

# Aula 3

## DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS

### META

Capacitar o aluno sobre a descrição termodinâmica de misturas e conceitos relacionados.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá: aprender os principais tipos de medidas de concentração; o significado de grandezas parciais molares; as condições de formação espontânea de misturas (soluções) e os diferentes tipos de soluções não eletrolíticas.

### PRÉ-REQUISITOS

Conceito de mol, fração molar e pressão parcial; equação; dependência da energia de Gibbs com a temperatura e a pressão.

**Glauber Silva Godoi**

## INTRODUÇÃO

Caro aluno, nesta aula você verá alguns conceitos importantes que nos acompanharão ao longo de boa parte do curso. Alguns detalhes você já deve estar familiarizado, tais como o de algumas medidas de concentração, ou até mesmo de alguns tipos de grandezas parciais molares, como o volume parcial. De qualquer maneira, o objetivo desta aula será o de apresentar de maneira mais abrangente além destes conceitos, outros que talvez não esteja ainda familiarizado tais como o das condições de formação de misturas e também sobre os diferentes tipos de misturas ou soluções, tais como, soluções ideais, soluções diluídas ideais, soluções reais.

Para podermos estudar a termodinâmica de sistemas com composição variável é importante nos familiarizarmos com alguns tipos de medidas de concentração assim como introduzir o conceito de propriedades parciais das misturas, isto é, variáveis que representam contribuições que cada componente particular faz a mistura.

## MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO

Existem vários tipos de medidas de concentração, e seu uso em geral se torna relevante conforme a particularidade de cada sistema em estudo. Nesta seção iremos estudar três tipos conhecidos de medidas de concentração: concentração molar, molalidade e fração molar.

A concentração molar,  $[J]$  ou  $c_J$ , de um soluto  $J$  em uma solução, é o número de mol de  $J$  dividido pelo volume da solução, como mostra a equação 3.1:

$$[J] = \frac{\text{número de mol de soluto}}{\text{volume de solução}} = \frac{n_J}{V} \quad (3.1)$$

A concentração molar é geralmente expressa em mol por litro (mol L<sup>-1</sup> = 1 M, lendo-se 1 molar) ou em mol por decímetro cúbico (mol dm<sup>-3</sup>). Deste modo, o preparo de uma solução 1 M deve ser realizado a partir da transferência da massa equivalente a 1 mol da substância (soluto) para um frasco volumétrico, dissolvendo a mesma em pequena quantidade de solvente previamente adicionado. Somente após a dissolução completa do soluto é que se deve adicionar solvente suficiente de modo a obter o volume desejado.

Outro procedimento bastante comum e importante é a determinação do número de mol  $n_J$  do soluto presente em um dado volume da solução, uma vez conhecida a concentração molar da mesma (equação 3.2):

$$n_J = [J]V \quad (3.2)$$

A molalidade,  $b_J$ , de um soluto é o número de mol do soluto dividido pela massa do solvente usada para preparar a solução, como mostra a equação 3.3:

$$b_J = \frac{\text{número de mol de soluto}}{\text{massa de solvente}} = \frac{n_J}{m_{\text{solvente}}} \quad (3.3)$$

A molalidade é geralmente expressa em número de mol do soluto por quilograma de solvente ( $\text{mol kg}^{-1}$ ). Em alguns casos esta unidade é representada pela letra  $m$ , onde  $m = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Um aspecto distinto importante em relação à molaridade, que é definida em termos do volume da solução, é que a molalidade é definida em termos da massa de solvente necessária para preparar a solução. Esta é uma diferença importante, e por isso, torna a molalidade uma importante forma de expressar concentração principalmente em situações onde pretendemos eliminar possíveis erros no preparo de soluções. Lembre-se que o volume do solvente (componente normalmente majoritário da solução) depende da temperatura e, por conseguinte o preparo de uma solução em um ambiente frio ou de temperatura mais amena pode resultar em molaridade diferente em relação a esse mesmo preparo em um ambiente com temperatura mais elevada. Você poderia dizer qual o tipo de erro estaríamos cometendo nesta situação? Em outras palavras, em qual dos dois casos teríamos uma solução mais concentrada se o solvente usado fosse, por exemplo, a água?

A fração molar,  $x_J$ , é outra medida de concentração que você já deve ter visto em outras disciplinas e é um pouco similar à molalidade já que também é uma medida relativa entre o soluto e o solvente, porém neste caso uma relação entre o número de mol do soluto e o número de mol total da mistura, como mostra a equação 3.4:

$$x_J = \frac{\text{número de mol de } J}{\text{número total de mol}} = \frac{n_J}{n} \quad (3.4)$$

Onde  $n_J$  é o número de mol da espécie  $J$  e  $n$  é o número total de mol das espécies presentes na amostra.

