

Energia Livre

## TRANSFORMAÇÕES ESPONTÂNEAS

- Um peso cai, sob a ação da gravidade
  - minimiza a energia do sistema
- Um gás se expande *opondo-se à gravidade.*
  - A energia do gás aumenta
  - A entropia do gás diminui

## ESTADOS DE EQUILÍBRIO

- Na atmosfera terrestre, a pressão varia conforme a altitude
  - Mais gases próximo à superfície do que em elevações.
  - A Lua não tem atmosfera; em Júpiter, a atmosfera forma uma camada muito densa, que se acumula sobre a superfície.

# Energia Livre

- Combina energia e entropia

$$A=U-TS$$

$$dA = dU-TdS-SdT$$

$$G=U+PV-TS=H-TS$$

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

- T constante:

$$-dA = dU-TdS$$

$$-dG = dH-TdS = dG = dU+pdV-TdS$$

- A e G são funções de estado

- Desigualdade de Clausius

$$dS \geq \delta q_{\text{rev}}/T \quad TdS - \delta q_{\text{rev}} \geq 0 \quad TdS - dU + \delta w \geq 0$$

- Sob V constante:  $(TdS - dU \geq 0)_V$

$$dA = (dU - TdS)_V \leq 0$$

- Sob p constante, admitindo que só há trabalho

$$p\text{-}V: (TdS - dU - pdV \geq 0)_p$$

$$dG = (dU + pdV - TdS)_p \leq 0$$

	volume constante	pressão constante
transformação espontânea	$dA < 0$	$dG < 0$
sistema em equilíbrio, processo reversível	$dA = 0$	$dG = 0$

# Espontaneidade e equilíbrio

- P, T constantes

G diminui em qualquer transformação espontânea, até chegar a um mínimo

G é mínimo no estado de equilíbrio, quando  $dG=0$

- V, T constantes

A diminui em qualquer transformação espontânea, até chegar a um mínimo

A é mínimo no estado de equilíbrio, quando  $dA=0$

# Trabalho máximo

- Trabalho máximo é obtido em processos reversíveis:  $\bar{d}w_{\text{rev}} = dU - TdS$
- Um sistema – por exemplo, uma pilha eletroquímica - pode exercer mais de um tipo de trabalho (p-V, elétrico).
- Nesse caso,  $\bar{d}w_{\text{rev}} = \bar{d}w_{\text{rev}}(\text{extra}) - pdV = dU - TdS$
- P, T constantes:  
 $\bar{d}w_{\text{rev}}(\text{extra}) = pdV + dU - TdS = dG$

# Equação de Gibbs-Helmholtz

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

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

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{G-H}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

# Questões

- Qual é a razão ou vantagem de se definir energias livres?
- Por que  $G$  é a função de estado mais usada em termodinâmica química?
- Mostre que o valor mínimo de  $G$  fornece a posição de equilíbrio de um sistema a  $p, T$ .
- Em uma pilha ocorre uma reação que tem  $\Delta G = -50 \text{ kJ/mol}$ . Quanto trabalho elétrico pode ser obtido dessa pilha?