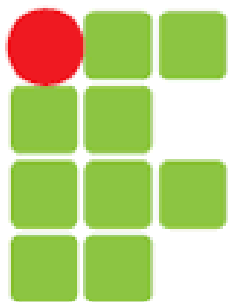


Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE

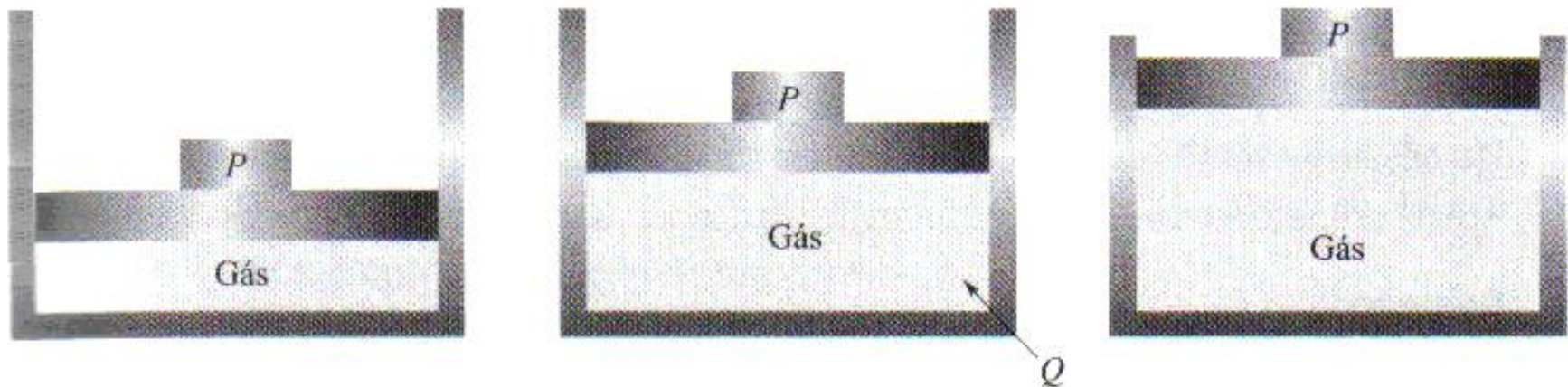


Entalpia

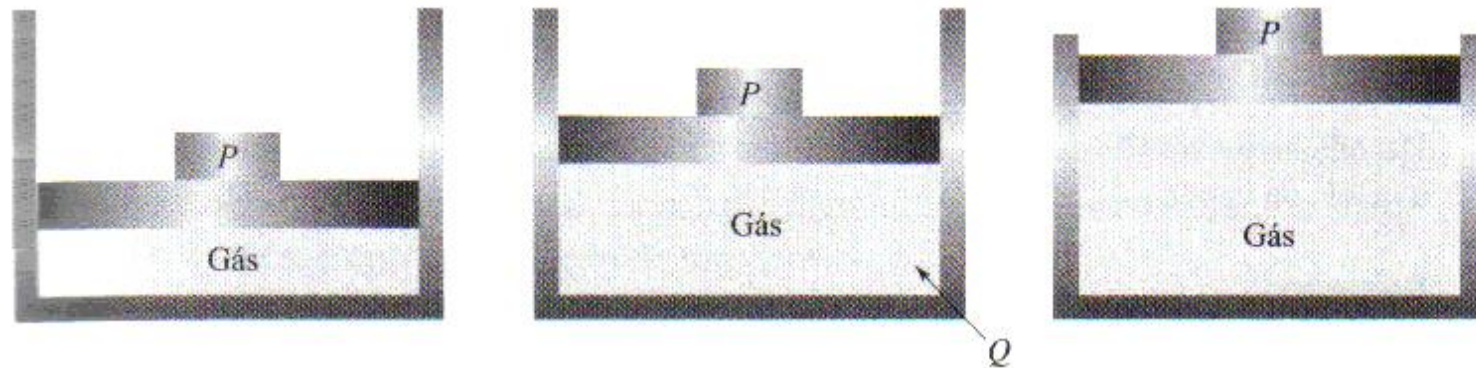
Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Entalpia (H)

Na solução de problemas envolvendo sistemas, certos produtos ou somas de propriedades ocorrem com regularidade. Uma combinação de propriedades muito útil será demonstrada a seguir, considerando a adição de calor à situação de pressão constante, conforme a figura abaixo.



