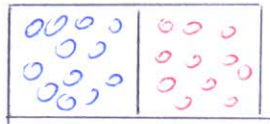


TERMODINÂMICA DE UMA SOLUÇÃO IDEAL

CASO: SOLUÇÃO BINÁRIA

Formação da solução a partir dos componentes puros a Te P const.



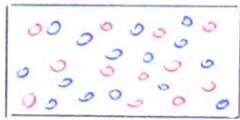
V_1 V_2
 n_1 n_2

MISTURA DE DOIS COMPONENTES

$$V_F = V_1 + V_2$$

No processo isotérmico: VARIAÇÃO DE ENTROPIA

$$\Delta S_i = n_i R \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) \quad ; \quad V_i = x_i V_F$$



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

$$\Delta S_{\text{mis}} = n_1 R \ln\left(\frac{V_F}{V_1}\right) + n_2 R \ln\left(\frac{V_F}{V_2}\right)$$

$$\Delta S_{\text{mis}} = n_1 R \ln(1/x_1) + n_2 R \ln(1/x_2)$$

ou

$$\Delta S_{\text{mis}} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) > 0$$

GENERALIZANDO

$$\Delta S_{\text{mis}} = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$x_i < 1$$

$$\Delta S_{\text{mis}} > 0$$

DELUÇAS VIA POTENCIAL QUÍMICO $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

$$\Delta G_{\text{mis}} = G - G^\circ = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^\circ)$$

ou

$$\Delta G_{\text{mis}} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad x_i < 1$$

< 0

$$\Delta G_{\text{mis}} < 0 \quad \text{processo espontâneo}$$

IMPLICAÇÕES $\Delta V_{\text{mis}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mis}}}{\partial P} \right)_{T, n_j}$

No caso ideal

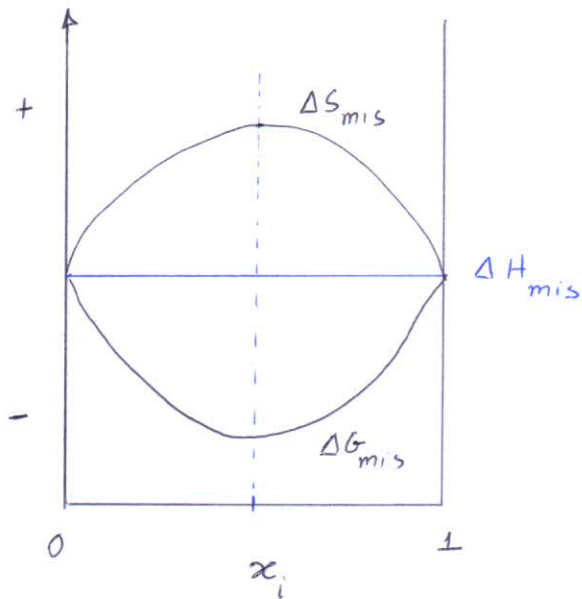
$$\Delta V_{\text{mis}} = 0 \quad (\text{SOLUÇAS IDEAL } T \text{ e } P \text{ CONST.})$$

$$\Delta S_{\text{mis}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mis}}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

Como $\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T \Delta S_{\text{mis}}$

$$\Delta H_{\text{mis}} = \Delta G_{\text{mis}} + T \Delta S_{\text{mis}} = RT \sum_i n_i \ln x_i - RT \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\Delta H_{\text{mis}} = 0$$



SOLUÇÃO NAS IDEAL

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad a_i = \text{atividade}$$

μ_i° : potencial químico padrão $a_i^\circ = 1$ (UNITÁRIA)

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln (a_i/x_i)$$

a_i/x_i : É UMA MEDIDA DO AFASTAMENTO DO COMPORTAMENTO IDEAL

COEFICIENTE DE ATIVIDADE

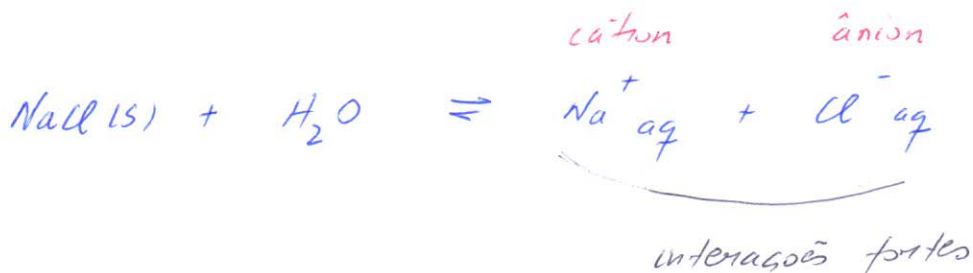
$$a_i = \gamma_i x_i$$

γ_i

(mede o grau de afastamento do comportamento ideal)

SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

" DISSOLUÇÃO DE SAIS EM UM SOLVENTE "



