1.4 Força motriz e dissipação

A Eq. 1.10 pode ser ilustrada com um diagrama simples, Fig. 1.1, onde o eixo x representa a extensão de um processo interno, ξ, em um sistema mantido sob P e T constantes. Em contraste com as variáveis externas, que podem ser controladas de fora, ξ é uma variável interna, que pode mudar espontaneamente mesmo em um sistema completamente isolado. Começando em ξ = 0, a energia de Gibbs aqui diminui conforme o processo prossegue, mas o processo finalmente cessará quando não puder mais diminuir a energia de Gibbs, ou seja, no ponto de mínimo. Se o sistema estivesse inicialmente do outro lado do mínimo, o processo prosseguiria espontaneamente na outra direção e se aproximaria do mesmo mínimo. O mínimo, portanto, representa o equilíbrio do sistema em relação a este processo interno e a condição de equilíbrio sob P e T constantes é

$$(\partial G/\partial \xi)_{P,T} = 0$$

Pode-se, portanto, determinar o estado de equilíbrio com relação a esse processo interno se soubermos como G varia com ξ sob P e T constantes. É evidente que G deve ser uma função de ξ além de P e T, ou seja, G = G(P, T, ξ). A taxa de diminuição da energia de Gibbs, definida a partir da inclinação da curva G vs ξ na Fig. 1.1, pode ser considerada como a força motriz para aumentar a variável ξ, denotada D (ou DF se houver necessidade de distingui-la de um coeficiente de difusão).

$$D = -\left(\partial G/\partial \xi\right)_{P,T}$$

Para uma transformação entre dois estados, α → β, obtém-se por integração D = −ΔGm onde ΔGm = Gβm – Gαm. Em vista da Eq. 1.11, um sistema estará em equilíbrio interno sob P e T constantes se D = 0 para todos os processos internos possíveis. Frequentemente se assume que a taxa de um processo é proporcional à sua força motriz. Um processo pode ocorrer espontaneamente somente se D > 0.

Se considerarmos apenas um processo por vez, então a Eq. 1.9 conduz sob P e T constantes:

$$D = -\left(\partial G/\partial \xi\right)_{P,T} = T d_{ip} S/d\xi \qquad (1.11)$$

Podemos identificar D com TdipS/dξ e substituir TdipS por Ddξ em todas as equações anteriores, por exemplo, Eq. 1.9,

$$dG = V dP - SdT - Dd\xi \qquad (1.12)$$

Nesta conexão, $Dd\xi$ pode ser considerado como a dissipação da energia de Gibbs e a integral de $Dd\xi$ como a energia de Gibbs dissipada de processo. Evidentemente, um processo interno ocorrendo sob D = 0 não produziria nenhuma entropia, nem dissiparia nenhuma energia de Gibbs. No entanto, prevê-se que seja um processo infinitamente lento. Como já mencionado, tal processo é algumas vezes considerado um processo reversível. Da mesma forma, um processo não dissipa nenhuma energia de Gibbs se $d\xi$ = 0. Logicamente, isso acontece no equilíbrio onde D = 0, mas também para um "processo congelado", o que pode acontecer se a temperatura for baixa o suficiente para tornar a taxa dos processos internos praticamente zero. Em ambos os casos:

$$dG = V\,dP - SdT \tag{1.13}$$

Assim, é possível variar P e T de um sistema sem causar um processo interno se todos os processos internos possíveis forem congelados. A equação 1.15 será nossa forma mais útil da lei combinada para um sistema unário.

Exercício 1.4.1. Encontre a força motriz para a formação de Ni sólido a partir de Ni líquido a 1720 K e 1 bar. Dica: A única quantidade que muda durante a solidificação isobarotérmica de Ni puro são as quantidades de Ni sólido e líquido. Portanto, pode ser conveniente expressar a extensão da solidificação, ξ, pela quantidade de Ni sólido, por exemplo, expressa em mols, Nsol. A força motriz, D, terá o mesmo valor durante toda a solidificação de uma substância pura e obtemos $D = -\Delta G/\Delta\xi = -(Gsol - Gliq)/\Delta Nsol = Gliqm - Gsolm$