Entalpia (H)



O calor é fornecido lentamente ao sistema (gás em um cilindro), o qual é mantido a uma pressão constante por um pistão móvel vedado e sem atrito com o cilindro. Se as variações de energias cinética e potencial do sistema são insignificantes e todas as outras formas de trabalho estão ausentes, a primeira lei requer que

Entalpia (H)

$$Q - W = U_2 - U_1$$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

$$Q = (U_2 - U_1) + W$$

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q = (U + pV)_2 - (U + pV)_1$$

$$H = U + pV$$

Entalpia (H)

- **H** é uma combinação de propriedades, logo é uma propriedade.
- Processo de equilíbrio à pressão constante $\Rightarrow Q_{1-2} = H_2 - H_1$
- A entalpia é uma propriedade de um sistema e, é encontrada em tabelas.
- Entalpia por unidade de massa (Propriedade extensiva) – **Entalpia específica**

$$h = \frac{H}{m} \Rightarrow \frac{H}{m} = \frac{U}{m} + \frac{pV}{m} \Rightarrow \mathbf{h = \mu + pv}$$

Entalpia (H)

Calor latente

- É a quantidade de energia que, transferida na forma de calor, à pressão constante, conduz à mudança de fase.
- O calor latente é igual a variação da entalpia de uma substância entre as condições de saturação de duas fases.
- O calor necessário para derreter uma unidade de massa de uma substância à pressão constante é o calor de fusão. E é igual a $h_{sl} = h_l - h_s$, na qual h_s é a entalpia do sólido saturado e h_l é a entalpia do líquido saturado.

Entalpia (H)

- O calor latente de vaporização é aquele necessário para vaporizar completamente uma unidade de massa de um líquido saturado. Esse calor é igual a $h_{lg} = h_g - h_l$.
- Quando um sólido muda de fase diretamente para o estado gasoso, ocorre a sublimação. O calor de sublimação é $h_{sg} = h_g - h_s$.
- O calor de **fusão** e o de **sublimação** são relativamente **insensíveis** a mudanças de pressão e temperatura. Para o gelo, o calor de fusão é aproximadamente 330 kJ/kg e calor de sublimação é cerca de 2040 kJ/kg. O calor de **vaporização da água** h_{lg} **é muito sensível** à pressão e à temperatura e se encontram em tabelas.

Entalpia (H)

➤ Exemplo: **vaporização**

$$T = 5^{\circ}\text{C} \rightarrow h_l = 20,98 \text{ KJ}/\text{Kg} \rightarrow h_g = 2510 \text{ KJ}/\text{Kg}$$
$$\rightarrow L_{Vap} = 2489,04 \text{ KJ}/\text{Kg} = 594,61 \text{ cal}/\text{g}$$

$$T = 100^{\circ}\text{C} \rightarrow h_l = 419,04 \text{ KJ}/\text{Kg} \rightarrow h_g = 2676,1 \text{ KJ}/\text{Kg}$$
$$\rightarrow L_{Vap} = 2257,06 \text{ KJ}/\text{Kg} = 539,20 \text{ cal}/\text{g}$$

$$T = 190^{\circ}\text{C} \rightarrow h_l = 807,62 \text{ KJ}/\text{Kg} \rightarrow h_g = 2786,4 \text{ KJ}/\text{Kg}$$
$$\rightarrow L_{Vap} = 1978,8 \text{ KJ}/\text{Kg} = 472,72 \text{ cal}/\text{g}$$

Exercício 1

Um mol de gás ideal, a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, se expande isotermicamente contra uma pressão constante igual a 1 atm , até duplicar o volume inicial. Calcule o calor necessário para manter constante a temperatura do gás, sabendo que a pressão final é 1 atm .

Solução: Esse processo de expansão é irreversível e de acordo com a primeira lei temos: $\Delta U = Q - W$

Como o processo é isotérmico, $\Delta U = 0$

Como o processo ocorre a pressão externa constante, $W = P(\Delta V)$

Para calcular o volume, temos:

$$T = \text{cte} = 27\text{ }^{\circ}\text{C} = 300,15\text{ K}$$

$$V_f = 2V_i$$

➤ Como a temperatura é constante $P_i V_i = P_f V_f$,

➤ logo $P_i = 2P_f = 2\text{ atm}$

Exercício 1

Para calcular o volume, temos:

$$T = \text{cte} = 27 \text{ }^\circ\text{C} = 300,15 \text{ K}$$

$$V_f = 2V_i$$

➤ Como a temperatura é constante $P_i V_i = P_f V_f$,

➤ logo $P_i = 2P_f = 2 \text{ atm}$

$$pV = nRT \rightarrow V_i = \frac{nRT}{P_i} = \frac{1 \times 0,082 \times 300,15}{2} = 12,31L$$

$$\begin{aligned} W &= P_{ext}(V_f - V_i) = P_{ex}(2V - V) = P_{ext}V \\ &= 1(\text{atm}) \times 12,31(L) = 1,25 \times 10^3 J \end{aligned}$$

