

Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

Potencial Químico

J. W. Gibbs

- *Unassuming in manner, genial and kindly in his intercourse with his fellow-men, never showing impatience or irritation, devoid of personal ambition of the baser sort or of the slightest desire to exalt himself, he went far toward realising the ideal of the unselfish, Christian gentleman. In the minds of those who knew him, the greatness of his intellectual achievements will never overshadow the beauty and dignity of his life.*

<http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/Biographies/Gibbs.html>

Potencial

- Mecânico
 - A água **cai** de um ponto onde a **energia potencial** é maior para outro, onde ela é menor.
 - Se a queda ocorre através de uma turbina, produz-se energia elétrica.
- Elétrico
 - Cargas elétricas movem-se: íons positivos se **deslocam de** uma região com **potencial elétrico maior** para outra, com potencial menor.
- Térmico
 - Calor **flui** de uma região com **temperatura maior** para outra, com temperatura menor.
 - A agitação das moléculas quentes se transmite para as moléculas frias.

Existe um potencial para substâncias químicas?

- Existe um potencial que mostre porque...
 - Água se transforma em gelo a -5°C mas gelo se transforma em água a 5°C ?
 - Água se transforma em H_2 e O_2 em temperaturas de 5000°C mas H_2 e O_2 se transformam em água, na temperatura ambiente?
 - Água escoia de uma região de alta pressão para outra, de pressão mais baixa?

Critérios de espontaneidade

- Em um sistema isolado, as transformações são espontâneas quando $\Delta S > 0$.
- Em um sistema sob p , T constantes, as transformações são espontâneas quando $\Delta G < 0$.
- Em um sistema sob V , T constantes, as transformações são espontâneas quando $\Delta A < 0$.

Usando G

- O sistema pode ser *aberto*.
- Como varia G, quando a composição muda?
- *Em linguagem matemática*, quando muda a quantidade do componente **i**:

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

- A variação total em G fica:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i$$

E quando são vários componentes?

- No caso de dois componentes (1 e 2):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2$$

- Em condições p, T:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Propriedades de μ

- É uma variável **intensiva**.
- Em um sistema em equilíbrio, é uma constante em todas as partes do sistema.
- Também é chamado de “G molar parcial”, sendo representado como \bar{G}_i
- Varia com p , T , μ_j .
- $G = \sum_i (n_i \mu_i)$
 - (pode ser demonstrado, algebricamente)

Variação de μ com p e com T , um componente

$$dG = Vdp - S dT \text{ (composição constante)}$$

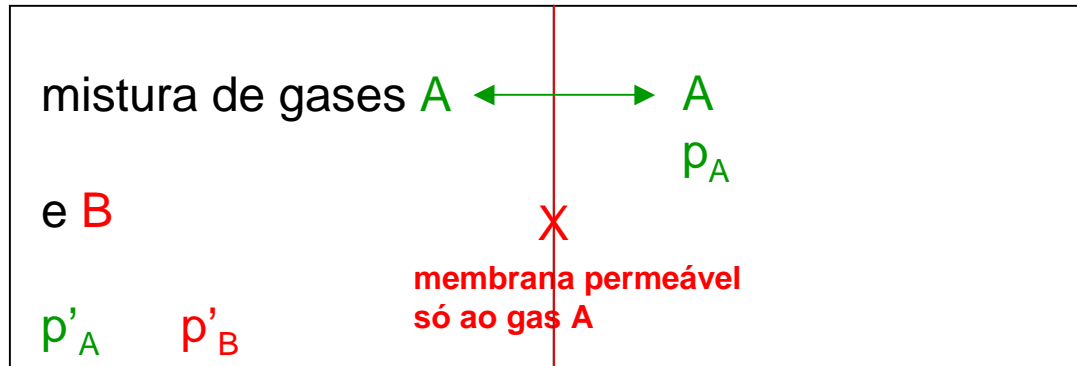
$$dG = Vdp \text{ (T constante, composição const.)}$$

$$d\mu = RT d(\ln p)$$

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln p/p_o$$

$$d\mu = -\bar{S}dT$$

Variação com a pressão



- No equilíbrio:

