Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Potencial Químico

Equações fundamentais

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dA &= -SdT \ - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned}\right\} \quad dn = 0$$

Podemos obter as funções termodinâmicas em qualquer condição de pressão e temperatura e modelar processos de interesse

Sistemas abertos

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k} U_{i,m} dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{k} H_{i,m} dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{k} A_{i,m} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

Sistemas abertos

$$U_{i,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \quad A_{i,m} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

$$H_{i,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} \quad G_{i,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Comparando derivadas totais

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

$$U = G - PV + TS$$

$$dU = dG - d(PV) + d(TS)$$

$$dU = dG - PdV - VdP + TdS + SdT$$

Comparando derivadas totais

$$dU = dG\ - PdV - VdP + TdS + SdT$$

Substituindo a derivada total de U e G:

$$dU = TdS - PdV + \ \sum_{i=1}^{k} U_{i,m} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \ \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

$$TdS - PdV + \sum U = \\ -SdT + VdP + \ \sum G - PdV - VdP + TdS + SdT$$

Comparando derivadas totais

$$dU = dG - PdV - VdP + TdS + SdT$$

Substituindo a derivada total de U e G:

$$dU = TdS - PdV + \textstyle\sum_{i=1}^{k} U_{i,m} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \textstyle\sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

temos:

$$\sum_{i=1}^{k} U_{i,m} dn_i = \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

Analogamente

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^{k} H_{i,m} dn_i = \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

$$G = A + PV \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^{k} A_{i,m} dn_i = \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

$$\Uparrow$$

$$G = U + PV \; - TS$$

$$\Uparrow$$

$$A = U \; - TS$$

Sistemas abertos

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$

Potencial Químico

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

Significado físico do potencial químico

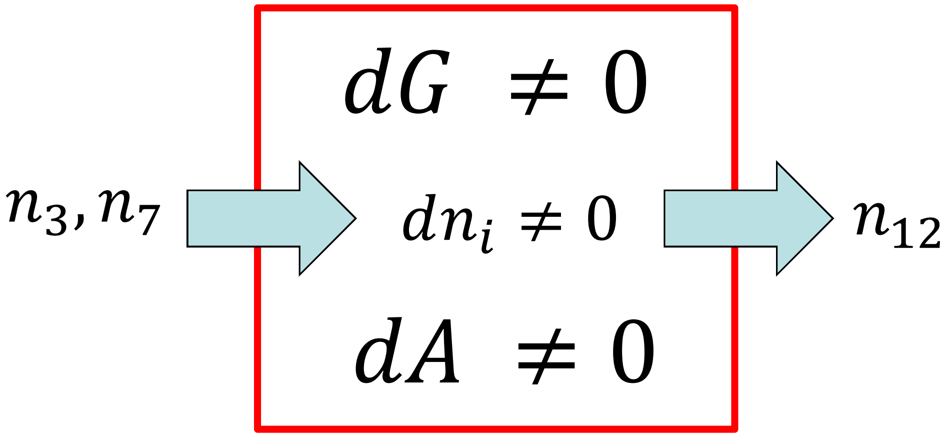
Se V e T constantes:

$$dA = \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

Se P e T constantes:

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

A mudança da energia livre (A ou G) depende da variação da composição do sistema



$$dG \neq 0$$

n_3, n_7

$dn_i \neq 0$

n_{12}

$$dA \neq 0$$

Reação química

$$\upsilon_A A + \upsilon_B B \rightarrow \upsilon_C C + \upsilon_D D$$

Se P e T constantes: $dG = \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$

$$dn_A = -d\varepsilon \qquad dn_B = -\frac{\upsilon_B}{\upsilon_A} d\varepsilon$$

$$dn_C = \frac{\upsilon_C}{\upsilon_A} d\varepsilon \qquad dn_D = \frac{\upsilon_D}{\upsilon_A} d\varepsilon$$

$$dG = \frac{d\varepsilon}{\upsilon_A} (\upsilon_C \mu_C + \upsilon_D \mu_D - \upsilon_A \mu_A - \upsilon_B \mu_B)$$

$$dG = \frac{d\varepsilon}{\upsilon_A} \Delta\mu \begin{cases} > 0 \text{ não-espontâneo} \\ = 0 \text{ equilíbrio} \\ < 0 \text{ espontâneo} \end{cases}$$

