

PQI 3222 – Química Ambiental e Fundamentos de Termodinâmica



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Engenharia Ambiental

Na aula de hoje:

- A noção de potencial químico.

Mas antes...

- A noção de potencial.

Definição

- Um potencial é a razão entre a energia correspondente à transferência de uma certa quantidade de uma propriedade e o total transferido da mesma propriedade.
- O potencial é necessariamente uma *grandeza intensiva*, que independe da dimensão do sistema.

Lembrando-nos do potencial elétrico ...

- Potencial elétrico (V_E) se relaciona com a energia potencial elétrica (U_E) e com a carga elétrica (q) por meio de:

$$V_E = \frac{U_E}{q}$$

- O potencial elétrico representa a “intensidade” da energia, presente por unidade de carga.

Pressão como potencial mecânico

- Podemos entender a pressão como um potencial para a transferência de energia mecânica por unidade de volume:

$$P = -\frac{U_M}{V}$$

(Notar que V surge naturalmente pela questão das unidades!)

- Um certo volume tem mais potencial para realizar trabalho quanto maior for a pressão!

Temperatura como potencial térmico

- Quanto maior a temperatura, maior o potencial para um sistema trocar calor com outro.

$$T = \frac{U_T}{\phi}$$

- Mas qual é a grandeza ϕ relacionada?
- Da mesma forma que $\Delta U_M = -P\Delta V$ em um processo reversível, teríamos $\Delta U_T = T\Delta\phi$ em um processo reversível... portanto, $\phi = S$!

Potencial químico

- Podemos definir o potencial químico como a energia química armazenada por mol de substância:

$$\mu = \frac{U_C}{n}$$

- Inclui diversos termos!
- É o potencial para a transferência de massa.

A energia interna

- Podemos entender a energia interna como a soma das parcelas mecânica, térmica e química:

$$U = U_M + U_T + U_C$$

A energia interna

- Podemos entender a energia interna como a soma das parcelas mecânica, térmica e química:

$$U = -PV + TS + \mu n$$

...e a energia de Gibbs

- O termo U_C normalmente recebe um nome especial: é a energia de Gibbs (ou energia livre de Gibbs), e é simbolizado por G :

$$G = U + PV - TS$$

...e a energia de Gibbs

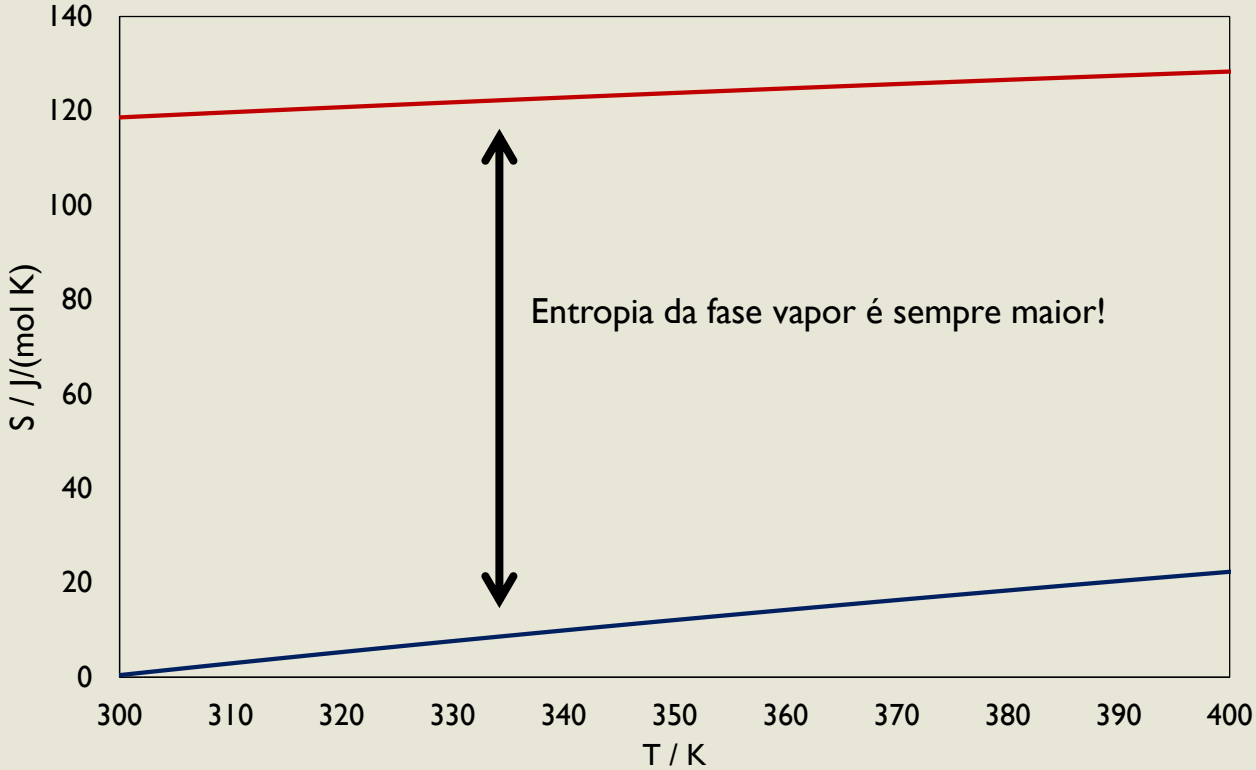
- O termo U_C normalmente recebe um nome especial: é a energia de Gibbs (ou energia livre de Gibbs), e é simbolizado por G :

