

① Cap 5 (DeHoff) - Equilíbrio em Sistemas Termodinâmicos

Esse capítulo introduz o princípio geral que é a base para a determinação da condição interna do tipo mais complexo de sistema termodinâmico quando ele atinge seu estado de equilíbrio. Esse critério geral para o equilíbrio tem o mesmo nível de importância no desenvolvimento da termodinâmica que as leis da termodinâmica propriamente ditas, como mostrado na Fig. 1.4. É o fundamento teórico que fornece a estratégia para o cálculo de mapas de equilíbrio, tais como: diagramas de equilíbrio, equilíbrio químico em diagramas de predominância com e sem efeitos elétricos, o papel dos efeitos de capilaridade, a química de defeitos em cristais, assim como os resultados primários da termodinâmica estatística. Essas aplicações desse critério ocupam a maior parte do resto desse texto.

Algumas noções intuitivas de equilíbrio são apresentadas primeiro; essas ideias são então formalizadas para fornecer um enunciado termodinâmico do critério que determina quando um sistema, isolado de suas vizinhanças (entorno) durante a aproximação do equilíbrio, atinge seu estado de equilíbrio:

Em um sistema isolado, a entropia é ^{em} máxima no equilíbrio.

Esse princípio extremo da termodinâmica (a entropia tem um valor extremo, um máximo) é então formulado matematicamente. Um conjunto de equações, chamadas condições para o equilíbrio, que descrevem as relações que as propriedades internas do sistema isolado devem ter quando atinge seu estado de equilíbrio,

são derivadas a partir deste princípio extremo. É então demonstrado que embora essas condições para o equilíbrio sejam derivadas para um sistema isolado, elas são válidas para qualquer sistema no equilíbrio se ou não ele estava isolado durante sua aproximação daquela condição final. A estratégia para obtenção dessas condições para o equilíbrio é ilustrada neste capítulo aplicando-o ao caso mais simples: equilíbrio em um sistema unário com duas fases.

Essa estratégia é aplicada repetidamente em capítulos subsequentes para derivar as condições para o equilíbrio em sistemas ~~de~~ progressivamente mais sofisticados. Essas equações formam a base para a realização de cálculos práticos sobre a condição de repouso final de sistemas complexos.

O capítulo termina com uma coleção de enunciados alternativos do critério para o equilíbrio, cada um dos quais é útil na descrição de sistemas com restrições externas específicas.

5.1) Noções intuitivas de equilíbrio

É familiar.

A ideia que um sistema muda na direção de alguma condição final última e, uma vez lá, permanece naquela condição a menos que seja estimulado por alguma agente externo. ~~É familiar~~ Tal sistema é dito ter alcançado o equilíbrio ou se aproximado de seu estado de equilíbrio. A natureza específica daquele estado depende da ~~natureza~~ composição química e quantidade de

energia do sistema e do seu entorno. Um sistema ③
 alcança o equilíbrio em um dado ambiente entorno.
 Ele só pode sofrer algum distúrbio do seu estado
 de equilíbrio pela mudança do estado do seu entorno.

Uma aplicação simples desta ideia é ilustrada na
 Figura 5.1. O sistema acionado por uma série de for-
 ças mecânicas mostradas alcança o equilíbrio quan-
 do ele se arranja com respeito a essas forças, de tal
 forma que elas sejam balanceadas.

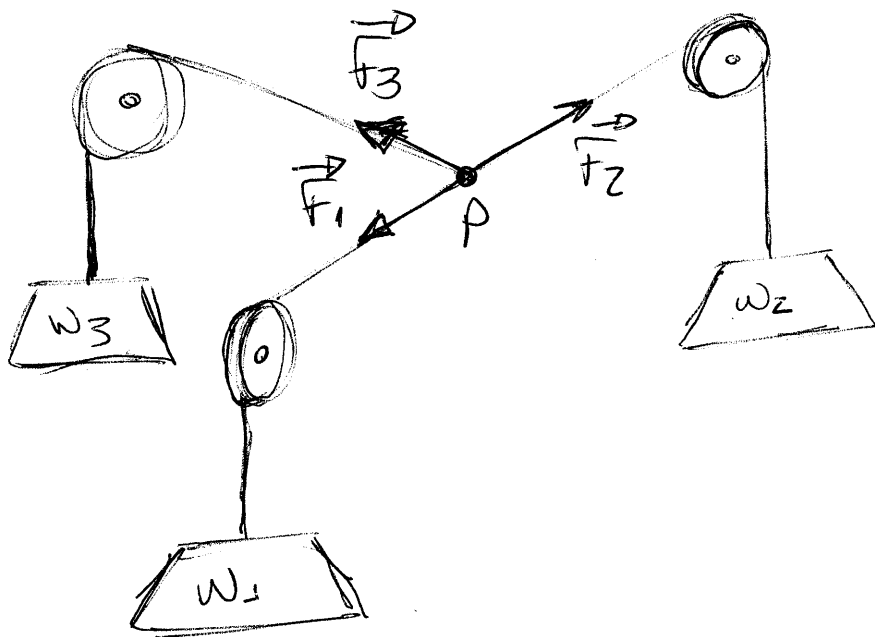


Figura 5.1: Um sistema mecânico simples em equi-
 librio. A soma vetorial das forças atua-
 do no ponto P é zero.

Um enunciado matemático que descreve esta condição
 é particularmente simples para esse sistema mecânico.
 A soma vetorial das forças atuando no ponto P é zero.

$$\sum_i \vec{F}_i = 0 \quad (5.1)$$

O que implica: $\sum_i F_{ix} = 0$; $\sum_i F_{iy} = 0$; $\sum_i F_{iz} = 0$ (5.2)

4
onde os subscritores x, y e z representam os ~~vetores~~ componentes dos vetores força, resolvidos em algum sistema de coordenadas ortogonais, e a soma sobre os índices i é realizada para todas as forças que atuam sobre o corpo. Uma vez que o sistema encontrou a posição no espaço \emptyset que alcança esse balanço, ele permanecerá fixo naquela posição até que um dos pesos seja mudado. Além disso, mais ainda, se o sistema é deslocado de sua posição de equilíbrio, por exemplo, se o corpo é movido para qualquer posição na vizinhança de \emptyset , ele retornará a \emptyset .

