Propriedades da Mistura Gasosa Ideal

(*Ref: p.180 e seguintes do DeHoff.*)

$$PV = nRT$$

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

$$\Delta H_m = 0$$

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

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

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

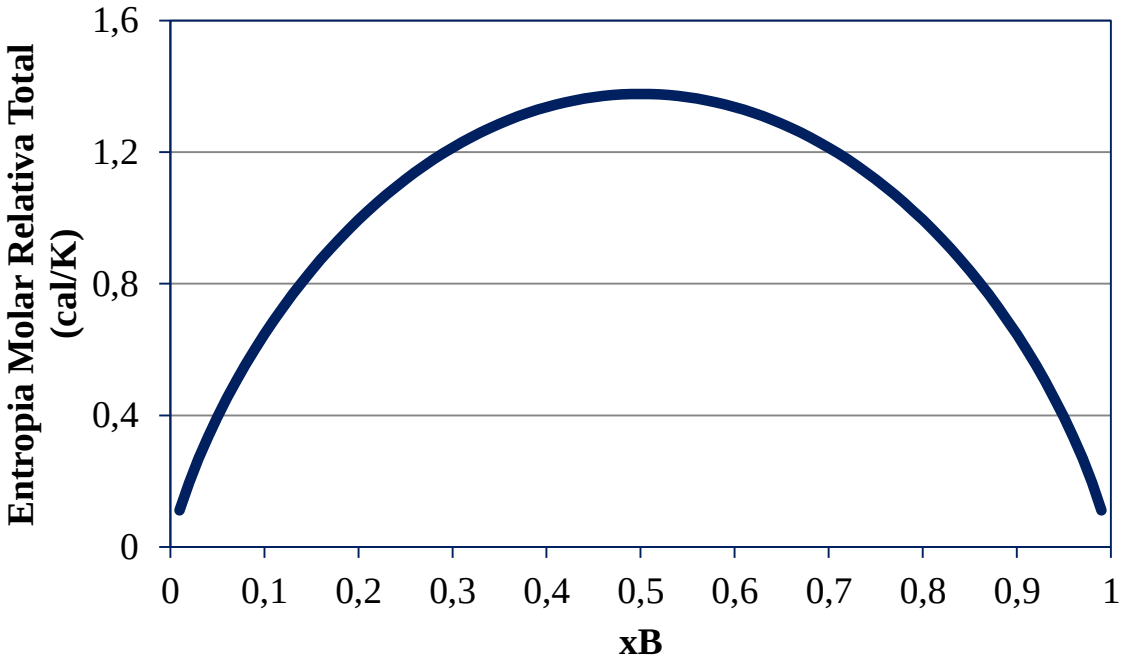
A partir da equação de μ_i, obtém-se as demais propriedades (p.ex.: $\Delta H_m = 0$ é verificado usando-se a equação de Gibbs-Helmholtz !!).

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

ΔS_m

A PARTIR DA TERMODINÂMICA CLÁSSICA

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

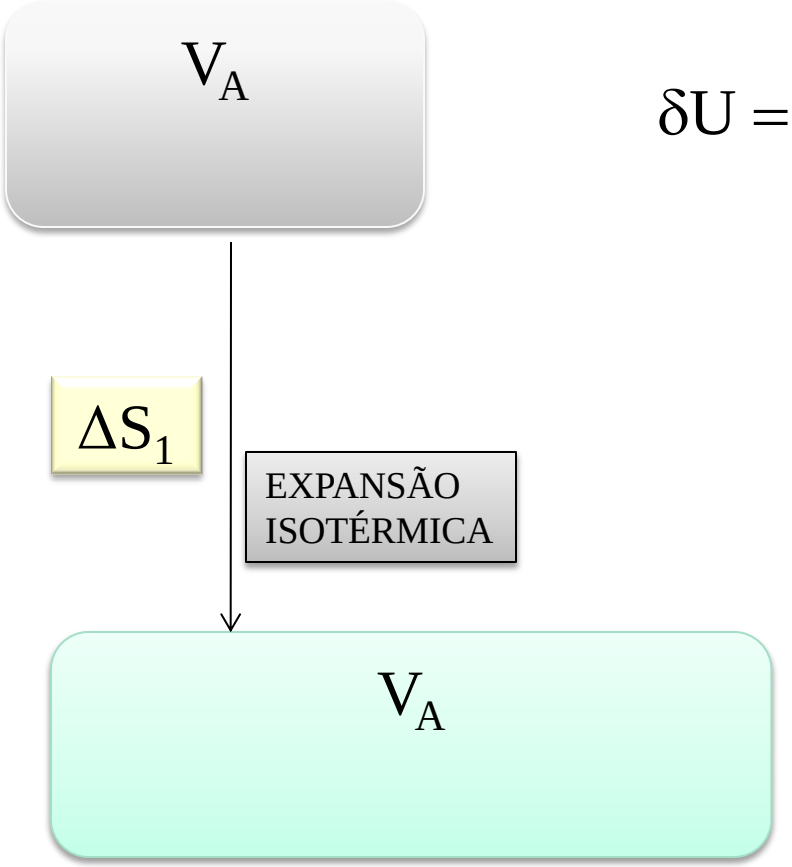


✓ A mesma expressão é obtida através da Termodinâmica Clássica.

