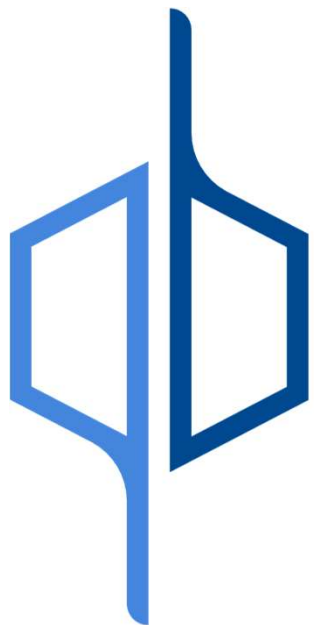
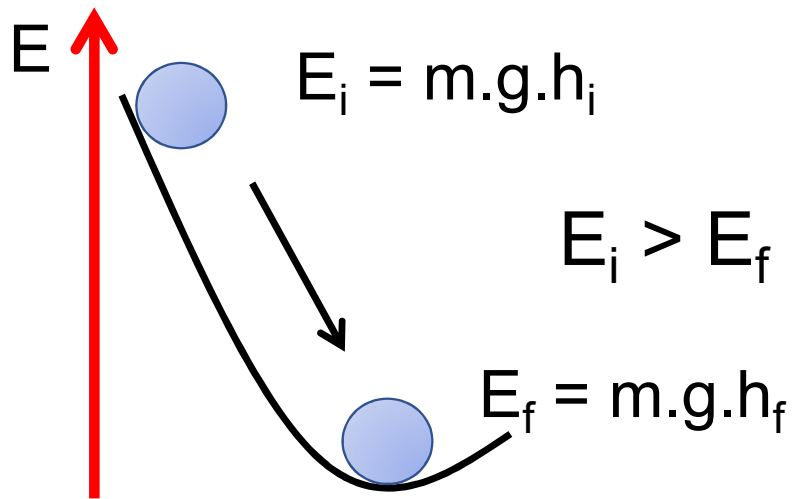




Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

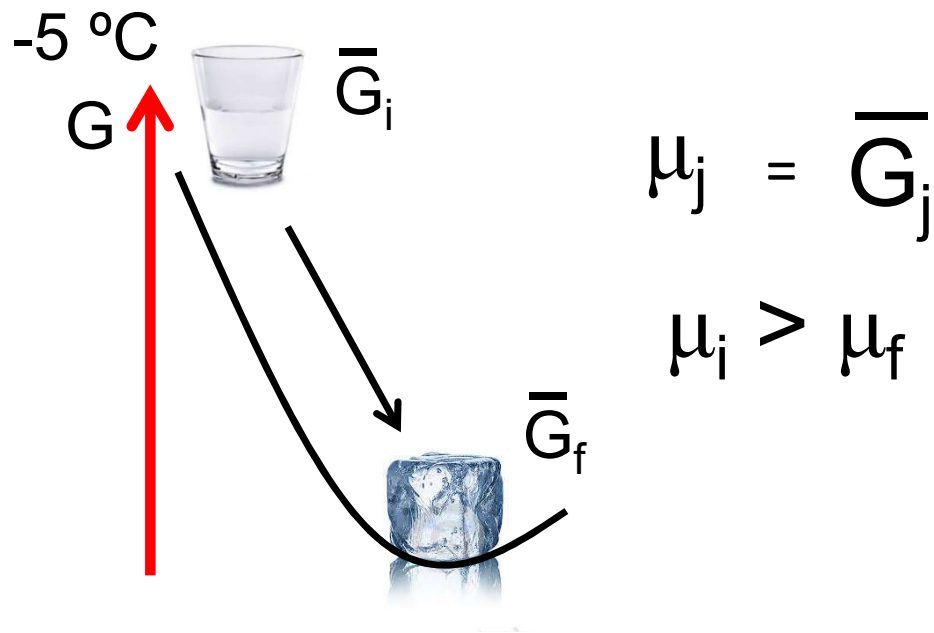
Termodinâmica de misturas (reais)



**Sistema evolui para o
mínimo de “energia”**

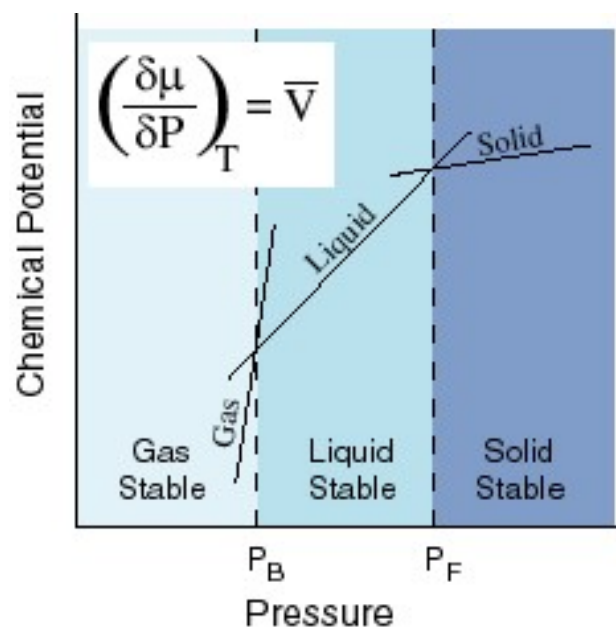
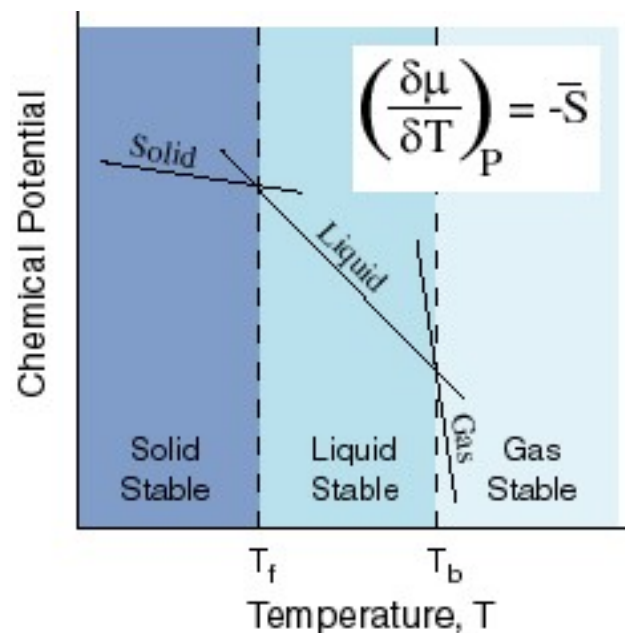


Qual energia?



