



**Universidade Federal de Minas  
Gerais**

**Departamento de Química – ICEX**

Curso de Licenciatura em Química

Modalidade: Educação a Distância

# Físico-Química II

Amélia Maria Gomes do Val

Rosana Zacarias Domingues

Tulio Matencio

## SUMÁRIO

### APRESENTAÇÃO

#### UNIDADE 1 - TERMODINÂMICA DAS MISTURAS

Aula 1: Soluções ideais

Aula 2: Propriedades das soluções não eletrolíticas

#### UNIDADE II - DIAGRAMAS DE FASE

Aula 3: Sistemas com um componente

Aula 4: Sistemas com dois componentes: equilíbrios entre as fases líquida e gasosa

Aula 5: Equilíbrios entre fases líquidas

Aula 6: Equilíbrios entre fases sólidas e líquidas

Aula 7: Sistemas ternários

#### UNIDADE III – EQUILÍBRIO QUÍMICO

Aula 8: Equilíbrio Químico

#### UNIDADE IV – ELETROQUÍMICA NO EQUILÍBRIO

Aula 9: Conceitos

Aula 10: Células eletroquímicas

Aula 11: Os potenciais de uma pilha

Aula 12: Medidas de potenciais padrões

#### UNIDADE V – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SOLUÇÕES IÔNICAS

Aula 13: Condutividade, migração iônica e número de transporte

#### UNIDADE VI – FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE

Aula 14: Tensão superficial e adsorção

#### UNIDADE VII – ELETROQUÍMICA DINÂMICA

Aula 15: Aplicações - eletrólise e corrosão

## Unidade 1

### Termodinâmica das misturas

Nessa unidade vamos estudar as misturas simples e suas propriedades físico-químicas. Iremos abordar as transformações físicas em sistemas constituídos de misturas de duas ou mais substâncias que não resultem em reações químicas. Começaremos apresentando duas observações experimentais, lei de Raoult e a lei de Henry, e os conceitos de solução ideal e de solução diluída ideal. Depois, iremos estudar como as propriedades termodinâmicas variam com a composição do sistema, quando introduziremos o conceito de potencial químico de um componente de uma mistura. Com esse conceito e a relação desse com a fração molar de uma substância na mistura, iremos calcular o efeito do soluto sobre certas propriedades físicas de uma solução: as propriedades coligativas. Finalmente, estenderemos o nosso estudo às soluções reais, introduzindo o conceito de atividade.

## Aula 1: Soluções ideais

### Objetivos

- Após estudar o conteúdo dessa aula, o estudante deverá:
- discutir o significado da lei de Raoult como uma lei limite;
  - conceituar soluções ideais e soluções diluídas ideais;
  - realizar cálculos com as equações da lei de Raoult e de Henry;
  - interpretar microscopicamente o modelo das soluções ideais;
  - discutir o significado de potencial químico e aplicá-lo para descrever as propriedades físico-químicas de uma mistura.

### Introdução

Na Físico-Química I, você deve ter estudado o tratamento termodinâmico para descrever sistemas compostos de uma substância pura ou misturas cuja composição não se alterava durante a mudança de estado. No entanto, sabemos que na prática diária, é muito comum trabalharmos com sistemas cuja composição varia ao longo de um processo, por exemplo, durante uma reação química ou durante a destilação de uma mistura. Portanto, precisamos também determinar como as propriedades termodinâmicas variam com a composição.

Inicialmente, iremos estudar as transformações físicas em sistemas constituídos de misturas de duas ou mais substâncias que não resultem em reações químicas.

#### Anote

Em geral, usamos o termo solvente para nos referirmos ao componente presente em maior proporção numa solução, enquanto para os demais componentes usamos o termo soluto.

### Abaixamento da pressão de vapor. Lei de Raoult .

Sabemos que, ao dissolvermos uma substância não volátil em um líquido, a pressão de vapor desse último diminui. A relação entre o abaixamento da pressão de vapor no equilíbrio e a composição da mistura foi estabelecida pelo químico francês François-Marie Raoult (1887). Após medir a pressão de vapor de diferentes soluções não eletrolíticas, ele estabeleceu que o abaixamento relativo da pressão de vapor de qualquer solvente A é aproximadamente igual à fração molar do soluto B:

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B \quad (1.1)$$

onde  $\Delta p = p_A^* - p_A$  é o abaixamento da pressão de vapor,  $\Delta p / p_A^*$  é o abaixamento relativo,  $p_A^*$  é a pressão de vapor do solvente puro,  $p_A$  é pressão de vapor do solvente na solução e  $x_B$  é a fração molar do soluto.

**Anote**

As soluções podem ser classificadas de acordo com a condução de corrente elétrica:

- soluções eletrolíticas que são as soluções condutoras iônicas, isto é, contém íons que são responsáveis pela condução da corrente elétrica;
- soluções não eletrolíticas que não são boas condutoras, pois são constituídas basicamente de moléculas.

Para obtermos uma expressão que nos forneça  $p_A$ , a pressão de vapor do solvente na solução, substituímos  $\Delta p$  da equação 1.1 por  $p_A^* - p_A$  :

$$p_A^* - p_A = p_A^* x_B$$

isto é,

$$p_A = p_A^*(1 - x_B) \quad (1.2)$$

Lembrando que  $x_A + x_B = 1$ , ou seja,  $x_A = 1 - x_B$ , podemos reescrever a equação 1.2 como

$$p_A = p_A^* x_A \quad (\text{Lei de Raoult}) \quad (1.3)$$

Essa relação, conhecida como a lei de Raoult, é outro exemplo de lei limite. Quanto mais diluídas as soluções reais, mais o valor da pressão parcial de vapor do solvente se aproxima do valor previsto por essa relação, como ilustrado na figura 1.1. Observe que a curva experimental tangencia a reta que representa as pressões de vapor previstas pela lei de Raoult quando a concentração de  $x_A$  se aproxima de 1 (ou seja, quando a concentração do soluto tende a zero).

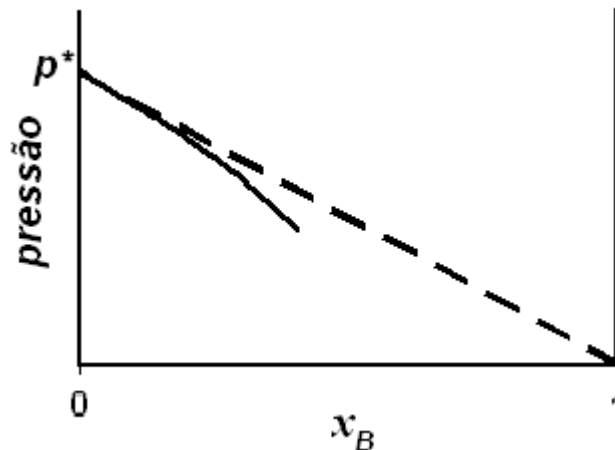


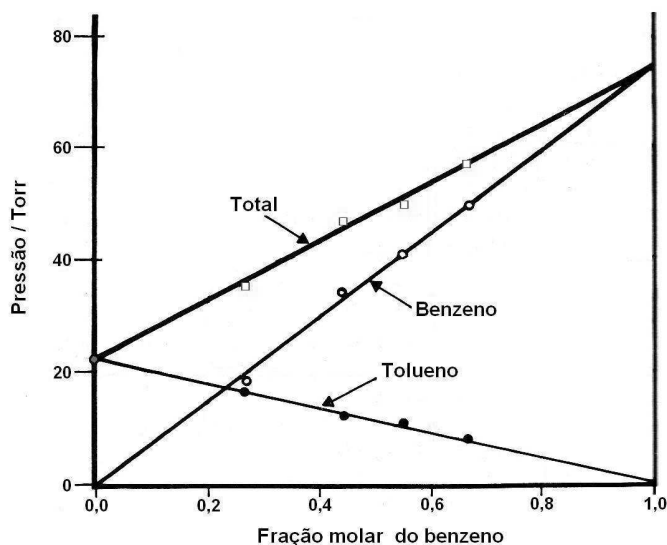
Figura 1.1 – Pressão de vapor do solvente A, onde ----- representa as pressões previstas pela lei de Raoult e — os valores experimentais

**Soluções ideais**

Quando o soluto também é volátil, ambos componentes estarão presentes nas duas fases: na solução e no vapor. Nesse caso, as composições

das duas fases serão diferentes e dependerão da volatilidade de cada substância, sendo a pressão total de vapor da solução  $p$  dada pela soma das pressões parciais de vapor  $p_A$  e  $p_B$ .

Na figura 1.2 representamos as pressões parciais de vapor do benzeno e do tolueno (metilbenzeno), assim como a pressão total da solução formada por esses dois compostos em função da concentração de benzeno. Podemos verificar que as pressões de vapor de ambos componentes são muito próximas das previstas pela lei de Raoult, isto é, a pressão parcial de vapor de cada componente é igual à pressão de vapor do componente puro multiplicado pela fração molar desse na solução. Em geral, isso também é observado em outras misturas contendo líquidos quimicamente assemelhados.



**Figura 1.2 – Pressões parciais de vapor dos componentes e pressão total das soluções de benzeno e tolueno em função da composição, a 20°C [1]. Valores experimentais das pressões de vapor: • do benzeno, o do tolueno e □ total**

Essas observações levaram à formulação do modelo da solução ideal, que foi definida como aquela que obedece a lei de Raoult em todo intervalo de composições. Observe que essa definição implica que numa solução ideal essa lei se aplica tanto ao solvente como aos solutos. Lembre que no caso de um soluto B não volátil,  $p_B^* = 0$ , logo  $p_B = 0$  e a pressão de vapor da solução  $p$  é igual à pressão de vapor do solvente  $p_A$ .

### Atividade 1. 1

Analise a figura 1.2 e faça o que se pede nos itens abaixo, considerando a temperatura sempre igual a 20°C.

- Indique no gráfico o valor da pressão de vapor do benzeno puro.
- Indique no gráfico o valor da pressão de vapor do tolueno puro.
- Calcule, a partir da lei de Raoult, as pressões parciais de vapor do benzeno e do tolueno em uma solução na qual a fração molar do benzeno é 0,4.
- Calcule a pressão total da solução dada no item c.
- Compare os resultados dos itens c e d, com os valores obtidos diretamente da figura 1.2.

Além de seguir a lei de Raoult, as soluções ideais possuem duas outras características:

- a entalpia de mistura é nula, isto é, não há variação de entalpia devido ao processo de mistura dos componentes,  $\Delta_{mist}H = 0$ ;
- a variação do volume devido a mistura também é nula,  $\Delta_{mist}V = 0$ , isto é, o volume da solução final é igual à soma dos volumes dos componentes puros.

### Soluções reais. Soluções diluídas ideais

Nas figuras 1.3 e 1.4 representamos os resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio líquido-vapor de dois sistemas binários, assim como as retas correspondentes à lei de Raoult. Observe que o sistema representado na figura 1.3 apresenta pressões parciais dos componentes maiores que as previstas pela lei de Raoult (desvio positivo) e na figura 1.4 os valores experimentais são menores que os previstos por essa lei (desvio negativo).

