

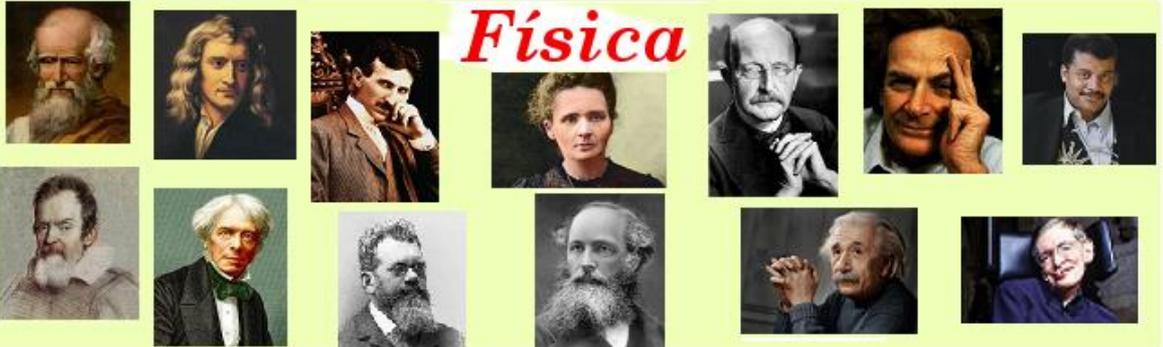


Universidade Federal do ABC

Mecânica Estatística

PEF-112

MNPEF Mestrado Nacional
Profissional em
Ensino de Física
Polo UFABC



Prof. Dr. Marcelo A. Leigui de Oliveira

Centro de Ciências Naturais e Humanas

[*leigui@ufabc.edu.br*](mailto:leigui@ufabc.edu.br)

Capítulo 1 e 5: Entalpia, energia livre e termodinâmica química

1. Entalpia
2. Energia livre como trabalho disponível
 - 1.2 Identidades termodinâmicas
3. Energia livre como uma força até o equilíbrio
 - 2.1 Quantidades intensivas e extensivas
 - 2.2 Energia livre de Gibbs e potencial químico

Entalpia

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

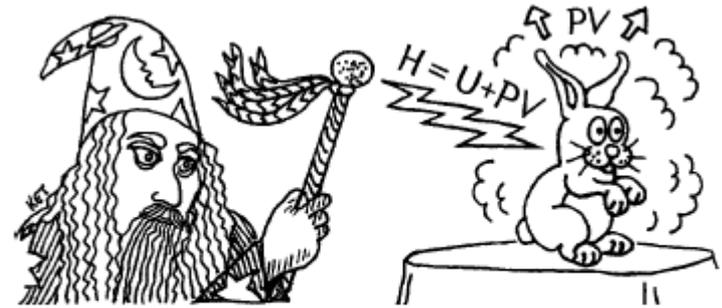


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

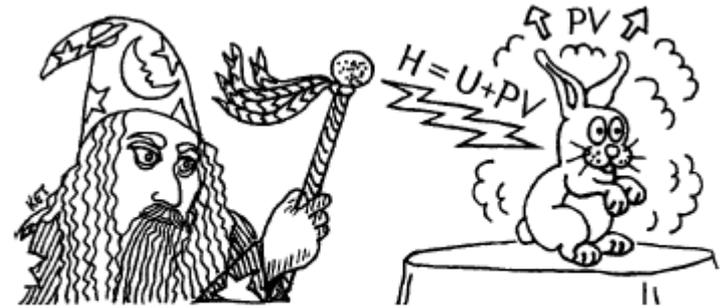


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ←

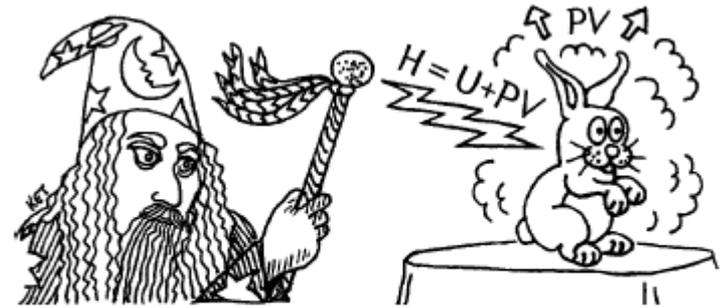


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U → trabalho para “abrir o espaço” PV

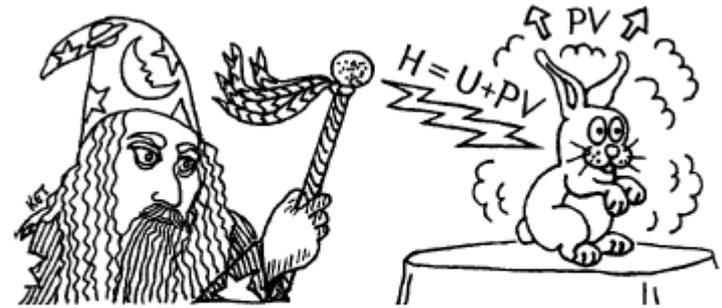


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U PV → trabalho para “abrir o espaço”

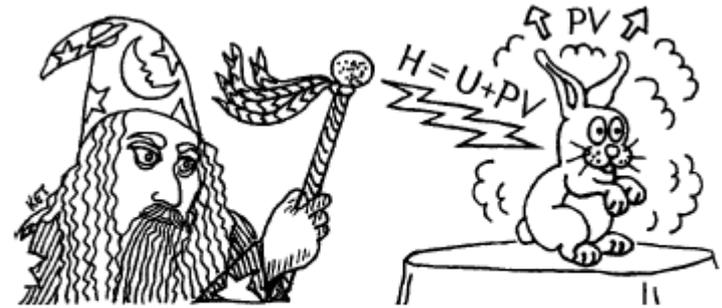


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

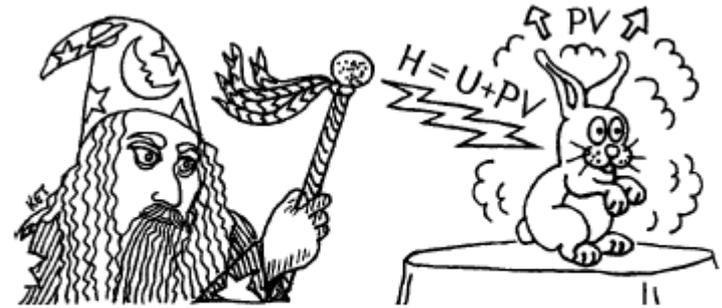


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U PV → trabalho para “abrir o espaço”

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante:

$$H + \Delta H = (U + \Delta U) + P(V + \Delta V)$$

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U PV → trabalho para “abrir o espaço”

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante:

$$H + \Delta H = (U + \Delta U) + P(V + \Delta V) = (U + PV) + (\Delta U + P\Delta V)$$



Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the enthalpy, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

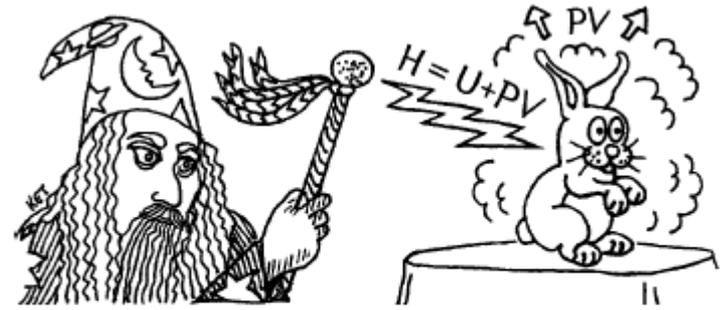


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U → trabalho para “abrir o espaço” PV

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante:

$$\begin{aligned} H + \Delta H &= (U + \Delta U) + P(V + \Delta V) = (U + PV) + (\Delta U + P\Delta V) = \\ &= H + (\Delta U + P\Delta V) \Rightarrow \end{aligned}$$

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

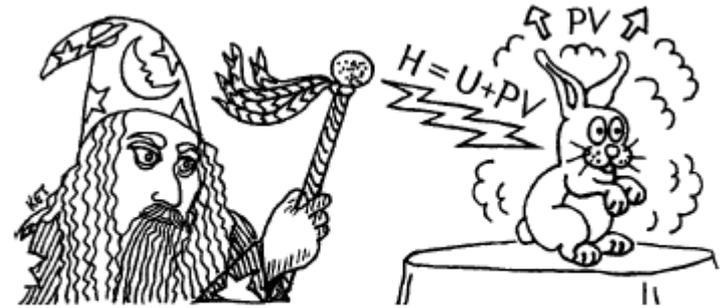


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U PV → trabalho para “abrir o espaço”

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante:

$$\begin{aligned} H + \Delta H &= (U + \Delta U) + P(V + \Delta V) = (U + PV) + (\Delta U + P\Delta V) = \\ &= H + (\Delta U + P\Delta V) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

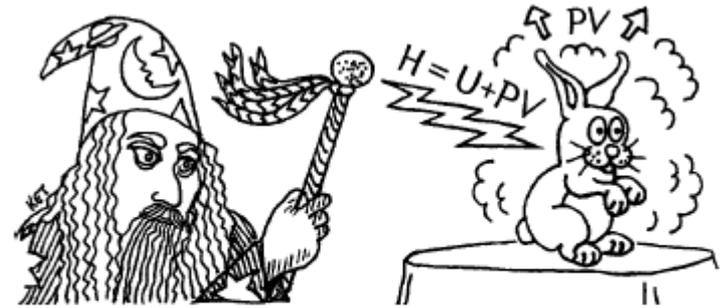


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U PV → trabalho para “abrir o espaço”

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante:

$$\begin{aligned} H + \Delta H &= (U + \Delta U) + P(V + \Delta V) = (U + PV) + (\Delta U + P\Delta V) = \\ &= H + (\Delta U + P\Delta V) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ← ΔU

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

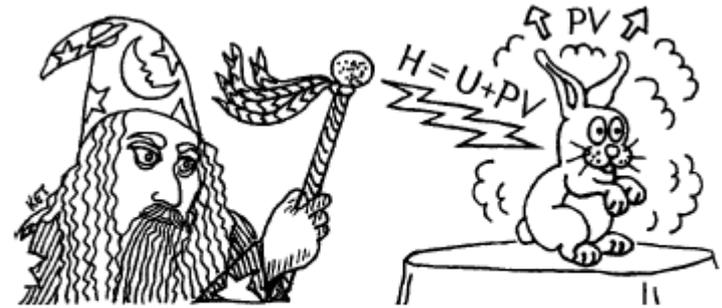


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the *enthalpy*, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

$$H \equiv U + PV$$

conteúdo de energia interna ← U PV → trabalho para “abrir o espaço”

Agora, seja uma mudança no sistema (adição de calor, reação química, etc) a pressão constante:

$$\begin{aligned} H + \Delta H &= (U + \Delta U) + P(V + \Delta V) = (U + PV) + (\Delta U + P\Delta V) = \\ &= H + (\Delta U + P\Delta V) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ← ΔU $P\Delta V$ → trabalho para “abrir o espaço”

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”



Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”

