

# Físico-Química II

Carlos Pereira

October 8, 2023

# Lecture 1: Fenômenos de superfície

## Revisão de termodinâmica

**Definition 1** (1ª Lei - Conservação de energia). Em um processo termodinâmico fechado, a alteração da energia interna depende do calor acumulado pelo sistema e a alteração do trabalho realizado.

$$dU = dq + dW \quad (1)$$

**Corollary.** Para trabalhos reversíveis de volume, temos que:

$$dW = -pdV \quad (2)$$

$$dU = dq - pdV \quad (3)$$

Para processos reversíveis, temos que:

$$dq = TdS \quad (4)$$

$$dU = TdS - pdV \text{ (equação fundamental)} \quad (5)$$

Portanto a energia interna de um sistema fechado é função da entropia (distribuição de energia no sistema) e do volume (distância média entre as partículas), ou seja:

**Theorem 1** (Energia interna como função da entropia e volume).

$$U = U(S, V) \quad (6)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (8)$$

Em sistemas abertos, há a troca de massa com as vizinhanças, portanto a energia pode ser alterada a partir da variação das composições das espécies, onde  $n_i$  é o número de moles do sistema.

**Theorem 2** (Energia interna em sistemas abertos como função).

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots) \quad (9)$$

A entalpia também pode ser definida como função:

**Definition 2** (Entalpia como função). Pela definição de entalpia, temos:

$$H = U + pV \quad (10)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (11)$$

Substituindo a energia interna, temos:

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp \quad (12)$$

$$dH = TdS + Vdp \text{ (equação fundamental)} \quad (13)$$

Portanto, temos a entalpia em função de:

$$H = H(S, p) \text{ (sistemas fechados)} \quad (14)$$

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots) \text{ (sistemas abertos)} \quad (15)$$

A energia livre de Gibbs também pode ser definida da mesma forma:

**Definition 3** (Energia livre de Gibbs como função). Pela definição, temos:

$$G = H - TS \quad (16)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (17)$$

$$(18)$$

Substituindo a entalpia, temos:

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT \quad (19)$$

$$dG = -SdT + Vdp \text{ (equação fundamental)} \quad (20)$$

Portanto, temos a energia de Gibbs em função de:

$$G = G(T, p) \text{ (sistemas fechados)} \quad (21)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots) \text{ (sistemas abertos)} \quad (22)$$

Com a variação dos moles das espécies presentes, temos que a diferencial total da energia livre de Gibbs é:

**Definition 4** (Diferencial da energia de Gibbs com

variação dos moles).

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \quad (23)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots} dn_1 + \quad (25)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots} dn_2 + \dots \quad (26)$$

**Corollary.** Se  $dn_i = 0$ , a expressão se torna:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp \quad (27)$$

Assim, temos que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} = -S \quad (28)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = V \quad (29)$$

Portanto, podemos reescrever a equação de Gibbs na forma diferencial como:

$$dG = -SdT + Vdp + \quad (30)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots} dn_1 + \quad (31)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots} dn_2 + \dots \quad (32)$$

**Theorem 3 (Potencial químico).** Se definirmos a variação da energia livre de Gibbs com o número de moles como sendo o potencial químico, temos que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots} = \mu_1 \quad (33)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots} = \mu_2 \quad (34)$$

E portanto, para um sistema de composição variável:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (35)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (36)$$

**Remark.** Se  $p$  e  $T$  são mantidas constante, a variação de  $G$  indica se o sistema está em equilíbrio, ou sofrendo transformação espontânea, ou sofrendo transformação não-espontânea.

Considerando  $p$  e  $T$  constantes, e retirando  $dn$  moles de  $a$  e introduzindo  $dn$  moles no ponto  $b$ , temos duas variações na energia de Gibbs:

**Theorem 4 (Potencial químico e transporte de massa).**

$$dG^a = -\mu^a dn \quad (\Delta G < 0) \quad (37)$$

$$dG^b = +\mu^b dn \quad (\Delta G > 0) \quad (38)$$

Portanto, o potencial químico está associado ao transporte de massa da região de maior potencial químico para a região de menor potencial químico. Para que um sistema de composição variável esteja em equilíbrio, é necessário que, além da pressão e temperatura constantes, os potenciais químicos dos componentes do sistema também fiquem constantes.