$$G = H - TS$$

Potencial químico

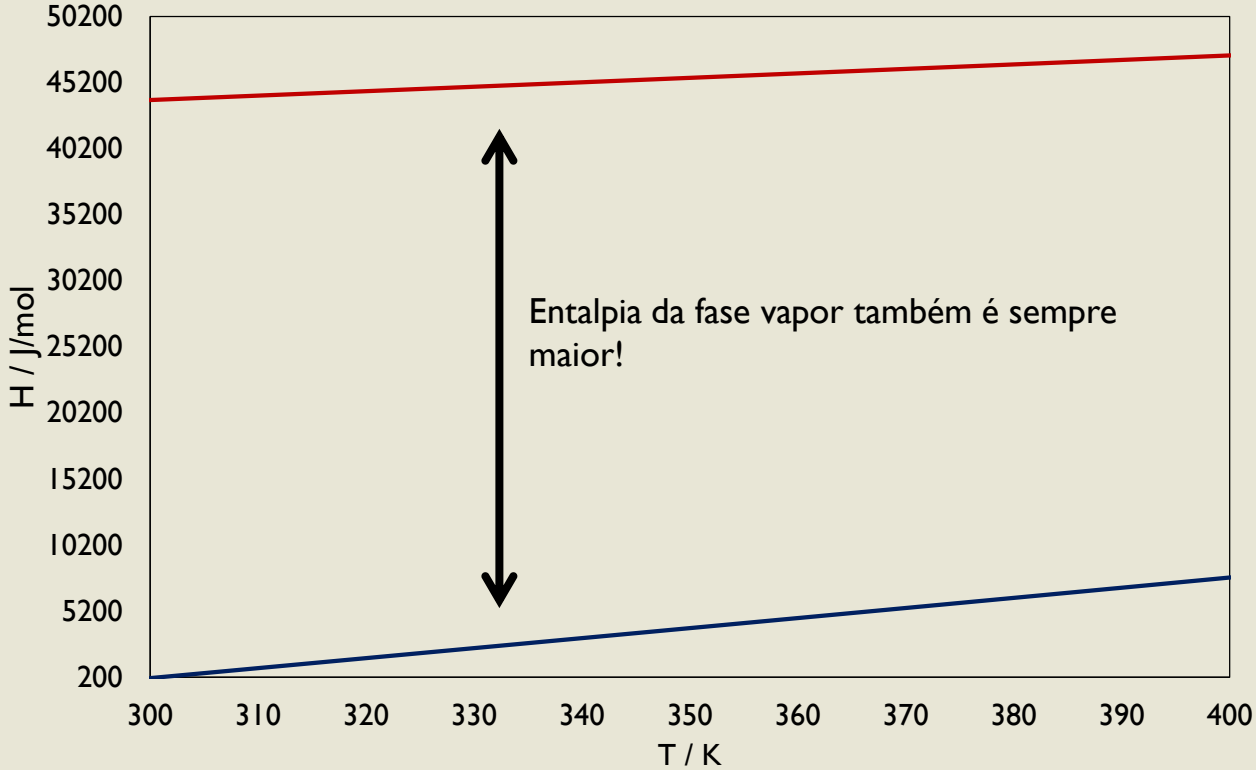
- O potencial químico indica a tendência da substância em ser transferida daquele sistema – da mesma forma que temperatura e pressão indicam a tendência de transferência de calor e trabalho, respectivamente.
- Vamos analisar o caso da água em fase líquida e vapor.

