

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

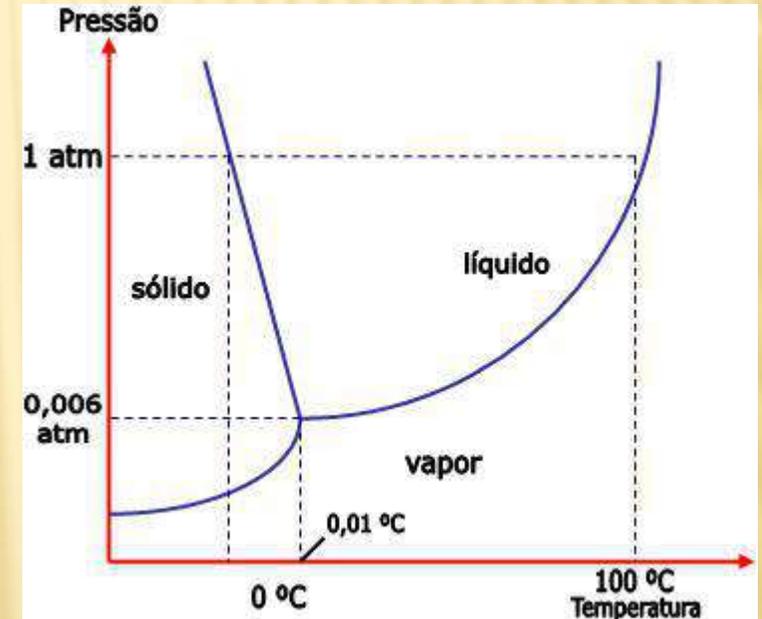
TRANSFORMAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS

ESTABILIDADE DE FASES

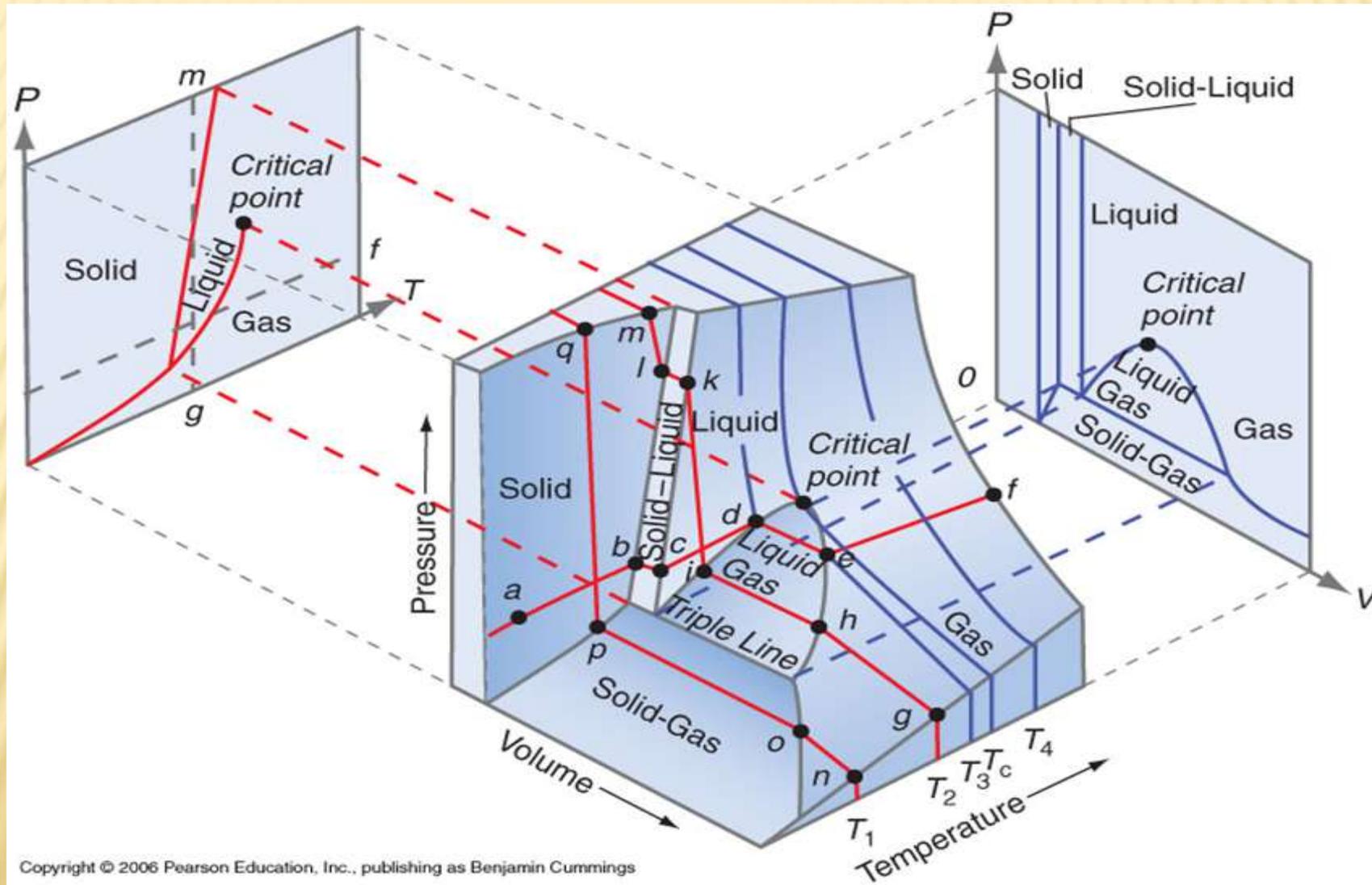
- ✘ **Fase:** forma homogênea da substância (composição química e estado físico, S-L-G)
- ✘ **Transição de Fase:** conversão espontânea de uma fase em outra (T característica para uma dada P)
- ✘ **Temperatura de transição (T_{trs}):** T na qual os potenciais químicos são iguais e as fases estão em equilíbrio 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 → a P_v deste líquido será a pressão do vapor no vaso.