## GRANDEZAS PARCIAIS MOLARES

Toda propriedade molar de uma mistura pode ser avaliada em termos de grandezas parciais molares que são as contribuições individuais (por mol) que cada componente faz à mistura. O volume parcial molar,  $V_p$ , é um exemplo de grandeza parcial molar, e representa a contribuição que o componente  $J$  faz ao volume total da mistura. É importante ressaltar que este volume pode não representar o volume molar da substância pura. Isto

se deve ao fato de que em uma mistura a substância em questão ocupa um volume diferente que irá depender de sua composição na mistura. Por exemplo, a água pura possui um volume molar de  $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Porém quando em uma mistura rica em etanol este valor é reduzido para apenas  $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Isto ocorre em virtude do diferente arranjo geométrico assumido pelas moléculas de água quando em um sistema composto majoritariamente por moléculas de etanol. A figura 3.1 mostra a variação do volume parcial molar da água e do etanol em toda a faixa de composição, a  $25^\circ\text{C}$ .

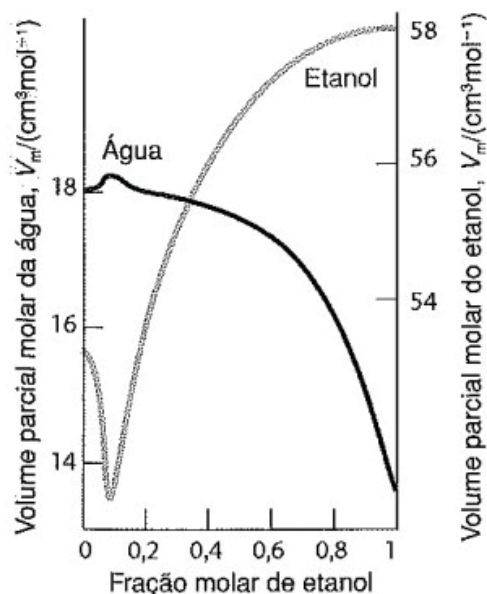


Figura 3.1: Volumes molares parciais da água e do etanol à  $25^\circ\text{C}$ .

Para um sistema como este composto por duas substâncias  $A$  e  $B$ , uma vez conhecidos os respectivos volumes molares parciais,  $V_A$  e  $V_B$ , é possível determinar o volume total  $V$  da mistura como mostra a equação 3.5:

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad (3.5)$$

Um aspecto importante é que o volume parcial molar de uma substância  $i$  pode ser entendido também como sendo o aumento de volume de uma mistura, cujo volume é muito grande, devido à adição de um mol da substância em questão. Em outras palavras, podemos definir este conceito em termos de uma derivada parcial, como mostra a equação 3.6:

$$V_J = \left( \frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad (3.6)$$

Onde os índices  $p$ ,  $T$  e  $n$  significam que a pressão, a temperatura e o número de mol de todas as outras substâncias presentes são constantes.

Podemos estender este conceito de grandeza parcial molar para outras funções de estado, como por exemplo, para a energia de gibbs molar,  $G_p$ , de uma substância  $J$ . Lembre-se que da mesma forma como já discutido para o volume parcial molar, a energia de Gibbs molar é a contribuição (por mol) de  $J$  para a energia de Gibbs total de uma mistura. Se considerarmos um sistema composto por duas substâncias,  $A$  e  $B$ , podemos escrever uma equação semelhante à 3.5 para o cálculo da energia de Gibbs de uma mistura a partir da contribuição parcial de cada um de seus componentes (equação 3.7):

$$G = n_A G_A + n_B G_B \quad (3.7)$$

Para um sistema contendo água e etanol, por exemplo, a energia de Gibbs de cada substância quando em uma mistura será diferente de seu valor puro correspondente. Por ser tão importante, a energia de Gibbs parcial molar recebeu um nome especial denominado de potencial químico, sendo representada por  $\mu$ , de modo que a equação 3.6 pode ser reescrita sob a forma:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (3.8)$$

Onde  $\mu_A$  e  $\mu_B$  é o potencial químico da substância A e B, respectivamente. O termo potencial pode ser entendido como uma qualidade ou capacidade do sistema ou substância de produzir uma determinada transformação.

Um objeto que cai de cima de uma mesa, por exemplo, está na verdade caminhando para uma condição de menor energia potencial gravitacional. De mesmo modo, quando um sistema composto por duas substâncias é misturado, o sistema vai buscar uma condição de menor energia. Sendo assim, uma substância que tem um elevado potencial químico tem uma grande capacidade de produzir uma determinada reação ou transformação.

Para finalizar o raciocínio, precisamos avaliar agora como o potencial químico de uma determinada substância depende da composição da mistura. Isso pode ser feita de maneira simples considerando inicialmente um sistema gasoso puro. A eq. 1.5, vista na aula 1, nos permite avaliar como a energia de Gibbs molar de um gás perfeito depende da pressão.

$$\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_f} V_m dp = \int_{p_1}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p_1}^{p_f} \frac{dp}{p} \quad (1.5)$$

Considerando que  $p_f = p$ , a pressão de interesse, e que  $p_i = p^\circ$ , a pressão padrão (1 atm), podemos escrever a equação 3.9.

$$G_m(p) = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (3.9)$$

Onde  $G_m(p)$  é a energia de Gibbs parcial molar (potencial químico) na pressão  $p$ , e  $G_m^\circ$  a energia de Gibbs padrão na pressão padrão,  $p^\circ$ .

