



Apontamentos Aula nº5

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

CAULA Nº 5

Sumário

QUÍMICA - FÍSICA

III - Termodinâmica de Soluções

- 1) Quantidades Parciais Molares
 - Volume molar parcial
 - Energia de Gibbs molar parcial
 - Significado de potencial químico
- 2) Termodinâmica de Mistura
- 3) Mistura Binária de Líquidos Voláteis
 - Lei de Raoult
 - Lei de Henry

1 componente } → propriedade extensiva
 } → propriedade intensiva
 (n depende da quantidade de matéria → dividindo por n)

É definida pela derivada do Volume em relação ao número de mols:

$$\bar{V} = \frac{\partial V}{\partial n}$$

CAULO Nº 1

III - Termodinâmica de Soluções

1) Quantidades Parciais Molares

As propriedades extensivas de um sistema de um componente, a temperatura e a pressão constantes, dependem apenas da quantidade de componente presente no sistema. Para soluções, o critério já é diferente, as propriedades extensivas de uma solução a temperatura e a pressão constantes, dependem da composição da solução.

* Volume molar parcial

O volume molar da água e do etanol, a 298 K e 1 atm, é respectivamente 0,018 L e 0,058 L. Se misturarmos meio mol de cada um dos líquidos, esperamos que o volume combinado seja a soma de 0,018 L/2 e 0,058 L/2 ou seja 0,038 L. No entanto verificamos que o volume é apenas 0,036 L.

A alteração de volume relativamente ao volume esperado resulta de um grau de interação diferente entre moléculas diferentes e moléculas iguais.

Depende das interações
 - interações fracas → ↑ volume
 - interações fortes → ↓ volume

A temperatura e pressão constantes, o volume de uma solução é função do número de mols das diferentes substâncias presentes:

$$V = V(n_1, n_2, \dots)$$

Para um sistema de dois componentes a derivada total é dada por:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} dn_2 = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2$$

\bar{V}_1 pode ser simultaneamente interpretado

O volume molar parcial \bar{V}_1 diz-nos qual a razão de variação em volume com o número de mols do componente 1, a temperatura, pressão e componente 2 constantes

\bar{V}_1 e \bar{V}_2 são os volumes molares parciais dos componentes 1 e 2 respectivamente

\bar{V}_1 pode ser visto como a variação em volume resultante da adição de uma mol de componente 1 a uma quantidade de solução tão grande que a sua concentração se mantém constante

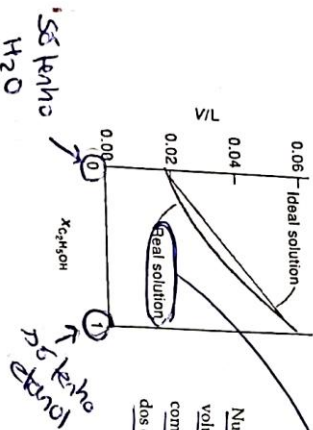
Check Est n° 5

Apenas se as interações entre moléculas diferentes e moléculas iguais forem as mesmas, é que os volumes são aditivos.

Se o volume final é igual à soma dos volumes individuais, a solução é denominada de **ideal**.

as interações entre as moléculas juntas são superiores às das moléculas quando separadas.

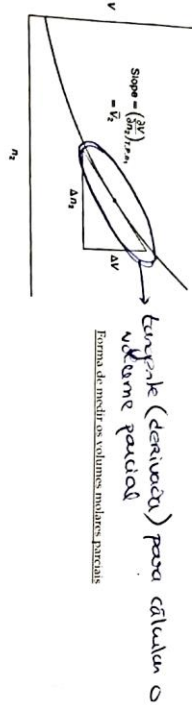
Numa solução real (não ideal), o volume molar parcial de cada componente é afectado pela presença dos outros componentes



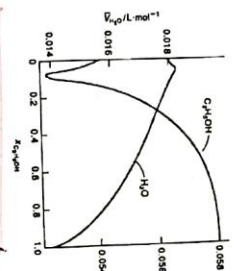
Relativa a cada componente

Integrando a equação anterior:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$



Uma vez medido V_2 , V_1 pode ser obtido da equação acima



Volumes molares parciais do etanol e da água numa mistura etanol-água

Quando o volume molar parcial de um dos componentes aumenta, o do outro diminui. Esta relação é característica de todas as quantidades molares parciais

Energia de Gibbs molar parcial (potencial químico μ)

As quantidades molares parciais permitem-nos expressar as propriedades extensivas iguais, como o volume, a energia, a entalpia e a energia de Gibbs, de uma solução de qualquer composição

A energia de Gibbs molar parcial do i-ésimo componente em solução G_i é dada por:

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

CAIHA EM AVANÇADO ?

