

ENERGIA LIVRE E POTENCIAL QUÍMICO

METAS

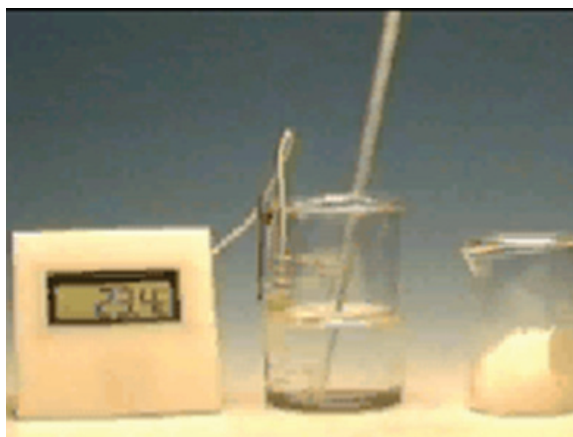
Apresentar as aplicações conjuntas do primeiro e do segundo princípio;
apresentar as equações fundamentais da termodinâmica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
compreender as limitações da entropia;
entender a definição para energia livre de Gibbs e Helmholtz;
caracterizar o sentido da evolução de sistemas físicos e químicos;
entender a importância do potencial químico no contexto de uma reação.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender as leis da termodinâmica;
discernir a respeito da espontaneidade de uma transformação.



(Fonte: www.agracadaquimica.com.br)

INTRODUÇÃO

Nesta aula, estudaremos uma definição termodinâmica para um processo espontâneo considerando as variações de energia interna e entropia. Nas aulas anteriores estudamos a segunda lei da termodinâmica e discutimos sobre os critérios de espontaneidade, a partir do conceito de entropia. A segunda lei da termodinâmica é aplicável estritamente a sistemas isolados. Para estes sistemas, os processos espontâneos ocorrem se acompanhados de um aumento na entropia. Mas, a maioria dos sistemas não são isolados, e a maioria envolve mudanças simultâneas de entropia e energia interna. Logo, é necessário discutirmos acerca de uma definição termodinâmica adequada para um processo espontâneo, ou seja, uma definição que leve em consideração as variações de energia e entropia.



Gelo derretendo - um exemplo clássico de aumento de entropia.
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org>)

CONDIÇÕES DE ESPONTANEIDADE

De acordo com os assuntos discutidos nas aulas anteriores, já somos capazes de discernir a respeito da espontaneidade de uma transformação. A dedução da equação (1) como uma medida da espontaneidade apresenta limitações na sua aplicação, pois ela é restrita a sistemas isolados (nos quais nenhum trabalho é realizado) e que são adiabáticos (ou seja, $q = 0$ e $w = 0$).

$$\Delta S > 0 \quad (1)$$

Uma simples análise de muitos processos mostra que um número significativo deles ocorrem com trabalho e calor não nulos ($w \neq 0$ e $q \neq 0$). Então, como podemos determinar a espontaneidade em condições experimentais comuns? Estas condições são pressão constante (processos expostos a pressão atmosférica que em muitos experimentos permanece constante) e temperatura constante (variável de estado de fácil controle).

Sob condições adequadas, a energia interna (U) e a entalpia (H) também podem ser usadas para determinar a espontaneidade. A equação (2) mostra que a condição de espontaneidade para a energia interna depende do volume e da entropia permanecerem constantes:

$$(dU)_{V,S} \leq 0 \quad (2)$$

Esta condição de espontaneidade requer um processo isoentrópico, isto é, $dS = 0$ (em nível infinitesimal) e $\Delta S = 0$ para todo o processo. Isto significa dizer que esta condição de espontaneidade é aplicada a um processo em que a ordem não pode mudar a nível atômico e molecular. Ou seja, esta não é uma condição de espontaneidade muito útil. A equação (3) mostra que a condição de espontaneidade para a entalpia requer um processo sob condições de pressão (p) e entropia (S) constantes:

$$(dH)_{p,S} \leq 0 \quad (3)$$

Como podemos observar, esta também não é uma condição de espontaneidade útil, a não ser que possamos manter o processo isoentrópico. A equação (3) sugere que muitas transformações espontâneas são exotérmicas.

