



UNICAMP

Instituto de Química da UNICAMP

Soluções Ideais e Reais

Candidato: Raphael Nagao

Estrutura da Aula

A) Derivações e definições

- A1) Princípios extremos;
- A2) Condição de equilíbrio;
- A3) Potencial químico e atividade;

B) Soluções ideais

- B1) Leis de Raoult e Henry;
- B2) Propriedades coligativas;
- B3) Funções de mistura;

C) Soluções reais

- C1) Soluções não-iônicas;
- C2) Soluções iônicas;
- C3) Funções de excesso;
- C4) Soluções regulares e aternais;

D) Teorema de estabilidade de Gibbs e flutuações

- D1) Fenômenos críticos em soluções binárias;

E) Pontos importantes da aula

Bibliografia

A) Livro texto

1. KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

B) Livros complementares

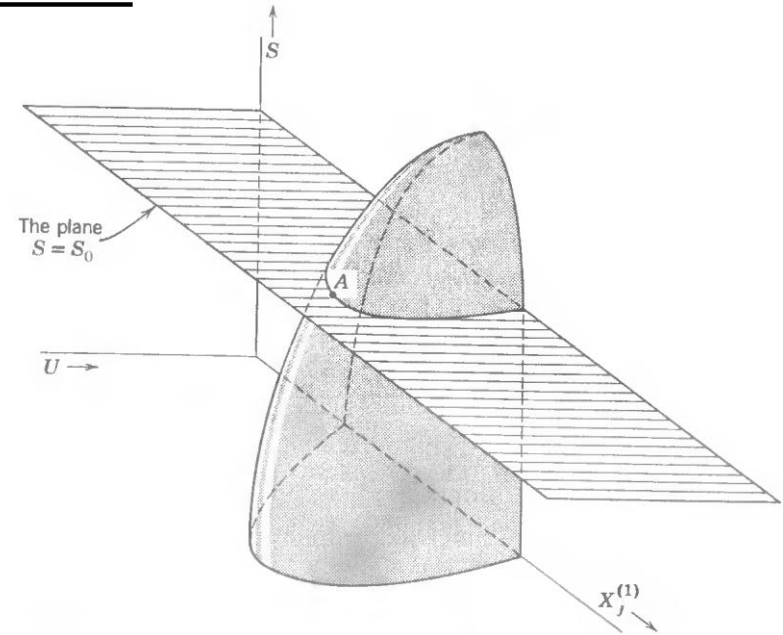
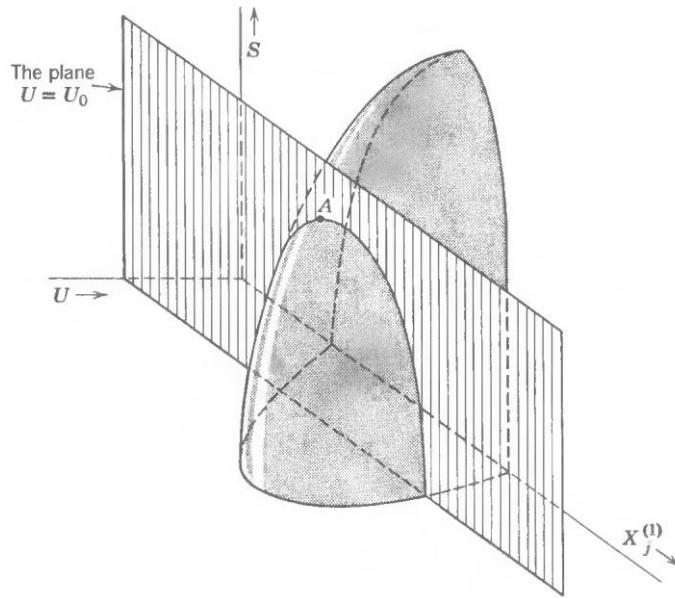
2. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.
3. LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2009.

C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Wiley, 1985.
6. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. New York and London: McGraw-Hill, 1923.

A) Derivações e definições

A1) Princípios Extremos



No ponto de máximo para U constante: $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ e $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$

Define-se uma função,

$$\varphi \equiv \varphi(U, X) = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Diferenciação total para uma função de estado,

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial X}\right)_U dX$$

Deriva-se os dois lados da equação por $(\partial/\partial X)_S$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{em que, } \varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Pode-se escrever,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \varphi \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{no ponto de mínimo, } \varphi = 0$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S\right]_U = \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[- \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \right] \right\}_U$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X \partial S}\right)_X$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U$$

“Indissociabilidade entre o máximo de entropia e o mínimo de energia”

A2) Condição de equilíbrio

Em reações químicas (T e P ctes), $G \equiv H - TS \Leftrightarrow G = U + PV - TS$

Logo, $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$dG = Td_eS - PdV + PdV - Td_iS - Td_eS \Leftrightarrow dG = Td_iS \leq 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_iS}{dt} \leq 0$$