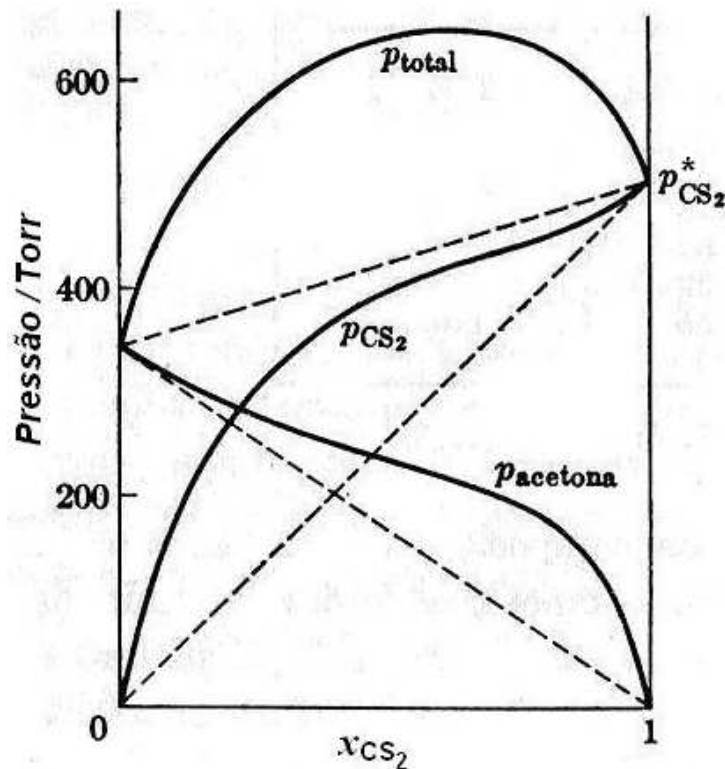


Figura 1.3 - Pressão parcial de vapor e pressão total das soluções de acetona e dissulfeto de carbono em função da composição, a 35°C (curvas experimentais e retas previstas pela lei de Raoult).

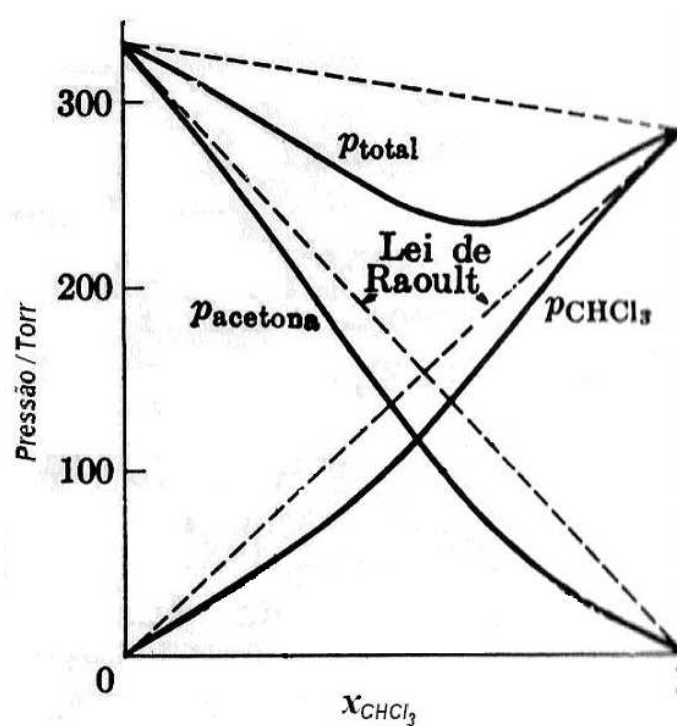


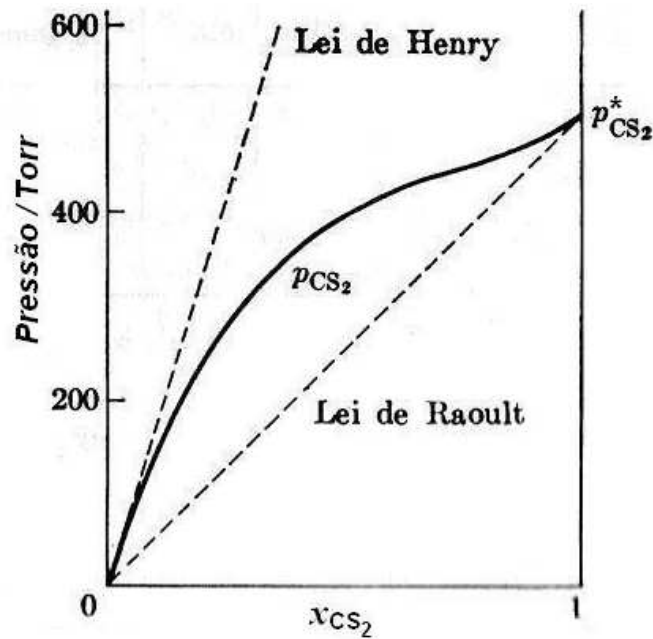
Figura 1.4 Pressão parcial de vapor e pressão total das soluções de acetona e clorofórmio em função da composição a 35°C (curvas experimentais e retas previstas pela lei de Raoult).

#### Atividade 1. 2

Para facilitar essa atividade, indicamos na figura 1.5 apenas a curva que representa a pressão parcial de vapor do  $\text{CS}_2$  no sistema acetona- $\text{CS}_2$ , assim como as tangentes em  $x_{\text{CS}_2} \approx 1$  e  $x_{\text{CS}_2} \approx 0$ . Considerando essa figura:

- calcule a inclinação da curva quando a fração molar de  $\text{CS}_2$  tende a 1, isto é,  $x_{\text{CS}_2} \approx 1$  ( $\text{CS}_2$  é o solvente);
- calcule a inclinação da curva quando a fração molar de  $\text{CS}_2$  tende a 0, isto é,  $x_{\text{CS}_2} \approx 0$  (nesse caso,  $\text{CS}_2$  é considerado o soluto);
- compare os resultados obtidos nos dois itens anteriores e compare com o valor da pressão de vapor do  $\text{CS}_2$  puro.





**Figura 1.5 Pressão parcial de vapor do dissulfeto de carbono nas misturas de acetona e dissulfeto de carbono em função da composição (a curva representa os valores experimentais e as retas pontilhadas representam a lei de Raoult e a lei de Henry)**

Como destacado na figura 1.5, nas soluções diluídas nas quais a substância  $\text{CS}_2$  é o solvente,  $x_{\text{CS}_2} \approx 1$ , a reta representando a lei de Raoult corresponde à tangente à curva da pressão parcial de  $\text{CS}_2$ , mostrando que podemos considerar que essa substância praticamente obedece essa lei nessas condições. O mesmo não podemos dizer para essa substância nas soluções diluídas nos quais ela é o soluto,  $x_{\text{CS}_2} \approx 0$ . No entanto, podemos ver que nessas concentrações a pressão de vapor do soluto  $\text{CS}_2$  também é proporcional a  $x_{\text{CS}_2}$ , porém a constante de proporcionalidade é diferente de  $p_{\text{CS}_2}^*$ . Essa nova relação é chamada de lei de Henry e a constante de proporcionalidade é a constante de Henry, em homenagem ao químico William Henry que estabeleceu essa relação.

A partir desses resultados podemos definir as soluções diluídas ideais, como sendo aquelas nas quais o solvente obedece à lei de Raoult e o soluto à lei de Henry:

**Solvente ( lei de Raoult):** 
$$p_i = p_i^* x_i \quad (1.4)$$

**Soluto (lei de Henry):** 
$$p_j = K_j x_j \quad (1.5)$$

Observe que na expressões 1.4 e 1.5, usamos os índices  $i$  para indicar o solvente e o índice  $j$  para indicar os solutos, portanto  $p_i^*$  e  $p_i$  correspondem às pressões de vapor do solvente puro e na mistura, respectivamente,  $K_j$  e

$p_j$  correspondem à constante de Henry e a pressão de vapor do soluto na mistura, respectivamente.

Exercício resolvido 1.1	
Sabendo-se que a constante de Henry para o dióxido de carbono em água a 25°C é igual a $1,25 \times 10^6$ Torr, estime a solubilidade (em mol por litro) de CO <sub>2</sub> na água, quando a sua pressão parcial é igual a a) 1,00 atm, b) 0,0100 atm.	
Resolução	Comentário
a) Dados: $K_{CO_2} = 1,25 \times 10^6$ Torr $p_{CO_2} = 1,00 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$	Observe que a unidade da constante de Henry é Torr e da pressão de vapor é atm. Devemos escolher qual unidade iremos usar e fazer as devidas correções. Nesse exercício, escolhemos trabalhar com Torr.
Lei de Henry: $p_{CO_2} = K_{CO_2} x_{CO_2}$ ,	
Cálculos: $x_{CO_2} = p_{CO_2} / K_{CO_2}$	Aplicando a lei de Henry ao sistema, podemos calcular a fração molar de CO <sub>2</sub> na solução aquosa nas condições dadas
ou seja, $x_{CO_2} = \frac{760}{1,25 \times 10^6} = 6,08 \times 10^{-4}$	
Como a quantidade de CO <sub>2</sub> é muito pequena, temos $x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{H_2O}} \approx \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}}$	Como $n_{CO_2} \ll n_{H_2O}$ , podemos considerar a seguinte aproximação $n_{CO_2} + n_{H_2O} \approx n_{H_2O}$
Logo, a quantidade de CO <sub>2</sub> em um litro de solução é: $n_{CO_2} = n_{H_2O} x_{CO_2} = 55,5 \times 6,08 \times 10^{-4} = 3,37 \times 10^{-2} \text{ mol}$	Para uma solução aquosa diluída, podemos considerar que $V_{\text{solução}} = V_{\text{solvente}}$ e $\rho_{\text{solução}} = 1$
Portanto, $C_{CO_2} = 3,37 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	
b) A resolução é a mesma, só alteramos o valor da pressão de vapor .	

### Atividade 1. 3

Discuta com os seus colegas a seguinte questão: — Por que o sabor de um refrigerante se altera após ser aberto?

### Interpretação microscópica da solução ideal

Para formularmos um modelo da estrutura microscópica das soluções ideais, devemos considerar que os sistemas no estado líquido sempre apresentam interações intermoleculares. Como essas interações variam ao longo do tempo devido à agitação térmica, devemos considerar a média dessas interações para descrever as propriedades macroscópicas de sistemas líquidos.

Logo, podemos imaginar que a formação de soluções implica na substituição de algumas das interações existentes entre as moléculas dos líquidos puros por interações entre as moléculas do solvente e do soluto.

As observações de que a entalpia de mistura de dois líquidos A e B para formar uma solução ideal é nula e que as soluções contendo líquidos quimicamente assemelhados obedecem razoavelmente à lei de Raoult indicam que as interações A--B que ocorrem nas soluções ideais são, em média, iguais às interações A--A e B--B nos líquidos puros.

Finalmente, como não há a variação de entalpia devido ao processo de mistura, a formação de uma solução ideal deve ser um efeito entrópico, ou seja, esse é um processo espontâneo devido ao aumento da desordem ao se misturar diferentes moléculas.

### A equação fundamental da termodinâmica química

Como a maioria dos processos observados nos laboratórios de Química ocorre a pressão constante, iremos estudar a termodinâmica das misturas considerando como princípio básico o critério de equilíbrio e espontaneidade dado em função da energia de Gibbs:

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (1.6)$$

Lembre que expressão 1.6 significa que, a temperatura e pressão constantes, as transformações espontâneas são aquelas nos quais há uma diminuição da energia de Gibbs. Esses processos podem ocorrer até que a variação da energia de Gibbs do sistema atinja um valor mínimo, ou seja, até que não haja mais variação da energia de Gibbs. Então, quando  $dG_{T,p} = 0$  dizemos que o sistema está em equilíbrio termodinâmico.

Por isso, sugerimos que você reveja o que aprendeu a respeito da energia de Gibbs e do potencial químico de uma substância pura e, em seguida, resolva a atividade 1.4.

#### Atividade 1. 4

Consulte o livro que você utilizou na disciplina Físico-Química I e faça o que se pede a seguir.

- Defina energia de Gibbs padrão de formação de um composto.
- Conceitue energia de Gibbs molar ou potencial químico de uma substância pura.
- Indique quais afirmações dadas abaixo são verdadeiras e quais são falsas. Justifique as suas respostas:

( ) A tendência de uma substância é passar de um estado no qual ela possui um maior potencial químico para outro no qual possui menor potencial químico.

