

Profa. Alessandra Lopes de Oliveira

# Relações Termodinâmicas e Propriedades de Substâncias Puras

# Funções do sistema

- Simplificam as discussões a respeito de  $\Delta S$  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  $W_{\text{exp}}$  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  $W_{\text{exp}}$ , pode-se considerar:
  - $dQ_p = dH$

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

$$TdS \geq dH$$

- 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

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

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

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  $S_{\text{total}}$  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

- $\mu$  está relacionado com  $G$  e por isso é importante em qualquer discussão sobre equilíbrio;
- $\mu$  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:

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

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

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

$G_m^\theta$  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  $\mu^\theta$  dos gases provém das características das moléculas e não da forma como interagem
- Relação entre  $f$  e  $P$ 
  - $f = \phi P$
  - $\phi$  depende:
    - natureza do gás;
    - $P$
    - $T$

# Gases Reais

- Incluindo  $\phi$  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  $\phi$  de um gás é dado por:

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