Em síntese, podemos constatar que a condição de espontaneidade para a entropia (mostrada na equação 1) afirma que a mudança na entropia é positiva para processos espontâneos; Isto quer dizer que a entropia deve aumentar para processos espontâneos. Por outro lado, as equações 2 e 3 mostram que as condições de espontaneidade para a energia interna e entalpia, requerem que a mudança devem ser menor do que zero, ou seja, a energia do sistema diminui nas mudanças espontâneas. Isto quer dizer que se forem alcançadas as condições adequadas, as transformações com aumento de entropia e diminuição de energia interna são espontâneas. Considerando

as condições comuns de alguns processos (que são pressão e temperatura constantes), como podemos avaliar as condições de espontaneidade nestes casos? Este será um assunto discutido a seguir.

Exemplo 1: Avalie se os seguintes processos podem ser classificados como espontâneos de acordo com as condições especificadas:

- a) Um processo isobárico em que dU é negativo e ΔS é 0.
- b) Um processo adiabático em que ΔS é positivo e o volume não muda.

Resposta:

a) Um processo isobárico significa que $\Delta p = 0$; ΔU é negativo e $\Delta S = 0$. A condição de espontaneidade de ΔU negativo requer uma condição isocórica (ou seja, $\Delta V = 0$). Logo, não podemos afirmar que este processo deva ser espontâneo.

b) Um processo adiabático tem $q = 0$; Como $\Delta V = 0$, temos $w = 0$ e $\Delta U = 0$. Sendo U e V constantes, podemos aplicar estritamente o teste de entropia da espontaneidade: se $\Delta S > 0$, o processo é espontâneo. Como foi informado que ΔS é positivo, este processo tem de ser espontâneo.

ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ

Nas aulas anteriores nós temos discutido que para sistemas com energia interna constante, a posição de equilíbrio pode ser definida pela condição de máxima entropia. Se considerarmos o sistema e sua vizinhança como um novo sistema cuja energia é constante, a posição que leva a máxima entropia para o sistema e a vizinhança é a posição de equilíbrio. Entretanto, é mais conveniente ter uma definição de posição de equilíbrio que pode ser expressa em termos das propriedades do sistema sozinho, e que não requiera conhecimento das mudanças feitas na vizinhança. Para encontrar esta condição nós retornamos ao conceito de máximo trabalho. A função termodinâmica que relaciona a máxima quantidade de trabalho que pode ser obtida a partir de um sistema a temperatura constante é mostrada a seguir. Para condições reversíveis como $dU = dq_{rev} + dw_{rev}$ e $dS = dq_{rev}/T$ nós temos:

$$dU = TdS + dw_{rev} \quad (4)$$

$$dw_{rev} = dU - TdS \quad (5)$$

Logo, podemos definir mais uma energia, a energia livre de Helmholtz (A), a qual é mostrada na equação 6. Esta é uma condição que pode ser

satisfeita para um processo reversível, logo $dw = dA$ é também uma condição para o sistema estar no equilíbrio.

$$A = U - TS \quad (6)$$

ou ainda expressa na forma infinitesimal a temperatura constante,

$$dA = dU - TdS \quad (7)$$

$$dw_{\text{rev}} = dU - TdS = dA \quad (8)$$

Nesta evolução, o sistema produz trabalho sobre a vizinhança, ou melhor, uma parcela de sua energia é cedida à vizinhança, conseqüentemente, esse trabalho é menor do que zero ($w < 0$), e assim, a variação na energia livre de Helmholtz, também será menor do que zero ($dA < 0$). Como vemos, a energia livre de Helmholtz representa o trabalho máximo decorrente da evolução do sistema. Entretanto, tal fato não pode ser visto como uma força motriz que obrigue o sistema a evoluir. Alguns fatores inerentes ao universo (sistema + vizinhança) poderão impedir a ocorrência da evolução. Na integra, $dA < 0$, se constitui apenas na medida da tendência do sistema evoluir no sentido indicado.

Portanto, a condição de equilíbrio em um sistema a temperatura e volumes constantes o qual não faz trabalho é:

$$dA = 0 \quad (9)$$

Processos espontâneos podem ocorrer quando um sistema não está no equilíbrio como consequência de um decréscimo na energia livre. Quando A é mínimo e $dA = 0$ nenhuma futura mudança espontânea pode ocorrer e o sistema está no equilíbrio.

