

7

Misturas simples

A descrição termodinâmica das misturas

- 7.1 Grandezas parciais molares
- 7.2 A termodinâmica das misturas
- 7.3 Os potenciais químicos dos líquidos

As propriedades das soluções

- 7.4 Mistura de líquidos
- 7.5 Propriedades coligativas

Atividades

- 7.6 A atividade do solvente
- 7.7 A atividade do soluto

Conceitos importantes

Recomendações bibliográficas

Exercícios

Problemas

O capítulo principia desenvolvendo o conceito de potencial químico a fim de mostrar que se trata de caso particular de uma classe de grandezas denominadas grandezas parciais molares. Depois, a exposição mostra como o potencial químico de uma substância serve para descrever as propriedades físicas de uma mistura. O princípio fundamental subjacente a toda a exposição é o da igualdade do potencial químico de uma substância em todas as fases de um sistema em equilíbrio. Veremos como, com o apoio de duas observações experimentais, a lei de Raoult e a lei de Henry, exprime-se o potencial químico em termos da fração molar da substância numa mistura. Com este resultado, calculamos o efeito que o soluto exerce sobre certas propriedades termodinâmicas da solução. Entre estas propriedades contam-se o abaixamento da pressão de vapor do solvente, a elevação do ponto de ebulição do solvente, o abaixamento do ponto de congelação e a pressão osmótica da solução. Finalmente veremos como o potencial químico de uma substância numa mistura qualquer pode ser expresso em termos de uma propriedade conhecida como a atividade. Veremos como medir a atividade e terminamos a exposição mostrando resumidamente como definir os estados padrões de solutos e de solventes.

A química opera com misturas, entre as quais misturas de substâncias que reagem umas com as outras. É indispensável, por isso, que saibamos tratar de sistemas constituídos por substâncias misturadas. Como primeiro passo para abordar, posteriormente, as reações químicas (que serão vistas no Cap. 9), vamos analisar em primeiro lugar as misturas de substâncias que não reagem. Trataremos principalmente de misturas binárias (misturas de dois componentes, A e B). Muitas vezes as relações matemáticas obtidas serão simplificadas pela equação $x_A + x_B = 1$. Outra restrição vigente neste capítulo é a da análise de soluções de não-eletrólitos, nas quais os solutos não estão presentes na forma de íons.

A descrição termodinâmica das misturas

Já vimos como a pressão parcial, que é a contribuição de um componente à pressão total de uma mistura de gases, serve para discutir as propriedades da mistura. Para uma descrição geral da termodinâmica das misturas é indispensável introduzir outras grandezas "parciais" semelhantes à pressão parcial.

7.1 Grandezas parciais molares

A grandeza parcial molar mais fácil de se visualizar é o volume parcial molar, a contribuição que um componente faz ao volume total de uma amostra.

(a) Volume parcial molar

Imaginemos um grande volume de água pura, a 25°C. Quando a este volume se adiciona 1 mol de H₂O, há um aumento de 18 cm³, e podemos dizer que 18 cm³ mol⁻¹ é o volume molar da água pura. Porém, se juntarmos 1 mol de H₂O a um grande volume de etanol puro, o aumento de volume é de somente 14 cm³. A razão da diferença entre os dois aumentos de volume está no fato de o volume ocupado por um certo número de moléculas de água depender da identidade das moléculas que as envolvem. No segundo caso que mencionamos, uma vez que o número de moléculas de etanol presentes é muitíssimo grande, cada molécula de H₂O está praticamente circundada por moléculas de etanol e o agrupamento das moléculas faz com que o aumento de volume, pela adição de H₂O, seja de apenas 14 cm³. Esta grandeza, 14 cm³

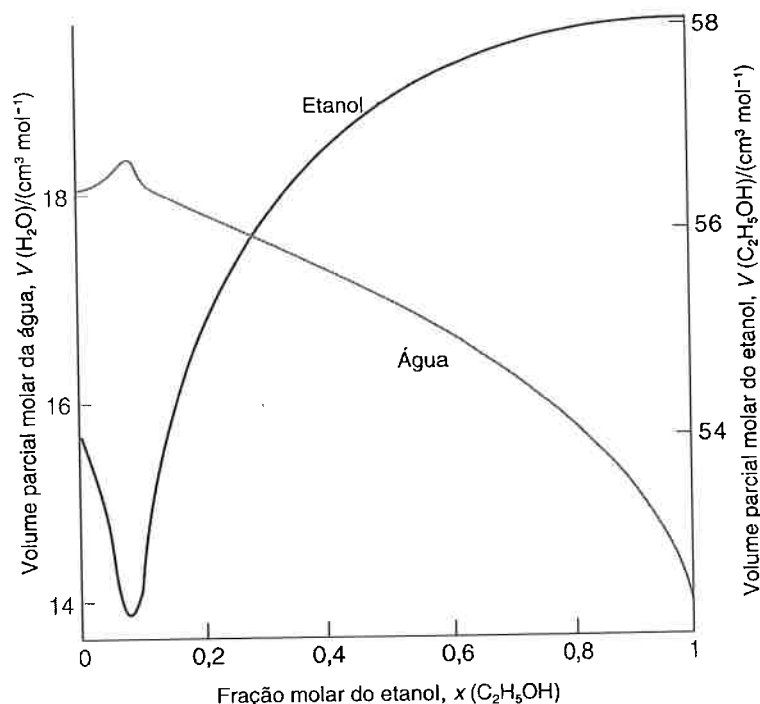


Fig. 7.1 Volumes parciais molares da água e do etanol. Veja que as escalas verticais são diferentes, a da água à esquerda e a do etanol à direita.

mol^{-1} , é o volume parcial molar da água no etanol puro. Em geral, o volume parcial molar de uma substância A numa mistura é a variação de volume da mistura provocada pela adição de um mol de A a um grande volume da mistura.

Os volumes parciais molares dos componentes de uma mistura variam com a composição, pois as vizinhanças de cada tipo de molécula se alteram à medida que a composição passa da de A puro para a de B puro. É esta modificação do ambiente de cada molécula, e portanto das forças que atuam entre as moléculas, a responsável pela variação das propriedades termodinâmicas de uma mistura em função da composição. Na Fig. 7.1 mostramos os volumes parciais molares da água e do etanol sobre toda faixa de composições possíveis, a 25°C .

A definição do volume parcial molar, V_J , de uma substância J numa certa composição é:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'} \quad [1]$$

onde o índice n' significa que os números de moles das outras substâncias presentes são constantes.¹ O volume parcial molar é o coeficiente angular da curva do volume total da mistura em função dos moles de J, quando a pressão, a temperatura, e os números de moles dos outros componentes são constantes (Fig. 7.2). O valor do volume parcial molar depende da composição, como vimos no caso da água e do etanol. Pela definição da Eq. 1, quando a composição de uma mistura for alterada pela adição de dn_A moles de A e de dn_B moles de B, o volume total da mistura se altera por

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

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (2)$$

Uma vez sejam conhecidos os volumes parciais molares dos dois componentes de uma mistura binária, na composição (e na temperatura) objeto da observação, podemos dizer que o volume total da mistura, V , é dado por

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad (3)$$

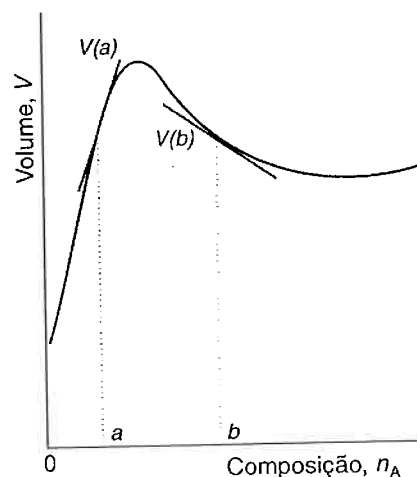


Fig. 7.2 O volume parcial molar de uma substância é o coeficiente angular da curva do volume da amostra contra a composição. Em geral, as grandezas parciais molares variam com a composição, como mostram as tangentes diferentes nos pontos de composição a e b . O volume parcial molar em b é negativo: o volume total da amostra diminui com a adição de A.

¹A recomendação da IUPAC é a de simbolizar uma grandeza parcial molar por $\bar{X}$ somente quando houver possibilidade de confusão com a grandeza X . Por exemplo, o volume parcial molar do NaCl em água pode escrever-se $\bar{V}(\text{NaCl}, \text{aq})$ para distinguir-se do volume da solução, $V(\text{NaCl}, \text{aq})$.

Justificação 7.1

Imaginemos uma amostra muito grande de uma mistura com a composição bem determinada. Então, quando se junta um certo número n_A de moles de A à mistura, a composição permanece, praticamente, inalterada; o volume parcial molar V_A é constante e o volume da amostra se modifica por $n_A V_A$. Quando se juntam n_B moles de B, o volume se altera por $n_B V_B$, pela mesma razão. A variação total de volume é, portanto, $n_A V_A + n_B V_B$. A amostra ocupa volume maior do que o inicial, mas as proporções dos componentes é praticamente igual à inicial. Imaginemos, agora, que se retira da amostra o volume acrescido, com n_A moles de A e n_B moles de B; este volume é de $n_A V_A + n_B V_B$. Ora, como V é uma função de estado, a mesma amostra final poderia ter sido preparada pela simples mistura de n_A moles de A e n_B moles de B. O que justifica a Eq. 3.

Os volumes parciais molares (e as grandezas parciais molares, em geral) podem ser medidas de muitas maneiras. Um método é o de medir a dependência entre o volume e a composição e ajustar o volume observado a uma função do número de moles de um dos componentes, por qualquer método de ajustamento de dados (isto é, da determinação dos parâmetros e da forma de uma função que melhor se ajuste aos dados experimentais). Uma vez encontrada a função, o coeficiente angular pode ser calculado em qualquer ponto, por simples derivação. Por exemplo, suponhamos que o volume de uma mistura se descreve pela função

$$V = A + Bn_A + C(n_A^2 - 1)$$

com os parâmetros A , B e C conhecidos. Então, o volume parcial molar de A em qualquer composição pode ser calculado por

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} = B + 2Cn_A$$

O volume parcial molar do segundo componente se obtém pela Eq. 3 reordenando-a apropriadamente:

$$V_B = \frac{V - n_A V_A}{n_B} = \frac{A - (n_A^2 + 1)C}{n_B}$$

Ilustração

O volume total de uma solução de etanol contendo 1,000 kg de água, a 25°C, é dado pela expressão

$$V/\text{mL} = 1002,93 + 54,6664b - 0,36394b^2 + 0,028256b^3$$

onde b é o valor numérico da molalidade. Como o número de moles de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é igual ao valor numérico da molalidade (moles por quilograma de água), podemos escrever o volume parcial molar do etanol, V_E , como

$$\begin{aligned} V_E/(\text{mL mol}^{-1}) &= \left(\frac{\partial (V/\text{mL})}{\partial b} \right)_{p,T,n_w} = \\ &= 54,6664 - 2(0,36394)b + 3(0,028256)b^2 \end{aligned}$$

Exercício proposto 7.1 A 25°C, a densidade de uma solução a 50% ponderais de etanol em água é 0,914 g cm⁻³. O volume

parcial molar da água nesta solução é 17,4 cm³ mol⁻¹. Qual o volume parcial molar do etanol?

$$[56,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$$

Os volumes molares são sempre positivos, mas as grandezas parciais molares não o são, necessariamente. Por exemplo, o volume parcial molar limite do MgSO_4 em água (isto é, o volume parcial molar quando a concentração tende a zero) é -1,4 cm³ mol⁻¹, o que significa que a adição de 1 mol de MgSO_4 a um grande volume de água provoca diminuição de 1,4 cm³ no volume total. A contração é provocada pelo rompimento, causado pelo sal, da estrutura aberta da água no processo de hidratação dos íons, o que leva à ligeira contração da solução.

(b) Energia de Gibbs parcial molar

O conceito de grandeza parcial molar pode ser aplicado a qualquer função de estado extensiva. Para uma substância pura, o potencial químico é apenas um outro nome da energia de Gibbs molar. Para uma substância numa mistura, o potencial químico se define como a energia de Gibbs parcial molar:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'} \quad [4]$$

Ou seja, o potencial químico é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs contra o número de moles do componente J , com a pressão e a temperatura constantes (e também os números de moles dos outros componentes da mistura) (Fig. 7.3). Pelo mesmo raciocínio que nos levou à Eq. 3, a energia de Gibbs (total) de uma mistura binária é

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5)$$

onde μ_A e μ_B são os potenciais químicos na composição da mistura. Isto é, o potencial químico de uma substância numa mistura é a contribuição desta substância à energia de Gibbs total da mistura. Num sistema aberto, de composição constante, a energia de Gibbs depende da composição, da pressão e da temperatura. Assim, G pode se alterar quando p , T ou a composição se

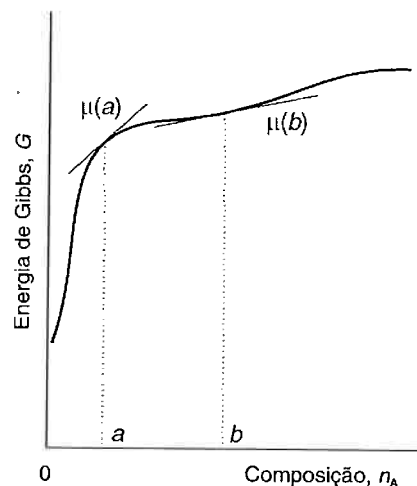


Fig. 7.3 O potencial químico de uma substância é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs total da mistura em função dos moles da substância na mistura. Em geral o potencial químico varia com a composição, como mostram as duas tangentes nos pontos de composição a e b . Nos dois casos, os potenciais químicos são positivos.

alteram, e para um sistema com os componentes A, B, ..., a equação $dG = V dp - S dT$ fica

$$dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (6)$$

Esta expressão é a equação fundamental da termodinâmica química. Neste e nos três capítulos seguintes iremos analisar seus resultados e consequências.

A pressão e temperatura constantes, a Eq. 6 simplifica-se para

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (7)$$

Vimos, na Seção 4.6c, que, nas condições mencionadas, $dG = dw_{e.máx}$. Portanto, a temperatura e pressão constantes,

$$dw_{e.máx} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (8)$$

Isto é, o trabalho diferente do de expansão provém da alteração da composição do sistema. Por exemplo, numa pilha eletroquímica, monta-se um dispositivo tal que é possível a ocorrência de reação química em dois sítios distintos (os eletrodos). O trabalho elétrico da pilha pode ser atribuído à modificação da composição à medida que os produtos se formam à custa dos reagentes.

