

Termodinâmica

Aula 14 — 3a. Lei e formulações da termodinâmica

Prof. Diego J. Raposo

Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2025.1

Medindo variações de entropia e 3a. Lei

Medindo entropia

- ▶ Vimos como entropia está relacionada à troca reversível (ou, na prática, quase-estática) de calor entre sistema e vizinhança. Em geral, para uma substância pura tanto a energia interna quanto a entalpia podem ser obtidas a partir das **capacidades caloríficas a volume ou a pressão constantes**:

- ▶ N e V constantes:

$$dU = C_V dT \Rightarrow \int dU = \int C_V dT \Rightarrow U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T C_V(T') dT'$$

- ▶ N e p constantes:

$$dH = C_p dT \Rightarrow \int dH = \int C_p dT \Rightarrow H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(T') dT'$$

- ▶ Em muitas situações define-se uma temperatura de referência, como 20 °C ou 25 °C para essas medidas.

- ▶ Se há uma mudança de fase na faixa de temperatura de T_0 a T , a variação de energia interna ou entalpia na **temperatura de transição** T^* é devidamente incluída. Se a transição ocorre entre as fases α e β , com as capacidades caloríficas C^α e C^β , respectivamente:

- ▶ N e V constantes, com $T_0 < T^* < T$:

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^{T^*} C_V^\alpha(T') dT' + \Delta_\alpha^\beta U(T^*) + \int_{T^*}^T C_V^\beta(T') dT'$$

- ▶ N e p constantes, com $T_0 < T^* < T$:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^{T^*} C_p^\alpha(T') dT' + \Delta_\alpha^\beta H(T^*) + \int_{T^*}^T C_p^\beta(T') dT'$$

- ▶ Essas duas capacidades caloríficas são também essenciais para **determinar entropias** em uma temperatura T , em relação a um T_0 previamente definido. Como vimos, ela depende da **integração de C_V/T** (a volume constante) **ou de C_p/T** (a pressão constante):

- N e V constantes:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{C_V dT}{T} \Rightarrow S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T') dT'}{T'}$$

- N e p constantes:

$$dS = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T') dT'}{T'}$$

- Como nos outros casos, se $T_0 < T^* < T$ para uma temperatura de equilíbrio T^* entre as fases α e β , a entropia $S(T)$ é tal que (sendo $x = V$ ou p , a depender das condições):

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T^*} \frac{C_x^\alpha(T') dT'}{T'} + \Delta_\alpha^\beta S(T^*) + \int_{T^*}^T \frac{C_x^\beta(T') dT'}{T'}$$

Onde $\Delta_\alpha^\beta S(T^*) = \Delta_\alpha^\beta H(T^*) / T^*$.

Terceira lei da termodinâmica

- ▶ No caso das funções U e H os valores de $U(T_0)$ e $H(T_0)$ **não são conhecidos** para qualquer T_0 , e apenas diferenças do tipo $U(T) - U(T_0)$ e $H(T) - H(T_0)$ podem ser medidas experimentalmente. No caso da entropia o valor $S(T_0)$ é conhecido quando $T_0 = 0$ K em função da **terceira lei da termodinâmica**, também chamada de **teorema do calor de Nernst**. A partir da análise de reações químicas em baixas temperaturas e argumentos matemáticos ele sugeriu que a derivada $dS(T)/dT$ para qualquer processo no limite $T \rightarrow 0$ é zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dS(T)}{dT} = 0 \quad (\text{Nernst}) \quad (1)$$

- ▶ Max Planck tornou conhecida outra formulação da lei: a entropia no zero absoluto é constante:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \text{cte.} = S_0 \quad (\text{Planck}) \quad (2)$$

- ▶ Cristais perfeitos, isto é, que possuem apenas um tipo de arranjo energético (e espacial) no estado fundamental, são caracterizados por uma entropia nula em 0 K. Ou seja, seguindo o **enunciado de Lewis da 3a. lei**:

Enunciado L: A entropia de um cristal perfeito no zero absoluto é nula.