Exemplo 2: Determine qual é a variação de energia de Helmholtz para a terceira etapa do ciclo de Carnot, ou seja uma compressão isotérmica reversível de 1 mol de um gás ideal, de 100,0 L para $22,4 \times 10^3$ mL. considere que a temperatura é 25°C:

Resposta:

Uma vez que o processo descrito é reversível, podemos usar a relação de igualdade $\Delta A = w$. Logo, precisamos calcular o trabalho para o processo com base na equação:

$$w = -nRT \ln (V_f - V_i)$$

Substituindo os valores dados na questão, temos:

$$w = - (1\text{mol})(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})\ln(22,4 \text{ L} - 100 \text{ L})$$

$$w = 3706,7 \text{ J}$$

Como o processo é reversível: $\Delta A = w$, portanto temos:

$$\Delta A = 3706,7 \text{ J}$$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Quando processamos as reações químicas em laboratório em condições ambiente, a grande maioria delas se processa sob condições de temperatura e pressão constantes. Consequentemente, visando estabelecer os critérios de espontaneidade e de equilíbrio em acordo com as condições especificadas vamos definir uma nova função de estado denominada energia livre de Gibbs (G), descrita pela equação 10:

$$G \equiv H - TS \quad (10)$$

A variação infinitesimal da energia livre de Gibbs é:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (11)$$

Sendo $dH = dU + pdV + Vdp$, temos:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (12)$$

Para um sistema que apenas faz o trabalho pV , e como $dU = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}$, temos $dU = TdS - pdV$, logo a equação 12 torna-se:

$$dG = Vdp - SdT \quad (13)$$

Esta é uma das mais importantes equações termodinâmicas para descrição de sistemas químicos e ela nos diz como a energia livre de Gibbs, e, portanto, a posição de equilíbrio, varia com a pressão e temperatura. A equação 13 implica as variáveis naturais, T e p , de modo que a condição de espontaneidade é:

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (14)$$

Assim, a variação de energia livre de Gibbs, representa o trabalho útil máximo que se pode obter em uma transformação efetuada a temperatura e pressão constantes.

Para uma possível transformação efetuada a temperatura e pressão constantes, temos:

- Se $\Delta G < 0$ o processo é espontâneo. Ou seja, a transformação ocorre espontaneamente no sentido indicado;
- Se $\Delta G > 0$ o processo não é espontâneo. Isto quer dizer que a transformação não ocorre espontaneamente no sentido indicado.
- Se $\Delta G = 0$ o sistema está em equilíbrio (Figura 1). O sistema encontra-se em equilíbrio com o ambiente ou somente uma transformação reversível é possível.

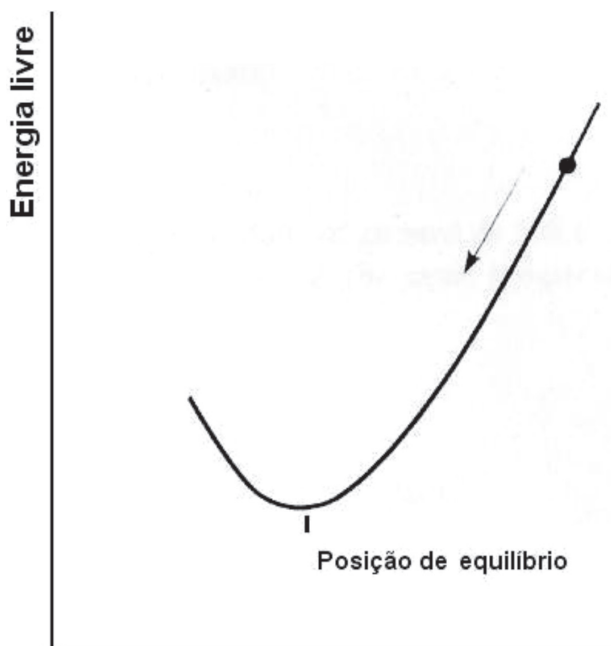
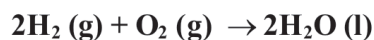


Figura 1. Posição de equilíbrio em termos da energia livre de Gibbs para um sistema a pressão e temperatura constantes (Fonte Smith, 1990).

Um detalhe importante a ser destacado é que a condição $\Delta G < 0$ define apenas a espontaneidade, não a velocidade. Uma reação pode ser termodinamicamente favorável, mas prosseguir muito lentamente. Por exemplo, a reação:



tem um ΔG muito negativo, porém o gás hidrogênio e o gás oxigênio podem coexistir em um sistema isolado durante milhões de anos antes que todo o gás reagente tenha se convertido em água líquida. Neste ponto não podemos nos referir a velocidade da reação, mas apenas sobre a possibilidade dela ocorrer espontaneamente.