(c) Significado mais amplo do potencial químico

O potencial químico tem conteúdo mais amplo do que o da variação de G com a composição. Uma vez que se tem

$$G = U + pV - TS$$

uma variação infinitesimal de U para um sistema de composição variável pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} dU &= -p dV - V dp + S dT + T dS + dG \\ &= -p dV - V dp + S dT + T dS + \\ &\quad + (V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -p dV + T dS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

Esta expressão é a generalização da Eq. 5.2 (que dizia $dU = T dS - p dV$) para sistemas de composição variável. A volume e entropia constantes, vem

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

e então

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S,V,n'} \quad (9)$$

Portanto, não apenas o potencial químico mostra como G se altera com a composição, mas também como a energia interna se altera com a composição (porém em condições diferentes). Da mesma forma é fácil demonstrar que

$$(a) \quad \mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S,p,n'} \quad (b) \quad \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T,V,n'} \quad (10)$$

Vemos então que μ_J mostra como todas as grandezas termodinâmicas extensivas U , H , A , e G dependem da composição. Esta a razão de o potencial químico ser tão importante na química.

(d) A equação de Gibbs-Duhem

Como a energia de Gibbs total de uma mistura é dada pela Eq. 5 e como os potenciais químicos dependem da composição, a variação de G num sistema binário, quando há uma variação infinitesimal de composição, é dada por

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

Ora, vimos que a pressão e temperatura constantes, a variação da energia de Gibbs é dada pela Eq. 7. Como G é uma função de estado, as duas equações devem ser idênticas uma à outra e então, a pressão e temperatura constantes devemos ter

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (11)$$

Esta equação é um caso especial da equação de Gibbs-Duhem:

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0 \quad (12)$$

O significado da equação da Gibbs-Duhem é evidente: o potencial químico de um componente numa mistura não pode se alterar independentemente dos potenciais químicos dos outros componentes. Numa mistura binária, se um potencial químico aumentar, o outro deve diminuir:

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \quad (13)$$

Esta mesma conclusão vale para todas as grandezas parciais molares nas misturas binárias. A Fig. 7.1 mostra, por exemplo, que quando o volume parcial molar da água aumenta, o do etanol diminui. Além disso, como a Eq. 13 mostra, e como podemos ver da Fig. 7.1, uma pequena modificação do volume parcial molar de A corresponde a uma grande modificação do volume parcial molar de B, se a razão n_A/n_B for grande, mas o oposto ocorre quando esta razão é pequena. Na prática, a equação de Gibbs-Duhem é aproveitada para se determinar o volume parcial molar de um componente de mistura binária mediante as medidas dos volumes parciais molares do outro componente da mistura.

Exemplo 7.1 Aplicação da equação de Gibbs-Duhem

O valor experimental do volume parcial molar de K_2SO_4 (aq) a 298 K é dado pela expressão

$$V_{K_2SO_4}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 32,280 + 18,216b^{1/2}$$

onde b é o valor numérico da molalidade de K_2SO_4 . Com a equação de Gibbs-Duhem deduz a equação do volume parcial molar da água na solução. O volume molar da água pura, a 298 K, é $18,079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Método Seja A o K_2SO_4 e B a H_2O , o solvente. A equação de Gibbs-Duhem para os volumes parciais molares dos dois componentes é

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

Esta relação leva a

$$dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A$$

Portanto, V_B pode ser encontrado pela integração:

$$V_B = V_B^* - \int \frac{n_A}{n_B} dV_A$$

A primeira providência para a integração é passar da variável V_A para a molalidade b para então fazer a integração entre os limites $b = 0$ (B puro) e b qualquer.

Resposta Com a expressão dada, vem que, com $A = K_2SO_4$,

$$\frac{dV_A}{db} = 9,108b^{-1/2}$$

Portanto, a integração que se quer é

$$V_B = V_B^* - 9,108 \int_0^b \frac{n_A}{n_B} b^{-1/2} db$$

A molalidade b está relacionada com os moles de A e de B por

$$b = \frac{n_A}{n_B M_B}$$

onde M_B é a massa molar da água (em quilogramas por mol). Portanto,

$$\begin{aligned} V_B &= V_B^* - 9,108 M_B \int_0^b b^{1/2} db \\ &= V_B^* - \frac{2}{3} (9,108 M_B b^{3/2}) \end{aligned}$$

Vem então, pela simples substituição dos dados, que

$$V_B / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 18,079 - 0,1094 b^{3/2}$$

Na Fig. 7.4 os volumes parciais molares estão plotados em função de b .

Exercício proposto 7.2 Repita os cálculos anteriores para o caso de um sal A para o qual $V_A / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 6,218 + 5,146b - 7,147b^2$.

$$[V_B / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 18,079 - 0,0464b^2 + 0,0859b^3]$$

7.2 A termodinâmica das misturas

A dependência entre a energia de Gibbs de uma mistura e a composição da mistura é dada pela Eq. 5. Sabemos, também, que, a temperatura e pressão constantes, os sistemas tendem à menor energia de Gibbs possível. As duas observações permitem que se

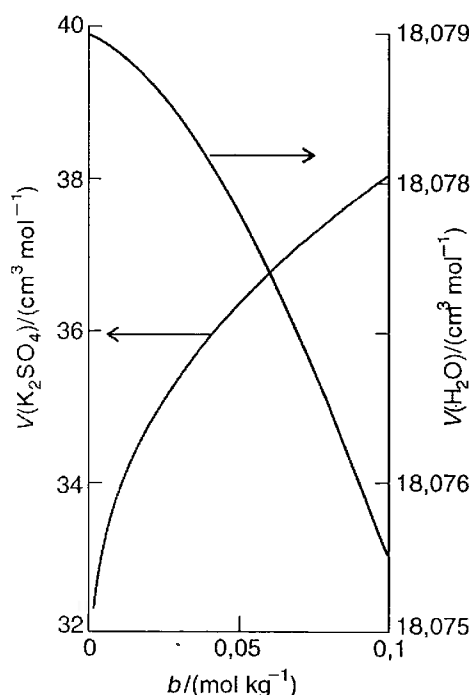


Fig. 7.4 Volumes parciais molares dos componentes de solução de sulfato de potássio em água.

aplique a termodinâmica à discussão das variações espontâneas de composição, como acontece na misturação de duas substâncias. Exemplo simples de processo espontâneo de mistura é o de dois gases colocados num mesmo balão. A misturação dos dois gases é espontânea e, por isso, deve corresponder a uma diminuição de G . Veremos como exprimir quantitativamente esta idéia.

(a) A energia de Gibbs de mistura

Sejam n_A e n_B os moles de dois gases perfeitos A e B contidos em dois balões. Os dois gases estão à temperatura T e sob a pressão p . Os potenciais químicos dos dois gases correspondem aos potenciais químicos dos gases "puros", e a energia de Gibbs do sistema dos dois é dada pela Eq. 5:

$$\begin{aligned} G_i &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right\} \end{aligned}$$

A notação fica muito simplificada se p simbolizar a pressão nas unidades $p^\ominus$, isto é, se substituirmos $p/p^\ominus$ por p :

$$G_i = n_A \{ \mu_A^\ominus + RT \ln p \} + n_B \{ \mu_B^\ominus + RT \ln p \} \quad \{14\}$$

As equações em que vale esta convenção serão identificadas como $\{1\}$, $\{2\}$,... Para usá-las, é preciso substituir p pelo quociente $p/p^\ominus$. Na prática, isto significa que se usa o valor numérico de p em bar (ou atm, se for o caso). Depois da misturação dos dois gases, as pressões parciais são p_A e p_B , com $p_A + p_B = p$. A energia de Gibbs assume então o valor

$$G_f = n_A \{ \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \} + n_B \{ \mu_B^\ominus + RT \ln p_B \} \quad \{15\}$$

A diferença $G_f - G_i$ é a energia de Gibbs de mistura, $\Delta_{\text{mis}} G$, dada por

$$\Delta_{\text{mis}} G = n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right) \quad (16)$$

Podemos agora substituir n_j por $x_j n$ e usar a lei de Dalton (Seção 1.2c) escrevendo $p_j/p = x_j$ para cada componente, o que nos dá

$$\Delta_{\text{mis}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (17)^\circ$$

Como as frações molares são sempre menores do que 1, os logaritmos nesta equação são negativos e $\Delta_{\text{mis}} G < 0$ (Fig. 7.5). A conclusão de $\Delta_{\text{mis}} G$ ser negativa confirma a observação de os gases perfeitos se misturarem espontaneamente em quaisquer proporções. A equação mostra também outros aspectos quantitativos do processo que vão além da observação trivial da misturação. Por exemplo, mostra que $\Delta_{\text{mis}} G$ é diretamente proporcional à temperatura, mas independente da pressão total.

Exemplo 7.2 Cálculo da energia de Gibbs de mistura

Um vaso está dividido em dois compartimentos iguais (Fig. 7.6). Um deles tem 3,0 mol de H_2 a 25°C ; o outro tem 1,0 mol de N_2 a 25°C . Calcular a energia de Gibbs de mistura quando se remove a separação entre os dois compartimentos. Admitir que o comportamento dos gases seja o de gás perfeito.

Método Calculamos a energia de Gibbs inicial a partir dos potenciais químicos. Para isto, basta termos a pressão de cada gás. Seja p a pressão do nitrogênio; então, a pressão do hidrogênio, como múltiplo de p , encontra-se pela lei dos gases perfeitos. Depois,

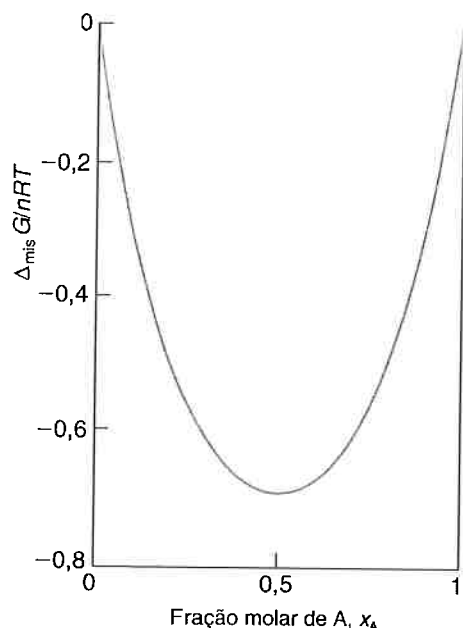


Fig. 7.5 A energia de Gibbs de mistura de dois gases perfeitos e também (como mostraremos pouco adiante) de dois líquidos que formam solução ideal. A energia de Gibbs de mistura é negativa para qualquer composição e qualquer temperatura, de modo que os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em quaisquer proporções.

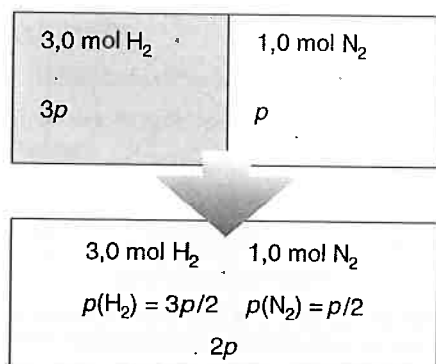


Fig. 7.6 Os estados inicial e final no cálculo da energia de Gibbs de mistura de gases perfeitos a pressões iniciais diferentes.

calculamos a energia do sistema com a separação removida. O volume de cada gás duplica e a respectiva pressão parcial cai à metade.

Resposta Sendo p a pressão do nitrogênio, $3p$ a do hidrogênio, a energia de Gibbs inicial será:

$$G_i = (3,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln 3p\} + (1,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln p\}$$

A pressão parcial do nitrogênio cai para $p/2$ e a do hidrogênio para $3p/2$. Então, a energia de Gibbs passa a

$$G_f = (3,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln \frac{3p}{2}\} + (1,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln \frac{p}{2}\}$$

A energia de Gibbs de mistura é a diferença entre as duas expressões anteriores:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mis}} G &= (3,0 \text{ mol})RT \ln \left(\frac{3p}{2p}\right) + (1,0 \text{ mol})RT \ln \left(\frac{p}{2p}\right) \\ &= -(3,0 \text{ mol})RT \ln 2 - (1,0 \text{ mol})RT \ln 2 \\ &= -(4,0 \text{ mol})RT \ln 2 = -6,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Comentário Neste exemplo, o valor de $\Delta_{\text{mis}} G$ é dado pela soma de duas parcelas: a parcela da mistura e a parcela da modificação da pressão dos dois gases até a pressão final, $2p$. Quando 3,0 mol de H_2 misturam-se com 1,0 mol de N_2 , a pressão constante, a variação da energia de Gibbs é $-5,6 \text{ kJ}$, independente da pressão inicial dos dois gases.

Exercício proposto 7.3 Suponhamos que 2,0 mol de H_2 a 2,0 atm e 25°C e 4,0 mol de N_2 a 3,0 atm e 25°C sejam misturados a volume constante. Calcular $\Delta_{\text{mis}} G$. Qual seria o valor de $\Delta_{\text{mis}} G$ se as pressões iniciais dos dois gases fossem iguais?

[9,7 kJ, $-9,5 \text{ kJ}$]

(b) Outras funções termodinâmicas de mistura

Como $(\partial G/\partial T)_{p,n_A,n_B} = -S$, a Eq. 17 nos dá a entropia de mistura de dois gases perfeitos, $\Delta_{\text{mis}} S$:

$$\Delta_{\text{mis}} S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mis}} G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (18)^\circ$$

Como $\ln x < 0$, a entropia de mistura $\Delta_{\text{mis}} S > 0$, para quaisquer composições (Fig. 7.7). Este aumento de entropia é previsível, pois quando um gás se mistura com outro o sistema fica mais desor-

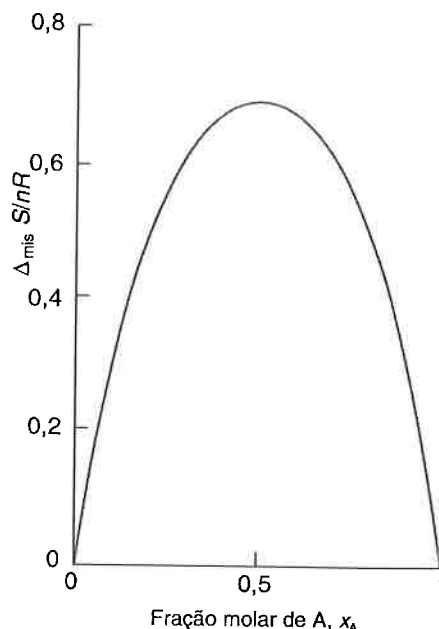


Fig. 7.7 A entropia de mistura de dois gases perfeitos e também (como mostraremos pouco adiante) de dois líquidos que formam solução ideal. A entropia aumenta para qualquer composição e qualquer temperatura, e os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em quaisquer proporções. Como não há transferência de calor para o exterior, quando os gases se misturam, a entropia das vizinhanças do sistema não se altera. Por isso o gráfico mostra, também, a variação de entropia do sistema mais a das vizinhanças na mistura dos gases.

denado. A energia de Gibbs de mistura foi calculada, no Exemplo 7.2, como $-(4,0 \text{ mol})RT \ln 2$, e então a entropia de mistura correspondente é $+(4,0 \text{ mol})R \ln 2$, ou $+23 \text{ J K}^{-1}$.