Em Termodinâmica, as influências que operam para modificar a condição de um sistema são mais gerais que forças mecânicas. Mesmo assim, a noção intuitiva de uma condição de equilíbrio também se aplica a tais sistemas. Essa ideia de um estado de equilíbrio tem dois componentes:

1. É um estado de repouso
2. É um estado ~~de balanço~~ (de forças).
↳ balanceado

O primeiro componente significa que a condição do sistema, não importa o que vem a ser ele, é independente do tempo. O sistema alcançou um estado estacionário. Nenhuma mudança pode ocorrer em um sistema que alcançou o equilíbrio a não ser ~~para~~ ^{por} influências que se originam externamente ao complexo sistema/ambiente. O segundo componente do conceito significa que se o sistema é perturbado da sua condição de equilíbrio por alguma "... \rightarrow

influência externa, ele retornará novamente para a mesma condição, ~~para~~ quando alcança o repouso. (5)

(5.2) Formulação Termodinâmica de um Critério geral para o Equilíbrio.

Os sistemas podem experimentar duas classes distintas de condições que são invariantes com o tempo, isto é, duas classes de estados estacionários. Ou o sistema está em um estado de equilíbrio ou ele alcançou um estado estacionário constante.

Um exemplo simples de um estado estacionário constante é mostrado na Figura 5.2. Um bastão de cobre é encapsulado com um revestimento isolante exceto em suas extremidades. Uma das extremidades é colocada em contato com um forno mantido à temperatura T_1 ; a outra extremidade é colocada em contato com uma placa resfriada à água mantida à temperatura T_2 . Calor irá fluir através do bastão/barra da esquerda para a direita e o perfil de temperatura irá evoluir com o tempo. Eventualmente, devido às condições externas serem fixas, o perfil de temperatura alcançará uma distribuição que não muda mais com o tempo.

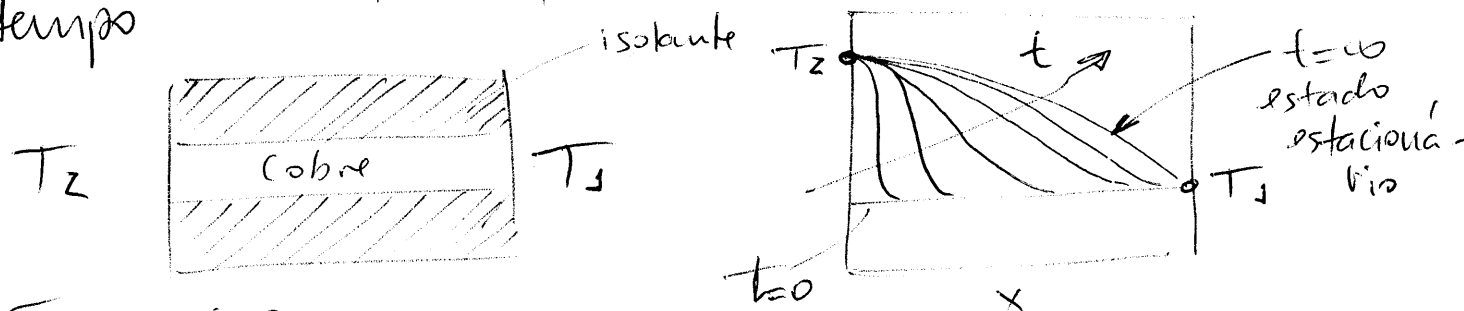


Figura 5.2

Figura 5.2: Uma barra de cobre termicamente isolada a não ser (6) em suas extremidades alcança uma distribuição de temperaturas invariante com o tempo (estado estacionário) se e somente se as temperaturas nas extremidades são mantidas constantes com o tempo.

Para manter a condição invariante com o tempo, é necessário fornecer calor continuamente para a extremidade esquerda da barra e extrair calor da direita. A condição resultante é independente do tempo, mas não é uma condição de equilíbrio; é um estado estacionário "constante".

Para se distinguir um estado estacionário de um estado ~~constante~~ ^{de equilíbrio}, aplica-se um teste simples mas geral. Isole o sistema de seu entorno, isto é, envolva o sistema (pelo menos em um experimento mental) com um contorno rígido, impermeável e isolante térmico. Nenhum calor, nenhum trabalho, nenhuma matéria atravessa tal contorno. Se um sistema, que não muda com o tempo, é isolado de seu entorno e mudanças começam a ocorrer no interior do sistema, então a condição inicialmente constante era um estado estacionário (de não equilíbrio). Esse estado estacionário era mantido por fluxos através do contorno que foram interrompidos pela isolação do experimento mental. Se as extremidades da barra na Figura 5.2 forem isoladas da fonte de calor e o perfil de temperaturas do estado estacionário interno começará a mudar.

Em contraste, se com a isolação nenhuma alteração ocor-

ter na condição interna do sistema, então o estado \oplus
invariante com o tempo inicial era um estado de
equilíbrio. Um sistema em equilíbrio consigo mesmo
e com sua vizinhança não está trocando matéria ou
energia com o entorno. Então, isolar tal sistema
de seu entorno / vizinhança não tem nenhum efeito
no estado de equilíbrio interno.

Examine o resultado deste experimento sobre o estado
de equilíbrio ^{mas} de perto, pois ele contém um princípio
muito importante, o qual foi primeiro enunciado
por J. Willard Gibbs. Se um sistema está em equi-
líbrio tanto internamente quanto com seu entorno,
então isolá-lo do entorno não produz qualquer um-
dância no estado interno do sistema. Então, a condi-
ção interna de qualquer sistema que alcançar o equi-
líbrio com seu entorno será idêntica a condição de
algum outro sistema que alcançar o mesmo estado de
equilíbrio final mas que foi isolado do seu entorno
durante sua aproximação do equilíbrio.

