

## LEIS DA TERMODINÂMICA

### 1 – INTRODUÇÃO

Como vimos na aula 1, a termodinâmica pode ser definida como o estudo das relações entre as propriedades que caracterizam um dado estado do sistema e os processos responsáveis por mudanças em sua vizinhança.

Na química, a compreensão de vários sistemas macroscópicos presentes em nosso cotidiano envolve o estudo da termodinâmica clássica, cujo pensamento é predominantemente dedutivo. Esta se desenvolveu em parte a partir de certas premissas e conceitos fundamentais, de natureza empírica, resultantes de observações experimentais (Aula 1 – Química III).

Nesta aula iremos revisar muitos conceitos já trabalhados em Química II, logo será fundamental que você tenha releia e tenha sempre em mãos as aulas 5, 6 e 7 da mesma. Você também irá precisar dos mapas conceituais pedido na aula 0 e de vários conceitos trabalhados na aula 1.

A primeira lei da termodinâmica,  $dU = \delta q + \delta w$ , é a lei de conservação de energia. Ela estabelece que haja um fluxo de energia, na forma de trabalho e/ou calor, durante uma mudança de estado. Entretanto ela nada diz a respeito da espontaneidade de um processo, isto é, ela não fornece informação sobre o sentido preferencial deste fluxo de trabalho ou sobre a fonte de calor do mesmo. Disto trata a segunda lei.

As questões não elucidadas pela primeira Lei serão respondidas pela segunda Lei da Termodinâmica, que estabelece um critério de espontaneidade nas mudanças de estado. A segunda Lei da Termodinâmica reconhece duas classes de processos: os espontâneos e os não-espontâneos. Os indícios experimentais apontam para o fato de que toda mudança de estado espontânea é acompanhada por dispersão desordenada da energia.

A fim de se estudar a termodinâmica, divide-se o universo em duas partes: o sistema que se deseja estudar e suas vizinhanças. O que separa as duas partes é a fronteira. Se a matéria pode ser transferida através da fronteira, diz-se que o

sistema é aberto, caso contrário ele é fechado. Sistemas abertos e fechados podem trocar energia com as respectivas vizinhanças. Um sistema isolado é aquele que não pode trocar energia por qualquer das formas acima.

## 2 – REVISÃO DA PRIMEIRA LEI

Como já visto em química II, uma grandeza fundamental em termodinâmica é o trabalho. Há trabalho sempre que um corpo é deslocado contra uma força que se opõe ao seu deslocamento. Lembre-se que a energia de um sistema pode ser definida como a capacidade que este tem de realizar trabalho, de tal sorte que se o sistema realiza trabalho diminuindo sua energia interna, diminui também a capacidade de realizar trabalho.

A energia do sistema também pode se alterar devido a uma diferença de temperatura. Diz-se assim que a energia foi transferida na forma de calor. A fronteira que permite este tipo de troca é dita diatérmica. Uma fronteira que não permite a troca de calor é chamada de adiabática. O sentido do fluxo de energia na forma de calor é dado pela diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças, de tal modo que a energia flui da região de maior temperatura para a de menor temperatura.

Do ponto de vista molecular, a energia interna de um sistema é a soma das energias cinéticas e potenciais das moléculas que o constituem. A variação de energia de um sistema entre os estados inicial e final é simbolizada por:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

A energia interna é uma função de estado, pois seu valor depende somente do estado do sistema e não do processo que o levou a este estado.

Verifica-se experimentalmente que a energia interna de um sistema pode ser alterada seja pelo trabalho efetuado sobre ou extraído do sistema, seja pelo aquecimento ou resfriamento do mesmo. Estas observações são atualmente

conhecidas como primeira lei da termodinâmica que pode ser expressa como: “A energia interna de um sistema isolado permanece constante”.

Matematicamente temos:

$$\Delta U = q + w$$

Onde  $q$  é o calor trocado e  $w$  o trabalho efetuado. Nesta expressão adotou-se a chamada convenção aquisitiva que faz  $q > 0$  e  $w > 0$  se a energia é transferida para o sistema como trabalho.

Embora a energia interna seja uma função de estado do sistema, o calor trocado ou o trabalho efetuado não o são individualmente. A expressão matemática da primeira lei para modificações infinitesimais fica:

$$dU = \delta q + \delta w$$

O símbolo  $\delta$  indica diferencial não exata, ou seja, de quantidades que quando integradas dependem da curva indicadora do processo, que liga os estados inicial e final, como é o caso de calor e trabalho. A energia interna recebe o símbolo  $d$  de diferencial exata, uma vez que não depende do processo e sim dos estados inicial e final. Dentre os diversos tipos de trabalho, vamos nos concentrar nos de expansão e compressão.

Partindo da definição de trabalho  $\delta w = -Fdz$  e imaginando que temos um pistão de área  $A$  que se desloca contra uma pressão externa,  $p_{ext}$ , então  $F = p_{ext}A$ .

Assim  $\delta w = -p_{ext}Adz$ , porém  $Adz$  é igual à variação de volume  $dV$ . Deste modo:

$$\delta w = -p_{ext}dV$$

ou

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ext}dV$$

Se  $p_{ext} = 0$ , temos uma expansão livre, ou seja, no vácuo, e pela expressão anterior,  $w = 0$ .