Como estamos tratando de uma mistura de gases perfeitos, precisamos introduzir agora o efeito da composição sobre o potencial químico, o que pode ser feito se consideramos  $p$  como sendo a pressão parcial do gás  $J$ ,  $p_J$ , de modo que a equação 3.9 fica sob a seguinte forma:

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \ln \frac{p_J}{p^\circ} \quad (3.10a)$$

Observe que na eq. 3.10a substituímos  $G_m(p)$  pelo potencial químico da substância  $J$ ,  $\mu_J$ , e  $G_m^\circ$  pelo potencial químico de  $J$  na condição padrão,  $\mu_J^\circ$ . Se considerarmos que a pressão padrão  $p^\circ = 1 \text{ atm}$ , podemos simplificar a equação 3.10a:

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \ln p_J \quad (3.10b)$$

Esta dependência do potencial químico de  $J$  com a pressão é apresentada no gráfico da figura 3.2. Observe que o potencial se torna infinitamente negativo para valores de pressão que tendem a zero e aumenta expressivamente até se igualar com o valor da condição padrão,  $p^\circ = 1 \text{ atm}$ . Neste caso a diferença  $\mu_J - \mu_J^\circ = 0$ . Para valores de pressão superiores ao valor padrão, o potencial cresce lentamente em função de  $\ln p = \ln p_J$  e  $\mu_J - \mu_J^\circ > 0$ . Isto significa dizer que a pressão de um gás nos fornece uma medida de seu potencial químico.

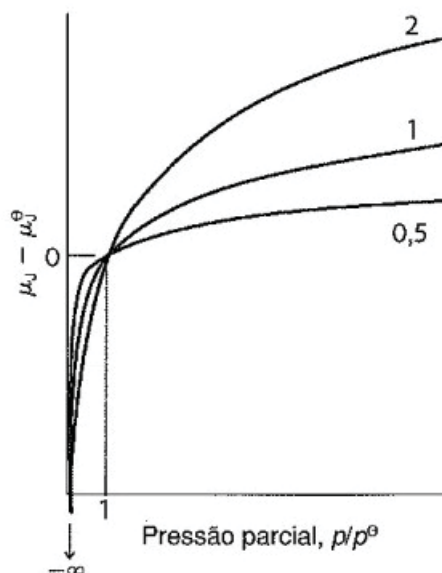


Figura 3.2 Variação do potencial químico de um gás perfeito com a pressão parcial em três temperaturas distintas na proporção 2:1:0,5.

O conceito de potencial químico nos ajuda a interpretar as transformações físicas e químicas. Por exemplo, considere um cilindro contendo ar sob a pressão de 2 atm. Se abrirmos a válvula do cilindro sabemos que o gás irá “escapar” intuitivamente. Com base no que você viu sobre potencial químico, como você explicaria este “escape” de gás? Considere agora outro exemplo. Vamos imaginar uma mistura de gases ideais que podem reagir entre si. Com base no conceito de potencial químico como você explicaria o fato do gás de maior pressão parcial ser a espécie mais reativa?

Os aspectos discutidos se referem a sistemas que se encontram em condições fora do equilíbrio. Sendo assim, podemos usar um argumento semelhante de que para um sistema estar em equilíbrio é necessário que o potencial químico de cada substância presente tenha o mesmo valor em cada fase onde a mesma esteja presente. Vamos considerar um exemplo simples envolvendo um sistema líquido + vapor composto por água e etanol. Seja  $\mu_j(l)$  o potencial químico de  $J$  (que pode ser água ou etanol) na mistura líquida e  $\mu_j(g)$  o seu potencial químico na fase vapor. Se uma quantidade infinitesimal de  $J$ ,  $dn_j$ , migrar da fase líquida para a fase vapor a energia de Gibbs da fase vapor aumenta em  $\mu_j(g)dn_j$  e a do líquido diminui em  $\mu_j(l)dn_j$ , de modo que a variação da energia de Gibbs é:

$$dG = \mu_j(g)dn_j - \mu_j(l)dn_j = [\mu_j(g) - \mu_j(l)] dn_j \quad (3.11)$$

Agora responda a seguinte questão: se tivermos uma condição de equilíbrio o que podemos afirmar com relação aos potenciais químicos de  $J$  na fase líquida e vapor?

Se você respondeu que eles assumem o mesmo valor você acertou. Portanto, para que uma substância esteja em equilíbrio em um sistema, é necessário que o seu potencial químico seja o mesmo em todas as regiões do sistema, como já havíamos comentado anteriormente.

## FORMAÇÃO ESPONTÂNEA DE MISTURAS

Talvez não tenha ficado muito claro para você a questão da espontaneidade das transformações físicas, sob em termos de variação do potencial químico. Vamos exemplificar isto em termos matemáticos. Para isso lembre-se que para uma transformação espontânea ocorrer é importante que  $\Delta G < 0$ . Vamos considerar um sistema composto por dois compartimentos. Cada compartimento contém um tipo de gás perfeito distinto, A e B, a pressão e temperatura constante, como mostra a figura 3.3 (a).