Como, $Q = W = 1,25 \times 10^3 J$

Exercício 1

Observação: O processo investigado foi uma expansão irreversível, uma vez que entre a pressão do gás e a pressão externa existia uma diferença finita. É interessante calcular o trabalho de expansão em um processo isotérmico reversível considerando o mesmo estado inicial e o mesmo estado final do processo isotérmico irreversível. Nessas circunstâncias, a pressão externa não pode permanecer constante, mas é, a menos de um infinitésimo, sempre igual à pressão interna do gás. Neste caso, podemos calcular o trabalho

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 16,98 \text{ atm} = 1,7 \times 10^3 \text{ J} = Q$$

O resultado é muito importante: o trabalho fornecido pelo sistema em uma expansão isotérmica reversível é sempre maior do que para o mesmo processo irreversível

Exercício 2

Um recipiente de volume igual a um litro contém um gás ideal **A** sob pressão de 1 atm e a 27 °C. Outro recipiente, com volume igual a 3 L, contém um segundo gás **B**, a 27 °C sob pressão de 2 atm. Os dois recipientes são conectados mediante conduto de volume desprezível. (a) Qual é a variação de entalpia no processo? (b) Qual é a pressão total da mistura.

Solução:

$$(a) \quad H = U + PV$$

para um gás ideal, $Pv = nRT$, logo podemos escrever:

$$H = U + nRT$$

Isto mostra que para um gás ideal a entalpia depende *somente* da temperatura.

Exercício 2

Solução:

$$(b) \quad H_i = U_A + U_B + P_A V_A + P_B V_B$$

Como as energias internas não se modificam,

$$H_f = U_A + U_B + P_f (V_A + V_B)$$

Como não ocorre variação da entalpia total,

$$P_A V_A + P_B V_B = P_f (V_A + V_B)$$

$$P_f = \frac{P_A V_A + P_B V_B}{V_A + V_B} = 1,75 \text{ atm}$$

Exercício 3

Considere o calor específico do ferro c_p (sobre pressão constante). Sabendo que $c_p = 0,12 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C})$, qual a variação da energia interna e qual a variação de entalpia de um processo em que se resfria, desde 102°C a 23°C , uma quantidade de ferro de massa igual a 150 g , sob pressão constante de 1 atm .

Solução:

Organizando o conhecimento:

Primeira lei: $dU = dQ - pdV$

Entalpia: $H = U + pV$

Diferenciando a entalpia: $dH = dU + pdV + Vdp$

Substituindo a primeira lei, temos: $dH = dQ + Vdp$

Em uma transformação **isobárica**, temos: $\Delta H = Q$

Exercício 3

Considere o calor específico do ferro c_p (sobre pressão constante). Sabendo que $c_p = 0,12 \text{ cal}/(\text{g}^\circ\text{C})$, qual a variação da energia interna e qual a variação de entalpia de um processo em que se resfria, desde 102°C a 23°C , uma quantidade de ferro de massa igual a 150 g , sob pressão constante de 1 atm .

Solução:

$$\Delta H = Q \int mc_p dT = mc_p(T_f - T_i)$$

$$\Delta H = 150(\text{g}) \times \frac{0,12\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times (23 - 102)(^\circ\text{C}) = -1,42 \times 10^3 \text{cal}$$

A variação da entalpia pode ser calculada:

Exercício 3

A variação da entalpia pode ser calculada:

$$H = U + pV \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Logo, a variação da energia interna pode ser calculada:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV)$$

Como para esse intervalo de temperatura a variação de volume do ferro é completamente desprezível ($\Delta V=0$), obtemos a variação da energia interna igual a variação da entalpia.

$$\Delta U = \Delta H = -1,42 \times 10^3 \text{ cal}$$

Exercício 4

Estime a temperatura alcançada por 0,5 mol de hélio que inicialmente está a 235 K, sob pressão de 1 atm, e é comprimido adiabática e reversivelmente até a pressão de 7 atm. Calcule ΔU , W e ΔH no processo. O calor específico molar a volume constante do hélio é igual a 3 cal/(mol.K) e $R = 2$ cal/(mol.K).

