

ENERGIA LIVRE (HELMHOLTZ e GIBBS)

$A = U - TS$ (Energia Livre de Helmholtz)

$G = H - TS$ (Energia Livre de Gibbs)

Relações: $G = A + PV$ pois $H = U + PV$

RELAÇÕES PARA SISTEMA FECHADO COM COMPOSIÇÃO CONSTANTE

EM PROCESSO REVERSIVEL COM SOMENTE TRABALHO

HIDRUSTÁTICO ($dw_n = -Pdv$)

1º e 2º LEIS DA TERMODINÂMICA

$du = Tds - pdv$ (1)

Como $H = U + PV$

$dH = du + d(PV) = du + pdv + vdp$

$dH = Tds + vdp$ (2)

Forma similar

$dA = du - d(TS) = du - Tds - sdT$

$dA = -sdT - pdv$ (3)

$dG = dH - d(TS) = dH - Tds - sdT$

$dG = -sdT + vdp$ (4)

IMPLICAÇÕES DAS EQS (1-4)

$$u(s,v) \Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

comparando com a eq. 1

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P$$

Aplicando sobre as outras equações (2-4)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_P = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

RELAÇÃO DE RECIPROCIDADE DE EULER

PARA DIFERENCIAIS EXATAS

$Z(x, y)$ é EXATA

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = M dx + N dy$$

reciprocidade $\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$

USADA PARA
DEFINIR AS
RELAÇÕES DE MAXWELL

RELAÇÕES DE MAXWELL (EQS 1-4)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

RELAÇÕES IMPORTANTES

Dependência de U em relação ao V

$$\text{por (1)} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

usando a relação de Maxwell (7)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T\theta - P = T \frac{\alpha}{\beta} - P$$

Dependência de H em relação à pressão

$$\text{por (2)} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V$$

usando a relação de Maxwell (8)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V = V - \alpha T V$$

α, β coeficientes de dilatação e compressão.

CÁLCULO DE VARIACÃO DE FUNÇÕES

TERMODINÂMICAS DE ESTADO

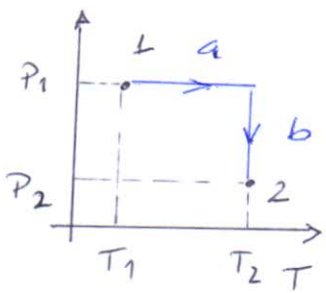
S(T, P) CÁLCULO DE ΔS

$$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \alpha v dP$$

entre estados 1 (P₁, T₁) estado 2 (P₂, T₂)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT - \int_1^2 \alpha v dP$$

Integrais de linha



$$\Delta S = (\Delta S)_a + (\Delta S)_b$$

$$(\Delta S)_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad P \text{ constante} = P_1$$

$$(\Delta S)_b = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha v dP \quad T \text{ constante} = T_2$$

CÁLCULO DE ΔH e ΔU

$$H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dH = C_p dT + (V - \alpha TV) dP$$

ou

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 (V - \alpha TV) dP$$

Usando o esquema anterior dos caminhos a e b

$$\Delta H = (\Delta H)_a + (\Delta H)_b$$

$$(\Delta H)_a = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad P \equiv \text{const} = P_1$$

$$(\Delta H)_b = \int_{P_1}^{P_2} (V - \alpha TV) dP \quad T = \text{const} = T_2$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

ou

$$\Delta U = \int_1^2 C_v dT + \int_1^2 (T\theta - P) dV$$

CÁLCULO ΔG e ΔA

(DEFINIDOS SOMENTE

PARA $T = \text{CONST}$)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad T \equiv \text{constante}$$

ou como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \Rightarrow \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

No processo reversível a T, P constante

$$\Delta G = 0 \quad (\text{SISTEMA NO EQUILÍBRIO})$$

Aplica-se a uma transição de fase que ocorre a T, P constante em equilíbrio

$$\Delta G_{mf} = \Delta H_{mf} - T_{mf} \cdot \Delta S_{mf} \quad ; \quad \Delta S_{mf} = \frac{\Delta H_{mf}}{T}$$

$$\text{ou} \quad \Delta G_{mf} = 0$$

ΔA $T = \text{CONST}$ por (3)

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S \quad \text{ou} \quad \Delta A = - \int_1^2 P dV$$

" ΔA variação da energia de Helmholtz ΔA é igual ao TRABALHO MÁXIMO $\Delta A = W_{\text{MÁXIMO}}$ "