Esse "insight" é potencialmente muito útil pois sistemas
isolados são relativamente fáceis de tratar termodinami-
camente. Mudanças no interior do sistema não são com-
plicadas por trocas de calor, trabalho ou matéria com
o entorno. ~~Foque~~ Na mudança de entropia de um sis-
tema isolado. Como não há mudanças de qualquer tipo
com o entorno, para qualquer processo que ocorra com
o sistema (no seu interior), nenhuma entropia é transfe-
rida através do contorno: $\Delta S_{transferida} = 0$. Então a mudan-
ça de entropia total experimentada por um sistema isolado,

não importa que processo produza tal mudança, resulta inteiramente da entropia produzida no interior do sistema. A segunda lei da termodinâmica garante que a entropia produzida é sempre positiva. Conclui-se que, para qualquer processo real que ocorre no interior de um sistema isolado, a entropia total do sistema só pode aumentar. ②

Essa conclusão identifica uma propriedade termodinâmica, S , que monitora, soude, a direção de mudança possível em um sistema isolado. Não importa quão complicado é o sistema ou irreversível é o processo, ~~pois~~ a segunda lei é unívoca, essa conclusão se aplica.

Então, como um sistema isolado evolui no processo através de uma mudança espontânea, sua entropia aumenta continuamente. Quando um sistema é inicialmente isolado de seu entorno através do ^{seu} encapsulamento em um isolante térmico, rígido e impermeável, sua energia interna, volume e composição química têm um certo conjunto de valores. A medida que o sistema isolado evolui através de algum processo, esses valores não podem mudar. Quando o sistema finalmente atinge seu estado de repouso, seu estado de equilíbrio, a entropia do sistema deve ser o valor mais alto que o sistema pode exibir. Se isso não fosse verdade, isto é, se existisse um estado daquele sistema isolado que possuísse entropia maior que a do estado de equilíbrio, então a mudança de tal estado na direção do estado de equilíbrio seria acompanhada de uma diminuição de entropia. Em um sistema isolado, →

isso viola a segunda lei. Conclui-se então que (9)

Em um sistema isolado o estado de equilíbrio é o estado que possui o máximo valor de entropia que o sistema pode exibir.

Esse princípio extremo será referido como o critério para o equilíbrio em um sistema isolado.

Note que esse enunciado não implica que o estado de equilíbrio para qualquer sistema termodinâmico seja o estado com a máxima entropia que o sistema pode exibir. Esse enunciado só se aplica se o sistema foi isolado do seu entorno durante a aproximação para o equilíbrio. Se durante o processo o sistema não foi isolado do seu entorno, então a entropia pode ser transferida através do contorno. A mudança de entropia total de um sistema ~~se~~ não isolado inclui uma contribuição devida as transferências, que pode ser positiva ou negativa. A entropia de tal sistema pode então aumentar ou diminuir e a entropia total do sistema não é um parâmetro válido para se avaliar a direção do processo espontâneo. Tal sistema eventualmente entrará em equilíbrio com seu entorno mas não se pode afirmar em geral que a entropia do estado final é maior que a de todos os estados anteriores pelos quais o sistema passou ao longo do processo. A mudança de entropia é garantida pela segunda lei ser positiva somente para sistemas isolados do seu entorno de tal forma que a mudança de entropia seja resultado somente da produção de entropia.

Retorne agora ao experimento proposto para se determinar se um dado sistema está em equilíbrio tanto internamente quanto com seu entorno. Imagine um sistema arbitrário trocando calor, trabalho e matéria com seu entorno à medida que evolui. ~~Nenhuma~~ Nenhuma afirmação geral pode ser feita sobre a ~~direção~~ direção esperada da mudança de qualquer de suas propriedades termodinâmicas à medida que ela continua espontaneamente na direção do estado final de equilíbrio. Eventualmente o sistema atinge seu estado balanceado invariante com o tempo, chamado seu estado de equilíbrio. A condição interna do sistema nesse ponto é caracterizada pelas relações (mais explicitamente, um conjunto de equações) que devem existir entre suas propriedades, chamadas condições para o equilíbrio. Agora isole o sistema. Se o sistema está em equilíbrio consigo mesmo e com o entorno, nenhuma mudança ocorrerá em sua condição interna. Então, as relações que definem o estado de equilíbrio de um sistema geral que se aproximou do equilíbrio com uma história arbitrária serão idênticas ao conjunto de relações que caracterizam as condições de equilíbrio em um sistema que foi isolado de seu entorno enquanto se aproximava do equilíbrio.

Esse argumento, primeiro usado por Gibbs, demonstra que embora o critério para o equilíbrio (o princípio extremo) que descreve o estado de equilíbrio para um sistema isolado não é válido para um sistema geral, as equações entre as propriedades internas do sistema derivadas a partir daquele critério (as con-

condições para o equilíbrio / serão as mesmas. Conclui-se que:

(11)

As condições para o equilíbrio derivadas para um sistema isolado serão as mesmas ~~das~~ que valem para qualquer sistema que alcance um estado de equilíbrio, não importando os detalhes da história do sistema.

Esse conjunto de equações, as condições para o equilíbrio, é derivado do princípio extremo, que fornece o critério para o equilíbrio de um sistema isolado, isto é, a entropia é máxima. A estratégia para derivar as condições para o equilíbrio em um sistema isolado a partir do critério para o equilíbrio é desenvolvida na próxima seção.

5.3 Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

Em uma primeira olhada, o problema matemático colocado pelos princípios enunciados na seção anterior é familiar e direto. Dada uma função (nesse caso entropia, S) de várias variáveis, encontrar os valores do conjunto de variáveis que correspondem a um valor extremo (nesse caso um máximo) da função. Entretanto há duas complicações:

1. A entropia pode ser uma função de um número muito grande de variáveis (ver capítulo 6).
2. As variáveis que descrevem a mudança de entropia não são independentes umas das outras em um sistema isolado.

Mais explicitamente, o fato que o sistema é isolado implica que certas relações existem entre algumas das variáveis. O extremo procurado neste caso é, enfim, um máximo restrito. Embora essa classe de problemas seja tratada na maioria dos textos de Cálculo, padroões nas seções que lidam com derivadas de funções de várias variáveis, ela não é enfatizada nos cursos de Cálculo.