A entalpia de mistura, $\Delta_{\text{mis}}H$, isotérmica e isobárica, de dois gases perfeitos calcula-se por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (pois o processo é isotérmico). Pelas Eqs. 17 e 18 achamos

$$\Delta_{\text{mis}}H = 0 \quad (19)^\circ$$

A entalpia de mistura é nula, como é razoável, porque não há interações moleculares nos gases que formam a mistura gasosa. Conclui-se então que a força motriz da misturação espontânea dos dois gases provém, exclusivamente, do aumento da entropia do sistema, pois a entropia das vizinhanças não se altera.

7.3 Os potenciais químicos dos líquidos

A fim de discutir as propriedades de equilíbrio das misturas líquidas precisamos saber como o potencial químico de um líquido varia com a composição. Para chegar a esse resultado, vamos nos aproveitar de o potencial químico de uma substância, presente como vapor em equilíbrio com o líquido, ser igual ao potencial químico da substância na fase líquida.

(a) Soluções ideais

Identificaremos as grandezas pertinentes às substâncias puras pelo expoente *, de modo que o potencial químico de A puro se escreverá μ_A^* ou $\mu_A^*(1)$ quando for preciso realçar que A é um líquido. Como a pressão de vapor de um líquido puro é p_A^* , vem da Eq. 5.20 que o potencial químico de A no vapor é $\mu_A^\ominus + RT \ln p_A^*$ (onde $p_A^\ominus$ é o quociente $p_A^*/p^\ominus$). No equilíbrio, os dois potenciais são iguais (Fig. 7.8) e então podemos escrever:

$$\mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^* \quad (20)$$

Se outra substância, um soluto, por exemplo, também estiver presente no líquido, o potencial químico de A no líquido é μ_A e a sua pressão de vapor é p_A . Neste caso,

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \quad (21)$$

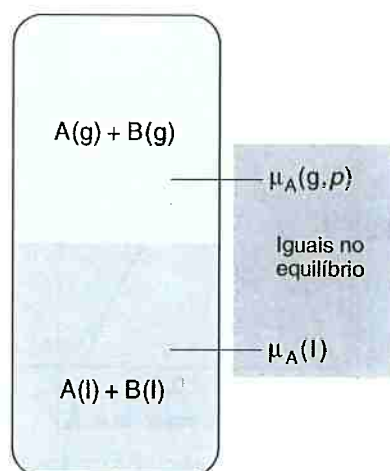


Fig. 7.8 No equilíbrio, o potencial químico da substância A na fase gasosa é igual ao potencial químico da mesma substância na fase condensada. Esta igualdade se mantém se houver um soluto presente. Como o potencial químico de A no vapor depende da pressão parcial de A no vapor, o potencial químico de A no líquido pode relacionar-se, diretamente, à pressão parcial de vapor.

Combinando as duas equações anteriores para eliminar o potencial químico padrão do gás, ficamos com

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (22)$$

A passagem que nos vai levar ao resultado final está baseada na informação adicional, obtida experimentalmente, da relação entre as pressões de vapor e a composição do líquido. O químico francês, François Raoult, numa série de experiências com líquidos quimicamente assemelhados uns com os outros (por exemplo, benzeno e metilbenzeno), descobriu que a razão entre a pressão parcial de vapor de cada componente e a pressão de vapor do componente puro, p_A/p_A^* , é aproximadamente igual à fração molar do componente A na mistura líquida. Esta descoberta é conhecida, nos dias de hoje, como lei de Raoult:

$$p_A = x_A p_A^* \quad (23)^\circ$$

Esta lei está ilustrada na Fig. 7.9. Algumas misturas, especialmente as formadas por substâncias quimicamente assemelhadas, cumprem bastante bem a lei de Raoult (Fig. 7.10). As misturas que

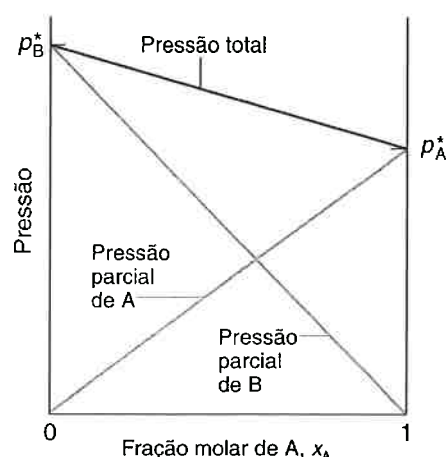


Fig. 7.9 A pressão total de vapor e as duas pressões parciais de vapor de uma mistura binária ideal dependem linearmente das frações molares dos componentes.

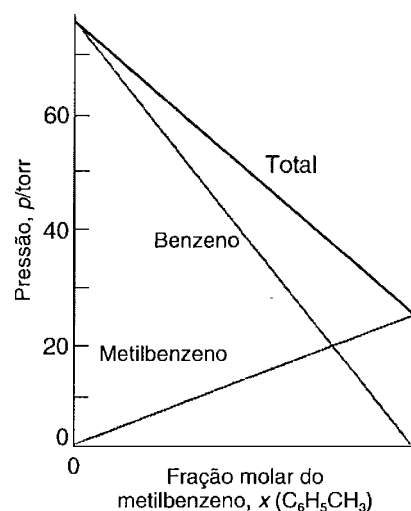


Fig. 7.10 Dois líquidos semelhantes, neste caso benzeno e metilbenzeno (tolueno), comportam-se quase idealmente, e a variação das respectivas pressões de vapor com a composição é muito parecida com a variação numa solução binária ideal.

cumprem esta lei sobre todo o intervalo de composição do A puro até o B puro, são as **soluções ideais**. As equações válidas exclusivamente para as soluções ideais serão identificadas pelo índice superior °, como na Eq. 23.

Para uma solução ideal, vem das Eqs. 22 e 23, que

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (24)^\circ$$

Esta importante equação pode ser tomada como a *definição* de uma solução ideal (e então a lei de Raoult é consequência, e não causa da equação). Na realidade, é melhor definição do que a da Eq. 23, pois não envolve a hipótese de o gás ser perfeito.

Interpretação molecular 7.1 A origem da lei de Raoult pode ser compreendida em termos moleculares, levando em conta as velocidades com que as moléculas escapam do líquido e retornam ao líquido. A lei reflete o fato de a presença de um segundo componente na fase líquida reduzir a velocidade com que as moléculas de A escapam da superfície do líquido, mas não inibir a velocidade de retorno das moléculas (Fig. 7.11).

A velocidade com que as moléculas de A escapam da superfície do líquido é proporcional ao número de moléculas na superfície, que, por sua vez, é proporcional à fração molar de A:

$$\text{velocidade de vaporização} = kx_A$$

onde k é uma constante de proporcionalidade. A velocidade com que as moléculas se condensam é proporcional à respectiva concentração na fase vapor, que, por sua vez, é proporcional à respectiva pressão parcial:

$$\text{velocidade de condensação} = k'p_A$$

No equilíbrio, as velocidades de vaporização e de condensação são iguais e temos

$$k'p_A = kx_A$$

Vem então que

$$p_A = \frac{k}{k'}x_A$$

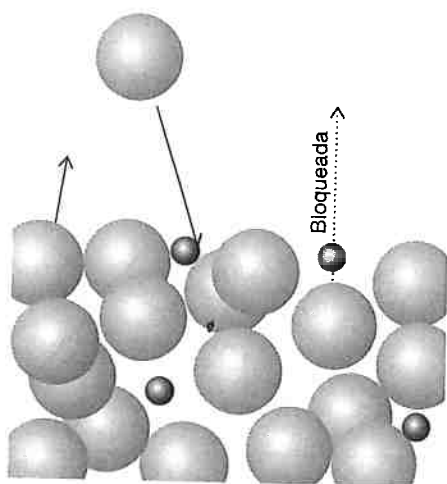


Fig. 7.11 Representação pictórica da base molecular da lei de Raoult. As esferas grandes são as moléculas de solvente na superfície da solução (o plano mais alto de esferas) e as pequenas esferas são as moléculas de soluto. Estas bloqueiam o escapamento das moléculas de solvente para o vapor, mas não impedem o retorno à fase líquida.

Quando o líquido for puro, $x_A = 1$ e temos

$$p_A^* = \frac{k}{k'}$$

A substituição desta igualdade na equação anterior leva à Eq. 23.

Algumas soluções têm comportamento significativamente diferente do previsto pela lei de Raoult (Fig. 7.12). Porém, mesmo em casos extremos, a lei é obedecida com aproximação crescente à medida que um dos componentes (o solvente) se aproxima da respectiva pureza. A lei é então boa aproximação para as propriedades do solvente quando a solução é diluída.

(b) Soluções diluídas ideais

Nas soluções ideais, soluto e solvente obedecem à lei de Raoult. O químico inglês, William Henry, descobriu experimentalmente que, no caso de soluções reais com concentrações baixas, embora a pressão de vapor do soluto seja proporcional à fração molar do soluto, a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância pura (Fig. 7.13). A lei de Henry se escreve

$$p_B = x_B K_B \quad (25)^\circ$$

Nesta expressão, x_B é a fração molar do soluto e K_B é uma constante empírica (que tem a dimensão de pressão) determinada de modo que a curva da pressão de vapor de B contra a sua fração molar seja tangente à curva experimental em $x_B = 0$.

As misturas em que o soluto obedece à lei de Henry e o solvente à lei de Raoult são **soluções diluídas ideais**. Identificaremos as respectivas equações, deduzidas da lei de Henry, pelo índice superior °.

Interpretação molecular 7.2 A diferença entre o comportamento do soluto e o do solvente em concentrações baixas (expressos,

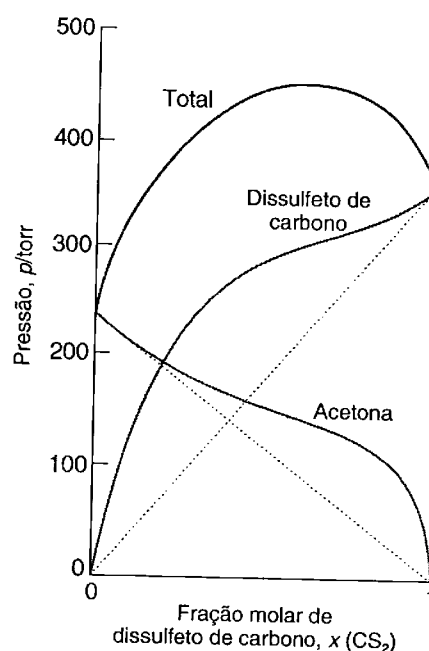


Fig. 7.12 Grandes desvios em relação à idealidade exibem soluções de líquidos quimicamente diferentes. No gráfico, o comportamento das pressões de vapor do dissulfeto de carbono e da propanona.

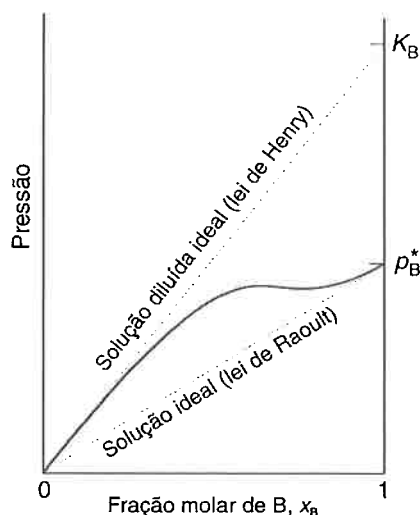


Fig. 7.13 Quando um componente (o solvente) é quase puro, a pressão de vapor é proporcional à sua fração molar com a constante de proporcionalidade p_B^* (lei de Raoult). Quando é o componente menor (o soluto), a sua pressão de vapor continua a ser proporcional à fração molar mas a constante de proporcionalidade é K_B (lei de Henry).

respectivamente, pelas leis de Henry e de Raoult) provém do ambiente das moléculas do solvente e do soluto nas soluções diluídas. As moléculas do solvente estão num ambiente muito semelhante ao do líquido puro (Fig. 7.14). As moléculas do soluto, diferentemente, estão num ambiente constituído quase exclusivamente pelas moléculas do solvente, que é completamente diferente do ambiente onde estão no soluto puro. Então o solvente se comporta como um líquido quase puro, enquanto o soluto se comporta de maneira muito diferente da do seu estado puro, a menos que as moléculas do solvente e do soluto sejam muito semelhantes. Neste caso, o soluto também obedece à lei de Raoult.

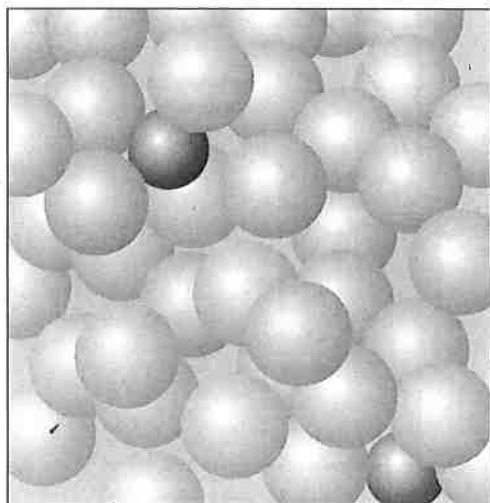


Fig. 7.14 Numa solução diluída, as moléculas do solvente (esferas maiores) estão num ambiente que pouco difere do ambiente do solvente puro. As partículas do soluto, no entanto, estão num ambiente completamente diferente do ambiente no soluto puro.

Exemplo 7.3 Investigação da validade da lei de Raoult e da de Henry

As pressões de vapor de cada componente nas soluções de propanona (acetona, A) e triclorometano (clorofórmio, C) foram medidas a 35°C e os resultados obtidos são os seguintes:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_D/torr	0	35	82	142	219	293
p_A/torr	347	270	185	102	37	0

Verificar que as soluções conformam-se com a lei de Raoult para o componente que estiver em grande excesso e com a lei de Henry para o componente minoritário. Achar as constantes de cada lei de Henry.