Suponha, agora, que temos outros tipos de trabalho (elétrico, etc) além do trabalho de compressão/expansão

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”

Suponha, agora, que temos outros tipos de trabalho (elétrico, etc) além do trabalho de compressão/expansão, da 1ª lei da termodinâmica, vem:

$$\Delta U = Q + (-P\Delta V) + W_{outro}$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”

Suponha, agora, que temos outros tipos de trabalho (elétrico, etc) além do trabalho de compressão/expansão, da 1ª lei da termodinâmica, vem:

$$\Delta U = Q + (-P\Delta V) + W_{outro} \Rightarrow \Delta H = Q - P\Delta V + W_{outro} + P\Delta V$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”

Suponha, agora, que temos outros tipos de trabalho (elétrico, etc) além do trabalho de compressão/expansão, da 1ª lei da termodinâmica, vem:

$$\Delta U = Q + (-P\Delta V) + W_{outro} \Rightarrow \Delta H = Q - P\Delta V + W_{outro} + P\Delta V$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”

Suponha, agora, que temos outros tipos de trabalho (elétrico, etc) além do trabalho de compressão/expansão, da 1ª lei da termodinâmica, vem:

$$\Delta U = Q + (-P\Delta V) + W_{\text{outro}} \Rightarrow \Delta H = Q - \cancel{P\Delta V} + W_{\text{outro}} + \cancel{P\Delta V} \Rightarrow$$

$$\Delta H = Q + W_{\text{outro}}, \text{ a } P = \text{const.}$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V), \text{ a } P = \text{const.}$$

variação da energia interna ←

→ trabalho para “abrir o espaço”

Suponha, agora, que temos outros tipos de trabalho (elétrico, etc) além do trabalho de compressão/expansão, da 1ª lei da termodinâmica, vem:

$$\Delta U = Q + (-P\Delta V) + W_{\text{outro}} \Rightarrow \Delta H = Q - \cancel{P\Delta V} + W_{\text{outro}} + \cancel{P\Delta V} \Rightarrow$$

$$\Delta H = Q + W_{\text{outro}}, \text{ a } P = \text{const.}$$

a variação da entalpia é causada somente pela adição de calor e outras formas de trabalho, não pelo trabalho de compressão/expansão.

Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$



Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$:



Entalpia

A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$



Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

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

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} + \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} + \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} + \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Assim, da mesma forma que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ é a capacidade energética

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} + \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Assim, da mesma forma que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ é a capacidade energética,

$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ é a capacidade entálpica.

Entalpia



A energia total para “criar um sistema do nada”:

$$H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = (\Delta U + P\Delta V) = Q + W_{outro}, \text{ a } P = const.$$

Então, se $W_{outro} = 0$: $\Delta H = Q$, a $P = const.$

Daí, a $P = const.$:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} + \cancel{P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Assim, da mesma forma que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ é a **capacidade energética**,

$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ é a **capacidade entálpica**.

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$

Exemplos:



Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g}$

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g}$

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição)

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

e $\frac{3100}{40660} = 0,076 = 7,6\%$

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

e $\frac{3100}{40660} = 0,076 = 7,6\%$, que é a parcela da energia para “empurrar” a atmosfera na formação do vapor.

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

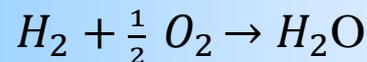
1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

e $\frac{3100}{40660} = 0,076 = 7,6\%$, que é a parcela da energia para “empurrar” a atmosfera na formação do vapor.

2) Na reação:



Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

e $\frac{3100}{40660} = 0,076 = 7,6\%$, que é a parcela da energia para “empurrar” a atmosfera na formação do vapor.

2) Na reação:



Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

e $\frac{3100}{40660} = 0,076 = 7,6\%$, que é a parcela da energia para “empurrar” a atmosfera na formação do vapor.

2) Na reação:

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, $\Delta H = -286 \text{ kJ}$ é a **entalpia de formação** da água.

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$



Exemplos:

1) Na ebulição da água a $P = 1 \text{ atm}$: $\Delta H = 40660 \text{ J/mol}$

como $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g} \Rightarrow \Delta H = \frac{40660}{18} = 2260 \text{ J/g} = L$ (calor latente de ebulição),

mas para 1 mol de água: $PV = RT = 8,315 \cdot 373 = 3100 \text{ J}$

e $\frac{3100}{40660} = 0,076 = 7,6\%$, que é a parcela da energia para “empurrar” a atmosfera na formação do vapor.

2) Na reação:



Na “queima” de 1 mol de H_2 , 286 kJ de calor é liberado, sendo a maior parte das ligações químicas e da energia térmica, mas uma parcela do trabalho é feito pela atmosfera no colapso dos gases.

Entalpia - problemas

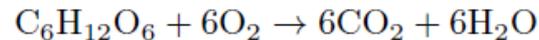
PEF-112-Mecânica Estatística

Prof. Marcelo Leigui

Lista de Exercícios 6

Entalpia, energia livre e termodinâmica química

1. Considere a combustão de um mol de H_2 com $1/2$ mol de O_2 sob condições padrão, conforme discutido no texto. Quanto de calor produzido na reação é proveniente da redução de energia interna do sistema e quanto do trabalho realizado pela atmosfera no colapso dos gases? Suponha o volume de água desprezível.
2. Use os dados das tabelas em anexo (figura 1) para determinar a variação de entalpia ΔH na combustão de 1 mol de glicose:



3. A entalpia na combustão de 1 galão (3.8 ℓ) de gasolina é cerca de 31.000 kcal. A entalpia na combustão de 1 onça (28 g) de flocos de milho é cerca de 100 kcal. Compare o custo da gasolina com o custo dos flocos de milho, por caloria.

Entalpia - tabelas

Substance (form)	$\Delta_f H$ (kJ)	$\Delta_f G$ (kJ)	S (J/K)	C_P (J/K)	V (cm ³)
H ₂ (g)	0	0	130.68	28.82	
H (g)	217.97	203.25	114.71	20.78	
H ⁺ (aq)	0	0	0	0	
H ₂ O (l)	-285.83	-237.13	69.91	75.29	18.068
H ₂ O (g)	-241.82	-228.57	188.83	33.58	
He (g)	0	0	126.15	20.79	
Hg (l)	0	0	76.02	27.98	14.81
N ₂ (g)	0	0	191.61	29.12	
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06	
Na ⁺ (aq)	-240.12	-261.91	59.0	46.4	-1.2
NaCl (s)	-411.15	-384.14	72.13	50.50	27.01
NaAlSi ₃ O ₈ (albite)	-3935.1	-3711.5	207.40	205.10	100.07
NaAlSi ₂ O ₆ (jadeite)	-3030.9	-2852.1	133.5	160.0	60.40
Ne (g)	0	0	146.33	20.79	
O ₂ (g)	0	0	205.14	29.38	
O ₂ (aq)	-11.7	16.4	110.9		
OH ⁻ (aq)	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5	
Pb (s)	0	0	64.81	26.44	18.3
PbO ₂ (s)	-277.4	-217.33	68.6	64.64	
PbSO ₄ (s)	-920.0	-813.0	148.5	103.2	
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.27	-744.53	20.1	-293	
HSO ₄ ⁻ (aq)	-887.34	-755.91	131.8	-84	
SiO ₂ (α quartz)	-910.94	-856.64	41.84	44.43	22.69
H ₄ SiO ₄ (aq)	-1449.36	-1307.67	215.13	468.98	

Entalpia - tabelas

Substance (form)	$\Delta_f H$ (kJ)	$\Delta_f G$ (kJ)	S (J/K)	C_P (J/K)	V (cm ³)
Al (s)	0	0	28.33	24.35	9.99
Al ₂ SiO ₅ (kyanite)	-2594.29	-2443.88	83.81	121.71	44.09
Al ₂ SiO ₅ (andalusite)	-2590.27	-2442.66	93.22	122.72	51.53
Al ₂ SiO ₅ (sillimanite)	-2587.76	-2440.99	96.11	124.52	49.90
Ar (g)	0	0	154.84	20.79	
C (graphite)	0	0	5.74	8.53	5.30
C (diamond)	1.895	2.900	2.38	6.11	3.42
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31	
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63	
C ₃ H ₈ (g)	-103.85	-23.49	269.91	73.5	
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46	58.4
C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucose)	-1268	-910	212	115	
CO (g)	-110.53	-137.17	197.67	29.14	
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11	
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.65	-623.08	187.4		
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.99	-586.77	91.2		
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-553.58	-53.1		
CaCO ₃ (calcite)	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88	36.93
CaCO ₃ (aragonite)	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25	34.15
CaCl ₂ (s)	-795.8	-748.1	104.6	72.59	51.6
Cl ₂ (g)	0	0	223.07	33.91	
Cl ⁻ (aq)	-167.16	-131.23	56.5	-136.4	17.3
Cu (s)	0	0	33.150	24.44	7.12
Fe (s)	0	0	27.28	25.10	7.11

Energia livre como trabalho disponível

Energia livre como trabalho disponível

- Vimos que a **entalpia** de um sistema:

$$H \equiv U + PV$$

é a energia do sistema mais o trabalho necessário para criar o seu espaço a ser ocupado, em um ambiente em que a pressão P é constante. Observe que o volume inicial é zero e o volume final é V .



Energia livre como trabalho disponível

- Vimos que a **entalpia** de um sistema:

$$H \equiv U + PV$$

é a energia do sistema mais o trabalho necessário para criar o seu espaço a ser ocupado, em um ambiente em que a pressão P é constante. Observe que o volume inicial é zero e o volume final é V .



- Há outras quantidades termodinâmicas similares a H e que são úteis para quantificar a troca de energia em determinados ambientes, por exemplo: a **energia livre de Helmholtz** e a **energia livre de Gibbs**.

Energia livre como trabalho disponível

- Vimos que a **entalpia** de um sistema:

$$H \equiv U + PV$$

é a energia do sistema mais o trabalho necessário para criar o seu espaço a ser ocupado, em um ambiente em que a pressão P é constante. Observe que o volume inicial é zero e o volume final é V .



- Há outras quantidades termodinâmicas similares a H e que são úteis para quantificar a troca de energia em determinados ambientes, por exemplo: a **energia livre de Helmholtz** e a **energia livre de Gibbs**.

- A energia livre de Helmholtz é definida:

$$F \equiv U - TS,$$

que é a energia total necessária para criar um sistema a partir do nada menos o calor que será obtido de graça do ambiente à uma temperatura T constante.



Energia livre como trabalho disponível

□ Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ$$

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}$$

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T},$$

como o sistema inicialmente não existe $S_i = 0$ e fazendo $S = S_f$, a entropia final do sistema fica:

$$\Delta S = S = \frac{Q}{T}$$

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T},$$

como o sistema inicialmente não existe $S_i = 0$ e fazendo $S = S_f$, a entropia final do sistema fica:

$$\Delta S = S = \frac{Q}{T} \implies Q = TS.$$

Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T},$$

como o sistema inicialmente não existe $S_i = 0$ e fazendo $S = S_f$, a entropia final do sistema fica:

$$\Delta S = S = \frac{Q}{T} \Rightarrow Q = TS.$$

- Interpretamos F como sendo a energia fornecida em forma de trabalho para se criar um sistema com energia interna U , pois Q vem de graça.



Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T},$$

como o sistema inicialmente não existe $S_i = 0$ e fazendo $S = S_f$, a entropia final do sistema fica:

$$\Delta S = S = \frac{Q}{T} \Rightarrow Q = TS.$$

- Interpretamos F como sendo a energia fornecida em forma de trabalho para se criar um sistema com energia interna U , pois Q vem de graça. Por outro lado, se aniquilarmos o sistema com energia U , obteremos uma energia F em forma de trabalho, visto que uma quantidade de calor $Q=TS$ será rejeitada para o ambiente à temperatura T .



Energia livre como trabalho disponível

- Lembrando que $dS = \frac{dQ}{T}$ é a variação da entropia do sistema para T constante, vem:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T},$$

como o sistema inicialmente não existe $S_i = 0$ e fazendo $S = S_f$, a entropia final do sistema fica:

$$\Delta S = S = \frac{Q}{T} \Rightarrow Q = TS.$$

- Interpretamos F como sendo a energia fornecida em forma de trabalho para se criar um sistema com energia interna U , pois Q vem de graça. Por outro lado, se aniquilarmos o sistema com energia U , obteremos uma energia F em forma de trabalho, visto que uma quantidade de calor $Q=TS$ será rejeitada para o ambiente à temperatura T . O trabalho aqui se refere a todo o tipo de trabalho, incluindo o trabalho realizado pela vizinhança do sistema.



Energia livre como trabalho disponível

□ A energia livre de Gibbs é definida como sendo:

$$G \equiv U - TS + PV$$

Energia livre como trabalho disponível

□ A energia livre de Gibbs é definida como sendo:

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS$$

Energia livre como trabalho disponível

□ A energia livre de Gibbs é definida como sendo:

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS,$$

que é o trabalho que alguém terá que realizar para criar um sistema com energia interna U do nada, em um ambiente com temperatura e pressão constantes.

Energia livre como trabalho disponível

- A energia livre de Gibbs é definida como sendo:

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS,$$

que é o trabalho que alguém terá que realizar para criar um sistema com energia interna U do nada, em um ambiente com temperatura e pressão constantes.

Observe que $Q=TS$ vem de graça e PV é a energia necessária para criar o espaço a ser ocupado pelo sistema.

Energia livre como trabalho disponível

- A energia livre de Gibbs é definida como sendo:

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS,$$

que é o trabalho que alguém terá que realizar para criar um sistema com energia interna U do nada, em um ambiente com temperatura e pressão constantes.

Observe que $Q=TS$ vem de graça e PV é a energia necessária para criar o espaço a ser ocupado pelo sistema.

Para criar o coelho com energia U do nada, num ambiente com P e T constantes, o mágico precisa fornecer uma energia G .

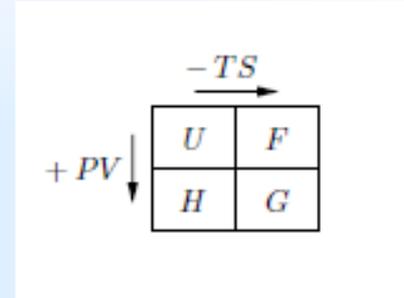


Energia livre como trabalho disponível

- ❑ As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.

Energia livre como trabalho disponível

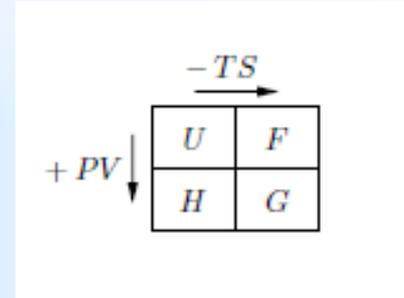
- As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.



Energia livre como trabalho disponível

- As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.

$$H \equiv U + PV$$

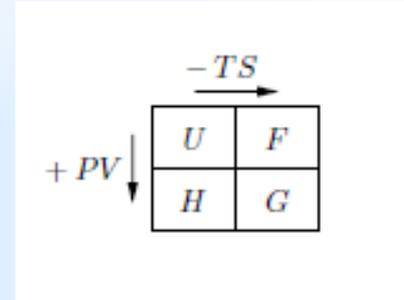


Energia livre como trabalho disponível

- As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.

$$H \equiv U + PV$$

$$F \equiv U - TS$$



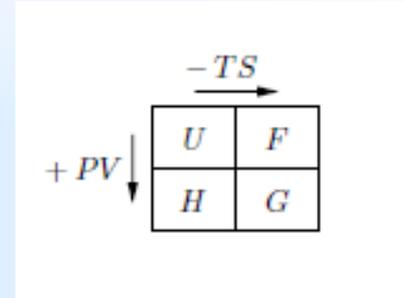
Energia livre como trabalho disponível

- As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.

$$H \equiv U + PV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv U - TS + PV$$



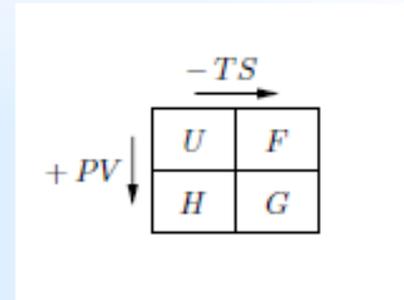
Energia livre como trabalho disponível

- As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.

$$H \equiv U + PV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS$$



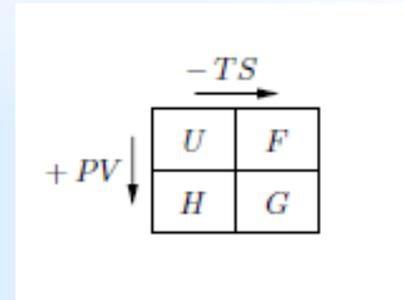
Energia livre como trabalho disponível

- As quatro funções, U , H , F e G são coletivamente chamadas de **potenciais termodinâmicos**.

$$H \equiv U + PV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS$$



- Vamos a seguir analisar as *mudanças* dessas quantidades para um determinado processo.

Energia livre como trabalho disponível

□ Para uma mudança no sistema à $T = \text{const.}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Para uma mudança no sistema à $T = \text{const.}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S.$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Para uma mudança no sistema à $T = \text{const.}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S.$$

- Se nenhuma entropia nova for criada durante o processo: $Q = T\Delta S$.

Energia livre como trabalho disponível

□ Para uma mudança no sistema à $T = \text{const.}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S.$$

- Se nenhuma entropia nova for criada durante o processo: $Q = T\Delta S$;
- Caso contrário, se entropia nova for criada durante o processo: $Q < T\Delta S$.

Energia livre como trabalho disponível

□ Para uma mudança no sistema à $T = \text{const.}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S.$$

- Se nenhuma entropia nova for criada durante o processo: $Q = T\Delta S$;
- Caso contrário, se entropia nova for criada durante o processo: $Q < T\Delta S$.

Logo,

$$\Delta F \leq W, \quad \text{à } T = \text{const.}$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Para uma mudança no sistema à $T = \text{const.}$:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S.$$

- Se nenhuma entropia nova for criada durante o processo: $Q = T\Delta S$;
- Caso contrário, se entropia nova for criada durante o processo: $Q < T\Delta S$.

Logo,

$$\Delta F \leq W, \quad \text{à } T = \text{const.}$$

□ W inclui todos os trabalhos realizados sobre o sistema, incluindo-se todo o trabalho feito automaticamente, devido à expansão ou colapso do sistema junto à vizinhança.

Energia livre como trabalho disponível

□ Se o sistema estiver à $T = \text{const.}$ e $P = \text{const.}$, a mudança de G é dada por:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Se o sistema estiver à $T = \text{const.}$ e $P = \text{const.}$, a mudança de G é dada por:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = Q + W - T\Delta S + P\Delta V$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Se o sistema estiver à $T = \text{const.}$ e $P = \text{const.}$, a mudança de G é dada por:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = Q + W - T\Delta S + P\Delta V,$$

Novamente, $Q - T\Delta S \leq 0$, então:

$$\Delta G \leq W + P\Delta V, \quad \text{à } P, T = \text{const.}$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Se o sistema estiver à $T = \text{const.}$ e $P = \text{const.}$, a mudança de G é dada por:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = Q + W - T\Delta S + P\Delta V,$$

Novamente, $Q - T\Delta S \leq 0$, então:

$$\Delta G \leq W + P\Delta V, \quad \text{à } P, T = \text{const.}$$

□ O trabalho W inclui o trabalho realizado pela vizinhança, $-P\Delta V$, mais quaisquer outros tipos de trabalho (*e.g.*, trabalho elétrico), W_{outros} , feito sobre o sistema:

$$W \equiv -P\Delta V + W_{\text{outros}}$$

Energia livre como trabalho disponível

□ Se o sistema estiver à $T = \text{const.}$ e $P = \text{const.}$, a mudança de G é dada por:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = Q + W - T\Delta S + P\Delta V,$$

Novamente, $Q - T\Delta S \leq 0$, então:

$$\Delta G \leq W + P\Delta V, \quad \text{à } P, T = \text{const.}$$

□ O trabalho W inclui o trabalho realizado pela vizinhança, $-P\Delta V$, mais quaisquer outros tipos de trabalho (*e.g.*, trabalho elétrico), W_{outros} , feito sobre o sistema:

$$W \equiv -P\Delta V + W_{\text{outros}}, \text{ vem:}$$

$$\Delta G \leq W_{\text{outros}}, \quad \text{à } P, T = \text{const.}$$

Energia livre como trabalho disponível

- Uma forma de obter ΔG de um processo é através da relação: $G = H - TS$

Energia livre como trabalho disponível

- Uma forma de obter ΔG de um processo é através da relação: $G = H - TS$. Lembrando que T é constante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Energia livre como trabalho disponível

- Uma forma de obter ΔG de um processo é através da relação: $G = H - TS$. Lembrando que T é constante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

com ΔH obtido medindo-se o calor absorvido quando um processo ocorre à pressão constante e $W_{outros} = 0$.

Energia livre como trabalho disponível

- Uma forma de obter ΔG de um processo é através da relação: $G = H - TS$. Lembrando que T é constante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

com ΔH obtido medindo-se o calor absorvido quando um processo ocorre à pressão constante e $W_{outros} = 0$. A variação da entropia ΔS é calculada a partir da equação:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T} dT$$

Energia livre como trabalho disponível

- Uma forma de obter ΔG de um processo é através da relação: $G = H - TS$. Lembrando que T é constante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

com ΔH obtido medindo-se o calor absorvido quando um processo ocorre à pressão constante e $W_{outros} = 0$. A variação da entropia ΔS é calculada a partir da equação:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T} dT,$$

onde, conforme visto, C pode ser a capacidade térmica a volume (C_V) constante ou a pressão constante (C_P).

Energia livre como trabalho disponível

□ **Observação:**

Energia livre como trabalho disponível

□ Observação:

Assim como ocorre com U e H , o valor verdadeiro de F e G não possuirá ambiguidade somente se levarmos em conta todas formas de energia, incluindo mc^2 , o que na prática é inviável.

Energia livre como trabalho disponível

□ Observação:

Assim como ocorre com U e H , o valor verdadeiro de F e G não possuirá ambiguidade somente se levarmos em conta todas formas de energia, incluindo mc^2 , o que na prática é inviável.

