4. O potencial químico de um gás ideal puro

Equação fundamental da energia livre de Gibbs:

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_i \mu_i.dn_i$$

Potencial químico de um componente em uma solução:

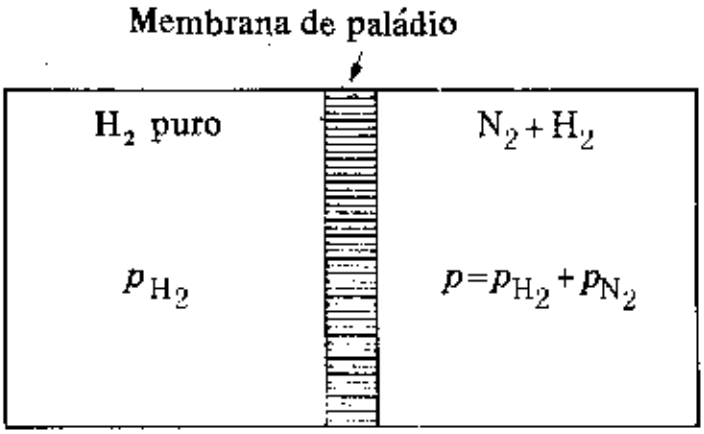
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Potencial químico de um gás ideal puro a T c$^{\underline{te}}$:

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln p$$

A pressão é uma medida do potencial químico. Se houver diferença de pressão em um recipiente com gás, haverá escoamento de matéria da região de maior pressão (potencial químico maior) para a de menor pressão (potencial químico menor).

5. Potencial químico de um gás ideal em uma solução de gases ideais.



$T = c^{te}$

Fig. 11.1 Potencial químico de um gás numa mistura.

Condição de equilíbrio:

$$\mu_{H_2(puro)} = \mu_{H_2(solução)}$$

$$\mu^{o}_{H_2}(T) + RT \ln p_{H_2(puro)} = \mu^{o}_{H_2}(T) + RT \ln p_{H_2(solução)}$$

com $\mu^{o}_{i}(T)$ sendo o potencial químico do gás puro a 1atm na temperatura T.

Aplicando a qualquer substância i,

$$\mu_i = \mu^{o}_{i}(T) + RT \ln p_i$$

Usando a relação $p_i = x_i\, p$, onde x_i é a fração molar da substância i na solução e p a pressão total,

$$\mu_i = \mu^{o}_{i}(T) + RT \ln p + RT \ln x_i = \mu^{o}_{i(puro)}(T, p) + RT \ln x_i$$

5. Potencial químico de um gás ideal em uma solução de gases ideais.

$$\mu_i = \mu_{i(puro)}(T, p) + RT \ln x_i$$

Se um gás puro sob pressão p for colocado em contato com uma solução sob a mesma pressão total, o gás puro escoará espontaneamente para a mistura. Esta é a interpretação termodinâmica do fato de que os gases, bem como líquidos e sólidos, difundem-se uns nos outros.

Generalizando para uma solução ideal em qualquer estado de agregação, temos

$$\mu_i = \mu^{o}_{i(puro)}(T, p) + RT \ln x_i$$

onde $\mu^{o}_{i(puro)}(T, p)$ é o potencial químico das espécies puras i no mesmo estado de agregação da mistura.

6. Energia livre de Gibbs e entropia do processo de mistura.

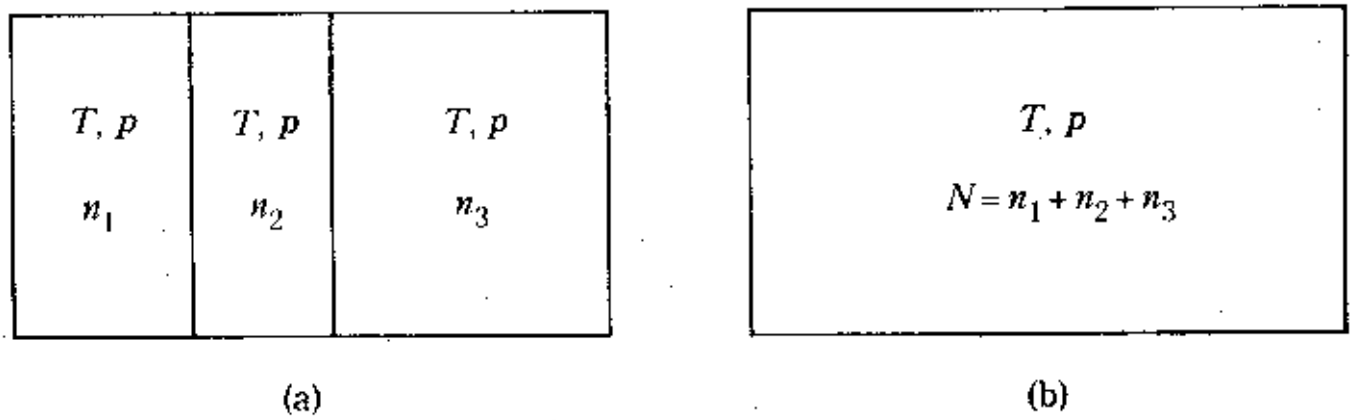


Fig. 11.2 Energia livre de um processo de mistura. (*a*) Estado inicial. (*b*) Estado final.

