

Notas de aula - Profa. Zélia

Aulas 07,08,09 e 10

Livro texto: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd edition) – H. B. Callen.

Capítulo 3 – Relações formais e sistemas amostrais (exemplares)

3.1 Equação de Euler:

Agora estamos interessados em explorar as propriedades matemáticas das equações fundamentais.

Queremos encontrar formas pelas quais possamos obter as equações fundamentais a partir das informações sobre as equações de estado.

A primeira ferramenta importante nesse sentido é a equação de Euler, que se baseia na propriedade de homogeneidade de 1ª. ordem que as equações fundamentais possuem:

Da definição da propriedade homogênea de 1ª. ordem temos para qualquer λ

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (3.1)$$

Diferenciando em relação a λ

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(\dots \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\dots \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \dots \\ = U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (3.2) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial U(\dots \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\dots \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j + \dots = U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (3.3)$$

É como a equação vale para qualquer valor de λ em particular para $\lambda = 1$, a equação 3.3 assume a forma:

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \dots = U \quad (3.4)$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j \quad (3.5)$$

Para um sistema simples em particular, temos:

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r \quad (3.6)$$

Ou

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

As relações 3.5 ou 3.6 são particularizações do teorema de Euler na forma homogênea de 1ª. ordem.

Equações (3.5) ou (3.6) \Rightarrow Relação de Euler.

Na representação entrópica a relação de Euler assume a forma:

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j \quad (3.7)$$

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r \left(\frac{\mu_k}{T}\right) N_k \quad (3.8)$$

3.2 A relação de Gibbs- Duhem

Uma outra relação que nos auxilia nos processos de investigação das propriedades matemáticas das equações fundamentais (\therefore dos sistemas termodinâmicos em geral) é chamada:



(mostrando que as variáveis intensivas não são todas independentes umas das outras)

⇒ Essa dependência pode ser compreendida a partir apenas de uma simples contagem das variáveis e equações associadas ao problema termodinâmico.

(conseqüência da propriedade de homogeneidade de 1ª. ordem que essas equações apresentam).

Vejamos:

No caso de um sistema com apenas uma componente, a equação fundamental pode ser escrita na forma

$$u = u(s, v)$$

(onde o número de mols N foi escondido nas variáveis u , s e v exatamente por conta da propriedade de homogeneidade ⇒ todos foram divididos sem problema pela variável extensiva N).

...então os 3 parâmetros intensivos (T , P e μ) devem ser funções apenas de s e v .

Entretanto temos 3 equações para os parâmetros intensivos e 2 parâmetros intensivos

Deve existir uma relação entre T , P e μ obtida por eliminação das variáveis s , v do problema (usando-se as equações das variáveis intensivas).

O mesmo argumento

Se aplica a sistemas com variáveis componentes (nesse caso simplesmente normaliza-se cada uma das variáveis extensivas ⇒ usando-se o número de mol de um dos componentes).

Suponha que temos uma equação fundamental em $(t+1)$ variáveis extensivas:

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (3.9)$$

Gerando $t+1$ equações de estado

$$P_k = P_k(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (3.10)$$

Se escolhermos o parâmetro λ da equação (2.14)

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

Como sendo

$$\lambda = \frac{1}{X_t} = X_t^{-1}$$

então temos:

$$P_k = P_k\left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \frac{X_{t-1}}{X_t}, \dots, 1\right) \quad (3.11)$$

Portanto cada um dos $(t+1)$ parâmetros intensivos é uma função apenas de t variáveis.

A eliminação dessas t variáveis entre as $(t+1)$ equações fornece a relação desejada entre os parâmetros intensivos.

⇒ Para achar a relação funcional explícita que existe entre o grupo de parâmetros intensivos seria necessário o conhecimento explícito da equação fundamental do sistema.

O que significa dizer que a forma analítica da relação varia de sistema para sistema.

⇒ Dada a relação fundamental, o procedimento é evidente e segue a seqüência de passos indicada pelas equações (3.9) a (3.11).

A forma diferencial da relação entre os parâmetros intensivos pode ser obtida diretamente da relação de Euler e é conhecido como:

Relação Gibbs-Duhem

⇒ Tomando a variação infinitesimal da equação (3.5) achamos:

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j$$

Obtemos:

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^t P_j dX_j + \sum_{j=1}^t X_j dP_j \quad (3.12)$$

|| Mas de acordo com a equação (2.6):

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r$$

Sabemos que:

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j \quad (3.13)$$

Igualando (3.12) e (3.13)

Nós encontramos a Relação de

Relação Gibbs-Duhem

$$SdT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0 \quad (3.14)$$

⇒ Para um sistema simples (único componente), temos em particular que:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (3.15)$$

Ou

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$
$$d\mu = -sdT + vdP \quad (3.16)$$

A variação no potencial químico **não** é independente das variações na temperatura e pressão, mas a variação de qualquer um deles pode ser calculada em termos da variação das outras duas.



