Outras formulações úteis:

Partimos da Equação Fundamental $dU = TdS - pdV + \mu dN$

ou de outro modo, $U = U(S, V, N)$

que, se soubermos a forma completa, é equivalente às 3 equações de estado:

$$T = T(S, V, N)$$
$$p = p(S, V, N)$$
$$\mu = \mu(S, V, N)$$

Notemos que, se o sistema é fechado, para qualquer transformação a variação $\boldsymbol{dU}$ é independente do processo.

Temos a dependência com a variação da entropia, difícil de medir; mas podemos escolher outras funções, que sejam convenientes em processos específicos. Por exemplo,

Energia Livre de Helmholtz: sai S entra T

$F = U - TS$ e ficamos com a dependência

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$ (parece mais natural?)

muito interessante se $dT=0$ no processo;

Ainda outra função interessante é a **Entalpia**: sai V entra p

$H = H(S, p, N)$ assim, podemos escrever

$$H = U + pV \quad \rightarrow dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Continuamos entretanto com a variação da entropia presente. Lembramos que em processos laboratoriais, temos sob nosso controle as variáveis temperatura e pressão, assim é interessante uma formulação que deixe isso claro.

Energia Livre de Gibbs

Dessa forma, partindo da entalpia definimos a Energia Livre de Gibbs: saem S e V, entram T e p

$$G = G(T, p, N)$$

$$G = H - TS \qquad \rightarrow dG = -S\,dT + V\,dp + \mu dN$$

especialmente útil em processos isotérmicos e isobáricos.

Notemos: se a composição não é variável ($dN_i = 0$),

$$\frac{\partial G}{\partial T}|_p = -S \qquad \frac{\partial G}{\partial p}|_T = V$$

• mas $S>0$ sempre: G diminui com a temperatura a pressão constante;

• e $V>0$ sempre: G aumenta com a pressão a temperatura constante.

Passando a uma mistura $N=N_1 + N_2 + ..$ a p e T constantes, teremos

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + ...$$

sendo que o potencial químico de um componente pode variar com a composição (participação na mistura)

$$\mu_i = \frac{\partial H}{\partial N_i}|_{S,p,N_j} = \frac{\partial U}{\partial N_i}|_{S,V,N_j} = \frac{\partial G}{\partial N_i}|_{p,T,N_j}$$

Exemplificando com uma mistura binária de componentes inter-cambiáveis ($C1$ e $C2$ são constituídos pelo mesmo conjunto de elementos atômicos, mas são moléculas diferentes) a Energia de Gibbs nos dá a tendência à ocorrência de conversão $C1 \leftrightarrow C2$; como

$$dN_2 = -dN_1 = d\xi \;\rightarrow\; dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_2 - \mu_1)\,d\xi$$

temos

$$\frac{dG}{d\xi} = \mu_2 - \mu_1$$

(para uma reação multi-componentes o raciocínio é semelhante, somente o cálculo mais complicado)