



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

TERMODINÂMICA APLICADA

TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES

Prof Antonio Carlos da Silva

DEFINIÇÕES

Soluções

“Solução é uma mistura homogênea de espécies químicas dispersas numa escala molecular, portanto é constituída por uma única fase”

- Podem ser sólidas, líquidas ou gasosas.
- Com relação ao número de componentes são denominadas binárias, ternárias, quartenárias, etc.

EXEMPLOS

Gasosas



mistura de gases, vapores, ar atmosférico.

Líquidas



S, L ou G dissolvidos em L.
L + S = solução de NaCl, suco (homogêneo).
L + L = álcool comercial hidratado
L + G = refrigerante

Sólidas



S, L ou G dissolvidos em S.
S + S = ligas metálicas, latão (Cu + Zn \approx 5-45%)
S + L = Hg em Au forma uma liga chamada amálgama
S + G = H₂ em Pd, N₂ em Ti

SOLVENTE / SOLUTO

SOLVENTE - constituinte presente em maior proporção na mistura (o que dissolve)

SOLUTO - constituinte presente em menor proporção na mistura (o que se dissolve)

LEI LIMITE

- Lei dos Gases Ideais: exemplo de uma lei limite.

“Quando a P tende a zero, o comportamento de qualquer gás real aproxima-se cada vez mais do gás ideal”.

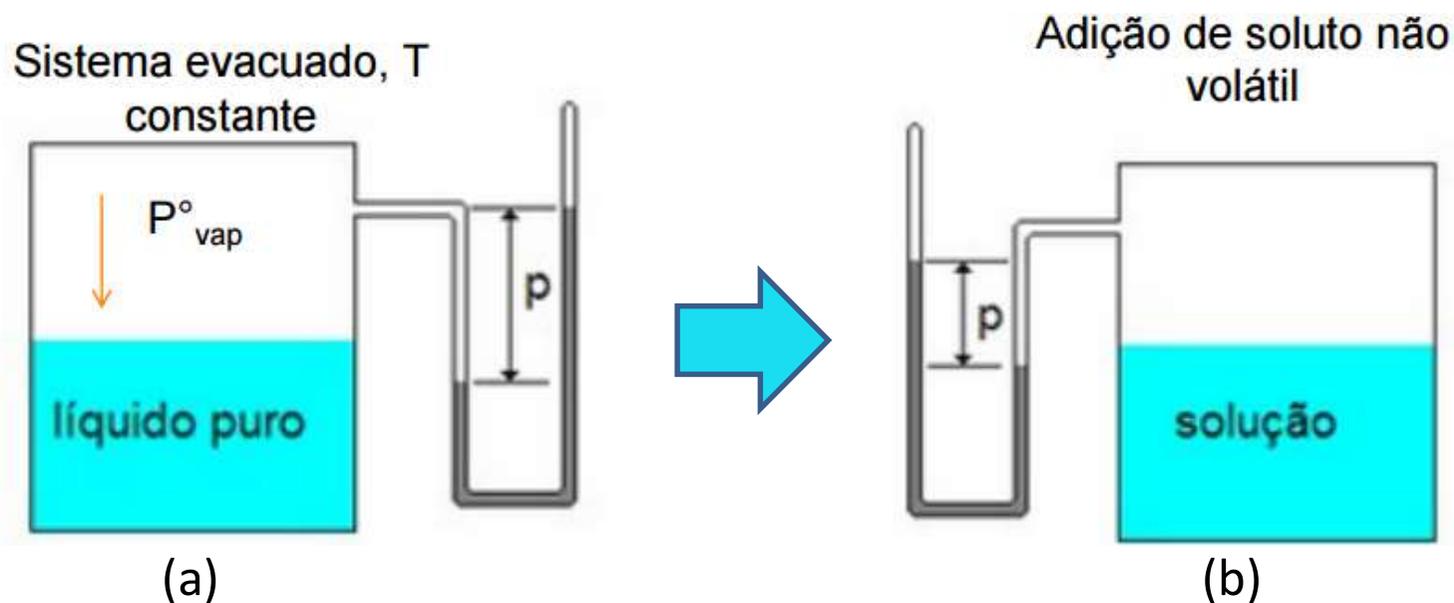
Definição de
Gás ideal



Gás ideal é aquele que se comporta idealmente a qualquer pressão!