Dados:

$$n = 0,5 \text{ mol}$$

$$T_i = 235 \text{ K}$$

$$T_f = ?$$

$$P_i = 1 \text{ atm}$$

$$P_f = 7 \text{ atm}$$

$$C_p = \text{cal}/(\text{mol.K})$$

$$R = 2 \text{ cal}/(\text{mol.K})$$

Exercício 4

Solução: $PV^\gamma = cte \rightarrow PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

$$P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = cte \rightarrow P \frac{T^\gamma}{P^\gamma} = cte_1 \rightarrow T^\gamma P^{(1-\gamma)} = cte_1$$

$$T^\gamma P^{(1-\gamma)} = CTE$$

Dados:

$$n: 0,5 \text{ mol}$$

$$T_i = 235 \text{ K}$$

$$T_f = ?$$

$$P_i = 1 \text{ atm}$$

$$P_f = 7 \text{ atm}$$

$$C_p = \text{cal}/(\text{mol.K})$$

Fazendo: Estado 1 = Estado 2

$$T^\gamma P^{(1-\gamma)} = T^\gamma P^{(1-\gamma)}$$

$$235^{1,67} 1^{(1-1,67)} = T^{1,67} 7^{(1-1,67)}$$

$$T_f = 512K$$

Exercício 4

$$\Delta U = nc_v \Delta T = 0,5 \times 3 \times (512 - 235) \text{cal} = 416 \text{cal}$$

Para calcular a variação da entalpia, qualquer uma das relações abaixo podem ser usadas

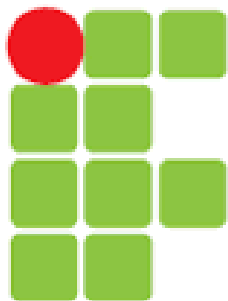
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T = nc_p \Delta T$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = 416 + 0,5 \times 2 \times (512 - 235) = 693 \text{ cal}$$

Como o processo é adiabático, $Q = 0$, $\Delta U = -W$

$$W = -\Delta U = -416 \text{cal}$$

Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



Primeira e Segunda Leis Combinadas

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Primeira e Segunda Leis Combinadas

Combinando a primeira e a segunda leis, obtemos varias relações termodinâmicas importantes. A forma analítica da primeira lei da termodinâmica, em forma diferencial, é

$$dQ = dU + dW$$

A segunda lei afirma que: $W = |Q_q - Q_F|$

A Entropia para um processo cíclico reversível, segundo a 2º

Lei afirma que $ds = \frac{dQ_{ciclo\ rev.}}{T}$

Logo, $dQ_R = TdS$

O trabalho em um processo reversível, para um sistema **P VT**,

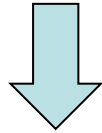
$$dW = pdV$$

Primeira e Segunda Leis Combinadas

Conclui-se, que em qualquer processo reversível infinitesimal, para um sistema **PVT**,

$$dQ = dU + dW$$

$$TdS = dU + pdV$$

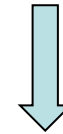


$$TdS = dU + pdV$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

$$dU = TdS - pdV$$



Sistema reversível
infinitesimal –
Sistema fechado

Primeira e Segunda Leis Combinadas

A expressão usual da lei da conservação da energia,

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{mecânico} + W_{Químico}$$

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N$$

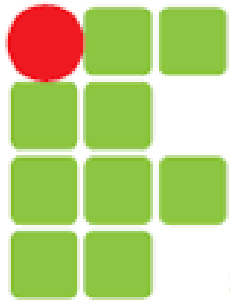
$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad \rightarrow$$

ou

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Se o sistema for aberto, de modo que possa acrescentar ou remover material, a energia se tornará função de N, além de S e V

Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



Postulados da Termodinâmica

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

A formulação axiomática



- Introduzida por Constantin Caratheodory em 1909.
- Conceitos como equilíbrio e entropia são introduzidos na forma de postulados, verificáveis pelo experimento.
- Tem como objetivo final fornecer uma base matemática formal à termodinâmica.
- Serve de base para o formalismo da mecânica estatística moderna.

Os postulados da termodinâmica

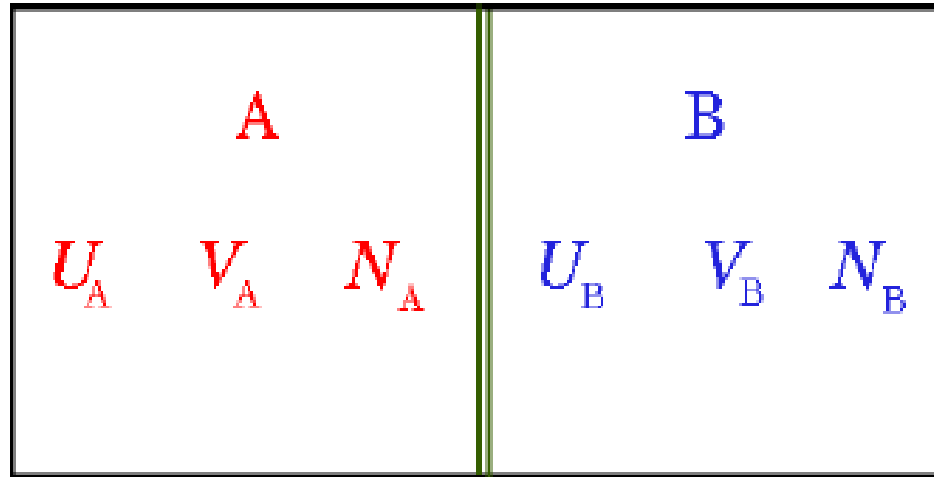
➤ **Sistemas simples**

Sistemas macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, não carregados, grandes o suficiente para que efeitos de superfície possam ser desprezados. Além disto, não estão sob o efeito de campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais.

