



METMAT

# TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES



# Propriedades Molares Parciais

# Propriedades Molares Parciais

É a variação da propriedade  $Z'$  quando se agrega um mol de componente  $i$  a uma grande massa de sistema de tal forma que temperatura, pressão e a composição química permanecem constantes

$$\bar{Z}_i = \left( \frac{\partial Z'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_j}$$

**É o comportamento termodinâmico de uma substância em solução**

**Energia Livre de Gibbs Molar parcial**

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_j} = \mu_i$$

**Para a solução**

$$G' = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots + n_j \bar{G}_j = \sum n_i \cdot \bar{G}_i = \sum n_i \cdot \mu_i$$

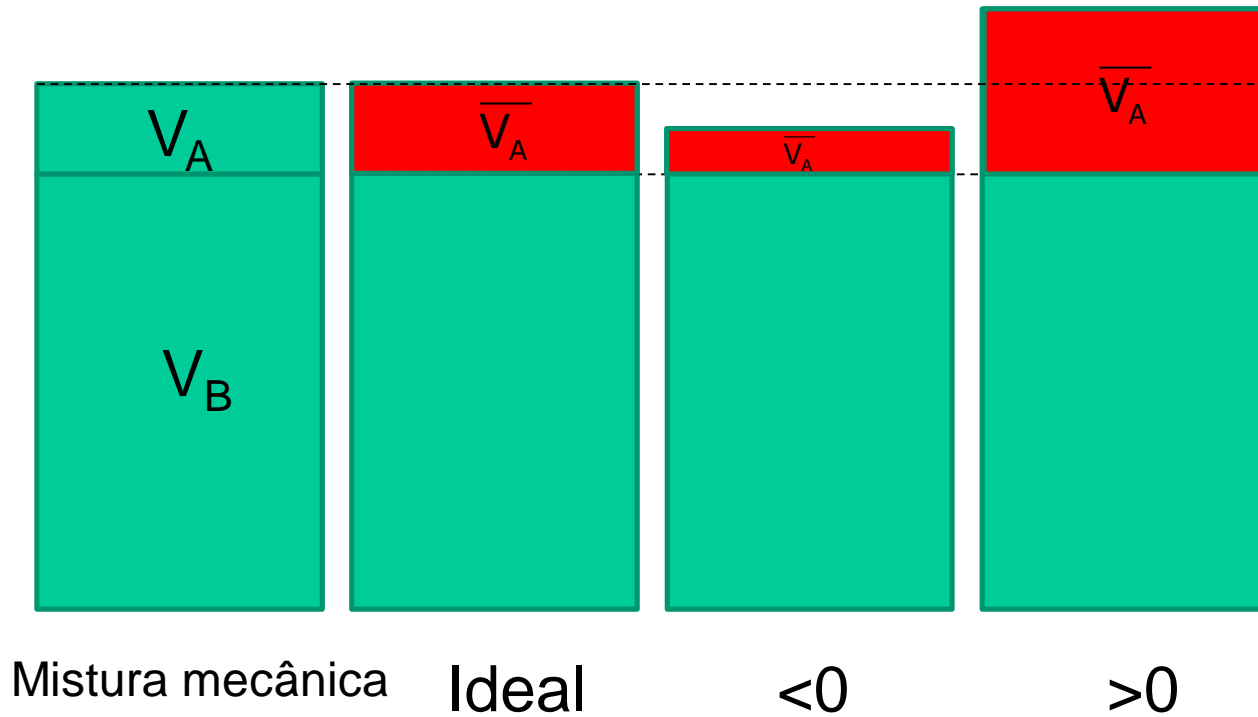
**Normalizando para  $n_i$  ( $:n_i$ )**

$$G_{solução} = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 + \dots + X_j \bar{G}_j = \sum X_i \bar{G}_i = \sum X_i \cdot \mu_i$$

# Propriedades Molares Parciais

**Volume Molar Parcial**  $\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$

**Volume Molar V**  
 $V = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 + \dots + X_i \bar{V}_i$



# Propriedades Molares Parciais

energia livre molar parcial

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

energia livre de Gibbs molar G

$$\left\{ \begin{array}{l} G = X_1 \bar{G}_1 + X_2 \bar{G}_2 + \dots + X_i \bar{G}_i \\ G = X_1 \cdot \mu_1 + X_2 \cdot \mu_2 + \dots + X_i \cdot \mu_i \end{array} \right.$$