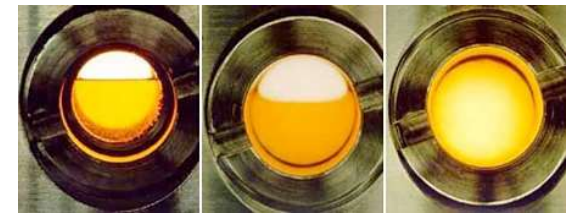
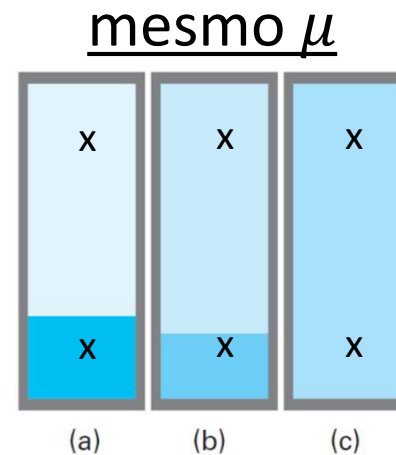
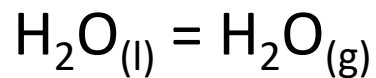
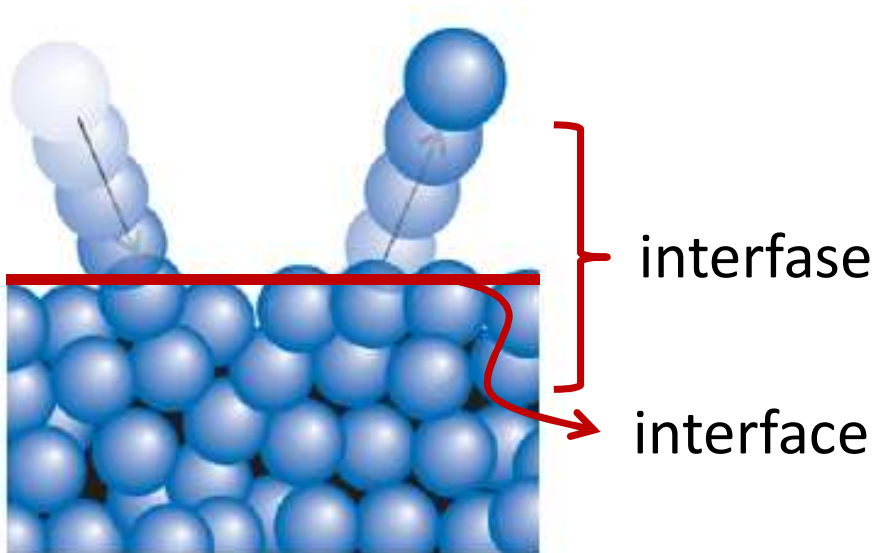
Derivada total do potencial químico

$$d\mu = \left(\frac{d\mu}{dT} \right)_P dT + \left(\frac{d\mu}{dP} \right)_T dP \Rightarrow d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$



Definições

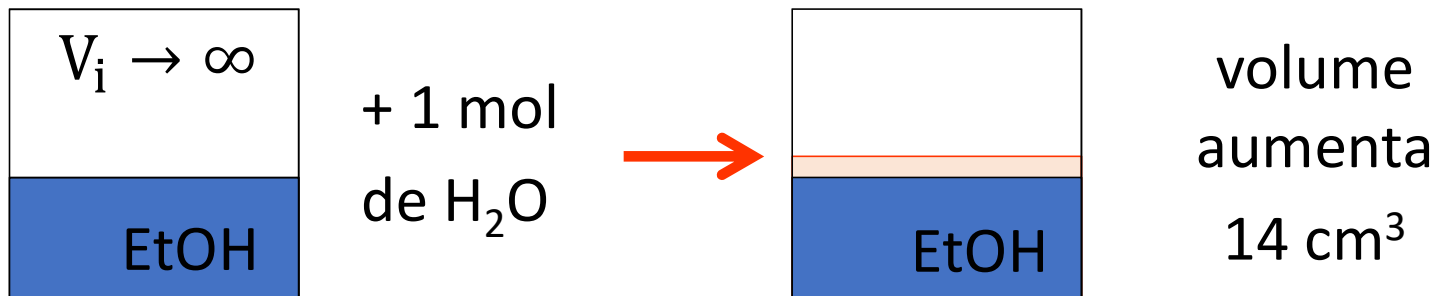
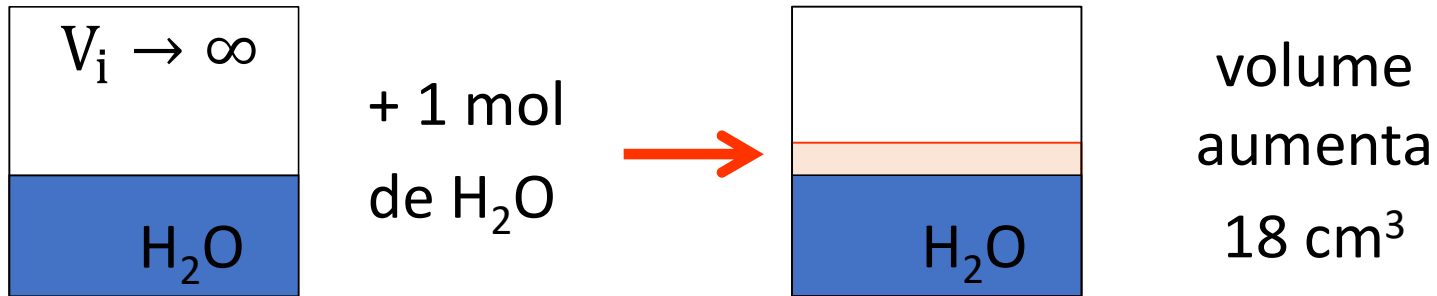
Pressão de vapor: pressão exercida pelo vapor em equilíbrio com a fase condensada (sólido ou líquido)