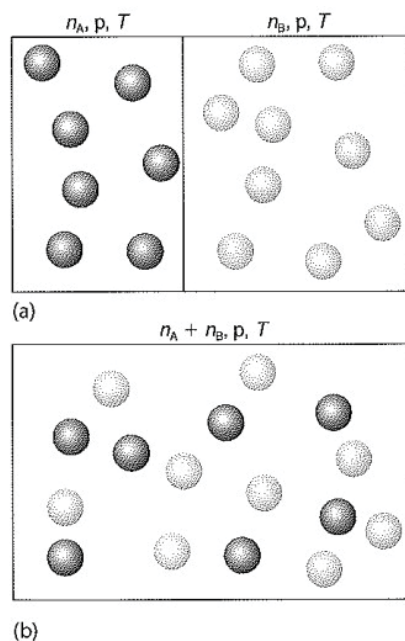


Figura 3.3: Estado (a) inicial e (b) final em que dois gases perfeitos se misturam.

Para esta condição podemos determinar a energia de Gibbs do sistema como sendo:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A [\mu_A^\circ + RT \ln p] + n_B [\mu_B^\circ + RT \ln p] \quad (3.12)$$

Quando a barreira é removida a pressão total permanece a mesma (fig. 3.2 b), mas pela Lei de Dalton cada gás estará sujeito a sua respectiva pressão parcial,  $p_A = x_A p$  e  $p_B = x_B p$ , onde  $x_A$  e  $x_B$  são as respectivas frações molares de cada gás. De modo que na condição final a energia de Gibbs do sistema será:

$$G_f = n_A [\mu_A^\circ + RT \ln x_A p] + n_B [\mu_B^\circ + RT \ln x_B p] \quad (3.13)$$

A variação da energia de Gibbs do sistema pode ser facilmente determinada como sendo  $\Delta G = G_f - G_i$ . Usando a relação matemática  $\ln xp - \ln p = \ln xp/p = \ln x$  podemos obter a equação 3.14:

$$\Delta G = RT [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B] = nRT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (3.14)$$

Esta equação nos mostra que a variação da energia de Gibbs depende apenas da temperatura e da composição do sistema, sendo independente da pressão. A figura 3.4 mostra a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G/nRT$ ) com a composição da mistura.



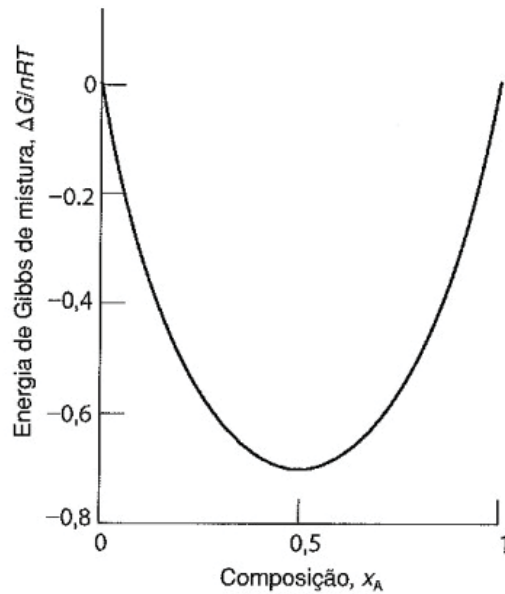


Figura 3.4: Variação da energia de Gibbs com a composição para dois gases perfeitos a pressão e temperatura constantes.

Observe que devido  $x_A$  e  $x_B$  serem menores do que 1, os dois logaritmos são negativos, o que torna  $\Delta G < 0$  para todas as composições (mistura espontânea). Além disso, a energia de Gibbs é mínima para  $x_A = x_B = 0,5$ , isto é, quando a mistura está em uma condição “otimizada”. Qualquer condição diferente desta implica em organização de um grupo de moléculas de  $A$  ou  $B$ , o que por si só não é um processo espontâneo.

Se compararmos a equação 3.14 com  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , podemos concluir que:

$$\Delta H = 0 \text{ e } \Delta S = -nR\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \quad (3.15)$$

Ou seja, para uma mistura envolvendo gases perfeitos a variação de entalpia é nula. O que você entende por isso? O que significa dizer que  $\Delta H = 0$ ? Isto significa dizer que não há interações entre as moléculas, algo que você já deve ter visto quando estudou os gases ideais, o que era de se esperar. Além disso, observado a equação de variação de entropia e diga qual o sinal obtido para qualquer composição do sistema? Se você respondeu positivo,  $\Delta S > 0$ , você acertou. Quando temos uma variação de entropia positiva significa dizer que a variação é espontânea, ou seja, o aumento da entropia atua como uma força motriz para processo de mistura. Observe este mesmo resultado no gráfico da figura 3.5, correspondente a variação da entropia de mistura de dois gases perfeitos a pressão e temperatura constantes.