SOLUÇÃO IDEAL - DEFINIÇÃO

Se introduzirmos um líquido puro em um recipiente previamente evacuado (a), uma parte do líquido irá se vaporizar preenchendo o espaço existente acima da superfície do líquido com vapor. A Temperatura será mantida constante. Estabelecido o equilíbrio, a pressão do vapor será p° .



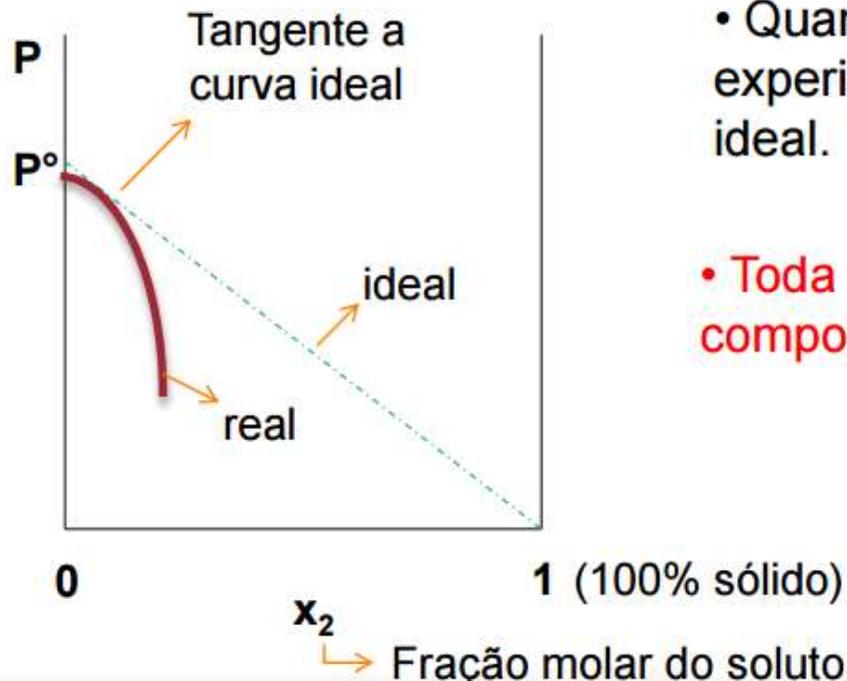
Se dissolvermos uma substância não-volátil no líquido (b) observaremos que a pressão de vapor, p , acima da solução, no equilíbrio, será menor do que aquela do líquido puro.

SOLUÇÃO IDEAL - DEFINIÇÃO

- Solute é não volátil, logo o vapor é composto pelo solvente puro;
- Adotaremos o subíndice 2 para soluto e nenhum para solvente.

$$\uparrow x_2 \Rightarrow \downarrow P_{vap}$$

P_{vap} versus x_2



- Quando o valor de $x_2 \approx 0$, a curva experimental (real) aproxima da ideal.

- Toda solução diluída tende a comportar-se idealmente!

SOLUÇÃO IDEAL - DEFINIÇÃO

- Equação da curva ideal:

1° grau (reta) $y = ax + b$

$$P = ax_2 + b$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P = P^0 \Rightarrow x_2 = 0 \\ P = 0 \Rightarrow x_2 = 1 \end{array} \right.$$

$$a.1 + b = 0 \therefore a + b = 0 \therefore a = -b$$

$$P^0 = a.0 + b \therefore P^0 = b \therefore a = -P^0$$

$$P = -P^0.x_2 + P^0 \therefore P = P^0(1 - x_2)$$

Como $x + x_2 = 1$, logo:

$$P = x.P^0$$

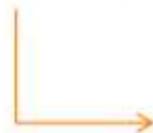
P_{vap} do solvente puro;

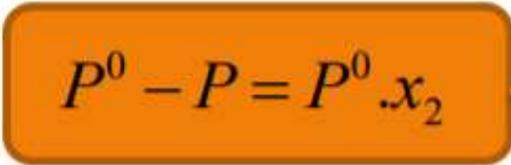
fração molar do solvente;

P_{vap} da solução

ABAIXAMENTO DA PRESSÃO DE VAPOR

$$P^0 - P = P^0 - xP^0 = P^0(1 - x)$$


$$P = P^0 \cdot x$$


$$P^0 - P = P^0 \cdot x_2$$

O abaixamento é proporcional à fração molar do soluto.