CO₂ supercrítico

Termodinâmica de misturas

Propriedades molares parciais



Interações alteram o volume molar

$$V_{m_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{P,T,n'}$$

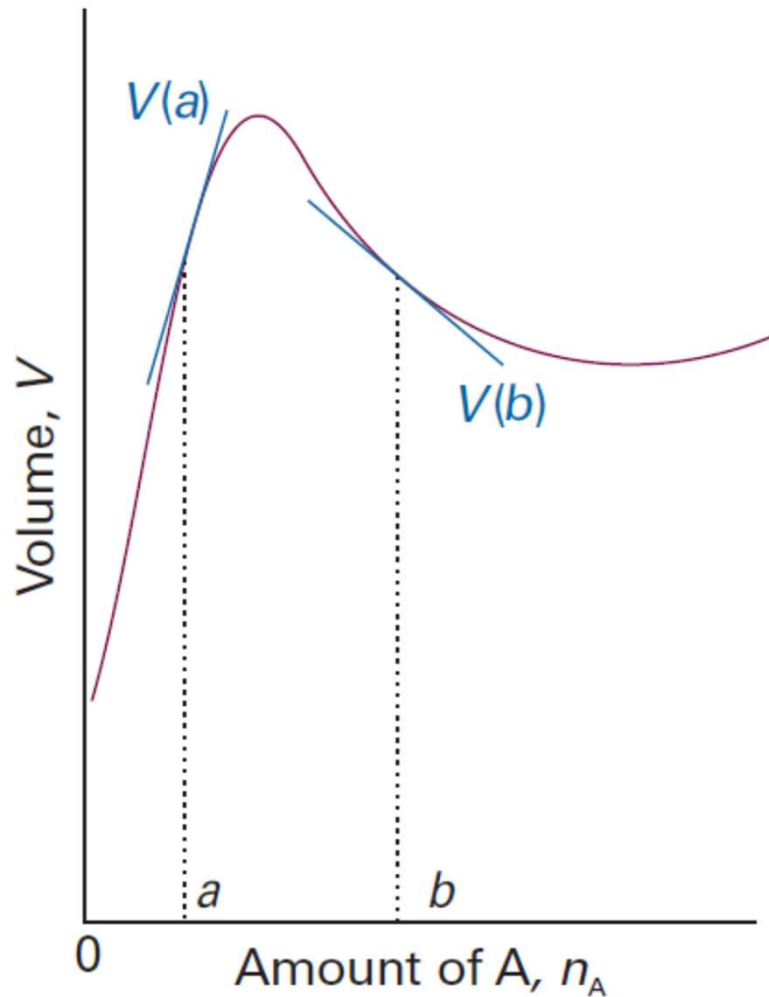
Variação do volume total por adição de j com P , T e restante da composição constante

Em uma mistura binária:

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

$$dV = V_{m_A} dn_A + V_{m_B} dn_B$$

Volume molar parcial



$$V_{m_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{P,T,n'}$$

Varia em função da composição do sistema

$$\lim_{x \rightarrow 0} V_{m_{MgSO_4}} = -1,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Variação da energia livre

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

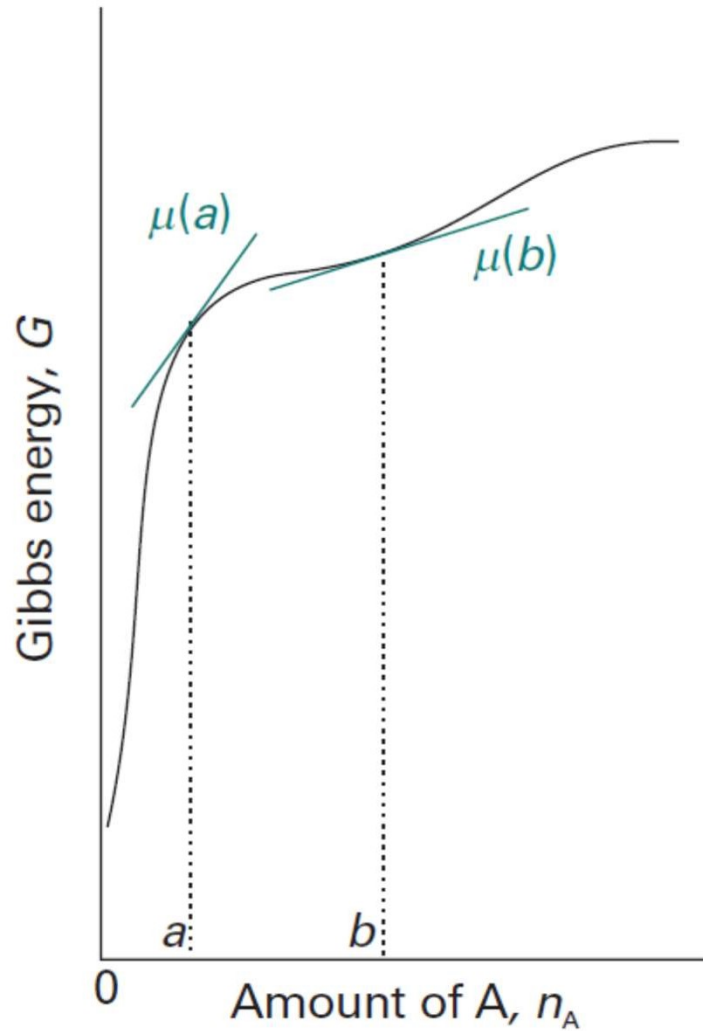
Variação da energia livre por adição de j com P, T e restante da composição constante

Em uma mistura binária:

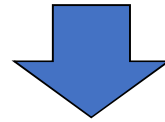
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{P, T, n_A} dn_B$$

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

Energia livre molar parcial



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



Variação da energia total
do sistema pode ser
calculada

Varia em função da
composição do sistema

Se P e T variam:

Equação fundamental da termodinâmica química:

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

Se P e T são constantes:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = w_{adic.,rev.}$$


Sistema pode realizar
trabalho não-mecânico
simplesmente alterando
sua composição

Equação de Gibbs-Duhem

Se P e T são constantes: $G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$