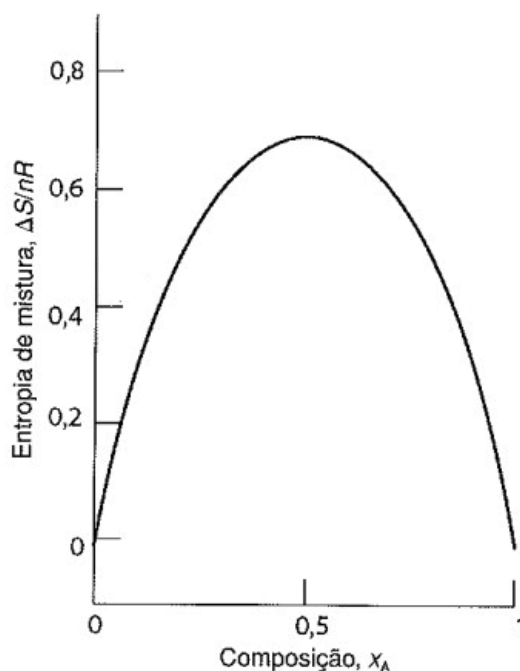


Figura 3.5: Variação da entropia de mistura com a composição para dois gases perfeitos a pressão e temperatura constantes.

## SOLUÇÕES IDEAIS

Embora tenhamos até agora dado ênfase mais a sistemas gasosos, é importante ressaltar a importância dos sistemas líquidos. Isto justifica a necessidade de elaboração de equações que permitam avaliar o potencial químico de uma substância em uma solução líquida. O químico francês François Raoult (1830-1901) fez uma grande contribuição neste sentido, ao realizar um grande trabalho sobre medidas de pressão de vapor de soluções. Ao medir a pressão de vapor de cada componente da mistura, ele estabeleceu o que se conhece atualmente como a Lei de Raoult:

$$p_J = x_J p_J^* \quad (3.16)$$

Ou seja, “a pressão de vapor de uma substância em uma mistura,  $p_J$ , é proporcional à sua fração molar na solução,  $x_J$ , e a sua pressão de vapor quando pura,  $p_J^*$ ”. A figura 3.6 mostra um exemplo de curvas de pressão de vapor de uma mistura composta por duas substâncias, A e B, conforme a Lei de Raoult.

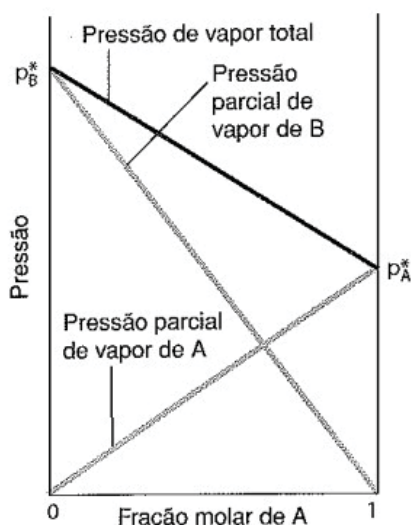


Figura 3.6: Representação gráfica ilustrando a Lei de Raoult.

Observe que neste caso as duas curvas obedecem a Lei de Raoult em toda faixa de composição, o que caracteriza uma solução ideal. Isto pode ocorrer preferencialmente quando os componentes da mistura são moléculas de formato e tamanho semelhantes, como exemplo, uma mistura de benzeno e metilbenzeno (fig. 3.7).

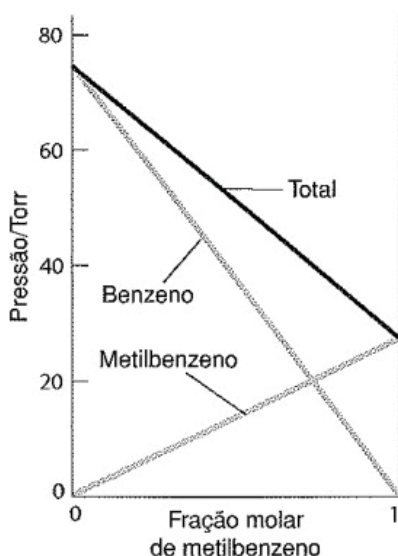


Figura 3.7: Exemplo de mistura que se comporta quase idealmente.

Você deve estar se perguntando a causa deste fenômeno. Podemos interpretar isto em termos do efeito do soluto na entropia da solução. A pressão de vapor do solvente está relacionada com a tendência do sistema em alcançar uma entropia maior. No entanto, a presença do soluto, por si só, já produz este incremento o que faz com que a pressão de vapor seja reduzida em relação ao do solvente puro (menor entropia). Esta diferença

no grau de entropia pode ser analisada de maneira mais didática em termos qualitativos conforme mostra a figura 3.08.

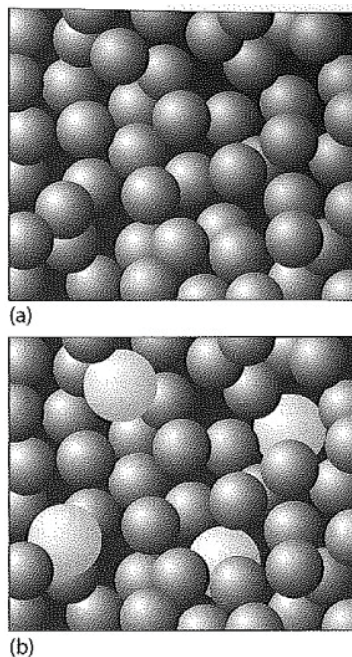


Figura 3.8: (a) Líquido puro; (b) Mistura. As bolas brancas representam o soluto.

