

- **Gás Ideal (1)**

Para um gás, uma equação de estado é uma relação entre pressão ( $P$ ), volume ( $V$ ), temperatura ( $T$ ) e composição ou número de mols ( $n$ ). O primeiro passo para a determinação de uma equação de estado para gases foi feita por Boyle, que encontrou experimentalmente (1660) que a temperatura constante o volume de uma quantidade fixa de gás é inversamente proporcional a sua pressão. Posteriormente (1787), Charles descobriu que a volume constante, a pressão exercida de uma quantidade fixa de gás é função linear da temperatura. As duas leis podem ser escritas da seguinte forma:

A temperatura constante:

$$P = \frac{A}{V} \quad (\text{Lei de Boyle})$$

A volume constante:

$$P = BT \quad (\text{Lei de Charles})$$

Onde  $A$  e  $B$  são constantes.

Portanto,

$$A = PV \quad \text{e} \quad B = \frac{P}{T}$$

Calculando as derivadas parciais,

Para a lei de Boyle:

$$P = \frac{A}{V} \Rightarrow (dP)_T = d\left(\frac{A}{V}\right)_T$$
$$dP = -A \frac{dV}{V^2} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{A}{V^2} = -\frac{P}{V}}$$

Para a lei de Charles:

$$P = BT \Rightarrow (dP)_V = d(BT)_V$$
$$dP = BdT \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = B = \frac{P}{T}}$$

Usando a equação fundamental a derivadas parciais,

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

E substituindo os valores acima,

$$dP = -\frac{P}{V}dV + \frac{P}{T}dT$$

Ou,

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Integrando,

$$\ln P + \ln V = \ln T + \ln e^I$$

Onde  $I$  é uma constante de integração, ou

$$PV = Te^I$$

Se a massa do gás considerado é 1 mol, a constante  $e^I$  é universalmente designada  $R$ , a constante dos gases, e o seguinte é a lei dos gases ideais,

$$PV = RT$$

O fato de que a constante  $R$  tem o mesmo valor, independente do gás considerado, segue da observação de Avogadro (1811) que sob condições fixas de temperatura e pressão, volumes iguais de qualquer gás contêm o mesmo número de moléculas. Já que a temperatura e pressão constantes o volume é proporcional a quantidade de gás, a equação assume sua forma geral:

$$PV = nRT$$

Onde  $n$  é o número de mols.

A partir do fato que o volume de 1 mol de um gás ideal a 0°C (273,16 K) e 1 atm de pressão é 22,4141 litros, tem-se que,

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1(22,4141)}{1(273,16)} = 0,082055 \frac{L \cdot atm}{mol \cdot K}$$

Ou,

$$R = 8,31451 \frac{J}{mol \cdot K}$$

## • Potencial Químico de um Gás Ideal (2)

Como visto anteriormente, a variação da energia livre de Gibbs, para um sistema fechado de composição fixa, é dada pela equação:

$$dG = VdP - SdT$$

E, como estamos a temperatura constante,

$$dG = VdP$$

Para 1 mol de gás ideal,

$$dG = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P$$

Então, para uma mudança de pressão a temperatura constante  $T$  de  $P_1$  a  $P_2$ ,

$$G(P_2, T) - G(P_1, T) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Aqui, toma-se  $G(P_1, T)$  como referência.

Como visto anteriormente, é possível obter o valor da  $G$  de uma substância pura, em função da temperatura, a partir dos valores de calor específico e calores de transformação. Esse cálculo é a aplicação simples da definição de energia livre de Gibbs:  $G = H - TS$ .

Por isso, a referência aqui escolhida, chamada de estado-padrão, é o estado de 1 mol de gás puro a 1 atm de pressão a temperatura de interesse, facilmente calculada pela expressão  $G = H - TS$ . Essa energia livre de Gibbs de 1 mol de gás no estado-padrão  $G(P = 1 \text{ atm}, T)$  é designada  $G^0(T)$ , e assim, a energia livre de Gibbs de 1 mol de gás a uma pressão  $P$  é,