A natureza matemática do problema pode ser clareada primeiro considerando-se uma função, z , de duas variáveis independentes, x e y .

$$z = z(x, y) \quad (5.3)$$

A Figura 5.3 é uma ilustração dessa relação funcional. Para encontrar um valor extremo de z , escreva sua forma diferencial:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (5.4)$$

O valor extremo ocorre naqueles pontos sobre a superfície $z(x, y)$ para os quais ambas as derivadas parciais são simultaneamente iguais a zero:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0 \quad (5.5)$$

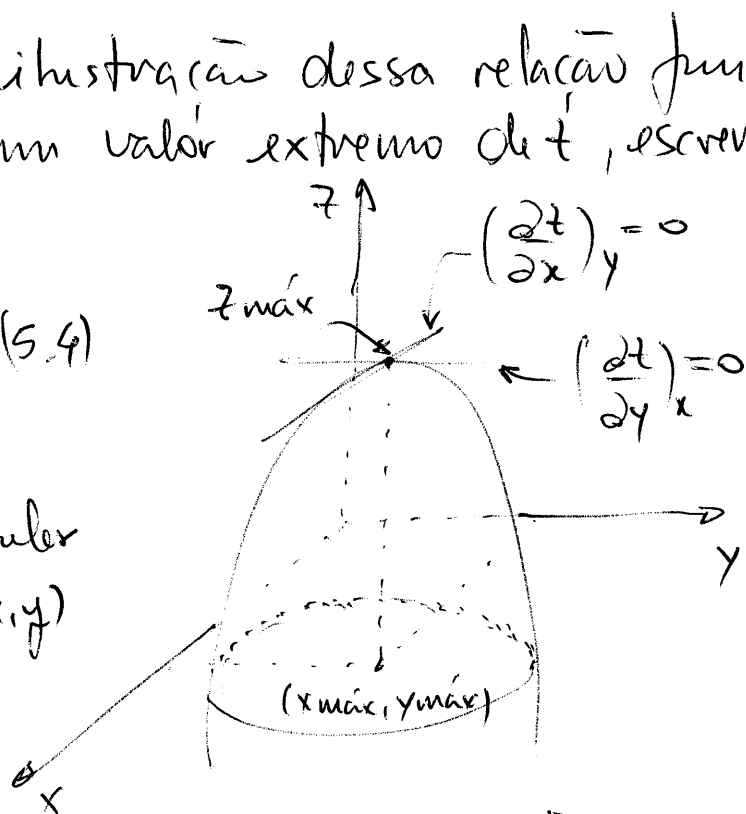


Figura 5.3: Ilustração da função z de duas variáveis, x e y , na qual z mostra um extremo que é um máximo. O máximo valor de z , z_{\max} , ocorre na combinação das variáveis independentes (x_{\max}, y_{\max}) .

Esse par de equações em x e y caracteriza o extremo; (13)
 Sua solução simultânea resulta em um par de valores para as variáveis, (x_m, y_m) , que são as coordenadas no plano xy que localizam o extremo. Para se determinar se o extremo é um máximo, um mínimo, ou um ponto de sela, é necessário examinar as derivadas segundas de z com respeito a x e y . Se ambas as derivadas ^{segundas} são negativas, então o extremo é um máximo.

Essa técnica se aplica para uma função z de um número arbitrariamente grande, n , de variáveis independentes:

$$z = z(u, v, x, y, \dots) \quad (5.6)$$

A diferencial de z tem n termos: (5.7)

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right) du + \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right) dv + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) dy + \dots$$

Um valor extremo de z evidentemente ocorre quando todos os n coeficientes desta equação são simultaneamente iguais a zero, isto é, quando (5.8)

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_{u, x, y, \dots} = 0; \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_{u, x, y, \dots} = 0; \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{u, v, y, \dots} = 0; \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{u, v, x, \dots} = 0, \dots$$

Esse conjunto de n equações simultâneas em n incógnitas pode ser resolvido (ao menos em princípio) para o conjunto de n variáveis $(u_m, v_m, x_m, y_m, \dots)$ que são as coordenadas que localizam o extremo na função z .

Os extremos descritos pelas equações de (5.3) a (5.5), e de (5.6) a (5.8) são extremos irrestritos, pois o conjunto de

variáveis que descrevem z nesses dois exemplos é explicitamente assumido ser de variáveis independentes. (14)

Na aplicação termodinâmica em questão, essa consideração não é válida; as variáveis que mais convenientemente descrevem a mudança de entropia em um sistema isolado não são independentes entre si.

Se x e y não são variáveis independentes na primeira ilustração, então existe uma equação que relaciona essas duas variáveis; isto é, em adição à relação

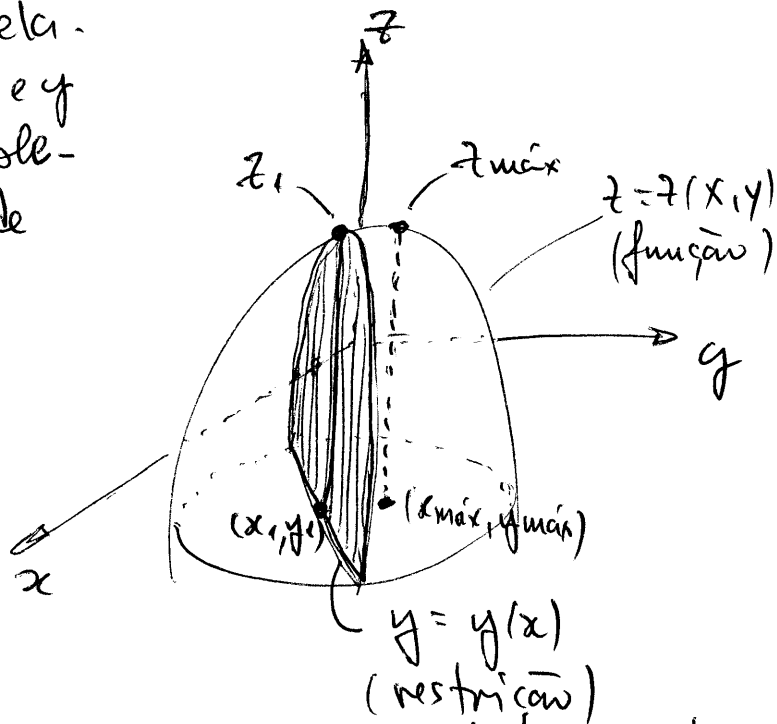
$$z = z(x, y)$$

será verdade que:

$$y = y(x)$$

(5.9)

Essa situação é mostrada na Figura 5.4. Somente aqueles valores de z que situam-se sobre a curva que descreve a relação entre as variáveis x e y são de interesse neste problema. A relação $y = y(x)$ pode ser entendida como uma restrição operando sobre o sistema que restringe os valores possíveis de x e y . Será observado



na Figura 5.4 que o conjunto de valores que z pode ter sobre o domínio permitido de valores de x e y tem um máximo z_1 no ponto (x_1, y_1) que é diferen-

Figura 5.4. Se o problema de interesse envolvendo a função na Fig. 5.3 requer que o valor das variáveis x e y sejam restritas pela relação $y = y(x)$, então, para esse subconjunto de valores (x, y) o máximo valor de z , z_1 , é diferente do máximo absoluto z_{\max} .

de z_{\max} em (x_{\max}, y_{\max}) . Esse é um máximo restrito em z sujeito à condição $y = y(x)$.