$$G_i = n_i \mu_i$$

$$\mu_i - \mu^o_{i(puro)}(T,p) = RT \ln x_i$$

$$G_{inicial} = G_1 + G_2 + G_3 = n_1\mu^o_1 + n_2\mu^o_2 + n_3\mu^o_3 = \sum_i n_i \mu^o_i$$

$$G_{final} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 = \sum_i n_i \mu_i$$

$$\Delta G_{solução} = n_1(\mu_1 - \mu^o_1) + n_2(\mu_2 - \mu^o_2) + n_3(\mu_3 - \mu^o_3)$$

$$\Delta G_{solução} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) = RT\sum_i n_i \ln x_i$$

Com $n_i = x_i.n$,

$$\Delta G_{solução} = nRT\sum_i x_i \ln x_i$$

6. Energia livre de Gibbs e entropia do processo de mistura.

$$\Delta G_{solução} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

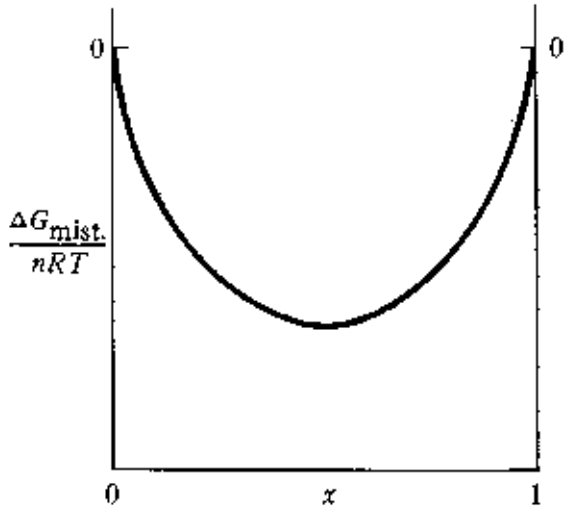
$$\left(\frac{\partial \Delta G_{solução}}{\partial T} \right)_{p,n_i} = -\Delta S_{solução}$$

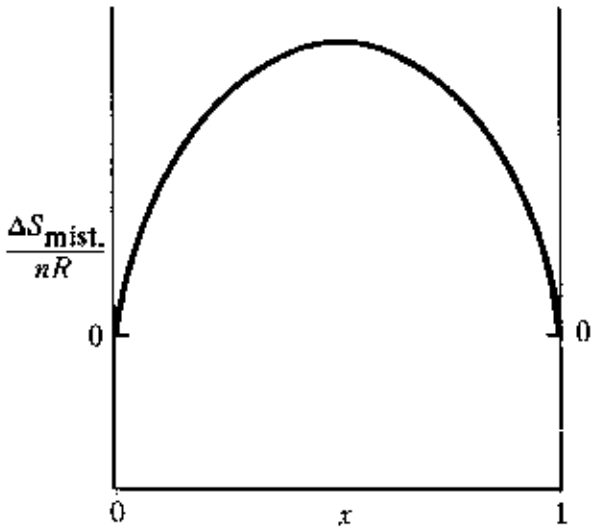
$$\Delta S_{solução} = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

Numa solução binária

$$\Delta G_{sol} = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$\Delta S_{sol} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$





$$\Delta S_{máx} = -R(\tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2}) = -R \ln \tfrac{1}{2} = 5{,}76 J/K.mol$$

6. Energia livre de Gibbs e entropia do processo de mistura.

Calor de solução (ideal)

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}$$

$$nRT\sum_i x_i \ln x_i = \Delta H_{sol} + nRT\sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta H_{sol} = 0$$

Não há efeito de calor associado com o processo de mistura de gases ideais.

$$\Delta G_{sol} = -T\Delta S_{sol} \ldots\ldots (0 \ldots -1730 J/mol)$$

$\Delta S_{máx} = 5{,}76 J/mol.K$

$T = 300K$

Volume do processo de solução (ideal)

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{sol}}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \Delta V_{sol}$$

$$\Delta G_{sol} = nRT\sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Rightarrow \Delta V_{sol} = 0$$

Soluções ideais formam-se sem qualquer variação de volume