PQI 3222 – Energia de Gibbs e potencial químico



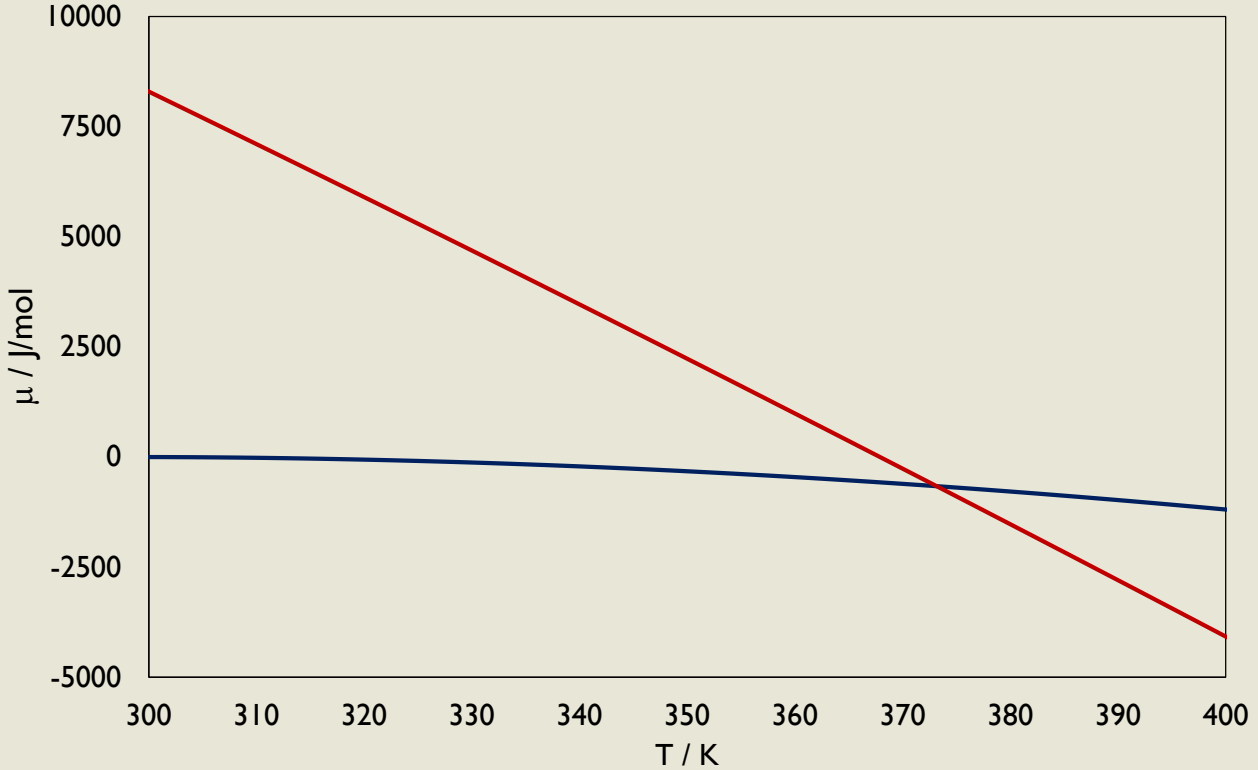
Entropia da água líquida e vapor em T e 1,013 bar. Referência: fase líquida, 298,16 K e 1,0 bar

