

SMM0562 – Termodinâmica dos Materiais

**Tópico 7c – Sistemas Homogêneos  
Multicomponentes Não-reativos**

**III**

Prof. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais –  
EESC/USP

# Relações entre quantidades parciais molares

Cada uma das **quatro categorias de relações termodinâmicas** dadas no Capítulo 4 (DeHoff):

1. As leis da termodinâmica
2. Definições
3. Relações de coeficiente
4. Relações de Maxwell

tem uma forma equivalente **em função das quantidades parciais molares de suas variáveis extensivas.**

Para isso, aplica-se a definição de quantidade parcial molar (Eq. 8.6):

$$\bar{B}_k \equiv \left( \frac{\partial B'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}} \quad (k = 1, 2, \dots, c)$$

, que pode ser resumida, para simplificar, pelo operador:

$$\left( \frac{\partial}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j}$$

# Relações entre quantidades parciais molares para definições

Por exemplo, aplicando-se o operador parcial molar em ambos os lados da **definição**  $H' \equiv U' + PV'$  em termos das quantidades totais:

$$\left(\frac{\partial H'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} + P \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} + V' \left(\frac{\partial P}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j}$$

mas como  $P = cte.$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} = 0$

então

$$\left(\frac{\partial H'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} + P \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j}$$

ou seja, a **definição em termos das quantidades parciais molares** fica:

$$\bar{H}_k = \bar{U}_k + P\bar{V}_k$$

, e da mesma forma:

$$\bar{F}_k = \bar{U}_k - T\bar{S}_k$$

e

$$\bar{G}_k = \bar{H}_k - P\bar{V}_k$$

# Relações entre quantidades parciais molares para *relações entre coeficientes*

Por exemplo, considerando

$$dG' = -S'dT + V'dP + \delta W'$$

as *relações entre coeficientes* em termos das quantidades totais são

$$-S' = \left( \frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{P, n_K} \quad \text{e} \quad V' = \left( \frac{\partial G'}{\partial P} \right)_{T, n_K}$$

Aplicando-se o *operador parcial molar*  $\left( \frac{\partial}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j}$  em ambos os lados dessas equações

$$-\left( \frac{\partial S'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{P, n_K} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{\partial G'}{\partial P} \right)_{T, n_K} \right)_{T, P, n_j}$$

E invertendo-se a ordem da diferenciação nos termos à direita das expressões:

$$-\left( \frac{\partial S'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} \right)_{P, n_k} \quad \text{e} \quad \left( \frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} \right)_{T, n_k}$$

chega-se às *relações entre coeficientes em termos das quantidades parciais molares*:

$$-\bar{S}_k = \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} \quad \text{e} \quad \bar{V}_k = \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

# Relações entre quantidades parciais molares para *relações de Maxwell*

Considerando, por exemplo, a seguinte relação em termos de suas **variáveis totais**:

$$-\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_{T, n_K} = \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_{P, n_K}$$

De novo, aplica-se o **operador parcial molar**  $\left(\frac{\partial}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j}$  em ambos os lados da equação:

$$-\left(\frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_{T, n_K}\right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_{P, n_K}\right)_{T, P, n_j}$$

E invertendo-se a ordem da diferenciação:

$$-\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j}\right)_{T, n_k} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V'}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j}\right)_{P, n_k}$$

chega-se à **relação de Maxwell em termos das quantidades parciais molares**:

$$-\left(\frac{\partial \bar{S}_k}{\partial P}\right)_{T, n_k} = \left(\frac{\partial \bar{V}_k}{\partial T}\right)_{P, n_k}$$

# Relações entre quantidades parciais molares para *expressões combinadas das 1ª e a 2ª Leis*

Por exemplo, considerando  $\bar{G}_k = \bar{G}_k(T, P)$ :

$$\bar{G}_k = \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} dT + \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} dP$$

, já vimos que as seguintes **relações entre coeficientes** em termos das **quantidades parciais molares** são válidas:

$$-\bar{S}_k = \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} \text{ e } \bar{V}_k = \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

Portanto:

$$\bar{G}_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP$$

As outras **expressões combinadas das 1ª e 2ª Leis** também podem ser obtidas em termos das **quantidades parciais molares**, por exemplo:

$$\bar{H}_k = T d\bar{S}_k + \bar{V}_k dP$$

# Relações entre quantidades parciais molares

Cada equação derivada no capítulo 4 tem sua contrapartida em termos das quantidades parciais molares.