Variação de entropia em termos de Forças (F) e Fluxos (J) termodinâmicos,

$$d_iS = \sum_k F_k dX_k \geq 0$$

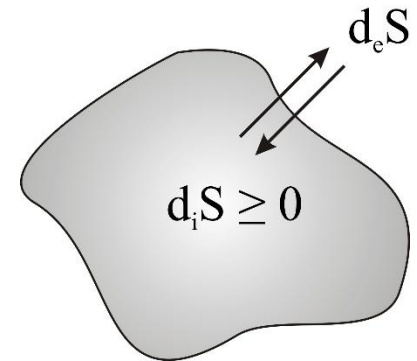
$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_k F_k J_k \geq 0; \quad J_k = \frac{dX_k}{dt}$$

Notação de Prigogine: $dS = d_eS + d_iS$

$$\oint dS = \oint d_eS + \oint d_iS = 0$$

$$\oint d_eS \leq 0$$

$$\oint d_iS \geq 0$$



Pela conservação de energia,

$$dU = T(d_eS + d_iS) - PdV + \sum_k \mu_k (d_eN_k + d_iN_k)$$

Theóphile De Donder considerou o calor não-compensado de Clausius como:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i N_k \geq 0$$

Assim, a troca de matéria e energia com as vizinhanças pode ser escrita como:

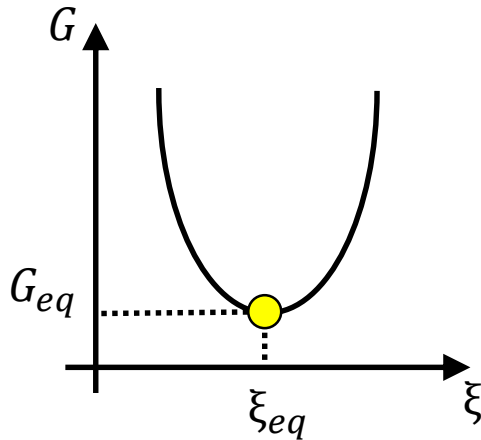
$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e N_k$$

$$A = \sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} - \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k}$$

Afinidade (De Donder)

Lembrando que em uma reação química,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \Rightarrow dG = -\sum_k A_k d\xi_k \Leftrightarrow -A_k = \left(\frac{dG}{d\xi_k} \right)_{P,T}$$



“À medida que a reação procede, os processos irreversíveis presentes no sistema agem a fim de diminuir a energia livre de Gibbs.”

No equilíbrio,

$$\sum_R \mu_R = \sum_P \mu_P$$

A3) Potencial químico e atividade

Definição de Energia Livre de Gibbs (G),

$$G \equiv H - TS$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{P,T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} + G \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right)_{P,N_k}$$

Pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} - \frac{G}{T^2} \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N_k} - G}{T^2}$$

Podemos escrever,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = \frac{-ST - G}{T^2} \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,N_k} = -\frac{H}{T^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

Logo,

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial N_k} \left(-\frac{H}{T^2} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2}$$

Para uma dada pressão P_0 e temperatura T_0

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2} \quad \Leftrightarrow$$

$$\frac{\mu(P_0, T)}{T} = \frac{\mu(P_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT$$

Definição de Energia Interna (U):

$$U \equiv TS - PV + \sum_k \mu_k N_k$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k N_k d\mu_k$$

Condições de P , T e μ constantes,

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad \Rightarrow$$

$$SdT - VdP + \sum_k N_k d\mu_k = 0$$

Equação de Gibbs-Duhem

Pode-se escrever,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Assim temos a expressão geral,

$$\mu(P, T) = \underbrace{\left(\frac{T}{T_0}\right) \mu(P_0, T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT}_{\mu(P_0, T)} + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Finalmente,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Para um gás ideal,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP \quad \Leftrightarrow \quad \mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Atividade

$$a = \frac{P}{P_0}$$

Segundo a notação de Lewis:

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln a$$

B) Soluções ideais

B1) Lei de Raoult e Henry

A solução é descrita como uma mistura de componentes puros. Para um componente k , temos:

$$\mu_k(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right) \Rightarrow \mu_k(P, T, x_k) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(x_k \frac{P}{P_0} \right)$$

$$\mu_k(P, T, x_k) = \underbrace{\mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}_{\mu_k(P, T)} + RT \ln x_k \quad \text{em que, } x_k = \frac{P_k}{P}$$

Solução ideal

$$\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k(P, T) + RT \ln x_k$$

“**Solução Ideal:** formada por espécies tão similares que a variação da composição (k, j, l, \dots) da solução não altera sua estrutura espacial ou energia de interação molecular.”