PQI 3222 – Energia de Gibbs e potencial químico



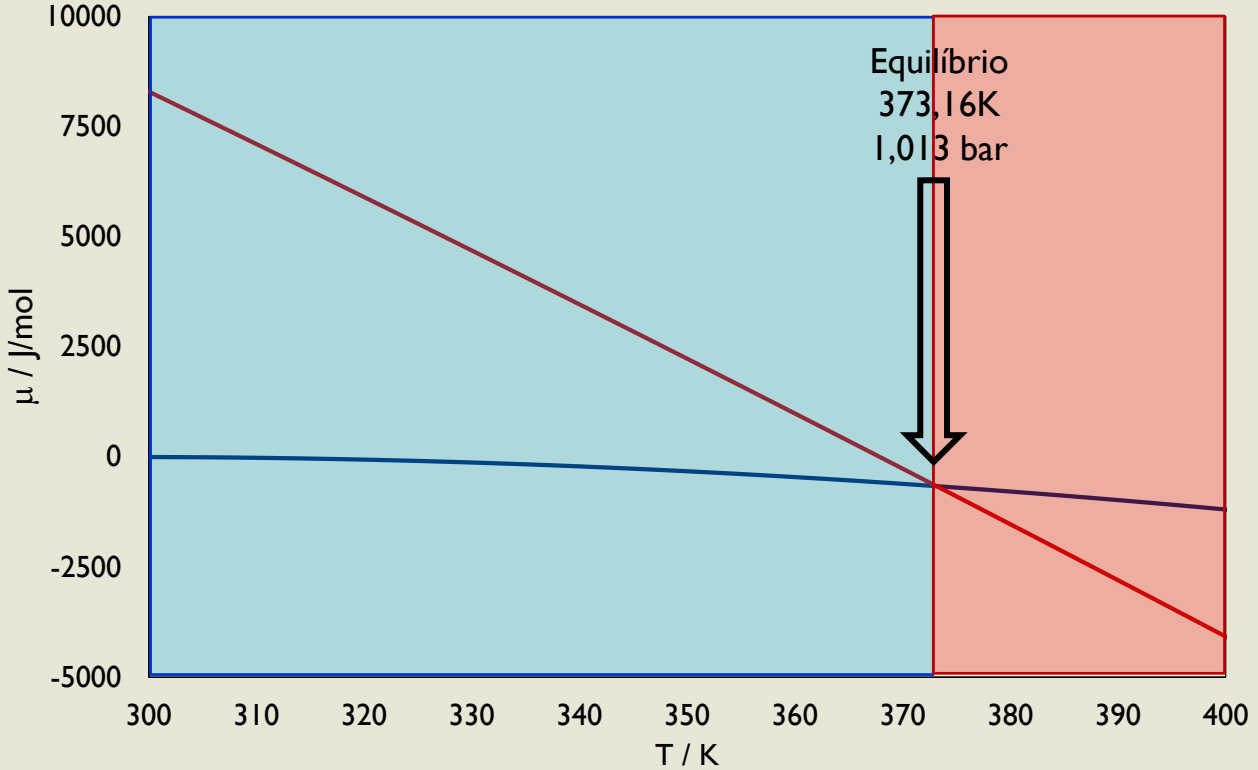
Entalpia da água líquida e vapor em T e 1,013 bar. Referência: fase líquida, 298,16 K e 1,0 bar