**Definition 5 (Equação de Gibbs-Duhem).** Considerando um sistema binário com temperatura e pressão constantes, temos:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (39)$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (40)$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (41)$$

Considerando a diferencial da energia de Gibbs, temos que:

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (42)$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (43)$$

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \text{ (equação de Gibbs-Duhem)} \quad (44)$$

Portanto, a equação de Gibbs-Duhem nos diz que os potenciais químicos de componentes de uma mistura não podem variar de forma independente.

## Fenômenos de Interface

Para definirmos os fenômenos interfaciais, precisamos entender a variação de energia que ocorre na superfície. Portanto, é fundamental definirmos a energia superficial de um sistema. Desta forma, podemos relacionar a energia superficial com o excesso de concentração dos solutos e com o potencial químico, o que nos permite explicar o conceito de adsorção.

**Definition 6 (Energia superficial).** Para um sistema aberto de composição variável,  $G = G(T, p, n_i)$ . Já para a superfície de uma solução,  $G^A = G(T, p, n_i, A)$ , onde  $A$  é a área da superfície. Portanto, para aumentar a superfície, temos que levar moléculas do seio da solução para a superfície, e como esse não é um processo espontâneo, precisamos fornecer energia para o sistema. Dessa forma, com temperatura e pressão constantes,

temos que:

$$dG^A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots,A} dn_1 + \quad (45)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,\dots,A} dn_2 + \quad (46)$$

$$\dots + \quad (47)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_1} dA \quad (48)$$

$$dG^A = \mu_1^A dn_1^A + \mu_2^A dn_2^A + \dots + \gamma dA \quad (49)$$

Desta forma, temos  $\gamma$ , que é a energia superficial, ou seja, a energia por unidade de área da superfície. Portanto:

$$\gamma = \frac{E}{A} = \frac{Fd}{d^2} = \frac{F}{d} \quad (50)$$

Logo,  $\gamma$  é dada por  $erg/cm^2$  ou  $dinas/cm$ .

**Remark.** Quando exprimimos  $\gamma$  como energia por área, chamamos de **energia superficial**, e quando exprimimos  $\gamma$  como força por comprimento chamamos de **tensão superficial**.

**Definition 7 (Isoterma de adsorção de Gibbs).** Definimos a variação da energia superficial acima. Se definirmos uma solução binária, temos como definir equações para a superfície e para o seio da solução:

$$dG^A = \mu_1^A dn_1^A + \mu_2^A dn_2^A + \gamma dA \quad (51)$$

$$dG^A = \mu_1^A dn_1^A + n_1^A d\mu_1^A + \mu_2^A dn_2^A \quad (52)$$

$$+ n_1^A d\mu_1^A + \gamma dA + Ad\gamma \quad (53)$$

$$n_1^A d\mu_1^A + n_2^A d\mu_2^A + Ad\gamma = 0 \quad (54)$$

$$\text{(equação para a superfície)} \quad (55)$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (56)$$

$$\text{(equação para o seio da solução)} \quad (57)$$

Para a equação do seio da solução, podemos escrever que:

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (58)$$

Se o sistema está em equilíbrio, então:

$$\mu_1 = \mu_1^A \quad (59)$$

$$\mu_2 = \mu_2^A \quad (60)$$

$$d\mu_1^A = d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (61)$$

$$d\mu_2^A = d\mu_2 \quad (62)$$

E utilizando a equação para a superfície, e substituindo os termos, temos que:

$$n_1^A d\mu_1^A + n_2^A d\mu_2^A + Ad\gamma = 0 \quad (63)$$

$$n_1^A = \left( -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \right) + n_2^A d\mu_2 + Ad\gamma = 0 \quad (64)$$

$$\left( n_2^A - \frac{n_2 n_1^A}{n_1} \right) d\mu_2 = -Ad\gamma \quad (65)$$

$$\frac{\left( n_2^A - \frac{n_2 n_1^A}{n_1} \right)}{A} = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (66)$$

Portanto, definimos a Isoterma de adsorção de Gibbs ( $\Gamma$ ) como o excesso de concentração do soluto por unidade de superfície:

$$\Gamma_2 = \frac{\left( n_2^A - \frac{n_2 n_1^A}{n_1} \right)}{A} \quad (67)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (68)$$

$$n_2^A - \frac{n_1^A n_2}{n_1} > 0 \quad (69)$$

$$n_2^A > \frac{n_1^A n_2}{n_1} \quad (70)$$

$$\frac{n_2^A}{n_1^A} > \frac{n_2}{n_1} \quad (71)$$