$\mu_k(P, T) = \mu_k^0$ Potencial químico no estado padrão

$\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k$ Potencial químico de um componente k em uma solução ideal

$\mu_k(P, T, 1) = \mu_k^*$ Potencial químico de um componente k puro

Em uma solução diluída, $\left\{ \begin{array}{l} \mu_s(P, T, x_s) \approx \mu_s(P, T) = \mu_s^* \quad \text{para: } x_s \rightarrow 1 \\ \mu_k(P, T) \neq \mu_k^* \quad \text{para: } x_k \ll 1 \end{array} \right.$

A solução é dita perfeita quando a equação é satisfeita para todo intervalo de x_k

$$\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k^*(P, T) + RT \ln x_k$$

Solução perfeita

Pode-se derivar um conceito importante mediante conhecimento das soluções perfeitas. Considera-se um equilíbrio entre uma solução com o vapor do solvente (soluto não volátil),

$$\mu_{k,l}^o + RT \ln a_k = \mu_{k,g}^o + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right)$$

Solução em equilíbrio com o vapor: $P_k = P_k^*$

$$RT \ln a_k = RT \ln \left(\frac{P_k^*}{P_0} \right)$$

Líquido puro: $a_k = 1$

$$\mu_{k,l}^o = \mu_{k,g}^o + RT \ln \left(\frac{P_k^*}{P_0} \right)$$

$$a_k = \frac{P_k}{P_k^*}$$

“Portanto, entende-se a atividade de um componente k como sua tendência de escape de uma solução em relação ao seu estado puro”

Em uma solução ideal,

$$\mu_{k,l}^{\circ} + RT \ln x_k = \mu_{k,g}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right) \Leftrightarrow \frac{\mu_{k,l}^{\circ} - \mu_{k,g}^{\circ}}{RT} = \ln \left(\frac{P_k}{x_k P_0} \right)$$

Pode-se escrever,

$$P_k = P_0 e^{\left(\frac{\mu_{k,l}^{\circ} - \mu_{k,g}^{\circ}}{RT} \right)} x_k \quad \text{em que,} \quad K_k = P_0 e^{\left(\frac{\mu_{k,l}^{\circ} - \mu_{k,g}^{\circ}}{RT} \right)}$$

$$P_k = K_k x_k$$

SOLVENTE

$$x_s \rightarrow 1 \Rightarrow P_s^* = K_s^*(P^*, T)$$

Lei de Raoult

$$P_s = P_s^* x_s$$

“A pressão de vapor do solvente é proporcional a sua fração molar na solução em relação ao seu estado puro”

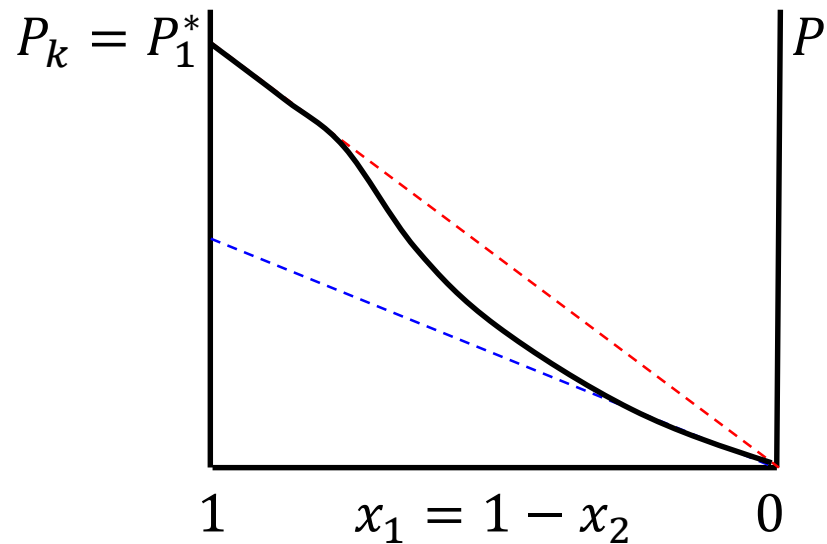
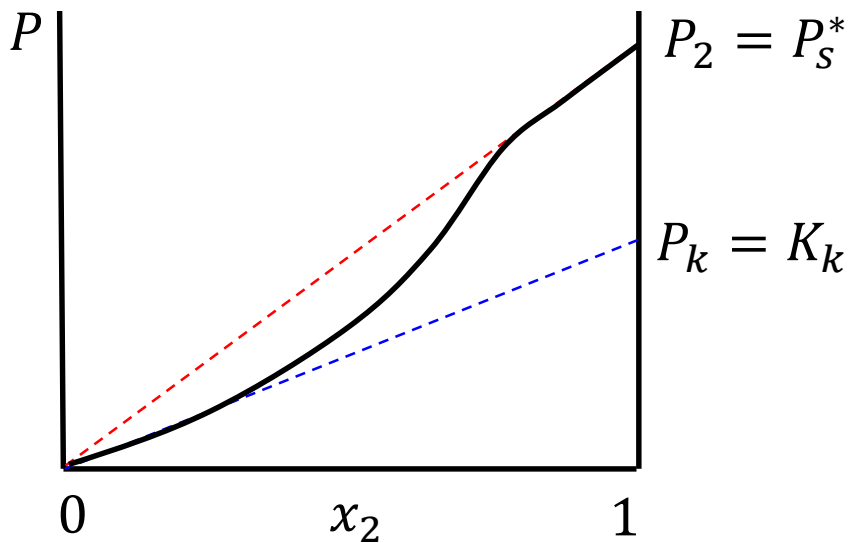
SOLUTO