Se houver mais solutos não voláteis: $P^0 - P = P^0(x_2 + x_3 + x_4 + \dots)$

- Não há restrições quanto ao tipo de soluto. Apenas devem ser não voláteis.

LEI DE RAOULT

$$P = x.P^0$$

- Exemplo de uma lei limite!
- As soluções reais seguem mais de perto a Lei de Raoult, à medida que estão mais diluídas.

A solução ideal é aquela que obedece a Lei de Raoult em todo o intervalo de concentrações.

OBSERVAÇÃO

→ Um líquido entra em ebulição quando sua P_{vap} é igual à pressão existente sobre a superfície do líquido.

$$\uparrow P_{vap} \Rightarrow \uparrow \text{volátil} \Rightarrow \downarrow PE$$

Ex. Ao nível do mar a água ferve a 100°C , acima do nível do mar a água ferve a uma temperatura inferior.

UMIDADE RELATIVA

- É a razão entre a pressão parcial do vapor de água na mistura gasosa e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura.

$$U.R = \frac{P}{P^0} \quad \longrightarrow \quad U.R(\%) = \frac{P}{P^0} \times 100$$

Unidades de P:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101325 \text{ Pa} \\ &= 1,01325 \text{ bar} \\ &= 760 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

EXEMPLO

Analogamente aos banhos de gelo, existem banhos de vapor que são mantidos a temperatura constante pelo equilíbrio entre as fases líquida e gasosa.

Uma solução de hexano/pentano é usada para manter uma temperatura constante de 65°C , em um sistema fechado, com uma pressão de 500 mmHg.

A 65°C , as pressões de vapor do hexano e heptano são 674,9 e 254,5 mmHg, respectivamente. Qual é a composição da solução?

ENERGIA DE GIBBS

Para uma substância pura ou para uma mistura de composição fixa, a equação fundamental da **energia de Gibbs** é:

$$dG = -SdT + VdP$$

Sendo:

G	energia de Gibbs
S	entropia
T	temperatura
V	volume
P	pressão

Consideremos um sistema com uma reação química ocorrendo. À medida que uma reação química prossegue, a composição do sistema muda e as propriedades termodinâmicas do sistema também mudam. As equações termodinâmicas são, então, dependentes da composição.

Para um sistema a temperatura T e pressão p com várias substâncias presentes:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

ENERGIA DE GIBBS POTENCIAL QUÍMICO

Se uma pequena quantidade da substância i , dn_i moles, for adicionada a um sistema, mantendo constantes todos os outros parâmetros (T, p e outros números de moles), o aumento da **energia de Gibbs** é dado pela equação:

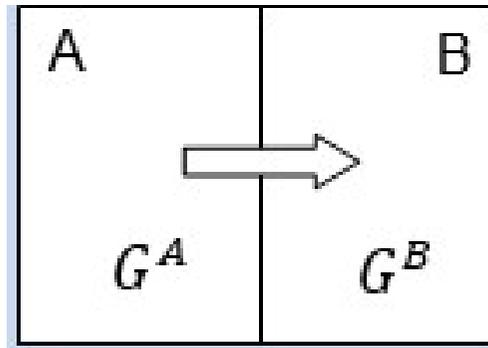
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

Portanto, para qualquer substância i na mistura, o valor de μ_i é o aumento da energia de Gibbs que advém da adição de um número infinitesimal de moles dessa substância à mistura, por mol da substância adicionada.

μ_i é uma propriedade intensiva do sistema \rightarrow é o resultado da divisão de uma propriedade extensiva por outra propriedade extensiva (G/n) \rightarrow tem o mesmo valor em todos os pontos de um sistema que esteja em equilíbrio.

ENERGIA DE GIBBS POTENCIAL QUÍMICO

Supondo um sistema com duas regiões A e B, com valores de μ_i diferentes, μ_i^A e μ_i^B .



Mantendo T , p e todos os outros números de moles constantes, se transferirmos dn_i moles de i da região A para a região B, o aumento da energia de Gibbs nas duas regiões será: $dG^A = \mu_i^A(-dn_i)$ e $dG^B = \mu_i^B dn_i$, pois $+dn_i$ moles vão para B e $-dn_i$ moles vão para A.