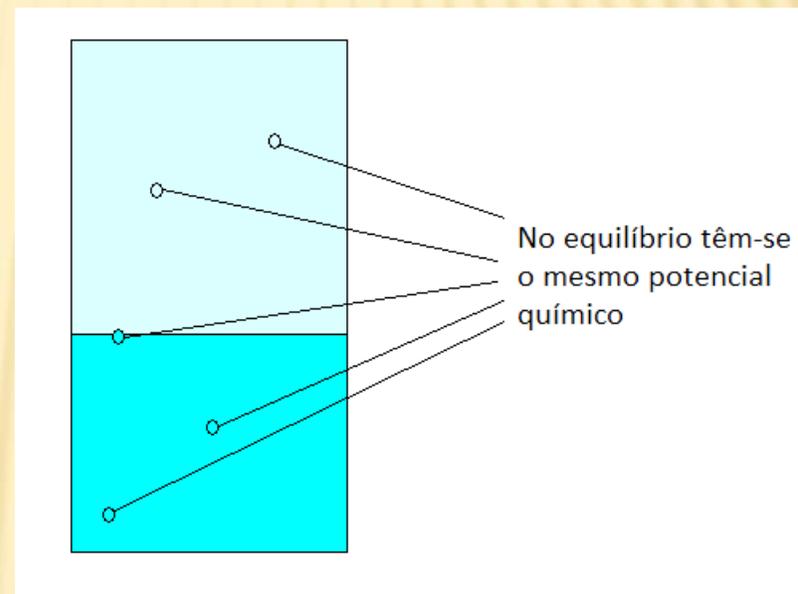


CURVAS DE EQUILÍBRIO



EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

- ✘ No equilíbrio, o potencial químico (μ) de uma substância é constante em todas as fases presentes;
- ✘ O μ das fases se altera com a T.



ESTABILIDADE DE FASE E TEMPERATURA

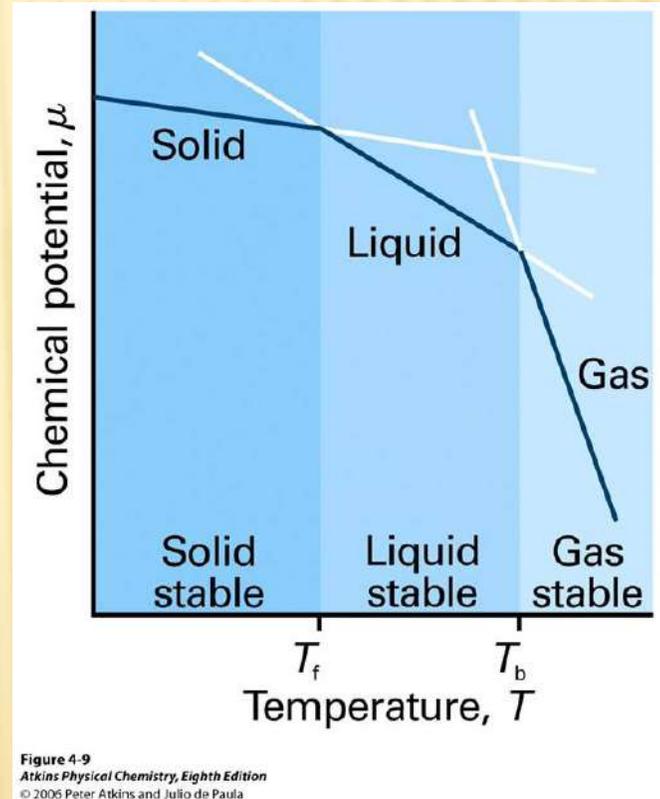
- ✘ Ao se elevar a T , o μ de uma fase é mais baixo que o μ da outra fase. Quando isso ocorre há uma transição de fase.
- ✘ A dependência entre G e T é expressa em termos da entropia do sistema:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

- + Como μ da substância pura é a energia de Gibbs molar da substância:

$$\mu = G_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m$$



- ✘ Quando T aumenta, o μ diminui, então o coef. angular da curva de $\mu \times T$ é sempre negativo.

COEFICIENTE ANGULAR DA CURVA DE EQUILÍBRIO

- ✗ O μ nas duas fases são iguais pois estão em equilíbrio;
- + μ continua igual quando P e T se alteram infinitesimalmente de maneira que as fases em equilíbrio se mantêm no equilíbrio:

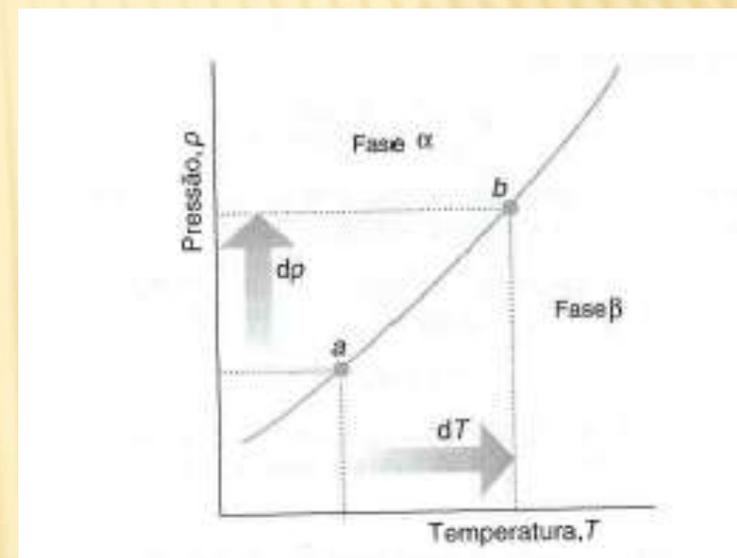
$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

$$V_{m,\alpha} dP - S_{m,\alpha} dT = V_{m,\beta} dP - S_{m,\beta} dT$$

$$(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}) dP = (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}) dT$$



$$(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}) dP = (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}) dT$$

Equação de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V}$$

- ✗ Equação exata, aplicada a qualquer curva de equilíbrio de substância PURA.