$$x_k \ll 1 \Rightarrow P_k = K_k x_k$$

Lei de Henry

$$P_k = K_k x_k$$

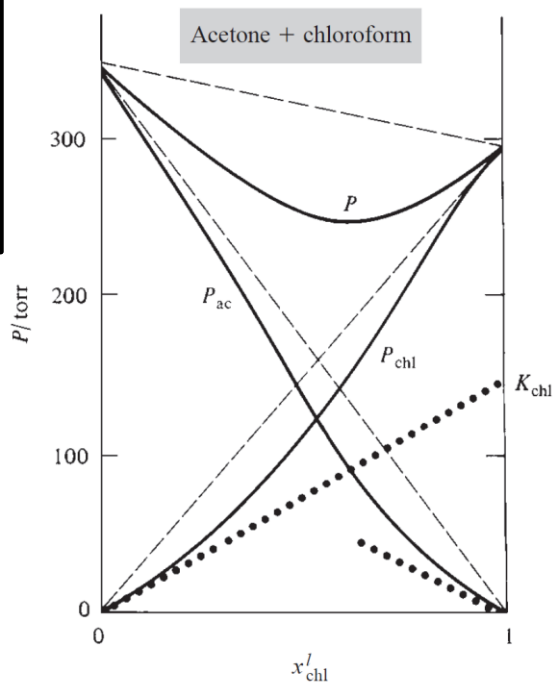
“A solubilidade de um componente k na solução depende linearmente com sua pressão de vapor”



“Desvios negativos: mais estável que a solução ideal”

$$\gamma < 1$$

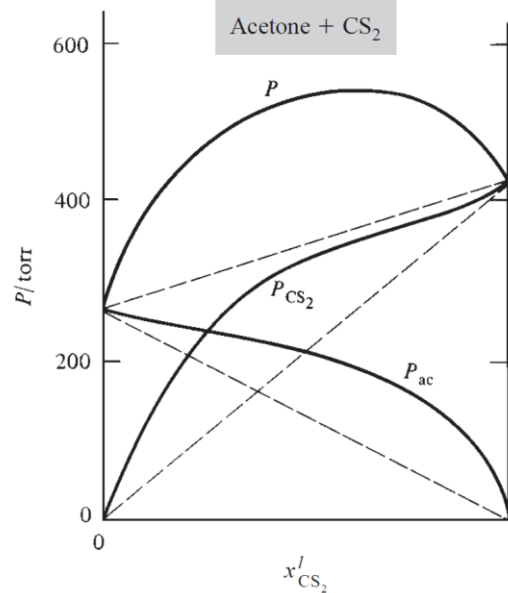
$$\mu < \mu_{id}$$



“Desvios positivos: menos estável que a solução ideal”

$$\gamma > 1$$

$$\mu > \mu_{id}$$



B2) Propriedades coligativas

Com base no potencial químico das soluções ideais pode-se obter algumas propriedades que dependem do número total de partículas do soluto e não da sua natureza.

Considere uma solução em equilíbrio com seu vapor (soluto não volátil),

$$\mu_{2,g}^*(P, T) = \mu_{2,l}^*(T) + RT \ln x_2 \quad \Leftrightarrow \quad \ln x_2 = \frac{\mu_{2,g}^*(P, T) - \mu_{2,l}^*(T)}{RT}$$

Pode-se escrever,

$$\ln x_2 = \frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Delta H_m - T \Delta S_m}{RT}$$

Sabendo-se que,

$$\begin{cases} \Delta H_m(T^*) = \Delta H_{vap} \\ \Delta S_m = \frac{\Delta H_{vap}}{T^*} \end{cases}$$

Portanto,

$$\ln(1 - x_1) = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \frac{T}{RT} \left(\frac{\Delta H_{vap}}{T^*} \right) \quad \Leftrightarrow \quad \ln(1 - x_1) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Considerando que,

$$\begin{cases} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(1 - x_1) \approx -x_1 \\ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \approx -\frac{\Delta T}{(T^*)^2} \end{cases} \quad -x_1 = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[-\frac{\Delta T}{(T^*)^2} \right] \quad \Leftrightarrow \quad \Delta T = \frac{R(T^*)^2}{\Delta H_{vap}} x_1$$

$$\Delta H_{liq} < 0$$

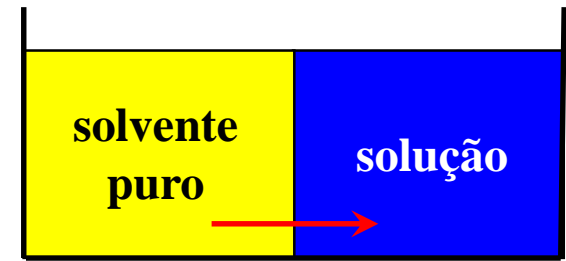
$$\uparrow x_1 \Rightarrow \downarrow \Delta T$$

$$\Delta H_{vap} > 0$$

$$\uparrow x_1 \Rightarrow \uparrow \Delta T$$

Considere uma solução em equilíbrio com seu solvente puro,

$$\mu_{2,l}^*(P, T) = \mu_{2,l}^*(P + \Pi, T) + RT \ln x_2$$



Pode-se escrever,

$$\mu_{2,l}^*(P + \Pi, T) - \mu_{2,l}^*(P, T) = \int_0^{\Pi} V_m(P, T) dP = V_m^* \Pi$$

