Potenciais Termodinâmicos

A Segunda Lei dá origem a outros critérios para análise de espontaneidade e equilíbrio.

O mais utilizado é o critério da $\mathbf{G_{P,T}}$, uma vez que a maioria dos processos importantes em Metalurgia e Materiais ocorrem a P e T constantes.

Energia Livre de Gibbs

Definição: $G = H - TS$

Forma diferencial: $dG = dH - TdS - SdT$

Lembrando que: $H = U + PV$ e $dU = \delta w + \delta q$

tem-se:

tem-se:

$$\Rightarrow dG = \delta w + \delta q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Se o Processo apresenta apenas $\underline{W_{exp/comp}}$ e, é <u>Irreversível</u>:

$$dG = -PdV + \delta q_{irrev} + PdV + VdP - \delta q_{rev} - SdT$$

Mas,

$$\delta q_{rev} - \delta q_{irrev} = \delta q' > 0$$

então:

$$dG = -\delta q' + VdP - SdT$$

Se a transformação espontânea ocorre por processo a **P e T** *constantes*:

$$\mathbf{dG_{P,T} = -\delta q' < 0}$$

ou

$$\mathbf{\Delta G_{P,T} = -Q' < 0}$$

Critério de Espontaneidade / Irreversível:

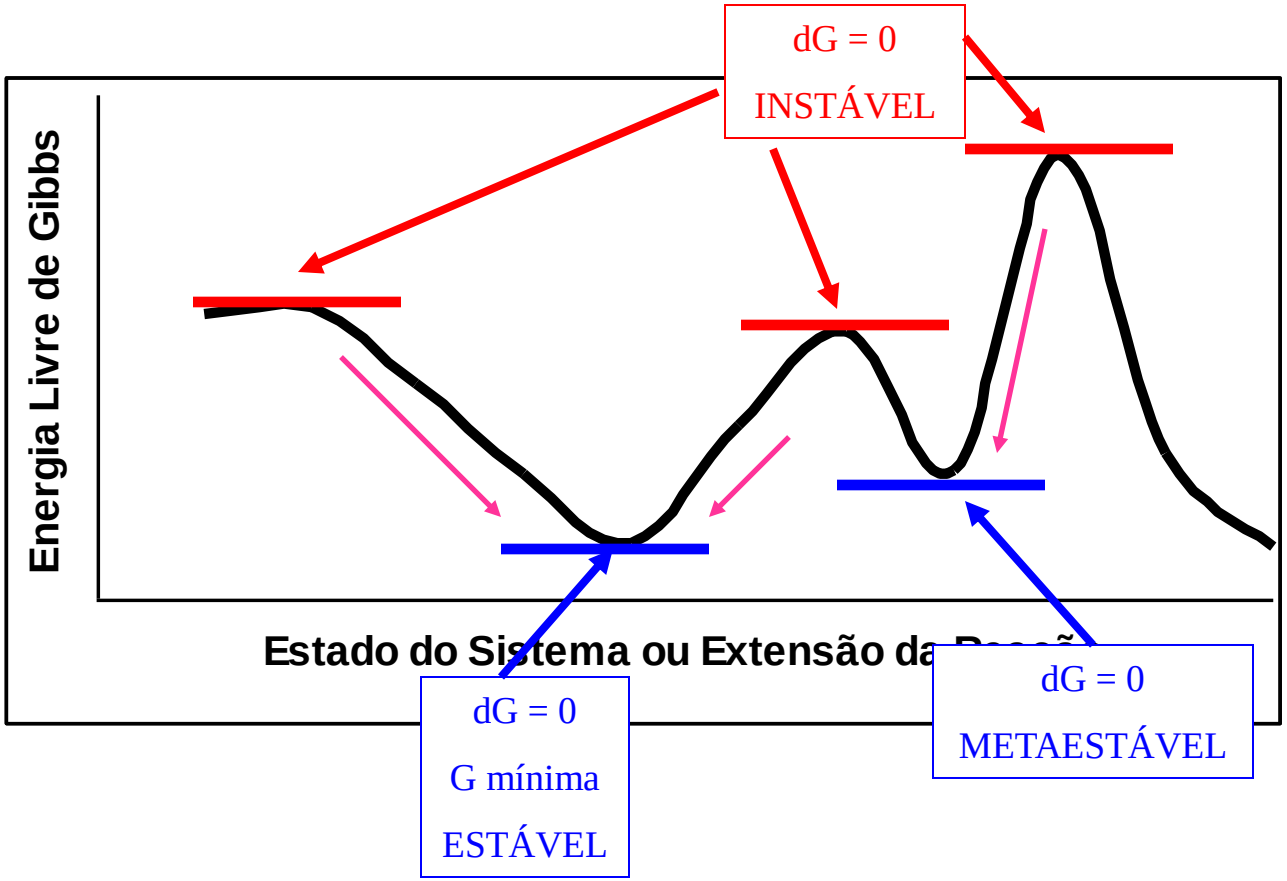
$$dG_{P,T} = (-\delta q') < 0$$

$$\Delta G_{P,T} = (-Q') < 0$$

Critério de Equilíbrio / Reversível:

$$dG_{P,T} = 0$$

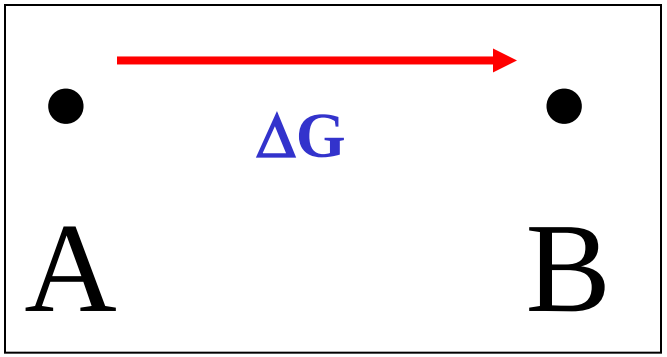
$$\Delta G_{P,T} = 0$$



SISTEMA A
P , T
CONSTANTES.

Como calcular

ΔG ?



A mesma transformação, realizada por diferentes processos, têm W e Q diferentes, mas ΔG é o mesmo!! *(Propriedade Fundamental das Funções Termodinâmicas)*

Caso geral e forma de cálculo:

Processo com <u>P e/ou T variável</u>*:

$$\Delta G_{\text{Irreversível}} = \Delta G_{\text{Reversível}} = \Delta G$$

$$dG = -\delta q' + V_{irrev}dP_{irrev} - S_{irrev}dT_{irrev} = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev}$$

Notar que aqui, dG não é Potencial Termodinâmico, não há como saber qual será o sinal de* **dG *ou valor e qual o seu significado.*

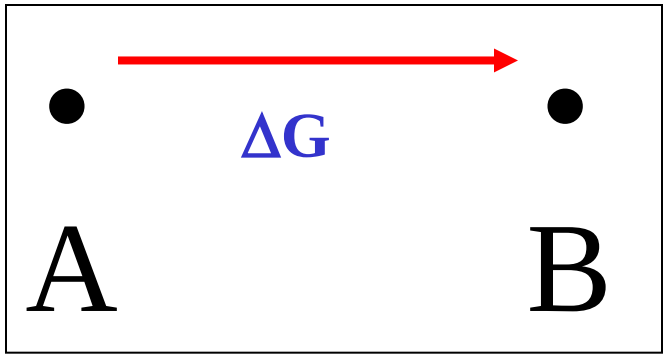
$$\Delta G_{\text{Irreversível}} = \Delta G_{\text{Reversível}} = \Delta G$$

$$dG = -\delta q' + V_{irrev}dP_{irrev} - S_{irrev}dT_{irrev} = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev}$$

A **ΔG** pode ser calculada por qualquer dos processos (Irrev ou Rev); seu valor é sempre o mesmo, pois **G** é função termodinâmica.

O cálculo através de caminhos Rev é possível, pois os dados termodinâmicos estão registrados na literatura especializada.

Portanto:



Portanto, ΔG é calculado **através da expressão para a transformação ocorrendo reversivelmente:**

$$\mathbf{dG} = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev}$$

Se o processo **IRREVERSÍVEL** se dá com <u>P e/ou T</u> constante:

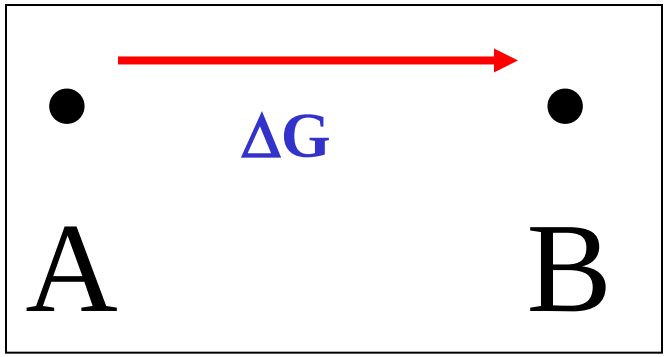
$$\Delta G_{\text{Irreversível}} = \Delta G_{\text{Reversível}} = \Delta G$$

$$\mathbf{dG} = -\delta q' + V_{irrev}dP_{irrev} - S_{irrev}dT_{irrev} = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev}$$

$$\mathbf{dG} = -\delta q' + 0 - 0 = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev}$$

$$\mathbf{dG} = -\delta q' = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev} < 0$$

