

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

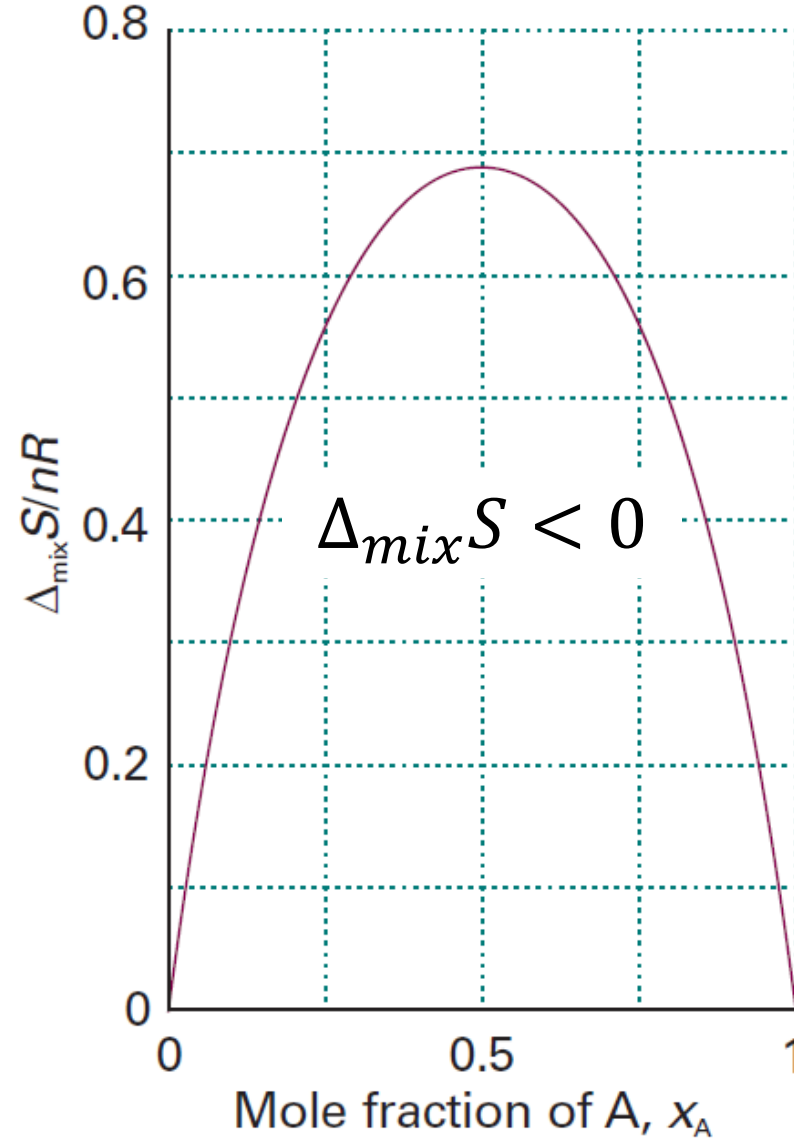
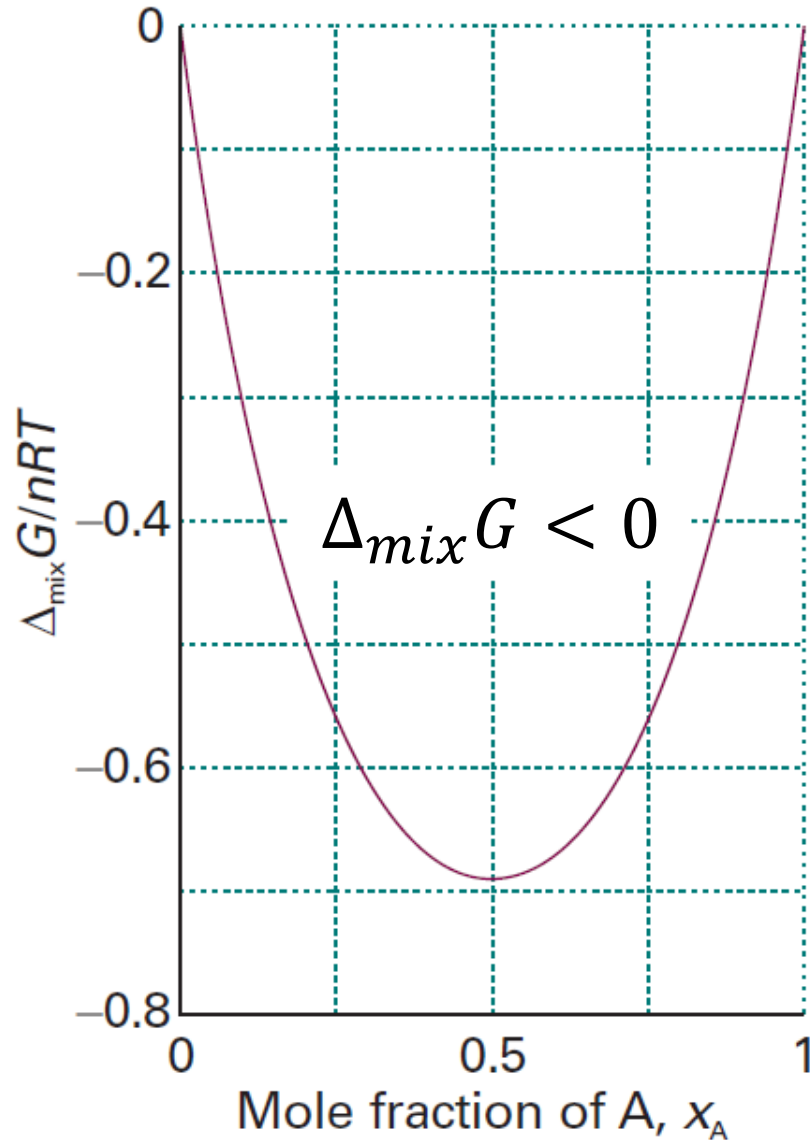
Prof. Dr. Thiago C. Correra

