

ZEA 0466 - Termodinâmica (Profa. Alessandra Lopes de Oliveira)

## TRANSFORMAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS

---

---

---

---

---

---

---

---

## ESTABILIDADE DE FASES

- ✘ **Fase:** forma homogênea da substância (composição química e estado físico, S-L-G)
- ✘ **Transição de Fase:** conversão espontânea de uma fase em outra (T característica para uma dada P)
- ✘ **Temperatura de transição ( $T_{trs}$ ):** T na qual os potenciais químicos são iguais e as fases estão em equilíbrio à Pcte.

---

---

---

---

---

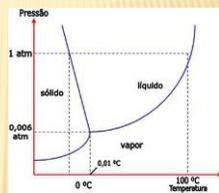
---

---

---

## CURVAS DE EQUILÍBRIO

- ✘ **Diagrama de fases:** mostra as regiões de P e T onde as fases são termodinamicamente estáveis;
- ✘ **Curva de equilíbrio:** curva que separam as regiões dando o valor de P e T onde as duas fases coexistem;
- ✘ **Pressão de vapor:** um líquido puro em um vaso fechado  $\rightarrow$  a P, deste líquido será a pressão do vapor no vaso.



<http://fisicanaweb.wordpress.com/category/unicafeitorazid/page/3/>

---

---

---

---

---

---

---

---





## CURVAS DE EQUILÍBRIO

### × Curva de líquido-vapor

- + A vaporização é acompanhada por uma variação na entalpia de vaporização ( $\Delta_{vap}H$ ) a uma dada T.
- + O volume molar de um gás é muito maior que o volume do líquido assim:

$$\Delta_{vap}V \approx V_m(g)$$

Se o gás tiver comp. ideal ( $\downarrow P$ )

$$V_m(g) = \frac{RT}{P}$$

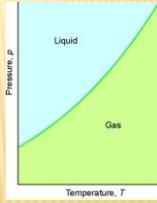
A Eq. de Clapeyron fica:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T} \frac{RT}{P^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T} \frac{RT}{P^2}$$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}, \text{ se } \frac{dx}{x} = d \ln x, \text{ então:}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad \text{Eq. Clausius-Clapeyron}$$




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

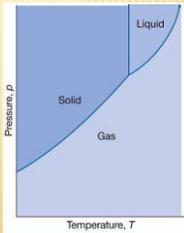
---

## CURVAS DE EQUILÍBRIO

### × Curva de sólido-vapor

- + Neste caso, a entalpia de vaporização é substituída pela de sublimação ( $\Delta_{sub}H$ ) a uma dada T.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{RT^2}$$




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

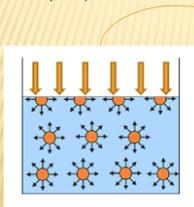
---

---

## TENSÃO SUPERFICIAL

- × Líquidos adotam forma que tornam mínima a área superficial (maior número de moléculas fica no interior da fase líquida).

- × As gotículas de um líquido tendem a ser esféricas, pois a esfera tem menor área superficial para um dado volume.



Forças que atuam na superfície




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## TENSÃO SUPERFICIAL

- Os efeitos da superfície são expressos pelas  $G$  e  $A$ , pois estas energias são iguais ao  $W$  feito para modificar a energia do sistema (área).
- O  $W$  de deformação de uma área superficial a  $V$  e  $T$  ctes. É a  $dA$  (Energia de Helmholtz):

$$dW = \gamma d\sigma$$

$$dA = \gamma d\sigma$$

- $W$  necessário para modificar a área superficial ( $\gamma$ ) infinitesimalmente ( $d\sigma$ ):

$$dW = \gamma d\sigma$$

Constante de proporcionalidade entre o  $W$  e a  $\sigma$  é a tensão superficial.

- A energia de Helmholtz diminui se a área diminuir, assim a superfície tende a se contrair.