CURVAS DE EQUILÍBRIO

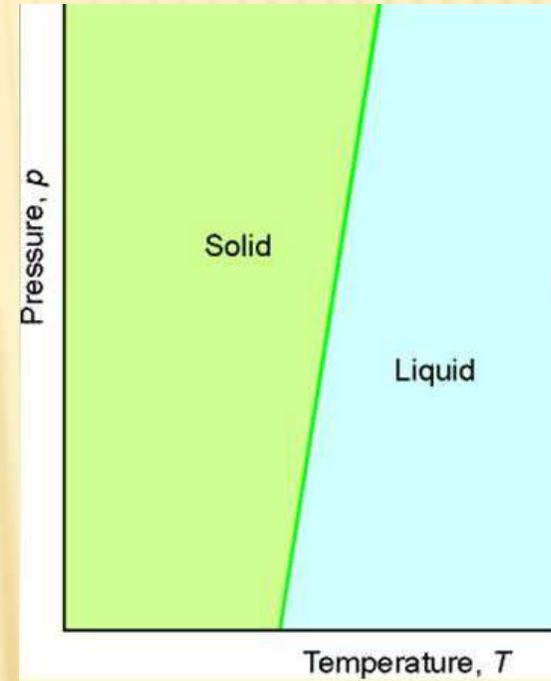
- ✘ Curva de equilíbrio sólido-líquido
 - + A fusão é acompanhada por uma variação na entalpia ($\Delta_{\text{trs}}H$) a uma dada T.

$$\Delta S_{\text{trs}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T}$$

Equação de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fus}}V}$$



- + A equação da curva de equilíbrio em P e T é obtida pela integração:

$$\int_{P^*}^P dP = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

$$P = P^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

CURVAS DE EQUILÍBRIO

✘ Curva de líquido-vapor

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

$$\Delta_{\text{vap}}V \cong V_m(\text{g})$$

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

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

A Eq. de Clapeyron fica:

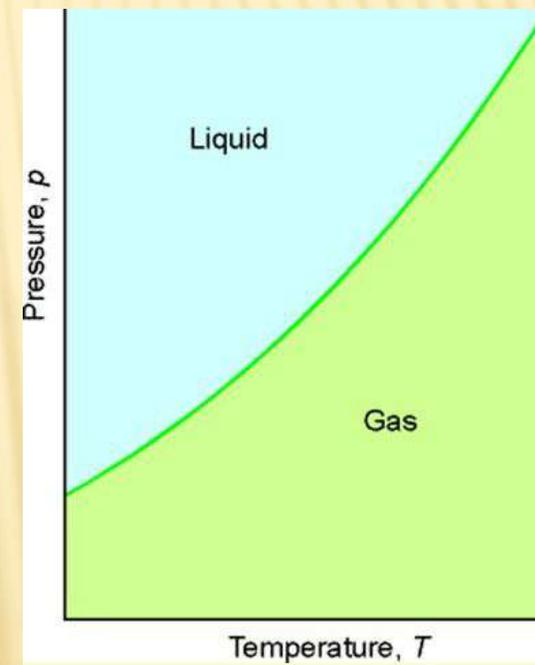
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \frac{RT}{P}}$$

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

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

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

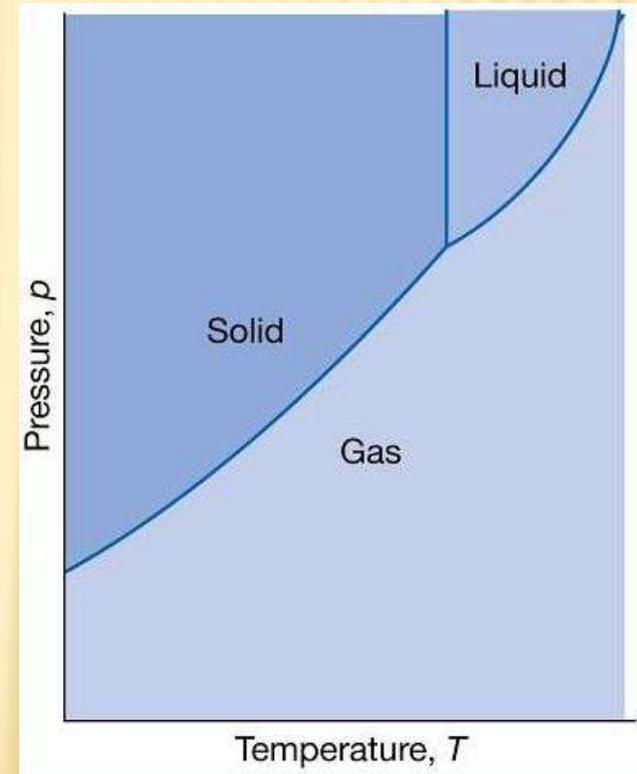
Eq. Clausius-Clapeyron



CURVAS DE EQUILÍBRIO

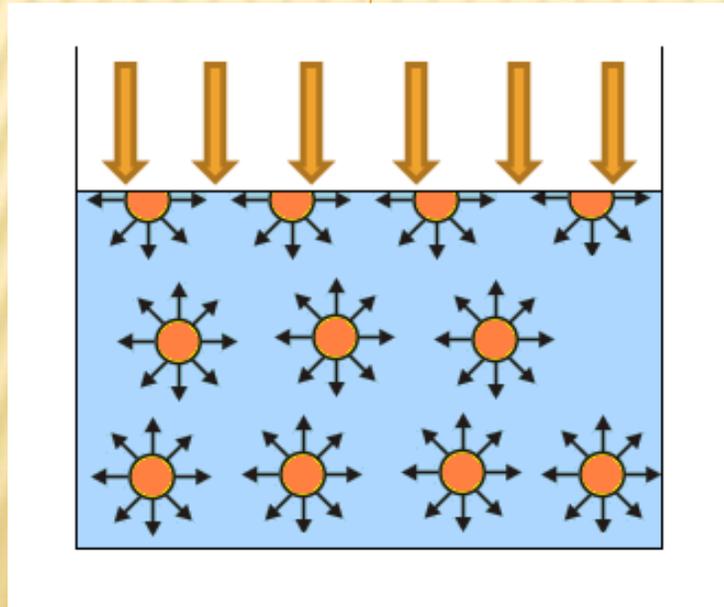
- ✗ Curva de sólido-vapor
 - + Neste caso, a entalpia de vaporização é substituída pela de sublimação ($\Delta_{\text{sub}}H$) a uma dada T .

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



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

$$dW = \gamma d\sigma$$

Constante de proporcionalidade entre o W e a σ é a tensão superficial.