Propriedade das soluções e atividade

Em misturas líquidas ideais: $\Delta_{mix}H = 0$

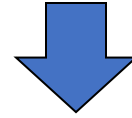
$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix}S = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



Em misturas líquidas ideais:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \therefore \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$



$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix}S = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix}H = 0$$

Se ideal, as interações médias entre componentes se igualam às interações das espécies puras

Soluções não-ideais

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

Válido para qualquer solução, real ou ideal

Se ideal, a lei de Raoult é válida, então:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

Se a lei de Raoult não é válida:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

Número que tiver que ser pra funcionar

Atividade

Como solventes puros obedecem a lei de Raoult:

Se $x_A \rightarrow 1$, $a_A \rightarrow x_A$ e o sistema se comporta de forma ideal

$$a_A = \gamma_A x_A$$

Então se $x_A \rightarrow 1$, $\gamma_A \rightarrow 1$, comportamento de gás ideal

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$



$$\mu_A = \underbrace{\mu_A^* + RT \ln x_A}_{\text{Ideal}} + \underbrace{RT \ln \gamma_A}_{\text{Desvio da idealidade}}$$

Ideal

Desvio da
idealidade

Para uma mistura de solventes

Ideal

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A$$

Pressão de vapor de A na mistura

Pressão de vapor de A puro

Não-ideal

$$\frac{p_{A(\text{não ideal})}}{p_A^*} = a_A$$

Pressão de vapor de A na mistura não ideal

Pressão de vapor de A puro

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{p_{A(\text{não ideal})}}{p_A} \quad \frac{p_A}{p_A^*} = a_A$$

Para soluto vale a lei de Henry

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_B^*} \right)$$

Se $x_B \rightarrow 0$, $p_B = K_B x_B$:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*} \right) + RT \ln x_B$$


$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B \quad \text{Ideal}$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \quad \text{N\~{a}o-ideal}$$

Para soluto vale a lei de Henry

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \quad \text{Não-ideal}$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{p_B}{x_B K_B}$$

$$a_B = \gamma_B x_B$$



$$a_B = \frac{p_B}{K_B}$$

Use the information in Example 5.3 to calculate the activity and activity coefficient of chloroform in acetone at 25°C, treating it first as a solvent and then as a solute. For convenience, the data are repeated here:

x_C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1
p_C/kPa	0	4.7	11	18.9	26.7	36.4
p_A/kPa	46.3	33.3	23.3	12.3	4.9	0

Method For the activity of chloroform as a solvent (the Raoult's law activity), form $a_C = p_C/p_C^*$ and $\gamma_C = a_C/x_C$. For its activity as a solute (the Henry's law activity), form $a_C = p_C/K_C$ and $\gamma_C = a_C/x_C$. $p_C^* = 36.4 \text{ kPa}$ and $K_C = 22.0 \text{ kPa}$.