A figura 5.5 ilustra a proposição que a função $z(x, y)$ que é monotônica em x e y , isto é, ^{que não} ~~exibe~~ nenhum extremo irrestrito, pode mesmo assim exibir um máximo restrito z_{\max} se a relação de restrição $y = y(x)$ é apropriadamente complicada.

Essas noções são generalizadas para o caso em que z é uma função de n variáveis. O sistema é representado por um conjunto de equações, a primeira representando a variação de z com n variáveis,

$z = z(u, v, x, y, \dots)$
e m equações adicionais ($m < n$) entre as variáveis:

$u = u(x, y, \dots)$
 $v = v(x, y, \dots)$ (5.10)

Aqui, z é a função cujo valor extremo é procurado e as equações restantes são restrições aplicadas às variáveis em z . Um valor extremo encontrado para z com essas relações auxiliares é um extremo restrito.

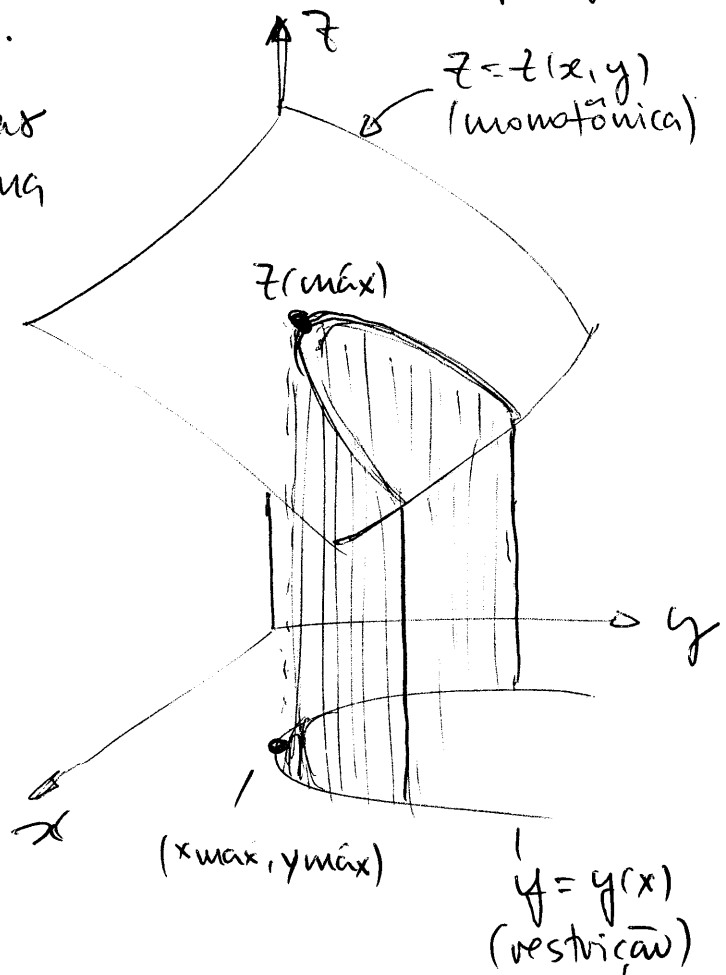


Figura 5.5: Mesmo se a função $z(x, y)$ é monotônica, isto é, não possui nenhum extremo, um máximo restrito em z pode existir se a relação de restrição entre x e y tem um extremo.

O método geral para a solução dessa classe de problemas faz uso da restrição dada pela Equação (5.10) para eliminar variáveis dependentes na expressão para z . O resultado expressa z em termos de ~~de~~ $(n-m)$ variáveis que são agora independentes entre si e o valor extremo pode ser encontrado pela aplicação da estratégia das equações (5.6) e (5.8) para o caso de variáveis independentes, isto é, escrevendo a forma diferencial de z em termos do conjunto de variáveis independentes e igualando todos os coeficientes a zero.

Ver exemplos 5.1 e 5.2 do DeHoff

A estratégia apresentada acima ^{no exemplo (5.1)} não pode ser aplicada se as equações de restrição não são explícitas, isto é, se não podem ser resolvidas explicitamente para as variáveis dependentes. Por exemplo, suponha que a relação entre a variável dependente u e as independentes x e y tem a forma:

$$x^2 y u \ln u = 12$$

Essa equação não pode ser resolvida explicitamente para se obter uma expressão da forma $u = u(x, y)$, para ser substituída onde necessário para u na expressão para z . A estratégia apresentada no Exemplo (5.2) pode ser aplicada, até mesmo quando as relações de restrição são implícitas nas variáveis dependentes. Por essa razão, a estratégia empregada para encontrar o máximo restrito na função de entropia para obtenção das condições de equilíbrio será aquela apresentada no exemplo 5.2.

Agora que a natureza matemática do problema foi (17) apresentada em detalhe, é possível estabelecer uma estratégia geral para encontrar as condições de equilíbrio em um sistema termodinâmico de complexidade arbitrária:

1. Escreva a expressão diferencial para a mudança de entropia que o sistema pode experimentar quando passa por ~~um~~ processo arbitrário, explicitamente incluindo os termos para todas as variações possíveis no estado do sistema.
2. Escreva expressões diferenciais que descrevem as restrições que se aplicam ao sistema, pois ele é considerado isolado do seu entorno.
3. Use as restrições do isolamento para eliminar variáveis dependentes na descrição da mudança de entropia para o sistema. A expressão diferencial resultante para a mudança de entropia aplica-se explicitamente para as mudanças possíveis que podem ocorrer em um sistema isolado com todas as variáveis independentes.
4. Iguale a zero os coeficientes das diferenciais na nova expressão para dS . Essas equações, que especificam um valor extremo para S , são as condições para o equilíbrio para o sistema.