Se  $p_{ext}$  for constante, temos:

$$w = -p_{ext}(V_f - V_i) = -p_{ext}\Delta V$$

Esse processo pode ainda ser reversível, ou seja, pode ocorrer em sucessivas etapas em equilíbrio, de modo que  $p_{ext}$  seja em cada etapa igual à pressão,  $p$ , do gás. Logo:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p \, dV$$

A questão agora é termos uma função de estado para  $p$ . Se estivermos trabalhando como um gás ideal, teremos:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \, dV$$

Logo, a T constante:

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Consideremos agora as trocas térmicas. Da expressão da energia interna temos que se não houver trabalho de expansão nem trabalho de outra natureza, tem-se  $dU = \delta q_V$ , onde o índice  $V$  indica que estamos a volume constante. Para uma variação finita  $\Delta U = q_V$ .

As trocas térmicas se dão devido a uma diferença de temperatura, de tal sorte que o calor gerado é proporcional a esta diferença:  $\Delta U = q_V \propto \Delta T$ . Define-se a capacidade calorífica a volume constante como:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Daí  $dU = C_V dT$  (a  $V$  constante).

No entanto, a variação de energia interna não é igual ao calor recebido se o volume não for constante. Neste caso o calor fornecido a pressão constante será igual à variação de outra propriedade termodinâmica, a entalpia,  $H$ .

A entalpia é matematicamente definida como  $H \equiv U + pV$ . Como  $U$ ,  $p$  e  $V$  são funções de estado, a entalpia também o é.

Consideremos agora as variações infinitesimais:

$$H = U + pV$$

$$dH = d(U + pV)$$

$$dH = dU + d(pV)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp + dp dV$$

Como  $(dp dV) \approx 0$  e  $dU = \delta q + \delta w$  temos:

$$dH = \delta q + \delta w + pdV + Vdp$$

Se o único tipo de trabalho for o de expansão, e o sistema estiver em equilíbrio mecânico com as vizinhanças,  $\delta w = -pdV$ , logo:

$$dH = \delta q - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = \delta q + Vdp$$

Se a pressão for constante, então:  $dH = \delta q_p$  ou  $\Delta H = q_p$ . Assim, define-se capacidade calorífica a pressão constante como:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Assim, a  $p$  constante:

$$dH = C_p dT$$

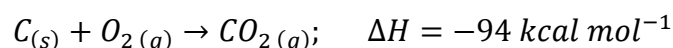
Discutiremos agora uma aplicação da entalpia: a termoquímica, que é o estudo das quantidades de calor produzidas (liberadas) ou consumidas (absorvidas) durante as reações químicas.

Como  $\Delta H = q_p$ , tem-se  $\Delta H < 0$  (negativo) para reações exotérmicas, onde o calor migra do sistema para o universo (liberam energia/calor) e  $\Delta H > 0$  (positivo) para reações endotérmicas, onde o calor migra do universo para o sistema (absorvem energia/calor).

Substâncias diferentes geram sistemas diferentes com energias diferentes. A diferença de energia que existe entre os reagentes (início) e os produtos (final) é que faz a reação liberar ou absorver calor.

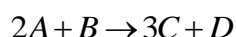
Ilustramos as reações através de equações termoquímicas. Nestas, além de representarmos os reagentes e os produtos em seus respectivos estados físicos (s=sólido, l=líquido e g=gasoso) também indicamos o calor trocado na reação.

Exemplo:



As variações de entalpia são normalmente registradas para processos que ocorrem em condições consideradas padrão. O estado padrão de uma substância numa certa temperatura (normalmente 298,15 K) é aquele da substância pura sob pressão de 1bar. A variação de entalpia padrão é indicada por  $\Delta H^\ominus$ .

Para as reações químicas temos as entalpias padrão de reação,  $\Delta_r H^\ominus$ . Por exemplo, para a reação:



$$\Delta_r H^\theta = [3\bar{H}^\theta(C) + \bar{H}^\theta(D) - 2\bar{H}^\theta(A) - \bar{H}^\theta(B)]$$

Onde  $\bar{H}^\theta$  representa a entalpia molar padrão.

Em geral:

$$\Delta_r H^\theta = \sum_{\text{produtos}} \nu \bar{H}^\theta - \sum_{\text{reagentes}} \nu \bar{H}^\theta$$

onde  $\nu$  são os coeficientes estequiométricos.

Experimentalmente são utilizados calorímetros para medir a quantidade de calor que é liberada ou absorvida durante uma transformação química. Na prática algumas medidas são complicadas de se fazer em um calorímetro, então é feito o cálculo teórico, pela lei de Hess.

A lei de Hess, modo teórico de se calcular a entalpia, é uma consequência imediata da primeira lei, e diz que: “A entalpia padrão de uma reação é igual à soma das entalpias padrões das reações parciais em que a reação puder ser dividida”. A base termodinâmica desta lei é a independência de  $\Delta_r H^\theta$  em relação ao processo.