Considerando que,

$$\mu_{2,l}^*(P + \Pi, T) - \mu_{2,l}^*(P, T) = -RT \ln x_2 \quad \Leftrightarrow \quad V_m^* \Pi = -RT \ln(1 - x_1)$$

Sabendo-se que, $\left\{ \begin{array}{l} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(1 - x_1) \approx -x_1 \\ \lim_{x_1 \rightarrow 0} x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \approx \frac{N_1}{N_2} \end{array} \right.$

$$V_m^* \Pi = RT \frac{N_1}{N_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V}{N_2} \Pi = RT \frac{N_1}{N_2}$$

Equação de van't Hoff

$$\Pi = RT \frac{N_1}{V} = [S] RT$$

“Mediante o conhecimento da pressão osmótica é possível obter a concentração molar do soluto na solução”

B3) Funções de misturas

A energia livre de uma mistura é,

$$G_m = \sum_k x_k \mu_k \Leftrightarrow G_m = \sum_k x_k (\mu_k^* + RT \ln x_k) = \sum_k x_k \mu_k^* + RT \sum_k x_k \ln x_k$$

$$G_m - \sum_k x_k \mu_k^* = RT \sum_k x_k \ln x_k \Leftrightarrow \Delta G_{mix} = RT \sum_k x_k \ln x_k$$

Já a entropia de uma mistura,

$$S_m = - \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \Delta S_{mix} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_P = -R \sum_k x_k \ln x_k$$

Assim a entalpia da mistura,

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix}$$

$$\Delta H_{mix} = RT \sum_k x_k \ln x_k + T \left(-R \sum_k x_k \ln x_k \right) = 0$$

$$H_m = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m}{T} \right)_P \Rightarrow H_m = \sum_k x_k H_{m,k}^*$$

Podemos também escrever,

$$V_m = - \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \Delta V_{mix} = 0$$

$$\Delta U_{mix} = \Delta H_{mix} - P \Delta V_{mix} \Rightarrow \Delta U_{mix} = 0$$

C) Soluções reais

C1) Soluções não-iônicas

Considere uma solução em equilíbrio com um sólido,

$$\mu_s^*(T) = \mu_l^*(T) + RT \ln x_1 \quad \Leftrightarrow \quad \ln x_1 = -\frac{\mu_l^*(T) - \mu_s^*(T)}{RT} = -\frac{\Delta G_{fus}}{RT}$$

Pela equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, N_k} = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \boxed{\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{RT^2}}$$

sólido → líquido

$$\boxed{\begin{array}{c} \Delta H_{fus} > 0 \\ \uparrow T \Rightarrow \uparrow \text{solubilidade} \end{array}}$$

gás → líquido

$$\boxed{\begin{array}{c} \Delta H_{liq} < 0 \\ \uparrow T \Rightarrow \downarrow \text{solubilidade} \end{array}}$$

C2) Soluções iônicas

Para uma dissolução genérica, $W \rightleftharpoons \nu_+ A^{z+} + \nu_- B^{z-}$ em que, $\mu_{sal} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$

$$\boxed{\sum_k F z_k c_k = 0}$$

$$\boxed{\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\mu_{sal}}{\nu_+ + \nu_-}}$$

Abrindo a expressão,

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{v_+ + v_-} \{v_+ [\mu_+^0 + RT \ln(\gamma_+ x_+)] + v_- [\mu_-^0 + RT \ln(\gamma_- x_-)]\}$$

Pode-se escrever,

$$\mu_{\pm} = \frac{v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0}{v_+ + v_-} + \frac{1}{v_+ + v_-} [RT \ln(\gamma_+^{v_+} x_+^{v_+}) + RT \ln(\gamma_-^{v_-} x_-^{v_-})]$$

Assim, definimos:

$$\mu_{\pm}^0 \equiv \frac{v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0}{v_+ + v_-}$$

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Substituindo,

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm} + RT \ln (x_+^{v_+} x_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Sabendo-se que,

$$x_+^{v_+} x_-^{v_-} = (v_+ x_{sal})^{v_+} (v_- x_{sal})^{v_-} \Leftrightarrow x_+^{v_+} x_-^{v_-} = (v_+ m_{sal} M_s)^{v_+} (v_- m_{sal} M_s)^{v_-}$$

Logo,

$$x_+^{v_+} x_-^{v_-} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) (m_{sal}^{v_+ + v_-}) (M_s^{v_+ + v_-})$$

$$v_{\pm} \equiv (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Pode-se escrever,

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm} v_{\pm} + RT \ln \left[(m_{sal}^{v_+ + v_-}) (M_s^{v_+ + v_-}) \right]^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Finalmente, temos:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln M_s + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right) \Leftrightarrow \boxed{\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{m0} + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)}$$