Na fig. 3.5 (a) temos o solvente puro, e a escolha ao acaso de qualquer molécula terá como resposta sempre uma molécula do solvente. O mesmo pode não ocorrer no caso da fig. 3.5 (b), onde uma fração, mesmo que pequena, é de moléculas de soluto.

Nem todas as misturas apresentam um comportamento ideal como mostrado na fig. 3.05. Algumas misturas, como por exemplo, acetona e dissulfeto de carbono, podem apresentar desvios da idealidade como mostra a figura 3.09.

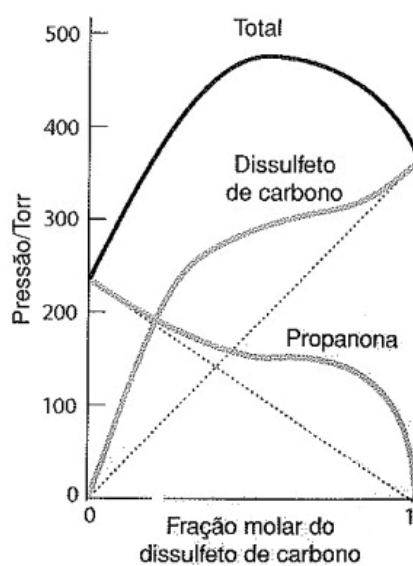


Figura 3.9: Exemplo de mistura que apresenta desvio da idealidade.

Podemos observar que a Lei de Raoult é válida apenas nas regiões em que o solvente está em excesso. Por este motivo, a Lei de Raoult é considerada uma lei limite, pois representa o comportamento para uma condição específica do sistema. Apenas por uma questão de analogia você poderia se lembrar de outra lei já estudada que também seria um exemplo de lei limite? Como dica, lembre-se do que você aprendeu sobre gases.

A importância da Lei de Raoult está no fato de que ela relaciona pressão de vapor e composição, e como já vimos anteriormente como relacionar pressão e potencial químico, podemos combinar estas duas equações e expressar o potencial químico como função da composição.

Como o soluto,  $B$ , é uma substância não volátil, o vapor gerado se deve apenas ao solvente,  $A$ , de modo que no equilíbrio o potencial químico do líquido,  $\mu_A(l)$ , será igual ao potencial químico de seu respectivo vapor,  $\mu_A(g)$ , como mostra a figura 3.10 (ver também equação 3.17).

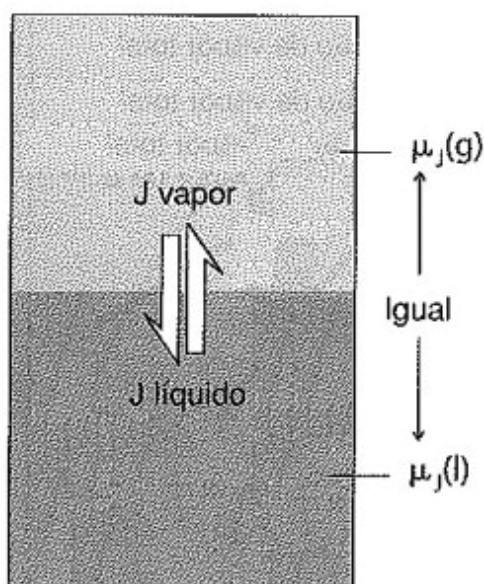


Figura 3.10: No equilíbrio o potencial do líquido é igual ao da fase vapor.

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) \quad (3.17)$$

Porém, o potencial químico do vapor pode ser escrito sob a forma:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln p_A \quad (3.18)$$

E conforme a Lei de Raoult,  $p_A = x_A p_A^*$ , a equação fica:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln x_A p_A^* = \mu_A^\circ(g) + RT \ln p_A^* + RT \ln x_A \quad (3.19)$$

Os dois primeiros termos à direita são independentes da composição da mistura e estão relacionados com o potencial químico padrão do líquido,  $\mu_A^\circ$ . De modo que a equação resulta em:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A \quad (3.20)$$

A figura 3.11 mostra a variação do potencial químico do solvente com a composição da mistura (eq. 3.20). Observe que, como  $x_A < 1$ ,  $\ln x_A < 0$ , o que significa dizer que o potencial químico do solvente em uma mistura é menor do que o do solvente puro. A partir deste aspecto podemos também justificar o fato de que a pressão de vapor, em equilíbrio com o líquido, é menor nesta situação, já que uma pressão menor é necessária para produzir um potencial químico de vapor igual ao do líquido na mistura.

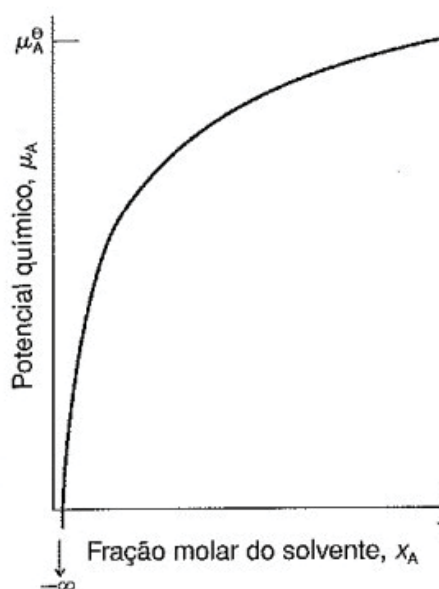


Figura 3.11: Variação do potencial químico do solvente com a composição da solução.