$$G(P, T) = G^0(T) + RT \ln P$$

Ou simplesmente,

$$G = G^0 + RT \ln P$$

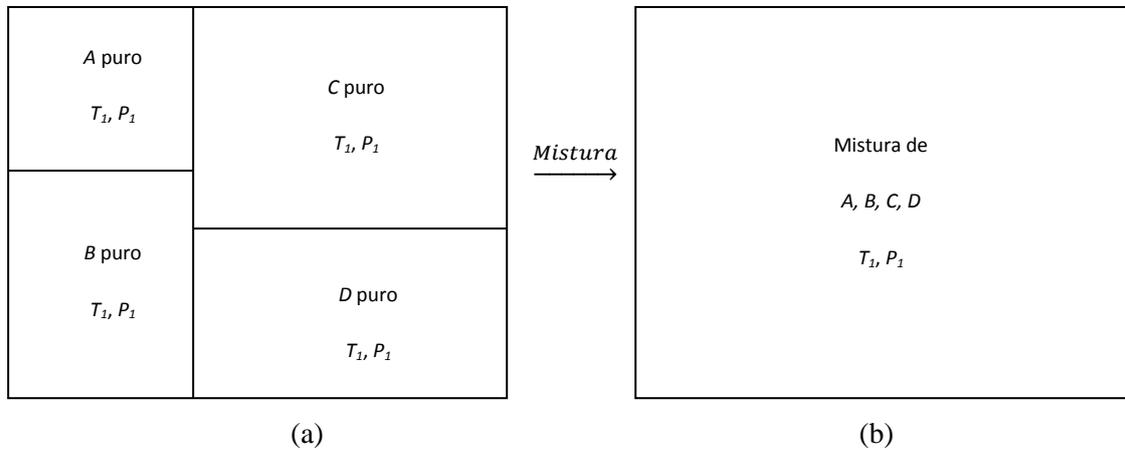
Como a energia livre de Gibbs de uma substância pura por mol também é seu potencial químico, tem-se,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P$$

## Propriedades das Misturas Gasosas Ideais

- **Potencial Químico das Misturas Gasosas Ideais (3)**

Para uma quantidade de gases ideais, o processo de mistura é a mudança de estado que acompanha o processo onde  $n_k$  moles de cada gás puro, a pressão  $P$  e temperatura  $T$ , são misturadas e formam uma solução homogênea a uma mesma temperatura e pressão total. A Figura 1 a seguir mostra esse processo.



**Figura 1– Ilustração do processo de mistura. (a) Situação inicial, os gases estão separados e cada um tem um número definido de moles a uma temperatura  $T_1$  e pressão  $P_1$ . (b) As partições são removidas e os componentes se misturam formando uma solução homogênea a uma mesma temperatura  $T_1$  e pressão total  $P_1$ .**

A condição inicial é representada pela Figura 1a. A caixa inicialmente contém os gases particionados em segmentos, cada um contendo um número de moles de um gás puro que forma a mistura. Por definição, o processo de mistura ocorre a temperatura e pressão constantes, o gás de cada compartimento está a temperatura  $T$  e pressão  $P$  da mistura final. Na Figura 1b as partições são removidas, os componentes se misturam e a mistura homogênea é formada. Tomando como base o componente  $k$ , inicialmente esse componente está em seu estado puro definido por  $(P, T)$ .

**Sabendo que as partículas de uma mistura gasosa ideal não interagem, toda a energia delas está associada com a energia cinética.** Portanto, na mistura, cada componente se comporta como se ele ocupasse o volume inteiro do sistema com nenhum outro componente presente. Se a pressão total é  $P$  então, de acordo com a lei de Dalton de pressões parciais, cada componente contribui a essa pressão em proporção relativa ao número de moléculas que ela representa. Cada componente exerce uma pressão parcial  $P_k$ ,

$$P_k = X_k P$$

Inicialmente, o componente  $k$  puro está a temperatura  $T$  e pressão  $P$ . Na mistura o componente  $k$  permanece a temperatura  $T$  e exerce uma pressão  $P_k = X_k P$ . Então, para as moléculas do componente  $k$ , a mistura é equivalente a uma expansão isotérmica de uma pressão inicial  $P$  a uma pressão final  $P_k$ . A mudança no potencial químico do componente  $k$  pode ser obtida integrando-se a equação a seguir:

$$d\mu_k = d\bar{G}_k = \bar{V}_k dP - \bar{S}_k dT + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i$$