A relação de Gibbs-Duhem apresenta a relação entre os parâmetros intensivos na forma diferencial ($d\mu$, dT e dP).



A integração desta equação fornece a relação na forma explícita, portanto, é um procedimento alternativo aqueles apresentados nas equações 3.9 a 3.11.

⇒ Para integrar a relação de Gibbs-Duhem nós devemos conhecer as equações de estado que permitem escrever X_j 's em termos dos P_j 's, ou vice-versa.

O número de parâmetros intensivos capazes de variar independentemente é chamado:

No. de graus de liberdade termodinâmicos de um dado sistema.

(Um sistema simples constituído de r componentes tem $r+1$ graus de liberdade termodinâmicos).

Na **representação entrópica** a relação Gibbs-Duhem novamente estabelece que a soma dos produtos dos parâmetros extensivos e as diferenciais dos correspondentes parâmetros extensivos desaparece.

$$\sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0 \quad (3.17)$$

Na relação entrópica a relação de Gibbs-Duhem fica

Lembrete:

Usando a equação (3.5) (Forma condensada o termo negativo foi omitido):

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j$$

$$\therefore S = \frac{U}{T} + \sum_{j=1}^t \frac{P_j}{T} X_j$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + U d\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{j=1}^t \frac{P_j}{T} dX_j + \sum_{j=1}^t X_j d\left(\frac{P_j}{T}\right) \quad (a)$$

Mas

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

$$dS = \frac{1}{T} dU + \sum_{j=1}^t \frac{P_j}{T} dX_j \quad (b)$$

Igualando (a) e (b)

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{j=1}^t X_j d\left(\frac{P_j}{T}\right)$$

Ou

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \quad (3.18)$$

3.3. Sumário da Estrutura Formal

Ficamos, então, com a seguinte estrutura formal para nossos estudos de termodinâmica:

➤ Temos uma equação fundamental (normalmente desconhecida) que contém toda a informação termodinâmica sobre o sistema e que pode ser escrita na representação de energia como:

$$U = U(S, V, N) \quad (3.19)$$

Ou na representação de entropia como

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

Que contém toda a informação termodinâmica sobre o sistema

Com a definição

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

A equação fundamental implica 3 equações de estado:

$$T = T(S, V, N) = T(s, v) \quad (3.20)$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v) \quad (3.21)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v) \quad (3.22)$$

Se todas as 3 equações de estado são conhecidas, elas podem ser substituídas na relação de Euler, \therefore recuperando a equação fundamental.

\therefore a totalidade dessas 3 equações de estado é equivalente à equação fundamental e contém toda a informação termodinâmica sobre o sistema.

➤ Se 2 equações de estado são conhecidas, a relação de Gibbs-Duhem pode ser integrada para obter a terceira.

A equação de estado obtida desse modo conterá uma constante de integração indeterminada.

\therefore 2 equações de estado são suficientes para determinar a equação fundamental, a menos de uma constante indeterminada.

Um método equivalente e mais direto (\therefore mais conveniente) de obter a equação fundamental quando 2 equações de estado são dadas é por integração direta da relação molar.

➤ A equação que nos dá o tipo de dependência entre um dos parâmetros intensivos em termos dos outros (e \therefore em termos das variáveis extensivas) é a equação de Gibbs-Duhem.

$$du = Tds - Pdv \quad (3.23)$$

Claramente, o conhecimento de $T=T(s,v)$ e $P=P(s,v)$ gera uma equação diferencial nas três variáveis u , s , e v e a integração dá:

$$u = u(s, v) \quad (3.24)$$

Que é a equação fundamental

Novamente temos uma constante de integração indeterminada.

Sempre é possível expressar a energia interna como função dos parâmetros S, V e N .

∴ Podemos eliminar S da expressão

$$U = U(S, V, N) \quad (a)$$

E

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

Para obter a equação na forma

$$U = U(T, V, N) \quad (b)$$

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

O conhecimento da relação (a) permite calcular a relação (b), porém o conhecimento de (b) não permite calcular (a).