I. Dependência da energia livre de Gibbs com a pressão e com a temperatura:

a) Dependência com a pressão:

A uma dada temperatura constante $dT = 0$ e

$$dG = Vdp \text{ ou } (\partial G/\partial p)_T = V \quad (15)$$

Para n mols de um gás perfeito $PV = nRT$, logo:

$$dG = nRT dp/p \quad (16)$$

Para uma mudança na pressão de P_A para P_B ,

$$\Delta G = G_B - G_A = nRT \int dp/p \quad (17)$$

$$\Delta G = nRT \ln p_B/p_A \quad (18)$$

Usualmente nós nos referimos à energia livre de um gás como energia livre padrão, G_0 . Esta é definida como a energia livre de um mol de gás a uma pressão atmosférica. Então:

$$G = G^0 + RT \ln p/p^0 \quad (19)$$

Como P_0 tem o valor de 1 atmosfera, podemos escrever:

$$G = G^0 + RT \ln p \quad (20)$$

Exemplo 3: Calcule a energia livre de Gibbs padrão (G^0) do nitrogênio a 10 atm e a 0,20 atm na temperatura de 298 K. Dados: $G^0 = 0$ a 298 K e a 1 atm de pressão.

Resposta:

Para um gás perfeito, G^0 pode ser calculado com base na equação 20 estudada nesta aula:

$P = 10 \text{ atm}$:

$$\begin{aligned} G &= G^0 + RT \ln p \\ G &= 0 + (8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K}) \ln 10 \\ G &= 5702,1 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$P = 0,20 \text{ atm}$:

$$\begin{aligned} G &= G^0 + RT \ln p \\ G &= 0 + (8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K}) \ln 0,2 \\ G &= -3985,6 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) Dependência com a temperatura:

Recalculando a equação 13 vista nesta aula a uma pressão constante, $dP = 0$ temos:

$$dG = -SdT \quad \text{e} \quad (\partial G / \partial T)_p = -S \quad (21)$$

Como $G = H - TS$, podemos dizer que:

$$G = H + T(\partial G / \partial T)_p \quad (22)$$

Dividindo tudo por T^2 será obtido:

$$-G/T^2 + 1/T(\partial G / \partial T)_p = -H/T^2 \quad (23)$$

$$-G/T^2 + 1/T(\partial G / \partial T)_p = [\partial(G/T) / \partial T]_p \quad (24)$$

sendo que :

$$[\partial(G/T) / \partial T]_p = -H/T^2 \quad (25)$$

logo :

$$[\partial(\Delta G/T) / \partial T]_p = -\Delta H/T^2 \quad (26)$$

Estas são as equações de Gibbs-Helmholtz. Elas são muito importantes porque relatam a dependência da energia livre com a temperatura e, portanto, a posição de equilíbrio para uma mudança de entalpia.

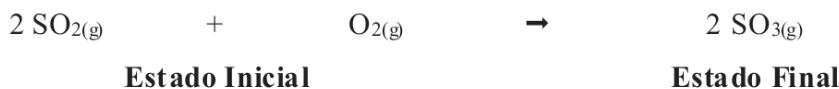
Exemplo 4: (a) Usar a entalpia-padrão de formação e a entropia-padrão especificadas abaixo para calcular ΔH° e ΔS° , a 298 K para a reação seguinte: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$. (b) Com base nos valores calculados em (a), estimar o valor de ΔG° a 400 K.

Dados:

Molécula	ΔH_f° (kJ/mol)	S_m° (J/K·mol)
$\text{SO}_2(\text{g})$	- 296,83	248,22
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,14
$\text{SO}_3(\text{g})$	- 395,72	256,76

Resposta:

(a) A reação especificada na questão foi a seguinte:



As variações de entalpia e de entropia podem ser calculados com base nas equações mostradas a seguir:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f(p)}^\circ - \Delta H_{f(r)}^\circ \quad \therefore \quad \Delta H^\circ = \Delta H_{f(\text{SO}_3)}^\circ - (\Delta H_{f(\text{SO}_2)}^\circ + \Delta H_{f(\text{O}_2)}^\circ)$$