Exercício - Entropia
(Conformação de Solução Ideal)

1. Calcular a variação de entropia na expansão de um gás ideal, a qual ocorre isotermicamente.

2. Dois gases ideais de volumes V_A e V_B são misturados isotermicamente. A mistura final possui volume $V_{fin} = V_A + V_B$. Calcular a variação de entropia desta transformação.



$$\Delta S = \int_{In}^{Fin} \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$\delta U = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$$

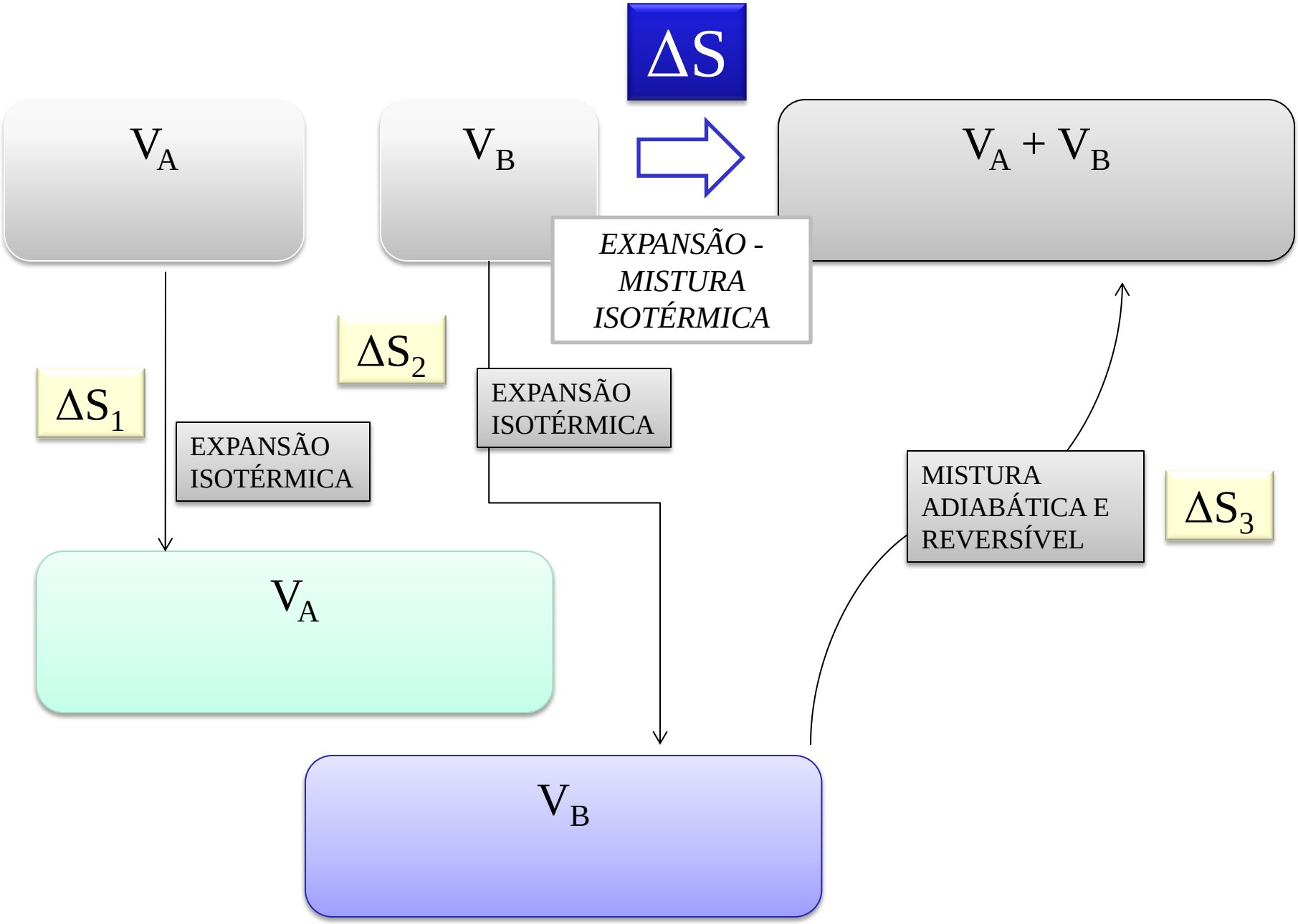
$$\delta q_{rev} + \delta w_{rev} = 0$$

$$\delta q_{rev} = -\delta w_{rev} = +PdV$$

$$\Delta S = \int_{In}^{Fin} \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n_A RTdV}{V.T}$$

$$\Delta S_1 = n_A R.ln \frac{V_2}{V_1}$$


ΔS
V_A
V_B
$V_A + V_B$
EXPANSÃO - MISTURA ISOTÉRMICA
ΔS_1
EXPANSÃO ISOTÉRMICA
ΔS_2
EXPANSÃO ISOTÉRMICA
MISTURA ADIABÁTICA E REVERSÍVEL
ΔS_3
V_A
V_B