Portanto:



Portanto, ΔG é calculado **através da expressão para a transformação ocorrendo reversivelmente:**

$$\mathbf{dG} = V_{rev}dP_{rev} - S_{rev}dT_{rev}$$

Interpretação do resultado:

Se o processo **real** se dá com P e/ou T constante:

$\Delta G < 0 \rightarrow$ Espontâneo / Irreversível

$\Delta G = 0 \rightarrow$ Equilíbrio / Reversível

$\Delta G > 0 \rightarrow$ Impossível / Sentido inverso é Espontâneo

Equações Diferenciais e Critérios

		Critério de Espontaneidade	Critério de Equilíbrio
Definição	Cálculo da **variação da função** termodinâmica	A transformação **irreversível** (ou espontânea) apresenta:	A transformação **reversível** (ou de equilíbrio) apresenta:
$G = H-TS$	**$dG = VdP - SdT$**	**$dG_{P,T} = -\delta q' < 0$**	**$dG_{P,T} = 0$**
$A = U-TS$	$dA = -SdT - PdV$	$dA_{V,T} = -\delta q' < 0$	$dA_{V,T} = 0$
$H = U+PV$	$dH = TdS + VdP$	$dH_{P,S} = -\delta q' < 0$	$dH_{P,S} = 0$
$dU=\delta q+\delta w$	$dU = TdS - PdV$	$dU_{V,S} = -\delta q' < 0$	$dU_{V,S} = 0$
$dS=\delta q_{rev}/T$	**$dS = \delta q_{rev}/T$**	**$\Delta S_{Adiabático} > 0$**	**$\Delta S_{Adiabático} = 0$**

Equação de Gibbs-Helmholtz

- A integração da Equação de Gibbs-Helmholtz determina a equação da energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura (T) para o sistema mantido a **pressão (P) constante**.

$$d\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{HdT}{T^2}$$

- Também determina a variação de G (ΔG) em função da T para uma certa transformação, que ocorre a P constante.

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta HdT}{T^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

$$\mathbf{G = H - TS}$$

Mas, numa transformação :

$$\mathbf{dG = VdP - SdT}$$

que para processos a **P constante** fornece:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Re-arranjando:

$$-H = T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G$$

e multiplicando por: $\dfrac{dT}{T^2}$

$$\boxed{-\frac{HdT}{T^2} = \frac{TdG - GdT}{T^2}}$$

Lembrando:

$$\boxed{d\left(\frac{X}{Y}\right) = \frac{YdX - XdY}{Y^2}}$$

$$\boxed{-\frac{HdT}{T^2} = \frac{TdG - GdT}{T^2} = d\left(\frac{G}{T}\right)}$$

$$\boxed{d\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}dT}$$

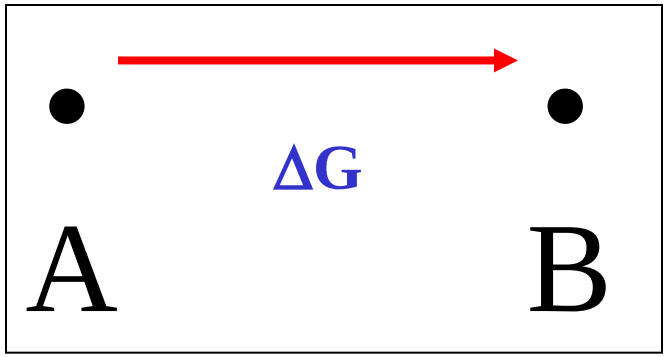
$$\boxed{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}dT}$$

SEMELHANÇA FORMAL

Numa transformação a P constante:

$$d\left(\frac{G_B}{T}\right) = -\frac{H_B}{T^2}dT$$

$$d\left(\frac{G_A}{T}\right) = -\frac{H_A}{T^2}dT$$



$$d\left(\frac{G_B}{T} - \frac{G_A}{T}\right) = -\frac{H_B}{T^2}dT + \frac{H_A}{T^2}dT$$

$$\boxed{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}dT}$$