From Raoult's law (chloroform regarded as the solvent):

a_C	0	0.13	0.30	0.52	0.73	1.00
γ_C		0.65	0.75	0.87	0.91	1.00

From Henry's law (chloroform regarded as the solute):

a_C	0	0.21	0.50	0.86	1.21	1.65
γ_C	1	1.05	1.25	1.43	1.51	1.65

Desvios da lei de Raoult

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B)$$

$$\beta x_A x_B = \beta x_A x_B (x_A + x_B)$$

$$\beta x_A x_B = x_A \beta x_B^2 + x_B \beta x_A^2$$

$$\Delta_{mix}G$$



$$= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \beta x_B^2 + x_B \beta x_A^2)$$

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

Equação de Margules

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

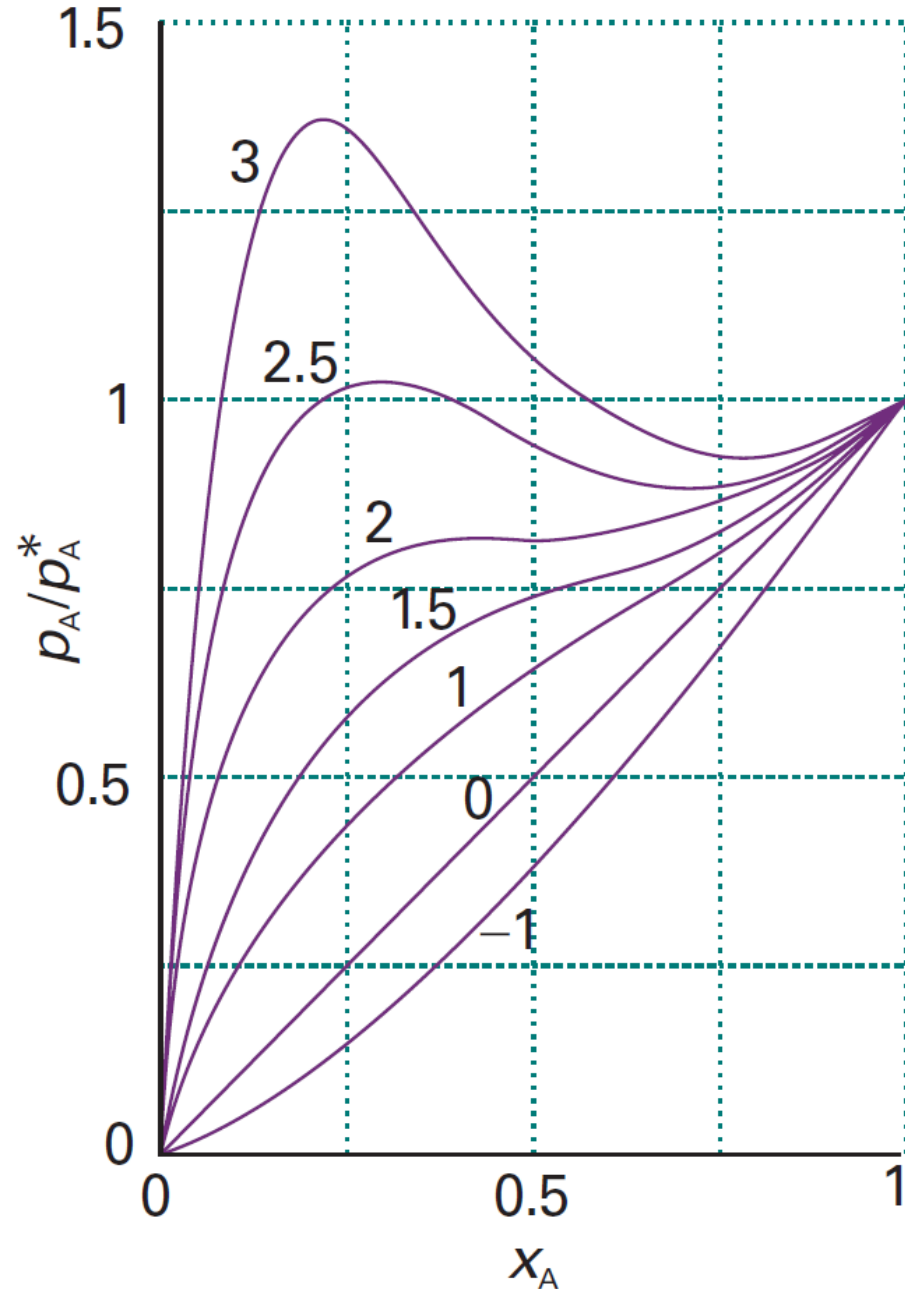
$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G \\ = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G \\ = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \beta x_B^2 + x_B \beta x_A^2) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_A = \beta x_B^2$$

$$\ln \gamma_B = \beta x_A^2$$

Desvios da lei de Raoult



$$\frac{p_A}{p_A^*} = a_A = \gamma_A x_A$$

$$\gamma_A = e^{\beta x_B^2}$$

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A e^{\beta x_B^2}$$

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A e^{\beta(1-x_A)^2}$$

Propriedades coligativas

Mudança de propriedades com adição de soluto:

- Elevação do ponto de ebulição
- Decréscimo do ponto de fusão
- Aumento da pressão osmótica

Hipóteses:

- Extensão depende da quantidade de partículas
- Soluto não é volátil – não contribui para a pressão de vapor
- Soluto não se dissolve no solvente sólido - se a solução é congelada, solvente solidifica na forma pura

Energia do sistema

Diminuição do potencial químico:

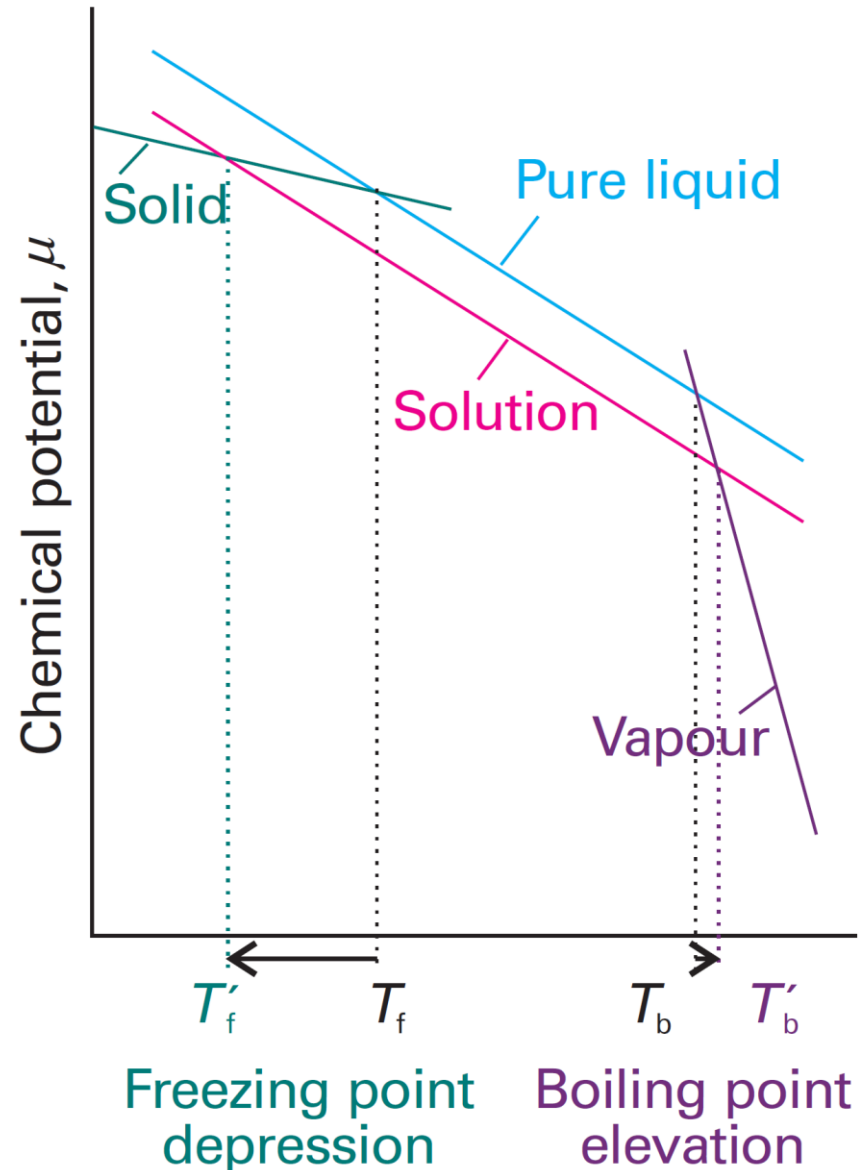
$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_i$$

Como $x_i < 1$, $\ln x_A < 0$



$$\mu_j < \mu_j^*$$

Interpretação molecular?