No entanto, expressões como

$$\bar{H}_k = Td\bar{S}_k + \bar{V}_k dP$$

não encontram uso disseminado, pois em geral necessita-se da variação com a temperatura e a pressão, variáveis mais facilmente controladas nos casos práticos de sistemas multicomponentes.

# Potencial químico em sistemas multicomponentes

Se o potencial químico é conhecido como uma função de  $T$  e  $P$ , e da composição de um dos componentes, então todas as propriedades totais e parciais molares do sistema podem ser calculadas a partir dele.

O estado termodinâmico de um **sistema homogêneo (ou seja, contendo uma fase), multicomponente e aberto** requer a especificação do valor de  **$(c + 2)$  variáveis**, pois o estado desse sistema pode ser alterado pela alteração do número de moles de cada componente independentemente.

A **energia interna** pode ser escrita:

$$U' = U'(S', V', n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_c)$$

A variação em  $U'$  resultante de uma mudança arbitrária no estado do sistema tem  $(c + 2)$  termos:

$$dU' = TdS' - V'dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + \dots + \mu_c dn_c$$

# Potencial químico em sistemas multicomponentes

De forma resumida:

$$dU' = TdS' - V'dP + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

O coeficiente de cada variável composicional define o **potencial químico** para o componente correspondente:

$$\mu_k \equiv \left( \frac{\partial U'}{\partial n_k} \right)_{S', V', n_j}$$

Comparando-se a nova expressão para  $dU'$  com a expressão combinada das 1ª e 2ª Leis original:

$$dU' = TdS - V'dP + \delta W'$$

, observa-se que para sistemas multicomponentes, diferente de sistemas de um componente, adicionalmente precisamos especificar:

$$\delta W' = \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

# Potencial químico em sistemas multicomponentes

Expressões para as **outras funções de energia** podem ser derivadas de suas expressões combinadas das 1ª e 2ª Leis:

$$dH' = TdS' + V'dP + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

$$dF' = -S'dT - PdV' + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

$$dG' = -S'dT + V'dP + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

A partir da **relação entre coeficientes** para cada uma dessas expressões, o **potencial químico** pode ser expresso como qualquer uma das seguintes derivadas parciais:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U'}{\partial n_k} \right)_{S',V',n_j} = \left( \frac{\partial H'}{\partial n_k} \right)_{S',P,n_j} = \left( \frac{\partial F'}{\partial n_k} \right)_{T,V',n_j} = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j}$$

# Potencial químico em sistemas multicomponentes

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U'}{\partial n_k} \right)_{S',V',n_j} = \left( \frac{\partial H'}{\partial n_k} \right)_{S',P,n_j} = \left( \frac{\partial F'}{\partial n_k} \right)_{T,V',n_j} = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j}$$

Todas as quatro derivadas acima parecem quantidades parciais molares, entretanto, **somente uma é uma propriedade parcial molar: a derivada da energia livre de Gibbs:**

$$\mu_k = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_k$$

**Para ser propriedade parcial molar, T e P precisam ser constantes:**

$$\bar{H}_k \neq \left( \frac{\partial H'}{\partial n_k} \right)_{S',P,n_j} = \mu_k$$

$$\bar{H}_k = \left( \frac{\partial H'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} \neq \mu_k$$

