

Estrutura formal da Termodinâmica

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 A equação de Euler e a relação de Gibbs-Duhem

Antes de nos aprofundarmos na natureza da relação entre o mundo microscópico e o mundo macroscópico, nós vimos que os postulados e as equações fundamentais nos permitem definir estados de equilíbrio e a direção de processos que levam a esses estados. É hora de nos aprofundarmos nas propriedades matemáticas das equações fundamentais. Sabemos que a energia interna é uma função homogênea de primeira ordem:

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \lambda X_2, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, X_2, \dots, X_t), \quad (1)$$

onde X_i representa o i -ésimo parâmetro extensivo, seja ele volume ou quantidade de matéria. Diferenciando a Eq. (1) com respeito a λ :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} U(\lambda S, \lambda X_1, \lambda X_2, \dots, \lambda X_t) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t). \quad (2)$$

O lado esquerdo da Eq. (2) merece uma atenção mais detalhada:

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_1)} \frac{\partial(\lambda X_1)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_2)} \frac{\partial(\lambda X_2)}{\partial \lambda} + \dots = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t). \quad (3)$$

A Eq. (3) pode ser simplificada para:

$$\begin{aligned} U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) &= \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_1)} X_1 + \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_2)} X_2 + \dots \\ &= \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{i=1}^t \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_i)} X_i = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t). \end{aligned} \quad (4)$$

Essa equação é válida para qualquer λ , mas no caso de funções homogêneas de primeiro grau:

$$U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) = \frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{i=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_i} X_i = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t). \quad (5)$$

As derivadas $\partial U / \partial X_i$ são conhecidas: $X_1 = V \Rightarrow \partial U / \partial X_1 = -p$, $X_i = N_j \Rightarrow \partial U / \partial X_i = \mu_j$, $i = j + 1$, revelando que:

$$U = TS - pV + \sum_{j=1}^r \mu_j N_j. \quad (6)$$

A Eq. (6) é chamada de relação de Euler. No caso de sistemas de um componente:

$$U = TS - pV + \mu N. \quad (7)$$

Fazendo o mesmo procedimento para a entropia, $S = S(U, V, N)$:

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{p}{T}\right)V - \sum_{j=1}^r \left(\frac{\mu_j}{T}\right)N_j. \quad (8)$$

As equações (6) e (8) são chamadas de relações de Euler. Elas são importantes porque definem a relação entre variáveis intensivas e extensivas e mostram que elas, de fato, são interdependentes.

Sabemos que $U = U(S, V, N)$ e que, por consequência, a sua diferencial total é:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (9)$$

Se aplicarmos a regra da cadeia ao calcular a diferencial total de $U = U(S, V, N)$ segundo a equação (7), teríamos que:

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu. \quad (10)$$

A comparação entre as equações (9) e (10) nos leva a seguinte conclusão:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0, \quad (11)$$

No caso de vários componentes:

$$SdT - Vdp + \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (12)$$

As equações (11) e (12) são chamadas de relações de Gibbs-Duhem. Chamamos de **graus de liberdade termodinâmicos** os parâmetros termodinâmicos **intensivos**. As relações de Gibbs-Duhem são importantes por permitirem que o número de graus de liberdade termodinâmicos seja reduzido em uma unidade. Considere a Eq. (11):

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \iff d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad (13)$$

Sabendo que $S/N = s$ e $V/N = v$ são a entropia e o volume molares:

$$d\mu = -sdT + vdp. \quad (14)$$

A equação (14) tem um significado importante: para um sistema de um único componente com *três* parâmetros intensivos T , p e μ , o número de graus de liberdade termodinâmicos é *dois* porque a relação de Gibbs-Duhem (Eq. (14)) define $\mu = \mu(T, p)$. Argumento semelhante pode ser feito para sistemas de muitos componentes:

$$\sum_j x_j d\mu_j = -sdT + vdp, \quad (15)$$

onde x_j é a fração molar da j -ésima espécie. As relações de Gibbs-Duhem tem importância fundamental no estudo de transições de fase e misturas binárias, mas aqui elas nos ajudarão a encontrar equações fundamentais. Podemos encontrar relações semelhantes na representação da entropia:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_j N_j d\left(\frac{\mu_j}{T}\right) = 0 \quad (16)$$