---

---

---

---

---

---

---

---

## SUPERFÍCIES CURVAS

- A diminuição da área superficial leva a uma superfície curva:

- Dependência entre a  $P_v$  e a curvatura da superfície do líquido (ex. bolhas);
- Ascensão ou depressão capilar (tubos de pequenos diâmetros)

---

---

---

---

---

---

---

---

## SUPERFÍCIES CURVAS

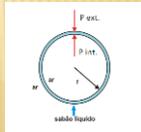
- Equação de Laplace: estabelece a relação entre a pressão interna (lado côncavo) e a externa (lado convexo) da interface
- Bolhas, cavidades, gotículas
  - Bolha: vapor confinado em uma película de líquido;
    - Tem duas superfícies, uma em cada face da película.
  - Cavidade: bolha dentro de um líquido
    - Só tem uma superfície.

$$P_{int} > P_{ext}$$

Tensão superficial

$$P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{r}$$

- Dependência entre a  $P_v$  e a curvatura da superfície do líquido (ex. bolhas);
- Ascensão ou depressão capilar (tubos de pequenos diâmetros)




---

---

---

---

---

---

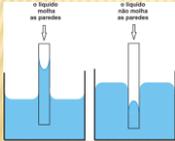
---

---

## SUPERFÍCIES CURVAS

### × Capilaridade

- + Tendência de líquidos ascenderem nos tubos capilares é devido à tensão superficial;
- + A curvatura faz com que a P no menisco seja menor  $2\gamma/r$  que a P atmosférica (r é o raio da superfície que se admite ser esférica)



### × Elevação capilar

$$P = \rho gh$$

- + Esta pressão hidrostática (P de um líquido com densidade  $\rho$ ) equilibra a diferença de pressões ( $2\gamma/r$ )
- + A altura (h) da coluna em equilíbrio se obtém:

$$\frac{2\gamma}{r} = \rho gh \Rightarrow h = \frac{2\gamma}{r\rho g}$$

ou

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho ghr$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURAS SIMPLES

### × Mistura de J componentes (tratados como substâncias puras)

### × Descrição termodinâmica das misturas

$$P_j = X_j P \quad \text{Pressão parcial do componente J}$$

$$P_A + P_B + \dots + P_J = (X_A + X_B + \dots + X_J) P = P$$

### × Massa total da mistura:

$$m_{\text{total}} = m_1 + m_2 + \dots + m_j = \sum_{i=1}^j m_i$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURAS SIMPLES

### × Número de moles total na mistura:

$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + \dots + n_j = \sum_{i=1}^j n_i$$

### × Fração molar dos componentes na mistura:

$$+ \text{ Base mássica: } X_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}}$$

$$+ \text{ Base molar: } X_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

### × Massa molecular da mistura:

$$M_{\text{total}} = \frac{m_{\text{total}}}{n_{\text{total}}} \Rightarrow M_{\text{total}} = \sum_{i=1}^j X_i M_i$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURAS SIMPLES

- ✖ Volume parcial molar: contribuição do componente no volume total da mistura

+ O V parcial molar se altera com a composição devido à interação entre as moléculas

$$V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,n'}$$

+ Adicionando  $dn_A$  moles de A e  $dn_B$  moles de B na mistura:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B$$

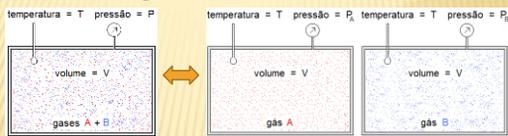
$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

$$V = V_A n_A + V_B n_B$$

V de uma mistura binária

## MISTURAS SIMPLES

- ✖ Mistura de gases (Lei de Dalton)



+ A pressão exercida por uma mistura de gases é a soma das pressões parciais dos gases:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B + \dots$$

## MISTURAS SIMPLES

- ✖ Pressão Parcial do gás:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V} \dots P_J = \frac{n_J RT}{V}$$

+ Fração molar ( $X_j$ ): é a fração de moles de J no total de moles  $n$  da amostra.

$$X_j = \frac{n_j}{n}$$

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots + n_J + \dots$$

- +  $X_j = 0 \Rightarrow$  não há moléculas de J na mistura;
- +  $X_j = 1 \Rightarrow$  só há moléculas de J;