- ✘ O W de deformação de uma área superficial a V e T ctes. É a dA (Energia de Helmholtz):

$$dW = \gamma d\sigma$$

$$dA = \gamma d\sigma$$

- ✘ 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

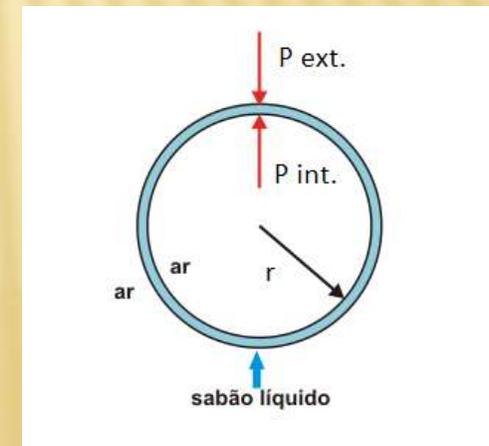
- ✗ Equação de Laplace: estabelece a relação entre a pressão interna (lado côncavo) e a externa (lado convexo) da interface

$$P_{\text{int}} > P_{\text{ext}} \quad \text{Tensão superficial}$$
$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma}{r}$$

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

- ✗ Bolhas, cavidades, gotículas

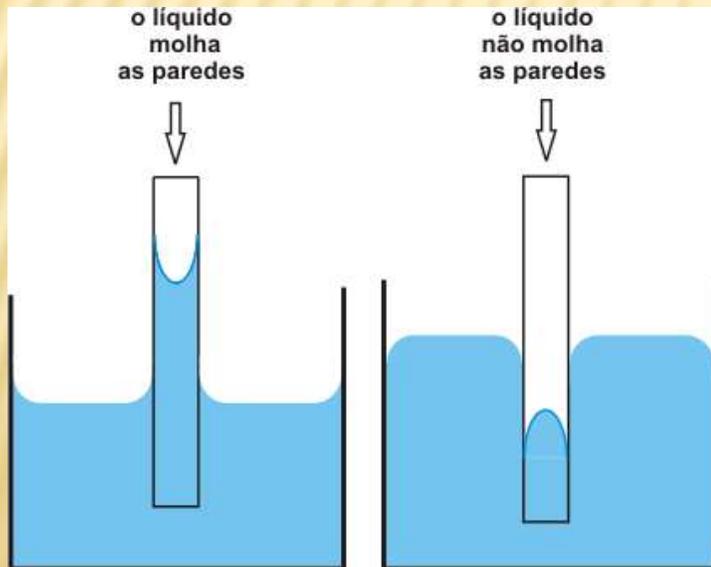
- + Bolha: vapor confinado em uma película de líquido;
 - ✗ Tem duas superfícies, uma em cada face da película.
- + Cavidade: bolha dentro de um líquido
 - ✗ Só tem uma superfície.



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 ρ) 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

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h r$$

MISTURAS SIMPLES

- ✘ Mistura de J componentes (tratados como substâncias puras)
- ✘ Descrição termodinâmica das misturas

$$P_J = X_J P \quad \rightarrow \text{Pressão parcial do componente J}$$

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

- ✘ 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:

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

- + 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:

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

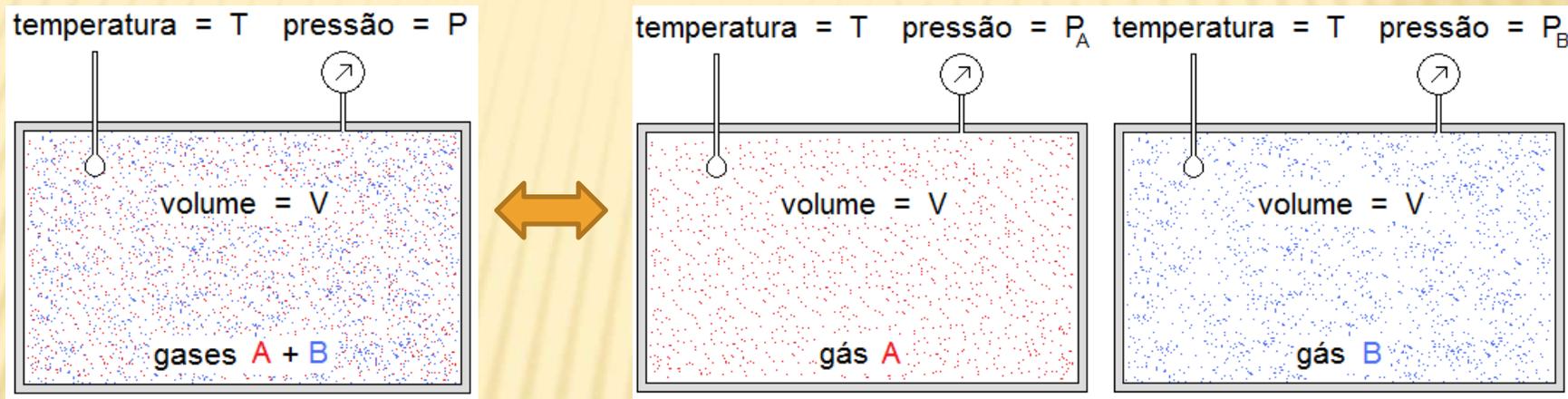
$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

$$V = V_A n_A + V_B n_B$$

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.

$$\mu = G_m$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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 μ de um componente varia em função do μ 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 μ_A aumenta
o μ_B diminui.

TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

- ✘ Energia de Gibbs das misturas:
 - + Mistura binária de dois gases perfeitos (P e T ctes.)

No início:

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

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

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

$$G_i = n_A \left(\mu_A^\theta + RT \ln P \right) + n_B \left(\mu_B^\theta + RT \ln P \right)$$

TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

- ✘ Energia de Gibbs das misturas:
 - + Mistura binária de dois gases perfeitos (P e T ctes.)

Após a mistura :

$$P = P_A + P_B$$

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

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

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

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

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

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:

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

$X_j < 1 \Rightarrow \ln X_j$ 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

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

$$\Delta_{mis} H = \Delta_{mis} G + T\Delta_{mis} S$$

Então :

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

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 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.

$$UR = \frac{y_v}{y_g}$$

P parcial do vapor

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

P saturação do vapor na mesma T

✘ Umidade absoluta (ω):

- + Razão entre a massa de vapor d'água (m_v) e a massa de ar seco (m_a)
- + $M_v = 18.02 \text{ kg/kmol}$,
- + $M_{ar} = 28.97 \text{ kg/kmol}$

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v}{M_a} \frac{P_v}{P_a} \Rightarrow \omega = 0.622 \frac{P_v}{P_a}$$

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 ω , têm-se ainda:

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

$$\omega = 0.622 \frac{P_v}{P_a} \Rightarrow P_v = \frac{\omega P_a}{0.622}$$

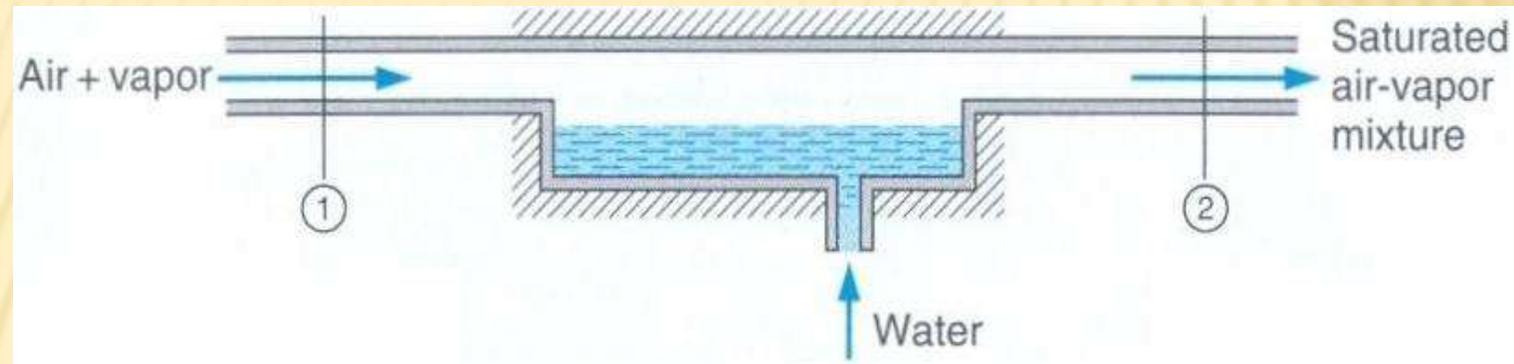
$$UR P_g = \frac{\omega P_a}{0.622} \Rightarrow UR = \frac{\omega P_a}{0.622 P_g}$$

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 , $P_1 = P_2$, $UR_2 = 100\%$ 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:

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

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

$$m_{a1} h_{a1} + m_{v1} h_{v1} = m_{a2} h_{a2} + m_{v2} h_{v2} + m_{l2} h_{l2}$$

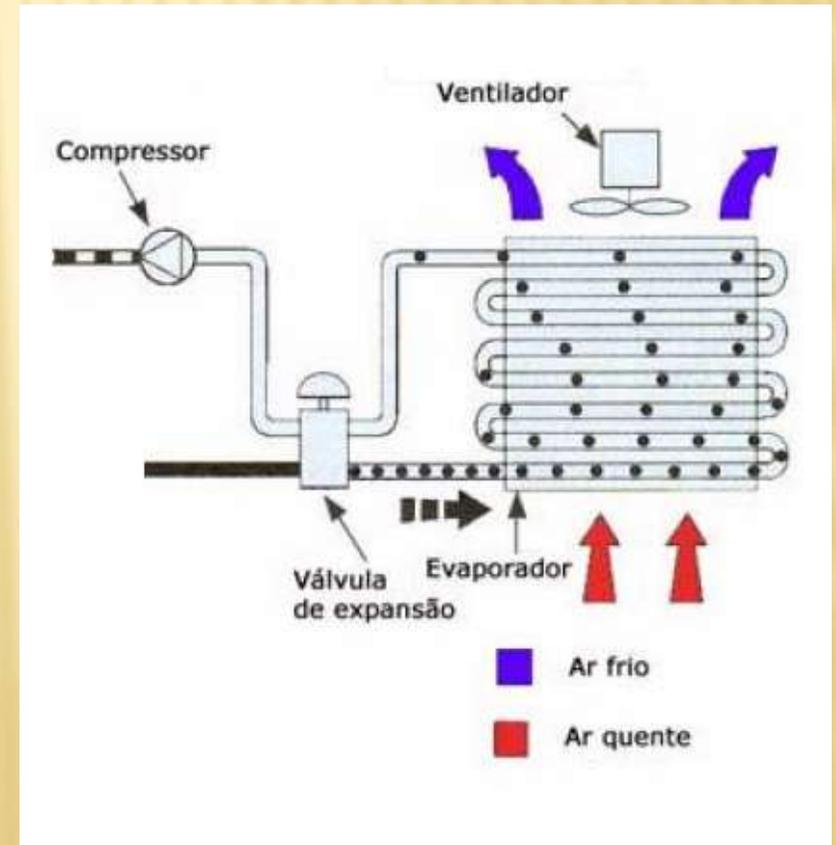
$$m_{l2} = m_{v1} - m_{v2} \quad \text{Água que condensa}$$

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

Dividindo a equação por m_a :

$$\frac{m_{a1}}{m_{a1}} h_{a1} + \frac{m_{v1}}{m_{a1}} h_{v1} = \frac{m_{a2}}{m_{a2}} h_{a2} + \frac{m_{v2}}{m_{a2}} h_{v2} + \left(\frac{m_{v1}}{m_{a1}} - \frac{m_{v2}}{m_{a2}} \right) h_{l2}$$

$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} = h_{a2} + \omega_2 h_{v2} + (\omega_1 - \omega_2) h_{l2}$$



1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

✘ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica

+ Primeira Lei:

$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} = h_{a2} + \omega_2 h_{v2} + (\omega_1 - \omega_2) h_{l2}$$

No psicrômetro o vapor d'água satura, então :

$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} - [(\omega_1 - \omega_2) h_{l2}] = h_{a2} + \omega_2 h_{v2}$$