Entropia molar parcial

$$\bar{S}_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

entropia molar S

$$S = X_1 \bar{S}_1 + X_2 \bar{S}_2 + \dots + X_i \bar{S}_i$$

entalpia molar parcial

$$\bar{H}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

entalpia molar H

$$H = X_1 \bar{H}_1 + X_2 \bar{H}_2 + \dots + X_i \bar{H}_i$$

# Propriedades Molares Parciais

**Equação de Gibbs-Duhem**

$$\sum X_i \cdot d\bar{Z}_i = 0$$

$$X_1 \cdot d\bar{H}_1 + X_2 \cdot d\bar{H}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{H}_n = 0$$

$$X_1 \cdot d\bar{S}_1 + X_2 \cdot d\bar{S}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{S}_n = 0$$

$$X_1 \cdot d\bar{G}_1 + X_2 \cdot d\bar{G}_2 + \dots + X_n \cdot d\bar{G}_n = 0$$

**Pode-se demonstrar que para uma solução binária:**

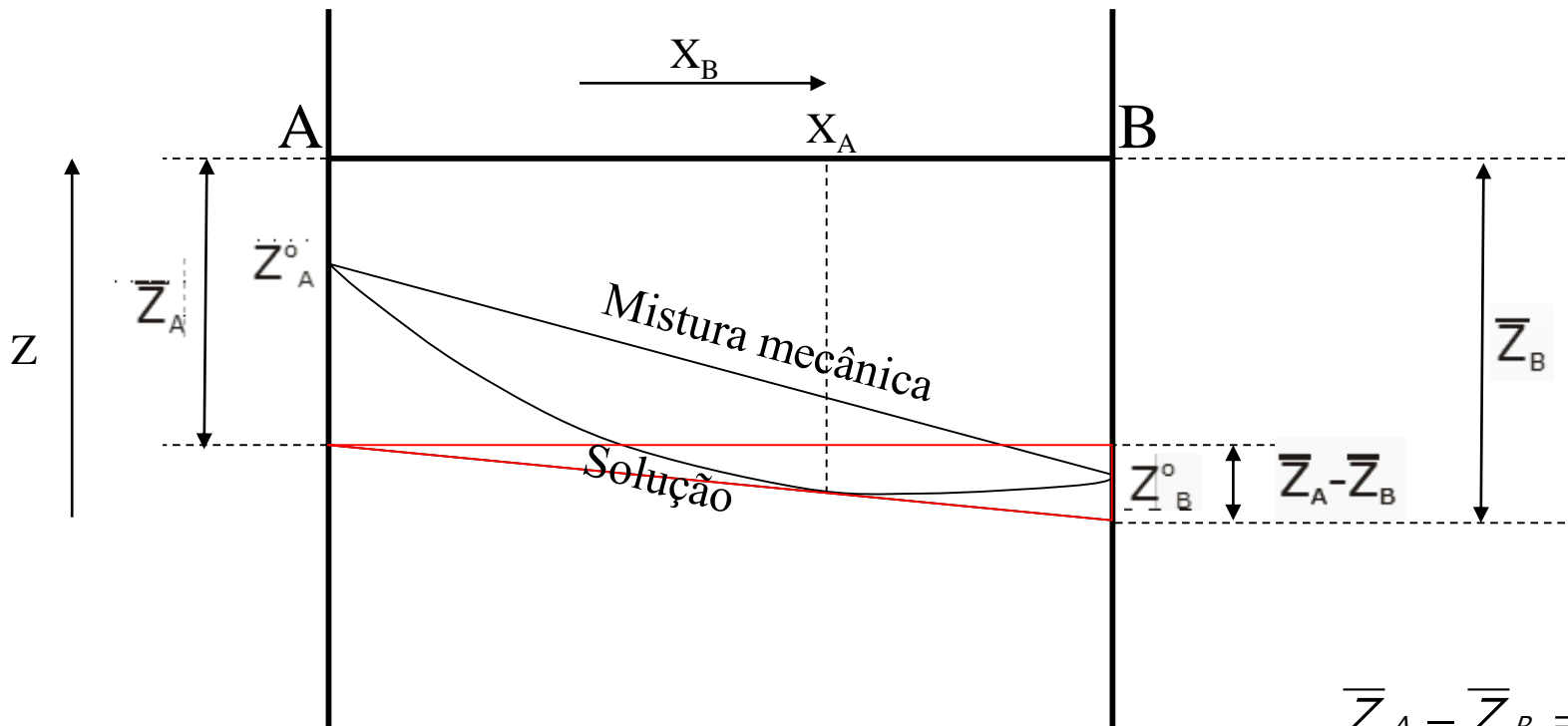
$$\bar{Z}_A - \bar{Z}_B = \frac{dZ}{dX_A}$$