## MISTURAS SIMPLES

- Para qualquer composição na mistura:

$$x_A + x_B + x_C + \dots + x_J + \dots = 1$$

- Pressão Parcial:

$$P_j = n_j \frac{RT}{V}$$

$$X_j = \frac{n_j}{n} \Rightarrow n_j = X_j n$$

$$P_j = X_j n \frac{RT}{V} \Rightarrow P_j = X_j P$$

- Pressão total na mistura:

$$P = P_A + P_B + P_C + \dots + P_J + \dots$$

$$P = (x_A + x_B + x_C + \dots + x_J + \dots) P$$

- + Esta relação é válida para gases reais e perfeitos

## MISTURAS SIMPLES

- Energia de Gibbs parcial molar

- + A grandeza parcial molar é aplicada para qualquer função de estado.

$$\mu = G_m$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n'}$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P,T,n'} dn_A + \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{P,T,n'} dn_B$$

$$dG = G_{m,A} dn_A + G_{m,B} dn_B$$

$$G = G_{m,A} n_A + G_{m,B} n_B$$

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{Substância Pura}$$

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad \text{Contribuição de cada componente na G da mistura}$$

G alterada com a composição da mistura a P e T constantes.

## MISTURAS SIMPLES

- A variação do Potencial químico dos componentes na mistura alteram:

- + G, H, U e A.

- Para V e S ctes.:

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{V,S,n'}$$

- Para S e P ctes.:

$$dH = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,P,n'}$$

- Para T e V ctes.:

$$dA = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T,V,n'}$$

## MISTURAS SIMPLES

### × Equação de Gibbs-Duhem

- + Mostra como o  $\mu$  de um componente varia em função do  $\mu$  dos outros.
- + Para uma mistura binária:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$dG = d(n_A \mu_A + n_B \mu_B)$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

$$\text{Se: } dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_A dn_A + \mu_B dn_B = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

Então :

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0$$

Para uma mistura binária :

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

Se o  $\mu_A$  aumenta o  $\mu_B$  diminui.

## TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

### × Energia de Gibbs das misturas:

- + Mistura binária de dois gases perfeitos (P e T ctes.)

No início:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$G_i = n_A \left[ \mu_A^0 + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^0 + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) \right]$$

Substituindo  $\frac{P}{P^0}$  pela P do sistema:

$$G_i = n_A (\mu_A^0 + RT \ln P) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln P)$$

## TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

### × Energia de Gibbs das misturas:

- + Mistura binária de dois gases perfeitos (P e T ctes.)

Após a mistura:

$$P = P_A + P_B$$

$$G_f = n_A [\mu_A^0 + RT \ln P_A] + n_B [\mu_B^0 + RT \ln P_B]$$

$$\Delta_{\text{mis}} G = G_f - G_i$$

$$\Delta_{\text{mis}} G = \left\{ n_A [\mu_A^0 + RT \ln P_A] + n_B [\mu_B^0 + RT \ln P_B] \right\} -$$

$$- \left\{ n_A [\mu_A^0 + RT \ln P] + n_B [\mu_B^0 + RT \ln P] \right\}$$

$$\Delta_{\text{mis}} G = n_A RT (\ln P_A - \ln P) + n_B RT (\ln P_B - \ln P)$$

$$\Delta_{\text{mis}} G = n_A RT \ln \left( \frac{P_A}{P} \right) + n_B RT \ln \left( \frac{P_B}{P} \right)$$

## TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

### ✘ Energia de Gibbs das misturas:

+ Mistura binária de dois gases perfeitos (P e T ctes.)

$$P_j = PX_j \Rightarrow \frac{P_j}{P} = X_j$$

Então :

$$\Delta_{\text{mis}}G = n_A RT \ln\left(\frac{P_A}{P}\right) + n_B RT \ln\left(\frac{P_B}{P}\right) \Rightarrow$$

$$\Delta_{\text{mis}}G = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

Ainda :

$$n_j = X_j n$$

Então :

$$\Delta_{\text{mis}}G = nRT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$X_j < 1 \Rightarrow \ln X_j$  é sempre negativo  $\Rightarrow \Delta_{\text{mis}}G < 0 \Rightarrow$  mistura de gases perfeitos ocorrem espontaneamente.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