Podemos avaliar a solubilidade do sal considerando o potencial químico,

$$\mu_{sal} = (v_+ + v_-) \mu_{\pm} \Leftrightarrow \mu_{sal} = (v_+ + v_-) \left[\mu_{\pm}^{m0} + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right) \right]$$

Realizando a distributiva,

$$\mu_{sal}^0 + RT \ln a_{sal} = (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m0} + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)^{v_+ + v_-}$$

Reagrupando a equação,

$$\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m0}}{RT} = \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)^{v_+ + v_-}$$

Obtemos a relação,

$$e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m0}}{RT}} = \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)^{v_+ + v_-}$$

Sabendo-se que,

$$m_+^{v_+} m_-^{v_-} = (v_+ m_{sal})^{v_+} (v_- m_{sal})^{v_-} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) (m_{sal}^{v_+ + v_-})$$

Isolando e reescrevendo a equação,

$$(m_{sal}^{v_+ + v_-}) = \frac{m_+^{v_+} m_-^{v_-}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \Rightarrow e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m^0}}{RT}} = \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^0} \right)^{v_+ + v_-}$$

Pode-se escrever,

$$e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m^0}}{RT}} = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} \left(\frac{v_{\pm}^{v_+ + v_-}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right) (m_+^{v_+} m_-^{v_-})$$

Lembrando da definição,

$$\boxed{v_{\pm} \equiv (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}} \Rightarrow \frac{\left[(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \right]^{v_+ + v_-}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} = \frac{(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{v_+ + v_-}{v_+ + v_-}}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} = 1$$

Assim a relação é uma constante de equilíbrio ,

$$e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m^0}}{RT}} = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} (m_+^{v_+} m_-^{v_-}) \equiv K_m$$

Considerando um sólido pouco solúvel e adotando um valor padrão para a molalidade,

$$\gamma_{\pm} \rightarrow 1$$

$$m^0 = 1.0 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\boxed{K_{ps} \approx m_+^{v_+} m_-^{v_-}}$$

C3) Funções de excesso

A energia livre de excesso é,

$$\Delta G_E = RT \sum_k x_k \ln \gamma_k$$

$$\Delta G_{mix}^I = RT \sum_k x_k \ln x_k$$

$$\Delta G_{mix}^R = RT \sum_k x_k \ln \gamma_k x_k$$

Já a entropia de excesso,

$$\Delta S_E = - \left(\frac{\partial \Delta G_E}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Delta S_E = -RT \sum_k x_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} - R \sum_k x_k \ln \gamma_k$$

Assim a entalpia de excesso,

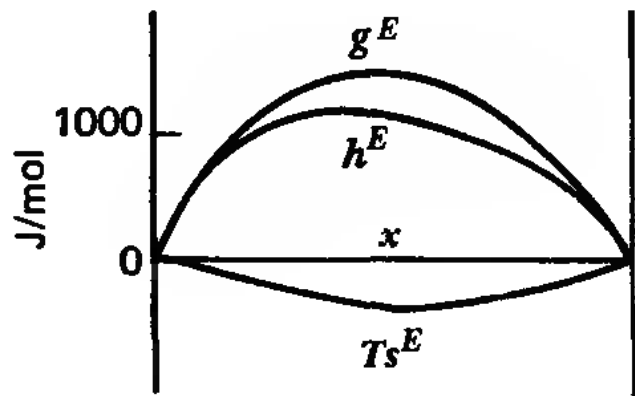
$$\Delta H_E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_E}{T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Delta H_E = -RT^2 \sum_k x_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T}$$

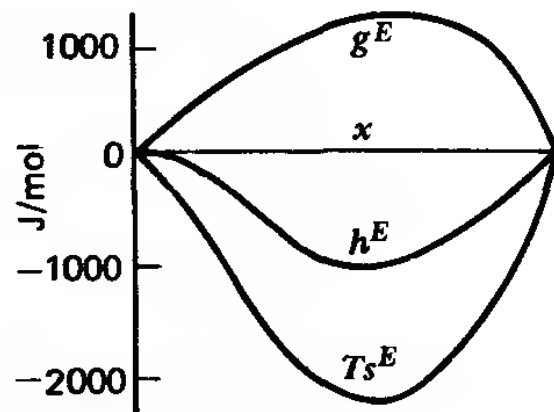
Pode-se também escrever,

$$\Delta V_E = - \left(\frac{\partial \Delta G_E}{\partial P} \right)_T \Rightarrow$$

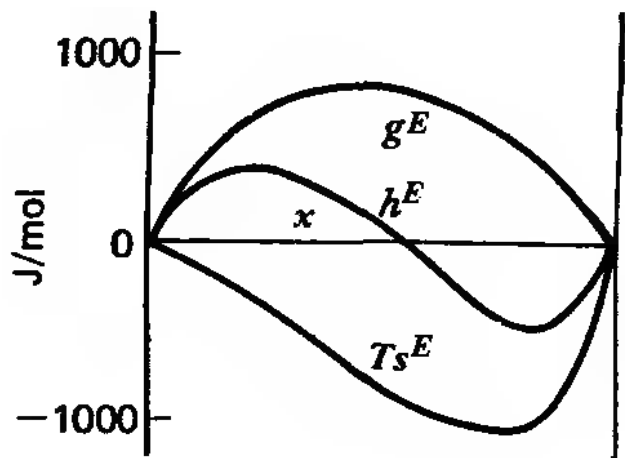
$$\Delta V_E = RT \sum_k x_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial P}$$