Dependência de G com pressão

$$dG = -SdT + VdP$$

Se T constante:

$$\int dG = G(T,P) = \int VdP$$

Considerando gás ideal:

$$G(T,P) = \int \frac{RTdP}{P} = RT\int \frac{dP}{P} = \emptyset(T) + RT\ln P$$

Para n: $G(T,P,n) = n\emptyset(T) + nRT\ln P$

Potencial químico padrão

$$G(T,P,n) = \underbrace{n\emptyset(T)} + nRT\ln P$$

$$G(T,P,n) = n\mu^0 + nRT\ln P$$

$$\mu_{ideal} = G_m(T,P,n) = \left(\frac{\partial G(T,P,n)}{\partial n}\right)_{T,P}$$

$$\mu_{ideal}(T) = \mu^0(T) + RT\ln P$$

Basta obter os valores para o potencial químico padrão

Potencial químico padrão

Referência para calcular o potencial químico:

Potencial químico padrão: $\mu_i^{\circ}(T)$

Potencial químico de uma substância *i* qualquer no estado padrão

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} = \frac{1}{2} H_2O_{(l)} \quad \Delta G_r^{\circ}(T) = \Delta\mu_r^{\circ}(T)$$

$$\Delta\mu_r^{\circ}(T) = \mu_{H_2O}^{\circ}(T) - \overbrace{\left(\mu_{H_2}^{\circ}(T) + \mu_{O_2}^{\circ}(T)\right)}^{0}$$

$$\Delta\mu_r^{\circ}(T) = \mu_{H_2O}^{\circ}(T) = G_{fH_2O}^{\circ}(T)$$

Considerando gases ideais

$$dG = \frac{d\xi}{\upsilon_A}(\upsilon_C \mu_C + \upsilon_D \mu_D - \upsilon_A \mu_A - \upsilon_B \mu_B)$$

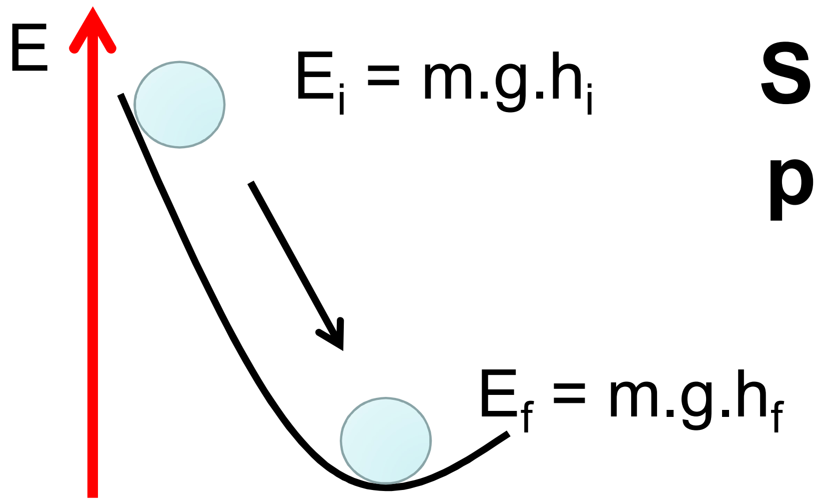
$$\mu_{\text{ideal}} = \mu^0{}_{\text{ideal}} + RTln(P)$$

$$dG = \frac{d\xi}{\upsilon_A}\Delta\mu^0 + \frac{RTd\xi}{\upsilon_A} \ln\left(\frac{P_C{}^{\upsilon_C} P_D{}^{\upsilon_D}}{P_A{}^{\upsilon_A} P_B{}^{\upsilon_B}}\right)$$