Portanto, medimos U em relação a um ponto de referência arbitrário, porém conveniente, tal qual a energia potencial gravitacional, dada por $U=mgh$.

Energia livre como trabalho disponível

□ Observação:

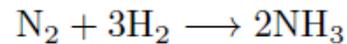
Assim como ocorre com U e H , o valor verdadeiro de F e G não possuirá ambiguidade somente se levarmos em conta todas formas de energia, incluindo mc^2 , o que na prática é inviável.

Portanto, medimos U em relação a um ponto de referência arbitrário, porém conveniente, tal qual a energia potencial gravitacional, dada por $U=mgh$.

Essa escolha arbitrária fixa os pontos zeros de H , F e G . Contudo, as mudanças dessas quantidades, ΔH , ΔF e ΔG , não dependem dessa escolha arbitrária.

Energia livre como trabalho disponível - Problema

4. Considere a produção de amônia a partir do nitrogênio e do hidrogênio, segundo a reação



à temperatura de 298 K e pressão de 1 bar. Dos valores de ΔH e S contidos nas tabelas em anexo (figura 1), calcule ΔG para esta reação e verifique que ele é consistente com o valor dado nas tabelas.

Identidades termodinâmicas

□ Vimos a **identidade termodinâmica**:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Uma relação similar pode ser obtida para os outros potenciais termodinâmicos.

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de H :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de H :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Utilizando a identidade termodinâmica acima, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dH = (TdS - PdV + \mu dN) + PdV + VdP$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de H :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Utilizando a identidade termodinâmica acima, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dH = (TdS - PdV + \mu dN) + PdV + VdP \Rightarrow$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de H :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Utilizando a identidade termodinâmica acima, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dH = (TdS - PdV + \mu dN) + PdV + VdP \Rightarrow$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para H ”.

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de H :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Utilizando a identidade termodinâmica acima, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dH = (TdS - PdV + \mu dN) + PdV + VdP \Rightarrow$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para H ”. Ela nos diz como H muda quando se muda a entropia, pressão e/ou o número de partículas.

Identidades termodinâmicas

- Para uma mudança infinitesimal de H :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Utilizando a identidade termodinâmica acima, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dH = (TdS - PdV + \mu dN) + PdV + VdP \Rightarrow$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para H ”. Ela nos diz como H muda quando se muda a entropia, pressão e/ou o número de partículas.

- Através da equação acima, podemos obter T , V e μ em termos de derivadas parciais de H :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} \quad \text{e} \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}.$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de F :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - SdT - TdS.$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de F :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - SdT - TdS.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dF = (TdS - PdV + \mu dN) - SdT - TdS$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de F :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - SdT - TdS.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dF = (\cancel{TdS} - PdV + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} \Rightarrow$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de F :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - SdT - TdS.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dF = (\cancel{TdS} - PdV + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} \Rightarrow$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para F ”.

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de F :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - SdT - TdS.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dF = (\cancel{TdS} - PdV + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} \Rightarrow$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para F ”. Ela nos diz como F muda quando se muda a temperatura, volume e/ou o número de partículas.

Identidades termodinâmicas

- Para uma mudança infinitesimal de F :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - SdT - TdS.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dF = (\cancel{TdS} - PdV + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} \Rightarrow$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para F ”. Ela nos diz como F muda quando se muda a temperatura, volume e/ou o número de partículas.

- Através da equação acima, podemos obter S , P e μ em termos de derivadas parciais de F :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \text{e} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Identidades termodinâmicas

- Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV \Rightarrow dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP.$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV \Rightarrow dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dG = (TdS - PdV + \mu dN) - SdT - TdS + PdV + VdP$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV \Rightarrow dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dG = (\cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP \Rightarrow$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV \Rightarrow dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dG = (\cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP \Rightarrow$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para G ”.

Identidades termodinâmicas

□ Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV \Rightarrow dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dG = (\cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP \Rightarrow$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para G ”. Ela nos diz como G muda quando se muda a temperatura, pressão e/ou o número de partículas.

Identidades termodinâmicas

- Para uma mudança infinitesimal de G :

$$G = U - TS + PV \Rightarrow dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP.$$

Utilizando novamente a identidade termodinâmica anterior, podemos eliminar dU , obtendo:

$$dG = (\cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \mu dN) - SdT - \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP \Rightarrow$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN,$$

que é a “identidade termodinâmica para G ”. Ela nos diz como G muda quando se muda a temperatura, pressão e/ou o número de partículas.

- Através da equação acima, podemos obter S , V e μ em termos de derivadas parciais de G :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \text{e} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

Identidades termodinâmicas

□ Note que, como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, definimos a função:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS$$

Identidades termodinâmicas

□ Note que, como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, definimos a função:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS,$$

ou seja, subtrair TS de $U(S, V, N)$ tem o efeito de produzir uma função $F(T, V, N)$.

Identidades termodinâmicas

□ Note que, como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, definimos a função:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS,$$

ou seja, subtrair TS de $U(S, V, N)$ tem o efeito de produzir uma função $F(T, V, N)$.

Neste caso, a energia livre de Helmholtz é a **transformada de Legendre** de $U(S, V, N)$, envolvendo as variáveis T e S .

Identidades termodinâmicas

- Note que, como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, definimos a função:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS,$$

ou seja, subtrair TS de $U(S, V, N)$ tem o efeito de produzir uma função $F(T, V, N)$.

Neste caso, a energia livre de Helmholtz é a **transformada de Legendre** de $U(S, V, N)$, envolvendo as variáveis T e S .

- Ademais, da identidade termodinâmica para U , temos: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}$ e $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}$.

Identidades termodinâmicas

- Note que, como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, definimos a função:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS,$$

ou seja, subtrair TS de $U(S, V, N)$ tem o efeito de produzir uma função $F(T, V, N)$.

Neste caso, a energia livre de Helmholtz é a **transformada de Legendre** de $U(S, V, N)$, envolvendo as variáveis T e S .

- Ademais, da identidade termodinâmica para U , temos: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$ e $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$.

Aplicando: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \right]_S$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left[-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \right]_V$,

para funções bem comportadas, vem a **relação de Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Identidades termodinâmicas

- Note que, como $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, definimos a função:

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS,$$

ou seja, subtrair TS de $U(S, V, N)$ tem o efeito de produzir uma função $F(T, V, N)$.

Neste caso, a energia livre de Helmholtz é a **transformada de Legendre** de $U(S, V, N)$, envolvendo as variáveis T e S .

- Ademais, da identidade termodinâmica para U , temos: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$ e $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$.

Aplicando: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \right]_S$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left[-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \right]_V$,

para funções bem comportadas, vem a **relação de Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

- Outras relações de Maxwell podem ser obtidas, partindo-se das identidades termodinâmicas de H , F e G .

Identities termodinâmicas - Problema

5. Obtenha as relações de Maxwell partindo-se das identidades termodinâmicas para H , F e G .

Energia livre como uma força até o equilíbrio

Energia livre como uma força até o equilíbrio

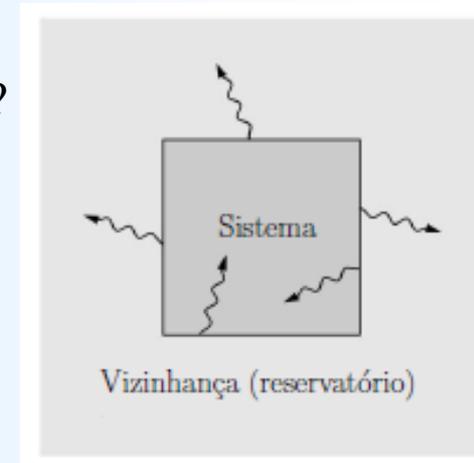
- ❑ Para um sistema isolado, a entropia tende a aumentar – a entropia do sistema governa o sentido da mudança espontânea.

Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Para um sistema isolado, a entropia tende a aumentar – a entropia do sistema governa o sentido da mudança espontânea.
- ❑ Por outro lado, o que ocorre com o sistema quando ele não é isolado?

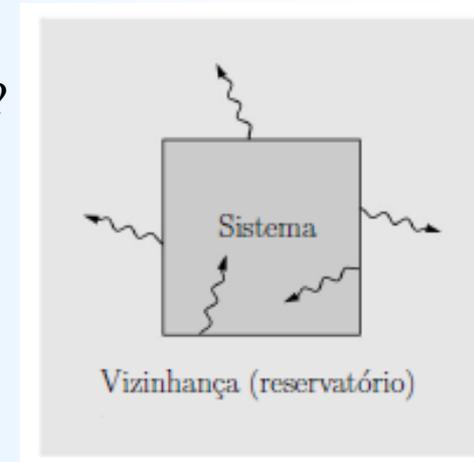
Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Para um sistema isolado, a entropia tende a aumentar – a entropia do sistema governa o sentido da mudança espontânea.
- ❑ Por outro lado, o que ocorre com o sistema quando ele não é isolado? No sistema da figura ao lado, ele está em contato térmico com a vizinhança, portanto é permitida a troca de calor entre sistema e vizinhança. Neste caso, o sentido da mudança espontânea é determinada pela soma das entropias do sistema e da vizinhança, que é a entropia total ou do universo.



Energia livre como uma força até o equilíbrio

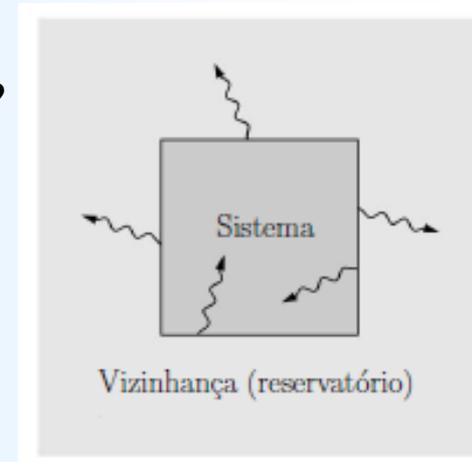
- ❑ Para um sistema isolado, a entropia tende a aumentar – a entropia do sistema governa o sentido da mudança espontânea.
- ❑ Por outro lado, o que ocorre com o sistema quando ele não é isolado? No sistema da figura ao lado, ele está em contato térmico com a vizinhança, portanto é permitida a troca de calor entre sistema e vizinhança. Neste caso, o sentido da mudança espontânea é determinada pela soma das entropias do sistema e da vizinhança, que é a entropia total ou do universo.
- ❑ Vamos assumir que a vizinhança age como reservatório térmico, ou seja, pode absorver ou liberar energia sem que a sua temperatura mude.



Energia livre como uma força até o equilíbrio

❑ Para um sistema isolado, a entropia tende a aumentar – a entropia do sistema governa o sentido da mudança espontânea.

❑ Por outro lado, o que ocorre com o sistema quando ele não é isolado? No sistema da figura ao lado, ele está em contato térmico com a vizinhança, portanto é permitida a troca de calor entre sistema e vizinhança. Neste caso, o sentido da mudança espontânea é determinada pela soma das entropias do sistema e da vizinhança, que é a entropia total ou do universo.