Como a mistura é feita a temperatura e composição constantes,  $dT=0$  e  $dn_i=0$ .

$$d\mu_k = d\bar{G}_k = \bar{V}_k dP$$

O volume da mistura gasosa ideal é

$$V' = n_T \frac{RT}{P} = (n_1 + n_2 + \dots + n_k + \dots + n_c) \frac{RT}{P}$$

Da definição das grandezas molares parciais,

$$\bar{V}_k = \left( \frac{\partial V'}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = (1) \frac{RT}{P}$$

Substituindo esse resultado na equação fundamental e integrando,

$$\mu_k - \mu_k^0 = \int_{P^0=1}^{P_k} \bar{V}_k dP = \int_{P^0=1}^{P_k} \frac{RT}{P} dP = RT \ln P_k$$

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln P_k$$

Lembrando que  $P_k = X_k P$ ,

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln X_k + RT \ln P$$

Quando a pressão total é 1 atm, a expressão dos componentes presentes na mistura gasosa ideal torna-se:

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln X_k$$

## • Calor de Formação (2)

Para cada componente da mistura gasosa ideal,

$$\bar{G}_k = G_k^0 + RT \ln X_k + RT \ln P$$

Onde  $P$  é a pressão total da mistura gasosa na temperatura  $T$ . Dividindo a equação por  $T$  e derivando em função de  $T$  a pressão e composição constantes, tem-se,

$$\frac{\partial(\bar{G}_k/T)}{\partial T} = \frac{\partial(G_k^0/T)}{\partial T}$$

Pela equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\left[ \frac{\partial(\bar{G}_k/T)}{\partial T} \right]_{P,composição} = -\frac{\bar{H}_k}{T^2} \quad \text{e} \quad \left[ \frac{\partial(G_k^0/T)}{\partial T} \right]_{P,composição} = -\frac{H_k^0}{T^2}$$

Portanto,

$$\bar{H}_k = H_k^0$$

Ou seja, a entalpia molar parcial de um gás  $k$  em uma mistura gasosa ideal é igual à entalpia molar do gás  $k$  puro, então, a entalpia de uma mistura gasosa vale:

$$\Delta H_{mistura} = \sum_k n_k \bar{H}_k - \sum_k n_k H_k^0 = 0$$

Onde  $\Delta H_m$  é a variação na entalpia causada pelo processo de mistura dos componentes da mistura gasosa ideal – na condição pura em suas respectivas frações molares.

O valor nulo da entalpia (ou calor de formação) da mistura gasosa ideal é conseqüência do fato de que as partículas dos gases ideais que compõem a mistura não interagem entre si.

Raciocinando-se em termos de energia para ruptura de ligações dos componentes puros iniciais e energia de formação das ligações entre os componentes na mistura, resulta que o calor trocado com o meio externo na conformação da mistura (solução) é nulo (pois se trata de um balanço térmico a pressão constante). Isso significa que não há interação preferencial entre os componentes.

- **Equilíbrio de Membrana (4)**

A Figura 2 abaixo mostra dois recipientes (A, B), no qual cada um contém uma mistura gasosa ideal, separados por uma membrana  $M_k$  permeável somente ao componente  $k$  de ambas as misturas.

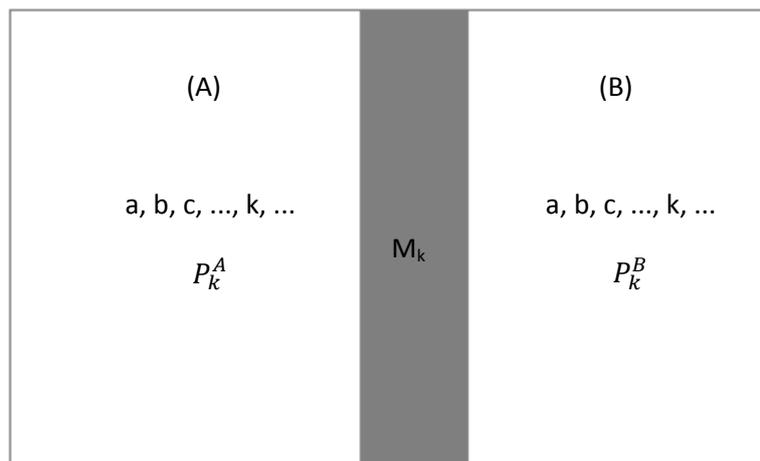


Figura 2– Ilustração das misturas gasosas ideais separadas por uma membrana semipermeável.