Método A lei de Raoult e a de Henry dizem como é a forma das curvas da pressão de vapor em função da fração molar. Portanto, vamos plotar as pressões parciais de vapor contra a fração molar de um dos componentes. A lei de Raoult é verificada pela comparação entre os dados e a reta $p_i = x_i p_i^*$ para cada componente na região em que estiver em excesso (e agindo como solvente). A lei de Henry é verificada comparando os dados à reta $p_i = x_i K_i$ que é tangente a cada curva de pressão de vapor em valores baixos de x_i , onde o componente pode ser considerado o soluto.

Resposta Os dados da tabela estão plotados na Fig. 7.15, juntamente com as retas da lei de Raoult. A lei de Henry leva a $K = 175$ torr para a propanona e $K = 165$ torr para o triclorometano.

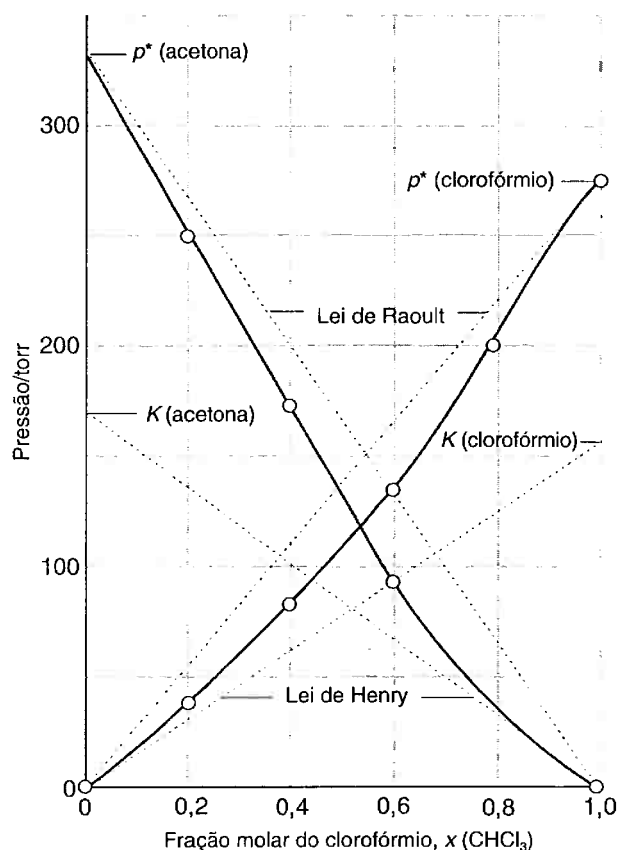


Fig. 7.15 Pressões parciais de vapor de misturas de clorofórmio (triclorometano) e acetona (propanona), conforme os resultados experimentais registrados no Exemplo 7.3. Os valores de K se obtêm, como se explica no texto, pela extrapolação das pressões de vapor das soluções diluídas.

Comentário Observe como o sistema se afasta da lei de Raoult e da lei de Henry em concentrações pouco afastadas de $x = 1$ ou de $x = 0$, respectivamente. Estudaremos estes afastamentos na Seção 7.6.

Exercício proposto 7.4 A pressão de vapor do clorometano, a diversas frações molares, numa mistura a 25°C, é a seguinte:

x	0,005	0,009	0,019	0,024
p/torr	205	363	756	946

Estimar a constante da lei de Henry.

$[4 \times 10^4 \text{ torr}]$

A Tabela 7.1 reproduz alguns dados da lei de Henry. Além de proporcionarem uma relação entre a fração molar do soluto e a respectiva pressão parcial, os dados da tabela também permitem o cálculo das solubilidades dos gases. O exemplo seguinte ilustra o procedimento.

Tabela 7.1* Constantes da lei de Henry para gases em água a 298 K

	K/torr
CO ₂	$1,25 \times 10^6$
H ₂	$5,34 \times 10^7$
N ₂	$6,51 \times 10^7$
O ₂	$3,30 \times 10^7$

*Mais valores na Seção de Dados no final do volume.

Exemplo 7.4 Aplicação da lei de Henry

Estimar a solubilidade (em moles por litro) do oxigênio em água a 25°C e sob a pressão parcial de 160 torr, que é a pressão parcial que tem na atmosfera ao nível do mar.

Método A fração molar do soluto é dada pela lei de Henry, pois $x = p/K$, onde p é a pressão parcial do soluto gasoso. Basta, portanto, calcular a fração molar correspondente à pressão parcial mencionada e depois converter a fração calculada em molaridade. Nesta última conversão, calcularemos a quantidade de O₂ dissolvida em 1,00 kg de água (que corresponde aproximadamente a 1,00 L de água), pois a solução é muito diluída e as expressões da fração molar simplificam-se bastante.

Resposta Como a quantidade de O₂ dissolvido é pequena, a fração molar é

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} n(\text{O}_2) &\approx x(\text{O}_2)n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{O}_2)n(\text{H}_2\text{O})}{K} \\ &\approx \frac{(160 \text{ torr}) \times (55,5 \text{ mol})}{3,30 \times 10^7 \text{ torr}} = 2,69 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

A molaridade da solução saturada é, então, $2,69 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, o que corresponde a uma molaridade de aproximadamente $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Comentário O conhecimento das constantes da lei de Henry para gases dissolvidos em gorduras e lipídios é importante na discussão dos fenômenos da respiração, especialmente quando a pressão parcial do oxigênio afasta-se significativamente dos seus valores normais na atmosfera ao nível do mar. É o que acontece na investigação da respiração de mergulhadores ou de montanhistas de altitudes elevadas. Também é importante na análise da ação de anestésicos gasosos.

Exercício proposto 7.5 Calcular a solubilidade (em moles por litro) do nitrogênio em água exposta ao ar, a 25°C. As pressões parciais foram calculadas no Exemplo 1.5.

$[0,505 \text{ mmol L}^{-1}]$

As propriedades das soluções

Nesta seção vamos analisar a termodinâmica da mistura de líquidos. Inicialmente analisaremos o caso simples da mistura de líquidos que formam soluções ideais. Identificaremos, então, as consequências termodinâmicas da mistura aleatória das moléculas de uma espécie com as moléculas de outra espécie. O cálculo proporcionará uma base para a discussão dos desvios das soluções reais em relação ao comportamento das ideais.

7.4 Mistura de líquidos

A energia de Gibbs da mistura de dois líquidos para formar solução ideal calcula-se da mesma maneira que no caso da mistura de dois gases (Seção 7.2a). A energia de Gibbs total, antes de os líquidos se misturarem é,

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

Quando os líquidos estão completamente misturados, os potenciais químicos são dados pela Eq. 24 e a energia de Gibbs total é

$$G_f = n_A \{\mu_A^* + RT \ln x_A\} + n_B \{\mu_B^* + RT \ln x_B\}$$

Portanto, a energia de Gibbs da mistura é

$$\Delta_{\text{mis}} G = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \quad (26)^\circ$$

onde $n = n_A + n_B$. Como na mistura de gases, conclui-se que a entropia da mistura dos dois líquidos é

$$\Delta_{\text{mis}} S = -nR \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \quad (27)^\circ$$

e que a entalpia da mistura ideal é nula.

A Eq. 26 é idêntica à referente a dois gases perfeitos, e todas as conclusões que valem num caso valem também no outro. A força motriz da mistura é o aumento da entropia do sistema provocado pela mistura das moléculas, e a entalpia de mistura é nula. É conveniente realçar, porém, que a idealidade da solução é um tanto diferente do comportamento do gás perfeito. Neste, não há interações entre as moléculas. Nas soluções ideais há interações, mas, em média, as interações A-B na solução são iguais às interações A-A e B-B nos líquidos puros. A variação da energia de Gibbs de mistura com a composição coincide com a que já representamos para os gases na Fig. 7.5; o mesmo vale para a entropia de mistura, Fig. 7.7.

As soluções reais são constituídas por partículas cujas interações do tipo A-A, A-B e B-B são todas diferentes. Não somen-

te pode haver uma contribuição à variação de entalpia na mistura dos dois líquidos, mas também uma contribuição extra à variação de entropia, pois as moléculas de um tipo podem ter a tendência a se aglomerarem em lugar de se dispersarem aleatoriamente entre as de outro tipo. Se a variação de entalpia for grande e positiva, ou se a variação de entropia for desfavorável (pela reorganização das moléculas, que contribui para uma mistura ordenada), então a energia de Gibbs da mistura pode ser positiva. Neste caso, a separação entre os líquidos é espontânea e os líquidos podem ser imiscíveis. Ou então, os líquidos podem ser **parcialmente miscíveis**, o que significa solubilidade apenas sobre certa faixa de composições.

As propriedades termodinâmicas das soluções reais exprimem-se convenientemente em termos das **grandezas em excesso**, X^E , a diferença entre uma grandeza termodinâmica da solução e a mesma grandeza nas soluções ideais. A entropia em excesso, S^E , por exemplo, define-se por

$$S^E = \Delta_{\text{mis}}S - \Delta_{\text{mis}}S^{\text{ideal}} \quad [28]$$

onde $\Delta_{\text{mis}}S^{\text{ideal}}$ está dada pela Eq. 27. A entalpia em excesso e o volume em excesso são iguais à entalpia de mistura e ao volume de mistura, pois os valores ideais, nos dois casos, são nulos.

A diferença entre as grandezas em excesso e zero mostra o grau do afastamento da solução em relação à idealidade. Por

exemplo, uma **solução regular** tem $H^E \neq 0$ mas $S^E = 0$. É, portanto, uma solução em que os dois tipos de moléculas misturam-se aleatoriamente (como no caso da solução ideal) mas têm energias de interação diferentes umas das outras. A Fig. 7.16 mostra a variação com a composição de duas grandezas em excesso.

7.5 Propriedades coligativas

As propriedades que estudaremos a seguir são a elevação do ponto de ebulição (elevação ebulioscópica), o abaixamento do ponto de congelação (abaixamento crioscópico) e a pressão osmótica, todas provocadas pela presença de um soluto no solvente. Nas soluções diluídas, estas propriedades dependem, exclusivamente, do número de partículas do soluto presentes, e não da natureza química das partículas. Por isso são denominadas **propriedades coligativas** (que dependem do conjunto, não do indivíduo).

Vamos admitir, na exposição seguinte, que o soluto não seja volátil e não contribui para o vapor da solução. Admitiremos também que o soluto não se dissolve no solvente sólido, ou seja, que o solvente sólido puro se separa quando a solução é congelada. Esta hipótese é bastante severa, embora correta para muitas misturas; é possível operar algebricamente sem ela, porém à custa de bastante mais complicação e sem a introdução de qualquer princípio novo.

(a) Aspecto comum às propriedades coligativas

Todas as propriedades coligativas provêm do abaixamento do potencial químico do solvente líquido provocado pela presença do soluto. A redução faz este potencial passar de μ_A^* no caso de solvente puro para $\mu_A^* + RT \ln x_A$ na solução (é evidente que $\ln x_A$ é negativo pois x_A é menor do que 1). Não há influência direta do soluto sobre o potencial químico do solvente na fase vapor, ou do solvente sólido, pois o soluto não comparece no vapor nem no sólido, pelas hipóteses adotadas. Como se vê na Fig. 7.17, a redução do potencial químico do solvente acarreta a elevação da

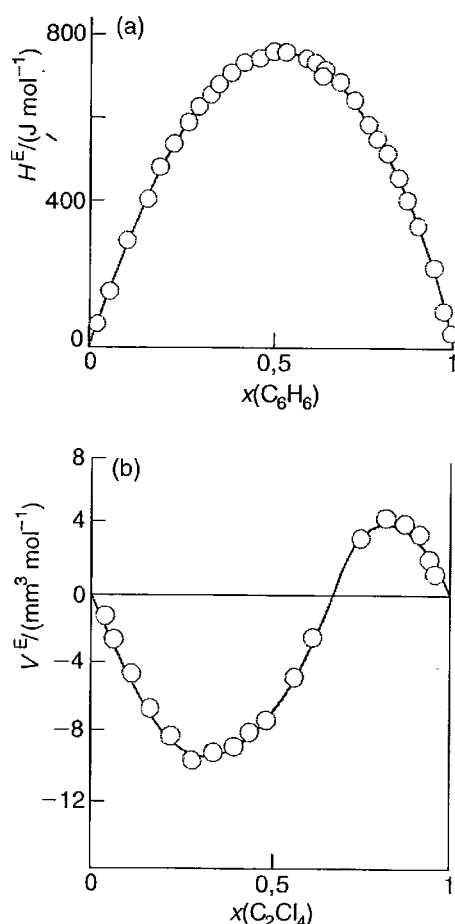


Fig. 7.16 Grandezas em excesso levantadas experimentalmente a 25°C. (a) H^E do sistema benzeno-ciclohexano; o gráfico mostra que a mistura dos dois líquidos é endotérmica (pois $\Delta_{\text{mis}}H = 0$ para uma solução ideal). (b) O volume em excesso, V^E , no sistema tetracloreto e ciclopentano. O gráfico mostra que há contração nas frações de tetracloreto baixas e expansão nas altas (pois $\Delta_{\text{mis}}V = 0$ para uma solução ideal).

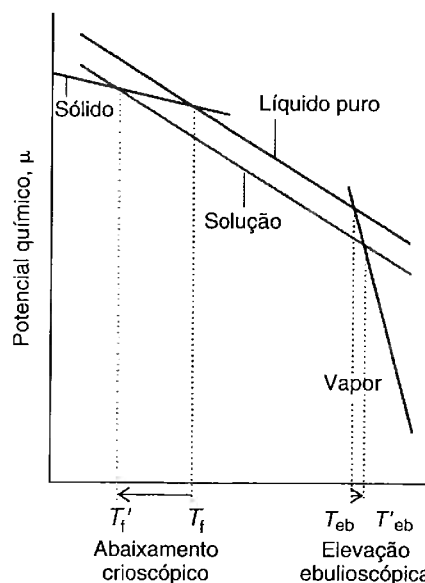


Fig. 7.17 O potencial químico do solvente na presença do soluto. O abaixamento do potencial químico do líquido tem efeito maior sobre o ponto de congelação do que sobre o ponto de ebulição, em virtude dos ângulos de interseção das retas (que dependem das entropias, conforme a Fig. 6.1).

temperatura do equilíbrio líquido-vapor (o ponto de ebulição do solvente se eleva) e o abaixamento da temperatura de equilíbrio sólido-líquido (o ponto de congelação do solvente se abaixa).