( ) O potencial químico de um gás aumenta com a temperatura.

( ) O potencial químico de um gás aumenta com o aumento da pressão.

( ) O aumento da pressão diminui a temperatura de fusão do gelo.

( ) O potencial químico corresponde a uma medida da tendência de uma substância provocar uma mudança, física ou química, num dado sistema.

Dados:

$$dG = \left[ \frac{\partial G}{\partial p} \right]_T dp + \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_p dT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$d\mu = G_m = V_m dp - S_m dT$$

Quando um sistema com um único componente sofre uma mudança de estado infinitesimal, a energia de Gibbs varia de acordo com as expressões dadas na atividade 1.4:

$$dG = \left[ \frac{\partial G}{\partial p} \right]_T dp - \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_p dT \quad (1.7)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.8)$$

Porém, quando trabalhamos com misturas, ou seja, sistemas com mais de um componente, verificamos que a energia de Gibbs depende também da quantidade de matéria (número de moles) de cada componente. Portanto, devemos introduzir essa dependência nas equações 1.7 e 1.8:

$$dG = \left[ \frac{\partial G}{\partial p} \right]_{T,n} dp - \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_{p,n} dT + \left[ \frac{\partial G}{\partial n_1} \right]_{p,T,n'} dn_1 + \left[ \frac{\partial G}{\partial n_2} \right]_{p,T,n'} dn_2 + \dots + \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{p,T,n'} dn_j \quad (1.9)$$

ou

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{p,T,n'} dn_j \quad (1.10)$$

Nas equações 1.9 e 1.10, o índice  $n$  nas derivadas parciais indica que as quantidades de matéria de todos os componentes são mantidas constantes e  $n'$  significa que apenas a quantidade de matéria do componente em relação ao qual estamos derivando varia. Por exemplo,  $\left[ \frac{\partial G}{\partial n_1} \right]_{p,T,n'}$  significa que a pressão, a temperatura e a quantidade de matéria dos vários componentes, exceto de  $n_1$ , são constantes durante a referida derivação.

### Lembrete

A unidade de quantidade de matéria do sistema internacional (SI) é o mol.

A derivada parcial  $\left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{p,T,n'}$  é definida como a energia de Gibbs parcial molar do componente  $j$  ou potencial químico  $\mu_j$ :

$$\mu_j = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{p,T,n'} \quad (1.11)$$

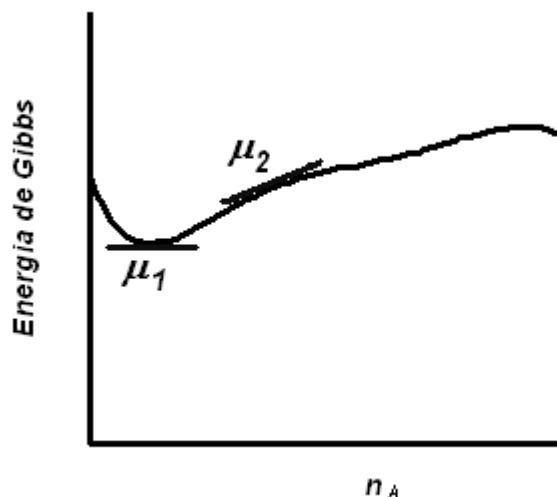
Usando essa definição na equação 1.10, obtemos

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.12)$$

Esta expressão, que relaciona a variação da energia livre com as variações de pressão, temperatura e quantidades de matéria, é considerada a equação fundamental da termodinâmica química.

### O significado do potencial químico

Para uma substância pura, o potencial químico é equivalente a energia de Gibbs molar:  $\mu = G_m$ . Porém, para uma substância numa mistura, definimos o potencial químico como sendo a energia de Gibbs parcial molar. A equação 1.12 mostra que o potencial químico de um componente  $j$  expressa a variação da energia de Gibbs que advém da variação infinitesimal da quantidade de matéria do componente  $j$ , isto é, corresponde ao coeficiente angular da curva que representa a energia de Gibbs em função da quantidade de matéria de  $j$ , com a pressão e a temperatura constantes e a quantidade de matéria dos demais componentes constantes, veja a figura 1.6.



**Figura 1.6 – O potencial químico de uma substância como o coeficiente angular da curva de energia de Gibbs total de uma mistura**

Em geral, o potencial químico varia com a composição da mistura, pois a vizinhança das moléculas de cada componente varia com a concentração. Conhecendo-se os potenciais químicos dos componentes de uma mistura, na pressão, na temperatura e na composição de interesse podemos calcular a energia de Gibbs total  $G$  da mistura através da expressão:

$$G = \sum_j n_j \mu_j \quad (1.13)$$

Conforme a definição dada, o potencial químico de uma substância é uma variável intensiva. Ele deve ter o mesmo valor em todos os pontos de um sistema em equilíbrio. Se o potencial químico de uma substância  $A$  possui diferentes valores em diferentes regiões do sistema, essa substância irá migrar espontaneamente das regiões de maiores valores de  $\mu_A$  para os de menores valores, até que o potencial químico de  $A$  seja o mesmo em todas as partes do sistema, isto é, até que o equilíbrio seja atingido.

#### Atividade complementar

O potencial químico expressa também como outras grandezas termodinâmicas extensivas dependem da composição. Consulte alguns livros de Físico-Química e escreva as equações que relacionam a energia interna, a entalpia e energia de Helmholtz com o potencial químico dos componentes de uma mistura. Analise as condições em que cada uma é aplicada.

#### A equação de Gibbs-Duhem

Diferenciando a equação 1.13, obtemos

$$dG = \sum_j (n_j d\mu_j + \mu_j dn_j) \quad (1.14)$$

Igualando essa expressão à equação fundamental da termodinâmica química,

equação 1.12, obtemos

$$\sum_j n_j d\mu_j = Vdp - SdT \quad (1.15)$$

que é a equação de Gibbs-Duhem.

Um caso especial dessa equação ocorre quando alteramos a composição do sistema, mantendo a pressão e temperatura constantes. Aplicando essas condições à equação 1.15, obtemos

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad (\text{para } p \text{ e } T \text{ constantes}) \quad (1.16)$$

Analisando as equações 1.15 e 1.16, concluímos que a variação do potencial químico de um componente de uma mistura não pode ser independente da alteração dos potenciais dos demais componentes.

Por exemplo, aplicando a equação 1.16 para uma mistura binária, A + B, a temperatura e pressão constantes, obtemos

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \quad (1.17)$$

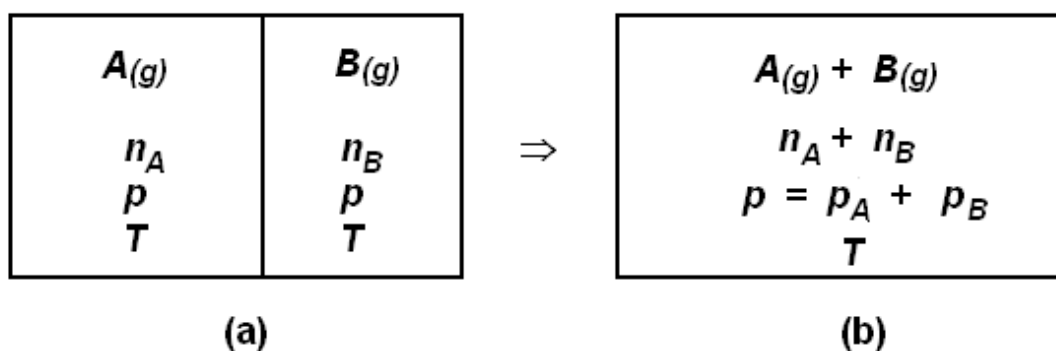
Portanto, se uma dada variação da composição aumentar o potencial químico de A, o potencial de B deve diminuir conforme dado na equação 1.17.

## Funções termodinâmicas de misturas gasosas

### *Energia de Gibbs de mistura*

Quando colocamos diferentes gases num mesmo recipiente, eles se misturam espontaneamente. Portanto, durante esse processo a energia de Gibbs deve diminuir.

Vamos tentar usar o que aprendemos sobre potencial químico para determinar a variação de energia de Gibbs devido à mistura isotérmica e isobárica de dois gases quaisquer, A e B, ou seja, devido à mistura a temperatura e pressão constantes como ilustrado na figura 1.7. Para simplificar, consideremos que ambos comportam-se como gases ideais.



**Figura 1.7 – Representação do processo de mistura de dois gases, A e B, a temperatura e pressão constantes (a) sistema constituídos dos dois gases separados por uma divisória; (b) sistema no equilíbrio após a remoção da divisória.**

Inicialmente, temos os gases puros em diferentes recipientes, o potencial químico de cada um deles pode ser dado pela expressão:

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i} = \mu_i^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \quad (1.18)$$

Nessa expressão,  $p^\theta$  é a pressão padrão de 1 bar e  $\mu^\theta$  é o potencial químico padrão do gás puro na pressão de 1 bar e na temperatura T.

A energia de Gibbs do sistema antes da mistura será:

$$G_{inicial} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left( \mu_A^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \right) + n_B \left( \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \right) \quad (1.19)$$

#### **Anote**

Para simplificar a notação, vamos usar P para indicar sempre a razão  $p/p^\theta$ , ou seja, P é o valor numérico da pressão p sem a unidade

Usando a simplificação dada acima,  $P = p/p^\theta$  reescrevemos a equação 1.19:

$$G_{inicial} = n_A (\mu_A^\theta + RT \ln P) + n_B (\mu_B^\theta + RT \ln P) \quad (1.20)$$

Após a mistura dos dois gases, o potencial químico é dado em função das pressões parciais dos dois gases,  $p_A$  e  $p_B$ , cuja soma deve ser igual à pressão total do sistema p. Nesse caso, a energia de Gibbs final será:

$$G_{final} = n_A (\mu_A^\theta + RT \ln P_A) + n_B (\mu_B^\theta + RT \ln P_B) \quad (1.21)$$



onde  $P_A = p_A / p_A^\theta$  e  $P_B = p_B / p_B^\theta$

A energia de Gibbs da mistura,  $\Delta G_{mist}$ , pode então ser calculada pela diferença entre  $G_{final}$  e  $G_{inicial}$ :

$$\Delta_{mist} G = G_{final} - G_{inicial} = n_A RT \ln P_A + n_B RT \ln P_B - n_A RT \ln P - n_B RT \ln P \quad (1.22)$$

ou seja,

$$\Delta_{mist} G = n_A RT \ln \frac{P_A}{P} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P} \quad (1.23)$$

Usando a equação da lei de Dalton, ou seja a relação  $p_i = x_i p$ , onde  $p_i$  é a pressão parcial do componente  $i$ ,  $x_i$  é a fração molar de  $i$  e  $p$  a pressão total da mistura, podemos reescrever a equação 1.23 como:

$$\Delta_{mist} G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad (1.24)$$

Sendo  $n = n_A + n_B$ , podemos substituir  $n_A$  e  $n_B$  por  $x_A n$  e  $x_B n$ , respectivamente. Após essa substituição, colocamos os termos comuns em evidência e obtemos

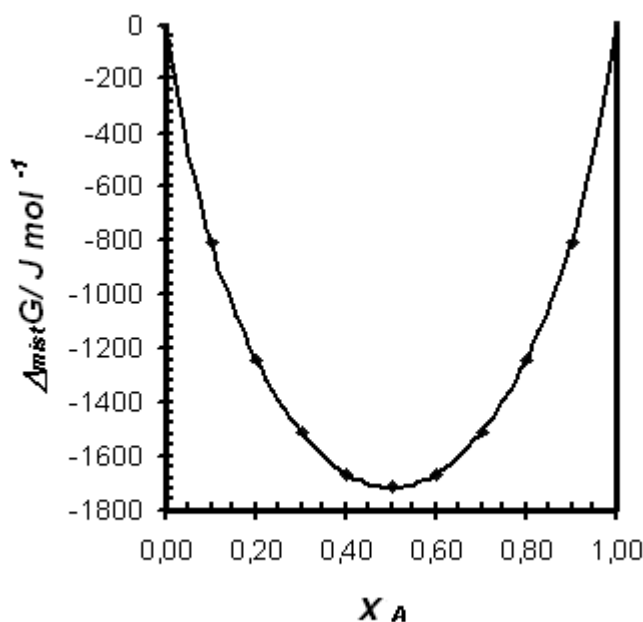
$$\Delta_{mist} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.25)$$

Analisando a equação 1.25, podemos verificar que ambos logaritmos são negativos, pois a fração molar de A e B na mistura são sempre menores que 1, o que implica que  $\Delta_{mist} G$  sempre é menor que zero, confirmando o que supomos no início desse item, já que o processo de mistura de dois gases é sempre espontâneo.