Ou seja, na variação de energia térmica de um fenômeno não interessa o estado intermediário, só me interessa o estado final e o estado inicial. A lei de Hess garante que é possível somar equações químicas como se fossem equações matemáticas.

A entalpia padrão de formação,  $\Delta_f H^\theta$ , de uma substância é a entalpia padrão da reação de formação do composto a partir dos respectivos elementos, cada qual no seu estado de referência. O estado de referência de um elemento é o seu estado mais estável, numa certa temperatura, sob pressão de 1bar.

A  $\Delta_f H^\theta$  dos elementos nos estados de referência é zero. Assim, podemos escrever  $\Delta_r H^\theta$  a partir de  $\Delta_f H^\theta$ :

$$\Delta_r H^\theta = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f H^\theta - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f H^\theta$$

Os valores de  $\Delta_r H^\theta$  em duas temperaturas diferentes estão relacionados por:

$$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\theta dT$$

Onde:

$$\Delta_r C_p^\theta = \sum_{\text{produtos}} \nu \bar{C}_p^\theta - \sum_{\text{reagentes}} \nu \bar{C}_p^\theta$$

Em que  $\bar{C}_p^\theta$  são as capacidades caloríficas molares a pressão constante dos produtos e reagentes.

### 3 – SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA:

Na sessão 2 revisamos a primeira lei da termodinâmica. Vimos que ela é uma lei de conservação de energia e não prevê um sentido preferencial para o fluxo de energia, ou seja, ela nada diz a respeito da espontaneidade de um processo. Logo, seria útil que o sistema dispusesse de uma ou mais propriedades que variassem em um determinado sentido quando a mudança de estado fosse espontânea (natural), e que além disso considere se elas são reversíveis ou irreversíveis. Observe que os enunciados da segunda lei sempre enfatizam a impossibilidade de certos tipos de máquinas operarem em processos cíclicos mono térmicos.



### 3.1 – Entropia:

Quem nos fornece essa análise é a segunda lei, e para tal precisaremos definir uma função de estado chamado entropia,  $S$ . A entropia é uma função de estado que relaciona a capacidade de um sistema de trocar calor por unidade de temperatura. Além de indicar o sentido espontâneo de uma mudança de estado, ela deve considerar se o processo é reversível ou irreversível.

Ela é associada à dispersão de energia de forma desordenada. Por isso sua definição está associada ao calor, que proporciona um aumento do movimento caótico das partículas do sistema. Podemos entender a dependência da entropia com a temperatura segundo o seguinte raciocínio, quando a temperatura é alta já há no sistema um alto grau de desordem e uma transferência adicional de calor causará pouco aumento na desordem.

No entanto, se a temperatura é baixa, o sistema está razoavelmente ordenado e qualquer transferência de calor provocará um aumento significativo na desordem. Daí o fato de  $\Delta S$  variar de forma inversamente proporcional à  $T$ .

Existem diversas maneiras de enunciarmos a segunda Lei, uma delas é:

“A entropia de um sistema isolado aumenta numa transformação espontânea”

$$\Delta S_{total} > 0$$

Lembre-se que  $\Delta S_{total}$  representa a variação de entropia total, ou seja, a soma entre a variação de entropia do sistema e a variação de entropia das vizinhanças. Vamos então tentar ser mais formais ao definir a entropia.

A segunda Lei nos diz que, uma transformação é espontânea se  $dS_{total} > 0$ . Que matematicamente equivale a dizer:

$$dS + dS_{viz.} > 0 \text{ ou } dS > -dS_{viz.}$$

Lembre-se que o índice “viz.” se refere às vizinhanças.

Como todo o calor que o sistema recebe vem das vizinhanças, temos:

$$\delta q_{viz.} = -\delta q$$

ou seja:

$$dS_{viz.} = -\frac{\delta q}{T}$$

Mas:  $dS > -dS_{viz.}$ , então ao substituírmos obtemos:

$$dS > \frac{\delta q}{T}$$

Se o sistema está isolado,  $\delta q = 0$ , e conseqüentemente  $dS \geq 0$ , assim:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Conhecida como desigualdade de Clausius. Onde a igualdade é válida para processos reversíveis.

Assim podemos definir termodinamicamente a variação de entropia, para um processo reversível em equilíbrio, pela expressão:

$$dS_{rev.} = \frac{\delta q_{rev.}}{T}$$

Que se converte, para uma transformação finita, em:

$$\int_i^f dS_{rev.} = \int_i^f \frac{\delta q_{rev.}}{T}$$

$$\Delta S_{rev.} = \frac{q_{rev.}}{T}$$

onde  $q_{rev.}$  é o calor trocado num processo reversível e T é a temperatura.

Neste momento torna-se interessante avaliarmos a variação da entropia em determinados processos, tal como fizemos para a energia interna e para a entalpia.

