Sequência

Vimos:

✓Sistema Fechado *vs* Sistema Aberto

✓$dG = f(P, T, n_i...)$

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

✓ $\overline{G}_i$; genericamente: $\overline{J}_i$

✓ $G_{sist} = \sum_{i=A}^{c} n_i \overline{G}_i$; $G_m = \sum_{i=A}^{c} x_i \overline{G}_i$

✓Critério de Espontaneidade e Critério de Equilíbrio

Sequência

- ✓ $\mu_i = \mu_i^o + RT\ln P_i$ **i** *puro* e em *solução ideal*
- ✓ Propriedades das Misturas Gasosas Ideais
  - $PV = nRT$; ΔH_m; ΔS_m; ΔG_m; $\mu_i = \mu_i^o + RT\ln P_i$
- ✓ Equilíbrio de Mistura Gasosa Ideal
- ✓ Diagrama de Ellingham

Misturas Gasosas Ideais

Equilíbrio - Misturas Simples e Complexas

Quanto vale o **Potencial Químico** de um **gás B ideal puro** numa temperatura **T**?

$$\text{Potencial Químico de B em solução} = \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_j \neq n_B} = \overline{G}_B$$

- para B em solução
- ou numa solução A-B-C...

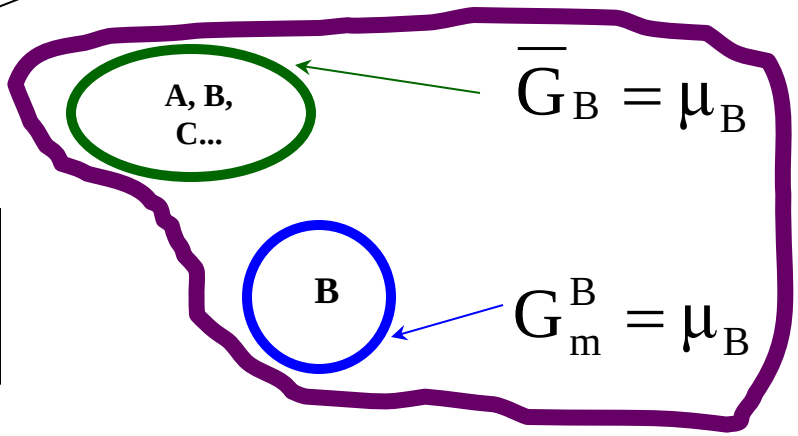
Misturas Gasosas Ideais

Equilíbrio - Misturas Simples e Complexas

Quanto vale o **Potencial Químico** de um **gás B ideal puro** numa temperatura **T**?

$$\text{Potencial Químico de B em solução} = \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_j \neq n_B} = \overline{G}_B$$

$$\text{Potencial Químico de B puro} = \mu_B = \frac{G_B}{n_B} = G_m^B$$



Notar que o símbolo "μ_B" é o mesmo para B *puro ou diluído.*

Misturas Gasosas Ideais

Equilíbrio - Misturas Simples e Complexas

Quanto vale o **Potencial Químico** de um **gás B ideal puro** numa temperatura **T**?

$$\text{Neste caso}: \mu_B = G_m^B = H_m^B - TS_m^B$$

$$\text{desde que}: G_B = H_B - TS_B$$

e

$$d\mu_B = dG_m^B = V_m^B dP - S_m^B dT$$

$$\text{desde que}: dG_B = V_B dP - S_B dT$$

Semelhança formal

Partindo de:

$$d\mu_B = dG_m^B = V_m^B dP - S_m^B dT$$

com T constante:

$$d\mu_B = V_m^B dP$$

Como para 1mol de Gás Ideal:

$$V_m^B = \frac{RT}{P}$$

$$d\mu_B = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \int_{\mu_B^o}^{\mu_B} d\mu_B = \int_{P^o}^{P} \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \mu_B - \mu_B^o = RT\,ln\frac{P}{P^o}$$

P^o é, portanto, a REFERÊNCIA $\Rightarrow$ P^o = 1 atm

μ^o é o potencial químico para o **Gás Ideal Puro** na temperatura **T**, a **1 atm**.

$$\text{RESULTA:}\quad \mu_B = \mu_B^o + RT\,ln P$$

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

Quando um gás **puro** é ideal, seu potencial químico vale:

$$\mu_B = \mu_B^o + RT\ln P$$

Quando se trata de uma **mistura de gases** formando uma **mistura gasosa ideal**, o potencial químico de cada gás **também** vale:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln P_i$$

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

Isso ocorre porque numa mistura gasosa ideal,
não há interação entre os componentes.

Note que a pressão do gás B (**P_B**) pode ser alterada por ações do ***meio externo*** *(p.ex: mudança de volume)* ou por mudanças da composição interna (***diluição*** ou ***concentração*** do gás no sistema, através de componentes que **não interagem** com o gás B não alterando as ***energias de ligação***).

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

Na mistura ideal, o gás B tem pressões parciais P_B ;
a diluição atua como a mudança de volume no caso o gás puro.

Exemplo: considere um recipiente contendo apenas 1 mol de $\mathbf{O_2}$, com $\mathbf{P_T = 0{,}2\ atm}$, na temperatura T. O potencial químico vale:

$$\mu_{O2} = \mu^o_{O2} + RT\ln P_{O2}.$$

Por outro lado, 1 mol de $\mathbf{O_2}$ do ar (gás ideal) com $P_T = 1$ atm, na mesma temperatura T, sendo a $P_{N2} = 0{,}8$ atm e $\mathbf{P_{O2} = 0{,}2\ atm}$ tem o mesmo μ_{O2} , que vale:

$$\mu_{O2} = \mu^o_{O2} + RT\ln P_{O2}.$$

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

A propriedade que mostra que **não há interação** entre os componentes é a **entalpia molar relativa total:** $\Delta H_m = 0$

(Explicado pelo balanço térmico entre as ligações químicas - iniciais e finais - dos componentes.)