Se esboçarmos o gráfico, figura 1.8, representando a função acima, veremos que a curva é simétrica em torno de  $x_A = 1/2$ , que corresponde ao mínimo da curva. Como  $\Delta_{mist} G$  é sempre negativa, esse mínimo Logo,

$$x_b = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left( \frac{\Delta T_{eb}}{T^{*2}} \right)$$

onde  $\Delta T_{eb} = T - T^*$  que a maior diminuição da energia de Gibbs no processo de mistura ocorre, quando misturamos a mesma quantidade de matéria de A e B:  $n_A = n_B$ .



**Figura 1.8 – Variação da energia de Gibbs de mistura de dois gases ideais em diferentes proporções**

Apesar de termos desenvolvido a equação 1.25 para um sistema binário, podemos estender o raciocínio para um sistema constituído por um número maior de gases e obter a equação mais geral:

$$\Delta_{mist}G = nRT \left( \sum_i x_i \ln x_i \right) \quad (1.26)$$

#### *Entropia e entalpia de mistura*

Lembrando que  $[\partial G / \partial T]_{p, n_i} = -S$ , podemos calcular a entropia de mistura,  $\Delta_{mist}S$ , ou seja, a variação da entropia quando misturamos diferentes gases ideais, a temperatura e pressão constante:

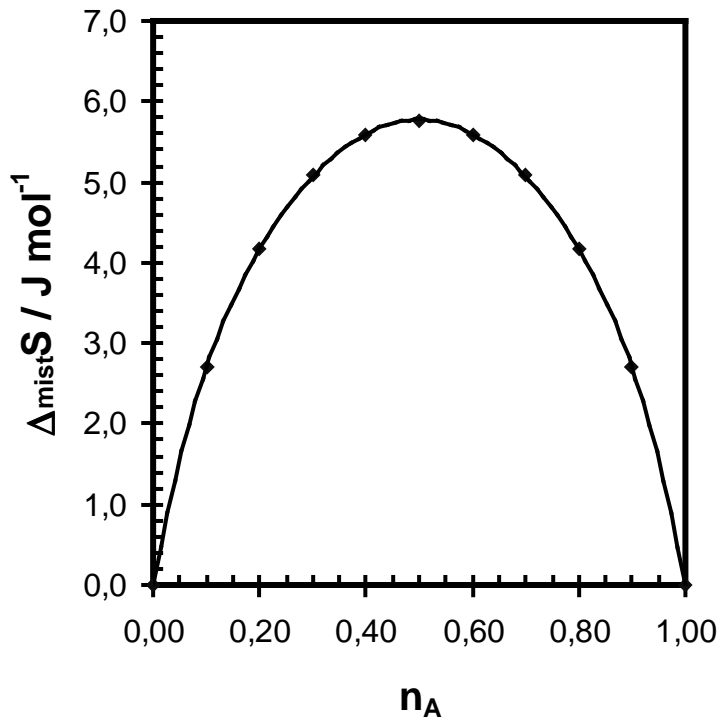
$$\Delta_{mist}S = - \left[ \frac{\partial \Delta_{mist}G}{\partial T} \right]_{p, n_i} = -nR \left( \sum_i x_i \ln x_i \right) \quad (1.27)$$

Considerando o mesmo raciocínio feito para a energia livre, podemos afirmar que os logaritmos da equação 1.21 são sempre negativos, portanto  $\Delta_{mist}S$  é sempre maior que zero. Esse aumento da entropia do sistema reflete o aumento da desordem, quando se mistura diferentes tipos de moléculas. Observe que  $\Delta_{mist}S$  não depende da temperatura, mas somente da composição final da mistura.

Aplicando a equação 1.27 para um sistema binário como o da figura 1.7, obtemos

$$\Delta_{mist}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.28)$$

O gráfico da entropia de mistura de dois gases ideais em função da composição está representado na figura 1.9. Como obtido para a energia livre de mistura a curva é simétrica em torno de  $x_A = 1/2$ , porém nesse caso a curva apresenta um máximo, que reflete o maior aumento da entropia no processo de mistura quando  $n_A = n_B$ .



**Figura 1.9– Variação da entropia de mistura de dois gases ideais em diferentes proporções**

Para calcular a entalpia de mistura de dois gases ideais, usamos a relação:

$$\Delta_{mist} G = \Delta_{mist} H - T\Delta_{mist} S \quad (1.29)$$

Substituindo os valores da energia de Gibbs e da entropia de mistura expressos nas equações 1.26 e 1.27, obtemos

$$\Delta_{mist} H = 0 \quad (1.30)$$

Portanto, a espontaneidade do processo de mistura de gases ideais é um efeito puramente entrópico, isto é, o processo é espontâneo devido apenas ao aumento da entropia.

### Atividade 1.5

1. Usando o modelo dos gases ideais, procure explicar porque  $\Delta_{mist} H = 0$ .

2. Calcule a variação da energia de Gibbs quando se mistura, a 300 K e 1,0 bar, a) 1,0 mol de A(g) e 1,0 mol B(g), b) 0,5 mol de A(g) e 1,5 mol B(g), c) 1,5 mol de A(g) e 0,5 mol B(g)

3. Indique, no gráfico da figura 1.8, os pontos que representam os resultados obtidos no item anterior. Analise-os.

4. Calcule o maior aumento da entropia que podemos obter quando misturamos dois gases ideais, sendo  $n = n_A + n_B = 2$  mol. Compare com o valor obtido através do gráfico da figura 1.9.

### Os potenciais químicos dos líquidos

Para estabelecermos a expressão analítica do potencial químico de uma substância A numa mistura líquida homogênea, vamos considerar o equilíbrio da fase líquida com o seu vapor. Se A está presente nas duas fases, a condição de equilíbrio estabelece que o potencial químico de A na fase líquida,  $\mu_A(\ell)$ , deve ser igual ao potencial químico de A no vapor,  $\mu_A(v)$ , isto é,  $\mu_A(\ell) = \mu_A(v)$ .

Além disso, vamos considerar que o vapor apresenta comportamento de gás ideal, portanto o potencial químico de A no vapor é dado pela equação 1.18, isto é,  $\mu_A(v) = \mu_A^\theta + RT \ln P_A$ .

#### Anote

Convenções que iremos usar no estudo das soluções:

$^\theta$  indica grandeza padrão

\* indica grandeza relativa à substância pura:

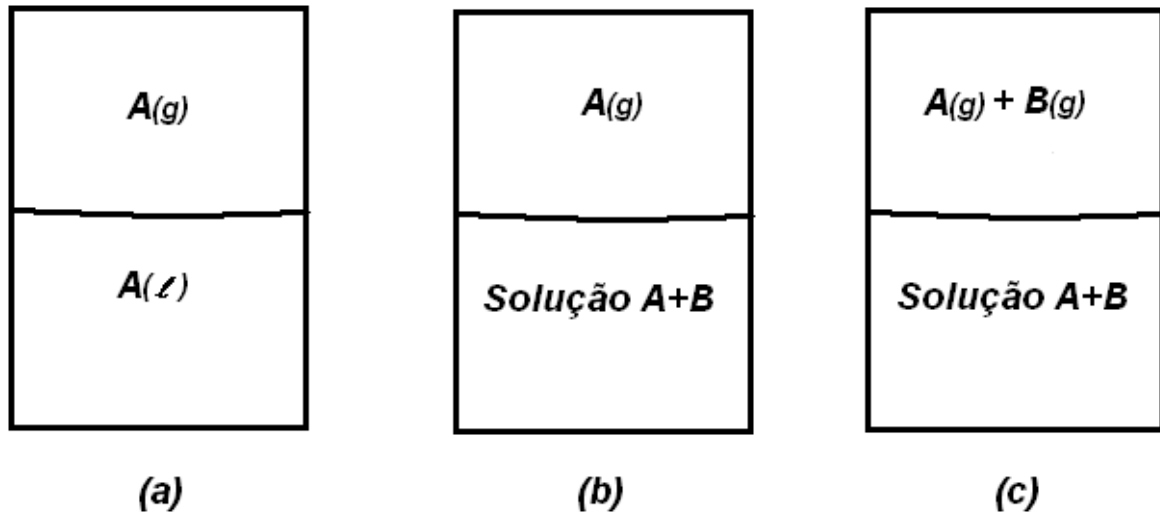
subscrito: indica o componente

( $\ell$ ) indica fase líquida

( $v$ ) indica vapor

P é igual a razão  $p/p^\theta$ , isto é, ao valor numérico (sem a unidade) da pressão

Obs: Quando não indicarmos a fase, implica que estamos nos referindo ao líquido.



**Figura 1.10 – Esquema representando os equilíbrios entre a fase líquida e o seu vapor: a) líquido puro, b) solução A + B, sendo B um soluto não volátil, c) solução A + B composta de duas substâncias voláteis**

Considerando o equilíbrio entre o líquido puro A e o vapor representado na figura 10.a) podemos escrever que:

$$\mu_A^*(\ell) = \mu_A^\theta(v) + RT \ln P_A^* \quad (1.31)$$

onde

$\mu_A^*(\ell)$  é o potencial químico de A puro na fase líquida;

$\mu_A^\theta(v)$  é o potencial químico padrão do gás A na temperatura T, isto é, o potencial químico do gás A na temperatura T e sob a pressão de 1 bar;

$P_A^* = p_A^*/p_A^\theta$  é o valor numérico da pressão de vapor de A puro.

Se no estado líquido outro componente B estiver presente, formando uma solução com A, o vapor em equilíbrio com essa solução pode ser constituído só de A ou dos dois componentes, dependendo da volatilidade de B. As duas possibilidades encontram-se representadas nas figuras 1.10b e 1.10c, respectivamente.

Em ambos casos, temos que

$$\mu_A(\ell) = \mu_A^\theta(v) + RT \ln P_A \quad (1.32)$$

onde  $\mu_A(\ell)$  é o potencial químico de A na solução e  $P_A = p_A/p^\theta$ , isto é,  $P_A$  é o valor numérico da pressão parcial de vapor de A.

Calculando a diferença entre as equações 1.31 e 1.32, obtemos

$$\mu_A(\ell) - \mu_A^*(\ell) = RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \quad (1.33)$$

Observe que nessa equação os potenciais químicos de A se referem apenas à fase líquida, portanto podemos omitir a fase e escrever a expressão do potencial químico de A na solução em função da pressão parcial de vapor do componente A e a pressão de vapor do A puro:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \quad (1.34)$$

Para uma solução ideal, a lei de Raoult fornece que  $P_A / P_A^* = x_A$ . Portanto, aplicando essa relação na equação 1.34 temos

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (1.35)$$

Essa expressão relaciona o potencial químico da substância A na solução ideal,  $\mu_A$ , com o potencial químico de A puro,  $\mu_A^*$ , e a sua fração molar,  $x_A$ , a uma dada temperatura e pressão.