3.4 Sistema de gás ideal simples e sistema de gás ideal com multicomponente

⇒ Um gás ideal simples é caracterizado por 2 equações:

$$PV = NRT \quad (3.25)$$

E

$$U = cNRT \quad (3.26)$$

Onde c é uma constante e R é constante universal dos gases ideais.

$$R = N_A k_B = 8,3144 \text{ J/molK}$$

Gases compostos de átomos monoatômicos (tais como He, ar, Ne) satisfazem as equações (3.25) e (3.26) em temperaturas tais que $k_B T$ é pequeno comparado à energias de excitação eletrônica (ex. $T \leq 10$ K) e em pressões baixas ou moderadas. Tais gases ideais monoatômicos tem um valor $c=3/2$. Assim (3.26) fica

$$U = \frac{3}{2} NRT$$

⇒ Para moléculas diatômicas tais como O₂ ou NO há uma tendência de considerar regiões de temperatura para os quais $c=5/2$ e outra região de alta temperatura onde $c=7/2$ (com um limite entre essas regiões ocorrendo a temperaturas da ordem de 10^3 K).

As equações (3.25) e (3.26) nos permite determinar a equação fundamental.

A forma explícita da energia U na equação de estado (3.26) sugere a representação entrópica.

⇒ Reescrevendo as equações na forma apropriada correspondente:

$$U = cNRT \Leftrightarrow \frac{1}{T} = cR \left(\frac{N}{U} \right) = \frac{cR}{u} \quad (3.27)$$

$$PV = NRT \Leftrightarrow \frac{P}{T} = R \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{R}{v} \quad (3.28)$$

Dessas 2 equações entrópicas de estado nos achamos a terceira equação de estado

$$\frac{\mu}{T} = \text{função de } u, v \quad (3.29)$$

Através da integração da relação de Gibbs- Duhem (3.18):

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0$$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) \quad (3.30)$$

↑

↑

(3.27)

(3.28)

A relação de Gibbs-Duhem fica:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\left(-\frac{cR}{u^2}\right)du + v\left(-\frac{R}{v^2}\right)dv$$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -cR\frac{du}{u} - R\frac{dv}{v}$$

E integrando:

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0} \quad (3.33)$$

Onde u_0 e v_0 são parâmetros de um estado fixado como referência e $(\mu/T)_0$ surge como uma constante de integração não determinada.

Da relação de Euler:

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \left(\frac{\mu}{T}\right)N \quad (3.31)$$

Mas

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} = cR\left(\frac{N}{U}\right) \\ \frac{P}{T} = R\left(\frac{N}{V}\right) \\ \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - cR\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0} \end{array} \right.$$

Então (3.31) fica:

$$S = cR\left(\frac{N}{U}\right)U + R\left(\frac{N}{V}\right)V - \left[\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - cR\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0}\right]N$$

$$S = cRN + RN - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 N + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-c} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-1}\right]$$

$$S = \left[(c + 1)R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 \right] N + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right]$$

$$S = Ns_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \quad (3.34)$$

Onde

$$s_0 = (c + 1)R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 \quad (3.35)$$

A equação (3.34) é a equação fundamental desejada.

Se a constante de integração S_0 fosse escolhida a equação (3.34) conteria toda informação termodinâmica possível sobre um gás ideal simples.

(este não é o único método, nem o mais adequado)

Outro modo alternativo e mais direto seria integrar a equação molar:

$$ds = \left(\frac{1}{T} \right) du + \left(\frac{P}{T} \right) dv \quad (3.36)$$

Mas

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} = cR \left(\frac{N}{U} \right) = \frac{cR}{u} \\ \frac{P}{T} = R \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{R}{v} \end{array} \right.$$

Então

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

A qual integrando resulta:

$$s = s_0 + cR \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (3.38)$$



Esta equação é equivalente a equação (3.34)

A mistura de 2 ou mais gases simples \Leftrightarrow um “gás ideal multicomponente” é caracterizado pela equação fundamental que é simplesmente escrita na forma paramétrica, com a temperatura T desempenhando o papel da variável paramétrica.

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R \left(\frac{V}{N_j v_0} \right) \quad (3.39)$$

$$U = \left(\sum_j N_j c_j \right) RT \quad (3.39)$$

A eliminação de T entre essas 2 equações dá uma única equação com a forma padrão:

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$$

\Rightarrow A comparação dos termos individuais da equação (3.30) com a expressão para a entropia de um gás ideal com um único componente conduz a seguinte interpretação

(frequentemente referida como **TEOREMA DE GIBBS**).



A entropia da mistura de gases ideais é a soma das entropias que cada gás teria se ele sozinho ocupasse o volume V a temperatura T .

O teorema é na verdade válido para todos os gases ideais (veja cap. 13)

A equação (3.29) pode ser escrita na forma:

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{N v_0} - R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N} \quad (3.40)$$

⇒ O último termo é conhecido como a *"entropia da mistura"*

Representa a diferença na entropia entre aquela para uma mistura de gases e a de uma coleção de gases separados na mesma temperatura e na mesma densidade que a mistura original.

$$\frac{N_j}{V_j} = \frac{N}{V}$$

3.5 O fluido de Van Der Waals ideal

Gases reais satisfazem a equação dos gases ideais exceto no limite de baixas densidades.

