

As três leis e os quatro postulados da Termodinâmica

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Estados de equilíbrio em sistemas isolados são caracterizados por entropia máxima.

Na última aula vimos que sistemas físico-químicos têm uma tendência de evolução a estados de equilíbrio. Esses estados são caracterizados por serem independentes de fatores externos e por serem **estacionários**. De uma forma mais formal, dizemos que:

Postulado I: Existem estados chamados de equilíbrio que, macroscopicamente, são completamente caracterizados pela energia interna, U , pelo volume, V , e pelas quantidades de cada um de seus r componentes, N_1, \dots, N_r .

Também vimos que todos os problemas da Termodinâmica podem ser reduzidos a seguinte pergunta:

Para qual estado de equilíbrio um sistema físico evoluirá mediante a remoção de uma de suas restrições internas?

Podemos visualizar esse problema na Fig. (1). Dois gases separados por uma parede impermeável não se misturam. Se essa parede for retirada, os gases se difundem no espaço que anteriormente não ocupavam. Se as moléculas sofrerem colisões entre si, podem sofrer uma reação química. O

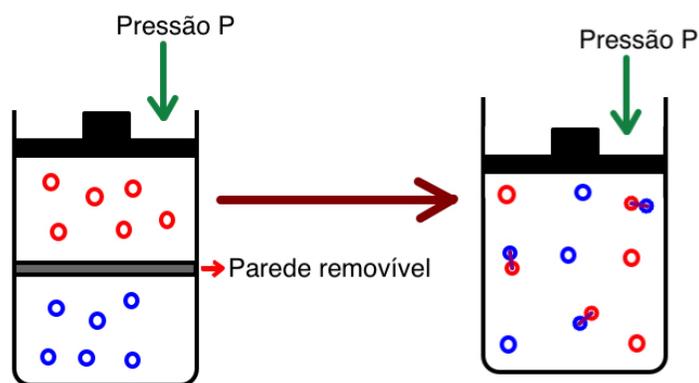


Figura 1: Sistema formado por dois gases separados por uma parede removível. Ao se remover a parede interna, um novo estado de equilíbrio é atingido.

estado de equilíbrio final é caracterizado, então, por uma composição, volume e energia diferentes. Em Termodinâmica isso pode ser previsto de uma forma simples expressa pelo **Postulado II**:

Postulado II: Existe uma função dos parâmetros extensivos definida para todos os estados de equilíbrio chamada entropia, S , que tem a seguinte propriedade: os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na falta de restrições internas são aqueles que maximizam a entropia sobre os múltiplos estados de equilíbrio restritos.

Considere dois sistemas separados por uma parede adiabática, impermeável e rígida. O sistema se manteria em equilíbrio indefinidamente sem que houvesse transferência de energia ou matéria. Se essa parede fosse diatérmica, nós estaríamos interessados em descobrir como a energia total $U = U_1 + U_2$ se distribui entre os dois subsistemas. Em ambos os casos, há uma entropia definida para cada estado sendo que, para alguns valores particulares U_1 e U_2 , ela é máxima. Conforme

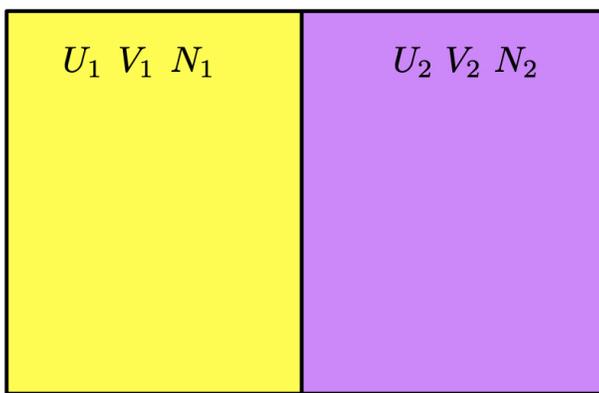


Figura 2: Sistema formado por dois subsistemas separados por uma parede adiabática.

vimos na aula anterior, o problema central da Termodinâmica é encontrar o estado de equilíbrio dada as condições do sistema – i.e., os parâmetros termodinâmicos, as paredes, quaisquer tipos de restrições internas – mediante a remoção de uma dessas restrições. Se o postulado II nos diz que a entropia é máxima no equilíbrio, então podemos dizer que a entropia em função de U , V e $\{N_i\}_r$ é uma **relação fundamental** – ou seja, a relação que contém toda a informação termodinâmica disponível de um sistema – e os estados de equilíbrio são aqueles em que a entropia é um extremo:

$$dS = 0. \quad (1)$$

2 Relações fundamentais e equações de estado são ferramentas úteis no estudo de sistemas termodinâmicos.

Agora que sabemos que a entropia está diretamente ligada ao conhecimento de estados de equilíbrio, temos que nos atentar a suas propriedades.

Postulado III: A entropia de um sistema composto é aditiva quanto aos subsistemas constituintes. A entropia é contínua, diferenciável e é uma função monotonicamente crescente da energia.