Essa estratégia para encontrar as condições para o equilíbrio é ilustrada para um sistema unário de duas fases na próxima seção.

5.4) Aplicações da estratégia geral para encontrar condições para o equilíbrio termodinâmico: o sistema unário com duas fases

(18)

Foque em um sistema unário (um componente), de duas fases não-relativo e simples (só trabalho mecânico é importante). A estratégia para se lidar com um sistema com duas fases é direto. Cada uma das fases separadas pode ser tratada como um sistema de uma única fase com seu próprio conjunto de propriedades intensivas e extensivas.

O aparato (conjunto de ferramentas e estratégia) para a descrição do comportamento de tais sistemas de uma única fase foi desenvolvido no Capítulo 4 (DeHoff). A descrição de um sistema de duas fases simplesmente usa o fato que, para todas as propriedades extensivas definidas, o valor para um sistema é a soma dos valores de cada uma das partes. Então, para um sistema de duas fases cada uma das propriedades S' , V' , U' , H' , F' e G' é a soma dos valores das grandezas correspondentes a cada uma das fases separadas.

Como o contorno de fase separando duas fases é um contorno natural, não é possível restringir o fluxo de matéria entre as fases. Assim, é necessário tratar cada fase como um sistema aberto na descrição do seu comportamento, isto é, permitir a possibilidade que o número de moles de cada fase possa variar ao longo de um processo arbitrário.

O primeiro passo para se aplicar a estratégia geral requer uma expressão para a mudança de entropia que o sistema experimenta quando ele é tomado através de um processo arbitrário. A entropia do sistema é a soma da entropia de

Anas partes; então a mudança de entropia do sistema é

(19)

$$dS'_{\text{sis}} = d(S'^{\alpha} + S'^{\beta}) = dS'^{\alpha} + dS'^{\beta} \quad (5.11)$$

onde o superescrito α denota as propriedades de uma das fases (designada a fase α) e o superescrito β designa as propriedades da fase β . É então necessário calcular as mudanças de entropia que as partes α e β experimentam separadamente no sistema durante um processo arbitrário.

Foque primeiro no comportamento da fase α . Sua energia interna, U'^{α} , é em geral uma função de sua entropia, S'^{α} , volume, V'^{α} , e número de moles, n^{α} :

$$U'^{\alpha} = U'^{\alpha}(S'^{\alpha}, V'^{\alpha}, n^{\alpha}) \quad (5.12)$$

Pelo enunciado combinado das 1ª e 2ª leis para a fase α

$$dU'^{\alpha} = T^{\alpha} dS'^{\alpha} - P^{\alpha} dV'^{\alpha} + \mu^{\alpha} dn^{\alpha} \quad (5.13)$$

Essa equação introduz o coeficiente μ^{α} :

$$\mu^{\alpha} = \left(\frac{\partial U'^{\alpha}}{\partial n^{\alpha}} \right)_{S'^{\alpha}, V'^{\alpha}} \quad (5.14)$$

o qual é chamado potencial químico do componente que constitui a fase α . Essa quantidade tem um papel central na descrição dos aspectos químicos do comportamento da matéria; o conceito será desenvolvido em detalhes na Capítulo 8 e seguintes. Para o presente ~~propósito~~ objetivo, a saber, ilustrar a aplicação da

estratégia geral para obter as condições para o equilíbrio, a definição dada na Eq. 5.14 é tudo o que se necessita. Rearranjando a Eq. 5.13 obtém-se uma expressão para a mudança de entropia da fase α :

$$dS^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} dn^\alpha \quad (5.15)$$

Um procedimento idêntico para a fase β produz a expressão análoga para a mudança de entropia da fase β :

$$dS^\beta = \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} dn^\beta \quad (5.16)$$

Aplica-se a Eq. 11: a expressão para a mudança de entropia do sistema tem 6 termos:

$$dS'_{\text{sistema}} = dS^\alpha + dS^\beta$$

$$dS'_{\text{sistema}} = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} dn^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} dn^\beta \quad (5.17)$$

O segundo passo da estratégia requer a avaliação das restrições impostas pela isolamento do sistema. O contorno de um sistema isolado é rígido (então nenhum trabalho pode ser realizado pelo sistema ou sobre o sistema já que a força exercida pela pressão externa não causa movimento), termicamente isolado (então não há troca de calor do sistema com seu entorno) e impermeável

(então nenhuma matéria atravessa ~~o~~ contorno do sistema). Essas características criam as seguintes restrições (limitações) sobre as funções de estado que descrevem o sistema de duas fases: (21)

* Como não há trocas com o entorno, então, pela 1ª lei, a energia interna do sistema deve permanecer constante. Assim, para qualquer processo que ocorre no interior do sistema:

$$dU'_{\text{sistema}} = d(U'^{\alpha} + U'^{\beta}) = dU'^{\alpha} + dU'^{\beta} = 0 \quad (5.18)$$

* Como o contorno é rígido:

$$dV'_{\text{sistema}} = d(V'^{\alpha} + V'^{\beta}) = dV'^{\alpha} + dV'^{\beta} = 0 \quad (5.19)$$

* Como o contorno é impermeável:

$$d\eta'_{\text{sistema}} = d(\eta^{\alpha} + \eta^{\beta}) = d\eta^{\alpha} + d\eta^{\beta} = 0 \quad (5.20)$$

Então, as diferenciais nos 6 termos necessários na Eq. ~~5.14~~ 5.14 para descrever a mudança de entropia de um sistema unário de duas fases quando ele é tomado através de um processo arbitrário não são independentes quando o processo é realizado em um sistema isolado. Três equações relacionam essas seis variáveis: as Eqs. (5.18) a (5.20). Use essas relações para eliminar três das seis variáveis na