$$\begin{aligned}
 \mu_A(\text{mistura}, T, p_{\text{total}}) &= \mu_A(\text{puro}, T, p_A) \\
 p_A(\text{puro}) &= p'_A(\text{mistura}) = p_{\text{total}} X_A \\
 \mu_A(\text{mistura}, T, p_{\text{total}}) &= \mu_A(\text{puro}, T, p_{\text{total}} X_A) = \\
 &\mu_A^\circ(T) + RT \ln p_{\text{total}} X_A / p_o = \\
 &\mu_A^\circ(T) + RT \ln p_{\text{total}} / p_o + RT \ln X_A = \\
 & (= \mu_A(\text{puro}, T, p_{\text{tot}}))
 \end{aligned}$$

Dissolver é espontâneo

$$\mu_A(\text{mistura}, T, p_{\text{tot}}) = \mu_A(\text{puro}, T, p_{\text{tot}}) + RT \ln X_A$$

O potencial químico de A em uma mistura de gases ideais em qualquer pressão é sempre menor que o potencial químico de A, na mesma pressão.

Diluir diminui o potencial químico, portanto diminui a energia livre do sistema.

Efeito da Temperatura

$$d\mu = -\bar{S}dT$$

S pode ser representado analiticamente, sem dificuldade, para um mol de uma substância, **em uma fase definida**:

$$dS = C_p d \ln T$$

Integrando, obtem-se S em qualquer temperatura:

$$S(T) = S(298,16) + C_p \ln (T/298,16)$$

A variação de S com a temperatura é pequena, mas significativa.

Nitrogênio

Etapa	$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0 a 10 K, extrapolação de Debye, $C_p = aT^3$	1.9
10 a 35.6 K, integração de $C_p d(\ln T)$	25.2
Transição de fase S-S	6.4
35.6 a 63.1 K, integração de $C_p d(\ln T)$	23.4
Transição de fase (fusão)	11.4
63.1 a 77.3 K, integração de $C_p d(\ln T)$	11.4
Transição de fase (vaporização)	72.1
77.3 a 298.1 K, integração de $C_p d(\ln T)$	39.2
Correção devido a imperfeição do gás	0.9