Interpretação molecular 7.3 A origem molecular do abaixamento do potencial químico não é a energia de interação das partículas do soluto e do solvente, pois o abaixamento ocorre também nas soluções ideais (cuja entalpia de mistura é nula). Se não é um efeito entálpico, deve ser um efeito entrópico.

O solvente líquido puro tem uma entropia que reflete a desordem das suas moléculas. A sua pressão de vapor reflete a tendência de a solução atingir maior entropia, formando um gás mais desordenado. Na presença de um soluto, há uma contribuição extra à entropia do líquido, mesmo na solução ideal. Como a entropia do líquido na solução fica maior do que a entropia do líquido puro, a tendência à formação de gás fica reduzida (Fig. 7.18). O efeito da presença do soluto aparece, então, como pressão de vapor mais baixa e, portanto, ponto de ebulição mais alto.

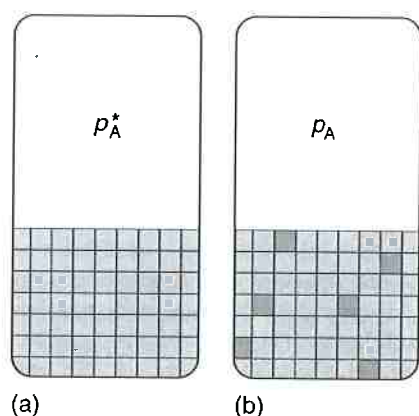


Fig. 7.18 A pressão de vapor do líquido puro é resultado de um equilíbrio entre o aumento de desordem, pela vaporização, e a diminuição da desordem nas vizinhanças do sistema. (a) A estrutura do líquido está representada pelo reticulado muito ordenado das malhas quadradas. (b) Quando o soluto (malhas quadradas escuras) está presente, a desordem da fase condensada é relativamente maior do que a do líquido puro, e há diminuição da tendência de passagem para a fase vapor, caracteristicamente desordenada.

Analogamente, a maior desordem da solução se opõe à tendência ao congelamento. Então, é preciso atingir uma temperatura mais baixa para que se consiga o equilíbrio entre o sólido e a solução. O ponto de congelação, por isso, fica mais baixo.

O raciocínio para a discussão quantitativa da elevação do ponto de ebulição e do abaixamento do ponto de congelação é o de encontrar a temperatura em que, a 1 atm, uma fase pura (o vapor do solvente puro ou o solvente sólido puro) tem o mesmo potencial químico que o solvente na solução. Esta temperatura de equilíbrio para a transição de fase a 1 atm corresponde ao ponto de ebulição do solvente na solução ou ao ponto de congelação do solvente na solução.

(b) Elevação ebulioscópica

O equilíbrio heterogêneo que devemos analisar é o que há entre o vapor do solvente e o solvente na solução, a 1 atm (Fig. 7.19). O

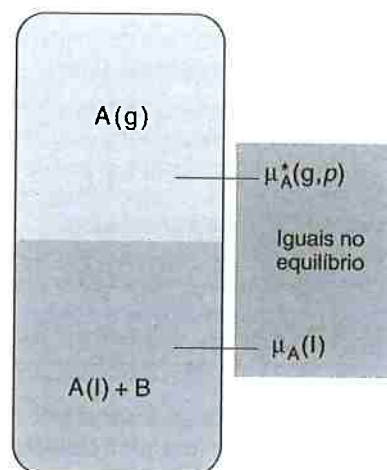


Fig. 7.19 O equilíbrio heterogêneo envolvido na elevação ebulioscópica é o que há entre o componente A puro na fase vapor e o componente A na solução. No caso, A é o solvente e B um soluto não-volátil.

solvente será simbolizado por A e o soluto por B. O equilíbrio existe numa temperatura em que

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (29)$$

(A pressão de 1 atm é a das duas fases, e não precisa ser explicitada.) Demonstramos, na *Justificação* que vem a seguir, que esta equação mostra que o ponto de ebulição normal do solvente passa de T^* para $T^* + \Delta T$, na solução com a fração molar do soluto igual a x_B , sendo

$$\Delta T = Kx_B \quad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H} \quad (30)^*$$

Justificação 7.2

A Eq. 29 pode escrever-se como

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}G}{RT}$$

onde $\Delta_{\text{vap}}G$ é a energia de Gibbs de vaporização do solvente puro (A) e x_B é a fração molar do soluto na solução; usamos, como é claro, $x_A + x_B = 1$. Agora escrevemos

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

e vamos ignorar a variação de $\Delta_{\text{vap}}H$ e de $\Delta_{\text{vap}}S$ com a temperatura. Assim,

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}$$

Quando $x_B = 0$, o ponto de ebulição é o do líquido A puro, T^* e

$$\ln 1 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}$$

Como $\ln 1 = 0$, a diferença entre as duas equações anteriores é

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

Imaginemos agora que a quantidade de soluto presente seja tão pequena que $x_B \ll 1$. Podemos então fazer $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ e se obtém,

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

Finalmente, como $T \approx T^*$ vem também que

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

em que $\Delta T = T - T^*$. A equação obtida é a Eq. 30.

Como a Eq. 30 não faz referência à identidade do soluto, mas apenas à sua fração molar, concluímos que a elevação ebulioscópica é propriedade coligativa. O valor de ΔT depende das propriedades do solvente, e as maiores elevações ocorrerão com solventes que têm pontos de ebulição elevados.² Nas aplicações práticas, a fração molar de B é tomada como proporcional à molalidade, b , pois as soluções são diluídas e se escreve

$$\Delta T = K_{\text{eb}} b \quad (31)$$

em que K_{eb} é a constante ebulioscópica do solvente (Tabela 7.2).

Tabela 7.2* Constante crioscópica e constante ebulioscópica

	K_f (K/(mol kg ⁻¹))	K_{eb} (K/(mol kg ⁻¹))
Benzeno	5,12	2,53
Cânfora	40	
Fenol	7,27	3,04
Água	1,86	0,51

*Mais valores na Seção de Dados.

(c) Abaixamento crioscópico

O equilíbrio heterogêneo que agora interessa é entre o solvente A puro, sólido, e a solução com o soluto na fração molar x_B (Fig. 7.20). No ponto de congelação, os potenciais químicos de A nas duas fases são iguais:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (32)$$

A única diferença entre este cálculo e o anterior é o aparecimento do potencial químico do sólido puro em lugar do potencial químico do vapor puro. O resultado da dedução é semelhante à Eq. 30:

$$\Delta T = K' x_B \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H} \quad (33)^{\circ}$$

em que ΔT é o abaixamento crioscópico, $T^* - T$, e $\Delta_{\text{fus}}H$ a entalpia de fusão do solvente. Os abaixamentos maiores observam-se com solventes que têm entalpias de fusão baixas e pontos de fusão elevados. Quando a solução é diluída, a fração molar é proporcional à molalidade do soluto, b , e é comum escrever-se a equação anterior na forma

$$\Delta T = K_f b \quad (34)$$

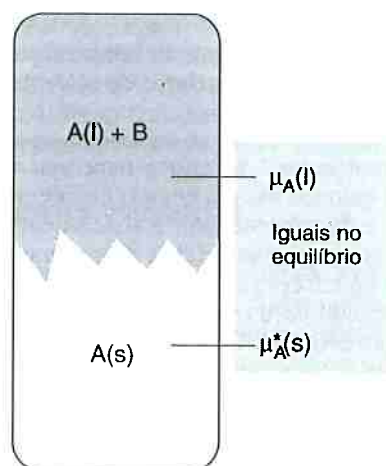


Fig. 7.20 O equilíbrio heterogêneo envolvido no abaixamento crioscópico é o que há entre o componente A sólido puro e o componente A na solução. No caso, A é o solvente e B um soluto que é insolúvel em A sólido.

onde K_f é a constante crioscópica (Tabela 7.2). Sendo conhecida a constante crioscópica do solvente, o abaixamento crioscópico pode ser aproveitado para medir a massa molar do soluto em solução; esta técnica é a crioscopia. Nos dias de hoje, tem interesse pouco maior do que histórico.

(d) Solubilidade

Embora não seja estritamente uma propriedade coligativa, a solubilidade de um soluto pode ser estimada pela mesma técnica de cálculo que vimos usando. Quando um soluto sólido fica em contato com um solvente, dissolve-se até que a solução esteja saturada. A saturação é um estado de equilíbrio, com o soluto não dissolvido em equilíbrio com o dissolvido. Portanto, numa solução saturada, o potencial químico do soluto sólido puro, $\mu_B^*(s)$ é igual ao potencial químico do soluto B em solução, μ_B (Fig. 7.21). Como este último é dado por

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

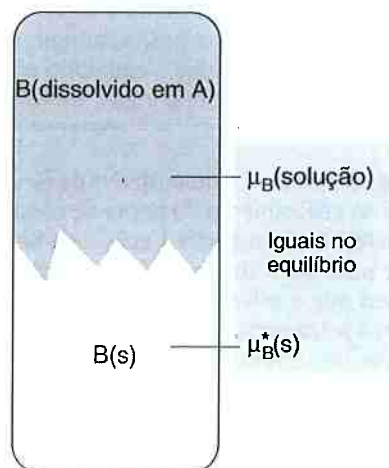


Fig. 7.21 O equilíbrio heterogêneo envolvido no cálculo da solubilidade é o que há entre o B sólido puro e o B em solução.

²Pela regra de Trouton (Seção 4.3a), $\Delta_{\text{vap}}H/T^*$ é aproximadamente constante; portanto, a Eq. 30 tem a forma $\Delta T \propto T^*$ e é independente de $\Delta_{\text{vap}}H$.

podemos escrever

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \quad (35)$$

Esta expressão é semelhante à equação que serviu de partida para o raciocínio da seção anterior, exceto por ter o soluto B no lugar do solvente A.

O ponto de partida é o mesmo, mas o objetivo final é diferente. Queremos achar a fração molar do soluto B numa solução saturada na temperatura T . Então, reordenamos a equação anterior:

$$\begin{aligned} \ln x_B &= \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}G}{RT} \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} \end{aligned}$$

No ponto de fusão do soluto, T^* , sabemos que $\Delta_{\text{fus}}G = 0$, de modo que $\Delta_{\text{fus}}G/RT^* = 0$; então, podemos somar esta parcela ao segundo membro da equação anterior e chegar a

$$\begin{aligned} \ln x_B &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT^*} \end{aligned}$$

Vem então

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (36)^\circ$$

A Eq. 36 está plotada na Fig. 7.22. Vemos que a solubilidade de B diminui exponencialmente quando a temperatura se afasta da temperatura de fusão e que os solutos com pontos de fusão elevados e entalpias grandes são pouco solúveis nas temperaturas normais. Não se deve, porém, admitir sem reservas a Eq. 36, pois é fruto de aproximações bastante questionáveis, entre as quais a da idealidade da solução saturada. Um aspecto notável do seu caráter aproximado é o da ausência de propriedades do solvente, o que não explica a razão de as solubilidades de um soluto, em diferentes solventes, serem diferentes.

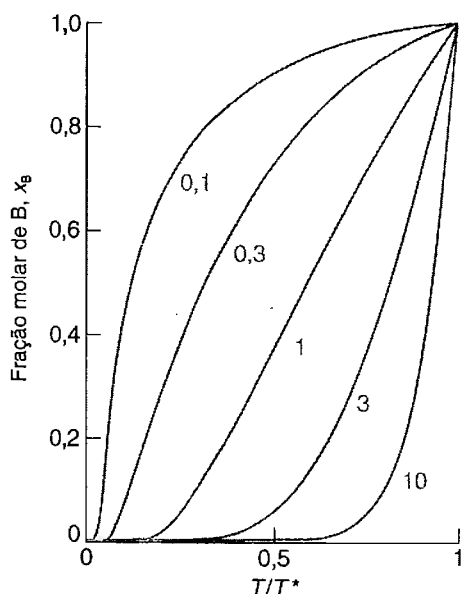


Fig. 7.22 Variação da solubilidade (fração molar do soluto na solução saturada) com a temperatura (T^* é a temperatura de congelação do soluto). As curvas estão identificadas pelos valores de $\Delta_{\text{fus}}H/RT^*$.

(e) Osmose

A osmose (do grego "empurrão") é o fenômeno espontâneo da passagem do solvente puro para uma solução que está dele separada por uma membrana semipermeável, isto é, por uma membrana permeável ao solvente mas não ao soluto (Fig. 7.23). A pressão osmótica, Π , é a pressão que deve ser aplicada à solução para impedir a passagem do solvente através da membrana semipermeável. Exemplo entre os mais importantes de osmose é o do transporte de fluidos através das membranas das células do organismo. O fenômeno também é a base da osmometria, determinação da massa molar pela medida da pressão osmótica. Esta técnica é bastante usada na determinação das massas molares de macromoléculas.

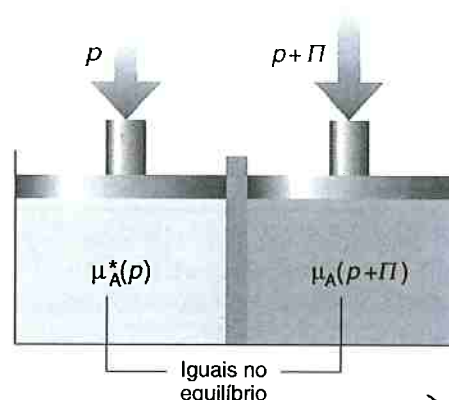


Fig. 7.23 Equilíbrio envolvido no cálculo da pressão osmótica, Π , entre o solvente puro A, numa pressão p , numa face da membrana semipermeável e o componente A da solução, na outra face da membrana, sob a pressão $p + \Pi$.

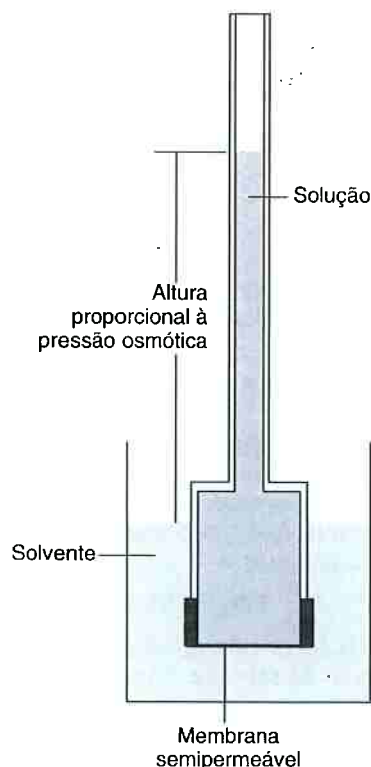


Fig. 7.24 Montagem simples para observação da pressão osmótica. No equilíbrio, em cada fase da membrana, a passagem do solvente A para a solução provocou a elevação de uma coluna que proporciona pressão hidrostática igual à pressão osmótica.