G pode ser visto como um coeficiente que dá a variação na energia de Gibbs da solução resultante da adição de uma mol de componente i , a temperatura e pressão constantes, a uma grande quantidade de solução de concentração específica

A energia de Gibbs molar parcial é também denominada de potencial químico (μ_i) quando temos mais do que 1 componente

$$\bar{G}_i = \mu_i$$

A expressão para a energia de Gibbs total de um sistema de dois componentes é dada por

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

→ T, P e n constantes

Significado de potencial químico

O potencial químico fornece-nos um critério de equilíbrio e espontaneidade para sistemas multicomponentes. μ_i como a energia de Gibbs nos fornece para um sistema de um componente

Check Est
n.º 5

Se um componente de uma solução diluída obedecer à lei de Raoult, então o outro componente minoritário obedecerá à lei de Henry,

Consideremos a transferência de dn_i moles de componente i de um estado inicial A, onde o seu potencial químico é μ_i^A , para um estado final B, onde o seu potencial químico é μ_i^B . Para um processo levado a cabo a temperatura e pressão constantes, a variação de energia de Gibbs, dG , é dada por:

$$dG = \mu_i^B dn_i - \mu_i^A dn_i = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i \rightarrow n \text{ constante}$$

Se $\mu_i^B < \mu_i^A$ → $dG < 0$ e a transferência de dn_i moles de A para B será um processo espontâneo

Se $\mu_i^B > \mu_i^A$ → $dG > 0$ e a transferência de dn_i moles de B para A será um processo espontâneo

Independentemente da natureza do processo, para cada caso a transferência dá-se do valor μ_i mais alto para o de μ_i mais baixo

Esta característica explica o nome de potencial químico

→ a transferência dá-se no sentido inverso

2) Termodinâmica de Mistura

A mistura espontânea de gases (energia de Gibbs diminui) é acompanhada por uma variação de composição. A expressão para a energia de Gibbs molar da mistura de gases ideais é dada por:

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

→ apenas 1 componente

Mistura de gases ideais potencial químico do igésimo componente é dada por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{1 \text{ bar}}$$

→ mas do que 1 componente (mistura)

Consideremos agora a mistura de n_1 moles de gás 1 à temperatura T e pressão P com n_2 moles de gás 2 às mesmas temperatura e pressão. Antes da mistura, a energia de Gibbs total do sistema é dada por:

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

$$G_{\text{mist}} = n_1(\mu_1^0 + RT \ln P) + n_2(\mu_2^0 + RT \ln P)$$

Podemos agora calcular outras quantidades termodinâmicas de mistura. Temos que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Portanto a entropia de mistura é obtida diferenciando a penúltima equação em ordem à temperatura e a pressão constante:

$$\left(\frac{\partial G_{\text{mist}}}{\partial T}\right)_P = n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2$$

$$= -\Delta_{\text{mix}} S$$

ou

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

A entalpia de mistura será dada por:

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S$$

$$= 0$$

→ Para gases ideais

11

Após a mistura a energia de Gibbs será:

$$G_{\text{mist}} = n_1(\mu_1^0 + RT \ln P) + n_2(\mu_2^0 + RT \ln P)$$

2 pressões (2 gases)

Portanto a energia de Gibbs de mistura vai ser dada por:

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_{\text{mist}} - G_{\text{mist}}^0$$

$$= n_1 RT \ln \frac{P_1}{P} + n_2 RT \ln \frac{P_2}{P}$$

$$= n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

Onde $P_1 = x_1 P$ e $P_2 = x_2 P$, e x_1 e x_2 são as frações molares de 1 e 2 respectivamente. (o potencial químico padrão, μ_i^0 , é o mesmo no estado puro e na mistura). Temos ainda que:

CALHA *

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n} \quad \text{and} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}$$

Onde n é o número total de moles, logo:

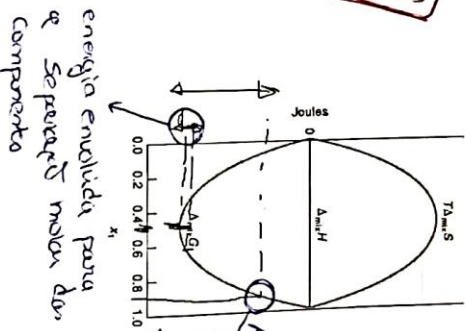
$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Porque ambos x_1 e x_2 são menores que a unidade, $\ln x_1$ e $\ln x_2$ são quantidades negativas, e por consequência também o é $\Delta_{\text{mix}} G$.