ΔS entre 0 (inicial) e 298.15 K (final) = 192.1 J K⁻¹ mol⁻¹

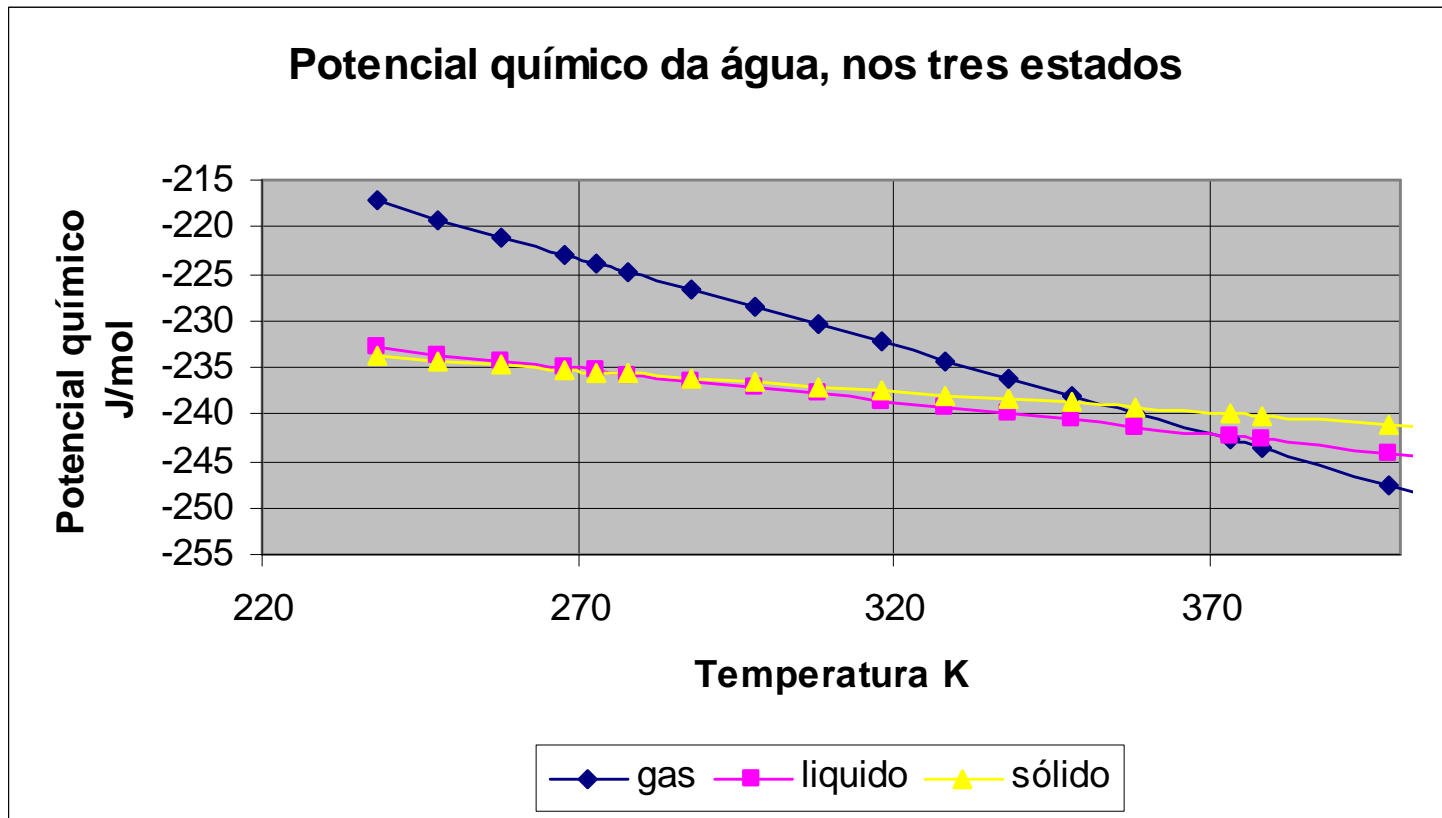
Substância	Estado	$\mu/(\text{kJ/mol})$	$(\Delta\mu/\Delta T) / \text{kJ}/(\text{mol.K})$
NaCl	líquido	-365,65	-0,09506
NaCl	sólido	-384,03	-0,07238
NaCl	sólido	-384,04	-0,07213
NaClO ₄	sólido	-254,32	-0,14226
NaF	gas	-309,74	-0,21750
NaF	sólido	-545,09	-0,05121
NaF	sólido	-540,99	-0,05858
NaI	sólido	-284,57	-0,09832
NaNO ₃	sólido	-365,89	-0,11632
NaOH	gas	-215,93	-0,23640
NaOH	líquido	-375,13	-0,07417
NaOH	sólido	-380,19	-0,06443
NaCl	gas	-201,32	-0,22970

Tabela:

Potenciais químicos em condições-padrão e coeficientes de variação com a temperatura.

Quais conclusões podem ser obtidas desta tabela?

Previsão: equilíbrio de fases



fonte dos dados:

<http://www.job-stiftung.de/index.php?id=54,0,0,1,0,0>



Eduard Job dedicated all his energies and his vision to improving safety standards in fire prevention and protection. He was well known and highly respected worldwide for this and for his unusually high standards of entrepreneurship and social responsibility. Because efficient application of thermodynamics played an important role in his work, he founded the Eduard Job Foundation for Thermo- and Matterdynamics in 2002.
http://www.job-stiftung.de/index.php?start_e (faleceu em 2009)

Questões

- Escreva uma transformação de fase em um sistema qualquer, à sua escolha. Calcule a temperatura de equilíbrio entre as fases, à pressão padrão.
- Escreva uma reação química qualquer (mas pouco complicada), à sua escolha. Mostre em quais faixas de temperatura essa reação ocorre espontaneamente, para a direita ou para a esquerda.