

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:

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

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:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$dU = \partial Q + \cancel{\partial W}$$

$$\partial Q = dU$$

$$TdS \geq dU$$

- 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.

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.
- $dH_{S,p} \leq 0 \Rightarrow$ Se a S do sistema se mantém cte. a H deve diminuir.

Funções do sistema

$$\begin{aligned} TdS \geq dU &\Rightarrow dU - TdS \leq 0 \\ TdS \geq dH &\Rightarrow dH - TdS \leq 0 \end{aligned}$$

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 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:
 - $dW_{e,\max} = dG$
 - $W_{e,\max} = \Delta G$

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

$$dU = TdS - PdV$$

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

$$dH = TdS + VdP$$

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

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

$$dA = -PdV - SdT$$

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

$$dG = VdP - SdT$$

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

dU
dH
dA
dG

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:

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

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

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

G_m^θ do gás puro em $P^\theta=1\text{bar}$

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:

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

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

Se refere a um gás que só tem energia cinética

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

- 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 $P \rightarrow 0$

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:

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