e

$$\bar{Z}_B - \bar{Z}_A = \frac{dZ}{dX_B}$$

# Propriedades Molares Parciais

Graficamente tem-se



$$\bar{Z}_A - \bar{Z}_B = \frac{dZ}{dX_A}$$

# Propriedades Molares Parciais

## Funções de mistura

$$A + B = A-B$$

$$\Delta Z = Z_{\text{solução real}} - Z_{\text{mistura mecânica}} = \Delta Z^M$$

$\Delta Z^M$  é chamada de propriedade:

- De formação da solução
- De mistura
- Integral de mistura
- Integral relativa

$$\Delta Z^M = (X_A \cdot \bar{Z}_A + X_B \cdot \bar{Z}_B) - (X_A \cdot Z_A^0 + X_B \cdot Z_B^0) = X_A \cdot (\bar{Z}_A - Z_A^0) + X_B \cdot (\bar{Z}_B - Z_B^0)$$

$\bar{Z}_i - Z_i^0 = \Delta \bar{Z}_i$  ou  $\Delta \bar{Z}_i^M$  ou  $\bar{Z}_i^M$  : *propriedade molar parcial de mistura ou propriedade molar parcial relativa*



# Propriedades Molares Parciais

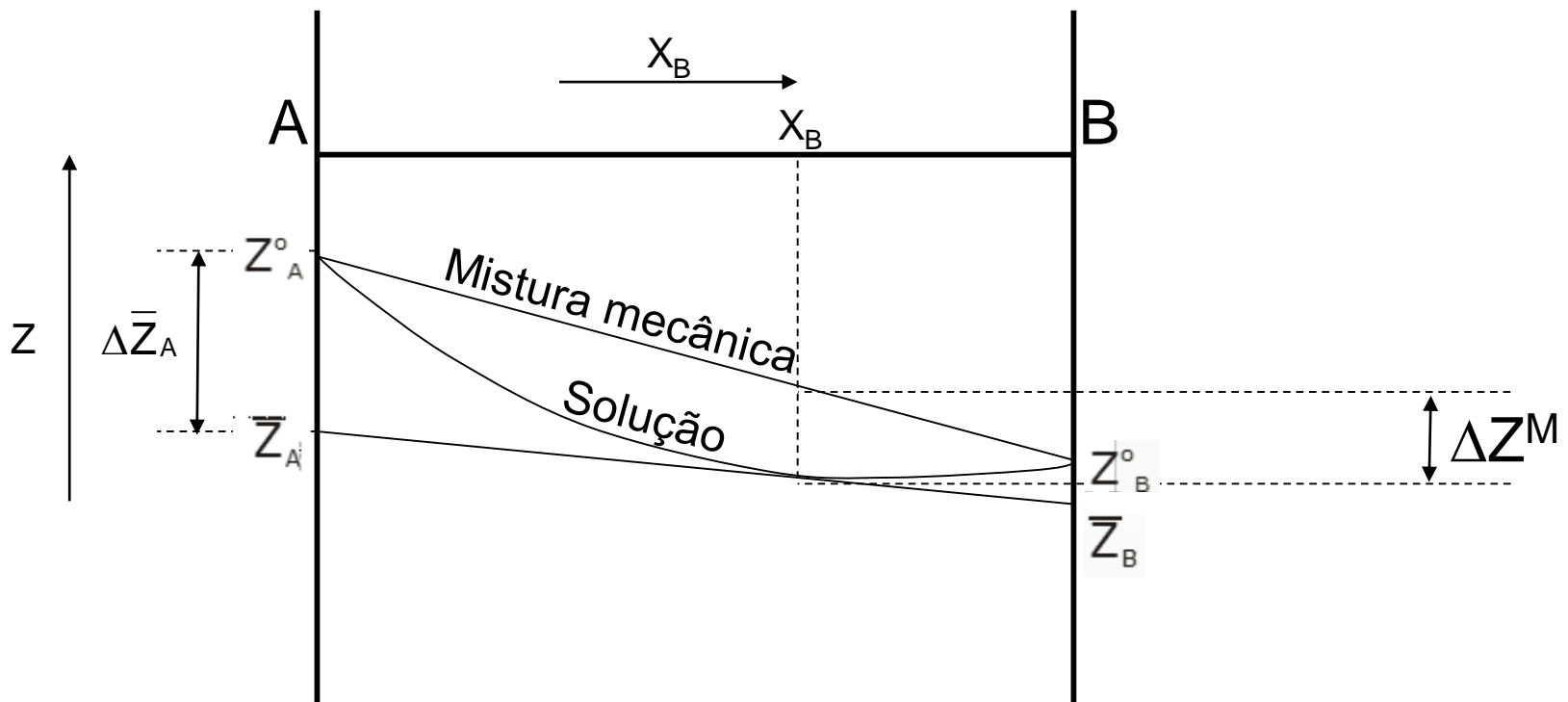
## Funções de mistura

$$A + B = A-B$$

$$\Delta Z = Z_{\text{solução real}} - Z_{\text{mistura mecânica}} = \Delta Z^M$$

Propriedade de formação da solução/de mistura

$\bar{Z}_i - Z_i^0 = \Delta \bar{Z}_i$  ou  $\Delta \bar{Z}_i^M$  ou  $\bar{Z}_i^M$  : *propriedade molar parcial de mistura*