Logo,

$$\Delta H^\circ = \{2 \cdot (-395,72) - [2 \cdot (-296,83) + 0]\} \text{ kJ} = -197,78 \text{ kJ} \cong -197,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = \{2 \cdot 256,76 - [2 \cdot 248,22 + 205,14]\} \text{ mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = -188,06 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \therefore$$

$$\Delta S^\circ = -0,18806 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \approx -0,2 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

(b) a variação de energia livre padrão de Gibbs a 400 K pode ser determinada a partir da equação 10 vista na aula de hoje:

$$G \equiv H - T \cdot S$$

Logo,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \therefore$$

$$\Delta G^\circ = -197,8 \text{ kJ} - 400 \text{ K} \cdot (-0,2) \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = -117,8 \text{ kJ}$$

O valor de $\Delta G < 0$ é um indicativo de que a reação química se processa no sentido indicado. Assim, podemos afirmar com muita precisão que o oxigênio promoverá a oxidação do enxofre.

AS EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA

As grandezas que mais frequentemente são utilizadas na caracterização de um sistema termodinâmico são: massa (m) ou quantidade de matéria (n), volume (V), pressão (p), temperatura (T), energia interna (U), entalpia (H), entropia (S) e as energias livres de Helmholtz (A) e de Gibbs (G). Algumas dessas são mensuráveis e portanto independentes (m, n, p, V e T), enquanto outras são imensuráveis e dependentes (U, H, S, A e G). É possível expressar a correlação entre as variáveis dependentes e as independentes. Esta correlação foi feita pela primeira vez em 1870 pelo físico e matemático escocês James Clerk Maxwell em sua obra *Theory of Heat* (Teoria do Calor). Por isso, as relações obtidas são conhecidas até hoje como relações de Maxwell. Para deduzi-las, Maxwell usou argumentos geométricos decorrentes da análise do diagrama de eixos ortogonais pressão-volume, proposto pelo físico francês Benoit Pierre Emile Clapeyron, em 1834, descrevendo as transformações termodinâmicas sofridas pelos gases.

Para formular as equações fundamentais é preciso utilizar o diagrama representado na Figura 2.

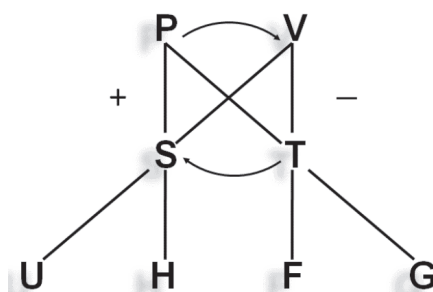


Figura 2. Diagrama que correlaciona as Equações Fundamentais.

Neste diagrama as variáveis:

P, V se relacionam com o trabalho;

S, T se relacionam com o calor;

P, V, T são variáveis independentes;

S, U, H, A e G são variáveis dependentes, ou ainda, funções de estado representativas da energia.

A utilização do diagrama é feita a partir das seguintes diretivas. Na Figura 2 observamos que:

I. a energia interna (U) é função da entropia S (+) e do volume V (—), ou

melhor, que $U = U(S, V)$. Com base nessa observação podemos escrever a seguinte equação

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad 27$$

II. a entalpia (H) é função da entropia S (+) e da pressão p (+), ou ainda, $H = H(S, p)$. Assim,

$$dH = T \cdot ds + V \cdot dp \quad 28$$

III. a energia livre de Helmholtz (A) é função da temperatura T (-) e do volume V (-), fato expresso pela equação $A = A(T, V)$, ou ainda pela equação

$$-S \cdot dT - p \cdot dV \quad 29$$

IV. a energia livre de Gibbs (G) é função da temperatura T (-) e da pressão p (+), fato descrito pela equação $G = G(T, p)$, ou ainda ou ainda pela equação

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp \quad 30$$

Essas quatro equações são denominadas equações fundamentais da termodinâmica, ou, ainda, equações de Maxwell. Na realidade, elas são representações da mesma equação fundamental, a equação 27. Cada uma delas, assim como suas derivadas pode ser utilizada para expressar de forma explícita qualquer das propriedades termodinâmicas de um sistema (Tabela 1).

Tabela 1. Equações Fundamentais da Termodinâmica.