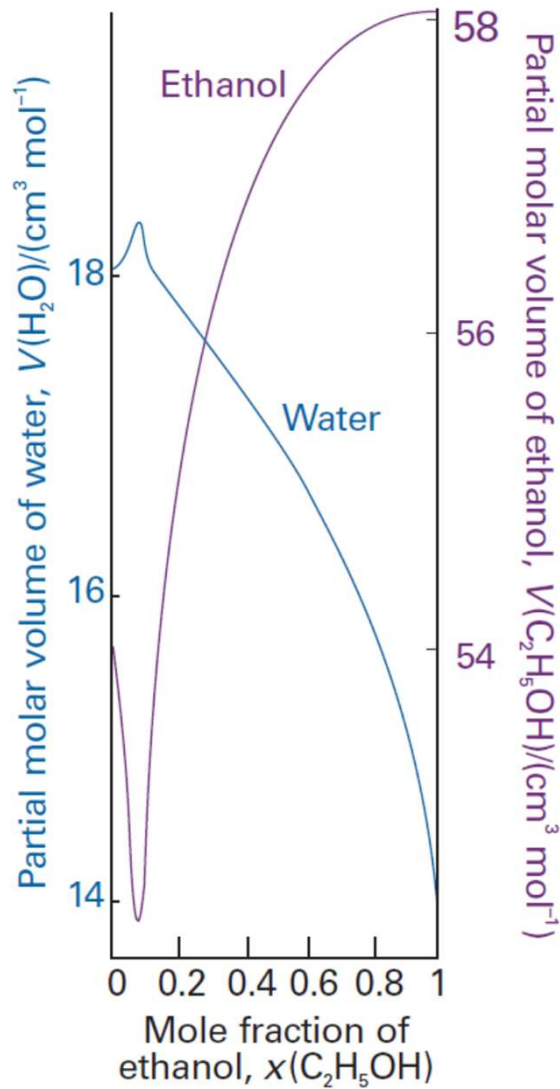
$$dG = n_A d\mu_A + \mu_A dn_A + n_B d\mu_B + \mu_B dn_B$$

Mas sabemos que: $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$



$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_J n_J d\mu_J = 0$$

Relação entre grandezas parciais

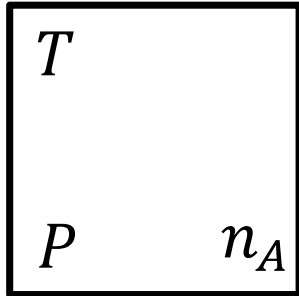


$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

Analogamente:

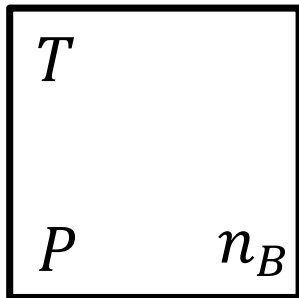
$$\sum_J n_J dV_J = 0 \quad dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A \quad \text{etc ...}$$

Termodinâmica de mistura



Para dois gases ideais ainda separados (início):

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

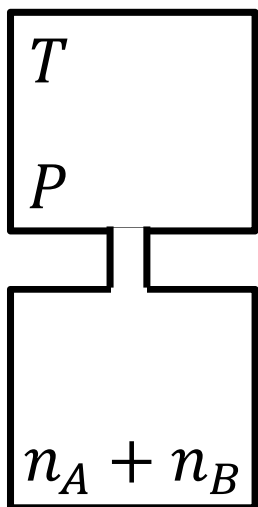


Como

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



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



Após a mistura

$$G_f = n_A(\mu_A^0 + RT \ln P_A) + n_B(\mu_B^0 + RT \ln P_B)$$

$$\Delta_{mix}G = G_f - G_i$$

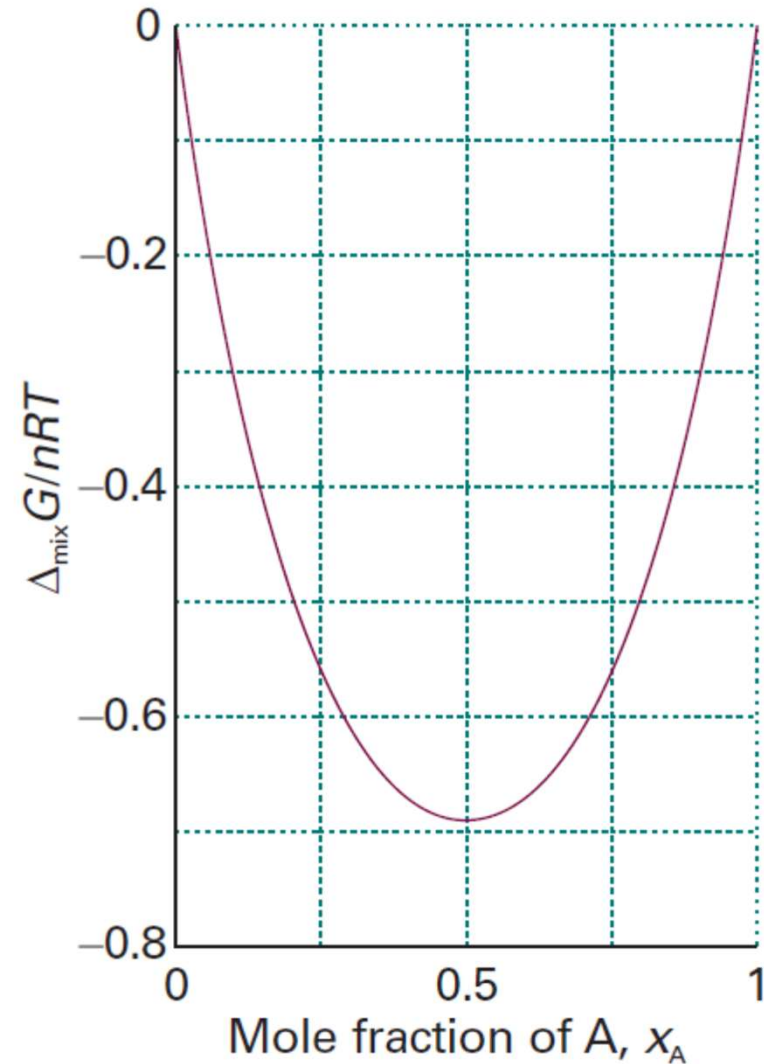
$$\Delta_{mix}G = n_A RT \ln \left(\frac{P_A}{P} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{P_B}{P} \right)$$

$$P_j = x_j P, n_j = x_j n$$



$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Energia em função da composição