10

A fração molar (x_i) é no máximo 1!
isto porque se envolver no logaritmo ($\ln 1 = 0$)
 $0 < x_i < 1$
• vão ser quantidades negativas;
• $\Delta G < 0 \rightarrow$ o gas não se misturam

Check list n=5



Representação de $T\Delta_{\text{mix}} S$, ΔH_{mix} e ΔG_{mix} em função da composição x_1 da mistura de dois componentes que formam uma solução ideal
a energia envolvida é muito maior, quer a energia envolvida para efetuar a purificação

12

3) Mistura Binária de Líquidos Voláteis

Consideremos um líquido em equilíbrio com o seu vapor num contêiner fechado. Uma vez que o sistema se encontra em equilíbrio, o potencial químico da fase líquida e da fase de vapor devem ser iguais

$$\mu^l(T) = \mu^g(T)$$

O asterisco indica um componente puro. Assim para a expressão de $\mu^g(g)$ de um gás ideal temos:

$$\mu^g(T) = \mu^g(T) = \mu^g(T) + RT \ln \frac{P}{P^*}$$

Para uma solução de dois componentes em equilíbrio com o seu vapor, o potencial químico de cada componente continua a ser o mesmo nas duas fases. Assim para o componente 1 temos:

$$\mu_1(T) = \mu_1(T) = \mu_1(T) + RT \ln \frac{P_1}{P_1^*}$$

→ 2 componentes

check left
n=5

→ 1 componente puro

formas }
→ ↑ calor → a energia cinética das partículas aumenta
→ ↓ P até à tensão de vapor das moléculas de H₂O líquido para vapor

Substituindo-se (2) em (1) obtém-se:

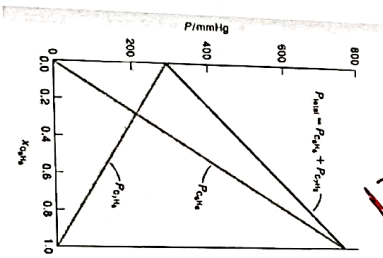
$$\mu_1(T) = \mu_1(T) + RT \ln x_1$$

Soluções que obedecem à lei de Raoult são denominadas de ideais:

Sistema benzeno - tolueno tem um comportamento aproximadamente ideal

check left

Numa solução ideal todas as forças intermoleculares são iguais, independentemente da natureza das moléculas



Porque $\mu^g(g) = \mu^l(l)$, podemos combinar as duas equações anteriores:

$$\begin{aligned} \text{Componente 1} \quad & \mu_1(T) = \mu_1(T) + RT \ln \frac{P_1}{P_1^*} \\ & = \mu_1(T) - RT \ln \frac{P_1}{P_1^*} + RT \ln \frac{P_1}{P_1^*} \\ & \text{estado puro} \end{aligned}$$

Assim o potencial químico do componente 1 em solução é expresso em termos do potencial químico do líquido no estado puro e as pressões de vapor do líquido em solução e no estado puro

Lei de Raoult

François Marie Raoult verificou que para algumas soluções a razão P_1/P_1^* é igual à fracção molar do componente 1:

$$\frac{P_1}{P_1^*} = x_1$$

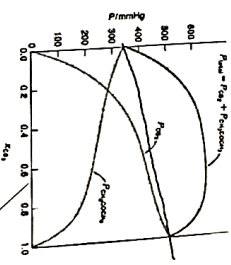
ou

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad (2)$$

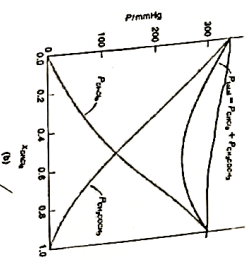
Lei de Raoult

→ Raiz verde a base para líquido | vapor

Contudo a maior parte das soluções não se comporta idealmente



Desvio positivo à lei de Raoult (sistema dissulfeto de carbono - acetona)
Forças intermoleculares entre moléculas diferentes mais fracas do que entre moléculas iguais



Desvio negativo à lei de Raoult (sistema clorofórmio - acetona)
Forças intermoleculares entre moléculas diferentes mais fortes do que entre moléculas iguais

check left
n=5

Lei de Henry

Quando um componente da solução se encontra presente em excesso (denominado solvente) a sua pressão de vapor é bem descrita pela lei de Raoult. Por outro lado a pressão de vapor de um componente presente em pequena quantidade (denominado soluto) não varia do modo previsto pela lei de Raoult. A pressão de vapor do soluto varia com a concentração de uma forma linear segundo:

$$P_2 = Kx_2$$

Lei de Henry → aplica-se aos solutos (componente minoritário)

$$P_2 = K \cdot m$$

Alternativamente a Lei de Henry pode ser expressa por:

$$\frac{S_1}{R_1} = \frac{S_2}{R_2}$$

Desvios à Lei de Henry:

- Lei apenas aplicada a soluções diluídas
- Se o gás dissolvido interage quimicamente com o solvente, a solubilidade é aumentada
- Presença na solução de substâncias que aumentam a solubilidade

Check. Est. n.º 5

• ↑ P ↑ solubilidade → vai ter mais gás dissolvido

• A lei de Henry estabelece a relação entre a concentração de um gás dissolvido em um líquido e a P parcial desse gás sobre o líquido.

$$C = K \cdot P ; C \propto P$$

CAUSA *

- Componente em excesso → lei de Raoult
- Componente minoritário → lei de Henry

Check Est n.º 5