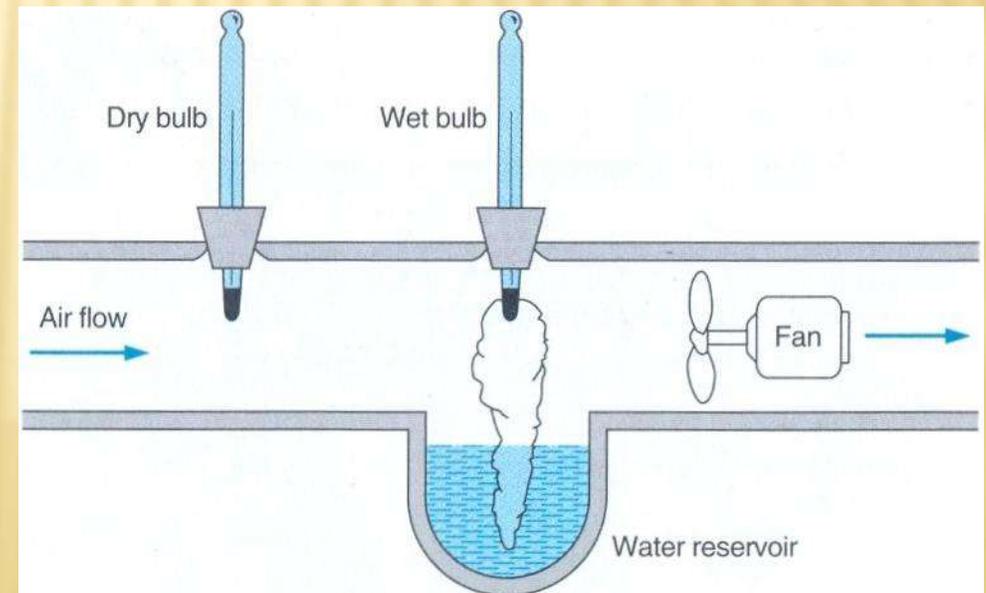
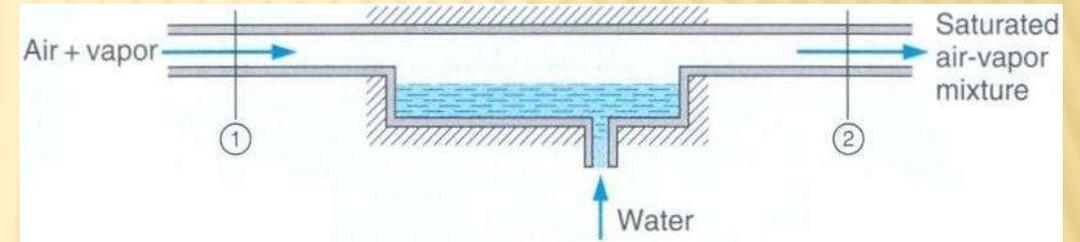
$$h_{a1} + \omega_1 h_{v1} + (\omega_2 - \omega_1) h_{l2} = h_{a2} + \omega_2 h_{v2}$$

$$\omega_1 (h_{v1} - h_{l2}) = h_{a2} - h_{a1} + \omega_2 (h_{v2} - h_{l2})$$

Para o ar como gás perfeito :