## SOLUÇÕES DILUÍDAS IDEAIS

A Lei de Raoult nos fornece para os casos de soluções ideais uma boa aproximação para os valores de pressão de vapor do solvente. Porém, não seria muito plausível que esta mesma lei oferecesse uma boa aproximação também para a pressão de vapor do soluto, já que o mesmo se encontra em menor quantidade em uma mistura, condição esta bastante distinta quando o mesmo se encontra puro. Curiosamente, é possível estabelecer outro tipo de relação de proporcionalidade para a pressão de vapor do soluto e a sua concentração na solução. Neste caso, porém, a constante de proporcionalidade é uma constante empírica denominada constante de Henry,



em homenagem ao químico inglês Willian Henry (1775-1836), autor desta importante descoberta. A equação 3.21 resume em termos matemáticos o significado da Lei de Henry.

$$p_B = x_B K_B \quad (3.21)$$

A determinação da constante de Henry é feita de tal forma que a reta prevista pela equação 3.21 é tangente à curva experimental em  $x_B = 0$  (figura 3.12)

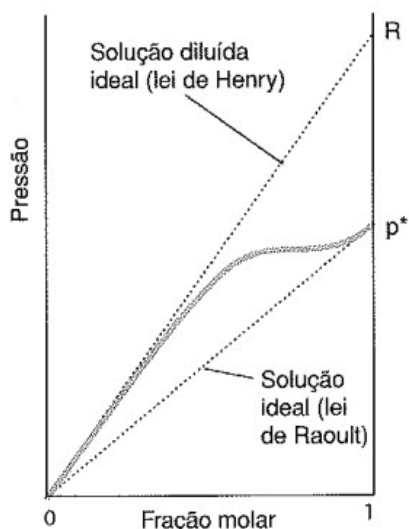


Figura 3.12: Determinação gráfica da constante de Henry.

A Lei de Henry é válida normalmente para soluções que apresentam concentrações do soluto ( $x_B \sim 0$ ) muito baixas. Estas soluções são denominadas soluções diluídas ideais.

Uma aplicação muito importante da Lei de Henry está relacionada com o cálculo da solubilidade de gases, como por exemplo, na determinação de oxigênio dissolvido em corpos d'água ou de dióxido de carbono em reservatórios a jusante de hidrelétricas ou no plasma sanguíneo. Como você pode perceber, as aplicações são bastante diversas. A tabela 3.1 apresenta as constantes da Lei de Henry de alguns gases.

Tabela 3.1: Constante de Henry de alguns gases.

	Solvente	
	Água	Benzeno
Metano, CH <sub>4</sub>	$3,14 \times 10^5$	$4,27 \times 10^5$
Dióxido de carbono, CO <sub>2</sub>	$1,25 \times 10^6$	$8,57 \times 10^4$
Hidrogênio, H <sub>2</sub>	$5,34 \times 10^7$	$2,75 \times 10^6$
Nitrogênio, N <sub>2</sub>	$6,51 \times 10^7$	$1,79 \times 10^6$
Oxigênio, O <sub>2</sub>	$3,30 \times 10^7$	

O cálculo para determinação do teor de gás dissolvido pode ser feito simplesmente após rearranjo da equação 3.21:

$$x_B = \frac{p_B}{K_B} \quad (3.22)$$

A Lei de Henry nos permite escrever uma expressão para o potencial químico de um soluto usando o mesmo raciocínio empregado para deduzir a equação 3.20. No entanto, neste caso a constante empírica  $K_B$  deve ser usada no lugar da pressão de vapor do soluto puro,  $p_B^*$  (equação 3.23).

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B \quad (3.23)$$

Esta equação é representada no gráfico da figura 3.13, e se aplica quando a Lei de Henry é válida. De modo semelhante ao que já discutido anteriormente para o soluto, o potencial químico do soluto tem seu valor reduzido quando em solução ( $x_B < 1$ ).

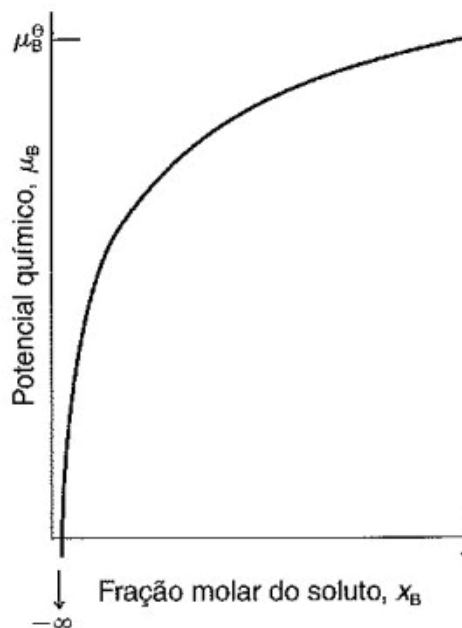


Figura 3.13: Variação do potencial químico do soluto com a composição da solução.