# Propriedades parciais molares em função do potencial químico

A igualdade entre o **potencial químico** e a **energia livre de Gibbs parcial molar**,  $\bar{G}_k = \mu_k$ , permite expressar **todas as propriedades parciais molares do componente  $k$  em termos de seu potencial químico**:

$$\bar{S}_k = - \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} = - \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k}$$

$$\bar{V}_k = \left( \frac{\partial \bar{G}_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

$$\bar{H}_k = \bar{G}_k + T\bar{S}_k = \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k}$$

$$\bar{U}_k = \bar{H}_k - P\bar{V}_k = \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} - P \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

$$\bar{F}_k = \bar{U}_k - T\bar{S}_k = \mu_k - P \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}$$

Portanto, se o **potencial químico do componente  $k$  é medido para uma solução de dada composição em função da temperatura e pressão, e suas derivadas também podem ser computadas, todas as propriedades parciais molares do componente  $k$  podem ser calculadas.**

# Propriedades parciais molares em função do potencial químico

$$\begin{aligned}\bar{G}_k &= \mu_k \\ \bar{S}_k &= - \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} \\ \bar{V}_k &= \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} \\ \bar{H}_k &= \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} \\ \bar{U}_k &= \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, n_k} - P \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k} \\ \bar{F}_k &= \mu_k - P \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, n_k}\end{aligned}$$

Relações análogas a essas (Tabela 8.2, DeHoff) podem ser escritas para o conjunto de  $\Delta \bar{B}_k$  simplesmente substituindo-se  $\Delta \mu_k = \mu_k - \mu_k^0$  no lugar de  $\mu_k$ , onde  $\mu_k^0$  é o potencial químico do componente  $k$  em seu estado de referência.

# Propriedades parciais molares em função do potencial químico

Para um *sistema binário* (dois componentes), a *equação de Gibbs-Duhem para a energia livre de Gibbs parcial molar* é

$$X_1 d\Delta\bar{G}_1 + X_2 d\Delta\bar{G}_2 = 0$$

Como  $\Delta\bar{G}_k = \Delta\mu_k$  e  $d\Delta\bar{G}_k = d\Delta\mu_k$ :

$$X_1 d\Delta\mu_1 + X_2 d\Delta\mu_2 = 0$$

Reescrevendo e integrando:

$$\Delta\mu_1 = - \int_{X_2=0}^{X_2} \frac{X_2}{X_1} \frac{d\Delta\mu_2}{dX_2} dX_2$$

Esse resultado permite calcular  $\Delta\mu_1$  quando  $\Delta\mu_2$  é conhecido em função da composição para qualquer  $T$  e  $P$ .

**Portanto, para um sistema binário, dado o potencial químico de um dos componentes em função da temperatura, pressão e composição, todas as demais propriedades parciais molares de ambos os componentes podem ser calculadas.**

**E com isso, as propriedades totais da solução podem ser calculadas via**

$$B = \sum_{k=1}^c \bar{B}_k X_k$$

# Propriedades parciais molares em função do potencial químico

A estratégia para a integração da equação de Gibbs-Duhem pode ser estendida para *sistemas multicomponentes*.

Se uma *propriedade parcial molar é conhecida para um componente em um sistema multicomponentes em função da composição para qualquer temperatura e pressão, é possível calcular o valor da propriedade correspondente para todos os demais componentes; nenhuma informação adicional é necessária.*

Portanto, se  $\Delta\mu_k$  é determinado para um componente, o potencial químico pode ser calculado para todos os demais componentes.

Com isso, dado o potencial químico do componente  $k$  em função da temperatura, pressão e composição, todas as propriedades parciais molares de todos os componentes e todas as propriedades totais podem ser determinadas.

**O comportamento termodinâmico do sistema é completamente determinado!**

# Propriedades parciais molares em função do potencial químico

$$d\bar{G}_k = d\mu_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP$$

e

$$d\Delta\bar{G}_k = d\Delta\mu_k = -\Delta\bar{S}_k dT + \Delta\bar{V}_k dP$$

**Entropia** e **volume** podem ser determinados experimentalmente em função de  $T$  e  $P$ !

Com isso, determina-se o **potencial químico para dada composição em função de  $T$  e  $P$** .

Repetindo-se os mesmos experimentos para várias composições, determina-se o

**comportamento termodinâmico do sistema.**