A condição fundamental de equilíbrio químico determina que para que haja equilíbrio entre o recipiente (A) e o recipiente (B), deve-se ter,

$$\mu_k^A = \mu_k^B$$

Ou seja,

$$\mu_k^0 + RT \ln P_k^A = \mu_k^0 + RT \ln P_k^B$$

Portanto,

$$P_k^A = P_k^B$$

Conclui-se que para que duas misturas, separadas por uma membrana semipermeável estejam em equilíbrio, as pressões parciais do gás permeável a essa membrana deve ser a mesma em ambas as misturas.

## • Volume

A variação de volume do estado inicial para o estado final pode ser descrita da seguinte forma:

*componentes isolados (estado inicial) → componentes misturados (estado final)*

Portanto,

$$\Delta V_{mistura}(\text{inicial} \rightarrow \text{final}) = V_{misturado} - V_{\text{não misturado}}$$

Ou seja, a variação do volume após o processo de mistura é a diferença entre a somatória dos volumes dos gases no estado misturado e a somatória dos volumes dos gases no estado não misturado,

$$\Delta V_{mistura} = \sum_k \frac{n_k RT}{P_k} - \sum_k \frac{n_k RT}{P'_k}$$

Se antes da mistura os gases estiverem a uma mesma pressão, ou seja,  $P'_1 = P'_2 = \dots = P'_k$ , tem-se,

$$P'_k = P$$

E sabe-se que,

$$P_k = X_k P \quad \text{e} \quad n_k = X_k n$$

Onde  $n$  é o número de moles de gás na mistura.

Substituindo na equação de variação de volume, tem-se,

$$\begin{aligned} \Delta V_{mistura} &= \sum_k \frac{X_k n RT}{X_k P} - \sum_k \frac{X_k n RT}{P} \\ \Delta V_{mistura} &= \frac{n RT}{P} - \frac{n RT}{P} \overbrace{\sum_k X_k}^1 = 0 \end{aligned}$$

Portanto, o volume do estado não misturado dos componentes de uma mistura gasosa ideal é igual ao volume do estado misturado.

- **Energia Livre de Gibbs (2)**

Sabendo que para cada componente da mistura gasosa ideal,

$$\bar{G}_k = G_k^0 + RT \ln P_k$$

E para cada componente antes da mistura gasosa,

$$G_k = G_k^0 + RT \ln P'_k$$

Onde  $P'_k$  é a pressão de  $k$  antes da mistura e  $P_k$  é a pressão parcial de  $k$  após a mistura.

Então, para o processo de mistura dos componentes, a mudança no estado do sistema pode ser descrita como:

*componentes isolados (estado inicial) → componentes misturados (estado final)*

Portanto,

$$\Delta G_{mistura}(inicial \rightarrow final) = G_{misturado} - G_{n\tilde{a}o\ misturado}$$

Assim,

$$\Delta G_{mistura} = \sum_k n_k \bar{G}_k - \sum_k n_k G_k$$

$$\Delta G_{mistura} = RT \sum_k n_k \ln \left( \frac{P_k}{P'_k} \right)$$

Se antes da mistura, os gases estiverem a mesma pressão, ou seja,  $P'_1 = P'_2 = \dots = P'_k$ , e a mistura é mantida a volume constante, como demonstrado anteriormente, a pressão total da mistura é igual a pressão dos gases antes da mistura, então,

$$P'_k = P$$

E,

$$P_k = X_k P$$

Portanto,

$$\frac{P_k}{P'_k} = X_k$$

Chegando a conclusão que,

$$\Delta G_{mistura} = RT \sum_k n_k \ln X_k$$

E como o valor de  $X_k$  é menor que 1,  $\Delta G_{mistura}$  tem um valor negativo, que implica no fato de que a mistura de gases ideais é um processo espontâneo (processo a  $P$  e  $T$  constantes).

