Termodinâmica Avançada

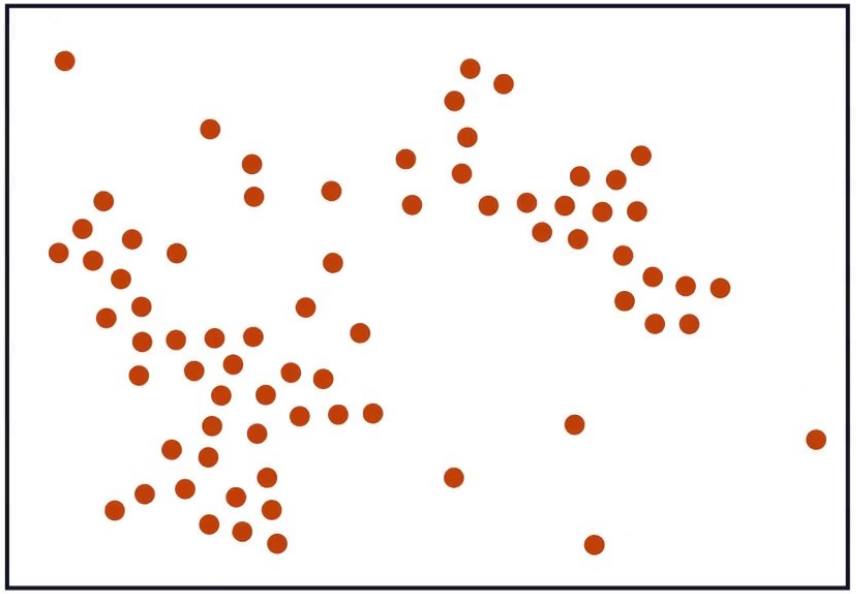
Aula 06

Potenciais Termodinâmicos

James Moraes de Almeida

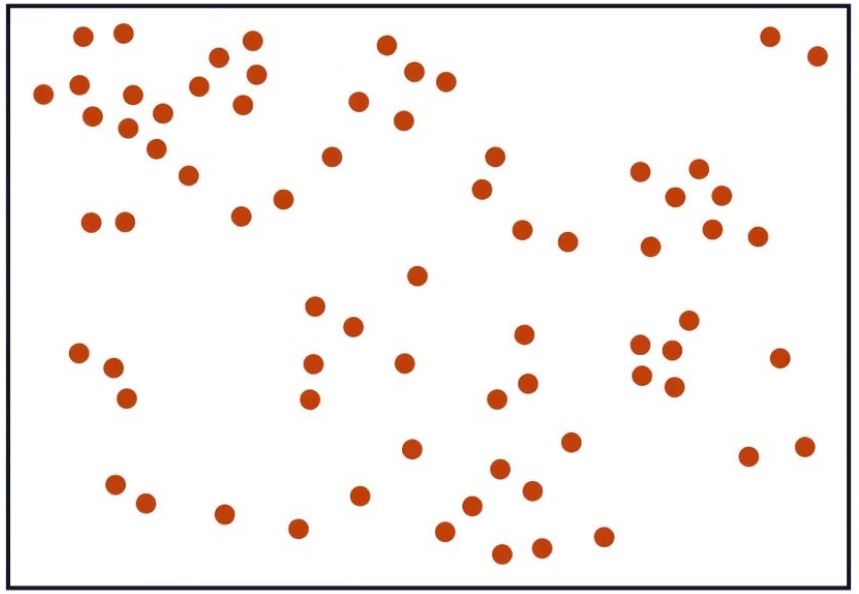
O enigma

Ao condensar, as moléculas se organizam.



uma poça d'água a 25 °C

a energia sobe



vapor d'água sendo resfriado

Retomando: a equação fundamental

- Na Aula 03 chegamos à equação fundamental na forma da energia:
  - $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$
- As variáveis naturais de U são S, V e N; as derivadas dão as três grandezas intensivas:
  - $T = (\partial U/\partial S)_{V,N} \quad -p = (\partial U/\partial V)_{S,N} \quad \mu = (\partial U/\partial N)_{S,V}$

O que o laboratório fixa

A equação fundamental dá a energia interna em função de S, V e N:

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

As variáveis naturais de U são S, V e N.