2 Variáveis naturais e estrutura da termodinâmica

A estrutura da termodinâmica na representação da energia pode ser resumida da seguinte forma: seja $U = U(S, V, N)$ a equação fundamental, isto é, a equação que contém toda a informação

termodinâmica do sistema. A partir dela, podemos obter três equações de estado:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = T(S, V, N) \\ p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = p(S, V, N) \\ \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \mu(S, V, N) \end{aligned} \quad (17)$$

Por meio da relação de Gibbs-Duhem, podemos reduzir o número de graus de liberdade termodinâmicos se descrevermos as equações de estado por meio de variáveis intensivas:

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N) = T(S/N, V/N, N/N) = T(s, v, 1) = T(s, v) \\ p &= p(S, V, N) = p(S/N, V/N, N/N) = p(s, v, 1) = p(s, v) \\ \mu &= \mu(S, V, N) = \mu(S/N, V/N, N/N) = \mu(s, v, 1) = \mu(s, v) \end{aligned} \quad (18)$$

Sabemos que $d\mu = SdT - Vdp$, logo, se soubermos duas das equações de estado, podemos encontrar a terceira. Isso significa que, a menos de uma constante de integração, o conhecimento de duas equações de estado nos permite descobrir a equação fundamental.

Em tese, é possível eliminar a entropia de $U = U(S, V, N)$ e $T = T(S, V, N)$ e encontrar $U = U(T, V, N)$. Essa equação não seria, entretanto, fundamental e não conteria toda a informação termodinâmica do sistema. Uma equação fundamental precisa ser escrita em termos de variáveis extensivas apenas, do contrário temos uma equação diferencial parcial (Eq. (19)) cujas soluções não permitem conhecer toda a termodinâmica do sistema.

$$U = U \left(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N \right) \quad (19)$$

Isso pode ser compreendido graficamente (Fig. (1)) como a perda de informação na derivação. Na Fig. (1)(a) as curvas diferem por uma constante que independe da entropia, mas que podem depender dos parâmetros V e N . Note que todas as derivadas com respeito a S sejam a mesma temperatura, T . Na Fig. (1)(b), entretanto, podemos ver que não é possível recuperar toda a informação termodinâmica devido à perda de informação da constante de integração perdida.

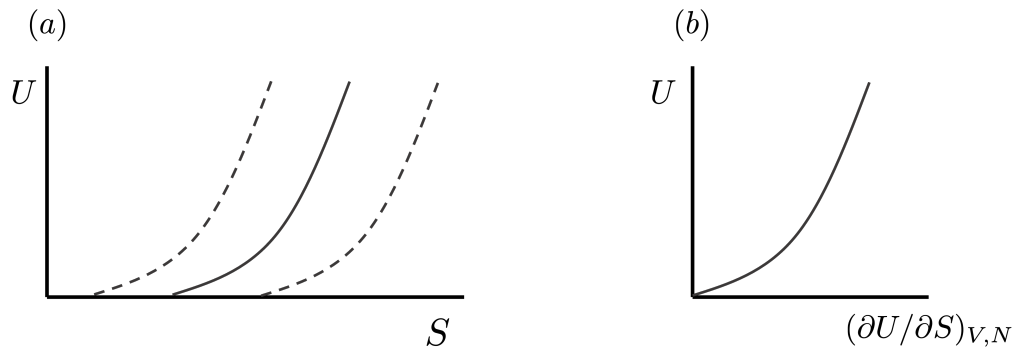


Figura 1: (a) Família de curvas definidas por $U = U(S, V, N)$. (b) Curva definida por $U = U(T, V, N)$.