❑ Vamos assumir que a vizinhança age como reservatório térmico, ou seja, pode absorver ou liberar energia sem que a sua temperatura mude.

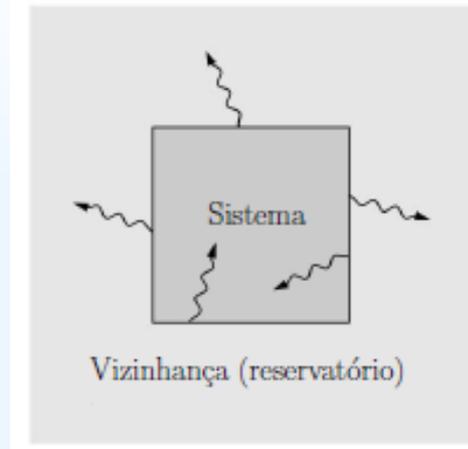
❑ Como a entropia do universo é $S_{total} = S + S_R$, uma mudança infinitesimal é dada por:

$$dS_{total} = dS + dS_R$$

Energia livre como uma força até o equilíbrio

□ Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

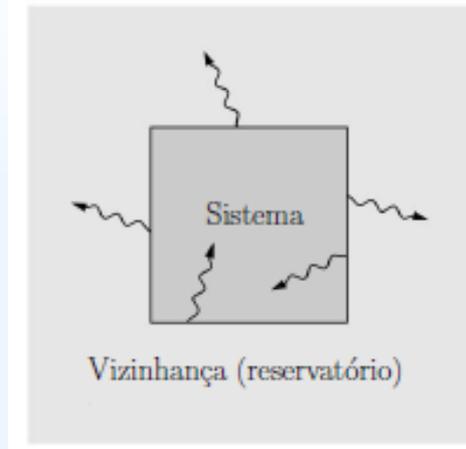


Energia livre como uma força até o equilíbrio

□ Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.



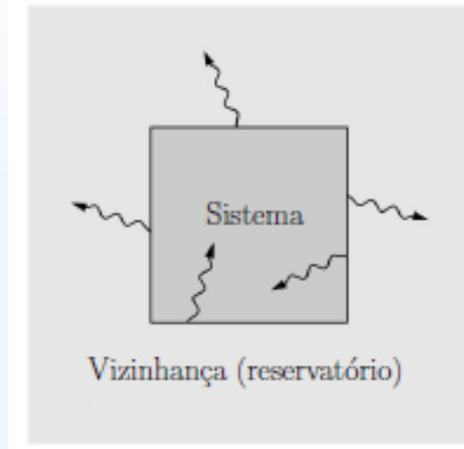
Energia livre como uma força até o equilíbrio

- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.

- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$.



Energia livre como uma força até o equilíbrio

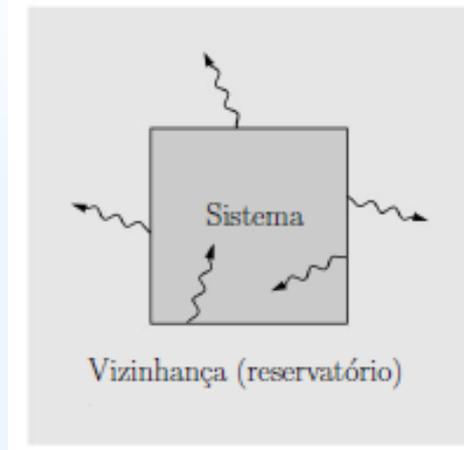
- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.

- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

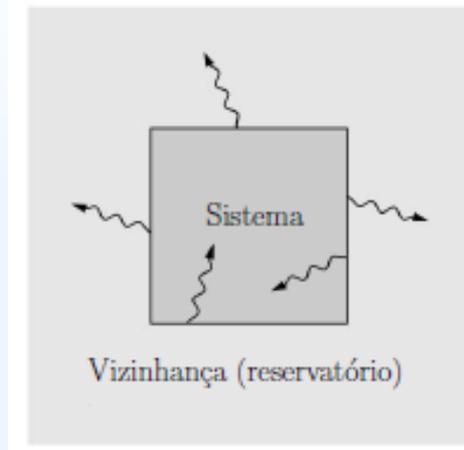
- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.

- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

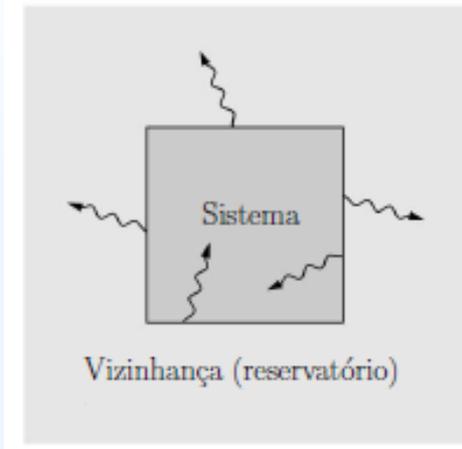
- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.

- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R = dS - \frac{1}{T} dU$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

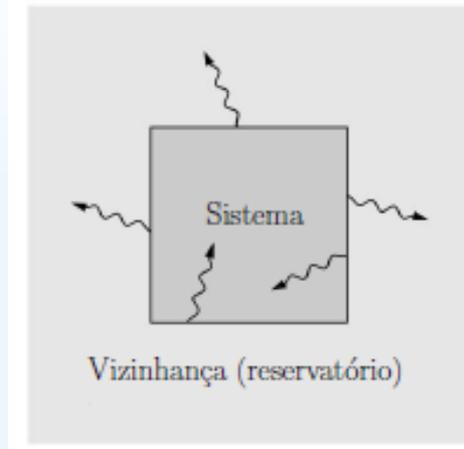
- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.

- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R = dS - \frac{1}{T} dU = -\frac{1}{T} (dU - TdS)$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

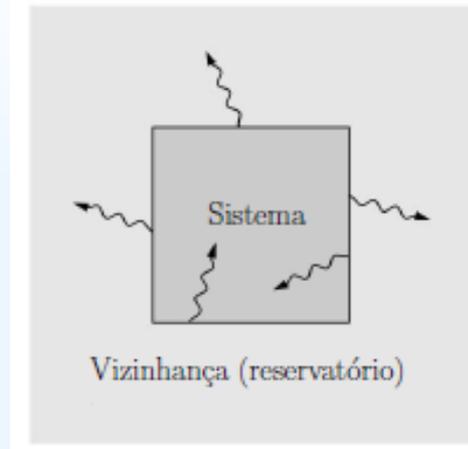
- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.

- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R = dS - \frac{1}{T} dU = -\frac{1}{T} (dU - TdS) = -\frac{1}{T} dF.$$

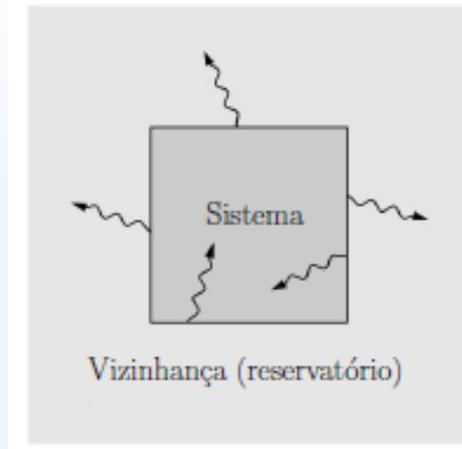


Energia livre como uma força até o equilíbrio

- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.



- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R = dS - \frac{1}{T} dU = -\frac{1}{T} (dU - TdS) = -\frac{1}{T} dF.$$

Desta forma:

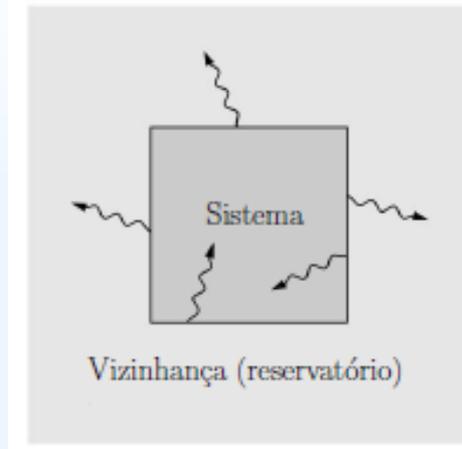
$$dS_{total} = -\frac{1}{T} dF, \quad \text{à } T = \text{const.}$$

Energia livre como uma força até o equilíbrio

- Pela identidade termodinâmica, tem-se que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

onde assumimos que V e N estão fixos, pois somente a energia entra ou sai do sistema.



- Ademais, como a energia total é constante (soma da energia do sistema mais a do reservatório), tem-se que $dU_R = -dU$. Assim:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R = dS - \frac{1}{T} dU = -\frac{1}{T} (dU - TdS) = -\frac{1}{T} dF.$$

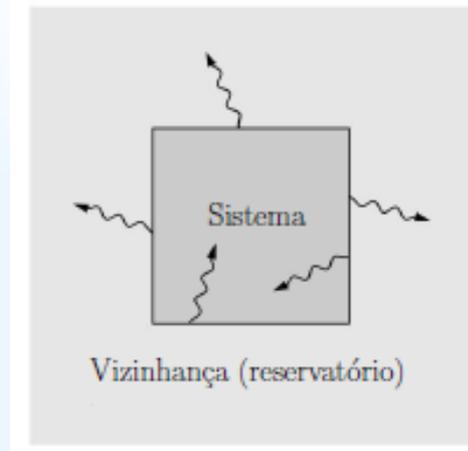
Desta forma:

$$dS_{total} = -\frac{1}{T} dF, \quad \text{à } T = \text{const.}$$

- O resultado acima mostra que em contato com o reservatório térmico (T constante), o aumento na entropia representa um decréscimo na energia livre de Helmholtz.