$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



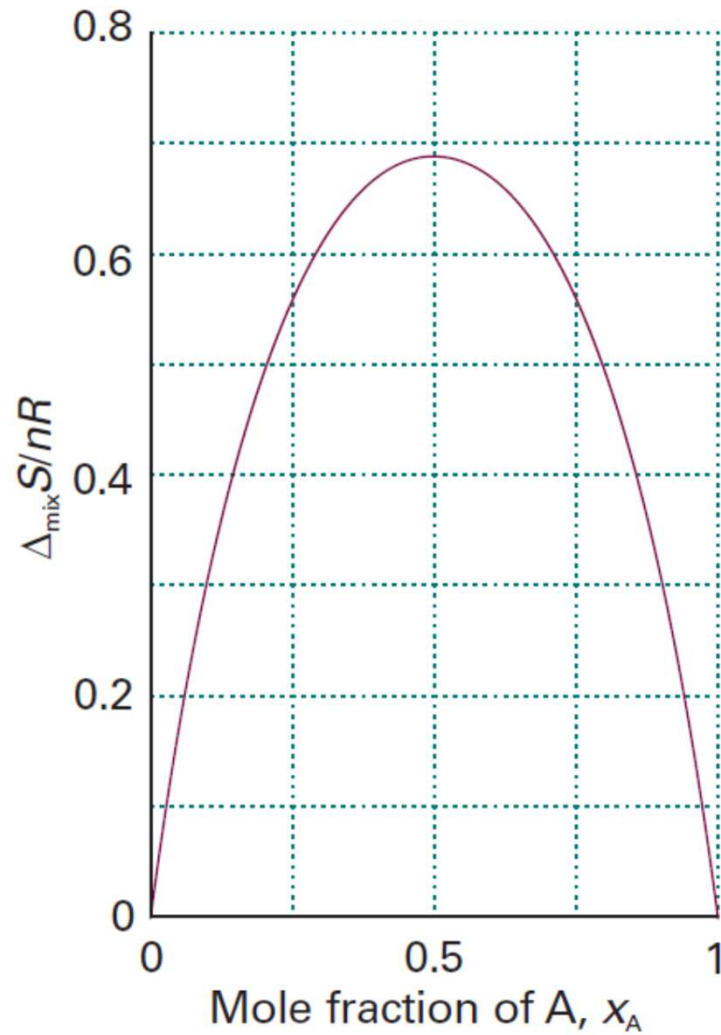
$$\Delta_{\text{mix}} G < 0$$

$$x_B \rightarrow 0, \ln(x_A) = -x_B$$



Mistura de dois gases perfeitos é sempre favorável

Entropia de mistura



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



$$\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



$$\Delta_{mix}S > 0$$

Efeito entropico ou entalpico?

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

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

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



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

Gases perfeitos não interagem!

Em misturas líquidas:

Potencial químico de j puro em equilíbrio com a solução:

$$\mu_j^* = \mu_j^0 + RT \ln p_j^*$$

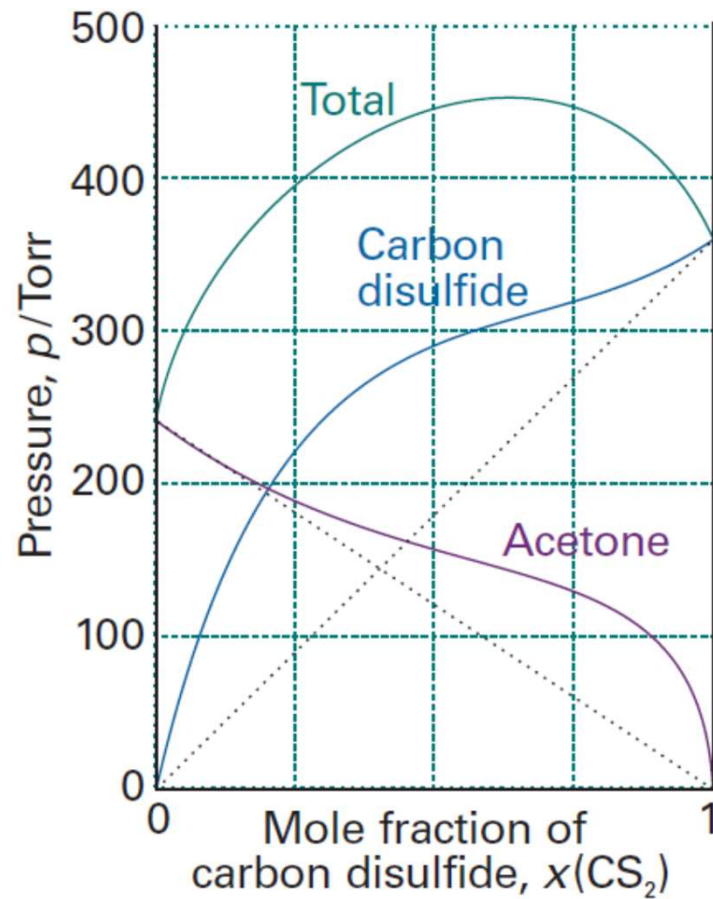
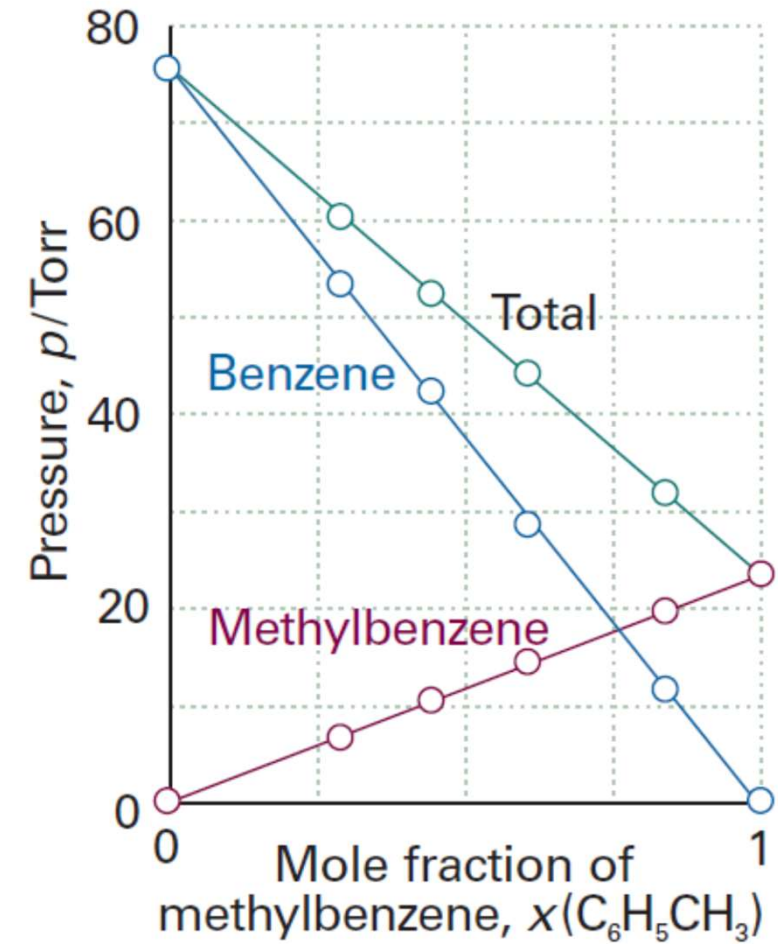
Potencial químico de j, na presença de outra composto, em equilíbrio com a solução:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln p_j$$