- ▶ Desses enunciados também é possível deduzir o **princípio de inatingibilidade de Nernst**:

Enunciado I: Não existe procedimento que permita reduzir a temperatura do sistema ao zero absoluto em um número finito de etapas.

- ▶ Isto é, considerando as máquinas térmicas discutidas anteriormente, se reforça a impossibilidade de $\eta = 1$ (e, consequentemente, de $\eta' = 1$), já inferido pelo enunciado de Kelvin da 2a. lei. Adicionalmente, vale mencionar que máquinas que violam a 3a. lei, ou seja, **motors perpétuos do 3o. tipo**, também podem ser idealizados, embora não construídos.

- ▶ Para cristais com mais de um estado degenerado a 0 K $S_0 \neq 0$. É possível calcular essa energia, o entanto, avaliando o número de arranjos (de spins ou orientações espaciais, por exemplo), levando à chamada **entropia residual**;
- ▶ Uma discussão mais aprofundada dessa lei necessita de ferramentas e conceitos ainda não apresentados, mas envolvem mecânica estatística e mecânica quântica.

Misturando a primeira e a segunda lei para sistemas possivelmente abertos, com reações químicas e/ou múltiplas fases

Formulação da energia

- ▶ Lembremos da equação básica que deduzimos anteriormente, aplicável a sistemas fechados e isolados (omitindo o rev.):

$$dU = TdS - pdV = \delta q + \delta w \quad (3)$$

- ▶ Observamos anteriormente que $1/T$ é fator integrante de δq , convertendo-o em uma função de estado, dS ;
- ▶ O mesmo acontece com o trabalho, que é uma diferencial inexata, mas que quando dividida por $-1/p$ se torna uma diferencial exata, dV [verifique];
- ▶ Pensando de uma forma mais geral, podemos interpretar a energia interna como um somatório do produto de uma **força generalizada** X_i (que é o inverso do fator integrante), pelo **deslocamento generalizado** dY_i . Pelas propriedades de diferenciais totais, a força generalizada está relacionada às derivadas parciais da energia interna quando todas as outras forças são constantes:

$$dU = \sum_i X_i dY_i = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{Y_{j \neq i}} dY_i, \quad X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{Y_{j \neq i}} \quad (4)$$

- A força generalizada, portanto, será **a derivada de uma função extensiva pela outra, levando a uma intensiva**. Por exemplo, no caso da equação com que iniciamos, note que:

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

- Observe que a pressão é uma propriedade intensiva que é a derivada de uma variável extensiva (a energia interna) em relação à outra (o volume) mantendo a entropia constante:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

- De modo que a **pressão é a parcela mecânica da energia interna em unidades de volume** (a entropia constante):

$$p = \frac{U_M}{V}$$

- ▶ Similarmente, a temperatura é uma variável intensiva que depende de duas extensivas. A entropia é o deslocamento generalizado do calor, e a temperatura é a variável intensiva que é a **parcela térmica da energia térmica em unidades de entropia** (a volume constante):

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{ou} \quad T = \frac{U_T}{S}$$

- ▶ Em geral, a derivada de uma função homogênea de x de grau 1 (variável extensiva) com relação à outra função também homogênea em x com o mesmo grau (outra variável extensiva) é uma função homogênea de grau zero (variável intensiva), o que pode ser facilmente provado **[faça!]**.

Variando o número de partículas

- ▶ Estas observações são válidas apenas se considerarmos o número de partículas constante. Isto é:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,S} dV, \quad dN = 0$$

- ▶ Sendo N uma variável extensiva como U , deve haver uma variável intensiva associada, que seja a força generalizada de uma variação dN . Tal função é chamada de **potencial químico**, μ , que podemos definir como:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad \text{ou} \quad \mu = \frac{U_Q}{N}$$

Equação fundamental da termodinâmica

- Juntando essas informações com as mencionadas anteriormente, temos:

$$dU = dU_{\text{Térmica}} + dU_{\text{Mecânica}} + dU_{\text{Química}}$$

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

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

- Essa é talvez a equação mais aplicada na termodinâmica, além de $pV = nRT$. Ela pode ser ainda mais geral, pois **cada substância** a possui um potencial químico associado à sua quantidade N_a , μ_a :