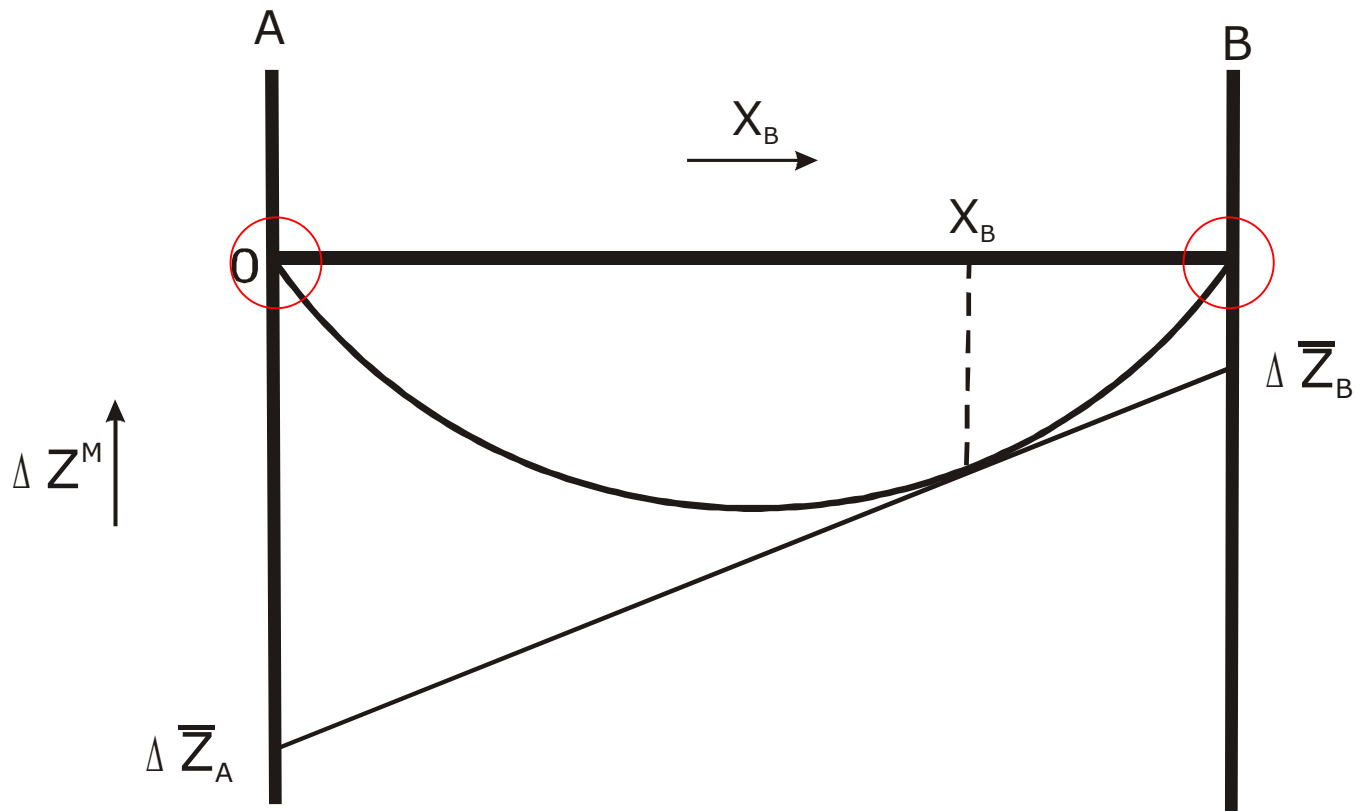


# Propriedades Molares Parciais

$$\sum X_i \cdot d\Delta \bar{Z}_i = 0$$

$$\Delta \bar{Z}_A - \Delta \bar{Z}_B = \frac{d\Delta Z^M}{dX_A}$$

$$\Delta Z^M = X_A \cdot \Delta \bar{Z}_A + X_B \cdot \Delta \bar{Z}_B$$



# Propriedades Molares Parciais

$$A + B = A-B$$

$$\Delta G^M = X_A \cdot \Delta \bar{G}_A + X_B \cdot \Delta \bar{G}_B$$

$$\Delta G^M = X_A \cdot R \cdot T \cdot \ln a_A + X_B \cdot R \cdot T \cdot \ln a_B \Rightarrow$$

$$\Delta G^M = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln a_A + X_B \cdot \ln a_B)$$

$$\Delta G^{M,ideal} = R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

$$\text{Como } \Delta \bar{H}^{M,ideal} = 0$$

$$\Delta \bar{S}^{M,ideal} = -R \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

# TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

- **Equação Boltzmann-Planck (1872/5-1900):**

$$S = k \cdot \ln(W)$$

$$k = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