A partir de: $\mu_B = \mu^o_B + RT\ln P_B$ demonstra-se que **:**

$\Delta H_m = 0$ para misturas ideais.

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

A **mistura gasosa ideal** tem outras propriedades além da validade da equação de potencial químico.

Tais propriedades estão apresentadas a seguir e envolvem o conceito de **Grandeza Molar Relativa Total**.

Como as propriedades **são válidas para solução ideal** ***Sólida, Líquida e Gasosa***, a discussão detalhada **será apresentada** no capítulo das Fases Condensadas.

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

Introdução: Grandeza Molar Relativa Total

Simbologia de Grandeza Molar Relativa Total → $\Delta J_m = ?$

A puro x_A

B puro x_B

... x_i...

$\Delta J_m = ?$ →

Solução A-B-...

1 mol

Grandeza Molar Relativa Total é a ***variação*** da *função termodinâmica* na conformação de ***1 mol*** de solução a partir de seus ***componentes puros***.

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

Introdução: Grandeza Molar Relativa Total

Simbologia de Grandeza Molar Relativa Total → $\Delta J_m = ?$

A puro	B puro	...
x_A	x_B	x_i...

$\Delta J_m = ?$ →

Solução A-B-...

1 mol

ΔJ_m :

ΔU_m **ΔH_m** **ΔS_m** **ΔG_m** **ΔA_m**

Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

$$PV = nRT$$

$$\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$\Delta H_m = 0$$

Obs.: Solução conformada a P constante $\Rightarrow \Delta H_m = Q_p$

$$P_i^{MA} = P_i^{MB} \Rightarrow \text{Equilíbrio}$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

A partir da equação de μ_i, obtém-se as demais propriedades (p.ex.: $\Delta H_m = 0$ é verificado usando-se a equação de Gibbs-Helmholtz !!).

$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

Cálculo de: $$\boxed{\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)}$$

a partir de: $$\boxed{\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i}$$

$$\Delta G_m = G_m - x_A\mu_A^o - x_B\mu_B^o = (x_A\mu_A + x_B\mu_B) - x_A\mu_A^o - x_B\mu_B^o$$

$$\Delta G_m = (x_A\mu_A^o + x_A RT \ln P_A) + (x_B\mu_B^o + x_B RT \ln P_B) - x_A\mu_A^o - x_B\mu_B^o$$

$$\Delta G_m = x_A RT \ln P_A + x_B RT \ln P_B$$

Quando $P_T = 1\,atm \Rightarrow P_A = x_A$ e $P_B = x_B$

$$\Rightarrow \Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

Cálculo de: $$\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

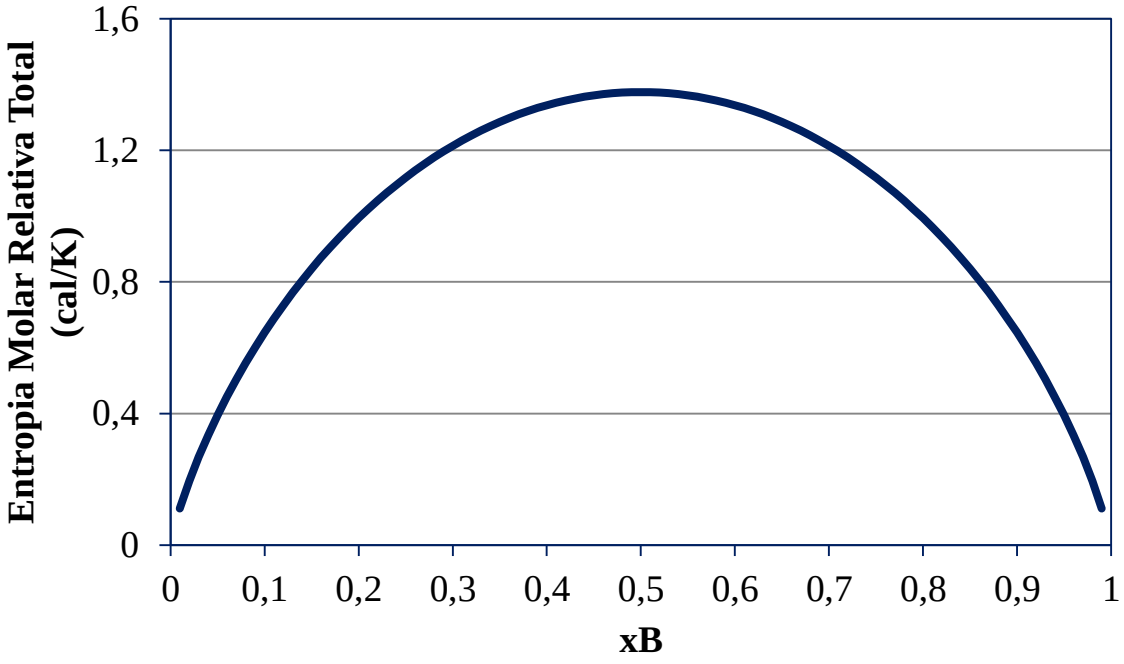
a partir de: $$\mu_i = \mu_i^o + RT\,ln P_i \quad \text{e} \quad \Delta H_m = 0$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta S_m = \frac{-\Delta G_m}{T} = \frac{-RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

$$\Delta S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



✓ A mesma expressão é obtida através da Termodinâmica Clássica.