Entropia nas diversas fases

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_i$$

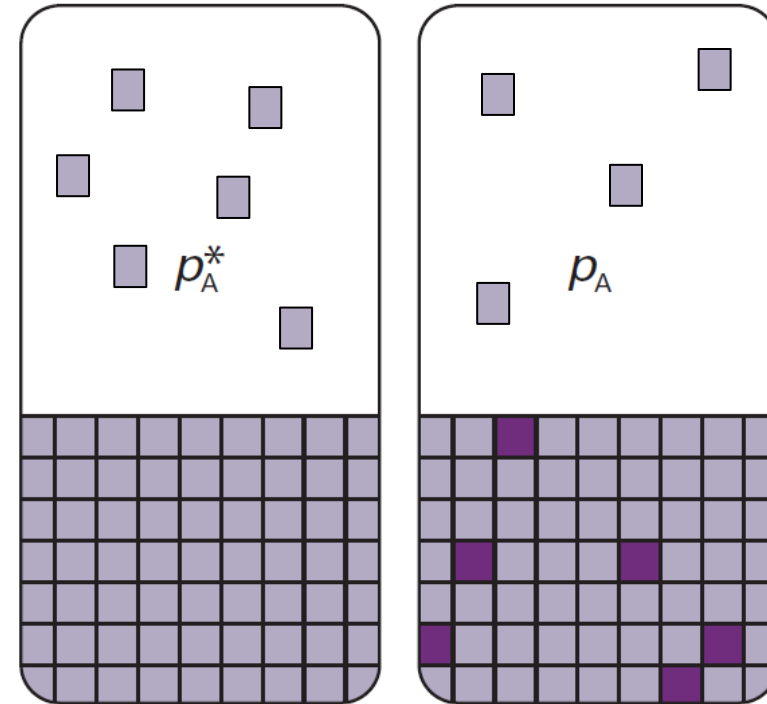
Entropia do líquido aumenta com a adição do soluto

A pressão de vapor é proporcional a entropia da fase vapor



Ebulição menos favorecida

Na fusão, o ganho de entropia será maior para a mistura e fusão é favorecida



$$p_A < p_A^*$$

Diminuição do ponto de ebulição

$$\mu_{A(g)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A, \quad x_A + x_B = 1$$

$$\ln x_A = \frac{\mu_{A(g)}^* - \mu_{A(l)}^*}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d \left(\frac{\Delta_{vap}G}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = - \frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{vap}H}{T^2} dT$$

Diminuição do ponto de ebulição

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Se $x_B \rightarrow 0$,
 $\ln(1 - x_B) = -x_B \rightarrow x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$

Se T não varia muito:

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} = \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} x_B = K_b x_B$$

Analogamente

$$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A, \quad x_A + x_B = 1$$

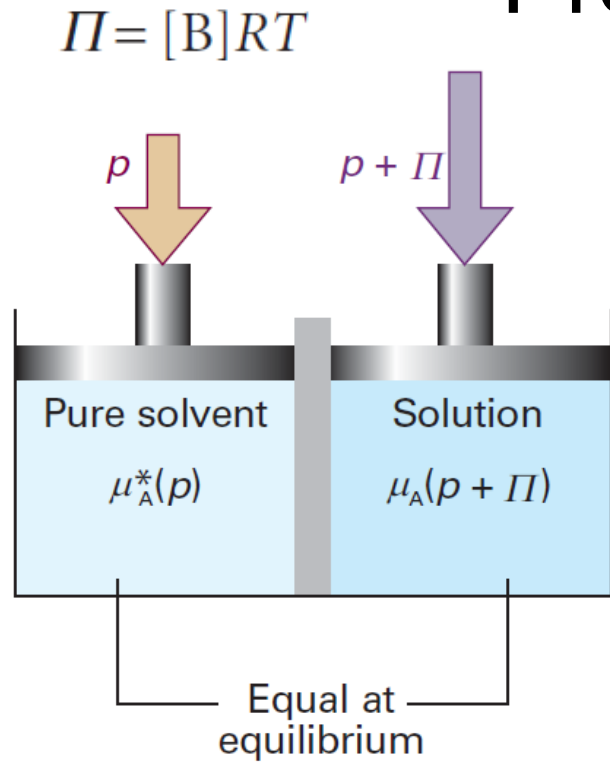
$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H} x_B = K_f x_B$$

Synoptic Table 5.2* Freezing-point and boiling-point constants

	$K_f / (\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b / (\text{K kg mol}^{-1})$
Benzene	5.12	2.53
Camphor	40	
Phenol	7.27	3.04
Water	1.86	0.51

* More values are given in the *Data section*.

Pressão osmótica



$$\mu_{A(p)}^* = \mu_{A(x_A, p + \Pi)}$$

$$\mu_{A(x_A, p + \Pi)} = \mu_{A(p + \Pi)}^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(p + \Pi)}^* = \mu_{A(p)}^* + \int_p^{p + \Pi} V_m dp$$

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p + \Pi} V_m dp$$

Se $x_B \rightarrow 0$,

$$\ln(1 - x_B) = -x_B \Rightarrow RT x_B = \Pi V_m \Rightarrow \Pi = \frac{n_B RT}{n_t V_m}$$

Equação de Van't Hoff: $\Pi = [B]RT$