### ✘ Entropia das misturas

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} = -S$$

$$\Delta_{\text{mis}}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mis}}G}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B}$$

$$\Delta_{\text{mis}}G = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

$$\Delta_{\text{mis}}S = -n_A R \ln X_A - n_B R \ln X_B$$

$$n_j = X_j n$$

Então :

$$\Delta_{\text{mis}}S = -nR(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$X_j < 1 \Rightarrow \ln X_j$  é sempre negativo  $\Rightarrow \Delta_{\text{mis}}S > 0 \Rightarrow$  mistura de gases perfeitos ocorrem espontaneamente.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

### ✘ Entalpia das misturas

+ Condição isotérmica e isobárica

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta_{\text{mis}}H = \Delta_{\text{mis}}G - T\Delta_{\text{mis}}S$$

Então :

$$\Delta_{\text{mis}}H = 0$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

- \* Modelo simplificado para a mistura ar + vapor d'água (em contato c/ fase líquida /sólida de um dos componentes) → hipóteses:
  - + Fase sólida (gelo) / líquida (água) não contém ar dissolvido;
  - + Fase gasosa (ar + vapor d'água) → mistura de gases ideais
  - + Equilíbrio: pressão parcial do vapor = pressão de saturação
- + PONTO DE ORVALHO:
  - \* Temperatura na qual vapor d'água se condensa quando resfriado a P cte.
- + AR SATURADO:
  - \* Ar contendo vapor d'água estando o vapor à pressão e temperatura de saturação

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

- \* Umidade relativa (UR):
  - + Razão entre a fração molar do vapor na mistura ( $y_v$ ) e a fração molar do vapor em uma mistura saturada ( $y_g$ ) à mesma temperatura e pressão.
$$UR = \frac{y_v}{y_g} \quad \text{P parcial do vapor}$$

$$y_v = \frac{P_v}{P} \quad \text{e} \quad y_g = \frac{P_g}{P} \Rightarrow UR = \frac{P_v}{P_g}$$

P saturação do vapor na mesma T
- \* Umidade absoluta ( $\omega$ ):
  - + Razão entre a massa de vapor d'água ( $m_v$ ) e a massa de ar seco ( $m_a$ )
  - +  $M_v = 18,02 \text{ kg/kmol}$ ,
  - +  $M_{ar} = 28,97 \text{ kg/kmol}$
$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v P_v}{M_a P_a} \Rightarrow \omega = 0,622 \frac{P_v}{P_a}$$

Vapor d'água e ar são gases ideais :

$$PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow m = \frac{PVM}{RT}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

- \* Isolando  $P_v$  nas definições para UR e  $\omega$ , têm-se ainda:

$$UR = \frac{P_v}{P_g} \Rightarrow P_v = UR P_g$$

$$\omega = 0,622 \frac{P_v}{P_a} \Rightarrow P_v = \frac{\omega P_a}{0,622}$$

$$UR P_g = \frac{\omega P_a}{0,622} \Rightarrow UR = \frac{\omega P_a}{0,622 P_g}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## 1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

- ✦ Mistura ar-vapor d'água se comportam como mistura de gases ideais.
- ✦ Com relação à 1ª Lei da Termodinâmica, cada componente pode ser tratado separadamente no que diz respeito às variações de energia interna e às variações de entalpia, assim:
  - + Para o ar → aplicação de expressões válidas para gás ideal;
  - + Para o vapor d'água → tabelas de propriedades termodinâmicas

---

---

---

---

---

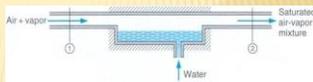
---

---

---

## 1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

### ✦ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica



- + Hipóteses:
- + Mistura ar + vapor na entrada:  $T_1, P_1, UR_1 < 100\%$  conhecidas
- + Mistura ar + vapor na saída:  $T_2, P_2 = P_1, UR_2 = 100\%$  conhecidas
- + Água líquida:  $T_2$ , vazão mássica p/ manter regime permanente