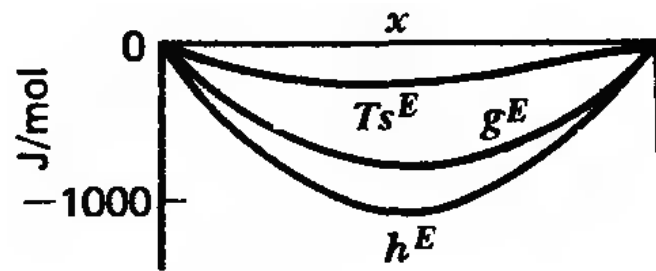
(a)



(b)



(c)



C4) Soluções regulares

$$\Delta G_E \approx \Delta H_E$$

Os desvios da idealidade acontecem de forma majoritariamente pelo termo entálpico.

$$\Delta S_E = - \left(\frac{\partial \Delta G_E}{\partial T} \right)_P \approx 0 \quad \Rightarrow \quad \ln \gamma_k \propto \frac{1}{T}$$

Para uma solução binária regular,

$$\ln \gamma_k = \frac{\alpha x_k^2}{RT} \quad \text{em que, } f_k = e^{\alpha x_k^2} \quad e, \quad \alpha \equiv \frac{2U_{12} - U_{11} - U_{22}}{RT}$$

“Soluções que possuem componentes moleculares de tamanho similares, mas com diferenças nas interações moleculares podem ser classificadas como regulares”

C4) Soluções atermais

“Quando os tamanhos são diferentes e não há mudanças significativas nas forças intermoleculares, a solução pode ser dita como atermal”

$$\Delta G_E \approx -T \Delta S_E$$

$$\Delta H_E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_E}{T} \right)_P \approx 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \approx 0$$

D) Teorema de estabilidade de Gibbs e flutuações

Expansão em série de Taylor, $S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$

Em uma transferência de massa,

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U,V} \delta \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{U,V} (\delta \xi)^2$$

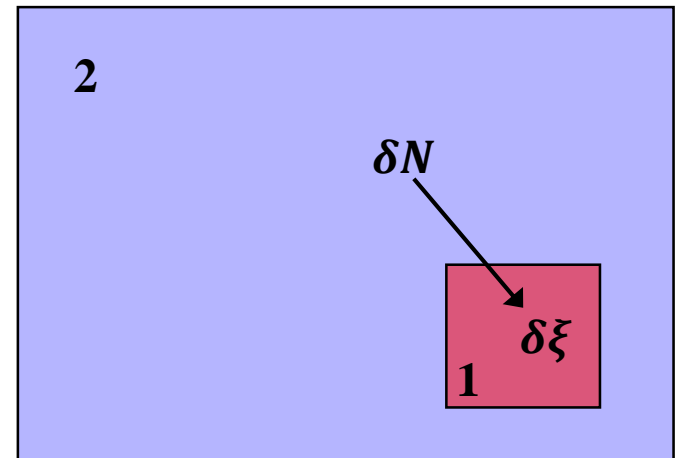
Pode-se escrever,

$$\Delta S = \left(\frac{A}{T} \right)_{eq} \delta \xi + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 \Rightarrow \frac{1}{2} \delta^2 S = \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 < 0$$

Condição de Estabilidade: $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} < 0$

Finalmente temos,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$



Para flutuações em termos de difusão,

$$\Delta S = \sum_k \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{1k}} \right) \delta N_{1k} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_{2k}} \right) \delta N_{2k} \right] + \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] + \dots$$

1ª e 2ª Leis da Termodinâmica

Relações Termodinâmicas

$$TdS = dU + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dU , temos,

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pode-se escrever,

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} + P \right] dV + \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dS , sabendo-se que $S = S(T, V, N_k)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \sum_k \left[\left(-\frac{\mu_{1k}}{T} \right) \delta N_{1k} + \left(-\frac{\mu_{2k}}{T} \right) \delta N_{2k} \right] = 0$$

Logo,

$$\frac{1}{T} \sum_k \mu_{1k} \delta N_{1k} = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_{2k} \delta N_{2k} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{1k} = \mu_{2k} \\ \delta N_{1k} = -\delta N_{2k} = \delta N_k \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] < 0$$

Substituindo,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[\left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{\mu_{1i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} + \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{\mu_{2i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} \right] < 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} + \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} < 0$$

Temos que,

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \gg \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right)$$

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0$$



$$\delta N_k = \nu_k \delta \xi_k$$

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$

Teorema de Duhem-Jouguet: “o sistema que é estável frente à difusão, também é estável frente às reações químicas.”

