

Aula 42 – Energias livres de Helmholtz e Gibbs

Objetivos:

- Definir as energias livres de Helmholtz e de Gibbs em termos das funções de estado energia e entropia e das variáveis de estado pressão, volume e temperatura.
- Reconhecer a formulação da segunda lei da termodinâmica para sistemas em contato com reservatórios térmicos e em situações de volume ou pressão constantes.

Definição das energias livres de Helmholtz e de Gibbs

- A partir da energia interna e da entropia, funções de estado, e das variáveis de estado pressão, volume e temperatura, definimos as energias livres de Helmholtz e de Gibbs, também funções de estado, como

$$F = E_{\text{int}} - TS$$

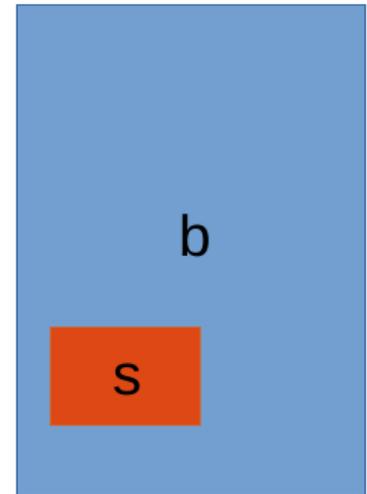
$$G = E_{\text{int}} - TS + PV$$

Definição das energias livres de Helmholtz e de Gibbs

$$F = E_{\text{int}} - TS$$

$$G = E_{\text{int}} - TS + PV$$

- São úteis para a análise de processos em que a temperatura e/ou a pressão são mantidas constantes pelo contato com um “banho”. É o caso de muitos processos químicos e biológicos.
- Como fica a segunda lei da termodinâmica nesses casos?



Partes 1 e 2 – fechamento

- Da definição de energia livre de Gibbs:

$$G = E_{\text{int}} - TS + PV = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - T dS - S dT$$

- Para um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = Q - T \Delta S = -T \left(-\frac{Q}{T} + \Delta S \right)$$

Mas $-\frac{Q}{T} = \Delta S_{\text{banho}}$, logo $\Delta G = -T (\Delta S_{\text{banho}} + \Delta S)$

Como $(\Delta S_{\text{banho}} + \Delta S) \geq 0$, então $\Delta G \leq 0$

Partes 1 e 2 – fechamento

- Para um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes:

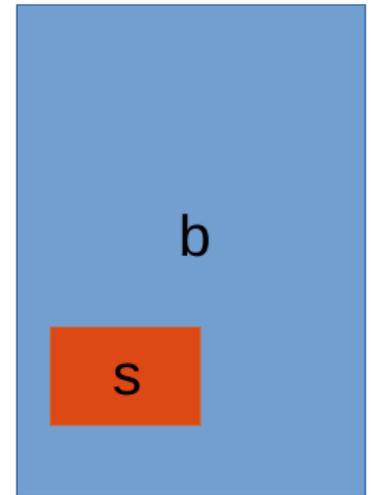
$$\Delta G \leq 0.$$

- Processos que satisfazem a desigualdade acima ocorrem espontaneamente. Podem envolver, por exemplo, combinações de reações nem todas as quais, isoladamente, ocorreriam espontaneamente; basta que conjuntamente satisfaçam a desigualdade. É o caso típico de reações bioquímicas.
- Notem que o sinal de ΔG não é independente do estado termodinâmico. Reações podem passar de espontâneas a não espontâneas com a mudança da temperatura.

Energia livre de Helmholtz

$$F = E_{\text{int}} - TS$$

- Útil para a análise de processos em que a temperatura é mantida constante pelo contato com um “banho”.



Parte 3 – fechamento

- Pela definição de energia livre de Helmholtz,

$$F = E_{\text{int}} - TS \Rightarrow dF = dE_{\text{int}} - d(TS)$$

$$dF = T dS - P dV - T dS - S dT$$

$$dF = -S dT - P dV$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Como $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$, logo $\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$

Parte 3 – fechamento

- Para um gás ideal contendo N moléculas:

$$S(T, V) = NC_V \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right)$$

$$P(T, V) = \frac{Nk_B T}{V}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B}{V} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk_B}{V}$$

A igualdade entre as derivadas permanece válida (com outros valores) em quaisquer sistemas, não apenas no gás ideal.