Na montagem esquemática representada na Fig. 7.24, a contrapressão é provocada pela própria carga da coluna de solução gerada pela osmose. O equilíbrio é atingido quando a pressão hidrostática da coluna de solução coincide com a pressão osmótica. A complicação experimental desta montagem é a diluição da solução provocada pela entrada de solvente. É mais difícil de tratar experimentalmente do que a montagem esquematizada na Fig. 7.23, na qual não há fluxo do solvente e as concentrações ficam invariáveis.

A análise termodinâmica da osmose baseia-se na igualdade do potencial químico do solvente nos dois lados da membrana semipermeável, uma vez tenha sido atingido o equilíbrio. Como se demonstra na *Justificação* que vem a seguir, esta igualdade leva à equação de van't Hoff, para a pressão osmótica de soluções diluídas:

$$\Pi = [B]RT \quad (37)^\circ$$

onde $[B] = n_B/V$ é a molaridade do soluto.

Justificação 7.3

No lado do solvente puro, o potencial químico do solvente, que está sob a pressão p , é $\mu_A^*(p)$. No lado da solução, o potencial químico do solvente é abaixado pela presença do soluto, que reduz a fração molar do solvente de 1 para x_A . No entanto, o potencial químico de A é elevado pela maior pressão, $p + \Pi$, que a solução sofre. No equilíbrio, o potencial químico de A é o mesmo nos dois lados da membrana, e podemos escrever

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

A presença do soluto manifesta-se de maneira já bem conhecida:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

Vimos, na Seção 5.2b (Eq. 5.14), como levar em conta o efeito da pressão:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

onde V_m é o volume molar do solvente puro. A combinação das duas equações anteriores leva a

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

No caso de soluções diluídas, $\ln x_A$ pode ser substituído por $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$. Podemos também admitir que a variação de pressão na integral seja pequena e que o volume molar do solvente seja constante. Assim, podemos passar V_m para fora do sinal de integração e levar a

$$RTx_B = \Pi V_m$$

Quando a solução for diluída, $x_B \approx n_B/n_A$. Além disso, $n_A V_m = V$, o volume total do solvente. Com estas aproximações, a equação anterior se transforma na Eq. 37.

Como o efeito da pressão osmótica é fácil de medir, e relativamente grande, uma das aplicações mais comuns da osmometria é a da medida das massas molares de macromoléculas (proteínas e polímeros sintéticos). As soluções destas grandes moléculas não

são ideais, e por isso admite-se que a equação de van't Hoff seja o primeiro termo de uma expansão do tipo virial:

$$\Pi = [B]RT\{1 + B[B] + \dots\} \quad (38)$$

As parcelas adicionais levam em conta o comportamento não-ideal; a constante empírica B é o coeficiente osmótico do virial. Na prática, mede-se a pressão osmótica numa série de concentrações c e faz-se o gráfico de Π/c contra c , a fim de determinar o coeficiente B e depois a massa molar.

Exemplo 7.5 Aplicação da osmometria na determinação da massa molecular de uma macromolécula

Na tabela seguinte figuram as pressões osmóticas de soluções de cloreto de polivinila, PVC, em ciclohexanona a 298 K. As pressões estão expressas em altura da coluna da solução (de densidade $\rho = 0,980 \text{ g cm}^{-3}$) em equilíbrio com a pressão osmótica. Determinar a massa molar do polímero.

$c/(\text{g L}^{-1})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h/cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Método Usamos a Eq. 38 com $[B] = c/M$, onde c é a concentração do polímero, em massa, e M a massa molar. A pressão osmótica é igual à pressão hidrostática, $\Pi = \rho gh$ (Exemplo 1.2), com $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$. Com estas informações, a Eq. 38 fica

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \left(1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left(\frac{RTB}{\rho g M^2} \right) c + \dots$$

Assim, para estimar M , faz-se o gráfico de h/c contra c ; interpola-se linearmente e a ordenada à origem é $RT/\rho g M$.

Resposta Com os dados da tabela inicial, os seguintes valores são as grandezas a lançar no gráfico:

$c/(\text{g L}^{-1})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$(h/c)/(\text{cm g}^{-1} \text{ L})$	0,28	0,36	0,503	0,729	0,889

Os pontos estão lançados no gráfico da Fig. 7.25. A ordenada à origem é 0,21. Portanto

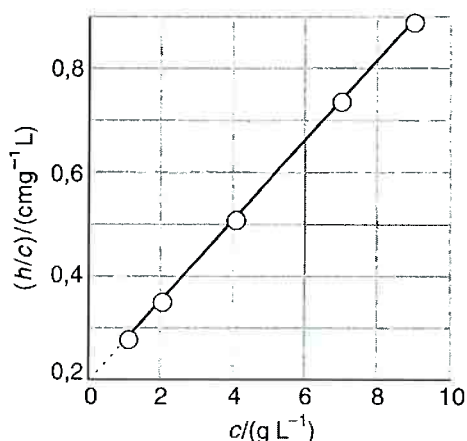


Fig. 7.25 Gráfico para a determinação da massa molar por osmometria. A massa molar é determinada pela ordenada à origem (no eixo $c = 0$). No Cap. 23 veremos que outras informações provêm do coeficiente angular da reta.

$$M = \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0,21 \text{ cm g}^{-1} \text{ L}}$$

$$= \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(980 \text{ kg m}^{-3}) \times (9,81 \text{ m s}^{-2})} \times \frac{1}{2,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}}$$

$$= 1,2 \times 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$$

Comentário É comum que as massas molares das macromoléculas sejam dadas em daltons (Da), sendo $1 \text{ Da} = 1 \text{ g mol}^{-1}$. Neste exemplo, a massa molar é da ordem de 120 kDa.

Exercício proposto 7.6 Estimar o abaixamento crioscópico da solução mais concentrada do exemplo anterior, tomando K_f como $10 \text{ K}(\text{mol kg}^{-1})$, aproximadamente.

[0,8 mK]

Atividades

Veremos agora como modificar as expressões anteriores de modo a levar em conta os desvios em relação ao comportamento ideal. Na Seção 5.4 vimos como a fugacidade levava em conta os afastamentos do comportamento do gás em relação ao do gás perfeito, de maneira a alterar no mínimo a forma das equações. Veremos agora como as expressões pertinentes às soluções ideais também podem ser preservadas, quase que inteiramente, pela introdução do conceito de atividade.

7.6 A atividade do solvente

A forma geral do potencial químico de solvente real ou ideal é dada por uma modificação direta da Eq. 22:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (39)$$

onde p_A^* é a pressão de vapor do A puro e p_A a pressão de vapor de A quando for componente de uma solução. No caso de uma solução ideal, o solvente segue a lei de Raoult, em todas as concentrações, e podemos escrever

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (40)^\circ$$

O estado padrão do solvente é o líquido puro (a 1 bar) e aparece quando se faz $x_A = 1$. A forma da última equação pode ser preservada, quando a solução não obedece à lei de Raoult, escrevendo

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad [41]$$

A grandeza a_A é a atividade de A, uma espécie de fração molar "eficaz", tal como a fugacidade é uma pressão eficaz.

Como a Eq. 39 é verdadeira para soluções reais e ideais (a única aproximação é o uso de pressões em lugar do uso das fugacidades) podemos concluir, levando em conta a Eq. 41, que

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad (42)$$

Vemos então que nada há misterioso em torno da atividade do solvente: é grandeza que pode ser determinada experimentalmente pela simples medida da pressão de vapor do solvente em equilíbrio com a solução, e depois pelo uso da Eq. 42.

Ilustração

A pressão de vapor de uma solução de $\text{KNO}_3(\text{aq})$ 0,500 M, a 100°C , é 749,7 torr. A atividade da água, nesta solução e nesta temperatura, é então

$$a_A = \frac{749,7 \text{ torr}}{760,0 \text{ torr}} = 0,9864$$

Como todos os solventes obedecem à lei de Raoult (com $x_A = p_A/p_A^*$) tanto melhor quanto mais a concentração do soluto se aproxima de zero, a atividade do solvente tende para a fração molar quando $x_A \rightarrow 1$:

$$a_A \rightarrow x_A \text{ quando } x_A \rightarrow 1 \quad (43)$$

Como no caso dos gases reais, uma maneira conveniente de exprimir esta convergência é adotar o coeficiente de atividade, γ , pela definição

$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A \rightarrow 1 \text{ quando } x_A \rightarrow 1 \quad [44]$$

em qualquer temperatura sob qualquer pressão. O potencial químico do solvente fica então

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad (45)$$

O estado padrão do solvente, o solvente puro líquido a 1 bar, corresponde a $x_A = 1$.

7.7 A atividade do soluto

O problema da definição dos coeficientes de atividade e dos estados padrões dos solutos é o de tenderem para o comportamento ideal em soluções diluídas (lei de Henry), isto é, quando $x_B \rightarrow 0$ e não quando $x_B \rightarrow 1$ (correspondente ao soluto puro). Vejamos como fazer as definições para um soluto que segue a lei de Henry e depois como levar em conta os afastamentos.

(a) Soluções diluídas ideais

Um soluto que segue a lei de Henry tem a pressão de vapor dada por $p_B = K_B x_B$, onde K_B é uma constante empírica. O potencial químico de B então se escreve como

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

Os dois parâmetros K_B e p_B^* são característicos do soluto e então é possível combinar num só o primeiro termo com o segundo, do segundo membro, definindo um novo potencial químico padrão que simbolizaremos por $\mu_B^\dagger$:

$$\mu_B^\dagger = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*} \right) \quad [46]$$

Vem então que

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B \quad (47)^\circ$$

(b) Solutos reais

Admitamos agora afastamentos do comportamento ideal em solução diluída, isto é, afastamentos do comportamento da lei

de Henry. Para o soluto escrevemos a_B em lugar de x_B na Eq. 47 e ficamos com:

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B \quad [48]$$

O estado padrão não se altera e todos os desvios da idealidade estão embutidos na atividade a_B . O valor da atividade, em qualquer concentração, pode ser obtido da mesma forma que no caso do solvente, mas em lugar da Eq. 42 usamos

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \quad (49)$$

Como no caso do solvente, é conveniente introduzir o coeficiente de atividade

$$a_B = \gamma_B x_B \quad [50]$$

Agora, todos os desvios em relação à idealidade estão embutidos no coeficiente de atividade γ_B . Como o soluto segue a lei de Henry quando a concentração tende a zero, vem que

$$a_B \rightarrow x_B \text{ e } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ quando } x_B \rightarrow 0 \quad (51)$$

em quaisquer temperaturas e pressões. Os desvios do soluto em relação ao comportamento ideal desaparecem quando as concentrações tendem para zero.

Exemplo 7.6 Medida da atividade

Com as informações do Exemplo 7.3, calcular a atividade e o coeficiente de atividade do clorofórmio na acetona, a 25°C, admitindo inicialmente que seja o solvente e depois que seja o soluto.

Método Para a atividade do clorofórmio como solvente (atividade da lei de Raoult), tem-se $a = p/p^*$ e $\gamma = a/x$. Para a atividade como soluto (atividade da lei de Henry), tem-se $a = p/K$ e $\gamma = ax$.

Resposta Uma vez que $p^* = 293$ torr e $K = 165$ torr, podemos

organizar as seguintes tabelas (sendo x a fração do clorofórmio):

x	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
-----	---	------	------	------	------	------

Com a lei de Raoult (o clorofórmio é o solvente):

a	0	0,12	0,28	0,49	0,75	1,00
γ		0,60	0,70	0,82	0,94	1,00

Com a lei de Henry (o clorofórmio é o soluto):

a	0	0,21	0,50	0,86	1,33	1,78
γ	1	1,05	1,25	1,43	1,66	1,78

Os valores obtidos estão no gráfico da Fig. 7.26.

Comentário Observe que $\gamma \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 1$ no caso da lei de Raoult, mas que $\gamma \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 0$ no da lei de Henry.

Exercício proposto 7.7 Calcular as atividades e os coeficientes de atividade da acetona no clorofórmio de acordo com as duas convenções.

(c) Atividades em termos de molalidades

As composições das misturas se exprimem, muitas vezes, como molalidades, b , e não como frações molares. É conveniente, por isso, adotar outra definição de atividade, que decorra, porém, com naturalidade, do que até agora fizemos. Em primeiro lugar, observamos que nas soluções diluídas o número de moles do soluto é muito menor do que o do solvente ($n_B \ll n_A$), e então, com boa aproximação, $x_B \approx n_B/n_A$. Como n_B é proporcional à molalidade b_B podemos escrever $x_B = \kappa b_B/b^\ominus$, onde $b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ e κ é constante adimensional. No caso de uma solução diluída ideal vem

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln \kappa + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^\ominus} \right) \quad (52)$$

Como já fizemos, a notação simplifica-se bastante se adotarmos a convenção de interpretar b como uma molalidade relativa, isto

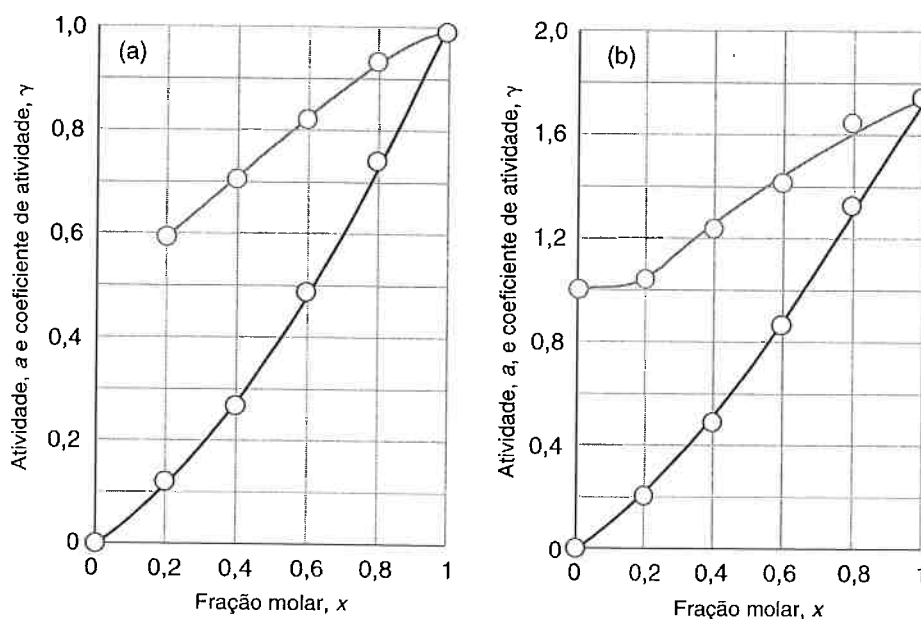


Fig. 7.26 Variação, com a composição, da atividade e do coeficiente de atividade do clorofórmio (triclorometano) e da acetona (propanona) de acordo com (a) a lei de Raoult e (b) a lei de Henry.