### Transformações reversíveis

$$dS_{rev.} = dS$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev.}}{T} \Rightarrow \text{calor trocado em um processo reversível na temperatura } T$$

### Transformações irreversíveis

Em processos irreversíveis a entropia recebida pelo sistema, proveniente da vizinhança ( $dS_{viz.}$ ) e consequente externo ao mesmo, é inferior à variação de entropia apresentada pelo sistema ( $dS$ ).

$$dS_{total, irrev.} = dS + dS_{viz.} \geq 0$$

$$dS_{irrev.} \geq \frac{\delta q}{T} \Rightarrow \text{Desigualdade de Clausius}$$

Efetivamente não é possível determinar com precisão a variação de entropia de um processo irreversível.

Observe que a variação de entropia de um sistema submetido a um processo irreversível é proveniente de dois tipos de contribuição:

- a. A variação de entropia das vizinhanças,  $dS_{viz.}$ ;
- b. A variação de entropia produzida pelo próprio sistema,  $dS$ .

Que tal agora analisarmos algumas situações específicas?

### Transformação adiabática irreversível

Em processos irreversíveis a variação de entropia recebida pelo sistema (da vizinhança), é inferior à variação de entropia apresentada pelo sistema, o que equivale a dizer:

$$dS + dS_{viz.} > 0 \text{ ou } dS > -dS_{viz.}$$

### Transformação adiabática irreversível

Um sistema que sofre uma transformação adiabática irreversível tem  $\dot{dq} = 0$ , logo:

$$dS \geq \frac{\dot{dq}}{T} \Rightarrow dS \geq 0$$

Como não há troca térmica:

$$dS_{tot.} = 0$$

### Expansão isotérmica irreversível de um gás ideal

Outro exemplo é o da expansão isotérmica irreversível de um gás ideal ( $dU=0$ ), neste caso,  $\dot{dq} = -\dot{dw}$ . Se a expansão for contra o vácuo  $\dot{dw}=0$ , logo  $\dot{dq}=0$ , assim  $dS \geq 0$ .

### Resfriamento espontâneo

Em um resfriamento espontâneo, temos:

$$dS = \frac{\dot{dq}}{T_1} - \frac{\dot{dq}}{T_2} = \dot{dq} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Como  $T_2 > T_1$  tem-se  $dS \geq 0$ .

### 3.2 – Ciclo de Carnot:

Até aqui trabalhamos admitindo a entropia como sendo função de estado. Para prová-lo é preciso mostrar que a integral de  $dS$  é zero ao longo de um ciclo arbitrário:

$$dS = \oint \frac{dq_{rev.}}{T} = 0$$

Isso pode ser feito através do ciclo de Carnot, ciclo reversível constituído por quatro etapas, duas isotérmicas e duas adiabáticas. Em processos cíclicos o estado inicial é igual ao estado final, consequentemente a variação de energia é nula. Para um gás ideal, o ciclo de Carnot pode ser esquematizado conforme apresentado na figura 1.

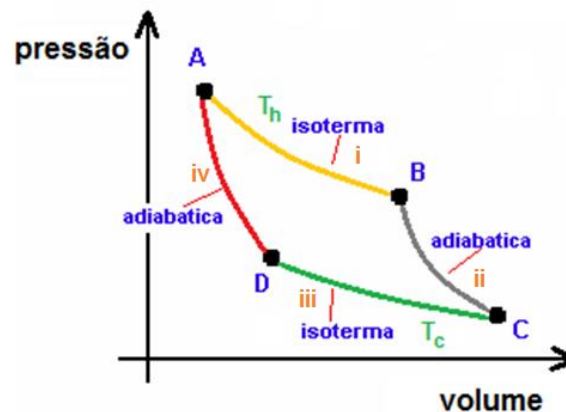


Figura 1 – Representação esquemática do ciclo de Carnot, em um diagrama *versus V*, para um gás ideal.

Resumo do Ciclo de Carnot:

- O gás é colocado em um reservatório de calor quente;
- O gás é retirado do reservatório de calor quente e isolado;
- O isolamento é removido e o gás é colocado em outro reservatório de calor frio.
- O gás é removido do reservatório frio e é novamente isolado.

A partir deste raciocínio percebe-se a impossibilidade de em um sistema com um único reservatório de calor, ou seja, mono térmico, converter calor em trabalho. De fato, os enunciados da segunda lei sempre enfatizam a impossibilidade de certos tipos de máquinas operarem nesse classe de processos:

**KELVIN:** é impossível produzir trabalho nas vizinhanças usando um processo cíclico conectado a um único reservatório de calor.

**CLAUSIUS:** é impossível imaginar uma máquina que, trabalhando em um ciclo não produza outro efeito que não a transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio, ou seja, de um reservatório de maior temperatura para outro de menor temperatura.

**THOMSON:** é impossível que uma máquina térmica, ao trabalhar em um ciclo, não produza outro efeito que não a extração de calor de um reservatório e a execução de uma mesma quantidade de trabalho.

**PLANCK:** é impossível para uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito a produção de trabalho à custa de calor de uma única fonte.

Então vamos lá, as etapas 2 e 4 são respectivamente uma expansão e uma compressão adiabáticas. Como não há troca de calor a entropia é nula nestas etapas. A temperatura, porém, muda de  $T_h$  para  $T_c$  em 2, bem como de  $T_c$  para  $T_h$  em 4, com  $T_h > T_c$ .