- Para um cristal perfeito a 0K, só há um arranjo possível –  $W=1$  e  $S=0$
- Quanto mais complexo é o sistema, mais difícil será o estabelecimento da 3ª lei:
  - $S_{\text{CO}}$  e  $S_{\text{N}_2\text{O}}$ : 4,6 J/mol.K
  - $S_{\text{H}_2\text{O}}$ : 3,3 J/mol.K

# TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

- Para um sistema multicomponente:
    - Binário:  $N_A$  e  $N_B$
    - N<sup>o</sup> de sítios possíveis:  $N = N_A + N_B$
    - Formas de distribuir os átomos nos sítios disponíveis:  $N!$
    - N<sup>o</sup> de configurações possíveis:  $W = \frac{N!}{N_A!.N_B!}$
- $S_c = k \ln(W) = k [\ln(N!) - \ln(N_A!) - \ln(N_B!)]$**



# TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

- Teorema de Stirling:  $\ln(N!) = N \ln(N) - N$
- Assim:  $S_c = k [N \ln(N) - N_A \ln(N_A) - N_B \ln(N_B)]$
- Se  $X = N_i/N$

$$S_c = - kN [X \ln(X) + (1-X) \ln(1-X)]$$

- Se  $N = N_o$  (Avogadro):  $kN_o = R$

$$S_c = - R [X_A \ln(X_A) + (X_B) \ln(X_B)]$$