ENERGIA DE GIBBS POTENCIAL QUÍMICO

A variação total da energia de Gibbs é a soma $dG = dG^A + dG^B$, ou $dG = (\mu_i^B - \mu_i^A) \cdot dn_i$.

Se $\mu_i^B < \mu_i^A$, dG será negativo e essa transferência de matéria diminuirá a energia de Gibbs do sistema e a transferência ocorrerá espontaneamente. A substância i escoará espontaneamente da região de μ_i mais alto para a região de μ_i mais baixo.

Como μ_i apresenta o mesmo valor em todos os postos do sistema constitui uma importante condição de equilíbrio.

ENERGIA DE GIBBS POTENCIAL QUÍMICO

A propriedade μ_i é chamada **potencial químico** da substância i (também denominado **tendência de escape**). A matéria escapa espontaneamente de uma região de potencial químico alto para uma região de potencial químico mais baixo.

ENERGIA DE GIBBS EM UMA MISTURA

Consideremos a seguinte transformação:

	Estado inicial T, p	Estado final T, p
Substância:	1 2 3 ...	1 2 3 ...
Número de moles:	0 0 0 ...	n_1 n_2 n_3
Energia de Gibbs:	$G = 0$	G

Se a fronteira inicial do sistema diminuir até que envolva, no limite, um volume nulo, $n_i^* = 0$ e $G^* = 0$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Regra da adição

ENERGIA DE GIBBS EM UMA MISTURA

Se o sistema contém apenas uma substância, a equação se reduz a $n\mu$ e

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

POTENCIAL QUÍMICO EM UM GÁS IDEAL PURO

O potencial químico de um gás ideal puro é dado por:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p$$

A uma dada temperatura, a pressão é uma medida do potencial químico do gás.

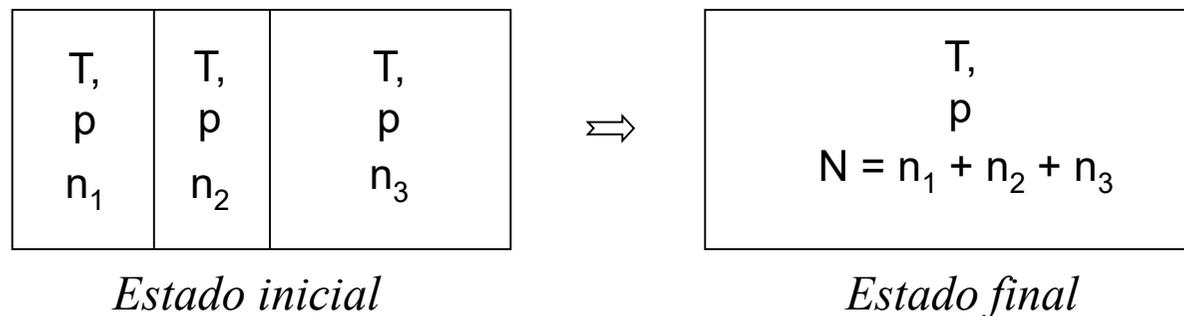
Se existirem diferenças de pressão num recipiente com gás → escoará matéria da região de pressão mais elevada (potencial químico mais alto) para a região de pressão mais baixa até que a pressão se iguale em todos os pontos do recipiente.

Equilíbrio → igualdade de potencial químico em todos os pontos do sistema requer que a pressão seja igual em → pressão uniforme em todos os pontos.

ENERGIA DE GIBBS DO PROCESSO DE MISTURA

Como o processo de formação de misturas é espontâneo, ocorre com diminuição da energia de Gibbs.

Suponha o processo de mistura na figura a seguir:



$$\Delta G_{mist} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

POTENCIAL QUÍMICO NA SOLUÇÃO LÍQUIDA IDEAL

Seja uma solução em equilíbrio líquido-vapor

$$\mu_{líq} = \mu_{vap}$$

$$\mu_{líq}^o = \mu_{vap}^o + RT \ln p^o$$

$$\mu_{líq} - \mu_{líq}^o = RT \ln x$$

$$\mu = \mu^o + RT \ln x$$

μ ... potencial químico do solvente na solução

μ^o ... potencial químico do solvente puro,
função de T e p

x ... fração molar do solvente na solução

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Nas equações dadas, como $\ln x$ é negativo, o potencial químico do solvente na solução é menor que o potencial químico do solvente puro e essa diferença é dada por $RT \ln x$.