Como a fração molar,  $x_A$ , é menor que 1 na presença do soluto, o logaritmo é negativo e, portanto,  $\mu_A < \mu_A^*$ . O menor potencial químico do solvente na solução implica que a tendência do solvente da fase líquida passar para a fase gasosa (tendência ao escape) é menor na presença do soluto do que no solvente puro. Logo, a pressão de vapor do solvente na solução é menor que no líquido puro.

A equação 1.35 será muito utilizada nas discussões das propriedades das soluções, pois as soluções ideais representam os sistemas mais simples de misturas líquidas.

#### Lembrete

O potencial químico de A puro  $\mu_A^*$  depende da temperatura e pressão, por isso esse dado deve ser obtido ou calculado para as condições do experimento.

#### Atividade 1.4

Analise a equação 1.35 e responda as seguintes questões, justificando cada uma das suas respostas.

- O potencial químico da substância A na solução ideal é sempre maior, igual ou menor que o potencial químico da substância A pura?
- A afirmativa “dois líquidos sempre se solubilizam mutuamente independente das respectivas naturezas químicas e da proporção da mistura” é falsa ou verdadeira?
- A sua resposta do item anterior pode ser prevista pela expressão 1.35?

### Funções termodinâmicas de soluções ideais

Para calcularmos a energia de Gibbs de mistura de vários líquidos para formar uma solução ideal devemos aplicar a equação 1.13 antes da mistura:

$$G_{inicial} = \sum_j (n_j \mu_j^*) \quad (1.36)$$

e depois da mistura

$$G_{final} = \sum_j [n_j (\mu_j^* + RT \ln x_j)] \quad (1.37)$$

Para facilitar o entendimento, vamos determinar a energia de Gibbs de mistura de dois líquidos para formar uma solução ideal constituída por duas substâncias A e B.

Antes da mistura, a energia de Gibbs total do sistema,  $G_{inicial}$ , corresponde à soma das energias de Gibbs dos dois líquidos puros

$$G_{inicial} = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \quad (1.38)$$

Depois da mistura, a energia de Gibbs é a soma das energias de Gibbs dos dois líquidos na solução, sendo o potencial químico de cada componente dado pela expressão semelhante à equação 1.35:

$$G_{final} = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \quad (1.39)$$

Como a energia de Gibbs da mistura é dada pela diferença entre  $G_{final}$  e  $G_{inicial}$ , temos que

$$\Delta_{mist} G = G_{final} - G_{inicial} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

ou

$$\Delta_{mist} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.40)$$

Apesar de termos desenvolvido a equação 1.40 para um sistema binário, podemos estender o raciocínio para um sistema constituído por um número maior de gases e obter a equação mais geral:

$$\Delta_{mist} G = nRT \left( \sum_i x_i \ln x_i \right) \quad (1.41)$$

Observe que a equação 1.41 possui a mesma forma que a expressão obtida para a mistura de gases ideais, equação 1.26. Portanto, podemos verificar que a entropia de mistura de líquidos também será dada pela expressão 1.27 e que a entalpia de mistura será nula, equação 1.30.

Porém, devemos lembrar que para misturas líquidas,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na solução ideal.

Esses resultados confirmam o que já constatamos quando discutimos o modelo de solução ideal, ou seja, a espontaneidade do processo de mistura de dois líquidos para formar uma solução ideal é um efeito puramente entrópico.

Devemos lembrar também que, para os gases ideais, a entalpia de mistura nula foi atribuída à ausência de interações entre as moléculas dos gases, mas para as soluções ideais ela deve ser atribuída ao fato das interações existentes nas soluções serem, em média, iguais a existentes nos líquidos puros.

## Auto-avaliação

- Procure descrever um modelo microscópico que justifique:
  - o abaixamento da pressão de vapor de uma substância líquida devido à adição de um soluto (lei de Raoult);
  - a pressão de vapor do solvente, numa solução diluída ideal, ser dada pela lei de Raoult e a do soluto, pela lei de Henry.
- A 25°C, as substâncias A e B são líquidos voláteis, com  $\mu_A^* = -140 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\mu_B^* = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
  - Esboce um gráfico representando os potenciais químicos de A e de B em função da fração molar de A. Trace as duas curvas no mesmo gráfico,  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$  e  $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln(1 - x_A)$
  - Compare as tendências de escape da substância A nas soluções em que  $x_A = 0,8$  e  $x_A = 0,5$  e indique em qual solução a pressão parcial de vapor de A deve ser maior.
  - Calcule a energia de Gibbs, a entropia e a entalpia de mistura quando adicionarmos 0,5 mol de B em 2,0 mol de A.
- No quadro abaixo, são fornecidas as pressões parciais de vapor de cada componente nas soluções de acetona e clorofórmio.

Quadro 1.1 - Pressões parciais de vapor de cada componente nas soluções de acetona e clorofórmio

$x_{\text{clorofórmio}}$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$p_{\text{clorofórmio}} / \text{Torr}$	0	35	82	142	200	273
$p_{\text{acetona}} / \text{Torr}$	347	250	175	92	37	0

- Indique os valores das pressões de vapor da acetona pura e do clorofórmio puro.
- Represente, em um gráfico, as pressões parciais de vapor de cada componente, assim como as pressões de vapor das soluções, em função da fração molar de clorofórmio.
- Determine a constante de Henry da acetona.
- Mostre que o clorofórmio comporta-se de acordo com a lei de Raoult quando ele é o solvente de uma solução na qual a concentração de acetona é muito pequena.



## Aula 2: Propriedades das soluções não eletrolíticas

### Objetivos

Após estudar o conteúdo dessa aula, o estudante deverá:

- definir e descrever as propriedades coligativas;
- realizar cálculos utilizando as expressões deduzidas para essas propriedades
- interpretar microscopicamente os fenômenos estudados;
- conceituar atividade;
- discutir o significado de atividade e aplicá-lo para descrever as propriedades físicas de uma mistura.

### Introdução

Vimos na aula anterior que o abaixamento relativo da pressão de vapor do solvente numa solução não eletrolítica depende apenas da concentração do soluto, como expresso pela equação 1.1. Nesta aula, iremos estudar outras propriedades da solução que também independem da natureza do soluto, mas dependem apenas da relação entre o número total de partículas do soluto e o número total de partículas da solução, isto é, dependem apenas da concentração do soluto. As propriedades que apresentam essa característica são genericamente denominadas como propriedades coligativas.

As propriedades coligativas das soluções são:

- abaixamento da pressão de vapor (tonoscopia);
- elevação do ponto de ebulição (ebulioscopia);
- abaixamento do ponto de congelamento (crioscopia);
- pressão osmótica;

Inicialmente iremos focar apenas as soluções:

- diluídas,
- não eletrolíticas,
- contendo solutos não voláteis e
- que não se dissolvem no solvente sólido.

### Propriedades coligativas

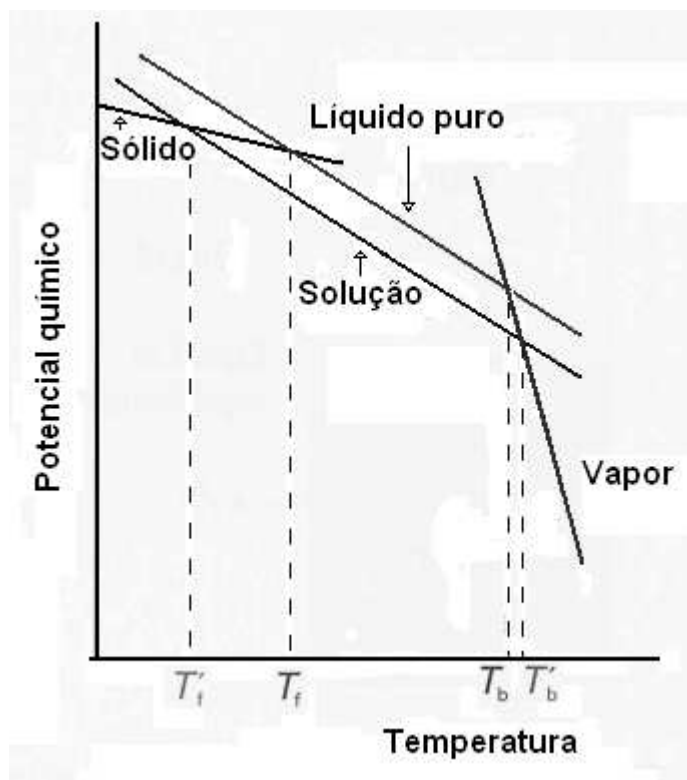
Podemos verificar que as propriedades coligativas correspondem ao estabelecimento de um equilíbrio entre duas fases do sistema:

- equilíbrio entre a solução líquida e o vapor do solvente puro  $\Rightarrow$  abaixamento da pressão de vapor e elevação do ponto de ebulição;
- equilíbrio entre a solução líquida e o solvente sólido puro  $\Rightarrow$  abaixamento do ponto de congelamento;
- equilíbrio entre a solução líquida e o solvente líquido puro  $\Rightarrow$  pressão osmótica.

Por isso, podemos interpretar termodinamicamente essas propriedades considerando a redução do potencial químico do solvente devido à presença do soluto, como foi feito para a pressão de vapor.

O diagrama do potencial químico em função da temperatura a uma dada pressão mostra claramente a origem da elevação do ponto de ebulição e o abaixamento do ponto de congelamento. Na figura 2.1, traçamos as retas que representam os potenciais químicos de uma substância pura, como visto na disciplina de Físico-Química I. Para traçarmos a reta correspondente ao potencial do solvente na solução, consideramos que, para cada temperatura, a diferença entre o potencial químico do solvente  $\mu_A$  na presença de soluto e do solvente puro  $\mu_A^*$  pode ser obtida a partir da equação 1.35, isto é,

$$\mu_A - \mu_A^* = RT \ln x_A \quad (2.1)$$



**Figura 2.1 – Potencial químico de uma substância pura e em solução, com uma dada concentração  $x_A$  em função da temperatura**

Sabemos que no equilíbrio o potencial químico do solvente deve ser o mesmo nas duas fases presentes, portanto as temperaturas de ebulição do solvente puro e da solução representada na figura 2.1 serão dadas pelas interseções da reta que representa o potencial químico do vapor com a reta do solvente puro e com a reta da solução, respectivamente. Podemos observar que a presença do soluto aumenta o ponto de ebulição do solvente (elevação ebulioscópica).

Raciocínio análogo pode ser feito para verificar o abaixamento do ponto de congelamento (abaixamento crioscópico). Além disso, podemos observar, na figura 2.1, que o abaixamento crioscópico é maior que a elevação ebulioscópica.

### ***Elevação do ponto de ebulição (ou elevação ebulioscópica)***

A partir da condição de igualdade do potencial químico do solvente A nas duas fases, ilustradas na figura 2.2, podemos escrever que

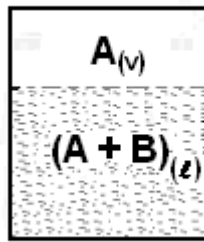
$$\mu_A^*(v) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (2. 2)$$

Combinando essa equação com a relação

$$\mu_A^*(v) - \mu_A^*(l) = \Delta G_{vap} = \Delta H_{vap} - T\Delta S_{vap} \quad (2. 3)$$

onde  $\Delta G_{vap}$ ,  $\Delta H_{vap}$  e  $\Delta S_{vap}$  são, respectivamente, a energia de Gibbs molar, entalpia molar e entropia molar de vaporização do solvente puro, podemos demonstrar que:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (2. 4)$$



$$\mu_A^*(v) = \mu_A(l)$$

**Figura 2. 2 – Esquema representando uma solução em equilíbrio com o vapor do solvente A**

Se a quantidade de soluto for muito pequena, podemos fazer as seguintes aproximações:  $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$  e  $T^*T \approx T^{*2}$ , o que resulta na seguinte relação:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} b \quad (2. 5)$$

em que  $\Delta T_{eb} = T - T^*$  é a elevação ebulioscópica,  $K_{eb}$  é a constante ebulioscópica e  $b$  é a molalidade (quantidade de matéria de soluto / massa do solvente em kg)

A constante ebulioscópica é dada por

$$K_{eb} = \frac{MRT^{*2}}{1000\Delta H_{vap}} \quad (2. 6)$$

onde  $M$  é massa molar do solvente (em  $\text{g mol}^{-1}$ ),  $T^*$  é o ponto de ebulição do solvente A puro e  $\Delta H_{vap}$  é a entalpia de vaporização do solvente.