As etapas 1 e 3 são respectivamente uma expansão<sup>1</sup> e uma compressão isotérmica. Na primeira a variação de entropia é  $q_h/T_h$  e na segunda é  $q_c/T_c$ , como mostra a figura 1.

Assim, a variação da entropia total para o Ciclo de Carnot será:

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = \frac{q_h}{T_h} - \frac{q_c}{T_c} = 0$$

---

<sup>1</sup> **EXPANSÃO ISOTÉRMICA** em uma expansão isotérmica, a mudança de estado se processa em um reservatório quente de calor. Neste sistema a temperatura é mantida constante, independente das trocas de calor entre sistemas e vizinhanças.

Resumindo, precisamos demonstrar que a solução da seguinte integral

$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$  é zero. Para que isso aconteça a igualdade  $\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$  tem que ser

verdadeira, pois assim, a variação total da entropia para o Ciclo de Carnot será

$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = \frac{q_h}{T_h} - \frac{q_c}{T_c} = 0$ , que é o resultado procurado. Para tal precisamos

estabelecer uma escala de temperatura que seja independente das propriedades de cada substância.

Com esse intento vamos considerar a temperatura como diretamente proporcional à magnitude do calor trocado com o reservatório de calor do Ciclo de Carnot, isto é  $T \propto |q|$ . Ao fazer essa aproximação, por analogia, a igualdade

$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$  não parece impossível.

$$T \propto |q| \quad \therefore \quad \begin{array}{c} |q| \propto T \\ \downarrow \\ \frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \end{array}$$

De fato, as propriedades de máquinas reversíveis demonstram que é possível estabelecer uma escala de temperatura que seja independente das propriedades de cada substância.

Sabemos que, por definição que, a escala termodinâmica de temperatura ou escala absoluta de temperatura, elaborada por Kelvin, considera o rendimento,  $\eta$ , do Ciclo de Carnot como:

$$\eta = \frac{w_{ciclo}}{q_c}$$

Mas:

$$w_{ciclo} = q_c - q_h$$

Substituindo:

$$\eta = \frac{w_{ciclo}}{q_c} = \frac{q_c - q_h}{q_c} = 1 - \frac{q_h}{q_c}$$

Ou seja, a máquina de Carnot apresenta tanto o rendimento  $\eta$  quanto a razão  $\left(\frac{q_h}{q_c}\right)$  entre os calores dos reservatórios calculados em função de  $q$  e  $w$ . Estas quantidades são funções da temperatura e, portanto, podem ser utilizadas para estabelecer uma escala de temperatura. Sendo assim, desde que todas as máquinas térmicas operem no intervalo entre  $T_c$  e  $T_h$  todas terão o mesmo rendimento  $\eta$ , já que  $\eta$  é função apenas da temperatura. Matematicamente:

$$|q| \propto T \quad T = \frac{|q|}{Const}$$

$$|q_c| \propto T_c \quad T_c = \frac{|q_c|}{Const}$$

$$|q_h| \propto T_h \quad T_h = \frac{|q_h|}{Const}$$

Assim:

$$\eta = 1 - \frac{q_h}{q_c} = 1 + \frac{T_h}{T_c}$$

Logo:

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$$

Ao deduzir a equação de rendimento de uma máquina térmica, Carnot chegou ao segundo princípio da termodinâmica, pois quando duas fontes de calor apresentam a mesma temperatura, equivalendo assim a uma única fonte, o rendimento do ciclo é nulo. Ou seja,  $dS$  é uma diferencial exata e, portanto,  $S$  é uma função de estado, que é o resultado procurado.

Sabemos que a transformação é espontânea se  $dS_{total} > 0$ . Logo:

$$dS + dS_{viz.} > 0$$

ou

$$dS > -dS_{viz.}$$



Onde o índice se refere às vizinhanças.

Sabemos que  $dq_{viz.} = -dq$ , pois todo o calor que o sistema recebe vem das vizinhanças, logo:

$$dS_{viz.} = -\frac{dq}{T}$$

Mas:  $dS > -dS_{viz.}$ , assim:

$$dS > \frac{dq}{T}$$

Se o sistema está isolado  $dq = 0$ , essa transformação é reversível, temos:

$$dS = dS_{viz.}$$

$$dS = \frac{dq_{rev.}}{T} \Rightarrow \text{calor trocado em um processo reversível na temperatura } T$$

Em um processo adiabático, não há troca térmica,  $dS_{tot.} = 0$  e conseqüentemente

$$dS \geq \frac{dq}{T} \Rightarrow dS \geq 0, \text{ que é o conteúdo da segunda lei.}$$

Assim, para a expansão isotérmica irreversível de um gás ideal teremos:

$$dS_{irrev.} = dS_{viz.} + dS$$

Em processos irreversíveis, a entropia da vizinhança  $dS_{viz.}$  é inferior à variação de entropia  $dS$  apresentada pelo sistema. Além disso  $dq = -dw$ , assim se a expansão for contra o vácuo  $dw = 0$ , logo  $dq = 0$ . Conseqüentemente:

$$dS_{irrev.} \geq 0$$

Finalmente no resfriamento espontâneo, temos:

$$dS = \frac{\delta q}{T_c} - \frac{\delta q}{T_h} = \delta q \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$$

Como  $T_h > T_c$  tem-se  $dS \geq 0$ .