Tabela 7.3 Estados padrões

Componente	Base	Estado padrão	Potencial químico	Limites
Solvente ‡	Raoult	Solvente puro	$\mu = \mu^* + RT \ln a$ $a = p/p^*$ e $a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 1$ (solvente puro)
Solute	Henry	(1) Estado hipotético do soluto puro	$\mu = \mu^\dagger + RT \ln a$ $a = p/K$ e $a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 0$
		(2) Estado hipotético do soluto na molalidade $b^\ominus$	$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ $a = \gamma b/b^\ominus$	$\gamma \rightarrow 1$ quando $b \rightarrow 0$

‡ Admite-se, portanto, que a atividade do sólido puro ou do líquido puro seja a unidade. A pressão, em cada caso, é de 1 bar.

é, se substituirmos $b/b^\ominus$ por b ; na prática, b é o valor numérico da molalidade em moles por quilograma. As equações com esta convenção serão identificadas pelas chaves {...} na numeração. A Eq. 52 então fica

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln \kappa + RT \ln b_B \quad \{53\}$$

Definimos agora um novo potencial químico padrão, $\mu^\ominus$, combinando as duas primeiras parcelas do segundo membro numa só e chegando a

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B \quad \{54\}$$

De acordo com esta definição, o potencial químico do soluto tem o seu valor padrão $\mu^\ominus$ quando a molalidade de B for $b^\ominus$ (isto é, 1 mol kg^{-1}). Observe que quando $b_B \rightarrow 0$, $\mu_B \rightarrow -\infty$; isto é, à medida que a solução fica mais diluída, o soluto fica cada vez mais estabilizado. A consequência prática deste resultado se traduz na grande dificuldade de se eliminarem os últimos traços de soluto de uma solução.

Como fizemos antes, incorporamos os desvios em relação à idealidade pela introdução de uma atividade a_B adimensional e de um coeficiente de atividade γ_B também adimensional, escrevendo

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \text{ em que } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ quando } b_B \rightarrow 0 \quad \{55\}$$

para quaisquer temperaturas e pressões. O estado padrão não se altera e, como antes, todos os afastamentos em relação à idealidade ficam embutidos no coeficiente de atividade γ_B . Chegamos então à seguinte expressão compacta do potencial químico de um soluto real, em qualquer molalidade:~

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \text{ em que } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ quando } b_B \rightarrow 0 \quad (56)$$

É importante não perder de vista as definições diferentes de estados padrões e de atividades, que estão resumidos na Tabela 7.3. Nos próximos capítulos teremos oportunidade de utilizá-las e veremos que é mais fácil empregá-las do que defini-las.

Conceitos importantes

A descrição termodinâmica das misturas

7.1 Grandezas parciais molares

- ☐ volume parcial molar (1)
- ☐ volume total de uma mistura (3)
- ☐ energia de Gibbs parcial molar e definição do potencial químico (4)
- ☐ energia de Gibbs total de uma mistura (5)
- ☐ equação fundamental da termodinâmica química (6)
- ☐ o potencial químico em termos de U (9), H (10a) e A (10b)
- ☐ equação de Gibbs-Duhem (12)

7.2 A termodinâmica das misturas

- ☐ a energia de Gibbs da mistura de dois gases perfeitos ($\Delta_{\text{mis}} G$, 17)
- ☐ a entropia de mistura de dois gases perfeitos ($\Delta_{\text{mis}} S$, 18)
- ☐ a entalpia de mistura ($\Delta_{\text{mis}} H$, 19)

7.3 Os potenciais químicos dos líquidos

- ☐ lei de Raoult (23)
- ☐ solução ideal
- ☐ o potencial químico de componente de solução ideal (24)
- ☐ lei de Henry (25)
- ☐ solução diluída ideal
- ☐ lei de Henry e solubilidade de gases

As propriedades das soluções

7.4 Mistura de líquidos

- ☐ a energia de Gibbs da mistura de dois líquidos para formar solução ideal (26) e a entropia de mistura (27)
- ☐ líquidos parcialmente miscíveis
- ☐ grandezas em excesso (X^E , 28)
- ☐ solução regular

7.5 Propriedades coligativas

- ☐ propriedade coligativa
- ☐ a origem das propriedades coligativas: abaixamento do potencial químico do solvente
- ☐ a elevação ebulioscópica (30)

- ☐ constante ebulioscópica (31)
- ☐ o abaixamento crioscópico (33)
- ☐ constante crioscópica (34)
- ☐ crioscopia
- ☐ solubilidade ideal (36)
- ☐ osmose
- ☐ membrana semipermeável
- ☐ pressão osmótica
- ☐ osmometria
- ☐ equação de van't Hoff para a pressão osmótica (37)
- ☐ coeficiente osmótico do virial

Atividades

- 7.6 A atividade do solvente**
- ☐ atividade do solvente e potencial químico (41)

- ☐ a determinação da atividade pela pressão de vapor (42)
- ☐ atividade e coeficiente de atividade na base da lei de Raoult (44)

7.7 A atividade do soluto

- ☐ o potencial químico do soluto numa solução diluída ideal (47)

- ☐ a atividade e o coeficiente de atividade do soluto na base da lei de Henry (49, 50)

- ☐ potencial químico do soluto em termos da molalidade (54) e atividade com base na molalidade (55)

Recomendações bibliográficas

Artigos de interesse geral

E.F. Meyer, Thermodynamics of 'mixing' of ideal gases: a persistent pitfall. *J. Chem. Educ.* **64**, 676 (1987).

M.J. Clugston, A mathematical verification of the second law of thermodynamics from the entropy of mixing. *J. Chem. Educ.* **67**, 203 (1990).

J.J. Carroll, Henry's law: a historical view. *J. Chem. Educ.* **70**, 91 (1993).

M.E. Cardinali and C. Giomini, Boiling temperature vs. composition: an almost-exact explicit equation for a binary mixture following Raoult's law. *J. Chem. Educ.* **66**, 549 (1989).

H.F. Franzen, The freezing point depression law in physical chemistry. *J. Chem. Educ.* **65**, 1077 (1988).

R.L. Scott, Models for phase equilibria in fluid mixtures. *Acc. Chem. Res.* **20**, 97 (1987).

A. Vincent, Osmotic pressure and the effect of gravity on solutions. *J. Chem. Educ.* **73**, 998 (1996).

S.F. Ackley, Sea ice. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **17**, 81. VCH, New York (1996).

B. Freeman, Osmosis. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 59. VCH, New York (1995).

Textos e fontes de dados e informações

S.I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1989).

J.S. Rowlinson and F.L. Swinton, *Liquids and liquids mixtures*. Butterworth, London (1982).

J.N. Murrell and A.D. Jenkins, *Properties of liquids and solutions*. Wiley-Interscience, New York (1994).

M.R.J. Dack (ed.), *Techniques in chemistry. VIII. Solutions and solubilities*. Wiley, New York (1975).

J.R. Overton, Determination of osmotic pressure. In *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), **5**, 309. Wiley, New York (1971).

W.J. Mader and L.T. Brady, Determination of solubility. In *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), **5**, 257. Wiley, New York (1971).

M.R.J. Dack, Solutions and solubilities. In *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), **8**. Wiley, New York (1971).

Exercícios

7.1 (a) Os volumes parciais molares da acetona (propanona) e do clorofórmio (triclorometano), numa solução em que a fração molar do CHCl_3 é 0,4693, são, respectivamente, $74,166 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $80,235 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Qual o volume de 1,000 kg desta solução?

7.1 (b) Os volumes parciais molares de dois líquidos A e B numa solução em que a fração molar de A é 0,3713 são, respectivamente, $188,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $176,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A massa molar de A é $241,1 \text{ g mol}^{-1}$ e a de B, $198,2 \text{ g mol}^{-1}$. Qual o volume de 1,000 kg desta solução?

7.2 (a) A 25°C , a densidade de uma solução a 50% ponderais de etanol em água é $0,914 \text{ g cm}^{-3}$. O volume parcial molar do etanol na solução é $17,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcular o volume parcial molar da água.

7.2 (b) A 20°C , a densidade de uma solução a 20% ponderais de etanol em água é $968,7 \text{ kg m}^{-3}$. O volume parcial molar do etanol na solução é $52,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcular o volume parcial molar da água.

7.3 (a) A 300 K, as pressões parciais de vapor do HCl (isto é, as pressões parciais do HCl no vapor) em equilíbrio com o GeCl_4 líquido são as seguintes:

x_{HCl}	0,005	0,012	0,019
$p_{\text{HCl}}/\text{kPa}$	32,0	76,9	121,8

Mostrar que a solução segue a lei de Henry sobre este intervalo de frações molares e calcular a constante da lei de Henry a 300 K.

7.3 (b) A 310 K, as pressões parciais do vapor de uma substância B dissolvida num líquido A são as seguintes:

x_B	0,010	0,015	0,020
p_B/kPa	82,0	122,0	166,1

Mostrar que a solução segue a lei de Henry sobre este intervalo de frações molares e calcular a constante da lei de Henry a 310 K.

7.4 (a) Estimar a pressão parcial do vapor de HCl em equilíbrio com sua solução em tetracloreto de germânio de molalidade $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$. Os dados necessários estão no Exercício 7.3a.

7.4 (b) Com os dados do Exercício 7.3b, estimar a pressão parcial do vapor em B em equilíbrio com a sua solução em A, quando a molalidade de B for $0,25 \text{ mol kg}^{-1}$. A massa molar de A é $74,1 \text{ g mol}^{-1}$.

7.5 (a) Calcular as constantes crioscópica e ebulioscópica do tetracloreto de germânio.

7.5 (b) Calcular as constantes crioscópica e ebulioscópica do naftaleno.

7.6 (a) A pressão de vapor do benzeno, a $60,6^\circ\text{C}$, é 400 torr, mas cai a 386 torr quando 19,0 g de um composto orgânico não-volátil são dissolvidos em 500 g de benzeno. Calcular a massa molar do composto.

7.6 (b) A pressão de vapor do 2-propanol é $50,00 \text{ kPa}$ a $338,8^\circ\text{C}$, mas cai a $49,62 \text{ kPa}$ quando se dissolvem, em 250 g do líquido, 8,69 g de composto orgânico não-volátil. Calcular a massa molecular do composto.

7.7 (a) A adição de 100 g de um composto a 750 g de CCl_4 provocou um abaixamento crioscópico de 10,5 K. Calcular a massa molecular do composto.

7.7 (b) A adição de 5,00 g de um composto a 250 g de naftaleno provocou um abaixamento crioscópico de 0,780 K. Calcular a massa molecular do composto.

7.8 (a) A pressão osmótica de uma solução aquosa, a 300 K, é 120 kPa. Calcular o ponto de congelamento da solução.

7.8 (b) A pressão osmótica de uma solução de um composto em metilbenzeno (tolueno) a 288 K é 99,0 kPa. Calcular o ponto de congelamento da solução.

7.9 (a) Um vaso de 5,0 L está dividido em dois compartimentos de iguais tamanhos. O da esquerda contém nitrogênio a 1 atm e 25°C; o da direita tem hidrogênio nas mesmas condições de temperatura e pressão. Calcular a entropia de mistura e a energia de Gibbs de mistura no processo que ocorre pela remoção da separação entre os compartimentos. Admitir comportamento de gás perfeito.

7.9 (b) Um vaso de 250 mL está dividido em dois compartimentos de iguais volumes. No da esquerda está o argônio, a 100 kPa e 0°C. No da direita, o neônio nas mesmas condições de temperatura e pressão. Calcular a entropia de mistura e a energia de Gibbs de mistura no processo provocado pela remoção da separação entre os compartimentos. Admitir comportamento de gás perfeito.

7.10 (a) O ar é uma mistura cuja composição foi mencionada no Exercício proposto 1.5. Calcular a entropia de mistura na preparação de uma amostra de ar a partir dos componentes gasosos puros, com o comportamento de gases perfeitos.

7.10 (b) Calcular a energia de Gibbs, a entropia e a entalpia na mistura de 1,00 mol de C_6H_{14} (hexano, líquido) com 1,00 mol de C_7H_{16} (heptano, líquido), a 298 K. Admitir que a solução resultante seja ideal.

7.11 (a) Que proporções de hexano e heptano se devem misturar (a) em fração molar e (b) em massa para que a entropia de mistura seja um máximo?

7.11 (b) Que proporções de benzeno e tolueno se devem misturar (a) em fração molar e (b) em massa para que a entropia de mistura seja um máximo?

7.12 (a) Com a lei de Henry e os dados da Tabela 7.1, calcule a solubilidade (em molalidade) do CO_2 em água, a 25°C, quando a sua pressão parcial é (a) 0,10 atm e (b) 1,00 atm.

7.12 (b) As frações molares do N_2 e do O_2 , no ar atmosférico no nível do mar, são aproximadamente 0,78 e 0,21. Calcular as molalidades do nitrogênio e do oxigênio na solução formada num vaso aberto, cheio com água, a 25°C.

7.13 (a) Uma unidade para gaseificar água, de uso doméstico, proporciona dióxido de carbono sob pressão de 5,0 atm. Estimar a molaridade do gás na água gaseificada.

7.13 (b) Depois de algumas semanas de uso, a pressão do gás na unidade mencionada no exercício anterior caiu a 2,0 atm. Estimar a molaridade do gás na água que a unidade gaseifica com esta pressão.

7.14 (a) Calcular o ponto de congelamento da água num copo de 250 cm^3 contendo 7,5 g de sacarose dissolvidos.

7.14 (b) Calcular o ponto de congelamento da água num copo de 200 cm^3 contendo 10 g de glicose dissolvidos.

7.15 (a) A entalpia de fusão do antraceno é 28,8 kJ mol^{-1} e o seu ponto de fusão é 217°C. Calcular a solubilidade ideal do antraceno no benzeno, a 25°C.