A partir desse postulado, concluímos que para um sistema composto por k partes, a sua entropia é igual a:

$$S = \sum_{i=1}^k S_k \quad (2)$$

em que as entropias de cada subsistema são funções dos seus respectivos parâmetros termodinâmicos. Assim, no caso da Fig. (2), $S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$. Da aditividade, temos que a entropia de um sistema simples é uma *função homogênea de primeira ordem* dos parâmetros extensivos. Matematicamente isso é expresso por:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r),$$

onde λ é uma constante qualquer. Fisicamente isso é intuitivo: *ceteris paribus*, um sistema com o dobro do tamanho do sistema original tem o dobro da energia interna, o dobro do volume e o dobro da quantidade de matéria de seus componentes.

A propriedade monotônica significa que a derivada com relação a energia é positiva:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (3)$$

A continuidade, diferenciabilidade e a monotonicidade implicam que a função da entropia pode ser invertida com respeito a energia e que a energia é uma função unívoca, contínua e diferenciável função de S, V, N_1, \dots, N_r . Assim:

$$S = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r) \iff U = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (4)$$

de onde decorre que um sistema isolado, segundo o postulado II, estará em equilíbrio se a energia for mínima. A Eq. (4) indica uma formulação alternativa da relação fundamental que descreve um sistema. Ambas as formas carregam toda a informação termodinâmica do sistema.

Uma consequência útil do postulado III é a possibilidade de expressar os parâmetros de uma forma molar:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N \cdot s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right), \quad (5)$$

onde cada um dos termos minúsculos à direita são as quantidades molares:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N \cdot s(u, v, x_1, \dots, x_r), \quad (6)$$

onde s é a entropia molar, u é a energia interna molar, v é o volume molar e x_i é a fração molar do componente i . Um sistema com um único componente é representado por $s = s(u, v)$.

3 Equações de estado expressão parâmetros intensivos em função de extensivos.

As quantidades molares descritas na seção anterior são quantidades intensivas, pois independem do tamanho do sistema. Outras quantidades intensivas podem ser encontradas a partir das equações fundamentais. Considere a energia interna:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (7)$$

Se tomarmos a sua primeira diferencial total, temos que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j. \quad (8)$$

Observe que cada derivada parcial multiplica a diferencial de uma quantidade extensiva. Por conta do postulado III e para garantir a homogeneidade de primeira ordem, as derivadas devem ser propriedades intensivas. Cada uma delas tem um significado importante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv -p, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \dots, N_r} \equiv \mu_j, \quad (11)$$

onde T é a temperatura, p é a pressão e μ_j é o potencial químico do j -ésimo componente. Podemos reescrever a Eq. (8) de uma forma muito mais prática:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j. \quad (12)$$

Em sistemas sem fluxo de matéria ou reações químicas, a Eq (12) tem uma forma ainda mais simples:

$$dU = TdS - pdV, \quad (13)$$

que nos remonta à Primeira Lei da Termodinâmica, $dU = \delta q + \delta w$. Sabemos que o trabalho é dado por $\delta w = -pdV$ e descobrimos que o calor quase estático é dado por $\delta q = TdS$. Os termos associados ao potencial químico na Eq. (12) são expressões para o *trabalho químico*.

A temperatura, a pressão e os potenciais químicos também podem ser usados para descrever o estado de um sistema. Como derivadas de S , V , N_1 , \dots , N_r , os parâmetros intensivos também são funções de parâmetros extensivos. Essas relações são chamadas de **equações de estado**:

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (14)$$

$$p = p(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (15)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (16)$$

Como as relações fundamentais devem ser homogêneas de primeira ordem, as equações de estado devem ser homogêneas de ordem zero com relação a seus parâmetros extensivos, o que é compatível com a natureza de variáveis intensivas:

$$p(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = p(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (17)$$

Uma equação de estado famosa é a **equação dos gases ideais**:

$$p(N, V, T) = \frac{NRT}{V}. \quad (18)$$

Observe que o tanto o numerador quanto o denominador são quantidades extensivas e a equação de estado, no total, é homogênea de ordem zero.

Também podemos calcular a diferencial total da entropia:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U, V, \dots, N_r} dN_j, \quad (19)$$

onde:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{1}{T}, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{p}{T}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U, V, \dots, N_r} \equiv \frac{-\mu_j}{T}, \quad (22)$$

Ao longo das últimas aulas vimos como a primeira e a segunda leis da Termodinâmica surgem naturalmente de três postulados definindo a existência de estados de equilíbrio, a relação da entropia com o equilíbrio e as propriedades matemáticas da entropia. A terceira lei da termodinâmica coincide com o postulado IV:

Postulado IV: A entropia de qualquer sistema desaparece no estado em que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0. \quad (23)$$

Observe que aqui deliberadamente escolhemos representar o postulado em termos da derivada com relação a energia interna, U , porque é muito mais intuitivo lidar com energia interna (*representação da energia*) do que com a entropia (*representação da entropia*).

4 Leitura Recomendada

Para ler mais sobre o conteúdo desta aula, veja:

1. Callen, H. B. (1985) *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Segunda edição. John Wiley & Sons. Capítulos 1 e 2.1-2.3.
2. Dill, K. A.; Bromberg, S. (2011). *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience*. Segunda edição. CRC Press. Capítulo 6.