln \left(\frac{f P'}{P f'} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P'}^P (V_m - V_{\text{perf},m}) dP$$

Gases Reais

- Considerações:

- Quando $P' \rightarrow 0$ o gás tende à idealidade, então $f' \rightarrow P'$;

- Assim, $\frac{P'}{f'} \rightarrow 1$ quando $P' \rightarrow 0$

- Isso corresponde à:

- $\frac{P'}{f'} = 1$ no 1º termo

- Têm-se:

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_m - V_{\text{perf},m}) dP$$

$$\text{Como } \phi = \frac{f}{P}$$

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_m - V_{\text{perf},m}) dP$$

$$\text{Para um gás perfeito: } V_m = \frac{RT}{P}$$

$$\text{Para um gás real: } V_m = \frac{RTZ}{P}$$

Gases Reais

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_m - V_{\text{perf},m}) dP$$

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RTZ}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP$$

Para estimar o valor de ϕ necessita-se conhecer dados experimentais de Z , desde muito baixas P até a P do cálculo. Z pode ser calculada por uma equação de estado.
