

As Condições para o Equilíbrio Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Equilíbrio Térmico

A entropia tem um papel importante na determinação da direção espontânea de um processo e o equilíbrio térmico ilustra isso bem. Considere o problema de um sistema isolado composto por dois subsistemas de volumes $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$, composições $N^{(1)}$ e $N^{(2)}$, e energias internas $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ (Fig. (1)). A entropia total do sistema é dada por:

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}). \quad (1)$$

Como a única variável que pode se modificar é a energia:

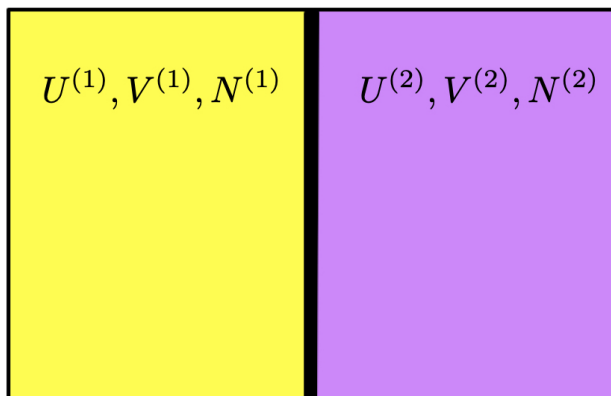


Figura 1: Sistema formado por dois subsistemas separados por uma parede diatérmica.

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N^{(2)}} dU^{(2)}. \quad (2)$$

Como o equilíbrio é um estado estacionário, isto é, $dS = 0$, as derivadas em (2) se anulam. Pela condição de conservação da energia, $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ logo:

$$\left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \{N_j^{(1)}\}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \{N_j^{(2)}\}} \right] dU^{(1)} = 0.$$

Sabendo que $(\partial S / \partial U)_{V, N} = 1/T$, as condições de equilíbrio implicam que:

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \quad (3)$$

isto é, em equilíbrio os componentes desse sistema isolado devem ter temperaturas iguais. É importante notar que o estado de equilíbrio onde $T^{(1)} = T^{(2)}$ somente é possível porque há uma barreira permeável a troca de energia entre os dois lados do sistema. Experimentalmente, sabemos que se

$T^{(2)} > T^{(1)}$, então $dU^{(2)} < 0$ e $dS > 0$. De forma similar, $dS > 0$ fosse $T^{(1)} > T^{(2)}$. Dessa observação podemos resumir que:

$$dS > 0 \quad \text{em processos espontâneos em sistemas isolados, e} \quad (4)$$

$$dS = 0 \quad \text{em processos reversíveis em sistemas isolados.} \quad (5)$$

Observe que os resultados encontrados nesse exercício confirmam a expectativa gerada pela Segunda Lei da Termodinâmica que processos espontâneos em sistemas isolados são aqueles em que $dS > 0$.

2 Equilíbrio Mecânico

Podemos explorar outra face do problema se, ao invés de uma parede diatérmica rígida, o sistema tivesse uma parede adiabática, porém móvel. Vimos na aula passada que podemos trabalhar com o sistema em duas representações: a da entropia ($S = S(U, V, N)$) e o da energia ($U = U(S, V, N)$). Desta vez, considere a variação da energia interna:

$$dU = \left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{S^{(1)}, N^{(1)}} dV^{(1)} + \left(\frac{\partial U^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{S^{(2)}, N^{(2)}} dV^{(2)}. \quad (6)$$

Pela definição do sistema, sabemos que $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ e que $V = V^{(1)} + V^{(2)}$. Na última aula também vimos que

$$dU = TdS - pdV, \quad (7)$$

de onde temos que $(\partial U / \partial V) = -p$. No equilíbrio, $dU = 0$ e, como o volume total é constante, $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$. Assim:

$$\left[\left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{S^{(1)}, \{N_j^{(1)}\}} - \left(\frac{\partial U^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{S^{(2)}, \{N_j^{(2)}\}} \right] dV^{(1)} = (-p^{(1)} + p^{(2)}) dV^{(1)} = 0.$$

Assim, no equilíbrio, as pressões devem ser iguais ($p^{(1)} = p^{(2)}$). Podemos fazer uma análise semelhante à da seção anterior. Processos espontâneos em sistema isolados na representação da entropia ocorrem se $dS > 0$. Quando estamos lidando com energia interna, entretanto, por consequências dos postulados da última aula:

$$dU < 0 \quad \text{em processos espontâneos em sistemas isolados, e} \quad (8)$$

$$dU = 0 \quad \text{em equilíbrio.} \quad (9)$$

Assim, em um processo espontâneo, o subsistema com pressão maior se expandirá sobre o subsistema de pressão menor até as pressões se tornarem idênticas.