Observe que a constante  $K_{eb}$  só depende das propriedades do solvente, portanto a elevação ebulioscópica,  $\Delta T$ , não depende da natureza do soluto, mas apenas da sua concentração.

**Dedução das equações 2.4 e 2.5**

A equação 2.2 pode ser escrita como:

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(v) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

Substituindo  $\Delta_{vap}G$  por  $\Delta H_{vap} - T\Delta S_{vap}$  e ignorando as pequenas variações da entalpia e da entropia com a temperatura, obtemos

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

Para o solvente puro  $x_A = 1$  e a temperatura corresponde ao ponto de ebulição do líquido A puro,  $T^*$ :

$$0 = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^*} - \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

A diferença entre essas duas equações resulta em:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad \text{que é a equação 2.4}$$

Substituindo  $x_A$  por  $1 - x_B$ , onde  $x_B$  é a fração molar do soluto B, temos

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

**ou**

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

Se a quantidade de soluto for muito pequena, podemos fazer as seguintes aproximações:  $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$  e  $T^*T \approx T^{*2}$ . Substituindo essas aproximações última equação, obtemos:

$$-x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{T^* - T}{T^{*2}} \right)$$

Logo,

$$x_b = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{\Delta T_{eb}}{T^{*2}} \right)$$

onde  $\Delta T_{eb} = T - T^*$

Portanto,

$$\Delta T_{eb} = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{vap}} x_B$$

ou seja,

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} x_B \quad \text{e} \quad K_{eb} = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{vap}}$$

Na prática, geralmente trabalhamos com a concentração do soluto dada em molalidade ( $\text{mol kg}^{-1}$ ). Como as soluções são diluídas, podemos considerar que a fração molar de B é proporcional à sua molalidade  $b$  e nesse caso a elevação ebulioscópica será dada por pela equação 2.5:

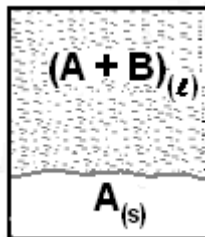
$$\Delta T = K_{eb} b$$

$$\text{em que } K_{eb} = \frac{MRT^{*2}}{1000\Delta H_{vap}}$$

### ***Abaixamento do ponto de congelamento (ou abaixamento crioscópico)***

Nesse caso, considerando o equilíbrio entre solução líquida e o solvente sólido puro, como ilustrado na figura 2.3, podemos escrever:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (2.7)$$



$$\mu_A^*(s) = \mu_A(l)$$

**Figura 2.3 - Esquema representando uma solução em equilíbrio com o solvente A sólido**

Como a única diferença entre as equações 2.2 e 2.7 é a substituição do potencial químico do vapor do solvente puro pelo do solvente sólido, por analogia podemos escrever:

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.8)$$

Se a quantidade de soluto for muito pequena, temos:

$$\Delta T_c = K_c b \quad , \quad K_c = \frac{MRT^{*2}}{1000\Delta H_{fus}} \quad (2.9)$$

onde  $\Delta T = T^* - T$  é o abaixamento crioscópico,  $K_c$  é a constante crioscópica,  $M$  a massa molar do solvente e  $\Delta H_{fus}$  a entalpia de fusão desse e  $T^*$  é o ponto de congelamento do solvente puro.

<b>Exercício resolvido 2.1</b>	
<p>Uma solução contendo 0,80 g de um hidrocarboneto do tipo <math>C_nH_{2n+2}</math> em 200 g de 1,2 dibromoetano (ou brometo de etileno) apresenta uma temperatura de congelamento de <math>9,30^\circ C</math>. Sabendo-se que o ponto de congelamento do 1,2 dibromoetano puro é <math>9,80^\circ C</math>, calcule a massa molar do hidrocarboneto e o valor de <math>n</math>.                      Dado: <math>K_c = 12,5 \text{ K kg mol}^{-1}</math>.</p>	
<b>Resolução</b>	<b>Comentário</b>
Dados: $m_{soluto} = 0,80 \text{ g}$ $m_{solvente} = 200 \text{ g} = 0,200 \text{ kg}$ $T^* = (9,80 + 273,15) \text{ K}$ $T = (9,30 + 273,15) \text{ K}$ $K_c = 12,5 \text{ K kg mol}^{-1}$	A fórmula a ser utilizada será $\Delta T_c = K_c b$ onde $\Delta T_c = T^* - T$ e $b = \frac{n_{soluto}}{m_{solvente}}$ ,
Logo $\Delta T_c = K_c b = 0,50 \text{ K}$ e $b = \frac{n_{soluto}}{m_{solvente}} = \frac{\Delta T_c}{K_c} = \frac{0,50}{12,5} = 0,040 \text{ mol kg}$	sendo $n_{soluto}$ é a quantidade de matéria do soluto (dada em mol) e $m_{solvente}$ é a massa do solvente expressa em quilograma
Portanto: $n_{soluto} = b m_{solvente} = 0,040 \times 0,200 = 0,0080 \text{ mol}$	Explicitamos e calculamos o valor de $n_{soluto}$
Como, $n_{soluto} = \frac{m_{soluto}}{M_{soluto}}$ Temos $M_{soluto} = \frac{m_{soluto}}{n_{soluto}} = \frac{0,80}{0,0080} = 100 \text{ g mol}^{-1}$	Sabendo a massa e a quantidade de matéria do soluto, podemos calcular a massa molar do soluto, $M_{soluto}$
Portanto, $12n + 2n + 2 = 100$ $14n = 98$ Logo $n = 7$	Considerando a fórmula dada para o soluto: $C_nH_{2n+2}$

### Pressão osmótica

Sabemos da importância da osmose para a fisiologia vegetal e animal, ou seja, a passagem de água através de uma membrana semipermeável é um

processo importante para a sobrevivência das células. Por isso, os primeiros a estudá-lo foram os biólogos que observaram que a água movimentava-se sempre de um meio hipotônico (menos concentrado em soluto) para um meio hipertônico (mais concentrado em soluto) com o objetivo de se atingir a mesma concentração em ambos os meios (isotônicos) através de uma membrana semipermeável, ou seja, uma membrana cujos poros permitem a passagem de moléculas de água, mas impedem a passagem de outras moléculas.

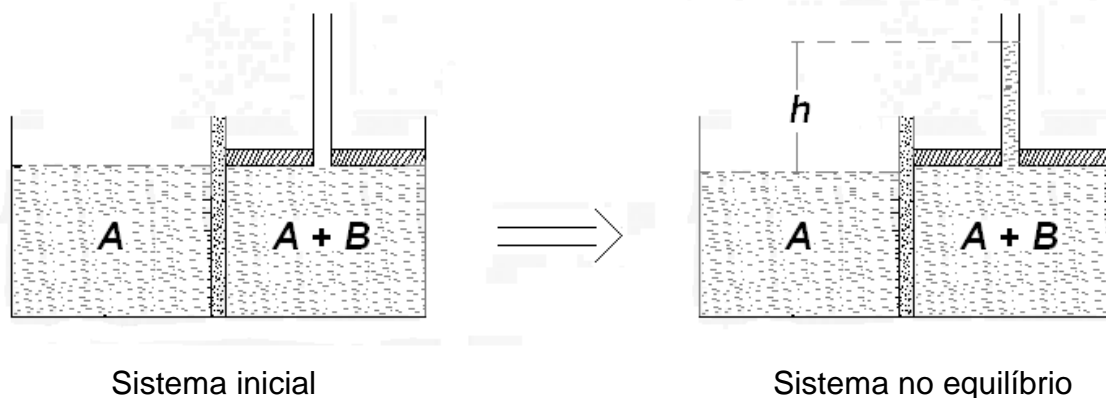
Esse processo pode ser observado, quando colocamos uma ameixa seca num copo com água. Observamos que a fruta se incha devido à passagem da água através da sua casca que funciona como uma membrana permeável à água. Os açúcares no interior da ameixa são os solutos.

Várias membranas vegetais e animais funcionam dessa maneira, mas geralmente elas não são satisfazem totalmente as condições de semipermeabilidade, pois permitem a passagem de alguns dos solutos além da água. Por isso, foram desenvolvidas membranas semipermeáveis artificiais mais seletivas para diferentes fins.

Podemos, então, definir a osmose como sendo a passagem espontânea do solvente, de um meio com menor concentração de soluto para outro com maior concentração, quando as duas fases estão separadas por uma membrana semipermeável, isto é, por uma membrana que permite a passagem do solvente, mas não do soluto.

O fenômeno da osmose pode ser ilustrado pela figura 2.4 onde representamos a solução separada do solvente puro por uma membrana semipermeável.

No início, os dois líquidos estão submetidos a mesma pressão. Observamos que nessas condições, o solvente flui através da membrana na direção da solução, diluindo-a. Devido a esse processo, o nível da solução se eleva aumentando a pressão sobre a solução. O nível da solução atinge uma altura máxima que depende do solvente e da concentração da solução. A partir desse ponto, não se observa mais o fluxo do solvente através da membrana e a concentração se mantém invariante,  $c_{eq}$ , ou seja, o sistema atinge o equilíbrio.



**Figura 2. 4 – Esquema do processo de osmose**

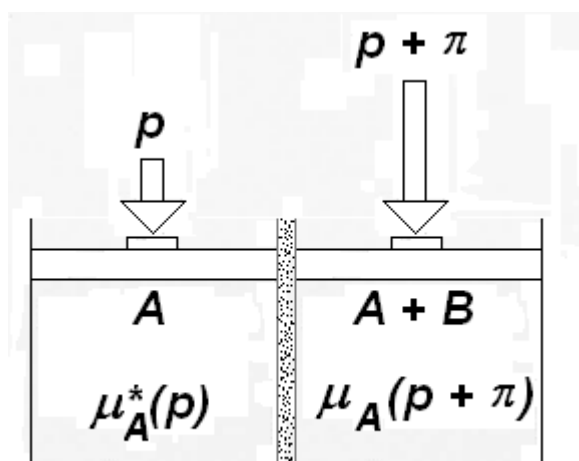
A pressão hidrostática causada pela diferença de nível entre os dois líquidos é a pressão osmótica da solução com concentração  $c_{eq}$ .

**Atividade 2. 1**

Você espera que depois de um longo tempo as concentrações nos dois lados da figura 2.4 se igualem? Justifique a sua resposta.

Porém, para medirmos a pressão osmótica é mais simples realizarmos uma experiência, na qual aplicamos uma pressão sobre a solução de modo a impedir que a osmose ocorra, como esquematizada na figura 2.5. Nesse caso não há fluxo de solvente através da membrana e a concentração da solução fica constante.