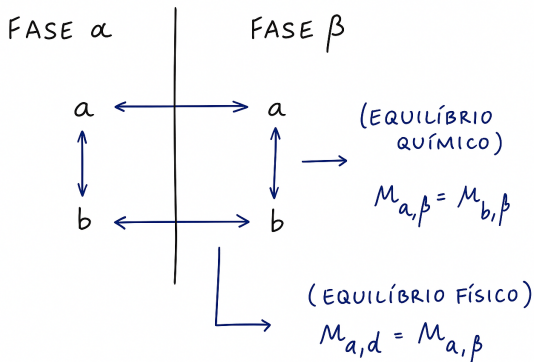
$$\mu_a = \left(\frac{\partial U}{\partial N_a} \right)_{S,V,N_{b \neq a}} \Rightarrow dU = TdS - pdV + \sum_a \mu_a dN_a$$

- ▶ Também é verdade que o potencial químico depende da quantidade de substância **numa fase específica**. Para a em uma fase α :

$$\mu_{a,\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_{a,\alpha}} \right)_{S,V,N_{b \neq a,\alpha}} \Rightarrow dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_a \mu_{a,\alpha} dN_{a,\alpha}$$

- ▶ Embora chamado de potencial “químico”, ele corresponde a variações na quantidade de substância devido a quaisquer processos, sejam físicos ou químicos. Como estamos lidando com variáveis de estado, é válido separar as mudanças químicas de a para b , por exemplo, em uma mesma fase α , e mudanças físicas quando há variações de uma mesma substância a entre fases α e β , por exemplo.

- É interessante notar que, como veremos, o **equilíbrio físico** envolve a equivalência entre os potenciais químicos de uma mesma substância a em diferentes fases: $\mu_{a,\alpha} = \mu_{a,\beta}$. Por outro lado, no **equilíbrio químico** os potenciais químicos das diferentes substâncias na reação em uma mesma fase se tornam equivalentes: $\mu_{a,\alpha} = \mu_{b,\alpha}$.



- Podemos também distinguir variações em N_a que ocorrem dentro do sistema das que ocorrem devido à trocas com a vizinhança (permitindo enfim o tratamento de sistemas abertos):

$$dN_{a,\alpha} = d_i N_{a,\alpha} + d_m N_{a,\alpha}$$

- Portanto:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{a,\alpha} \mu_{a,\alpha} d_i N_{a,\alpha} + \sum_{a,\alpha} \mu_{a,\alpha} d_m N_{a,\alpha}$$

Formulação da entropia

- ▶ Voltemos a equação fundamental da formulação da energia (1 substância, 1 fase):

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

- ▶ Rearranjando-a, teremos o que chamamos de formulação da entropia:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T}$$

- ▶ Da mesma forma que com a energia interna, podemos identificar um deslocamento generalizado e uma força generalizada associados, agora em termos de derivadas parciais da entropia:

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

\parallel \parallel \parallel
 $1/T$ p/T $-\mu/T$

- ▶ As formulações da energia (com $U(S, V, N)$) e da entropia (com $S(U, V, N)$) são formas de expressar a primeira e segunda lei quando ambas são misturadas;
- ▶ A segunda formulação é muito usada no estudo de fenômenos irreversíveis (termodinâmica não-clássica), onde forças generalizadas são chamadas de forças termodinâmicas, F , que direcionam os fluxos termodinâmicos:

$$dS = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{Y_{j \neq i}} dY_i = \sum_i F_i dY_i$$

- ▶ Em outras palavras, o gradiente em uma força direciona o fluxo de matéria ou energia. Veremos novamente essa designação quando analisarmos a estabilidade do equilíbrio do sistema frente às flutuações, onde também veremos a complementaridade das formulações no espaço termodinâmico e sua geometria.