Energia livre como uma força até o equilíbrio

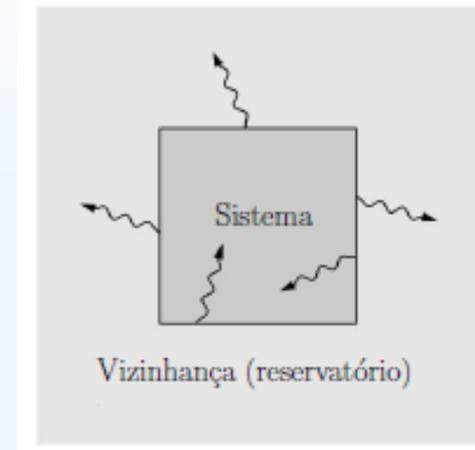
- ❑ Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

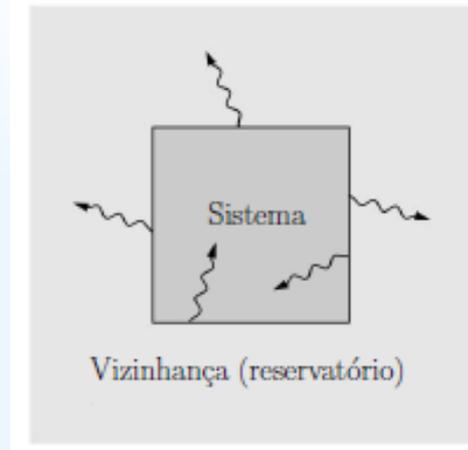
$$dS_{total} = dS + dS_R$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

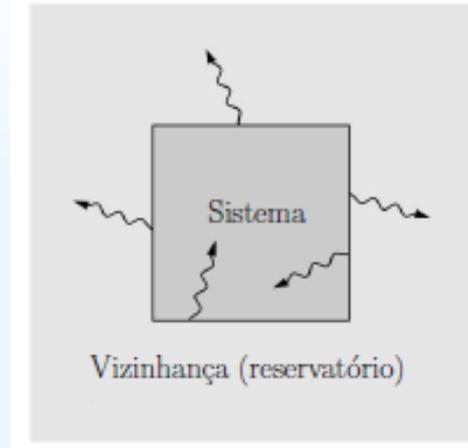
$$dS_{total} = dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R + \frac{P}{T} dV_R$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

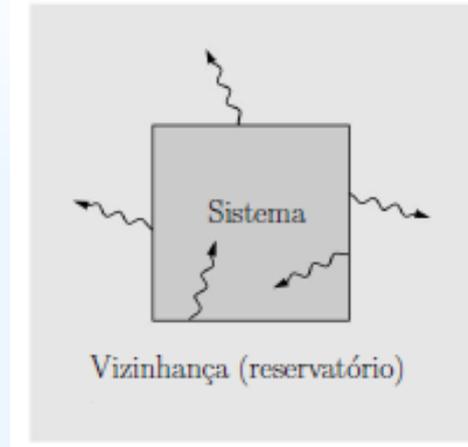
$$\begin{aligned} dS_{total} &= dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R + \frac{P}{T} dV_R = \\ &= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV \end{aligned}$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

- Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

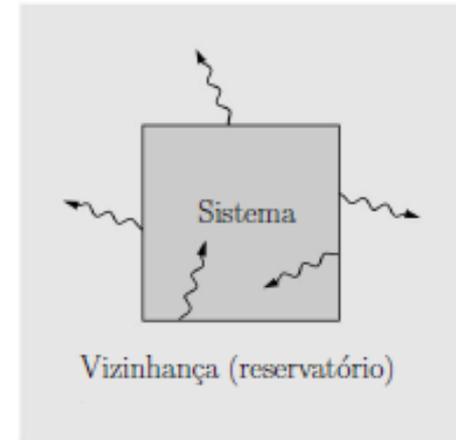
$$\begin{aligned} dS_{total} &= dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R + \frac{P}{T} dV_R = \\ &= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = -\frac{1}{T} (dU - TdS + PdV) \end{aligned}$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

$$\begin{aligned} dS_{total} &= dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R + \frac{P}{T} dV_R = \\ &= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = -\frac{1}{T} (dU - TdS + PdV) = -\frac{1}{T} dG \end{aligned}$$



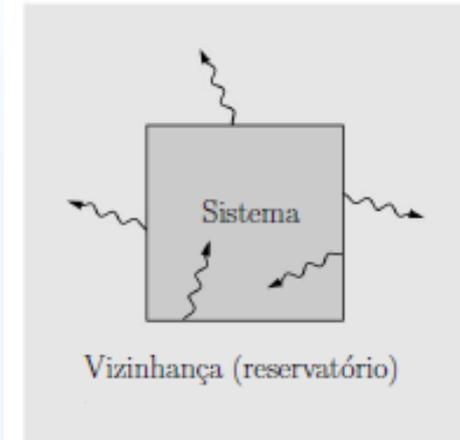
Energia livre como uma força até o equilíbrio

- Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

$$\begin{aligned} dS_{total} &= dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R + \frac{P}{T} dV_R = \\ &= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = -\frac{1}{T} (dU - TdS + PdV) = -\frac{1}{T} dG \end{aligned}$$

Desta forma:

$$dS_{total} = -\frac{1}{T} dG, \quad \text{à } P, T = \text{const.}$$



Energia livre como uma força até o equilíbrio

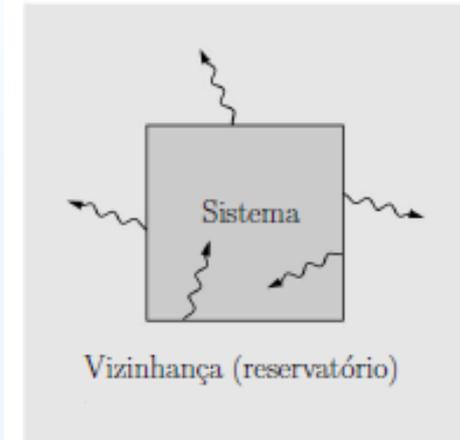
- ❑ Vamos agora permitir que o volume do sistema mude, mas mantendo constante a pressão, que será a mesma do reservatório. Como $V + V_R$ é constante, $dV_R = -dV$, e, portanto:

$$\begin{aligned} dS_{total} &= dS + dS_R = dS + \frac{1}{T} dU_R + \frac{P}{T} dV_R = \\ &= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = -\frac{1}{T} (dU - TdS + PdV) = -\frac{1}{T} dG \end{aligned}$$

Desta forma:

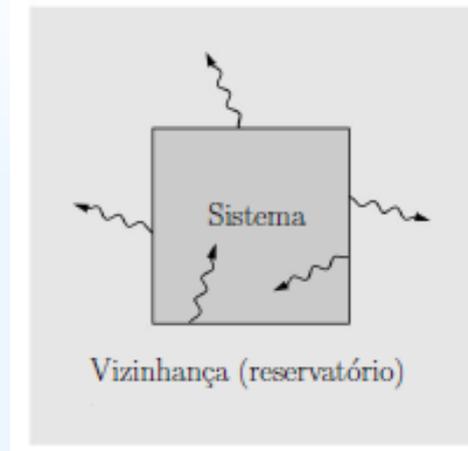
$$dS_{total} = -\frac{1}{T} dG, \quad \text{à } P, T = \text{const.}$$

- ❑ Ou seja, para T e P constantes, o aumento na entropia representa um decréscimo na energia livre de Gibbs.



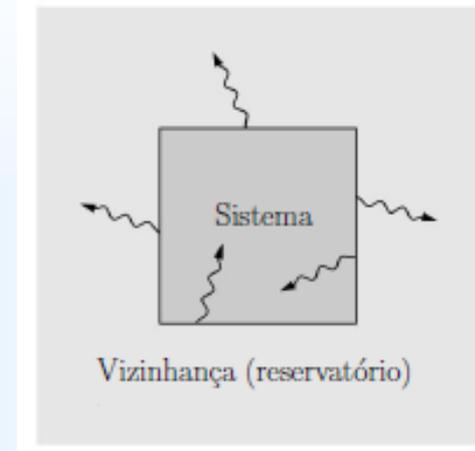
Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Se o número de partículas permanecer constante no sistema, temos portanto as seguintes consequências:



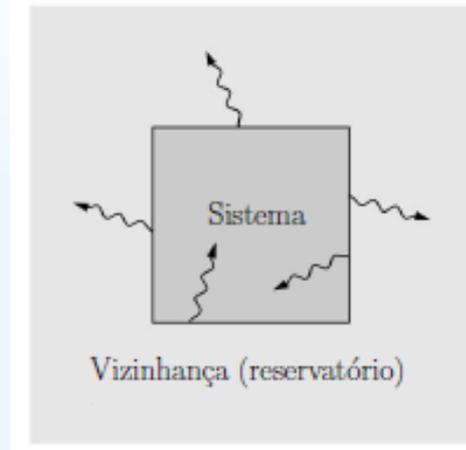
Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Se o número de partículas permanecer constante no sistema, temos portanto as seguintes consequências:
 - Se a energia e o volume permanecerem constantes, a entropia S do sistema tende a aumentar. Este é o caso de um sistema isolado;



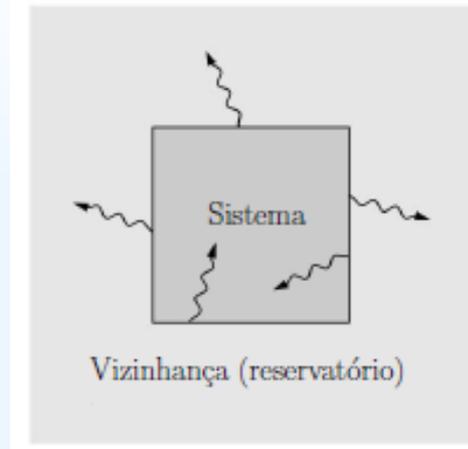
Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Se o número de partículas permanecer constante no sistema, temos portanto as seguintes consequências:
 - Se a energia e o volume permanecerem constantes, a entropia S do sistema tende a aumentar. Este é o caso de um sistema isolado;
 - À temperatura e volume constantes, F tende a diminuir. No caso, o sistema está em contato com a vizinhança, que é um reservatório térmico;



Energia livre como uma força até o equilíbrio

- ❑ Se o número de partículas permanecer constante no sistema, temos portanto as seguintes consequências:
 - Se a energia e o volume permanecerem constantes, a entropia S do sistema tende a aumentar. Este é o caso de um sistema isolado;
 - À temperatura e volume constantes, F tende a diminuir. No caso, o sistema está em contato com a vizinhança, que é um reservatório térmico;
 - À temperatura e pressão constantes, G tende a diminuir. No caso, o sistema está em contato com a vizinhança, que é um reservatório térmico, e é permitido que o seu volume varie.



Quantidades extensivas e intensivas

- Até aqui, introduzimos as quantidades U , V , N , S , T , P , μ , H , F , G , entre outras, como variáveis termodinâmicas potencialmente interessantes.