As mesmas conclusões podem ser encontradas a partir da representação da entropia:

$$\left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \{N_j^{(1)}\}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \{N_j^{(2)}\}} \right] dV^{(1)} + \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \{N_j^{(1)}\}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \{N_j^{(2)}\}} \right] dU^{(1)} = 0. \quad (10)$$

Para satisfazer as condições $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ e $V = V^{(1)} + V^{(2)}$, a Eq. (10) deve ser zero para valores arbitrários de $dU^{(1)}$ e $dV^{(1)}$, logo:

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \quad \text{e} \quad (11)$$

$$\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} = 0. \quad (12)$$

Note que a Eq. (11) é igual a Eq. (3), implicando que no equilíbrio $p^{(1)} = p^{(2)}$. Se considerarmos a temperatura constante, temos que:

$$dS = \frac{p^{(1)} - p^{(2)}}{T} dV^{(1)}, \quad (13)$$

significando que uma transformação espontânea implica em uma expansão de um subsistema de pressão maior sobre um subsistema de pressão menor até a equalização das pressões.

3 Equilíbrio com respeito ao fluxo de matéria

Considere, agora, um sistema isolado com uma parede interna rígida, porém permeável a passagem de um composto i . Podemos definir a variação de entropia nesse sistema como:

$$\begin{aligned} dS = & \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \{N_j^{(1)}\}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_i^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}, \{N_{i \neq j}^{(1)}\}} dN_i^{(1)} + \\ & \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \{N_j^{(2)}\}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_i^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}, \{N_{i \neq j}^{(2)}\}} dN_i^{(2)} \implies \end{aligned} \quad (14)$$

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} dN_i^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} dN_i^{(2)}, \quad (15)$$

onde $\mu_i^{(n)}$ é o **potencial químico** do composto i no n -ésimo subsistema e N_i é sua quantidade de matéria correspondente. Como o sistema é fechado, $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e $dN_i^{(1)} = -dN_i^{(2)}$, logo:

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} - \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dN_i^{(1)} = 0, \quad (16)$$

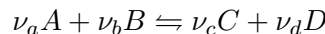
implicando que, de forma semelhante à Eq. (12) que os potenciais químicos de um composto arbitrário i devem ser idênticos no equilíbrio. De forma equivalente à Eq. (13), sob temperatura constante:

$$dS = \frac{\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}}{T} dN_i^{(1)}, \quad (17)$$

indicando que a matéria flui de uma região de potencial químico mais alto para uma outra região de potencial químico mais baixo.

4 Equilíbrio Químico

Considere a reação química genérica abaixo:



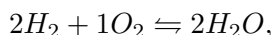
Essa é a forma usual de representar uma reação química. À esquerda temos os reagentes e seus respectivos coeficientes estequiométricos e, à direita, os produtos e seus coeficientes. Uma forma mais econômica de representar uma reação química num contexto termodinâmico é:

$$\nu_c C + \nu_d D - \nu_a A - \nu_b B \rightleftharpoons 0 \quad (18)$$

onde os sinais negativos significam que os compostos estão sendo consumidos. As setas \rightleftharpoons significam que o processo está em equilíbrio. A Eq. (18) pode ser ainda mais simplificada para:

$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0. \quad (19)$$

A reação de formação de água, por exemplo:



na representação termodinâmica é descrita como

$$2H_2O - 2H_2 - 1O_2 \rightleftharpoons 0, \quad (20)$$

onde $\nu_{H_2O} = 2$, $\nu_{H_2} = -2$ e $\nu_{O_2} = -1$. A variação de entropia de um processo químico a temperatura e volume constantes em um sistema isolado é, segundo a Eq. (17):

$$dS = - \sum_i^r \frac{\mu_i}{T} dN_i, \quad (21)$$

onde r é o número de componentes. Como as mudanças em quantidade de matéria dos componentes devem observar as proporções estequiométricas, a variação relativa deve ser a mesma para todos os componentes:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots \equiv d\tilde{N} \quad (22)$$

e a Eq. (21) se torna:

$$dS = - \frac{d\tilde{N}}{T} \sum_i^r \nu_i \mu_i. \quad (23)$$

O princípio de extremo da Termodinâmica, então, dita que, como $T \neq 0$ e $d\tilde{N} \neq 0$, o equilíbrio químico é definido por:

$$\sum_i^r \nu_i \mu_i = 0. \quad (24)$$

Conclusões idênticas podem ser encontradas para sistemas com condições de fronteira diferentes que remontam às condições de laboratório. Isso será o objeto de estudo de aulas futuras.

5 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. Capítulo 2.
2. Dill, K. A.; Bromberg, S. (2011). *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience*. Segunda edição. CRC Press. Capítulo 6.