➤ **Sistema composto**

Formado pela união de dois ou mais sistemas simples, separados por vínculos (em geral paredes) internos ao sistema composto.

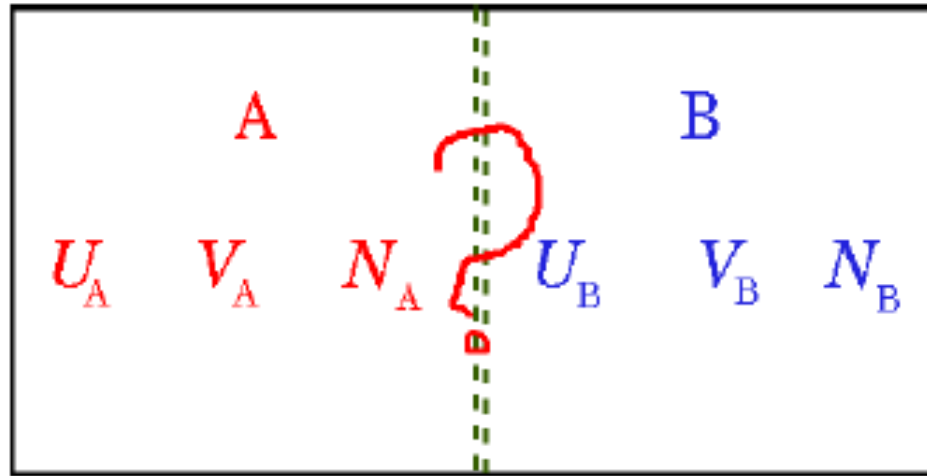
Os postulados da termodinâmica



Postulado I

Existem estados específicos (chamados de **estados de equilíbrio**) de sistemas simples que, **macroscopicamente**, são caracterizados completamente pela energia interna U , o volume V , e o número de moles N_1, N_2, \dots, N_r das componentes químicas.

Os postulados da termodinâmica



O problema fundamental da termodinâmica:

Determinar o estado final de equilíbrio, após a remoção de vínculos internos de um sistema composto. Isto é feito na forma de postulados.

Os postulados da termodinâmica

Postulado II

Existe uma função, chamada de **entropia** S , dos parâmetros extensivos de qualquer sistema composto,

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

definida para todos os **estados de equilíbrio**.

➤ A entropia possui a seguinte propriedade:

*os valores assumidos pelos parâmetros extensivos, na ausência de um vínculo interno, são aqueles que **maximizam** a entropia sobre os possíveis estados de equilíbrio.*

Os postulados da termodinâmica

Postulado III

A entropia de um sistema composto é aditiva sobre os subsistemas que definem o sistema composto,

$$S(U_1, V_1, N_1; U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2),$$

ou seja, é extensiva

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

- A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente com a energia,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} > 0$$

Os postulados da termodinâmica

Postulado IV

A entropia de qualquer sistema se **anula** num estado para o qual

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

ou seja, à temperatura zero.

- Enunciado de Nernst da 3ª lei da termodinâmica!

Os postulados da termodinâmica

A equação fundamental $S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$ obedece aos postulados?

Postulado III:

• é extensiva ?

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (\lambda N \lambda V \lambda U)^{1/3} \\ &= \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (\lambda^3 NVU)^{1/3} \\ &= \lambda \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3} \\ &= \lambda S(U, V, N) \end{aligned}$$

Sim, é aditiva ou **extensiva!**

Os postulados da termodinâmica

A equação fundamental
postulados?

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$$

obedece aos

- $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0 ?$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{3} \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} \frac{NV}{(NVU)^{2/3}} > 0$$

Os postulados da termodinâmica

A equação fundamental $S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$ obedece aos postulados?

- a equação para S pode ser invertida ?

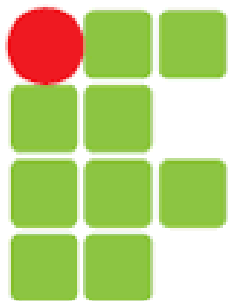
$$U = \frac{1}{NV} \left(\frac{v_0\theta}{R^2}\right) S^3$$

Postulado IV :

- $S = 0$ quando $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0$?