- ▶ Outra forma comum de aplicar a formulação da entropia é na **análise de sistemas abertos**. Vimos que:

$$dS = d_i S \text{ (sistemas isolados)}$$

$$dS = d_i S + d_e S \text{ (sistemas fechados)}$$

$$dS = d_i S + d_e S + d_m S \text{ (sistemas abertos)}$$

- ▶ Dado que a formulação da entropia para mais de uma substância ou fase é:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_{a,N} \mu_{a,\alpha} dN_{a,\alpha}$$

- ▶ Podemos usar a separação que usamos entre variações de N dentro do sistema e devido a trocas com a vizinhança:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_{a,N} \mu_{a,\alpha} d_i N_{a,\alpha} - \frac{1}{T} \sum_{a,N} \mu_{a,\alpha} d_m N_{a,\alpha}$$

- Fica claro, pela comparação das equações, que:

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_{a,N} \mu_{a,\alpha} d_i N_{a,\alpha}$$

$$d_m S = -\frac{1}{T} \sum_{a,N} \mu_{a,\alpha} d_m N_{a,\alpha}$$

- Como o transporte de matéria leva ao transporte de energia também, é comum unir as entropias $d_e S$ e $d_m S$ em um único termo:

$$d_e S' = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_{a,N} \mu_{a,\alpha} d_m N_{a,\alpha}$$

Equação de Gibbs-Duhem

- Consideremos, mais uma vez, a equação fundamental:

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

- Como $U(S, V, N)$ é extensiva, sendo homogênea de grau 1, como todas as funções e variáveis de qual depende, o teorema de Euler é válido:

$$F(x_1, \dots, x_k) = \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\right)_{x_{i \neq j}} x_j$$

- Assim podemos expressar a energia interna na sua **forma integrada como:**

$$U = TS - pV + \mu N \quad (5)$$

- ▶ Essa equação é chamada de **equação de Euler da representação (ou formulação) da energia**. A análoga na representação da entropia é facilmente obtida:

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

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (6)$$

Que obviamente é um rearranjo da equação anterior.

- ▶ Voltemo-nos agora para a Eq. de Euler na forma diferencial:

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

- ▶ Considerando a eq. fundamental, obtem-se:

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

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (7)$$

- ▶ Essa é a celebrada **equação de Gibbs-Duhem** para uma substância pura. Esta relação possui uma estrutura oposta a da equação fundamental, pois esta apresenta a forma:

$$\text{intensiva} \cdot d(\text{extensiva})$$

- ▶ Na equação de Gibbs-Duhem se inverte-se esse perfil, com mudanças infinitesimais das variáveis intensivas:

$$\text{extensiva} \cdot d(\text{intensiva})$$

- ▶ Dela também podemos deduzir duas equações importantes para o estudo de equilíbrios químicos e físicos, envolvendo derivadas do potencial químico com relação a T e p :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{N} = -\bar{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} = \bar{V} \quad (8)$$

- ▶ A eq. de Gibbs-Duhem também nos diz que variações nas 3 variáveis intensivas desse sistema (T , p e μ) não variam de forma independente: mudando duas delas, a terceira varia de maneira determinada pela mudança nas anteriores. Dizemos que o número de variáveis independentes descreve o número de **graus de liberdade do sistema**, f . A relação entre f , o número de componentes e de fases em equilíbrio foi deduzida por Gibbs (regra das fases) e será tema de outra aula.

Referências adicionais

- ▶ E.I. Kozliak, Consistent Application of the Boltzmann Distribution to Residual Entropy in Crystals, JCE, 84(3), 2007;
- ▶ A.Y. Klimenko, Teaching the Third Law of Thermodynamics, The Open Thermodynamics Journal, 6, 2012;
- ▶ L.-Q. Chen, Chemical potential and Gibbs free energy, Mrs Bulletin, 44, 2019;
- ▶ A.J. Brainard, The Mathematical Behavior of Extensive and Intensive Properties of Simple Systems, JCE, 46(2), 1969;
- ▶ R.J. Tykodi, On Euler's Theorem for Homogeneous Functions and Proofs Thereof, JCE, 59(7), 1982.