Potencial químico do eletrólito

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln a_{\pm}$$

\uparrow potencial químico iônico médio
 \uparrow ν nº de íons (cátions + ânions)
 \uparrow atividade iônica média

Se $a =$ atividade do eletrólito $a = a_{\pm}^{\nu}$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

Média geométrica entre cátion e ânion

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

$$m_{\pm} = m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

molalidade	a_{\pm} (NaCl)
10^{-4}	1,000
0,01	0,902
0,05	0,814
0,10	0,774
0,30	0,710
0,50	0,681
1,00	0,657

LEI LIMITE DE DEBYE - HÜCKEL

(SOLUÇÕES IÔNICAS DILUÍDAS)

Coefficiente de atividade iônica média

$$\gamma_{\pm} = (a_{\pm} / m_{\pm}) < 1$$

z_+ carga do cátion
 z_- carga do ânion

$$\log \gamma_{\pm} = - A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

I = Força iônica da solução

$$A = \text{CONST} \approx 0,509 \text{ (H}_2\text{O, 25}^\circ\text{C)}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

m_i : molaridade das espécies iônicas

z_i : carga em módulo

NaCl 1 molal

$$I = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = \frac{2}{2} = 1 \text{ molal}$$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

ELEVAÇÃO DO PONTO EBULIÇÃO COM ADIÇÃO SOLUTO (2)

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m$$

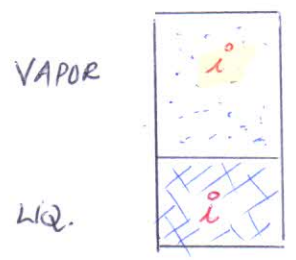
\uparrow molalidade
 \uparrow CONST. EBULIOSCÓPICA

$$m = \frac{M_2 \cdot 1000}{\bar{M}_2 \cdot M_1}$$

$$K_{eb} = \frac{R T_{eb}^2 \bar{M}_1}{1000 \Delta \bar{H}_v}$$

(só depende do soluto (1))

Questão Como deduzir a expressões acima?



condições de equilíbrio

$$\mu_i^v (\text{VAPOR}) = \mu_i (\text{LIQ.})$$

$$\text{mas } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\overset{\text{VAPOR}}{\mu_i^0} + RT \ln x_i^v = \overset{\text{LIQ.}}{\mu_i^0} + RT \ln x_i$$

Assim:

$$(\mu_i^0 - \mu_i^{0'}) = RT \ln (x_i^v / x_i) \quad (1)$$

Dividindo (1) por T e derivando em relação a T mantendo P const. TEMOS:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^o / T}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \mu_i^o' / T}{\partial T} \right)_P = R \left(\frac{\partial \ln(x_i' / x_i)}{\partial T} \right)_P$$

como $\mu_i = \bar{G}$ e $\left(\frac{\partial \bar{G} / T}{\partial T} \right)_P = - \frac{\bar{H}}{T^2}$

Eq. de Gibbs-Helmholtz

Entao

$$R \left(\frac{\partial \ln(x_i' / x_i)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\bar{H}_i}{T^2} - \left(- \frac{\bar{H}_i'}{T^2} \right)$$

ou

$$\left(\frac{\partial \ln(x_i' / x_i)}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad \text{ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DO SOLVENTE.} \quad (2)$$

CASO ESPECIAL: SOLUÇÃO DILUÍDA e/ SOLUTO NÃO VOLÁTIL

VAPOR → somente o soluto (1) $x_1' = 1$

Assim por (2)

$$\left(\frac{\partial \ln(1/x_1)}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (3)$$

Integrando a equação (3) considerando o limite $x_1 = 1$ (SOLV. PURO) $\Rightarrow T = T_0$ e b

$$\int_{x_1}^1 \partial \ln x_1 = - \left(\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \right) \int_T^{T_0} \frac{1}{T^2} \partial T$$

ΔT_{eb}

$$\ln x_1 = - \left(\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = - \left(\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \right) \left(\frac{T - T_0}{T T_0} \right)$$

CONSIDERANDO UMA SOLUÇÃO DILUÍDA $x_1 + x_2 = 1$

$$x_1 = 1 - x_2 \quad x_2: \text{FRACÇÃO MOLAR DO SOLUTO}$$

$$x_2 \rightarrow 0$$

$$\ln x_1 = \ln (1 - x_2) \approx -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{3} - \dots$$

$$\ln x_1 \approx -x_2 \quad ; \quad T T_0 \approx T_0^2$$

Assim: $x_2 \approx \left(\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \right) \frac{\Delta T_{eb}}{T_0^2}$

ou

$$\Delta T_{eb} = \left(\frac{R T_0^2}{\Delta \bar{H}_v} \right) x_2 \quad ; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \bar{M}_1}{\bar{M}_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta T_{eb} = \left(\frac{R T_0^2 \bar{M}_1}{1000 \Delta \bar{H}_v} \right) \cdot m$$

$$m = \frac{m_2 \cdot 1000}{\bar{M}_2 \cdot M_1}$$