Eq. 5.14:

$$dU'^{\alpha} = -dU'^{\beta} \quad (5.21)$$

$$dV^{\alpha} = -dV^{\beta} \quad (5.22)$$

$$dn^{\alpha} = -dn^{\beta} \quad (5.23)$$

A energia interna, o volume e o n° de moles de material podem trocar entre as fases mas são conservados para o sistema isolado. Substitua essas expressões para dU^{β} , dV^{β} e dn^{β} na equação (5.17):

$$\begin{aligned} dS'_{\text{sistema isolado}} &= dS^{\alpha} + dS^{\beta} \\ &= \frac{1}{T^{\alpha}} dU^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV^{\alpha} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn^{\alpha} + \\ &+ \frac{1}{T^{\beta}} (-dU^{\alpha}) + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} (-dV^{\alpha}) - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} (-dn^{\alpha}) \end{aligned}$$

Junta os termos:

$$\begin{aligned} dS'_{\text{sistema isolado}} &= \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dV^{\alpha} - \\ &- \left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dn^{\alpha} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Essa equação descreve a mudança de entropia que acompanha uma mudança arbitrária de estado de um sistema unário de duas fases quando ele é isolado de seu entorno. A função S' é agora expressa em termos de três propriedades que são independentemente variáveis, U^{α} , V^{α} e dn^{α} . As condições que descrevem o máximo de entropia para tal sistema isolado são obtidas ~~fazendo~~ igualando a zero os coeficientes de cada uma das três diferenciais na Eq. 5.25:

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \rightarrow T^\alpha = T^\beta \text{ (equilíbrio térmico)} \quad (23)$$

$$\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0 \rightarrow p^\alpha = p^\beta \text{ (equilíbrio mecânico)} \quad (5.26)$$

$$\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0 \rightarrow \mu^\alpha = \mu^\beta \text{ (equilíbrio químico)} \quad (5.27)$$

Quando essas três condições para o equilíbrio são satisfeitas no interior deste sistema isolado de duas fases, sua entropia será máxima (ou um máximo) e o critério para o equilíbrio satisfeito. (Estritamente falando, também é necessário examinar as derivadas segundas na função para determinar se o extremo é um máximo; entretanto, a exploração desse aspecto do problema está além do objetivo desta apresentação.) Além disso, foi mostrado que as condições para o equilíbrio derivadas para um sistema isolado são equações válidas em um sistema equilibrado não importando se ele é isolado ou não. Então, as Equações (5.26) e (5.28) são condições gerais para o equilíbrio térmico, mecânico e químico em sistemas unários de duas fases.

Em outras palavras, um sistema unário de duas fases está em equilíbrio quando a temperatura, a pressão e o potencial químico de ambas as fases são iguais.

No capítulo 7, será mostrado como essas equações formam a base para o cálculo de diagramas de fase de sistemas unários. (24)

5.5 Formulações alternativas do critério de equilíbrio

O critério de equilíbrio desenvolvido neste capítulo é o escolhido como base para a apresentação do restante do texto pois ele deriva muito diretamente da segunda lei da termodinâmica. Outros critérios podem ser formulados, expressos em termos de valores extremos de outras funções de estado, combinadas com relações de restrição apropriadas para sua aplicação.

Por exemplo, considere um ~~exten~~ sistema que é restrito a processos nos quais a entropia, o volume e o número de moles dos componentes não podem mudar. Para um sistema com essas restrições pode-se demonstrar que a energia interna, U , só pode diminuir. Então, a função energia interna é um monitor da direção das mudanças espontâneas em tal sistema. Como tal, no estado de equilíbrio sua energia interna é um mínimo. Então, um critério alternativo para o equilíbrio pode ser enunciado:

"Para um sistema restrito a ~~exten~~ entropia, volume e quantidade de ~~equilibr~~ cada um de seus componentes, a energia interna é um mínimo no equilíbrio."

Há dois problemas significativos na formulação desse critério alternativo:

(25)

1. Sua derivação a partir da 2ª lei é menos direta que o critério do máximo de entropia.
2. Um sistema com as restrições desejadas, isto é, S' , V' e n constantes, pode ser visualizado matematicamente, mas não pode ser percebido na prática.

Como o critério é geral, ele deve ser aplicado a sistemas que aproximam do equilíbrio irreversivelmente. Em tais casos entropia é produzida; a restrição, " S' é uma constante", só pode ser alcançada se o fluxo de entropia que sai do sistema for mantido igual à produção de entropia. A construção de um sistema real que satisfaça esta restrição de entropia constante incorporaria dispositivos de controle e monitoramento muito sofisticados. Em contraste, as restrições necessárias para o critério do máximo de entropia são aquelas de um sistema isolado, o qual pode ser facilmente visualizado e obtido em laboratório.

Pode-se facilmente demonstrar que o critério do mínimo de energia interna (a S' , V' e n constantes) apresentado acima resulta no mesmo conjunto de condições para o equilíbrio que o critério do máximo de entropia (a U' , V' e n constantes).

Para encontrar o mínimo restrito de energia ~~#~~ interna siga a mesma estratégia matemática. (26)
 Para cada fase, a mudança de energia interna pode ser escrita:

$$dU^{\alpha} = T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \mu^{\alpha} dn^{\alpha} \quad (5.29)$$

e

$$dU^{\beta} = T^{\beta} dS^{\beta} - P^{\beta} dV^{\beta} + \mu^{\beta} dn^{\beta} \quad (5.30)$$

Para o sistema:

$$dU^{\text{sistema}} = dU^{\alpha} + dU^{\beta}$$

$$dU^{\text{sistema}} = T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \mu^{\alpha} dn^{\alpha} + T^{\beta} dS^{\beta} - P^{\beta} dV^{\beta} + \mu^{\beta} dn^{\beta} \quad (5.31)$$

As restrições para este critério são:

$$dS^{\text{sistema}} = dS^{\alpha} + dS^{\beta} = 0 \rightarrow dS^{\alpha} = -dS^{\beta} \quad (5.32)$$

$$dV^{\text{sistema}} = dV^{\alpha} + dV^{\beta} = 0 \rightarrow dV^{\alpha} = -dV^{\beta} \quad (5.33)$$

$$dn^{\text{sistema}} = dn^{\alpha} + dn^{\beta} = 0 \rightarrow dn^{\alpha} = -dn^{\beta} \quad (5.34)$$

Use estas restrições para eliminar variáveis dependentes na equação (5.31):

$$dU^{\text{sistema}} = T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \mu^{\alpha} dn^{\alpha} + T^{\beta} (-dS^{\alpha}) - P^{\beta} (-dV^{\alpha}) + \mu^{\beta} (-dn^{\alpha})$$