3 O gás ideal

Um gás ideal é caracterizado por duas equações:

$$pV = NRT, \quad (20)$$

$$U = cNRT, \quad (21)$$

onde c é uma constante igual a $3/2$ para gases ideais monoatômicos. Podemos determinar a equação fundamental do gás ideal reescrevendo as equações (20) e (21) para encontrar derivadas conhecidas:

$$\frac{p}{T} = \frac{NR}{V} = \frac{R}{v} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad (22)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{cNR}{U} = \frac{cR}{u} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}. \quad (23)$$

Dessas duas equações de estado, podemos encontrar a terceira, μ/T , via integração da relação de Gibbs-Duhem:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{p}{T}\right) \quad (24)$$

Substituindo as equações (22) e (23) na Eq. (24):

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= ud\left(\frac{cR}{u}\right) + vd\left(\frac{R}{v}\right) \\ &= u\left(\frac{-cR}{u^2}\right)du + v\left(\frac{-R}{v^2}\right)dv \\ &= -cR\frac{du}{u} - R\frac{dv}{v}. \end{aligned} \quad (25)$$

Integrando a equação (25):

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0}. \quad (26)$$

Substituindo as equações (22), (23) e (26) na relação de Euler para a entropia (Eq. (8)), encontramos que:

$$S = Ns_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right], \quad (27)$$

onde

$$s_0 = (c+1)R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 \quad (28)$$

A equação fundamental (27) pode ser escrita em forma molar:

$$ds = \left(\frac{1}{T}\right)du + \left(\frac{P}{T}\right)dv. \quad (29)$$

Fazendo a mesma substituição do problema anterior:

$$ds = \left(\frac{R}{u}\right)du + \left(\frac{R}{v}\right)dv \quad (30)$$

que, mediante integração se torna:

$$s = s_0 + cR \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (31)$$

4 O fluido de van der Waals

O modelo do gás ideal infelizmente apenas é válido para gases sob baixas pressões e altas temperaturas, condições em que as interações intermoleculares e o efeito do volume molecular não afetam as propriedades do gás com tanta intensidade. Em 1873, J. D. van der Waals sugeriu uma equação de estado que incluía uma correção para o volume molecular e para interações intermoleculares:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (32)$$

onde a e b são constantes empíricas associadas. Observe que o termo que inclui a contribui para diminuir a pressão, isto é, é um termo coesivo. a é relacionado às interações intermoleculares. b , por sua vez, é uma constante que representa o reconhecimento que o volume molar do gás v deve levar em consideração um “volume morto” da dos componentes: o volume molar v é diminuído pelo volume b ocupado pelas moléculas. Podemos reescrever a Eq. (32) como:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T}. \quad (33)$$

Para encontrar a equação fundamental do sistema na representação da entropia, entretanto, precisamos de mais uma equação de estado, $1/T$. Da mesma forma que fizemos na seção anterior, essas duas equações nos permitiriam integrar a equação (29) e encontrar $s = s(u, v)$. Como $s = s(u, v)$ é uma função de estado:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \iff \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{p}{T} \right)_v, \quad (34)$$

então:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \right)_v = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v. \quad (35)$$

De acord com as regras de derivação, temos que $-v^2(\partial/\partial v) = \partial/\partial(1/v)$ e $a(\partial/\partial u) = \partial/\partial(u/a)$, logo:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v \implies -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = a \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v \implies \frac{\partial}{\partial(1/v)} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial(u/a)} \left(\frac{1}{T} \right)_v. \quad (36)$$

Do resultado final da Eq. (36), podemos perceber que $(1/T)$ é uma função de u/a e de $1/v$ tal que as derivadas sejam iguais. Sabemos que, para o gás ideal, $1/T = cR/u$, mas o gás de van der Waals não pode se comportar assim devido à presença de um volume morto finito e das interações intermoleculares. De acordo com a dependência com relação a u/a e a $1/v$ a $1/T$ deve ser dependente de $(1/v + u/a)$, significando que devemos incorporar uma correção a u na equação de van der Waals:

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + (a/v)}. \quad (37)$$

Substituindo a Eq. (37) em Eq. (33):

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2 + av}. \quad (38)$$

Substituindo as Eqs. (33) e (38) na Eq. (29) e integrando:

$$s = s_0 + R \ln [(v-b)(u+a/v)^c] \quad (39)$$

Exercício para casa: As relações fundamentais do gás ideal (Eq. (31)) e do gás de van der Waals (Eq. (39)) cumprem o Postulado IV? Por quê?