$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \left(\frac{p_j}{p_j^*} \right)$$

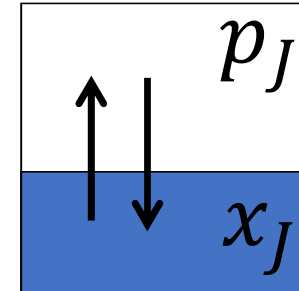
Lei de Raoult



Lei de Raoult

Taxa de evaporação: kx_J

Taxa de condensação: $k'p_J$



Se sistema está em equilíbrio:

$$kx_J = k'p_J \Rightarrow p_J = \frac{k}{k'}x_J$$

$$\text{Se } x_J = 1, p_j^* = \frac{k}{k'}$$

$$p_j = x_J p_j^*$$

Em misturas líquidas:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \left(\frac{p_j}{p_j^*} \right)$$

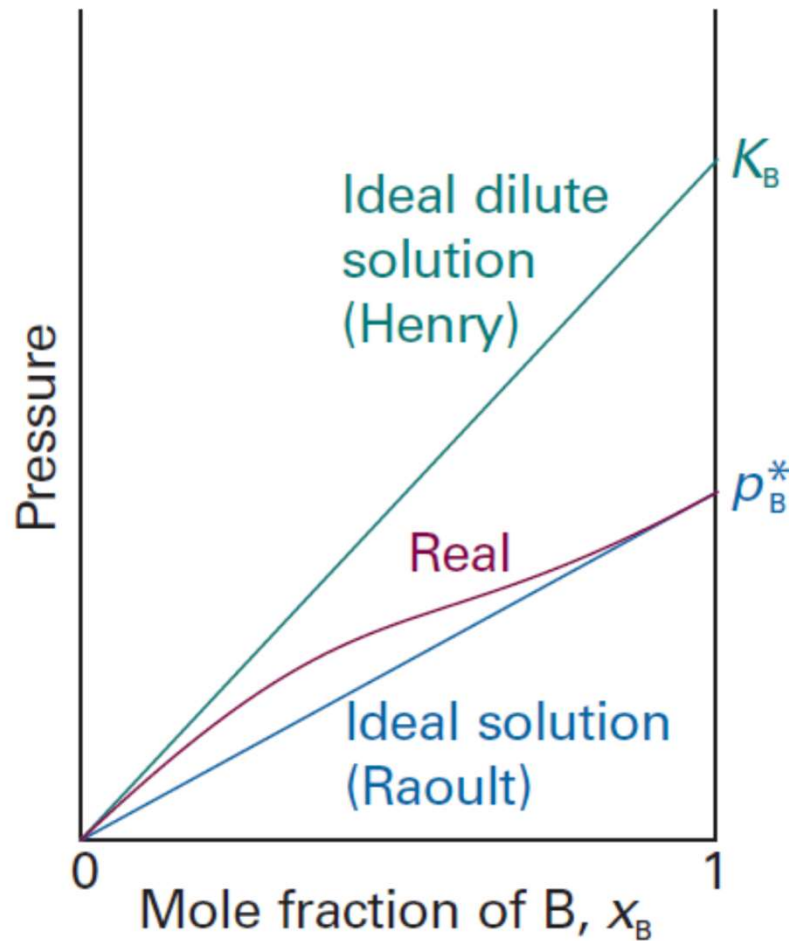
Se a lei de Raoult é válida: $p_j = x_j p_j^*$



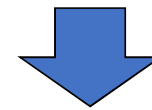
$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j$$