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{3}{NV} \left(\frac{v_0\theta}{R^2}\right) S^2$$

Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



Representações da Termodinâmica

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Primeira Lei da Termodinâmica

A expressão usual da lei da conservação da energia,

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{Mecânico} + W_{Químico}$$

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

ou

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Representação de entropia

Equação fundamental

$$S = S(U, V, N)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN$$

Primeira lei da termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Representação de energia

Equação fundamental $U = U(S, V, N)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \rightarrow \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Equações de estado

Entropia e energia: funções homogêneas de **primeira ordem** (extensivas).

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad \Rightarrow \quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

Derivada de U com relação a S

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

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda T(S, V, N) \rightarrow \mathbf{T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)}$$

Equações de estado

$$T = T(S, V, N)$$

$$p = p(S, V, N)$$

$$\mu = \mu(S, V, N)$$

Funções homogêneas de **ordem zero** ou **variáveis intensivas**:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$$

$$p(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = p(S, V, N)$$

$$\mu(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \mu(S, V, N)$$

T , p e μ não são independentes \rightarrow relação de Gibbs – Duhem

Relações de Euler e Gibbs-Duhem

Formulação de energia (postulado III):

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} N = U$$

Para $\lambda = 1$

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial N} N = U$$

Relação de Euler

$$TS - pV + \mu N = U$$

Relações de Euler e Gibbs-Duhem

$$TS - pV + \mu N = U$$

Forma diferencial da equação de Euler,

$$TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = dU$$

Como,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Logo,

$$***SdT - Vdp + Nd\mu = 0***$$

conhecida como relação de *Gibbs-Duhem*

Exercício 1

Considere um sistema termodinâmico simples em que a energia interna é expressa em termos da entropia, volume e número de moles (parâmetros extensivos) pela seguinte relação:

$$U = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2} \right) \cdot \frac{S^3}{VN}$$

onde v_0 , θ e R^2 são constantes arbitrárias quaisquer.

a) Mostre que esta relação é uma Equação Fundamental do sistema que caracteriza um estado de equilíbrio qualquer do mesmo.

Exercício 1

a) Solução

A energia interna dada por essa expressão é unívoca, contínua, diferenciável e homogênea de 1ª ordem em relação a todos os parâmetros extensivos. Desta forma, esta é uma equação fundamental do sistema.

A partir dela, podemos encontrar a seguinte expressão para a entropia:

$$U = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2} \right) \cdot \frac{S^3}{VN} \quad \rightarrow \quad S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (UVN)^{\frac{1}{3}}$$

A equação da **Entropia S** é uma **Equação Fundamental**.

Exercício 1

b) Encontre as três Equações de Estado para o Sistema. Mostre que elas são homogêneas de ordem zero em relação a S , V e N , isto é, que T , P e μ são parâmetros intensivos.

b) **Solução:**

A diferença total de energia interna em relação aos parâmetros extensivos S , V e N é:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

Exercício 1

Os coeficientes desta expressão são os parâmetros intensivos.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \rightarrow p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \rightarrow \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Utilizando-se a expressão da energia interna, obtemos:

$$U = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2} \right) \cdot \frac{S^3}{VN}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{3v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^2}{VN} \rightarrow T(S, V, N) = \frac{3v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^2}{VN}$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^3}{V^2 N} \rightarrow p(S, V, N) = \frac{v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^3}{V^2 N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = - \frac{v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^3}{VN^2} \rightarrow \mu(S, V, N) = - \frac{v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^3}{VN^2}$$

Exercício 1

Para verificarmos se são homogêneas de ordem zero:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{3v_0\theta}{R^2} \cdot \frac{(\lambda S)^2}{\lambda V \lambda N} = T(S, V, N)$$

$$p(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{v_0\theta}{R^2} \cdot \frac{(\lambda S)^3}{(\lambda V)^2 \lambda N} = p(S, V, N)$$

$$\mu(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = -\frac{v_0\theta}{R^2} \cdot \frac{(\lambda S)^3}{\lambda V (\lambda N)^2} = \mu(S, V, N)$$

Portanto **T**, **P** e **μ** são **parâmetros intensivos**, ou seja, **independentes do tamanho do sistema**.