A transformada de Legendre

Na equação fundamental, as inclinações têm nome:

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

Em cada termo, uma grandeza multiplica a diferencial da outra. As duas formam um par conjugado:

$$(T, S) \qquad (-p, V) \qquad (\mu, N)$$

S, V e N são as variáveis naturais de U; T, $-p$ e μ são as conjugadas delas.

E o V1 mostrou o laboratório fixando justamente as conjugadas. Queremos trocar cada variável pela sua.

A transformada de Legendre

- Trocar uma variável pela sua conjugada, usando só a regra do produto. Se
  - $\mathrm{d}f = u\,\mathrm{d}x + w\,\mathrm{d}y$
- então, pela regra do produto,
  - $\mathrm{d}(wy) = y\,\mathrm{d}w + w\,\mathrm{d}y$
- e subtraindo uma da outra:
  - $\mathrm{d}(f - wy) = u\,\mathrm{d}x - y\,\mathrm{d}w$
- A função $g \equiv f - wy$ tem x e w como variáveis naturais.

O que o vídeo anterior deixou pronto

Se a diferencial de f é

$$df = u\,dx + w\,dy$$

então, trocando y pela sua conjugada w:

$$g \equiv f - wy \qquad dg = u\,dx - y\,dw$$

Iremos aplicar a transformada de Legendre para achar novos potenciais termodinâmicos.

Os quatro potenciais

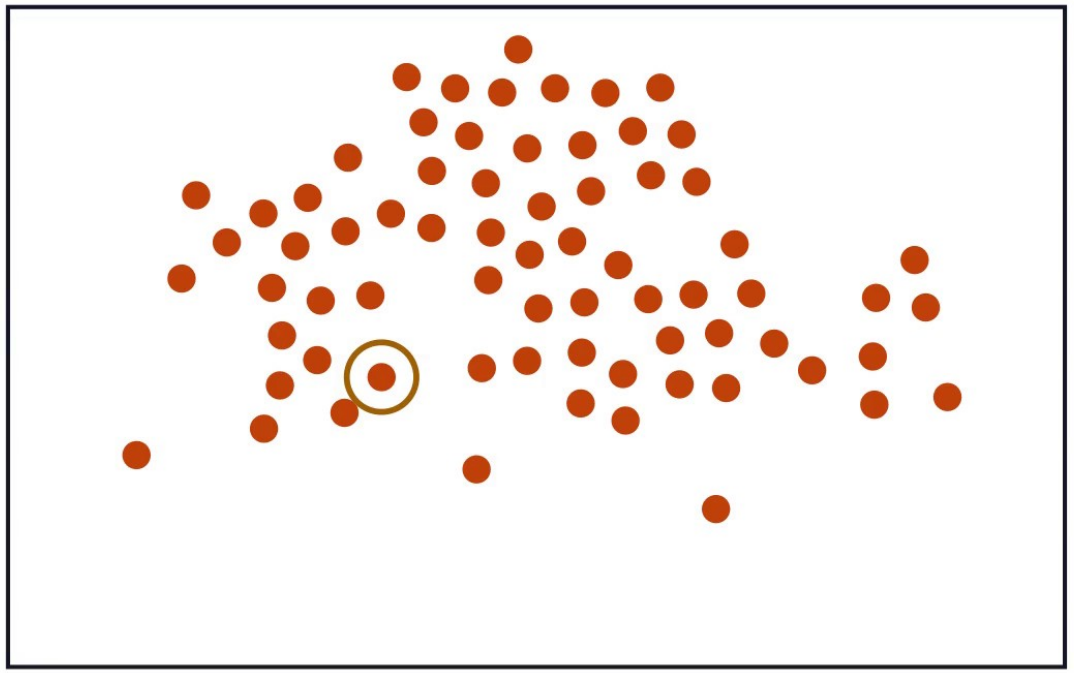
- Cada transformada troca uma variável natural pela sua conjugada.
- Entalpia — troca V por p:
  - $\mathrm{H} = \mathrm{U} + \mathrm{pV} \quad \mathrm{dH} = \mathrm{T}\,\mathrm{dS} + \mathrm{V}\,\mathrm{dp} + \mu\,\mathrm{dN}$
- Energia livre de Helmholtz — troca S por T:
  - $\mathrm{F} = \mathrm{U} - \mathrm{TS} \quad \mathrm{dF} = -\mathrm{S}\,\mathrm{dT} - \mathrm{p}\,\mathrm{dV} + \mu\,\mathrm{dN}$
- Energia livre de Gibbs — troca as duas:
  - $\mathrm{G} = \mathrm{U} - \mathrm{TS} + \mathrm{pV} \quad \mathrm{dG} = -\mathrm{S}\,\mathrm{dT} + \mathrm{V}\,\mathrm{dp} + \mu\,\mathrm{dN}$