---

---

---

---

---

---

---

---

## 1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

### ✦ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica

+ Primeira Lei:

$$\frac{dU_{VC}}{dt} = Q_{VC} - W_{VC} + m_{entra}(h + \frac{1}{2}v^2 + gz)_{entra} - m_{sai}(h + \frac{1}{2}v^2 + gz)_{sai}$$

$$0 = m_{entra}h_{entra} - m_{sai}h_{sai} \Rightarrow m_{entra}h_{entra} = m_{sai}h_{sai}$$

$$m_{a1}h_{a1} + m_{v1}h_{v1} = m_{a2}h_{a2} + m_{v2}h_{v2} + m_{c2}h_{c2}$$

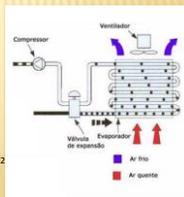
$$(m_{h2} = m_{v1} - m_{v2}) \rightarrow \text{Água que condensa}$$

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} \Rightarrow m_v = \omega m_a$$

Dividindo a equação por  $m_{a1}$ :

$$\frac{m_{a1}}{m_{a1}}h_{a1} + \frac{m_{v1}}{m_{a1}}h_{v1} = \frac{m_{a2}}{m_{a2}}h_{a2} + \frac{m_{v2}}{m_{a2}}h_{v2} + \left(\frac{m_{v1}}{m_{a1}} - \frac{m_{v2}}{m_{a2}}\right)h_{c2}$$

$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} = h_{a2} + \omega_2 h_{v2} + (\omega_1 - \omega_2) h_{c2}$$




---

---

---

---

---

---

---

---

### 1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

✦ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica

+ Primeira Lei:

$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} = h_{a2} + \omega_2 h_{v2} + (\omega_1 - \omega_2) h_f$$

No psicrômetro o vapor d'água satura, então :

$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} - [(\omega_1 - \omega_2) h_f] = h_{a2} + \omega_2 h_{v2}$$

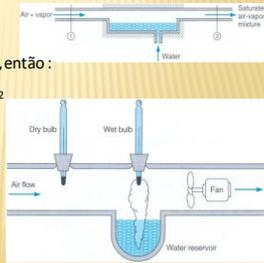
$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} + (\omega_2 - \omega_1) h_f = h_{a2} + \omega_2 h_{v2}$$

$$\omega_1 (h_{v1} - h_f) = h_{a2} - h_{a1} + \omega_2 (h_{v2} - h_f)$$

Para o ar como gás perfeito :

$$\Delta h_a = c_{p,a} \Delta T$$

$$\omega_1 (h_{v1} - h_f) = c_{p,a} (T_2 - T_1) + \omega_2 h_{v2}$$




---

---

---

---

---

---

---

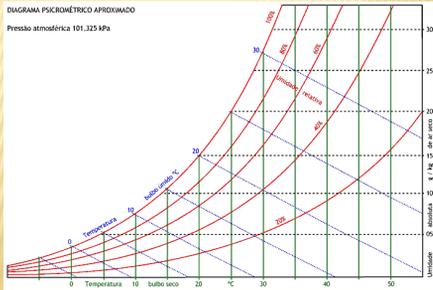
---

---

---

### 1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

✦ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica




---

---

---

---

---

---

---

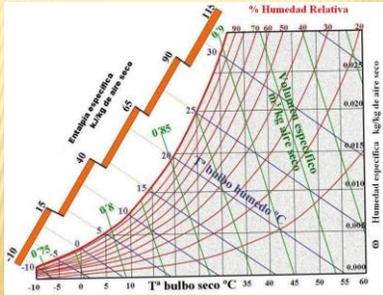
---

---

---

### 1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

✦ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## SOLUÇÕES IDEAIS

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\ominus}}\right) \quad \text{Potencial químico do gás ideal}$$

$$\mu_A^* = \mu^{\ominus} + RT \ln P_A^* \quad \text{Potencial químico do líquido puro, onde } P_A^* \text{ é a P parcial do líquido A puro.}$$