Exercício 1

c) Encontre o potencial químico μ em função de T , V e N .

c) **Solução:** isola-se a entropia na equação da temperatura e substitui-se na equação do potencial químico.

$$T = \frac{3v_0\theta}{R^2} \cdot \frac{S^2}{VN} \rightarrow S = \left(\frac{R^2}{3v_0\theta} \right)^{\frac{1}{2}} (TVN)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu = -\frac{v_0\theta}{R^2} \cdot \frac{S^3}{VN^2} \rightarrow \mu = -\frac{v_0\theta}{R^2} \cdot \frac{1}{VN^2} \cdot \left(\frac{R^2}{3v_0\theta} \right)^{\frac{1}{2}} (TVN)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu = -\left(\frac{R^2}{27v_0\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T^3V}{N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Exercício 2

Considere um sistema termodinâmico que é governado pela seguinte Equação Fundamental na representação da entropia

$$S = \frac{RUV}{N} - \frac{RN^3}{UV}$$

a) Encontre as três Equações de Estado para este sistema e mostre que elas são homogêneas de ordem zero.

a) **Solução:**

A Equação Fundamental do sistema em questão está expressa na representação da entropia, ou seja: $S = S(U, V, N)$. Assim, as Equações de Estado podem ser calculadas:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Exercício 2

$$S = \frac{RUV}{N} - \frac{RN^3}{UV}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{RV}{N} + \frac{RN^3}{U^2V} \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, N) = \frac{RV}{N} + \frac{RN^3}{U^2V}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{RU}{N} + \frac{RN^3}{UV^2} \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{p}{T}(U, V, N) = \frac{RU}{N} + \frac{RN^3}{UV^2}$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{RUV}{N^2} - \frac{3RN^2}{UV} \rightarrow \frac{\mu}{T} = \frac{\mu}{T}(U, V, N) = \frac{RUV}{N^2} + \frac{3RN^2}{UV}$$

É fácil verificar que as equações são homogêneas de ordem zero. Se multiplicarmos U , V e N por λ , as variáveis intensivas $1/T$, p/T e μ/T não sofrem nenhuma alteração.

Exercício 2

b) Mostre que a temperatura é positiva intrinsecamente.

b) **Solução:**

Da expressão

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, N) = \frac{RV}{N} + \frac{RN^3}{U^2V}$$

podemos tirar a seguinte conclusão:

- quaisquer que sejam os valores de **U**, **V** e **N**, temos que, **T > 0**, ou seja, a temperatura é intrinsecamente positiva.

Exercício 3

Considere um sistema termodinâmico simples com a seguinte Equação Fundamental

$$U = \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \cdot \frac{S^4}{NV^2}$$

Verifique se esta expressão satisfaz a Equação de Euler

$$U = TS - pV + \mu N$$

Exercício 3

Solução:
$$U = \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \cdot \frac{S^4}{NV^2} \qquad U = TS - pV + \mu N$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \frac{4S^3}{NV^2} \qquad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \frac{2S^4}{NV^3}$$

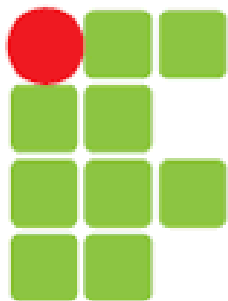
$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \frac{S^4}{N^2 V^2}$$

$$U = TS - pV + \mu N = \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \left(\frac{4S^4}{NV^2} - \frac{2S^4}{NV^2} - \frac{S^4}{NV^2} \right) =$$

$$U = \left(\frac{v^2_0 \theta}{R^3} \right) \frac{S^4}{NV^2}$$

A equação fundamental satisfaz a equação de Euler

Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



Potenciais Termodinâmicos

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Energia livre de Helmholtz U[T]

Formulação de energia: $U = U(S, V, N)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dU = d(TS) - SdT - pdV + \mu dN$$

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Potencial de Helmholtz



$$\boxed{F = U - TS}$$

Energia livre de Helmholtz $U[T]$

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Como $F = F(T, V, N)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad e \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

Energia livre de Helmholtz $U[T]$

Diferenciando a equação: $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Usando a 1ª Lei: $dU = TdS - pdV$

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dF = -SdT - dW$$

Em uma transformação isotérmica infinitesimal, a variação infinitesimal da energia livre de Helmholtz é dada por: $dF = -dW$

Em uma transformação **isotérmica finita**, a energia livre de Helmholtz mede o trabalho que pode ser extraído do sistema, com o sinal negativo:

$$\Delta F = -W$$

Energia livre de Helmholtz U[T]

No caso da transformação **isotérmica finita de um gás ideal**, verificamos que a variação da energia livre de Helmholtz é dada por:

$$\Delta F = -W = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

No caso da transformação **infinitesimal isocórica**, a variação infinitesimal da energia livre é dada por:

$$dW = pdV = 0 \quad \longrightarrow \quad dF = -SdT$$

Entalpia H U[p]

Formulação de energia: $U = U(S, V, N)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