As derivadas de G

- A T e p constantes, o equilíbrio é o mínimo de G.
  - $\mathrm{dG} = -\mathrm{S}\,\mathrm{dT} + \mathrm{V}\,\mathrm{dp} + \mu\,\mathrm{dN}$
- Daí saem, por leitura direta:
  - $\mathrm{S} = -(\partial \mathrm{G}/\partial \mathrm{T})_{\mathrm{p,N}} \quad \mathrm{V} = (\partial \mathrm{G}/\partial \mathrm{p})_{\mathrm{T,N}} \quad \mu = (\partial \mathrm{G}/\partial \mathrm{N})_{\mathrm{T,p}}$
- E, pela extensividade da Aula 03, $\mathrm{G} = \mu \mathrm{N}$: o potencial químico é a energia livre de Gibbs molar.

Vaporização a T e p constantes

Uma gota em equilíbrio com o próprio vapor



T e p fixos

Ninguém desenhou a interface. Ela emerge do mesmo integrador de Lennard-Jones das outras cenas, só com a temperatura mais baixa.

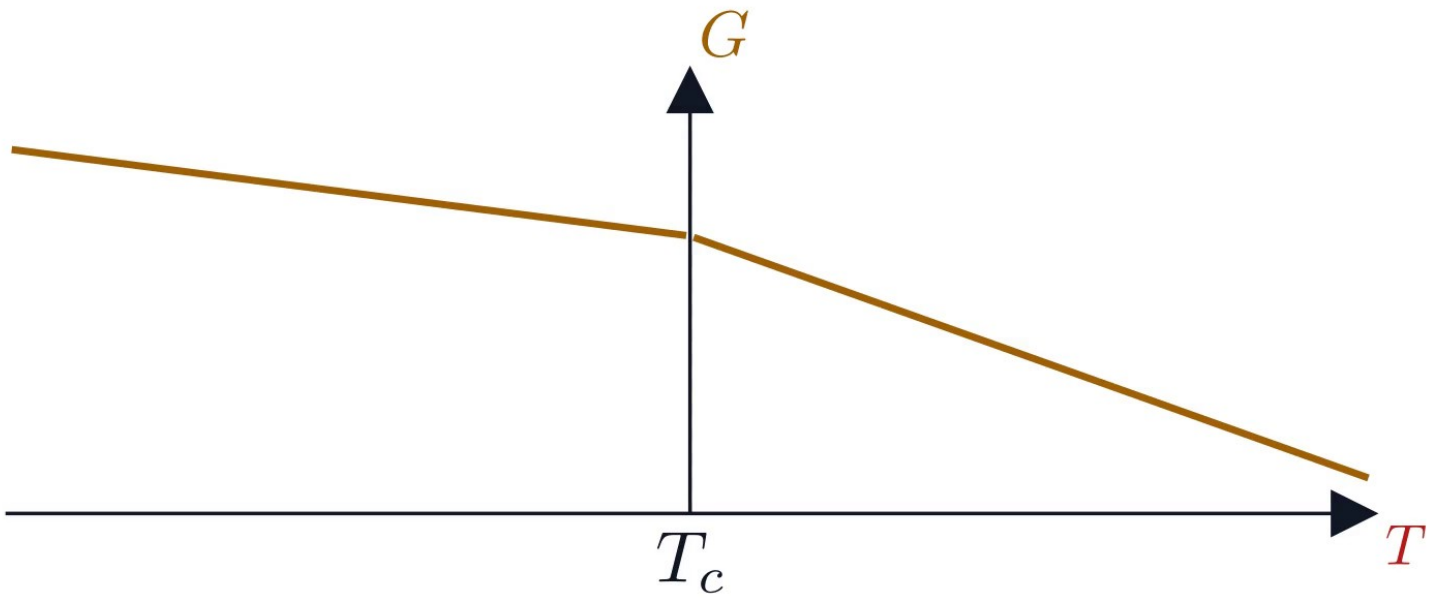
Dentro da gota cada partícula tem quatro ou cinco vizinhas; no vapor, nenhuma. As duas fases são a mesma substância, na mesma caixa.