No equilíbrio, $dG = 0$

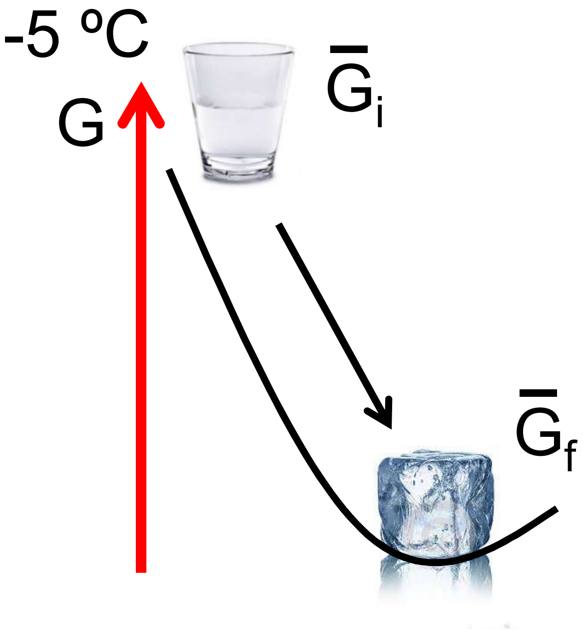
$$\Delta\mu_0 = -RT \ln K_P \, , K_P = \left(\frac{P_C{}^{\upsilon_C} P_D{}^{\upsilon_D}}{P_A{}^{\upsilon_A} P_B{}^{\upsilon_B}}\right)_{eq}$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln Q$$



Sistema evolui para o mínimo de energia

$E_i > E_f$



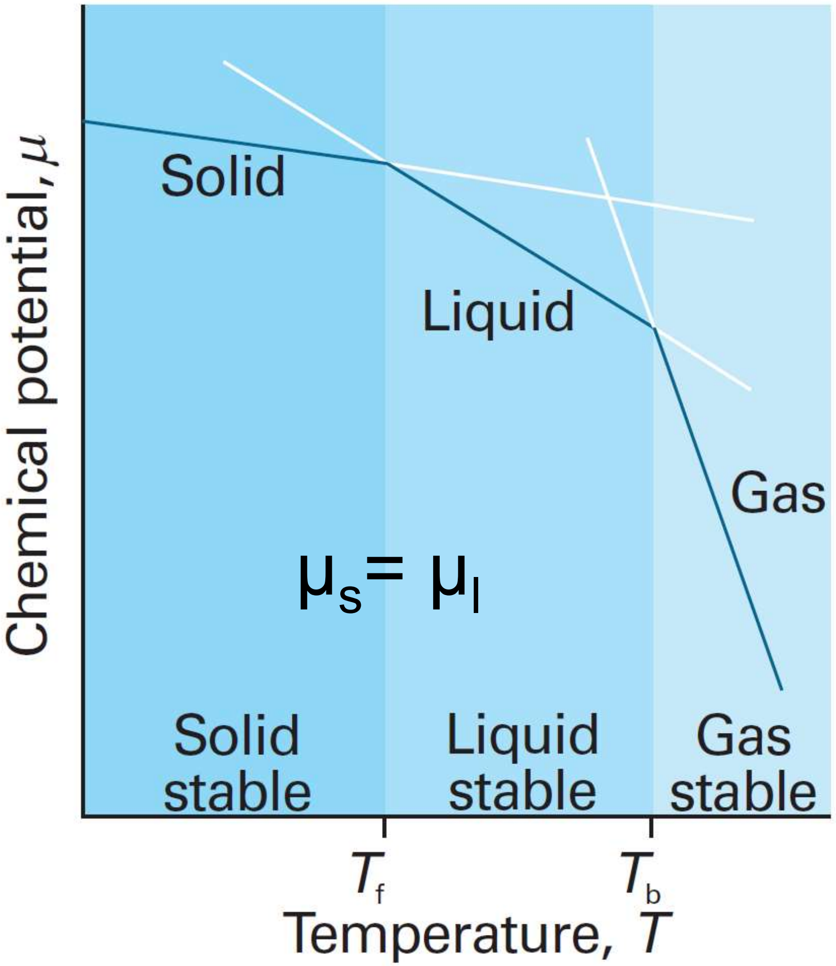
Seja ele físico
ou químico ...

$$\mu_j = \bar{G}_j$$

$$\mu_i > \mu_f$$

Equilíbrio de fases

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k} G_{i,m} dn_i$$



$\mu_s = \mu_l$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -Sm$$

Derivada total do potencial químico

$$d\mu = \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{d\mu}{dP}\right)_T dP \;\Rightarrow\; d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$