7.15 (b) Estimar a solubilidade ideal do chumbo no bismuto, a 280°C, sabendo que o seu ponto de fusão é 327°C e a entalpia de fusão 5,2 kJ mol^{-1} .

7.16 (a) As pressões osmóticas de soluções de poliestireno em tolueno foram medidas a 25°C. Cada pressão, na tabela seguinte, está expressa em termos da altura de uma coluna do solvente de densidade 1,004 g cm^{-3} :

$c/(\text{g L}^{-1})$	2,042	6,613	9,521	12,602
h/cm	0,592	1,910	2,750	3,600

Estimar a massa molar do polímero.

7.16 (b) A massa molar de uma enzima foi determinada pela medida das pressões osmóticas, a 20°C, de soluções da enzima em água e extrapolação dos dados até a concentração nula. Obtiveram-se os seguintes dados:

$c/(\text{mg cm}^{-3})$	3,221	4,618	5,112	6,722
h/cm	5,746	8,238	9,119	11,990

Calcular a massa molar da enzima.

7.17 (a) As substâncias A e B são ambas líquidos voláteis com $p_A^* = 300$ torr, $p_B^* = 250$ torr e $K_B = 9,00$ torr (as concentrações exprimem-se em frações molares). Quando $x_A = 0,9$, $b_B = 2,22$ mol kg^{-1} , $p_A = 250$ torr e $p_B = 25$ torr. Calcular as atividades e os coeficientes de atividade de A e de B. Para A, usar as frações molares e a lei de Raoult; para B, as frações molares, e também as molalidades, e a lei de Henry.

7.17 (b) A 293 K se tem $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 0,02308$ atm e $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,02239$ atm numa solução que tem 0,122 kg de soluto não-volátil ($M = 241$ g mol^{-1}) dissolvido em 0,920 kg de água. Calcular a atividade e o coeficiente de atividade da água na solução.

7.18 (a) Uma solução diluída de bromo em tetracloreto de carbono comporta-se como solução diluída ideal. A pressão de vapor do CCl_4 puro é 33,85 torr, a 298 K. A constante da lei de Henry quando a concentração de Br_2 é expressa em fração molar é 122,36 torr. Calcular a pressão de vapor de cada componente, a pressão total e a composição da fase vapor quando a fração molar do Br_2 for 0,050, admitindo que, nesta concentração, a solução tenha comportamento ideal.

7.18 (b) O benzeno e o tolueno formam soluções quase ideais. O ponto de ebulição do benzeno puro é 80,1°C. Calcular o potencial químico do benzeno em relação ao do benzeno puro quando $x_{\text{benzeno}} = 0,30$ no ponto de ebulição. Se o coeficiente de atividade do benzeno nesta solução fosse, na realidade, igual a 0,93 e não a 1,00, qual seria a pressão de vapor do benzeno?

7.19 (a) A medição das composições das fases líquida e vapor em equilíbrio de soluções de acetona (A) e metanol (M) mostrou que, a 57,2°C, sob pressão de 1 atm, tem-se $x_A = 0,400$ quando $y_A = 0,516$. Calcular as atividades e os coeficientes de atividade dos dois componentes desta solução com base na lei de Raoult. As pressões de vapor dos componentes puros, na temperatura mencionada, são: $p_A^* = 796$ torr e $p_M^* = 551$ torr. (No enunciado, x_A é a fração molar no líquido e y_A a fração molar correspondente no vapor.)

7.19 (b) A medição das composições das fases líquida e vapor em equilíbrio, de uma solução binária a 30°C e 1,00 atm, mostrou que $x_A = 0,220$ quando $y_A = 0,314$. Calcular as atividades e os coeficientes de atividade dos dois componentes da solução com base na lei de Raoult. As pressões de vapor dos componentes puros, na temperatura mencionada, são: $p_A^* = 73,0$ kPa e $p_B^* = 92,1$ kPa. (No enunciado, x_A é a fração molar no líquido e y_A a fração molar correspondente no vapor.)

Problemas

Problemas numéricos

7.1 A tabela seguinte dá as frações molares do tolueno (A) nas fases líquida e vapor em equilíbrio com soluções de butanona, a 303,15 K e sob a pressão total p . Admitir que o vapor seja gás perfeito e calcular as pressões parciais de cada componente. Fazer o gráfico dessas pressões contra as frações molares na solução líquida e estimar as constantes da lei de Henry para cada componente.

x_A	0	0,0898	0,2476	0,3577	0,5194	0,6036	0,7188
y_A	0	0,0410	0,1154	0,1762	0,2772	0,3393	0,4450
p/kPa	36,066	34,121	30,900	28,626	25,239	23,402	206984
x_A	0,8019	0,9105	1				
y_A	0,5435	0,7284	1				
p/kPa	18,592	15,496	12,295				

7.2 O volume de uma solução de NaCl em água, a 25°C, medido em diversas molalidades b , ajusta-se à seguinte expressão:

$$V/\text{cm}^3 = 1003 + 16,62b + 1,77b^{3/2} + 0,12b^2$$

onde V é o volume da solução que tem 1,00 kg de água e b simboliza $b/b^\ominus$. Calcular o volume parcial molar de cada componente numa solução de molalidade 0,100 mol kg^{-1} .

7.3 A 18°C, o volume total de uma solução de MgSO_4 em 1,000 kg de água ajusta-se à expressão

$$V/\text{cm}^3 = 1001,21 + 34,69(b - 0,070)^2$$

onde b simboliza $b/b^\ominus$. Calcular os volumes parciais molares do sal e do solvente numa solução de molalidade 0,050 mol kg^{-1} .

7.4 As densidades de soluções de sulfato de cobre(II) em água, a 20°C, variam com a concentração conforme a tabela seguinte. Determinar os volumes parciais molares do CuSO_4 nestas concentrações e fazer o gráfico correspondente.

$m(\text{CuSO}_4)/\text{g}$	5	10	15	20
$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	1,051	1,107	1,167	1,230

Nesta tabela, $m(\text{CuSO}_4)$ é a massa de CuSO_4 dissolvida em 100 g de solução.

7.5 Que proporções de etanol e de água devem ser misturadas para se ter 100 cm^3 de solução a 50% ponderais de etanol? Que variação de volume se provoca pela adição de 1,00 cm^3 de etanol a esta solução? (Use os dados da Fig. 7.1.)

7.6 A tabela seguinte dá as pressões de vapor de soluções de iodoetano (I) e acetato de etila (A) a 50°C. Calcular os coeficientes de atividade dos dois componentes com base (a) na lei de Raoult e (b) na lei de Henry, tomando I como o soluto.

x_1	0	0,0579	0,1095	0,1918	0,2353
p_1/torr	0	20,0	52,7	87,7	105,4
p_A/torr	280,4	266,1	252,3	231,4	220,8
x_1	0,3718	0,5478	0,6349	0,8253	0,9093
p_1/torr	155,4	213,3	239,1	296,9	322,5
p_A/torr	187,9	144,2	122,9	66,6	38,2

7.7 A energia de Gibbs em excesso de soluções de metilcicloexano (MCH) e tetraidrofurano (THF) a 303,15 K ajusta-se à expressão

$$G^E = RTx(1-x)\{0,4857 - 0,1077(2x-1) + 0,0191(2x-1)^2\}$$

onde x é a fração molar do metilcicloexano. Calcular a energia de Gibbs de mistura quando se prepara solução de 1,00 mol de metilcicloexano em 3,00 mol de tetraidrofurano.

Problemas teóricos

7.8 A energia de Gibbs em excesso, numa certa mistura binária, é dada por $gRTx(1-x)$, onde g é constante e x a fração molar do soluto A. Achar a expressão do potencial químico de A na mistura e fazer o gráfico da sua variação com a composição.

7.9 A partir da equação de Gibbs-Duhem, deduza a equação de Gibbs-Duhem-Margules

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B}\right)_{p,T}$$

onde f é a fugacidade. Use a relação para mostrar que, quando as fugacidades são substituídas pelas pressões, a lei de Raoult se aplica a um dos componentes sempre que for válida para o outro componente.

7.10 Use a equação de Gibbs-Duhem para mostrar que o volume parcial molar (ou qualquer grandeza parcial molar) de um componente B pode ser calculado a partir do volume parcial molar (ou outra grandeza parcial molar) do componente A, se este for conhecido em função da composição. Vale então a equação

$$V_B = V_B^* + \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} dV_A$$

7.11 Use a equação de Gibbs-Helmholtz para achar a expressão de $d \ln x_A$ em função de dT . Integre então $d \ln x_A$ de $x_A = 0$ até um valor qualquer. Integre então o segundo membro da equação entre a temperatura de transição do líquido puro A até a mesma temperatura na solução. Mostre que, se a entalpia da transição for constante, obtêm-se as Eqs. 30 e 33.

7.12 O "coeficiente osmótico", ϕ , define-se como $\phi = -(x_A/x_B) \ln a_A$. Fazendo $r = x_B/x_A$ e com a equação de Gibbs-Duhem, mostrar que se pode calcular a atividade de B a partir da atividade de A, conhecida em função da composição mediante a fórmula

$$\ln\left(\frac{a_B}{r}\right) = \phi - \phi(0) + \int_0^r \left(\frac{\phi-1}{r}\right) dr$$

7.13 Mostrar que a pressão osmótica de uma solução é dada por

$$\Pi V = -RT \ln a_A$$

A partir desta fórmula, mostrar que se a concentração da solução for baixa, tem-se

$$\Pi V = \phi RT[B]$$

e então que se pode ter o coeficiente osmótico ϕ (definido no Problema 7.12) por osmometria.

Problemas propostos por Carmen Giunta e Charles Trapp

7.14 As misturas de cicloexano e diversos alcanos de cadeias compridas foram investigadas por Aminabhavi *et al.* [T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. I. Aralaguppi, J. D. Ortego e K. C. Hansen, *J. Chem. Eng. Data* 41, 526 (1996)]. Entre os dados publicados figuram os das densidades das soluções de cicloexano e pentadecano em função da fração molar do cicloexano (x_c) a 298,15 K.

x_c	0,6965	0,7988	0,9004
$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	0,7661	0,7674	0,7697

Calcular o volume parcial molar de cada componente na solução que tem a fração molar do cicloexano igual a 0,7988.

7.15 As soluções de ácido propiônico e vários outros líquidos orgânicos foram investigadas por Comelli e Francesconi [F. Comelli e R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* 41, 101 (1996)]. Segundo a publicação, o volume em excesso na mistura de ácido propiônico e oxana exprime-se por $V^E = x_1 x_2 \{a_0 + a_1 (x_1 - x_2)\}$, onde x_1 é a fração molar do ácido propiônico, x_2 a da oxana, $a_0 = -2,4697 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $a_1 = 0,0608 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A densidade do ácido propiônico, na temperatura da experiência, 313,15 K, é $0,97174 \text{ g cm}^{-3}$ e a da oxana, $0,86398 \text{ g cm}^{-3}$. (a) Deduzir a expressão do volume parcial molar de cada componente na temperatura mencionada. (b) Calcular o volume parcial molar de cada componente na solução equimolecular.

7.16 O equilíbrio líquido-vapor do triclorometano e do 1,2-epoxibutano foi estudado a várias temperaturas [R. Francesconi, B. Lunelli e F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data* 41, 310 (1996)]. Entre os dados figuram as seguintes medidas das frações molares do triclorometano na fase líquida (x_T) e na fase vapor (y_T), a 298,15 K, em função da pressão.

p/kPa	23,40	21,75	20,25	18,75	18,15	20,25	22,50	26,30
x_T	0	0,129	0,228	0,353	0,511	0,700	0,810	1
y_T	0	0,065	0,145	0,285	0,535	0,805	0,915	1

Calcular os coeficientes de atividade dos dois componentes tomando por base a lei de Raoult.

7.17 O equilíbrio líquido-vapor do cicloexanol com diversos gases, a pressões elevadas, foi bastante investigado [J.-T. Chen e M.-J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 41, 339 (1996)]. Entre os dados publicados figuram as seguintes medidas das frações molares do cicloexanol na fase vapor (y_{cic}) e na fase líquida (x_{cic}), a 393,15 K, em função da pressão.

p/bar	10,0	20,0	30,0	40,0	60,0	80,0
y_{cic}	0,0267	0,0149	0,0112	0,00947	0,00835	0,00921
x_{cic}	0,9741	0,9464	0,9204	0,892	0,836	0,773

Determinar a constante da lei de Henry para o CO_2 no cicloexanol e calcular o coeficiente de atividade do CO_2 .

7.18 A Eq. 36 mostra que a solubilidade é função exponencial da temperatura. Os dados na seguinte tabela dão a solubilidade, S , do acetato de cálcio em água, em função da temperatura.

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80
$S/(\text{mol L}^{-1})$	36,4	34,9	33,7	32,7	31,7

Determinar a qualidade do ajustamento dos dados à exponencial $S = S_0 e^{\tau/\theta}$, e estime os valores de S_0 e τ . Expressar estas constantes em termos das propriedades do soluto.

Respostas de problemas selecionados

- 7.1 $K_A = 15,58 \text{ kPa}$, $K_B = 47,03 \text{ kPa}$.
7.2 $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (NaCl), $18,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (H_2O).
7.3 $-1,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (MgSO_4), $18,04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (H_2O).
7.4 $12,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
7.5 57,9 mL de etanol, 45,8 mL de água, $0,96 \text{ cm}^3$.
7.6 (b) $K_A = 450 \text{ torr}$, $K_I = 465 \text{ torr}$.
7.7 $-4,6 \text{ kJ}$.
7.8 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + gRTx_B^2$.
7.10 $V_B(x_A, x_B) = V_B(0,1) - \int_{V_A(0)}^{V_A(x_A)} \{x_A dV_A / (1 - x_A)\}$.
7.14 $V_{\text{cic}} = 109,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{\text{polímero}} = 279,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
7.15 (a) $V_1 = V_{m,1} + a_0x_2^2 + a_1(3x_1 - x_2)x_2^2$, $V_2 = V_{m,2} + a_0x_1^2 + a_1(x_1 - 3x_2)x_1^2$; (b) $V_1 = 75,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_2 = 99,06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
7.16 Para $x_T = 0,228, 0,511, 0,810$, $\gamma_T = 0,490, 0,723, 0,966$ e $\gamma_E = 1,031, 0,920, 0,497$.
7.17 $K_H = 371 \text{ bar}$; em $p = 60,0 \text{ bar}$, $\gamma_{\text{CO}_2} = 0,98$.
7.18 $S_0 = 19,89 \text{ mol L}^{-1}$, $\tau = 165 \text{ K}$; o ajustamento é bom, $R = 0,99978$.