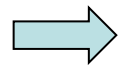
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dU = Tds - d(pV) + Vdp + \mu dN$$

$$d(U + pV) = dH = TdS + VdP + \mu dN$$

Entalpia



$$\mathbf{H = U + pV}$$

$$H = H(S, p, N)$$

Entalpia H U[p]

$$d(U + pV) = dH = TdS + VdP + \mu dN$$

Como $H = H(S, p, N)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad e \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

Potencial de Gibbs $U[T, p]$

Formulação de energia: $U = U(S, V, N)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dU = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp + \mu dN$$

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

P. de Gibbs \rightarrow

$$\boxed{G = U - TS + pV}$$

$$G = G(T, p, N)$$

Potencial de Gibbs $U[T, p]$

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$G = G(T, p, N)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} dN$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad e \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu$$

Grande potencial $U[T, \mu]$

Formulação de energia: $U = U(S, V, N)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{Mecânico}} + W_{\text{Químico}}$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dU = d(TS) - SdT - pdV + d(\mu N) - Nd\mu$$

$$d(U - TS - \mu N) = dU[T, \mu] = -SdT - pdV - Nd\mu$$

G. Potencial \Rightarrow

$$U[T, \mu] = \Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

Relação entre o Potencial de Gibbs e a Entalpia

Entalpia: $H = U + pV$

Potencial de Gibbs: $G = U - TS + pV = U + pV - TS$

Logo: **$G = H - TS$**

Diferenciando: $dG = dH - TdS - SdT$

Diferenciando a entalpia: $dH = dU + pdV + Vdp$

A 1ª lei pode ser escrita na forma completa (incluindo todos os tipos de trabalhos):

$$dU = TdS - pdV - dW'$$

$dW' \rightarrow$ corresponde ao trabalho de natureza não – mecânico

Relação entre o Potencial de Gibbs e a Entalpia

Substituindo a 1ª lei: $dU = TdS - pdV - dW'$

na Entalpia, $dH = dU + pdV + Vdp$

obtemos: $dH = TdS + Vdp - dW'$

como, $dG = dH - TdS - SdT$

resulta, $dG = -SdT + Vdp - dW'$

Quando levamos em conta apenas o trabalho mecânico, a equação se reduz a:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Exercício 1

Em uma expansão isotérmica reversível, a 23 °C, o volume de 0,01 mol de hidrogênio passou de 0,30 L para 3,0 L. Qual a variação de **G** e de **F**? Qual o trabalho máximo que se pode obter do gás nessa transformação?

Solução:

Em uma expansão isotérmica, a equação $dG = -SdT + Vdp$

se reduz a: $dG = Vdp$

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$\Delta G = \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Exercício 1

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\Delta G = 0,01 \text{ mol} \cdot 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0,30 \text{ L}}{3,00 \text{ L}} \right) = -13,6 \text{ cal}$$

Para calcular o valor da **variação de F**

$$F = U - TS$$

diferenciando: $dF = dU - TdS - SdT$

1° lei: $dU = TdS - pdV$

resulta: $dF = -SdT - pdV$

Exercício 1

Em uma expansão isotérmica, a equação $dF = -SdT - pdV$

se reduz a: $dF = -pdV$

$$dF = -pdV$$

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$\Delta F = -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta F = -0,01 \text{ mol} \cdot 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{3,00 \text{ L}}{0,30 \text{ L}} \right) = -13,6 \text{ cal}$$

Exercício 1

$$dF = -SdT - pdV = -SdT - dW$$

Em uma transformação isotérmica infinitesimal, a variação infinitesimal da energia livre de Helmholtz é dada por:

$$dF = -dW$$

Portanto, em uma transformação isotérmica finita, a variação da energia livre de Helmholtz mede o trabalho, com sinal negativo:

$$\Delta F = -W \text{ (processo isotérmico)}$$

$$W = -\Delta F = 13,6cal$$

Exercício 2

Determine a variação da energia livre de Gibbs (G) e a variação da energia livre de Helmholtz (F) em um processo de compressão isotérmica, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 100 mL de mercúrio, em que a pressão varia de 1 até 50 atm .

Solução:

Mostramos, que quando levamos em conta apenas o trabalho mecânico a equação da energia livre de Gibbs pode ser escrita como: $dG = -SdT + Vdp$

Como o processo é isotérmico, a equação se reduz para $dG = Vdp$

Considerando que o volume seja constante, podemos escrever:

$$\Delta G = V(p_2 - p_1)$$

$$\Delta G = V(p_2 - p_1) = 100 \cdot 10^{-6} (50 - 1) \cdot 10^5 = 490\text{ J} = 118\text{ cal}$$

Exercício 2

Em uma transformação isotérmica infinitesimal, a variação infinitesimal da energia livre de Helmholtz é dada por:

$$dF = -dW = -pdV$$

Como consideramos V constante, concluímos que: $\Delta F = 0$