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S = n_A R.ln \frac{V_{A,Fin}}{V_{A,In}} + n_B R.ln \frac{V_{B,Fin}}{V_{B,In}} + 0$$

$$\Delta S = R\left(n_A ln \frac{(V_{A,In} + V_{B,In})}{V_{A,In}} + n_B ln \frac{(V_{A,In} + V_{B,In})}{V_{B,In}} \right)$$

$$\Delta S = R[n_A ln \frac{(n_A RT/P + n_B RT/P)}{n_A RT/P} + n_B ln \frac{(n_A RT/P + n_B RT/P)}{n_B RT/P}]$$

$$\Delta S = R(n_A ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B ln \frac{n_A + n_B}{n_B})$$

$$\Delta S = R(n_A ln \frac{1}{x_A} + n_B ln \frac{1}{x_B})$$

$$\Delta S = -R(n_A ln\ x_A + n_B ln\ x_B)$$

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

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S = n_A R.ln \frac{V_{A,Fin}}{V_{A,In}} + n_B R.ln \frac{V_{B,Fin}}{V_{B,In}} + 0$$

$$\Delta S = R\left(n_A ln \frac{(V_{A,In} + V_{B,In})}{V_{A,In}} + n_B ln \frac{(V_{A,In} + V_{B,In})}{V_{B,In}} \right)$$

*Para gás ideal: a **fração molar** é igual à fração **volumétrica** e igual a **P parcial** (quando a pressão total é 1 atm).*

$$\Delta S = R(n_A ln \frac{1}{x_A} + n_B ln \frac{1}{x_B})$$

$$\Delta S = -R(n_A ln\ x_A + n_B ln\ x_B)$$

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

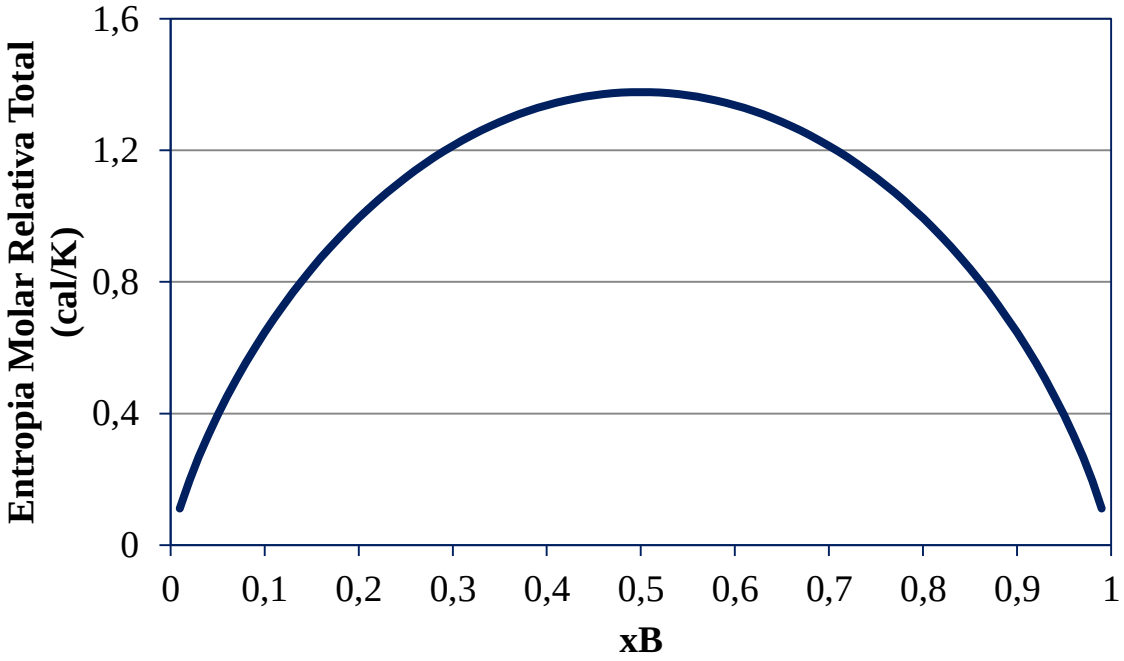
$$\boxed{\Delta S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}$$

Discussão:

Na mistura isotérmica de gases, de mesma pressão interna, e valendo PV = nRT – gás ideal, tem-se que $\mathbf{\Delta S_m}$*:*

- ✓ é positivo;
- ✓ independente da T (só depende no número de configurações – não há interação entre as moléculas de A e B);
- ✓ não é definida para os gases puros (x_A ou x_B = 0);
- ✓ é simétrica em relação à x_i = 0,5; note que as configurações são as mesmas para (*0,2*A + *0,8*B), ou (*0,2*B + *0,8*A).

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



- ✓ A mesma expressão é obtida através da Termodinâmica Estatística.
- ✓ Esta expressão também pode ser obtida por cálculo diferencial, grandezas molares e potencial químico. (*Ver p.180 e seguintes do DeHoff.*)