Como anteriormente, colocamos a solução separada do solvente por uma membrana semipermeável, Porém, nesse experimento, figura 2.5, aplicamos uma pressão  $p+\Pi$  para impedir a passagem do solvente do solvente para a solução. Dessa maneira, podemos definir a pressão osmótica  $\Pi$  como a diferença de pressão que deve se aplicada a mais na solução de modo a impedir a passagem do solvente através da membrana semipermeável.



$$\mu_A^*(p) = \mu_A(p + \Pi)$$

**Figura 2. 5 – Esquema da experiência para se medir a pressão osmótica**

Podemos interpretar termodinamicamente a osmose como o processo resultante do menor potencial químico do solvente na solução quando comparado ao do solvente puro na mesma pressão e temperatura:  $\mu_A - \mu_A^* = RT \ln x_A \leq 0$ , ou seja, o solvente passa espontaneamente de uma fase no qual possui um potencial maior para a solução na qual possui um potencial químico menor.

Sabemos que à medida que a pressão aumenta, o potencial químico de uma substância também aumenta, conforme já vimos na primeira aula (atividade 1.4 e equação 1.10). Portanto, para a solução sob a pressão  $p+\Pi$ , devemos escrever que o potencial químico do solvente A será:

$$\mu_A(p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A, \tag{2. 10}$$



onde  $\mu_A(p + \Pi)$  é o potencial químico A na solução quando a fração molar é  $x_A$  e a temperatura é T e a pressão  $p + \Pi$  e  $\mu_A^*(p + \Pi)$  é o potencial químico A puro na temperatura T e pressão  $p + \Pi$ .

A partir dessa igualdade podemos deduzir que para soluções diluídas a pressão osmótica  $\Pi$  é dada por:

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} \quad (2.11)$$

Essa expressão, conhecida como a equação de van't Hoff, relaciona a pressão osmótica com a concentração do soluto,  $n_B/V$ , dada em mol L<sup>-1</sup> e a temperatura

### Dedução da equação 2.11

Para determinar  $\mu_A^*(T, p + \Pi)$ , devemos considerar que:

$$\left( \frac{d\mu_A}{dp} \right)_{T,n} = V_m, \text{ onde } V_m \text{ é o volume parcial molar da substância A}$$

Logo, podemos escrever

$$d\mu_A^* = V_m dp$$

Integrando para a pressão variando de  $p$  a  $p + \Pi$ :

$$\int_{\mu_A^*(p)}^{\mu_A^*(p+\Pi)} d\mu_A^* = V_m \int_p^{p+\Pi} dp$$

$$\mu_A^*(p + \Pi) - \mu_A^*(p) = V_m p + V_m \Pi - V_m p$$

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + V_m \Pi \quad (2.12)$$

No equilíbrio, o valor do potencial químico do solvente deve ser o mesmo nas duas fases, ou seja, o potencial químico do solvente puro sob a pressão  $p$  é o mesmo do solvente na solução com a concentração  $x_A$  e sob a pressão  $p + \Pi$ , onde  $\Pi$  é a pressão osmótica:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(p + \Pi)$$

ou seja,

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

Substituindo  $\mu_A^*(p + \Pi)$  pela valor dado na equação 2.12, temos que

$$\Pi V_m = -RT \ln x_A$$

ou

$$\Pi V_m = -RT \ln(1 - x_B) \quad (2.13)$$

No caso de soluções diluídas, podemos considerar as seguintes aproximações:

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$V = n_A V_m + n_B V_{mB} \approx n_A V_m$ , onde  $V$  é o volume da solução,  $V_m$  e  $V_{mB}$  são os volumes parciais molares do solvente A e do soluto B.

Substituindo essas duas aproximações na equação 2.13, temos a equação 2.11:

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V}$$

### Atividade 2. 2

1. Calcule a pressão osmótica de uma solução aquosa, a 25°C, quando a concentração do soluto é igual a 0,060 mol L<sup>-1</sup>.
2. Determine a massa molar de um soluto de uma solução contendo 10,0 g L<sup>-1</sup>, sabendo-se que a pressão osmótica dessa é igual a 0,124 bar.
3. Na figura 2.6, indique as transformações que ocorrem no sistema quando: a)  $p' < p + \Pi$ ; b)  $p' = p + \Pi$ ; c)  $p' > p + \Pi$ . Justifique as suas respostas.

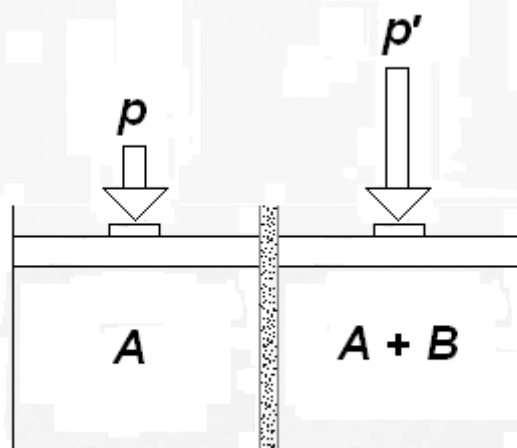


Figura 2. 6 - Sistema contendo uma solução separada do solvente puro por uma membrana semipermeável.

## Relação entre as propriedades coligativas

Vimos que todas as propriedades coligativas têm sua origem na diminuição na redução do potencial químico do solvente provocada pela presença do soluto:  $\mu_A < \mu_A^*$ . Além disso, elas dependem apenas da natureza do solvente e da relação entre o número de partículas do soluto presente na solução e o número total de moléculas, mas não da sua natureza química. Isso pode ser destacado ao analisarmos as equações obtidas para cada propriedade:

- abaixamento da pressão de vapor:  $\Delta p = x_B p_A^*$
- elevação do ponto de ebulição (ebulioscopia):  $\Delta T_c = K_{eb} b$
- abaixamento do ponto de congelamento (crioscopia):  $\Delta T_{eb} = K_c b$
- pressão osmótica:  $\Pi = \frac{n_B RT}{V}$ .

Os valores das constantes crioscópicas e ebullioscópicas de alguns solventes estão apresentados na tabela 2.1. Se compararmos os valores dessas constantes para um dado solvente, veremos que  $K_c > K_{eb}$ , portanto, para uma dada solução o abaixamento crioscópico é maior que a elevação ebullioscópica, ou seja,  $\Delta T_c > \Delta T_{eb}$ , confirmando o que já tínhamos observado na figura 2.1

**Tabela 2. 1 – Constante crioscópica e constante ebullioscópica de alguns solventes**

Solvente	$K_c / K \text{ kg mol}^{-1}$	$K_{eb} / K \text{ kg mol}^{-1}$
Água	1,86	0,51
Benzeno	5,12	2,53
Fenol	7,27	3,04
Naftaleno	6,94	5,8
Tetracloroeto de carbono	30	4,95

Analisando as equações obtidas para as propriedades coligativas, podemos observar que, em princípio, todas podem ser utilizadas para se determinar a massa molar do soluto (ver exercício resolvido 2.1 e atividade. Porém, fatores como precisão e disponibilidade de aparelhagem devem ser analisados antes de definirmos qual é a propriedade a ser empregada. Como a pressão osmótica é relativamente grande e fácil de se medir, essa é a propriedade coligativa mais utilizada para a determinação das massas molares dos solutos, principalmente de macromoléculas.

**Atividade 2. 3**

1. a) Qual propriedade, crioscopia ou ebulioscopia, você escolheria para determinar a massa molar de um dado composto orgânico? Justificar.
- b) Indique como você escolheria o solvente e as concentrações a serem utilizadas.
- c) Faça um esquema da provável metodologia.

Na prática, após escolher um solvente adequado, devemos pesar a substância problema e diluí-la numa quantidade conhecida de solvente. Em seguida, devemos medir a propriedade coligativa escolhida e aplicar a equação que relaciona essa propriedade com a concentração do soluto, como exemplificado no exercício resolvido 2.1. Geralmente, devemos repetir o procedimento para verificar se o sistema apresenta ou não desvios consideráveis da idealidade na faixa de concentração utilizada e, assim, estimar a precisão dos nossos resultados.

**Leitura complementar****Aplicações**

1) *Aplicação das propriedades coligativas para determinação das massas molares*

Como dissemos, a pressão osmótica é a propriedade coligativa mais utilizada para a determinação das massas molares dos solutos, principalmente de macromoléculas, como ilustrado no exercício 2 da atividade 2.1. Porém, como geralmente as soluções obtidas não são ideais, em trabalhos mais precisos, podemos considerar que a equação de van't Hoff é apenas a primeira parcela de uma equação do tipo:

$$\Pi = cRT(1 + a_1c + a_2c^2 + \dots)$$

onde  $c = \frac{n_B}{V}$ , isto é, a concentração do soluto em mol L<sup>-1</sup>;  $a_1$  e  $a_2$  são os coeficientes da expansão virial.

2) *Osmose reversa*

No exercício da Atividade 2.1, você deve ter concluído que se aplicarmos uma pressão muito grande sobre a solução,  $p' > p + \Pi$ , o solvente passa da solução para o meio contendo apenas o solvente, ou seja, na direção oposta ao do fluxo na osmose. Esse inversão do fluxo devido a altas pressões sobre a solução é denominada osmose inversa ou osmose reversa.

Esse fenômeno pode ser utilizado tanto para obter o solvente puro a partir de soluções contendo solutos de baixa massa molar como para concentrar as soluções. Há várias aplicações da osmose reversa, sendo uma delas a dessalinização da água do mar, tanto para consumo humano quanto para outros processos.

## O potencial químico dos constituintes de soluções reais

### O conceito de atividade

Quando adicionamos 1,0 mol (18 mL) de água em um dado volume de etanol,  $V_{\text{etanol}}$ , observamos que o volume final da solução é menor que  $V_{\text{etanol}} + 18$  mL, por isso não podemos considerar que as soluções etanol-água são ideais. Podemos também notar que a diferença entre o volume da solução e a soma dos volumes dos líquidos puros utilizados no preparo da solução depende do  $V_{\text{etanol}}$ , ou seja da composição final da mistura, isto é:

$$\Delta_{\text{mist}} V = V_{\text{solução}} - (V_{\text{etanol}} + 18) < 0 \quad \text{e depende da composição da solução.}$$

Se repetirmos o procedimento anterior usando sempre os mesmos volumes de álcool e da água, porém utilizando outros álcoois obteremos valores diferentes para o volume da solução final. Para ilustrar esse comportamento, apresentamos as variações de volume de sistemas ( $V_{\text{solução}} - V_{\text{álcool}}$ ) contendo um grande volume de um álcool, quando se adicionamos 1 mol (18,0 mL) de água. Observe que nesse caso, a água estará em concentração extremamente baixa (diluição infinita) e a variação do volume do sistema fornecerá o volume parcial molar da água no respectivo álcool, quadro 2.1.

**Quadro 2 1 - Volumes parciais molares da água em diferentes álcoois, a diluição infinita**

Álcool	$\bar{V}_{\text{água}}^{\infty} / \text{mL}$
Metanol	14,5
Etanol	13,9
2-propanol	15,0

Portanto, o desvio da idealidade das soluções água-etanol irá depender tanto da natureza química dos componentes como das concentrações desses. Esse comportamento pode ser observado para qualquer solução real.

A partir dessa conclusão, a questão que se coloca é como podemos tratar matematicamente as soluções não ideais, usando expressões com formatos mais gerais, não muito complicadas e análogas às obtidas para as soluções ideais.

Para resolver essa questão, iremos introduzir o conceito de atividade de modo análogo ao que foi feito para os gases ideais, quando vocês estudaram o conceito de fugacidade na disciplina Físico-Química I. Historicamente os conceitos de fugacidade e atividade foram definidos por Gilbert Newton Lewis, no início do século XX, de modo a obter as principais equações da Termodinâmica Química que fossem exatas e válidas para qualquer sistema.

A seguir, iremos mostrar que, usando o conceito de atividade, o potencial químico de qualquer componente  $i$  de qualquer solução real é dado pela expressão:

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln a_i \quad (2. 14)$$

onde  $g_i(T, p)$  é função apenas da temperatura e da pressão e  $a_i$  é a atividade do componente  $i$ , pode depender da temperatura, pressão e da composição da solução.