Coletando termos:

$$dU^{\text{sistema}} = (T^{\alpha} - T^{\beta}) dS^{\alpha} - (P^{\alpha} - P^{\beta}) dV^{\alpha} + (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}) dn^{\alpha} \quad (5.35)$$

Essa equação expressa a energia interna do sistema (24) em termos de variáveis independentes, S^α , V^α e n^α . Para encontrar o extremo (mínimo) na energia interna, iguale todos os coeficientes a zero:

$$T^\alpha - T^\beta = 0 \rightarrow T^\alpha = T^\beta \quad (\text{equilíbrio térmico}) \quad (5.36)$$

$$P^\alpha - P^\beta = 0 \rightarrow P^\alpha = P^\beta \quad (\text{equilíbrio mecânico}) \quad (5.37)$$

$$\mu^\alpha - \mu^\beta = 0 \rightarrow \mu^\alpha = \mu^\beta \quad (\text{equilíbrio químico}) \quad (5.38)$$

Essas condições para o equilíbrio são idênticas a aquelas obtidas do critério de máxima entropia. Em seu clássico trabalho, Gibbs aplicou esse critério de mínimo de energia interna para o equilíbrio; as equações resultantes são as mesmas e a matemática necessária é um pouco mais simples. No entanto, as restrições do sistema associadas com este critério são experimentalmente não-realistas. Dessa forma, neste texto, o critério que será usado para se alcançar consistentemente as condições para o equilíbrio é o critério de máxima entropia em um sistema isolado. A estratégia baseada nesse critério fornece a conexão mais direta entre as leis da termodinâmica e as condições para o equilíbrio.

Cada uma das outras funções de energia, H , F e G podem ser associadas com a condição de mudança espontânea levando em último caso a um critério para o equilíbrio, desde que o sistema \rightarrow

em consideração seja submetido a restrições que sejam as apropriadas para a função de energia em questão: (28)

1. Em um sistema restrito a entropia e pressão constantes, a direção da mudança espontânea é monitorada pela diminuição da função entalpia; H é um mínimo no equilíbrio.

2. Em um sistema restrito a temperatura e volume constantes, a função de energia livre de Helmholtz diminui durante todo processo espontâneo; F é um mínimo no equilíbrio.

3. Em um sistema restrito a temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs diminui em qualquer processo espontâneo; G é um mínimo no equilíbrio.

Para ilustrar a origem desses critérios, considere o último caso para o qual assume-se que o sistema considerado é controlado experimentalmente de tal forma que, qualquer que seja o processo, sua temperatura e pressão são mantidas constantes. Considere dois estados, I e II, ao longo do caminho isotérmico e isobárico percorrido pelo sistema. A partir da definição da energia livre de Gibbs, para cada um desses estados:

$$G^I = U^I + P^I V^I - T^I S^I \quad (5.39)$$

$$G^{II} = U^{II} + P^{II} V^{II} - T^{II} S^{II} \quad (5.40)$$

Para as restrições impostas, $P^I = P^II = P$ e $T^I = T^II = T$. (29)
 A diferença de energia livre de Gibbs para os dois estados pode ser escrita,

$$G^{II} - G^{I} = (U^{II} - U^{I}) + P(V^{II} - V^{I}) - T(S^{II} - S^{I})$$

ou

$$\Delta G' = \Delta U' + P \Delta V' - T \Delta S' \quad (5.41)$$

A primeira lei da termodinâmica no seu formato mais geral avalia a mudança de energia interna para qualquer processo real e irreversível da seguinte forma:

$$\Delta U' = Q + W + W' \quad (5.42)$$

Os outros dois termos da Eq. (5.41) podem ser expressos em termos das variáveis de processo associadas com um processo isotérmico e isobárico, reversível, conectando os estados I e II:

$$W_{rev, T} = - \int_{V_1'}^{V_2'} P dV' = -P \int_{V_1'}^{V_2'} dV' = -P(V_2 - V_1) = -P \Delta V' \quad (5.43)$$

O calor absorvido por tal processo irreversível é dado por

$$Q_{rev, P} = \int_{S_1'}^{S_2'} T dS' = T \int_{S_1'}^{S_2'} dS' = T(S_2 - S_1) = T \Delta S' \quad (5.44)$$

Inserindo equações (5.42) e (5.44) na Eq. (5.41):

$$\Delta G' = [Q + W + W'] - Q_{rev} - W_{rev}$$

ou

$$\Delta G' = (Q - Q_{rev}) + (W - W_{rev}) + W' \quad (5.45)$$

De acordo com a 2ª lei, o calor absorvido duran⁽³⁰⁾
te um processo reversível conectando dois estados é
(algebraicamente) maior que para qualquer processo
irreversível conectando tais estados: $Q_{rev} > Q$. Além
disso, o trabalho mecânico reversível também é
maior que aquele para qualquer processo irrever-
sível: $W_{rev} > W$. Finalmente, pode-se argumentar
que qualquer processo espontâneo pode ser arranja-
do de tal forma que o sistema realize trabalho na
vizinhança (ou entorno): $W' < 0$. Quando estas con-
clusões são aplicadas termo a termo à Eq. (5.45),
observa-se que ambos termos em parênteses são
negativos e W' também é negativo. Então, para
qualquer mudança espontânea irreversível em
um sistema isotérmico e isobárico, $\Delta G' < 0$.
Em outras palavras, a função energia livre de
Gibbs diminui para toda mudança espontânea
em um sistema restrito a temperatura e pressão
constantes. G' pode então ser usado como um
manômetro (ou sensor) da direção da mudança espontânea
em sistemas que sofrem tais restrições (mas somente para
tais sistemas!). Segue-se que, quando um sistema
controlado em temperatura e pressão constante alcan-
ça o equilíbrio (e repousa no seu estado de equilíbrio),
sua energia livre de Gibbs será um mínimo.

Como a temperatura e a pressão precisam ser man-

Se, constantemente ao aplicar esse critério, não é possível deduzir deste princípio extremo as condições para o equilíbrio térmico e mecânico para um sistema. Somente as condições para o equilíbrio químico podem ser derivadas do princípio da minimização da energia livre de Gibbs. Esse é outro argumento que favorece o critério do máximo de entropia em sistemas isolados como base para se chegar a condições gerais para o equilíbrio. (31)