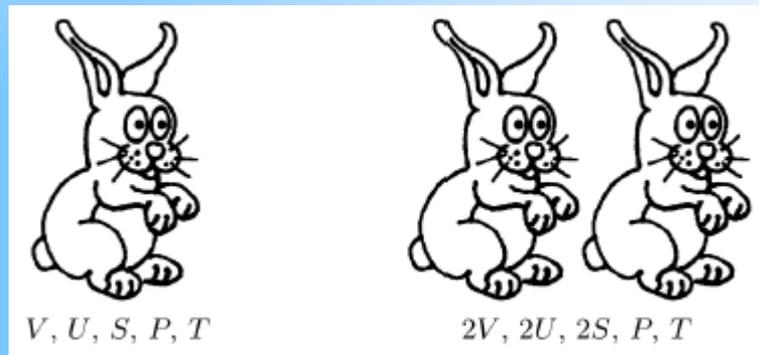
Quantidades extensivas e intensivas

- Até aqui, introduzimos as quantidades $U, V, N, S, T, P, \mu, H, F, G$, entre outras, como variáveis termodinâmicas potencialmente interessantes. Essas quantidades podem ser divididas em duas classes:

Quantidades extensivas e intensivas

□ Até aqui, introduzimos as quantidades $U, V, N, S, T, P, \mu, H, F, G$, entre outras, como variáveis termodinâmicas potencialmente interessantes. Essas quantidades podem ser divididas em duas classes:

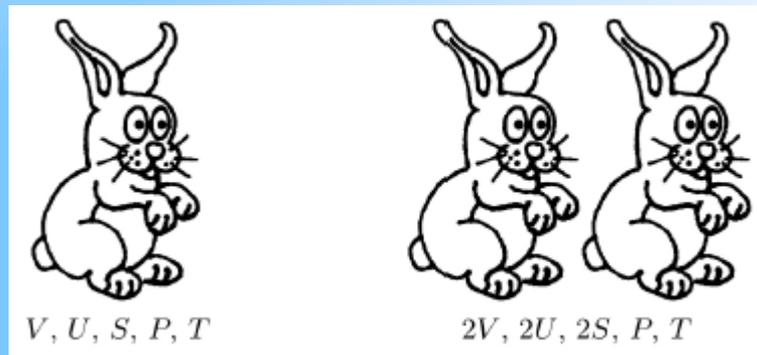
1. **Quantidades extensivas.** São as variáveis que se, por exemplo, dobrar o tamanho do sistema, também vão dobrar de tamanho (veja o exemplo do coelho, abaixo). São elas: V, N, S, U, H, F, G e a massa;



Quantidades extensivas e intensivas

□ Até aqui, introduzimos as quantidades $U, V, N, S, T, P, \mu, H, F, G$, entre outras, como variáveis termodinâmicas potencialmente interessantes. Essas quantidades podem ser divididas em duas classes:

1. **Quantidades extensivas.** São as variáveis que se, por exemplo, dobrar o tamanho do sistema, também vão dobrar de tamanho (veja o exemplo do coelho, abaixo). São elas: V, N, S, U, H, F, G e a massa;
2. **Quantidades intensivas.** São as variáveis que permanecem iguais quando o sistema é dobrado. São elas T, P, μ e densidade.

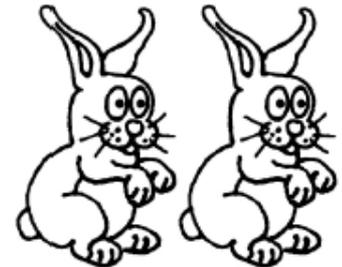


Quantidades extensivas e intensivas

- A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.



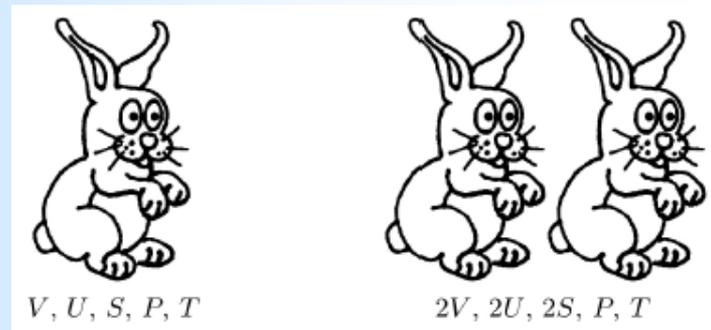
V, U, S, P, T



$2V, 2U, 2S, P, T$

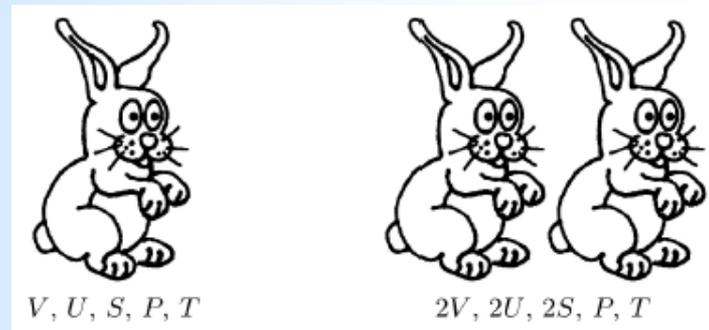
Quantidades extensivas e intensivas

- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.



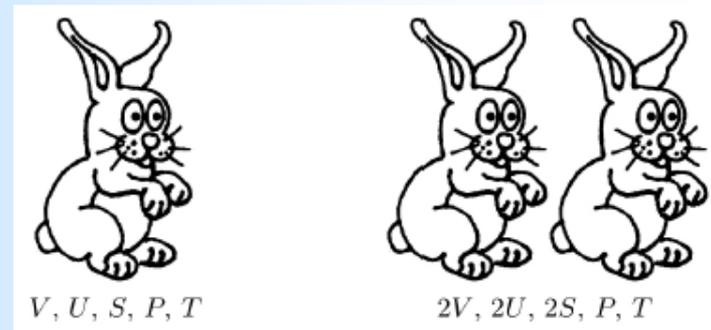
Quantidades extensivas e intensivas

- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.
- ❑ Também é uma operação errada somar quantidades de duas classes distintas, pois não faz sentido algum.



Quantidades extensivas e intensivas

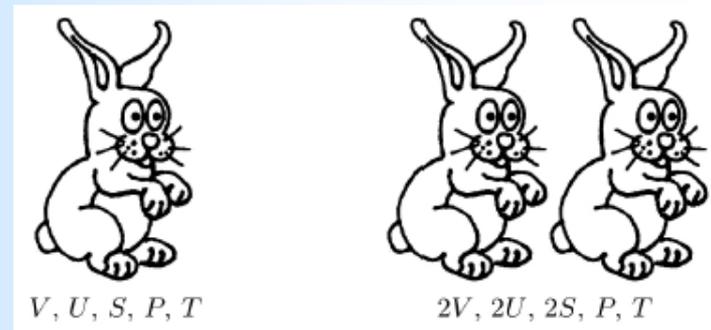
- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.
- ❑ Também é uma operação errada somar quantidades de duas classes distintas, pois não faz sentido algum.
- ❑ Não há problemas em exponenciar uma quantidade extensiva.



Quantidades extensivas e intensivas

- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.
- ❑ Também é uma operação errada somar quantidades de duas classes distintas, pois não faz sentido algum.
- ❑ Não há problemas em exponenciar uma quantidade extensiva.

Por exemplo: $\Omega = e^{S/k}$.

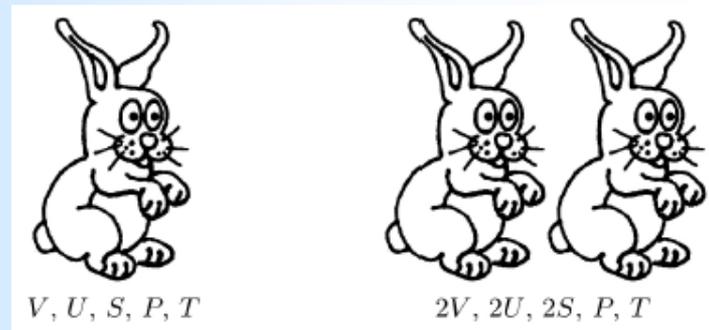


Quantidades extensivas e intensivas

- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.
- ❑ Também é uma operação errada somar quantidades de duas classes distintas, pois não faz sentido algum.
- ❑ Não há problemas em exponenciar uma quantidade extensiva.

Por exemplo: $\Omega = e^{S/k}$. Neste caso, obtém-se uma quantidade multiplicativa:

$$S_1 + S_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2$$

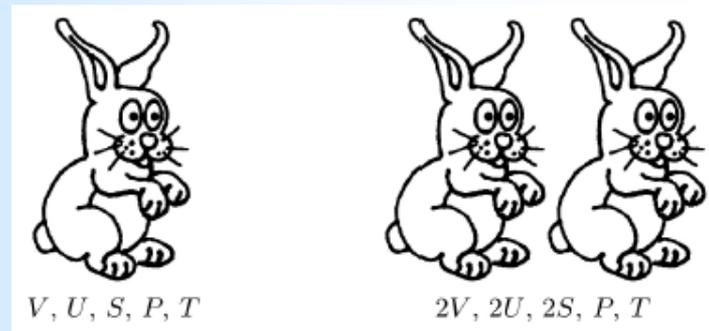


Quantidades extensivas e intensivas

- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.
- ❑ Também é uma operação errada somar quantidades de duas classes distintas, pois não faz sentido algum.
- ❑ Não há problemas em exponenciar uma quantidade extensiva.

Por exemplo: $\Omega = e^{S/k}$. Neste caso, obtém-se uma quantidade multiplicativa:

$$S_1 + S_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = k \ln \Omega_1 \Omega_2$$

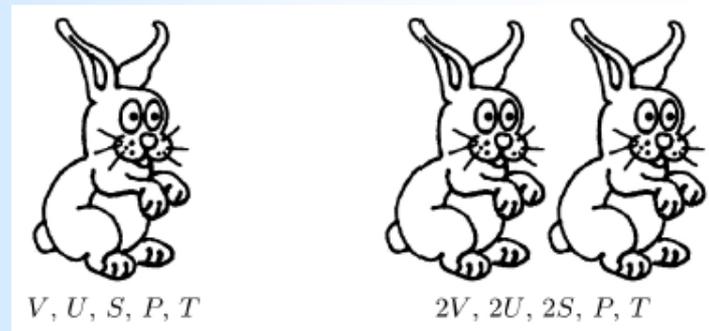


Quantidades extensivas e intensivas

- ❑ A seguinte propriedade é válida: o produto de uma quantidade extensiva por uma quantidade intensiva resulta numa quantidade extensiva. Segue daí que a razão entre duas quantidades extensivas é uma quantidade intensiva.
- ❑ O produto entre duas quantidades extensivas é uma operação errada: o resultado não dá nem quantidade extensiva e nem intensiva.
- ❑ Também é uma operação errada somar quantidades de duas classes distintas, pois não faz sentido algum.
- ❑ Não há problemas em exponenciar uma quantidade extensiva.

Por exemplo: $\Omega = e^{S/k}$. Neste caso, obtém-se uma quantidade multiplicativa:

$$S_1 + S_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = k \ln \Omega_1 \Omega_2 \Rightarrow \Omega_1 \Omega_2 = e^{(S_1 + S_2)/k}$$



Quantidades extensivas e intensivas - Problema

6. A capacidade térmica (C) é uma grandeza extensiva ou intensiva? E o calor específico (c)? Explique.

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- Lembrando que escrevemos o potencial químico como sendo uma derivada parcial da energia livre de Gibbs:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

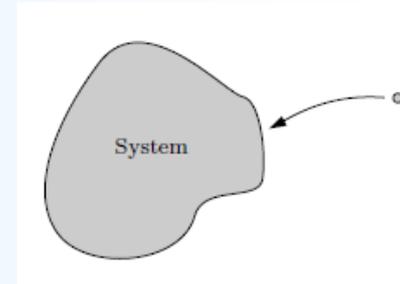
Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Lembrando que escrevemos o potencial químico como sendo uma derivada parcial da energia livre de Gibbs:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

- ❑ Esta relação mostra que se adicionarmos uma partícula ao sistema ($\Delta N = 1$), mantendo-se a pressão e a temperatura fixas, G aumenta de μ :

$$\Delta G = \mu \Delta N = \mu.$$



Energia livre de Gibbs e potencial químico

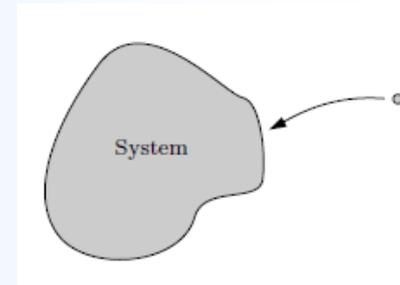
- ❑ Lembrando que escrevemos o potencial químico como sendo uma derivada parcial da energia livre de Gibbs:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

- ❑ Esta relação mostra que se adicionarmos uma partícula ao sistema ($\Delta N = 1$), mantendo-se a pressão e a temperatura fixas, G aumenta de μ :

$$\Delta G = \mu \Delta N = \mu.$$

- ❑ Se continuarmos adicionando partículas, G aumenta sempre por μ para cada partícula adicionada.