PQI 3222 – Energia de Gibbs e potencial químico



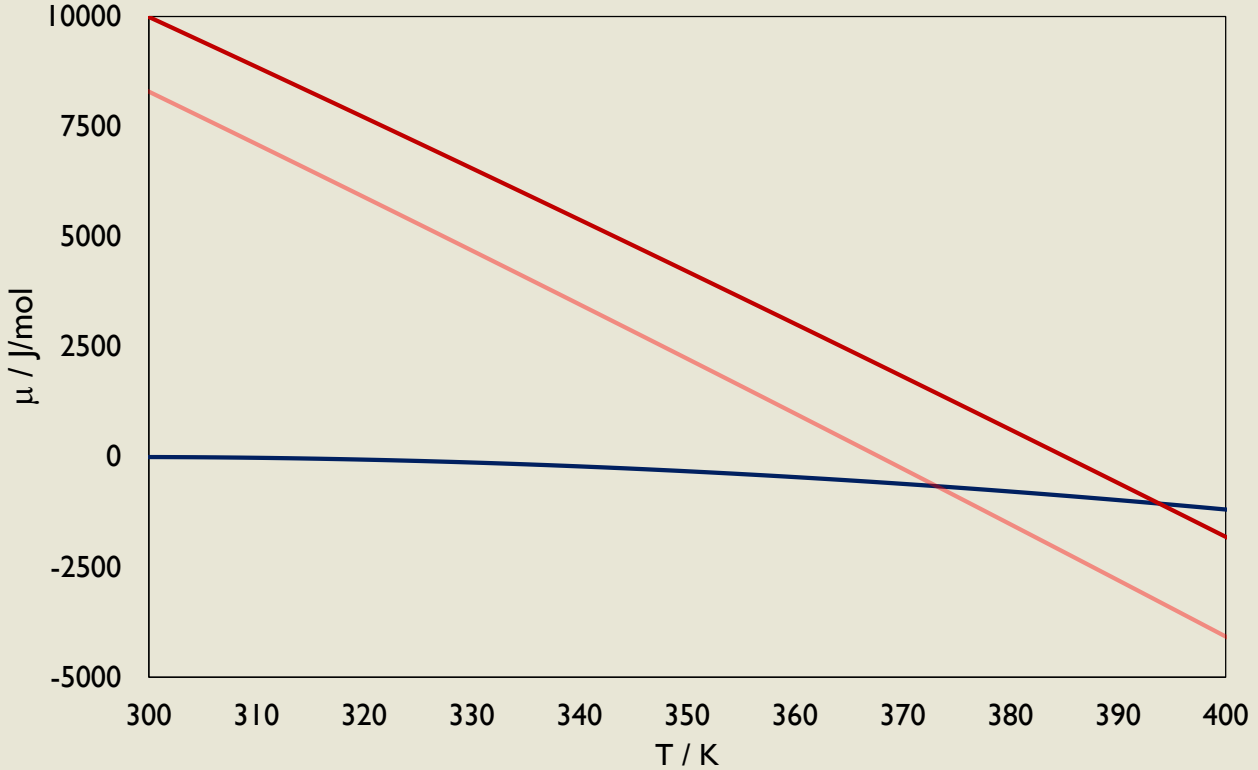
Potencial químico da água líquida e vapor em T e 1,013 bar. Referência: fase líquida, 298,16 K e 1,0 bar