O que nos leva a desigualdade de Clausius:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

### 3.3 – Variação da entropia com as variações de um sistema:

A primeira e a segunda Leis podem ser combinadas em uma única expressão analítica, tanto no caso de processos reversíveis quanto irreversíveis. Neste momento torna-se interessante avaliarmos a variação da entropia em determinados processos, tal como fizemos para a energia interna e para a entalpia.

#### Primeira Lei:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Da primeira lei temos para uma expansão reversível:

$$dU = \delta q + \delta w \quad \therefore \quad dU = \delta q_{rev} - p dV$$

#### Segunda Lei:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Da segunda lei temos para uma expansão reversível:

$$dS = \frac{\delta q_{rev.}}{T} \rightarrow \delta q_{rev.} = TdS$$

Substituindo temos:

$$dU = TdS - pdV$$

Logo:

$$TdS = dU + pdV$$

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

*Equação Fundamental da Termodinâmica*

De acordo com a equação acima, existem dois modos independentes de variar a entropia:

- a. Variando o volume e mantendo a energia constante, teremos  $dV$  positivo e  $dU$  igual a zero, assim:

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

$$dS = \frac{p}{T}dV$$

- b. Variando a energia e mantendo o volume constante, teremos  $dU$  positivo e  $dV$  igual a zero, assim:

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

$$dS = \frac{1}{T} dU$$

Em suma, em condições de volume constante, o aumento de energia ocasiona um aumento de entropia desse sistema. Entretanto, desde que não se possa controlar a variação de energia,  $\Delta U$ , é mais conveniente expressar a variação de entropia,  $\Delta S$ , em função de  $T$  e  $V$  e de  $T$  e  $p$ .

Temos da definição de entalpia que:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Logo:

$$dU = dH - pdV - Vdp$$

Substituindo em:

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

Temos:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad \text{mas: } dU = dH - pdV - Vdp$$

Assim:

$$dS = \frac{1}{T} (dH - pdV - Vdp) + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{p}{T} dV - \frac{V}{T} dp + \frac{p}{T} dV$$

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp}$$

**Fazendo a entropia como função da temperatura e do volume temos:**

$$S \rightarrow S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Mas:

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

Logo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\frac{1}{T} \partial U + \overbrace{\frac{p}{T} \partial V}^{V=const.}}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\frac{1}{T} \partial U + \frac{p}{T} \partial V}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\frac{1}{T} \partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\frac{1}{T} \partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\frac{p}{T} \partial V}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right] + \frac{p}{T} dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \right\}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dT + \frac{1}{T} \underbrace{\left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dV$$

Ou seja:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} = \frac{C_V}{T}$$

**Fazendo a entropia como função da temperatura e da pressão:**

$$S \rightarrow S(T, p)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$H \rightarrow H(T, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

Mas:

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$$

Logo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\frac{1}{T} \partial H - \overbrace{\frac{V}{T} \partial p}^{p=\text{const.}}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\frac{1}{T} \partial H - \frac{V}{T} \partial p}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\frac{1}{T} \partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\frac{1}{T} \partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{-\frac{V}{T} \partial p}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \right] - \frac{V}{T} dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp \right\}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} dT + \frac{1}{T} \underbrace{\left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} dp$$

Ou seja:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]$$

#### 4 - TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA E A ENTROPIA ABSOLUTA

No início do século XX Nernst e Planck, trabalhando independentemente no estudo da variação de entropia de certas reações químicas obtiveram os mesmos resultados:

##### Nernst:

Para temperaturas próximas de zero Kelvin, a variação de entropia tende a zero para todas as reações, ou seja:

$$\ln \Delta S = 0 \quad T \rightarrow 0$$

##### Planck:

Baseado nos resultados obtidos por Nernst, Planck estabeleceu a terceira Lei:

*“Cada substância possui uma entropia finita e positiva, que se anula no zero absoluto, sempre que a substância pura assumir a estrutura cristalina de um cristal perfeito”.*

Embora a terceira Lei não introduza nenhuma nova função termodinâmica, ela é de grande importância pois permite determinar a entropia absoluta por meio de medidas calorimétricas.

Estabelecemos em 3.3 a dependência da entropia com a temperatura. Em um processo a V e a p constante.



Em um processo a  $p$  constante, sem realização de trabalho que não seja o de expansão, temos:

$$dq_{rev.} = C_p dT$$

Assim teremos:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f C_p \frac{dT}{T}$$

Em  $T = 0$ , toda energia térmica foi extinta e, num cristal perfeito, todos os átomos ou íons estão uniforme e regularmente organizados. A ausência de desordem sugere que a entropia seja nula em  $T = 0$ . Este resultado é expresso pela terceira lei da termodinâmica, que diz: “A entropia de todos os cristais perfeitos é zero em  $T = 0$ ”. As entropias calculadas a partir de  $S(0) = 0$  são chamadas entropias absolutas.