Mistura se comporta de forma ideal

Lei de Henry



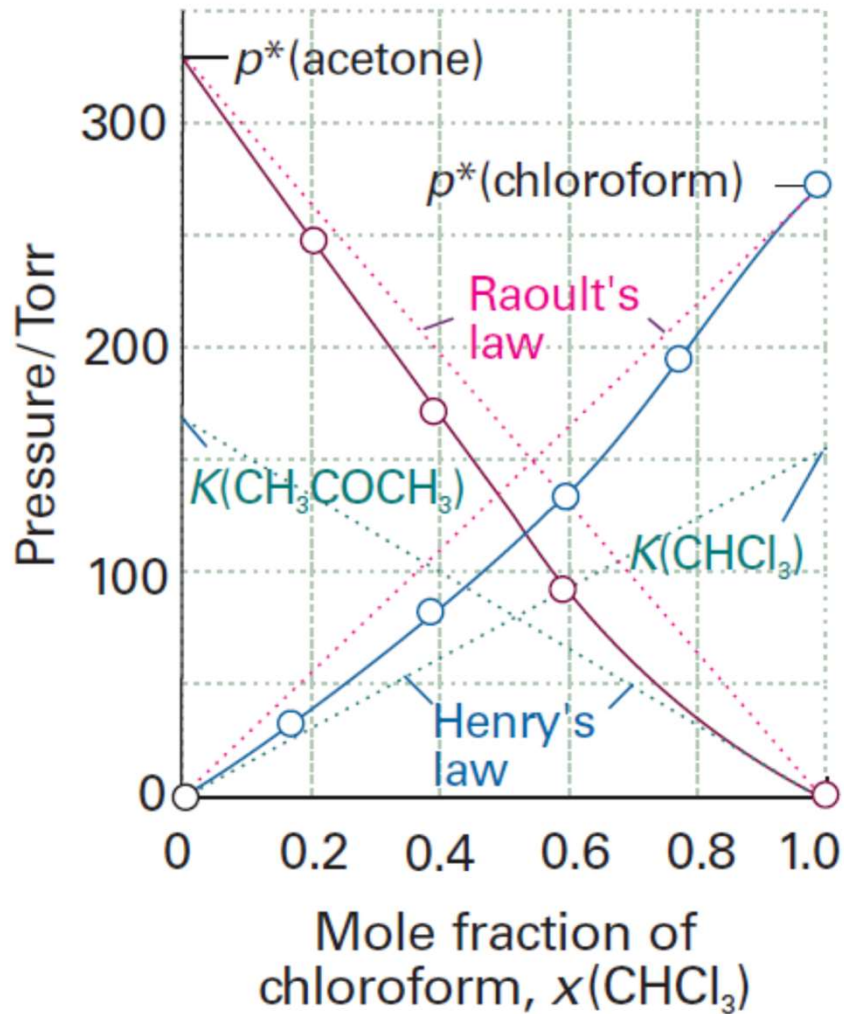
$$p_j = x_j K_j$$



Válida no limite de
dilução infinita

(gases diluídos
em líquidos)

Comportamento limite



Raoult

$$p_j = x_j p_j^*$$

Henry

$$p_j = x_j K_j$$

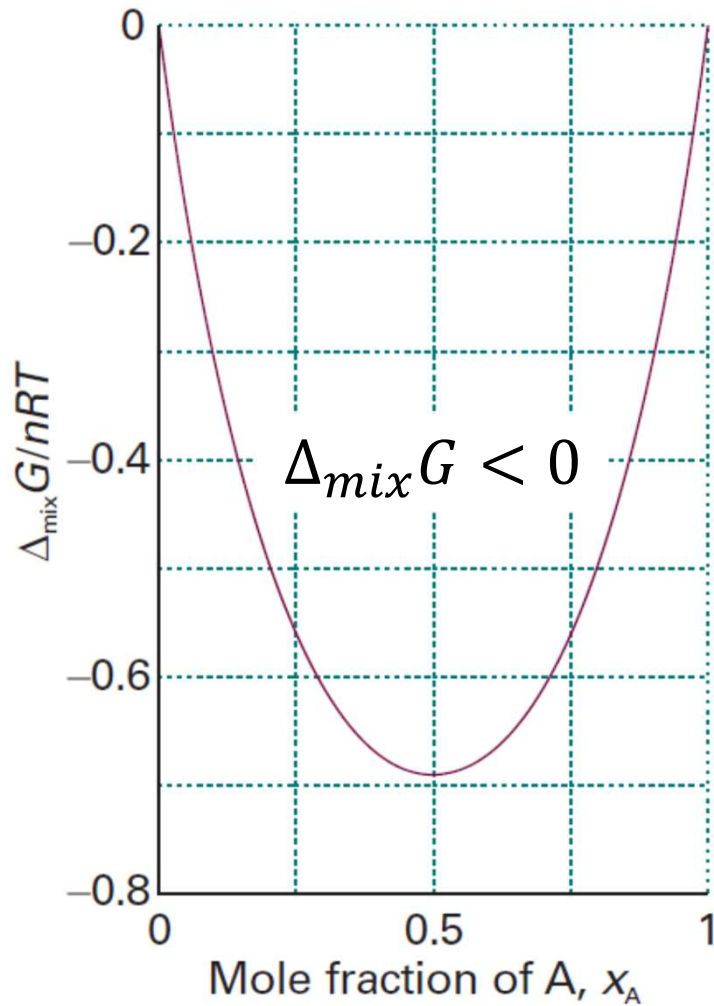
$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \left(\frac{p_j}{p_j^*} \right)$$



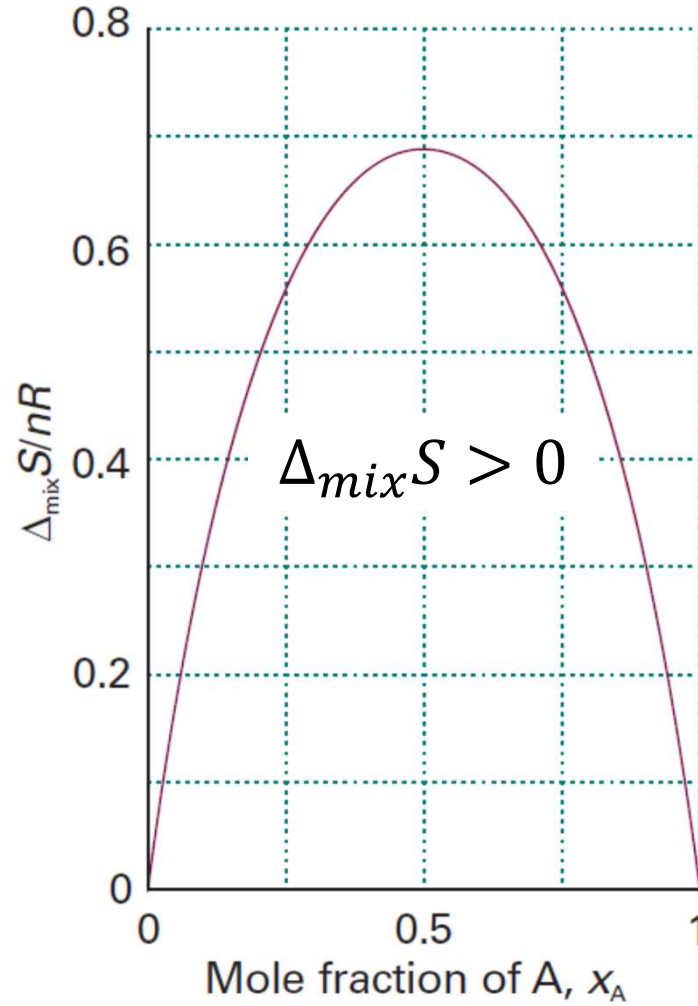
$\Delta_{mix}G$ para líquido

Mistura de gases ideais

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



$$\Delta_{mix}S = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



Em misturas líquidas ideais:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_i$$