Função de Estado	Equação Fundamental
$U = U(S, V)$	$dU = TdS - pdV$
$H = H(S, p)$	$dH = TdS + Vdp$
$A = A(T, V)$	$dA = -SdT - pdV$
$G = G(T, p)$	$dG = -SdT + vdp$

Vamos agora desenvolver algumas aplicações envolvendo a utilização das equações fundamentais da termodinâmica. Para isso, propomos o exercício seguinte:

Exemplo 5: Sabe-se que a $-5\text{ }^\circ\text{C}$, a pressão de vapor do gelo é 3,012 mmHg, enquanto que a da água líquida super-resfriada é 3163 mmHg. Calcular ΔG por mol para transformação de água em gelo, a $-5\text{ }^\circ\text{C}$.

Resposta:

A pressão de vapor é a pressão característica do estado de equilíbrio entre as fases líquida e vapor, derivando-se desse fato a sua denominação. Um líquido super-resfriado é quando ele se encontra a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão. Neste problema proposto a mudança de estado é operada a temperatura constante de -5°C . Admitindo que o vapor se comporta como um gás ideal, é possível calcular a variação de energia livre de Gibbs:

$$\bar{G}_f - \bar{G}_i = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_f}{p_i} \quad \therefore \quad \Delta \bar{G} = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 268 \text{ K} \cdot \ln \frac{3,012 \text{ atm}}{3,163 \text{ atm}}$$

$$\therefore \quad \Delta \bar{G} = -26 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

POTENCIAL QUÍMICO

Até agora foi focalizada a mudança nos sistemas que são medidas com base em variáveis físicas como pressão, temperatura e volume, entre outras. Mas em reações químicas, substâncias mudam sua forma química. Logo, precisamos começar a focalizar a identidade química dos materiais e o modo pelo qual eles podem se transformar, no decorrer de um processo.

Assumimos até o presente momento que o número de mol (n) de uma substância permanece constante em todas as transformações pelas quais ela passou. Logo, todas as derivadas parciais devem ter um subscrito n no lado direito para indicar que a quantidade de material permanece constante, por exemplo, $(\partial U / \partial U)_{T,n}$.

O potencial químico de uma substância, μ , é definido como a variação na energia livre de Gibbs em relação a quantidade de matéria, a pressão e temperatura constantes:

$$\mu \equiv (\partial G / \partial n)_{T,p} \quad (31)$$

Para substâncias puras o potencial químico é simplesmente a energia livre de Gibbs molar, G/n , a medida que a quantidade de material varia (Figura 3). Portanto, para um mol de gás:

$$G = G^0 + RT \ln p(\text{atm})$$

e

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p(\text{atm}) \quad (32)$$

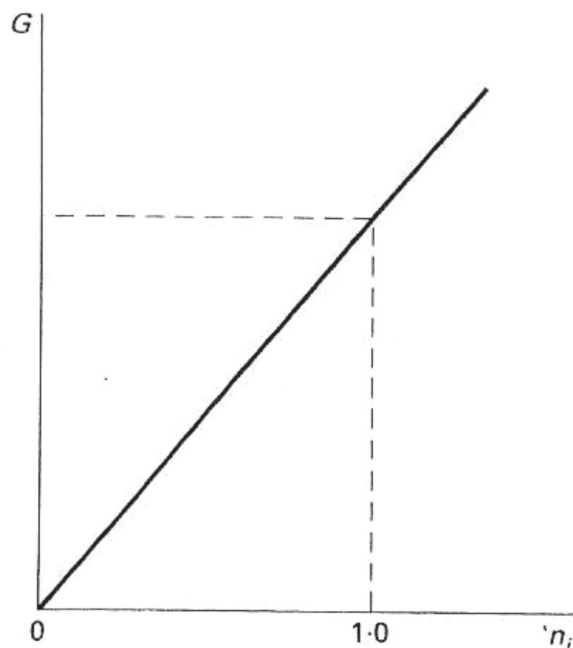


Figura 3. Energia livre de Gibbs como função do número de mols de uma substância pura (Fonte Smith, 1990).

Para sistemas com mais de um componente químico, temos de rotular o potencial químico para especificar a qual componente se refere. O potencial químico para um componente μ_i indica que apenas a quantidade n_i do i ésimo componente varia, e as quantidades de todos os outros componentes n_j , $j \neq i$, permanecem constantes. Assim, a equação 31 pode ser escrita como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (33)$$

Para sistemas com composição química constante, temos:

$$dG = Vdp - SdT$$

Se o número de mols de vários componentes do sistema varia, nós podemos adicionar outros termos a esta equação:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_j} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (34)$$

ou seja

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (35)$$

ou

$$dG = V dp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (36)$$

Onde a somatória tem tantos termos quantas forem as diferentes substâncias no sistema. A equação 36 é considerada como a equação fundamental da termodinâmica química, uma vez que ela engloba além de todas as variáveis de estado do sistema, as quantidades de substância, n .