Várias propriedades apresentadas pelas soluções têm origem nesse valor baixo de potencial químico. Essas propriedades são:

- 1 – ABAIXAMENTO DA PRESSÃO DE VAPOR**
- 2 – ABAIXAMENTO DO PONTO DE SOLIDIFICAÇÃO (ABAIXAMENTO CRIOSCÓPICO)**
- 3 – ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO (ELEVAÇÃO EBULIOSCÓPICA)**
- 4 – PRESSÃO OSMÓTICA**

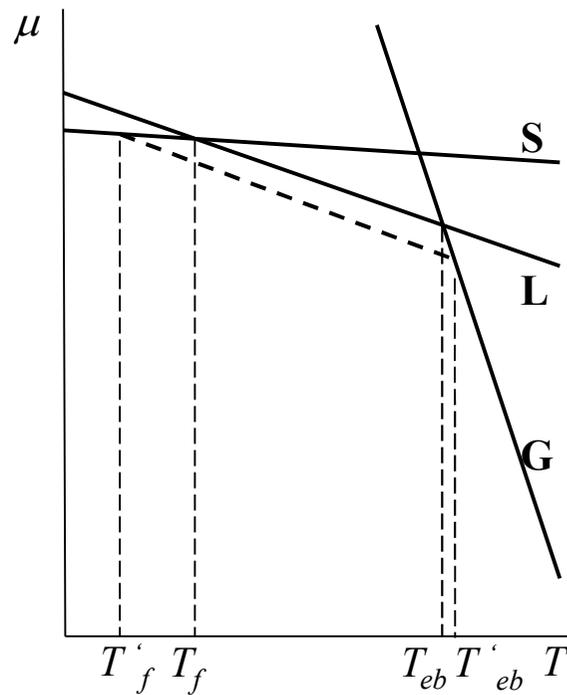
PROPRIEDADES COLIGATIVAS

As propriedades coligativas possuem a característica de não dependerem da natureza do soluto, mas apenas da relação numérica entre número de moléculas do soluto e número de moléculas total.

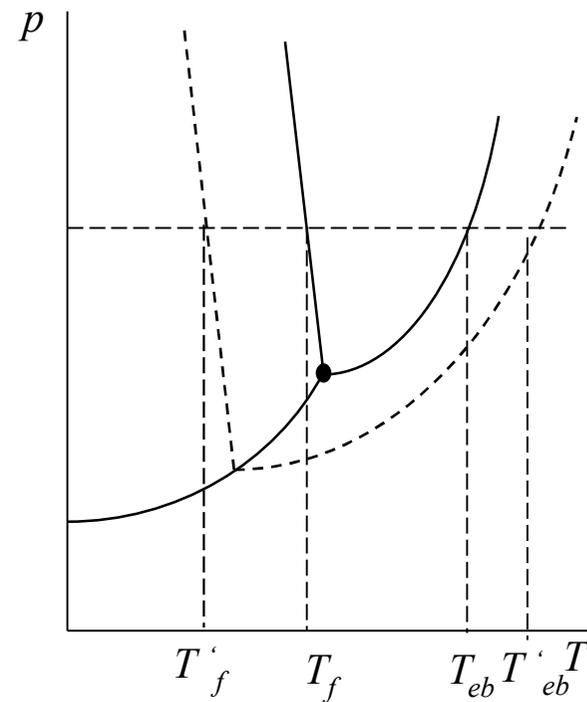
Os pontos de ebulição e de solidificação dependem do equilíbrio que se estabelece entre o solvente na solução e o solvente puro, sólido ou na fase vapor.

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

O diagrama μ em função de T ilustra o abaixamento crioscópico e a elevação ebulioscópica. O diagrama de fases do solvente também ilustra essas propriedades.



(a) Diagrama μ em função de T ;



(b) diagrama de fases do solvente.

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

O abaixamento crioscópico é dado pela equação:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln x}{\Delta H_{fus}}$$

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

O abaixamento crioscópico é dado por:

$$\theta_f = \frac{MRT_0^2}{\Delta H_{fus}} m = k_f m$$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

A elevação ebulioscópica é dada pela equação:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln x}{\Delta H_{vap}}$$

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

A elevação ebuliométrica é dada por:

$$\theta_{eb} = \frac{MRT_0^2}{\Delta H_{vap}} m = k_{eb} m$$