Para um sistema binário A-B, a variação de energia livre de Gibbs na conformação da mistura torna-se:

$$\Delta G_{mistura} = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

No caso de 1 mol de mistura (ou 1 mol de solução), esta quantidade é denominada  $\Delta G_m$  e vale:

$$\Delta G_m = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

## • Entropia (2)

Como mostrado anteriormente,

$$\Delta H_{mistura} = 0$$

E,

$$\Delta G_{mistura} = \sum_k n_k RT \ln X_k$$

E, sabendo que,

$$\Delta G_{mistura} = \Delta H_{mistura} - T\Delta S_{mistura}$$

Tem-se,

$$\Delta S_{mistura} = -R \sum_k n_k \ln X_k$$

E, novamente, como o valor de  $X_k$  é menor que 1,  $\Delta S_{mistura}$  tem um valor positivo, que implica no fato de que a mistura de gases ideais é um processo espontâneo.

Para um sistema binário A-B, a variação de entropia na conformação da mistura torna-se:

$$\Delta S_{mistura} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

No caso de 1 mol de mistura (ou 1 mol de solução), esta quantidade é denominada  $\Delta S_m$  e vale:

$$\Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- **Energia Interna**

Sabendo que,

$$\Delta U_{mistura} = \Delta H_{mistura} - P\Delta V_{mistura}$$

E que,

$$\Delta V_{mistura} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta H_{mistura} = 0$$

Tem-se que,

$$\Delta U_{mistura} = 0$$

Ou seja, após o processo de mistura de gases ideais, não há variação em sua energia interna.

- **Energia Livre de Helmholtz**

Sabendo que,

$$\Delta A_{mistura} = \Delta U_{mistura} - T\Delta S_{mistura}$$

E que,

$$\Delta U_{mistura} = 0$$

E,

$$\Delta S_{mistura} = -R \sum_k n_k \ln X_k$$

Tem-se que,

$$\Delta A_{mistura} = 0 - T \left( -R \sum_k n_k \ln X_k \right) = RT \sum_k n_k \ln X_k$$

Para um sistema binário A-B, a variação de energia livre de Helmholtz na conformação da mistura torna-se:

$$\Delta A_{mistura} = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

No caso de 1 mol de mistura (ou 1 mol de solução), esta quantidade é denominada  $\Delta A_m$  e vale:

$$\Delta A_m = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

• **Observações Finais (3)**

Nota-se que as propriedades que são diferentes de zero ( $\Delta A_{mistura}$ ,  $\Delta S_{mistura}$  e  $\Delta G_{mistura}$ ) decorrem da mudança na entropia que o sistema sofre passando de um estado não misturado para um estado misturado. A variação de entropia calculada acima é a entropia produzida por um processo irreversível ( $\Delta G_{mistura}$  e  $\Delta A_{mistura}$  menores que zero).

A Figura 3 a seguir mostra, de forma resumida, as propriedades da mistura gasosa ideal.

Figura 3– Propriedades das misturas gasosas ideais

Potencial Químico	$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln X_k + RT \ln P$
Calor de Formação	$\Delta H_{mistura} = 0$
Equilíbrio de Membrana	$P_k^A = P_k^B$
Volume	$\Delta V_{mistura} = 0$
Energia Livre de Gibbs	$\Delta G_{mistura} = RT \sum_k n_k \ln X_k$
Entropia	$\Delta S_{mistura} = -R \sum_k n_k \ln X_k$
Energia Interna	$\Delta U_{mistura} = 0$
Energia Livre de Helmholtz	$\Delta A_{mistura} = RT \sum_k n_k \ln X_k$

**Bibliografia**

1. **Darken, Lawrence Stamper and Gurry, Robert Wilton.** *Physical chemistry of metals.* New York : McGraw-Hill, 1953. pp. 5-6.
2. **Gaskell, David R.** *Introduction to the thermodynamics of materials.* New York : Taylor & Francis, 2003. pp. 192-197.
3. **DeHoff, Robert T.** *Thermodynamics in materials science.* New York : McGraw-Hill, 1993. pp. 180-183.
4. **Cavallante, Ferdinando Luiz e Lucio, Alvaro.** *Físico-química metalúrgica.* São Paulo : ABM, 1977-80. p. 97.