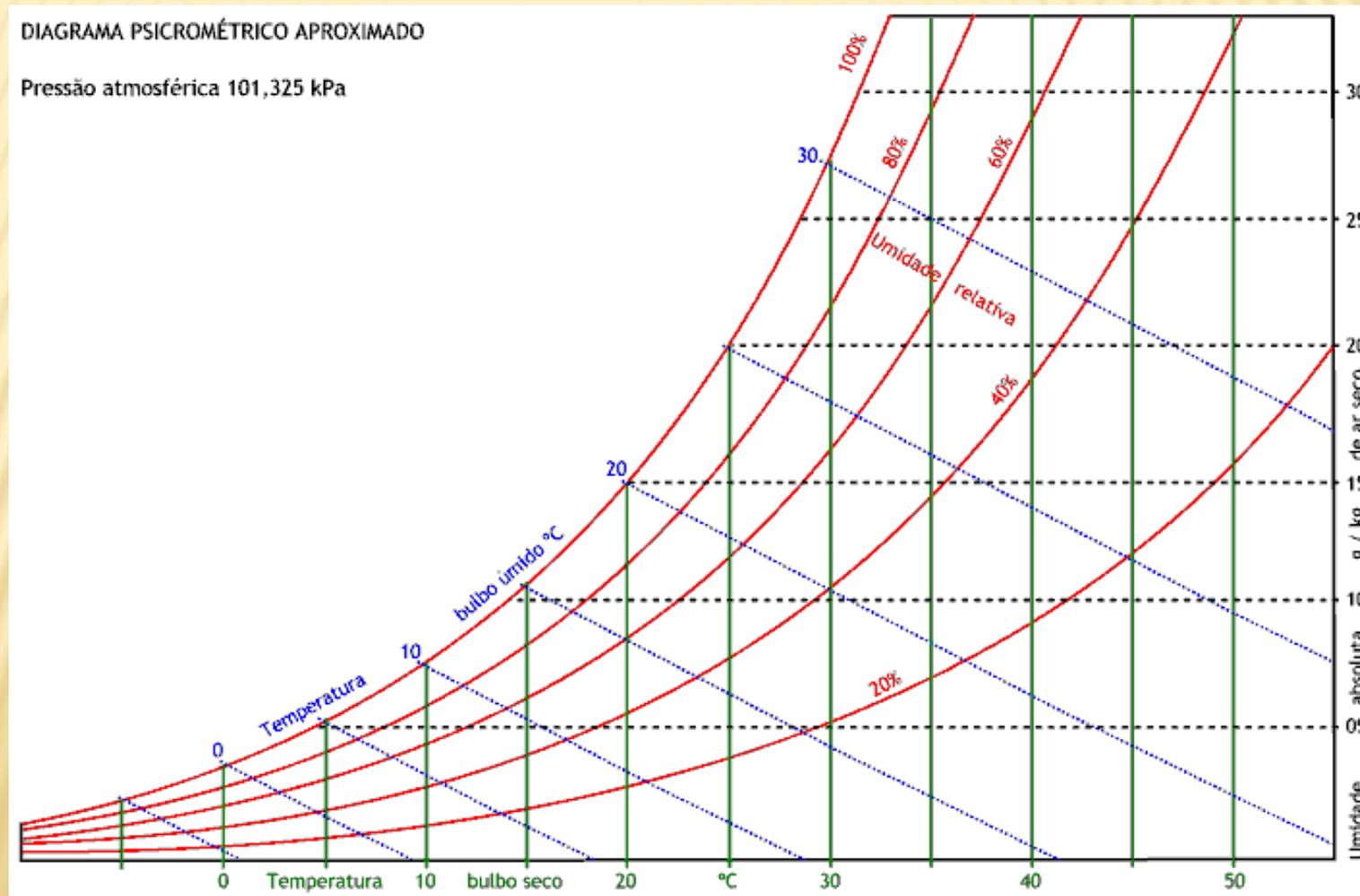
$$\Delta h_a = c_{p,a} \Delta T$$

$$\omega_1 (h_{v1} - h_{l2}) = c_{p,a} (T_2 - T_1) + \omega_2 h_{lv2}$$



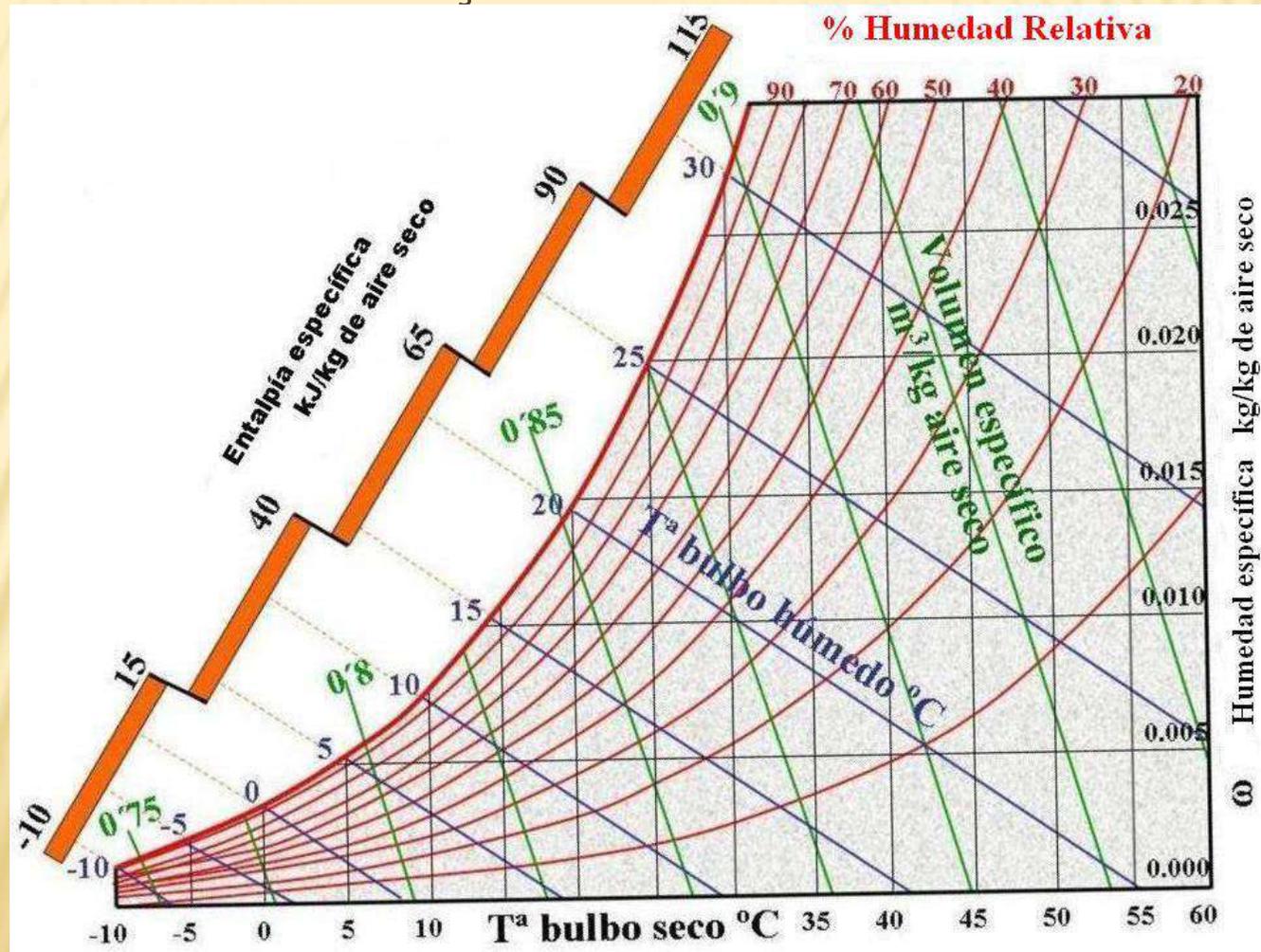
1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

- ✘ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica



1ª LEI PARA MISTURA AR-VAPOR D'ÁGUA

- ✘ Processo de Saturação adiabática e Carta Psicrométrica



SOLUÇÕES IDEAIS

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

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

Se houver outro soluto no líquido :

$$\mu_A = \mu^\theta + RT \ln P_A$$

Combinando líquido puro e líquido na solução :

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

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

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

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:

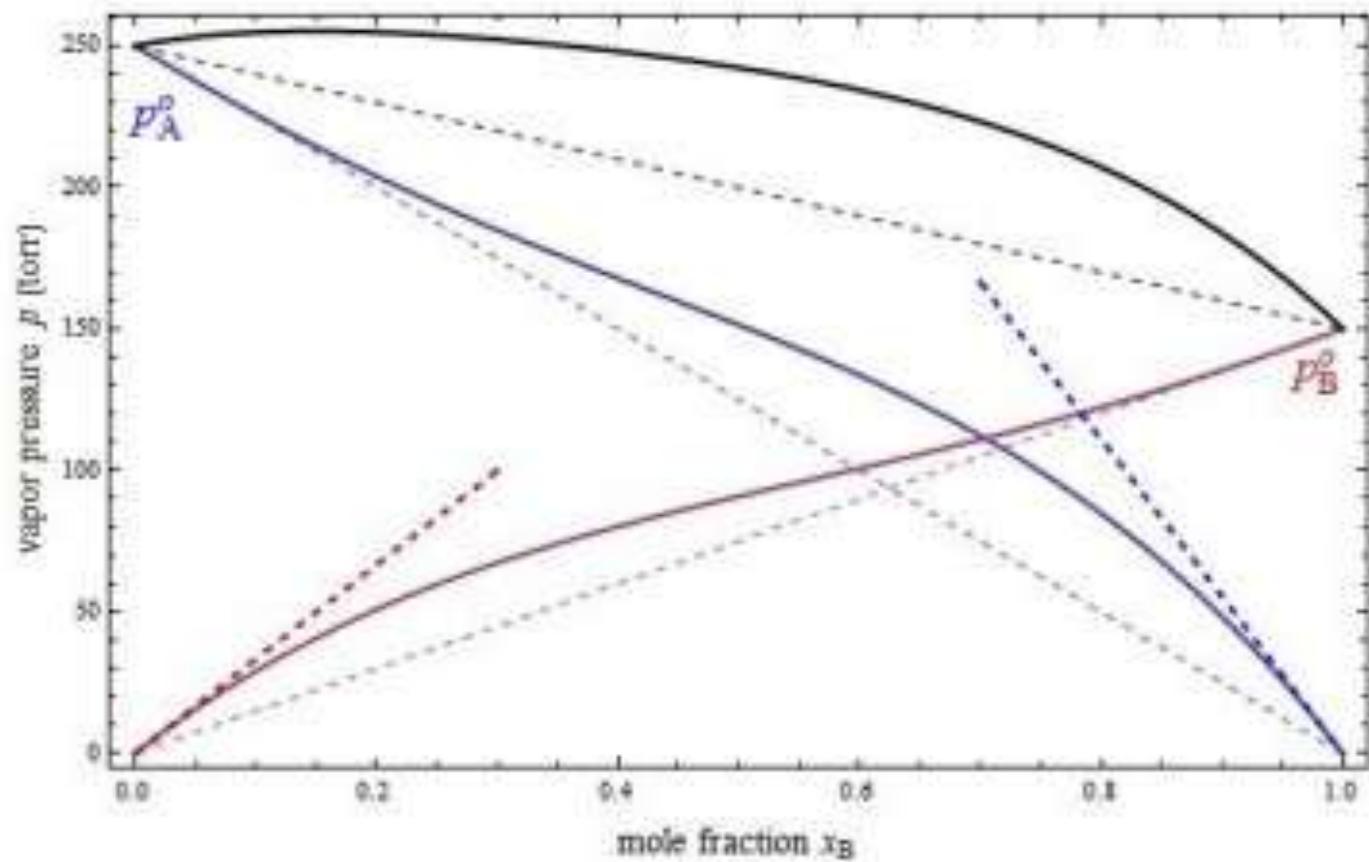
$$P_B = X_B K_B$$

+ 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:

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

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

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

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

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

- × Soluções líquidas reais têm interações moleculares:

- + Pode haver $\Delta_{\text{mis}} H$;
- + Pode haver contribuição extra na $\Delta_{\text{mis}} S$.
- + As propriedades termodinâmicas são medidas pelas grandezas em excesso que medem o grau de afastamento da idealidade

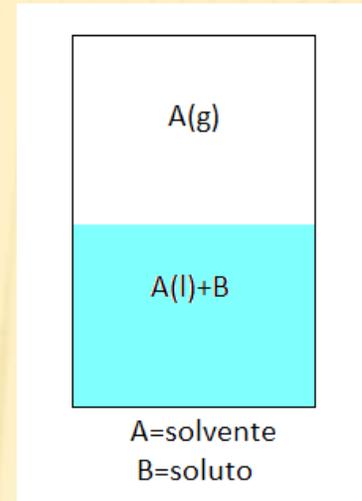
$$S^E = \Delta_{\text{mis}} S - \Delta_{\text{mis}} S^{\text{ideal}}$$

$$H^E = \Delta_{\text{mis}} H - \cancel{\Delta_{\text{mis}} H^{\text{ideal}}}$$

$$H^E = \Delta_{\text{mis}} H$$

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 ebulioscópica
 - + 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 $T^* + \Delta T$

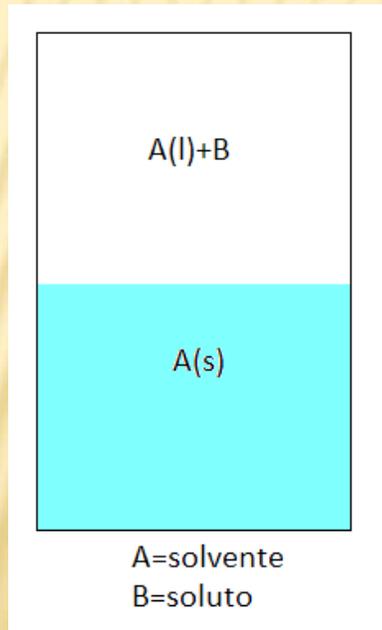
$$\Delta T = KX_B \text{ ou } \Delta T = K_{eb} b$$

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

Elevação ebulioscópica

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

$$\Delta T = K' X_B$$

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

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

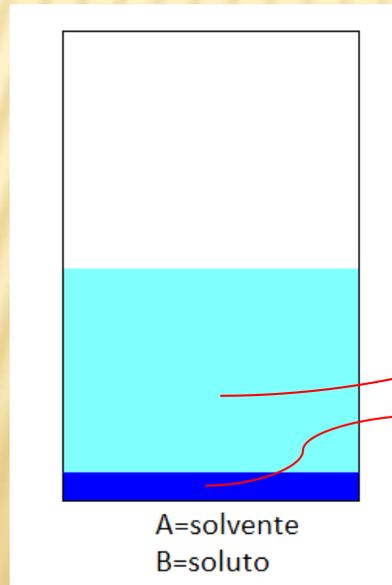
$$\Delta T = K_f b$$

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:

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln X_B \quad \overset{-\Delta_{\text{fus}}G}{\curvearrowright}$$

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

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

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

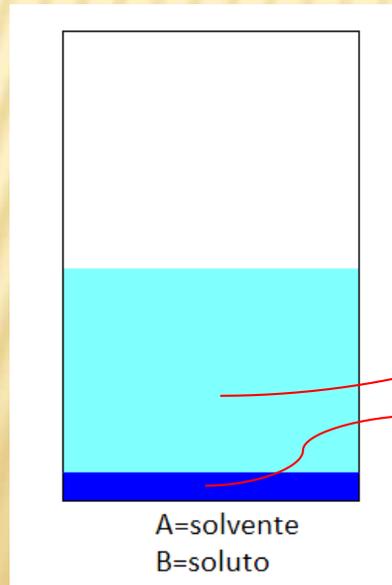
$$\ln X_B = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{T\Delta_{\text{fus}}S}{RT}$$

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

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.



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

Em T^* (ponto de fusão) \Rightarrow

$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}}G = 0$ (equilíbrio de fases)

Somando $\Delta_{\text{fus}}G$:

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

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

$$\ln X_B = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

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 = atividade do solvente A

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

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

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

$$\text{Para solução ideal: } a_A = X_A$$

Para solução real: a relação de a_A e X_A é expressa em termos do coef. de atividade (γ_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 :

$$P_B = K_B X_B$$

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

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

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

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

Potencial químico do soluto em solução ideal diluída

+ Solutos reais:

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

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

$$a_B = \gamma_B X_B$$

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