Para sistemas com mais de um componente, o potencial químico não é igual a variação de energia livre do material puro, porque cada componente interage com os outros, o que afeta a energia total do sistema. Se todos os componentes fossem ideais, isto não aconteceria, e as quantidades molares parciais seriam as mesmas para qualquer componente do sistema.

O potencial químico de uma mistura hipotética é ilustrado na Figura 4. Nesta Figura, a inclinação é o potencial químico de i . As propriedades termodinâmicas de uma mistura de gases podem ser expressas em termos das pressões parciais:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln p_i \text{ (atm)} \quad (37)$$

Onde p_i representa a pressão parcial do componente i expressa em atmosfera.

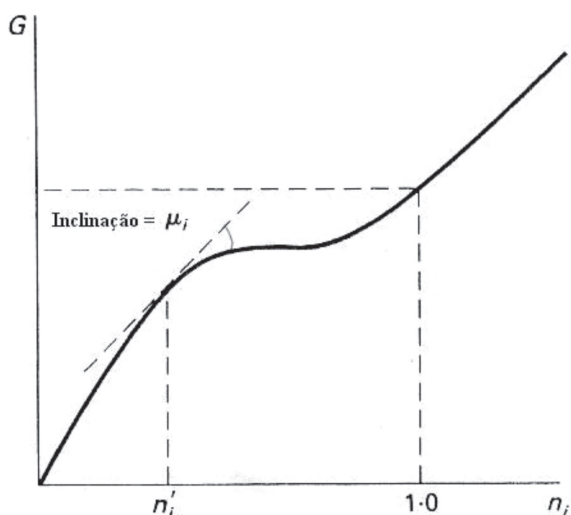


Figura 4. Energia livre de Gibbs como função do número de mols de uma substância i adicionada a uma mistura (Fonte Smith, 1990).

Devido as relações entre as várias energias definidas pela termodinâmica, o potencial químico também pode ser definido em termos de outras energias, mas com as diferentes variáveis de estado mantidas constantes:

$$\mu_i \equiv (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j \text{ (} j \neq i)} \quad (38)$$

$$\mu_i \equiv (\partial H / \partial n_i)_{S, p, n_j \text{ (} j \neq i)} \quad (39)$$

$$\mu_i \equiv (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j \text{ (} j \neq i)} \quad (40)$$

Em síntese, podemos dizer que o potencial químico é uma medida do quanto uma espécie “deseja” sofrer uma mudança física ou química. Se duas ou mais substâncias estão presentes em um sistema e têm diferentes potenciais químicos, algum processo deve ocorrer para igualar esses potenciais. Desse modo, potencial químico nos leva a pensar em reações químicas em equilíbrio químico.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentadas as duas últimas quantidades de energia, a energia de Helmholtz e a energia livre de Gibbs. Suas definições, associadas ao uso apropriado das derivadas parciais permitiram deduzir um rico conjunto de relações matemáticas, dentre as quais as relações de Maxwell são muito úteis. O potencial químico (μ) também foi definido nesta aula. Ele expressa a variação de uma variável de estado em relação à quantidade molar. Além de G , o potencial químico também pode ser definido em termos de outras energias (U , H e A), mas a definição de μ com respeito a G é mais útil. O potencial químico nos leva a pensar em reações químicas e equilíbrios químicos.



RESUMO

As energias de Helmholtz e a energia livre de Gibbs estão relacionadas com a quantidade máxima de trabalho que um sistema pode realizar. Expressões para a variação da energia livre de Gibbs com a temperatura e com a pressão são úteis para a discussão destas variáveis sobre a constante de equilíbrio. Quando as energias U , H , A e G são escritas em termos das suas variáveis naturais, um número muito grande de relações úteis pode ser desenvolvido através da aplicação das derivadas parciais. Estas permitem expressar quantidades difíceis de medir diretamente em termos de mudança das variáveis de estado que podem ser medidas facilmente.

O potencial químico, μ , é considerado uma quantidade molar parcial porque é uma derivada parcial em relação ao número de mols do material no nosso sistema. Ele é muito útil quando investigamos profundamente reações químicas e equilíbrios químicos.



PRÓXIMA AULA

Estudaremos atividades sobre as aulas 07 e 08.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.