Consideremos agora um sistema em equilíbrio com as vizinhanças na temperatura  $T$ . Se tivermos uma mudança em que o calor é trocado a volume constante e sem qualquer tipo de trabalho tem-se:

$$dq_v = dU$$

Logo:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

Esta última expressa o critério de espontaneidade somente em termos de funções do sistema. Escrita de outro modo temos  $T dS \geq dU$ .

Se a energia for constante,  $dU = 0$ , ou se a entropia for constante,  $dS = 0$ , esta expressão fica em cada caso:  $dU_{S,V} \geq 0$ ,  $dS_{U,V} \geq 0$ , estabelecendo critérios de espontaneidade a partir de funções do sistema.

Por outro lado, quando o calor é trocado a pressão constante e sem trabalho extra, além do de expansão, tem-se  $dq_p = dH$  e chega-se a  $TdS \geq dH$ . Daí:

$$dS_{H,p} \geq 0 \text{ ou } dH_{S,p} \leq 0$$

Com interpretação semelhante ao caso anterior, então:

$$dU - TdS \leq 0 \quad \text{e} \quad dH - TdS \leq 0$$

As transformações reversíveis estão sempre em equilíbrio, já que sofrem apenas modificações infinitesimais. Neste ponto introduziremos duas funções termodinâmicas auxiliares, bem como suas condições restritivas, a fim de se estudar os processos. São elas: a energia de Helmholtz, A, e a energia de Gibbs, G, definidas matematicamente pelas equações:

$$A \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

## 5 - ENERGIA DE HELMHOLTZ E DE GIBBS

A função de Helmholtz (A) e de Gibbs (G) são funções de estado termodinâmico que auxiliam o estudo de sistemas submetidos a processos isotérmicos ( $dT = 0$ ) e isocóricos ( $dV = 0$ ) (energia de Helmholtz) e processos isotérmicos ( $dT = 0$ ) e isobáricos ( $dp = 0$ ). Fornecendo respectivamente, o conteúdo máximo de trabalho pV e de trabalho não pV (trabalho extra). Matematicamente a energia de Helmholtz é definida pela equação:

$$A \equiv U - TS$$

Já a energia de Gibbs (G):

$$G \equiv H - TS$$

### 5.1 - Energia de Helmholtz:

$$\boxed{A \equiv U - TS}$$

A função de Helmholtz (A) auxilia o estudo de sistemas submetidos a processos isotérmicos ( $dT = 0$ ) e isocóricos ( $dV = 0$ ) e fornece o conteúdo máximo de trabalho pV do sistema. Em termos infinitesimais:

$$dA = dU - d(TS)$$

$$dA = dU - TdS - SdT - \underbrace{dTdS}_{\approx zero}$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Se o sistema sofre uma expansão teremos:

$$dA = \underbrace{dU}_{\delta q - pdV} - TdS - SdT$$

$$\boxed{dA = \delta q - pdV - TdS - SdT}$$

Se for uma mudança isotérmica teremos:

$$dA = \delta q - pdV - TdS - S \underbrace{dT}_{=0}$$

$$\boxed{dA = \delta q - pdV - TdS}$$

ou

$$\boxed{dA = dU - TdS}$$

Já a temperatura e volume constante, teremos:

$$dA = \delta q - \underbrace{pdV}_{V \text{ const.}} - TdS - \underbrace{SdT}_{T \text{ const.}}$$

$$dA = \delta q - p \underbrace{dV}_{=0} - T dS - S \underbrace{dT}_{=0}$$

$$\boxed{dA = \delta q - T dS}$$

Pela segunda Lei temos:

$$T dS \geq \delta q$$

logo:

$$(dA)_{T,V} \leq 0$$

Ou seja, quando um sistema sofre transformação a temperatura e volume constantes, a variação  $(dA)_{T,V} \leq 0$  é espontânea, e:

$$(dA)_{T,V} = 0 \text{ para processos reversíveis}$$

$$(dA)_{T,V} < 0 \text{ para processos irreversíveis}$$

Ou seja, os sistemas se movimentam espontaneamente somente se a entropia do sistema e das vizinhanças aumentam, e não devido à diminuição da energia interna.

## 5.2 - Energia de Gibbs:

$$\boxed{G \equiv H - TS}$$

A energia de Gibbs é uma função termodinâmica criada a fim de auxiliar o estudo de sistemas submetidos a condições de temperatura e pressão constantes. Em termos infinitesimais temos:

$$dG = dH - d(TS)$$

$$dG = dH - TdS - SdT - \underbrace{dTdS}_{\approx zero}$$

$$dG = \underbrace{dH}_{dU+d(pV)} - TdS - SdT$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Se o sistema sofre uma expansão temos:

$$dG = \underbrace{dU}_{\delta q - pdV} + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = \delta q - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$\boxed{dG = \delta q + Vdp - TdS - SdT}$$

Se for um processo a temperatura e pressão constante, teremos:

$$dG = \delta q + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = \delta q + \underbrace{Vdp}_{p \text{ const.}} - TdS - \underbrace{SdT}_{T \text{ const.}}$$

$$dG = \delta q + V \underbrace{dp}_{=0} - TdS - S \underbrace{dT}_{=0}$$

$$\boxed{dG = \delta q - TdS}$$

Pela segunda Lei temos:

$$TdS \geq \delta q$$

logo:

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

Ou seja, quando um sistema sofre transformação a temperatura e pressão constantes, a variação  $(dG)_{T,p} \leq 0$  é espontânea, e:

$$(dG)_{T,p} = 0 \quad \text{para processos reversíveis}$$

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad \text{para processos irreversíveis}$$

### 5.3 – Trabalho máximo de um sistema:

Resumindo, se o sistema sofre um processo de expansão isotérmica teremos:

$$dA = dU - TdS$$

$$dG = dH - TdS$$

$$(dA)_{T,V} \leq 0 \quad e \quad (dG)_{T,p} \leq 0$$

Mas o que isso significa? Lembre-se que pela desigualdade de Clausius teremos a seguinte relação para processos espontâneos:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Acontece que quando o calor é trocado a pressão constante em um processo de expansão, na ausência de trabalho extra, temos  $\delta q_p = dH$ . Substituindo na desigualdade de Clausius chegamos a  $TdS \geq dH$ . Rearranjando teremos  $dH - TdS \leq 0$ . Mas em um processo de expansão isotérmica  $dG = dH - TdS$  conseqüentemente, por comparação teremos  $dG = dH - TdS \leq 0$ , logo:

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

Podemos também juntar as informações da primeira e da segunda lei da termodinâmica. Da primeira lei temos:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Para um sistema fechado de composição constante e que só efetua trabalho de expansão, podemos escrever:

$$dw_{rev.} = -pdV \quad \text{e} \quad dq_{rev.} = TdS$$

Assim:

$$dU = TdS - pdV$$

Porém, como  $dU$  é uma diferencial exata, seu valor é independente do processo. Portanto, a relação anterior vale tanto para processos reversíveis como para processos irreversíveis. Esta relação sugere que tenhamos  $U = U(S, V)$ . Então, como  $dU$  é uma diferencial exata:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Das expressões anteriores, tem-se:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad -p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

## 6 – RELAÇÕES DE MAXWELL

As relações de Maxwell são importantes porque elas possibilitam expressar qualquer propriedade termodinâmica de um sistema em função de quantidades facilmente mensuráveis.

Que tal começarmos a pensar em termos de algumas equações de estado. Já vimos a importância das informações fornecidas por  $dU$ ,  $dH$ ,  $dA$  e  $dG$ , definidas matematicamente pelas relações:

$$U = q + w$$

$$H \equiv U + pV$$

$$A \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

As funções de estado  $dU$ ,  $dH$ ,  $dA$  e  $dG$  matematicamente são descritas pelas diferenciais exatas:

i.

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

ii.

$$dH = dU + d(pV)$$

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$\boxed{dH = TdS + Vdp}$$

iii.

$$dA = dU - d(TS)$$

$$dA = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$\boxed{dA = -pdV - SdT}$$

iv.

$$dG = dH - d(TS)$$

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$\boxed{dG = Vdp - SdT}$$



Das equações acima é que derivamos as relações de Maxwell.

Vamos então pensar de uma maneira mais geral. Sabemos que podemos representar derivadas totais em termos de suas derivadas parciais, isso significa que, se tivermos uma função  $dF(x, y)$ , em termo de derivadas parciais teremos:

$$dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

Sabemos também que se essa função  $dF(x, y)$  for uma função de estado, necessariamente teremos uma diferencial exata, e não vamos nos preocupar com o processo que leva um estado a outro. Isso significa que ao derivamos essa função primeiro em relação a  $x$  e depois em relação a  $y$  teremos o mesmo resultado de quando derivamos primeiro em função a  $y$  e depois a  $x$ . Ou seja:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

Observe que se estamos falando de uma função do tipo:

$$dF(x, y) = \underset{\downarrow}{g} dx + \underset{\downarrow}{h} dy$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

Logo, a condição matemática para que  $dF$  seja uma diferencial exata é que:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Onde  $g$  e  $h$  são funções de  $x$  e  $y$ .

Assim obtemos as equações de Maxwell:

De  $dU = TdS - pdV$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

De  $dH = TdS + Vdp$ :

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

De  $dA = -pdV - SdT$ :

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

De  $dG = Vdp - SdT$ :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

## 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Você deve ter observado que para uma boa compreensão da termodinâmica é fundamental que tenhamos um sólido entendimento de propriedades e grandezas termodinâmicas, bem como a distinção entre esses conceitos. Caso você ainda não tenha lido os artigos do professor Bassi, sugeridos no MDI da aula 1 “Estudo de Gases”, este é um bom momento.

Acesse o site [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com) e leia os seguintes artigos::

BASSI, A. B. M. S. O Conceito de Propriedade Termodinâmica, **Chemkeys**, 2006.

BASSI, A. B. M. S. Quantidade de Substância, **Chemkeys**, 2005.

BASSI, A. B. M. S. Matemática e Termodinâmica, **Chemkeys**, 2005.

Agora que você já leu o artigo acima, procure outros artigos sobre o tema e compartilhe sua pesquisa no fórum da aula 2.