Acompanhe a partícula destacada: ela vai sair da gota sozinha.

O equilíbrio não é ausência de travessia — é empate entre os dois sentidos.

Classificação de Ehrenfest

Primeira ordem: a energia livre de Gibbs



G passa contínua. Só a inclinação muda de repente.

Classificação de Ehrenfest

- Ehrenfest classifica a transição pela derivada da energia livre de Gibbs que se torna descontínua.
  - $S = -(\partial G/\partial T)_p \quad V = (\partial G/\partial p)_T$
- Primeira ordem: entropia ou volume apresentam salto; há calor latente. É a fusão e a vaporização.
- Transição contínua: as primeiras derivadas permanecem contínuas; as superiores divergem.
  - $C_p = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_p$
  - No ponto crítico da Aula 05 os dois saltos vão a zero, e a transição deixa de ser de primeira ordem.

Eletrólise da água

$$\mathrm{H_2O}(\ell) \longrightarrow \mathrm{H_2}(\mathrm{g}) + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2}(\mathrm{g})$$

O símbolo °, e de onde vêm os números

ΔG° é a variação no estado padrão: 1 bar, cada substância pura e na fase estável, na temperatura indicada — aqui, 298,15 K.

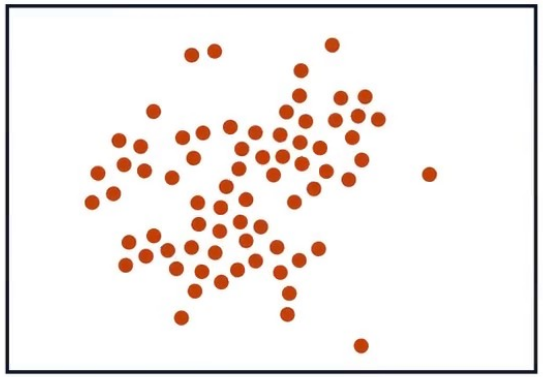
Para a água, a tabela traz a energia livre de Gibbs de formação:

$$\Delta_f G^\circ(\mathrm{H_2O},\, \ell) = -237{,}1\ \mathrm{kJ/mol}$$

Formar a água libera 237,1 kJ/mol; decompô-la custa o mesmo, com o sinal trocado.

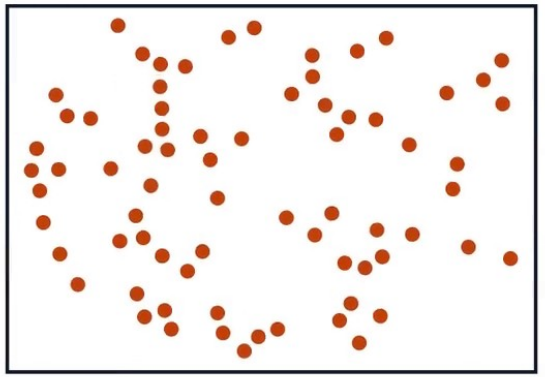
$$\Delta G^\circ = +237{,}1\ \mathrm{kJ/mol}$$

O enigma resolvido



$\Delta H > 0 \qquad \Delta S > 0$

evaporar



$\Delta H < 0 \qquad \Delta S < 0$

condensar

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

a T alta, $T\Delta S$ vence

Exercício em sala

- A redução do CO_2 a metano, a 1 atm e 298,15 K, tem potencial $\mathrm{E} = -0{,}24$ V:
  - $\mathrm{CO_2 + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow CH_4 + 2H_2O}$
  - (a) Calcule o $\Delta\mathrm{G}$ molar, com $\mathrm{n} = 8$, usando $\Delta\mathrm{G} = -\mathrm{nFE}$.
  - (b) Com energia elétrica a R$ 1,00 por kWh, quanto custa produzir um mol de metano? E um quilograma?
  - (c) Ficou barato? O que a sua conta deixou de fora?
- Dados: $\mathrm{F} = 96485$ C/mol; 1 kWh = $3{,}6 \times 10^6$ J; M(CH_4) = 16,0 g/mol.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br