Energia livre de Gibbs e potencial químico

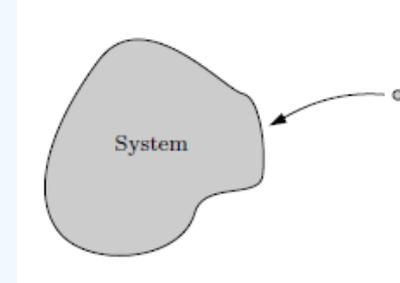
- ❑ Lembrando que escrevemos o potencial químico como sendo uma derivada parcial da energia livre de Gibbs:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

- ❑ Esta relação mostra que se adicionarmos uma partícula ao sistema ($\Delta N = 1$), mantendo-se a pressão e a temperatura fixas, G aumenta de μ :

$$\Delta G = \mu \Delta N = \mu.$$

- ❑ Se continuarmos adicionando partículas, G aumenta sempre por μ para cada partícula adicionada. Por outro lado, mantendo-se P e T fixas, o potencial químico μ sempre permanece constante.



Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Lembrando que escrevemos o potencial químico como sendo uma derivada parcial da energia livre de Gibbs:

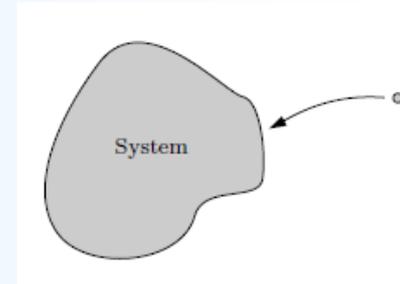
$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

- ❑ Esta relação mostra que se adicionarmos uma partícula ao sistema ($\Delta N = 1$), mantendo-se a pressão e a temperatura fixas, G aumenta de μ :

$$\Delta G = \mu \Delta N = \mu.$$

- ❑ Se continuarmos adicionando partículas, G aumenta sempre por μ para cada partícula adicionada. Por outro lado, mantendo-se P e T fixas, o potencial químico μ sempre permanece constante. Logo,

$$G = N\mu$$



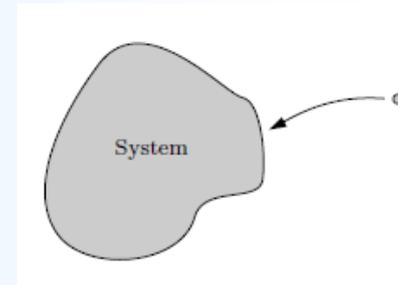
Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Lembrando que escrevemos o potencial químico como sendo uma derivada parcial da energia livre de Gibbs:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

- ❑ Esta relação mostra que se adicionarmos uma partícula ao sistema ($\Delta N = 1$), mantendo-se a pressão e a temperatura fixas, G aumenta de μ :

$$\Delta G = \mu \Delta N = \mu.$$



- ❑ Se continuarmos adicionando partículas, G aumenta sempre por μ para cada partícula adicionada. Por outro lado, mantendo-se P e T fixas, o potencial químico μ sempre permanece constante. Logo,

$$G = N\mu,$$

mostrando que G é uma grandeza extensiva, pois N também é obviamente extensiva e μ é intensiva (não muda com o aumento de N).

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Vale observar que a relação acima é mantida, ou seja, a grandeza extensiva aumenta proporcional a N , somente se as grandezas mantidas fixas forem quantidades intensivas (casos de T e P).

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Vale observar que a relação acima é mantida, ou seja, a grandeza extensiva aumenta proporcional a N , somente se as grandezas mantidas fixas forem quantidades intensivas (casos de T e P).
- ❑ A última equação nos dá uma nova interpretação de μ : pelo menos para substâncias puras, o potencial químico é a energia livre de Gibbs por partícula.

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Vale observar que a relação acima é mantida, ou seja, a grandeza extensiva aumenta proporcional a N , somente se as grandezas mantidas fixas forem quantidades intensivas (casos de T e P).
- ❑ A última equação nos dá uma nova interpretação de μ : pelo menos para substâncias puras, o potencial químico é a energia livre de Gibbs por partícula.
- ❑ Para mostrar a utilidade dessa equação, vamos determinar o potencial químico de um gás ideal. Considere uma quantidade fixa de um gás ideal a uma temperatura fixa, enquanto se varia a pressão.

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Vale observar que a relação acima é mantida, ou seja, a grandeza extensiva aumenta proporcional a N , somente se as grandezas mantidas fixas forem quantidades intensivas (casos de T e P).
- ❑ A última equação nos dá uma nova interpretação de μ : pelo menos para substâncias puras, o potencial químico é a energia livre de Gibbs por partícula.
- ❑ Para mostrar a utilidade dessa equação, vamos determinar o potencial químico de um gás ideal. Considere uma quantidade fixa de um gás ideal a uma temperatura fixa, enquanto se varia a pressão. Como $\mu = G/N$, temos que:

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P}$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Vale observar que a relação acima é mantida, ou seja, a grandeza extensiva aumenta proporcional a N , somente se as grandezas mantidas fixas forem quantidades intensivas (casos de T e P).
- ❑ A última equação nos dá uma nova interpretação de μ : pelo menos para substâncias puras, o potencial químico é a energia livre de Gibbs por partícula.
- ❑ Para mostrar a utilidade dessa equação, vamos determinar o potencial químico de um gás ideal. Considere uma quantidade fixa de um gás ideal a uma temperatura fixa, enquanto se varia a pressão. Como $\mu = G/N$, temos que:

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{V}{N}$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

- ❑ Vale observar que a relação acima é mantida, ou seja, a grandeza extensiva aumenta proporcional a N , somente se as grandezas mantidas fixas forem quantidades intensivas (casos de T e P).
- ❑ A última equação nos dá uma nova interpretação de μ : pelo menos para substâncias puras, o potencial químico é a energia livre de Gibbs por partícula.
- ❑ Para mostrar a utilidade dessa equação, vamos determinar o potencial químico de um gás ideal. Considere uma quantidade fixa de um gás ideal a uma temperatura fixa, enquanto se varia a pressão. Como $\mu = G/N$, temos que:

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{V}{N},$$

onde a última igualdade foi obtida observando-se que para N e T fixos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = V.$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$.

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$. Portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N}$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$. Portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$. Portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \Rightarrow \partial \mu = kT \frac{\partial P}{P}$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$. Portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \Rightarrow \partial \mu = kT \frac{\partial P}{P}.$$

□ Como T é mantida constante, podemos integrar a equação acima, que dá:

$$\mu(T, P) - \mu(T, P_0) = kT \ln(P/P_0)$$

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$. Portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \Rightarrow \partial \mu = kT \frac{\partial P}{P}.$$

□ Como T é mantida constante, podemos integrar a equação acima, que dá:

$$\mu(T, P) - \mu(T, P_0) = kT \ln(P/P_0),$$

onde P_0 é alguma pressão de referência (pressão atmosférica, por exemplo).

Energia livre de Gibbs e potencial químico

□ Para um gás ideal, $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$. Portanto,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \Rightarrow \partial \mu = kT \frac{\partial P}{P}.$$

□ Como T é mantida constante, podemos integrar a equação acima, que dá:

$$\mu(T, P) - \mu(T, P_0) = kT \ln(P/P_0),$$

onde P_0 é alguma pressão de referência (pressão atmosférica, por exemplo).

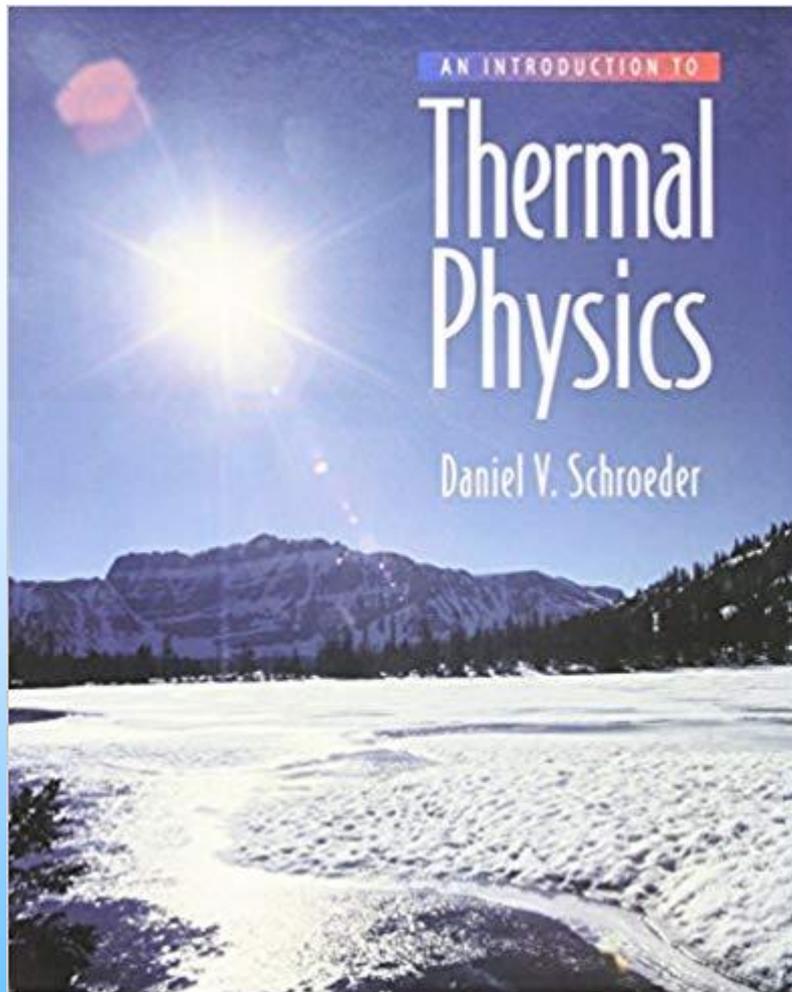
□ Observe que a equação acima está de acordo com a expressão de μ derivada na Aula 5.

Energia livre de Gibbs e potencial químico - Problema

7. Mostre que a equação:

$$\mu(T, P) - \mu(T, P_0) = kT \ln(P/P_0)$$

está de acordo com a fórmula derivada para o potencial químico de um gás monoatômico ideal, derivada na seção 3.5. Mostre como calcular $\mu_0 = \mu(T, P_0)$.



An Introduction to Thermal Physics

por Daniel V. Schroeder (Autor)

Editora: Addison-Wesley Professional;

Edição: 2000

Idioma: Inglês

ISBN-10: 9780201380279

ISBN-13: 978-0201380279

pgs: 33-36; 149-152; 156-
158; 161-165