$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

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

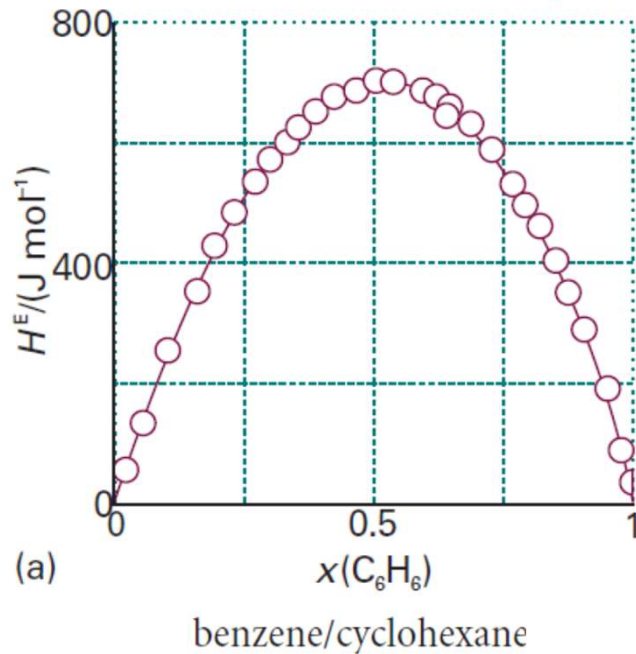
Se ideal, as interações médias
entre componentes se igualam às
interações das espécies puras

Desvio da idealidade

Funções de excesso X^E : diferença entre real e ideal

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

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



Solução regular

$H^E \neq 0$: Interação entre os componentes da mistura

$S^E = 0$: Distribuição das espécies é aleatória – não existe formação de aglomerados em solução

Modelando H^E :

Como
$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$H^E \propto nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Se $x_B \rightarrow 0$, $\ln(x_A) = -x_B$, $H^E \propto -nRTx_Ax_B$

$$H^E = n\beta RTx_Ax_B$$

Avaliação do fator β

$$H^E = n\beta RTx_Ax_B$$

$$\beta = \frac{w}{RT}, w = \text{parâmetro de interação entre A-B}$$

Se $\beta > 0$, $\Delta_{mix}H > 0$ (endotérmica)

Interação A-B menos favorecida que A-A e B-B

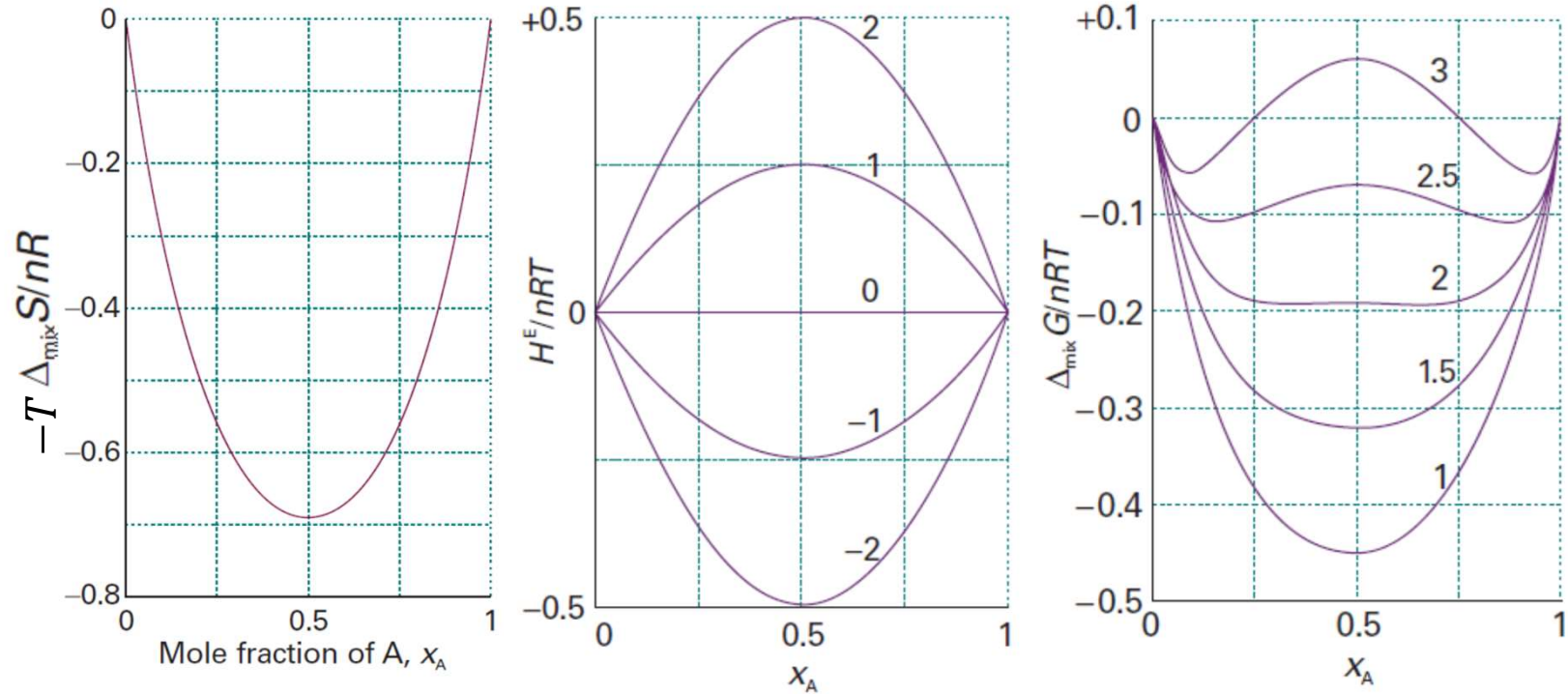
Se $\beta < 0$, $\Delta_{mix}H < 0$ (exotérmica)

Interação A-B mais favorecida que A-A e B-B

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}G_{ideal} + H^E$$

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B)$$

Avaliação do fator β



$$H^E = n\beta RT x_A x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = H^E + \Delta_{\text{mix}} G^{\text{ideal}}$$