

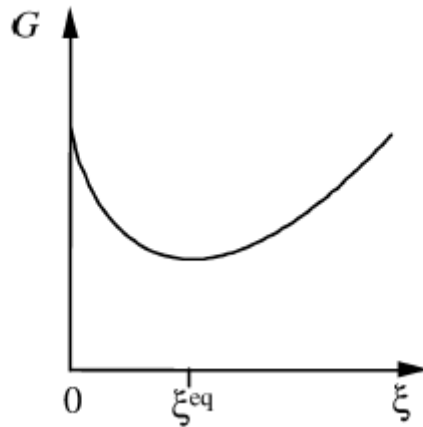
1.3 A lei combinada

A combinação da Eq. 1.6, reescrita como $TdS = dQ + Td_{ip}S$, com a primeira lei dada pela Eq. 1.2, produz a lei combinada:

$$TdS = dQ + Td_{ip}S = dU + PdV + Td_{ip}S > dU + PdV \quad (1.7)$$

Podemos reorganizar os termos para introduzir P e T como variáveis,

$$-Td_{ip}S = dU + PdV - TdS = d(U + PV - TS) - VdP + SdT \quad (1.8)$$



.Figura 1.1: Para uma variável interna, o equilíbrio é encontrado minimizando G se P e T forem constantes. Introduzindo o símbolo G para $U + PV - TS$, uma quantidade chamada energia de Gibbs, obtemos $dG = V dP - SdT - Td_{ip}S < V dP - SdT$ para processos internos espontâneos (1.9) G é de uso prático mais direto do que S porque depende de P e T e geralmente se consideram sistemas sob P e T constantes. Um sistema mantido sob condições de P e T constantes pode sofrer uma mudança por um processo interno espontâneo sob troca de calor e trabalho com o ambiente se causar uma mudança negativa de G. $dG = -Td_{ip}S < 0$ para mudanças internas espontâneas sob P e T constantes (1.10).

Exercício 1.3.1. Avalie $\Delta_{ip}S$ para a solidificação de 1 mol de Ni líquido a 1720 K e 1 bar a partir de informações sobre ΔG para solidificação. Dica: ΔG pode ser obtido de uma tabela de Gm ou de um banco de dados computadorizado.