Se houver outro soluto no líquido:

$$\mu_A = \mu^{\ominus} + RT \ln P_A$$

Combinando líquido puro e líquido na solução:

$$\mu_A - \mu_A^* = (\mu^{\ominus} + RT \ln P_A) - (\mu^{\ominus} + RT \ln P_A^*)$$

$$\mu_A - \mu_A^* = RT (\ln P_A - \ln P_A^*)$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_A^*}\right) \quad \text{Potencial químico do líquido na solução.}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## SOLUÇÕES IDEAIS

✗ Lei de Raoult:

$$\frac{P_A}{P_A^*} = X_A \Rightarrow P_A = X_A P_A^*$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$$

+ Soluções ideais:

✗ Solvente e soluto seguem a Lei de Raoult.

+ Soluções diluídas ideais:

✗ O solvente obedece a Lei de Raoult;

✗ O soluto obedece a Lei de Henry.

✗ Lei de Henry:

$$P_B = X_B K_B$$

+ Solvente se comporta como solução ideal  $\Rightarrow$  Lei de Raoult;

+ Soluto se comporta diferente de seu estado puro  $\Rightarrow$  Lei de Henry;

+ Moléculas semelhantes: Lei de Raoult.

---

---

---

---

---

---

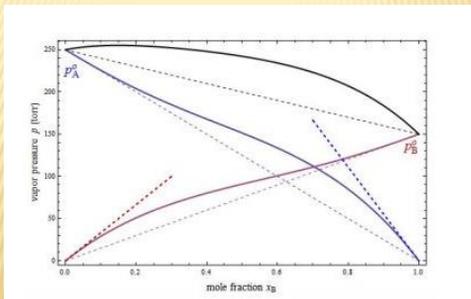
---

---

---

---

## SOLUÇÕES IDEAIS




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## MISTURA DE LIQUIDOS

- × Líquidos que formam soluções ideais apresentam funções termodinâmicas iguais aos gases ideais:
- × Soluções líquidas reais têm interações moleculares:
  - + Pode haver  $\Delta_{mix}H$ ;
  - + Pode haver contribuição extra na  $\Delta_{mix}S$ .
  - + As propriedades termodinâmicas são medidas pelas grandezas em excesso que medem o grau de afastamento da idealidade

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln X_B$$

$$\Delta_{mix}G = nRT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta_{mix}S = -nR(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta_{mix}H = 0$$

$$S^E = \Delta_{mix}S - \Delta_{mix}S^{ideal}$$

$$H^E = \Delta_{mix}H - \Delta_{mix}H^{ideal}$$

$$H^E = \Delta_{mix}H$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## PROPRIEDADES COLIGATIVAS

- × Aumento do Pto. de Ebulição;
- × Diminuição do Pto. de Congelamento;
  - + Dependem da quantidade de soluto na solução
  - + O soluto não é volátil (não influi no vapor da solução)
  - + O soluto se separa do solvente quando congela
- × Elevação ebulioscópia
  - + Se analisa o equilíbrio entre o vapor do solvente e o solvente na solução.



No equilíbrio:  
 $\mu_A^*(g) = \mu_A(l)$

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln X_A$$

A partir desta relação, observou-se que o ponto de ebulição normal do solvente passa

de  $T^*$  para  $T^* + \Delta T$   
 $\Delta T = K_b \cdot b$  ou  $\Delta T = K_{eb} \cdot b$

$$K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H}$$

Elevação ebulioscópia

---

---

---

---

---

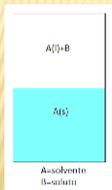
---

---

---

## PROPRIEDADES COLIGATIVAS

- × Abaixamento crioscópico
  - + Se analisa o equilíbrio entre o solvente puro sólido e a solução com o soluto.