A composição pode ser também representada em termos da concentração molar do soluto,  $[B]$ , de modo que o gráfico resultante fica bastante semelhante com ao apresentado na figura 3.14:

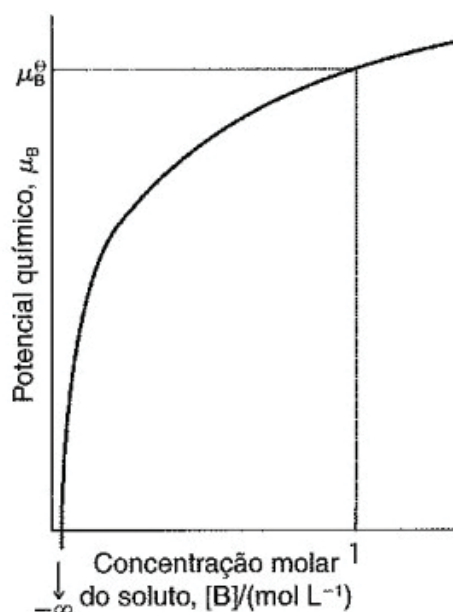


Figura 3.14: Mesmo tipo de dependência mostrada na fig. 3.13, porém expressa em termos de concentração molar.

É importante ressaltar que neste caso o potencial químico do soluto tem seu valor padrão quando a concentração molar do soluto é de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A equação correspondente pode ser deduzida facilmente a partir da equação 3.23, utilizando-se da seguinte relação:  $x_B = (\text{constante})[B]$ :

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln [B] \quad (3.24)$$

### SOLUÇÕES REAIS: ATIVIDADES

O conceito de solução ideal tem como um dos objetivos tornar as equações desenvolvidas, a partir de todo o formalismo matemático, mais simples. No entanto, é bastante comum o estudo de sistemas que apresentam desvios da idealidade. Para tornar mais fácil a transição de um sistema mais simples (ideal) para o caso de sistemas reais é que foi introduzido o conceito de atividade. Deste modo, a atividade é definida de forma que a equação:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j \quad (3.25)$$

é sempre válida em qualquer concentração, tanto para o solvente quanto para o soluto.

Temos, portanto, basicamente três situações: i) soluções ideais,  $a_A = x_A$ ; ii) solução diluídas ideais,  $a_B = [B]$  (aproveitando o resultado da comparação entre as equações 3.24 e 3.25); e por último, iii) soluções não-ideais,  $a_A = \gamma_A x_A$  e  $a_B = \gamma_B [B]$ , onde  $\gamma$  é o denominado coeficiente de atividade.

Com base nas equações mostradas para determinação da atividade em diferentes tipos de soluções, qual seria o valor de  $\gamma$ , respectivamente, para o caso de soluções ideais e soluções diluídas ideais? Se você respondeu que é um para ambos os casos você está certo. Lembre-se que uma solução ideal  $x_A \rightarrow 1$ , e portanto  $\gamma_A \rightarrow 1$ . Já para o caso das soluções diluídas ideais teremos  $[B] \rightarrow 0$ , e portanto  $\gamma_B \rightarrow 1$ .

No caso de um líquido ou um sólido puro em seu respectivo estado padrão, a atividade será unitária (1). De modo que para uma substância  $J$  qualquer teremos  $\mu_J = \mu_J^\circ$ , ao considerar  $a_J = 1$  na equação 3.24. A tabela 3.3 mostra outros valores de atividades para condições padrão.

Tabela 3.2: Atividades e estados padrões.

Líquido	$a = 1$
Gás puro	$a = p/p^\circ$
Soluto em solução ideal diluída	$a = [B]$
Soluto em solução não-ideal diluída	$a = \gamma_B [B]$
Sólido puro	$a = 1$

O uso deste conceito torna possível obter equações termodinâmicas mais adequadas para determinação de propriedades de soluções não-ideais. Um exemplo disso é o uso de medidas de pH para determinação da atividade de íon hidrogênio.

## CONCLUSÃO

Finalizaremos esta aula com este assunto sobre soluções reais. A partir deste ponto estudos mais avançados são necessários para que estudar situações mais complexas.



## RESUMO

Caro aluno (a), nesta aula você viu uma grande quantidade de informação relacionada com a descrição termodinâmica de misturas. Você viu alguns conceitos importantes sobre os seguintes assuntos: tipos de medidas de concentração; o significado de grandezas parciais molares; as condições

de formação espontânea de misturas (soluções) e os diferentes tipos de soluções não eletrolíticas. Lembre-se que o assunto não se encerra aqui e que em situações mais complexas, ou seja, em condições reais, é necessário empregar o conceito de atividade para descrever a dependência do potencial químico das espécies presentes na mistura.



### PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos um importante assunto ainda relacionado com o conceito de misturas denominado de propriedades coligativas. Até mais tarde!

### REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; **Físico-Química** - Fundamentos, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
- CASTELLAN, G.; **Fundamentos de físico-química**, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MOORE, W. J.; **Físico-química**, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.