D1) Fenômenos críticos em soluções binárias

Em uma mistura binária, temos:

$$\mu_{11}(\delta N_1)^2 + \mu_{22}(\delta N_2)^2 + \mu_{21}\delta N_1\delta N_2 + \mu_{12}\delta N_1\delta N_2 > 0$$

A condição de estabilidade assegura que,

$$M = \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \mu_{11} > 0 \text{ e } \mu_{22} > 0 \\ \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{21}\mu_{12} > 0 \end{cases}$$

Considerando uma solução estritamente regular,

$$\mu_1(P, T) = \mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2$$

$$\mu_2(P, T) = \mu_2^0(P, T) + RT \ln x_2 + \alpha x_1^2$$

Pelo critério de estabilidade, $\mu_{11} > 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}$

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \mu_1(P, T) = \frac{\partial}{\partial N_1} (\mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2)$$

Ou seja,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \mu_1^0}{\partial N_1} + \frac{RT \partial \ln x_1}{\partial N_1} + \frac{\partial [\alpha(1 - x_1)^2]}{\partial N_1} > 0$$

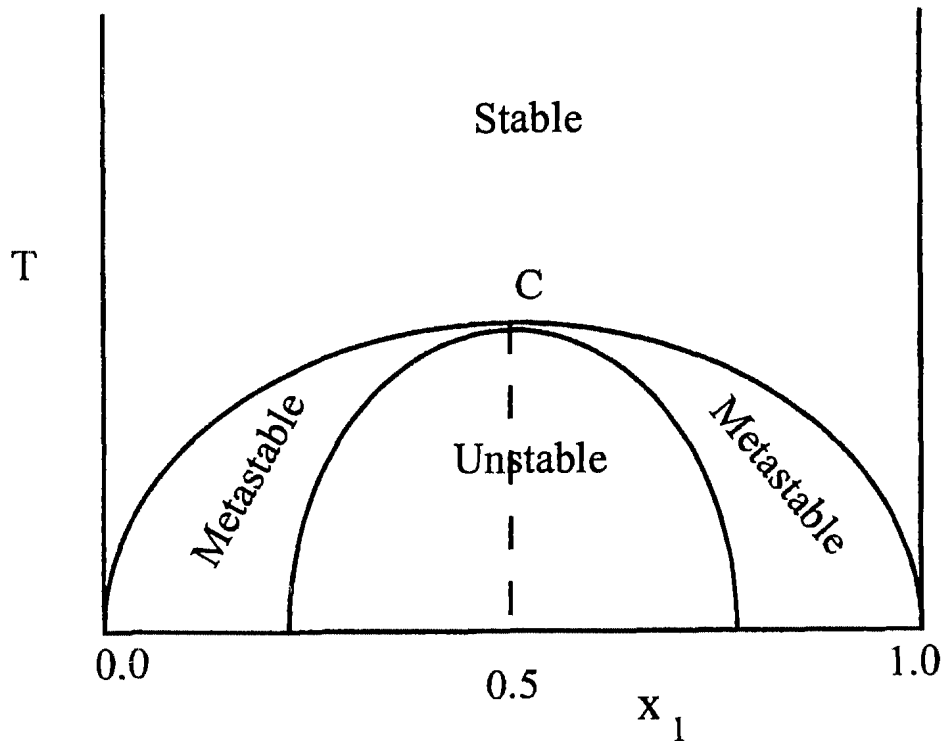
Pode-se escrever,

$$\frac{RT \partial \ln x_1}{N \partial x_1} + \frac{\alpha \partial [(1 - x_1)^2]}{N \partial x_1} = \frac{1}{N} \left[\frac{RT}{x_1} - 2\alpha(1 - x_1) \right] > 0$$

Finalmente,

$$\left(\frac{x_1}{2\alpha} \right) \frac{RT}{x_1} - \left(\frac{x_1}{2\alpha} \right) 2\alpha(1 - x_1) > 0 \iff \boxed{\frac{RT}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) > 0}$$

$$\boxed{T = \frac{2\alpha}{R} x_1(1 - x_1)}$$



Soluções Miscíveis

$$\text{Acima de } T_c = \frac{\alpha}{2R} \text{ para } x_{1,c} = \frac{1}{2}$$

Soluções Separadas

$$\text{Abaixo de } T_c = \frac{\alpha}{2R} \text{ para } x_{1,c} = \frac{1}{2}$$

E) Pontos importantes da aula

- A aproximação do equilíbrio segue a *extremização* de um potencial termodinâmico;
- A *afinidade* tende à zero, igualando os potenciais químicos;
- Cálculo das pressões parciais em soluções ideais pelas leis de Raoult e Henry;
- Efeito do soluto nas *propriedades coligativas* da solução;
- Funções de *mistura* e de *excesso* na descrição das propriedades termodinâmicas das soluções. Obtenção do *coeficiente de atividade*;
- Quando há a presença de flutuações e perturbações, os processos irreversíveis *restauram* o estado de equilíbrio, *aumentando a entropia: separação de fases*;