No equilíbrio:  
 $\mu_A(l) = \mu_A^*(s)$

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln X_A$$

A partir desta relação, observou-se o ponto crioscópico do solvente

$$\Delta T = K_f \cdot b$$

$$K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H}$$

Quando a solução é diluída,  $X_B \approx b$  (molalidade do soluto)

$$\Delta T = K_f \cdot b$$

Abaixamento crioscópico e  $K_f$  é a constante crioscópica

---

---

---

---

---

---

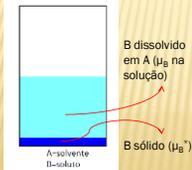
---

---

## PROPRIEDADES COLIGATIVAS

### \* Solubilidade

- + Soluto sólido+solvente = solução saturada
  - × Solução em equilíbrio com o soluto não dissolvido
  - ×  $\mu_B^* = \mu_B$
- + Cálculo da solubilidade: determinar  $X_B$  em uma solução saturada na temperatura T.



$$\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln X_B$$

No equilíbrio:

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln X_B$$

$$\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l) = \mu_B^*(s) - \mu_B^*(l) - \Delta_{fus}G$$

$$\ln X_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = \frac{-\Delta_{fus}G}{RT}$$

$$\ln X_B = -\frac{\Delta_{fus}G}{RT}$$

$$\Delta_{fus}G = \Delta_{fus}H - T\Delta_{fus}S \Rightarrow -\Delta_{fus}G = -\Delta_{fus}H + T\Delta_{fus}S$$

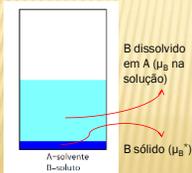
$$\ln X_B = \frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{T\Delta_{fus}S}{RT}$$

$$\ln X_B = \frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S}{R}$$

## PROPRIEDADES COLIGATIVAS

### \* Solubilidade

- + Soluto sólido+solvente = solução saturada
  - × Solução em equilíbrio com o soluto não dissolvido
  - ×  $\mu_B^* = \mu_B$
- + Cálculo da solubilidade: determinar  $X_B$  em uma solução saturada na temperatura T.



$$\ln X_B = -\frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S}{R}$$

Em T' (ponto de fusão)  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow \Delta_{fus}G = 0$  (equilíbrio de fases)

Somando  $\Delta_{fus}G$ :

$$\ln X_B = \frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S}{R} + \frac{\Delta_{fus}G}{RT}$$

$$\ln X_B = \frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S}{R} + \frac{\Delta_{fus}H}{RT} - \frac{\Delta_{fus}S}{R}$$

$$\ln X_B = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

Cálculo da solubilidade que considera solução saturada ideal

## ATIVIDADE

### \* Fugacidade:

- + Mostra o afastamento de um gás da idealidade;
- ### \* Atividade:
- + Mostra o afastamento de uma solução de uma solução ideal;
  - + Solução ideal segue a Lei de Raoult;
  - + Solução real considera a atividade.

### \* Atividade do solvente:

Lei de Raoult:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$$

Solução real:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

$a_A$  = atividade do solvente A

- + Solventes em solução diluída obedecem a Lei de Raoult:

$$X_A = \frac{P_A}{P_A^*}$$

$$a_A \rightarrow X_A \text{ quando } X_A \rightarrow 1$$

Para solução ideal:  $a_A = X_A$

Para solução real: a relação de  $a_A$  e  $X_A$  é expressa em termos do coef. de atividade ( $\gamma_A$ )

$$a_A = \gamma_A X_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(\gamma_A X_A)$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

Potencial químico de uma solução real

## ATIVIDADE

✳ Atividade do soluto:

Soluções diluídas ideais Lei de Henry :

$$P_B = K_B X_B$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left( \frac{P_B}{P_B^*} \right)$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left( \frac{K_B X_B}{P_B^*} \right)$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left( \frac{K_B}{P_B^*} \right) + RT \ln X_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln X_B$$

Potencial químico do soluto em solução ideal diluída

+ Solutos reais:

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B$$

$$\text{Para soluto: } a_B = \frac{P_B}{K_B}$$

$$a_B = \gamma_B X_B$$

$$a_B \rightarrow X_B \text{ quando } \gamma_B \rightarrow 1$$

---



---



---



---



---



---



---