

O comportamento de G em misturas

A Fig. 11.5a mostra o comportamento geral de G como uma função de ξ , em um sistema homogêneo. O avanço ξ tem uma faixa limitada de variação entre um valor baixo ξ_b e um valor alto ξ_a . Em ξ_b um ou mais dos produtos se esgotaram e em ξ_a esgotaram-se um ou mais reagentes. Em algum valor intermediário, ξ_e , G passa por um mínimo. O valor ξ_e é o valor de equilíbrio do avanço. À esquerda do mínimo $\partial G/\partial \xi$ é negativo, indicando espontaneidade na reação direta, e à direita do mínimo é positivo indicando espontaneidade da reação-reversa. Note-se que mesmo neste caso em que os produtos têm uma energia de Gibbs intrínseca maior que os reagentes, a reação forma produtos. Isto é uma consequência da contribuição da energia de Gibbs da mistura.

Em qualquer composição a energia de Gibbs da mistura tem a forma

$$G = \sum_i n_i \mu_i.$$

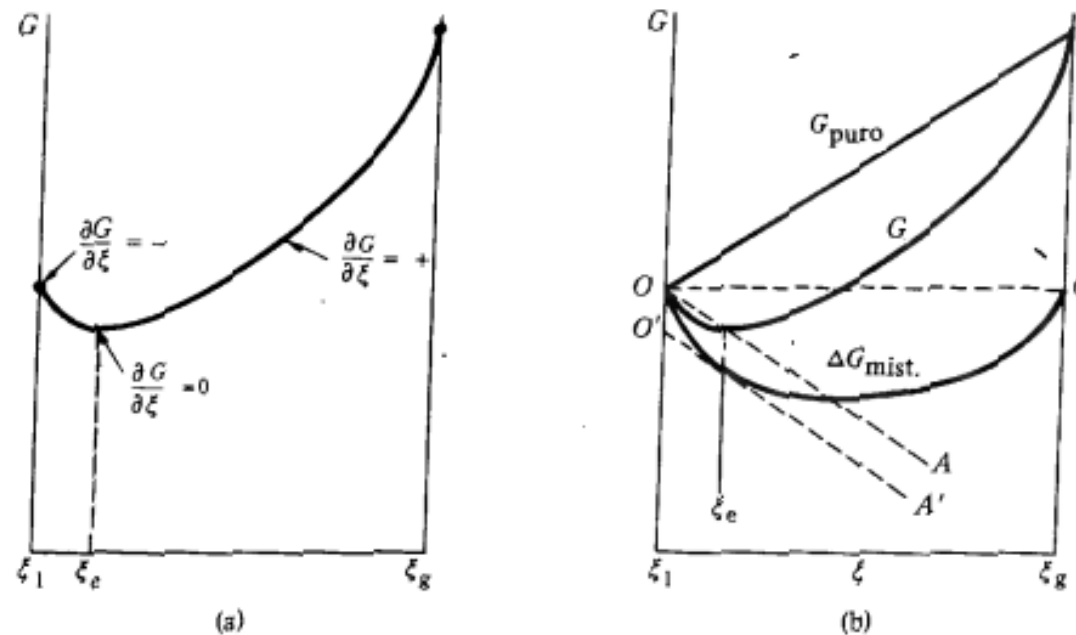


Fig. 11.5 Energia de Gibbs em função do avanço.

Se adicionarmos e subtraímos $\mu_i^\circ(T, p)$, o potencial químico das espécies puras i , em cada termo da soma, obteremos

$$G = \sum_i n_i(\mu_i^\circ + \mu_i - \mu_i^\circ) = \sum_i n_i \mu_i^\circ(T, p) + \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^\circ).$$

A primeira soma é a energia de Gibbs total dos gases puros separadamente, (G_{puro}); a última soma é a energia de Gibbs de mistura, ΔG_{mist} . A energia de Gibbs do sistema é dada por

$$G = G_{\text{puro}} + \Delta G_{\text{mist}}. \quad (11.34)$$

O gráfico de G_{puro} , ΔG_{mist} e G , como uma função do avanço, está indicado na Fig. 11.5b. Como G_{puro} depende de ξ apenas através de n_i , sendo cada um deles uma função linear de ξ , vemos que G_{puro} é uma função linear de ξ . O mínimo em G ocorre no ponto onde ΔG_{mist} diminui tão rapidamente quanto G_{puro} aumenta. Derivando, temos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial G_{\text{puro}}}{\partial \xi}\right)_{T, p} + \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mist}}}{\partial \xi}\right)_{T, p}.$$

No equilíbrio

$$\left(\frac{\partial G_{\text{puro}}}{\partial \xi}\right)_{\text{eq}} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mist}}}{\partial \xi}\right)_{\text{eq}}.$$

Esta condição pode ser estabelecida geometricamente refletindo-se a reta para G_{puro} relativamente à reta horizontal OO , para dar a reta OA ; o ponto de tangência da reta $O'A'$, paralela a OA , com a curva ΔG_{mist} fornece o valor do avanço no equilíbrio. A Eq. (11.34) é correta para qualquer equilíbrio num sistema homogêneo.

A Eq. (11.34) é, de fato, formalmente correta para qualquer equilíbrio, mas é necessário que pelo menos uma fase seja uma mistura, pois caso contrário o termo ΔG_{mist} será zero e somente o termo G_{puro} irá aparecer.

A Eq. (11.34) mostra que um sistema aproxima-se do estado de equilíbrio, que corresponde à energia de Gibbs mínima, formando substâncias de energia de Gibbs intrínseca menor; isso torna G_{puro} pequeno e também abaixa a energia de Gibbs através do processo de mistura dos reagentes e produtos. Um compromisso é atingido entre um material puro tendo uma baixa energia de Gibbs intrínseca e um no estado misturado altamente misturado.

Exercício de misturas gasosas – Lista 2

- a) Calcule a entropia correspondente ao processo de mistura de 3 mol de hidrogênio com um mol de nitrogênio.
- b) Calcule a energia de Gibbs do processo de mistura a 25°C.
- c) A 25° C, calcule a energia de Gibbs da mistura de $1 - \xi$ mol de nitrogênio, $3(1 - \xi)$ mol de hidrogênio e 2ξ mol de amoníaco como uma função de ξ . Lance em gráfico os valores para $\xi = 0$ a $\xi = 1$, em intervalos de 0,2.
- d) Se $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -16,5 \text{ kJ/mol}$, a 25° C, calcule a energia de Gibbs da mistura para os valores de $\xi = 0$ a $\xi = 1$ em intervalos de 0,2. Construa o gráfico de G contra ξ para o caso do estado inicial ser uma mistura de 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 . Compare o resultado encontrado com a Fig. 11.5.
- e) Calcule G para ξ_e a $p = 1 \text{ atm}$.