PQI 3222 – Energia de Gibbs e potencial químico



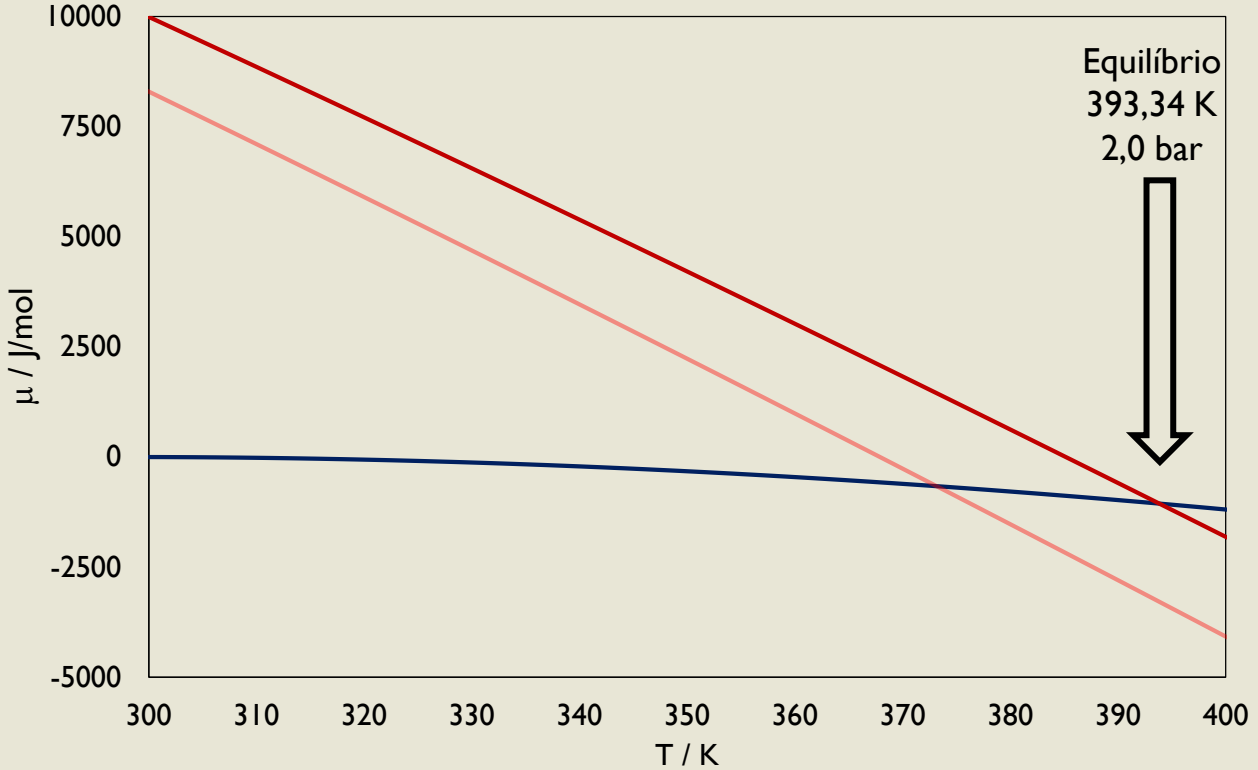
Potencial químico da água líquida e vapor em T e 1,013 bar. Referência: fase líquida, 298,16 K e 1,0 bar

PQI 3222 – Energia de Gibbs e potencial químico



Potencial químico da água líquida e vapor em T e 2,0 bar. Referência: fase líquida, 298,16 K e 1,0 bar

PQI 3222 – Energia de Gibbs e potencial químico



Potencial químico da água líquida e vapor em T e 2,0 bar. Referência: fase líquida, 298,16 K e 1,0 bar

Expandindo o significado de energia de Gibbs

- Um processo em T e P constantes ocorre se a energia de Gibbs diminuir.
- O ponto de equilíbrio será o mínimo de energia de Gibbs!
- Olhando novamente para a expressão da energia de Gibbs:

$$G = H - TS$$

- Componente entálpico *versus* componente entrópico.

Expandindo o significado de energia de Gibbs

- Outras parcelas podem ser incorporadas (tensão superficial, carga elétrica):

$$G = U + PV - TS - \gamma A - qV_E$$

- Essas parcelas podem ser importantes em alguns contextos específicos.

Expandindo o significado de potencial químico

- Potencial químico é uma propriedade *de cada componente* em uma mistura.
- Embora seja uma propriedade individual, ela depende das condições da mistura.
- Para uma substância pura:

$$G = \mu n$$

- Para uma mistura:

$$G = \sum_j \mu_j n_j$$

Exercício

Usando a tabela de propriedades termodinâmica, calcule o potencial químico do líquido saturado e do vapor saturado nas temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C. O que você observa?

Use a expressão:

$$\mu = \hat{H} - T\hat{S}$$