Uma melhora na equação mecânica de estado (3.28) foi sugerida por J. D. Van der Waals em 1873:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.41)$$

Onde a e b são 2 constantes empíricas características do gás em particular.

Essa equação representa muito bem as falhas qualitativas de fluidos reais, incluindo a transição de fase gás-líquido.

A equação dos gases ideais

$$P = RT/v$$

Vem de um modelo de moléculas puntiformes que se movem de modo independente e colidem com as paredes para exercer a pressão \mathcal{P} .



Duas correções simples a este cenário são plausíveis

➤ A primeira correção reconhece que as moléculas Não são partículas puntiformes, mas que cada uma delas tem um volume b/N_A diferente de zero.

O volume \mathcal{V} na equação dos gases ideais é substituído por $V - Nb$; o volume total diminui de uma quantidade Nb ocupado pelas próprias moléculas.

➤ A segunda correção surge da existência de forças entre as moléculas.

Uma molécula no interior de um recipiente age sob ação de forças intermoleculares em todas as direções, as quais tendem a se cancelar.

Mas uma molécula que se aproxima da parede do recipiente experimenta uma rede de atrações no sentido oposto (causado pelas outras moléculas) e essa força reduz a pressão que a molécula exerce ao colidir com as paredes do recipiente.

Essa diminuição da pressão deveria ser proporcional ao número de pares de moléculas que estão interagindo, ou o quadrado do número de moléculas por unidade de volume ($1/v^2$) , portanto o segundo termo na equação de Van der Waals.

⇒ A mecânica estatística oferece não só uma derivação mais quantitativa e formal da equação de Van der Waals, mas ela também mostra que há uma série infinita de correção de ordem superior que dão a equação 3.41.

⇒ A equação de Van de Waals deve ser complementada com uma equação térmica de estado em ordem para definir o sistema completamente.

Seremos forçados a alterar a equação dos gases ideais. Assim escrevemos a equação de Van der Waals como:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v - b} - \frac{a}{v^2 T} \quad (3.42)$$

E uma equação de estado adicional seria da forma

$$\frac{1}{T} = f(u, v) \quad (3.43)$$

Essas duas equações nos permitiria integrar a equação molar

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (3.44)$$

Para obter a equação fundamental.

Contudo...

Se ds é uma diferencial exata é necessário que as derivadas parciais de 2ª. ordem mistas sejam iguais a:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \quad (3.45)$$

Ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_u &= \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_v \\ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u &= \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right)_v \end{aligned} \quad (3.46)$$

∴

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{b^2} \frac{1}{T} \right)_v = -\frac{a}{b^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v \quad (3.47)$$

Esta condição pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial (1/v)} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial (u/a)} \left(\frac{1}{T} \right)_v \quad (3.48)$$

Que é uma função de $1/T$ mas depende de 2 variáveis $1/v$ e u/a de tal modo que as 2 derivadas sejam iguais.

Uma maneira de satisfazer essa condição é que $1/T$ dependa apenas da soma

$$\left(\frac{1}{v} + \frac{u}{a} \right)$$

Primeiro estabelecemos que para um gás ideal simples $1/T = cR/u$

Isto sugere que a mudança mais simples possível consistente com a equação de Van der Waals é:

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v} \quad (3.49)$$

Então (3.41) é a equação de estado de Van der Waals e (3.49) é a equação de estado de Van der Waals para um fluido ideal.

Substituindo a equação (3.49) na equação (3.42) temos:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \left(\frac{cR}{u + a/v} \right)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2 + av} \quad (3.50)$$

As duas equações precedentes são as próprias equações de estado na representação entrópica expressando $1/T$ e P/T em função de u e v .

Com as 2 equações de estado nós somos capazes de obter a relação fundamental:

$$S = NR \ln[(v-b)(u + a/v)^c] + Ns_0 \quad (3.51)$$

Onde s_0 é uma constante.

Como no caso do gás ideal a equação fundamental não satisfaz o **Teorema de Nernst**, e não pode ser válido em temperaturas muito baixas.

No capítulo 9 veremos que um fluido ideal de Van der Waals é instável em certas regiões de temperatura e pressão e que ele separa espontaneamente em 2 fases ("líquido" e "gás"). A equação fundamental (3.51) é muito rica para ilustração dos princípios termodinâmicos (Vejam Tabela 3-1 – parâmetros a e b obtidos através de curvas empíricas).