Para utilizar essa equação é necessário que se defina tanto  $g_i(T, p)$  como a atividade e por isso é importante que você entenda as diferentes definições do estado padrão e da atividade que serão estudadas.

## Leitura complementar

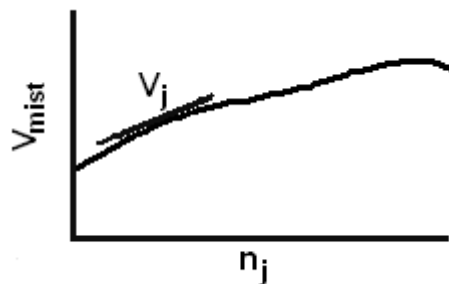
### Grandezas parciais molares

Qualquer grandeza extensiva de uma mistura pode ser expressa como uma função da temperatura, pressão e composição ( $n_1, n_2, n_3, \dots$ ). Por isso, podemos definir uma grandeza molar correspondente, que é dada pela variação da propriedade extensiva dividida pela variação da quantidade de matéria (mol) de uma das substâncias, quando todas as demais são mantidas constantes, assim como a temperatura e pressão. Por exemplo, o volume molar parcial,  $V_j$  de

uma substância  $j$  em uma mistura pode ser definido como  $V_j = \left[ \frac{\partial V}{\partial n_j} \right]_{T, p, n'}$ , onde

$n'$  indica que os números de moles de todas as outras substâncias presentes são constantes.

Observe que por definição o volume parcial molar corresponde ao coeficiente angular da curva do volume da mistura em função do número de moles de  $j$ , quando a temperatura, a pressão e a quantidade de matéria dos outros componentes são constantes. Podemos falar que esse volume parcial molar é igual à variação do volume da mistura devida à adição de um mol de substância  $i$  a um grande volume da mistura.



**Figura 2. 7 – Variação do volume da mistura em função da quantidade de matéria do componente j, a temperatura e pressão constantes.**

Com essa definição, podemos escrever que a composição de uma mistura binária de A e B for alterada devido a adição de uma dada quantidade de A,  $dn_A$ , e de B,  $dn_B$ , a variação do volume total,  $dV$ , será:

$$dV = \left[ \frac{\partial V}{\partial n_A} \right]_{T, p, n_B} dn_A + \left[ \frac{\partial V}{\partial n_B} \right]_{T, p, n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

Conhecendo-se a as quantidades de matéria,  $n_A$  e  $n_B$  os volumes parciais molares de A e B,  $V_A$  e  $V_B$ , na temperatura, pressão e composição de interesse, podemos calcular o volume total da mistura:

$$V = V_A n_A + V_B n_B$$

O mesmo foi aplicado à energia de Gibbs, uma propriedade extensiva, quando definimos o potencial químico de uma substância j (equação 1.11) como sendo a energia de Gibbs parcial molar de j:

$$\mu_j = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{p,T,n'}$$

**Lembrete:** Como a pressão é uma grandeza intensiva, a pressão parcial de um gás não é quantidade parcial molar. Compare a definição de pressão parcial e a relação  $p = p_A + p_B$ , onde p é a pressão total,  $p_A$  e  $p_B$  são as pressões parciais de A e B numa mistura gasosa binária.

### Atividade do solvente

Na primeira aula, mostramos que o potencial químico do solvente,  $\mu_A$  é dado pela equação 1.34:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*}, \quad (2.15)$$

onde  $\mu_A^*$  é o potencial químico de A puro na fase líquida a 1 bar e temperatura T (estado padrão);  $P_A$  é o valor da pressão parcial do vapor de A na solução e  $P_A^*$  a pressão de vapor de A puro.

Para uma solução ideal, usamos a lei de Raoult e escrevemos que

$$\mu_{A(id)} = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (2.16)$$

### Anote:

Nesta aula, consideramos sempre que o vapor da solução comporta-se como gás ideal, pois o desvio da idealidade das soluções reais é, em geral, mais significativa do que a dos gases a pressões ordinárias.

Essa aproximação simplifica o raciocínio, porém se for necessário também considerar os desvios da idealidade dos gases, devemos substituir as pressões nas equações 2.16 e 2.19 pelas respectivas fugacidades.

Porém, para uma solução que não segue a lei de Raoult, definimos atividade de modo a preservar o formato da equação 2.16:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad (2.17)$$

Quanto a concentração dos solutos se aproximam de zero, ou seja, a fração molar do solvente tende a 1, o potencial químico de A na solução tende para o potencial químico do líquido A puro, logo a atividade de A também tende para 1, ou seja

$$a_A \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_A \rightarrow 1 \quad (2.18)$$

Comparando as equações 2.15 e 2.17, vemos que

$$a = \frac{P_A}{P_A^*} \quad (2.19)$$

Portanto, para determinarmos a atividade do solvente de uma solução basta medirmos a pressão do vapor do solvente em equilíbrio com essa solução e aplicarmos a equação 2.18.

Podemos verificar também o quanto uma solução desvia da idealidade subtraindo a equação 2.16 da equação 2.17:

$$\mu_A - \mu_{A(id)} = RT \ln \frac{a_A}{x_A} \quad (2.20)$$

Definindo o coeficiente de atividade como sendo

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} \quad (2.21)$$

Temos que

$$\mu_A - \mu_{A(id)} = RT \ln \gamma_A \quad (2.22)$$

Portanto, o coeficiente de atividade mede a extensão do afastamento da idealidade, podendo ser maior ou menor que a unidade dependendo da composição da solução. Porém, considerando o limite representado pela equação 2.18 o coeficiente de atividade do solvente tende a 1, quando a fração molar desse tende a 1

$$\gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_A \rightarrow 1 \quad (2.23)$$

#### Atividade 2.4

Resolva as questões abaixo, considerando que todas se referem à mesma temperatura.

- Considerando que  $p_{CS_2}^* = 500$  Torr, determine qual seria a pressão parcial de vapor do  $CS_2$ , em equilíbrio com uma solução contendo 0,80 mol de  $CS_2$  e 0,20 mol de acetona se o sistema fosse ideal.
- Para a solução citada no item 1, a pressão parcial de vapor experimental é 453 Torr. Determine a) a atividade e b) o coeficiente de atividade do solvente.
- Análise se esse sistema apresenta desvio positivo ou negativo da idealidade, isto é, se a tendência do solvente escapar da solução é maior ou menor do que o previsto para a solução ideal.

#### Atividade do soluto

##### Solução diluída ideal

Para definirmos o estado padrão de um soluto devemos levar em conta que em uma solução diluída ideal, o soluto obedece a lei de Henry,  $p_B = K_B x_B$ . Escrevendo o potencial químico do soluto usando a pressão parcial dada pela lei de Henry, temos que:



$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{P_B}{P_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B x_B}{P_B^*} \quad (2.24)$$

ou seja,

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{P_B^*} + RT \ln x_B \quad (2.25)$$

Como as duas primeiras parcelas do segundo termo dependem apenas das características do soluto B, podemos definir um novo estado padrão cujo potencial químico é

$$\mu_B^\theta = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{P_B^*} \quad (2.26)$$

Portanto, podemos escrever o potencial químico do soluto como sendo:

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln x_B \quad (2.27)$$

Se analisarmos a equação 2.27 vemos que quando  $x_B$  tende para 1 (ou seja tende para composto B puro), o potencial químico de B tende para  $\mu_B^\theta$ , que por sua vez pode ser diferente do potencial químico experimental do composto B puro, conforme dado pela expressão 2.26 (só será igual se  $K_B = P_B^*$ , solução ideal). Por isso, dizemos que o estado padrão do soluto é o estado hipotético do soluto puro, a 1 bar e temperatura T, se a lei de Henry fosse obedecida para qualquer concentração do soluto.

### Soluções reais

Para concentrações nas quais a lei de Henry não é obedecida, podemos também definir a atividade do soluto de forma similar ao feito para o solvente, substituindo a fração molar do soluto  $x_B$  pela atividade do soluto B, nas expressões obtidas para as soluções diluídas ideais:

$$p_B = K_B a_B \quad (2.28)$$

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B \quad (2.29)$$

Definimos também o coeficiente de atividade do soluto como sendo:

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} \quad (2.30)$$

Logo,

$$\mu_B - \mu_{B(id)} = RT \ln \gamma_B \quad (2.31)$$

Portanto, as equações 2.30 e 2.31 mostram que  $\gamma_B$  mede o afastamento da idealidade da solução em relação ao soluto. Como o soluto obedece a lei de Henry quando a sua concentração tende a zero, temos que:

$$a_B \rightarrow x_B \quad \text{e} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_B \rightarrow 0 \quad (2.32)$$

**Anote**

Usamos diferentes símbolos para as diferentes definições do estado padrão:

\* solvente puro

° estado hipotético do soluto a) puro ou b) com concentração  $1 \text{ mol kg}^{-1}$ , se a Lei de Henry fosse obedecida.

**Atividades em termos da molalidade**

Como a escolha do estado padrão é totalmente arbitrária, podemos escolher qualquer estado padrão para definir o sistema de atividades, portanto podemos escolher aquele que for mais adequado ao nosso trabalho. Como é muito comum expressarmos a concentração de uma solução em mol por quilograma do solvente (molalidade), é prático definirmos a atividade em termos da molalidade. Para definirmos o novo estado padrão, escrevemos o potencial químico do soluto  $\mu_B$  em função da molalidade  $b_B$ :

$$\mu_{B(\text{ideal})} = \mu_B^\circ + RT \ln b_B \quad (2.33)$$

onde  $\mu_B^\circ$  define um novo estado padrão diferente dos demais que estudamos até o momento e  $b_B$  é o valor numérico da concentração molal de B.

Observe que se  $b_B$  tende a 1, temos que  $\mu_{B(\text{ideal})} = \mu_B^\circ$  logo  $\mu_B^\circ$  será o potencial químico que o soluto teria em uma solução  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  se essa solução se comportasse idealmente.

Para o soluto numa solução não ideal, definimos a atividade do soluto  $a_B$  escrevendo

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B \quad (2.34)$$

onde o estado padrão é o soluto numa solução ideal com molalidade unitária e a 1 bar e temperatura T.

Nesse caso, definimos o coeficiente de atividade do soluto como

$$\gamma_B = \frac{a_B}{b_B} \quad (2.35)$$

Como anteriormente, podemos verificar que

$$\text{quando} \quad m_B \rightarrow 0 \quad a_B \rightarrow x_B \quad \text{e} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad (2.36)$$

É importante ressaltar que as equações 2.33 a 2.36 se aplicam tanto para solutos voláteis como para solutos não voláteis

**Atividade 2.5**

Mostre que o coeficiente de atividade do soluto  $\gamma_B$  definido pela equação 2.35 mede o afastamento da idealidade da solução em relação ao soluto.

**Anote**

Com as diversas definições de atividade, podemos utilizar várias equações análogas às obtidas para soluções ideais no estudo das propriedades das soluções reais. Como exemplo podemos citar as equações 2.19 (lei de Raoult modificada) e 2.28 (lei de Henry modificada). O mesmo pode ser feito no estudo das propriedades coligativas, quando for necessário considerar o desvio da idealidade. Para saber mais consulte outros livros de Físico-Química.

**Auto-avaliação**

1. O quadro abaixo deve ser preenchido com os valores estimados para uma solução preparada através da adição de 3,42 g de sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) em 1,00 L de água. Complete-o, com os dados que faltam. (Considere a densidade da água igual a  $1,00 \text{ g cm}^3$ .)

**Quadro 2.1 – Propriedades coligativas de uma solução aquosa de sacarose**

Propriedade coligativa	Concentração do soluto	Valor da propriedade
Abaixamento relativo da pressão de vapor do solvente	$x_B = \underline{\hspace{2cm}}$	$\Delta p / p^* = \underline{\hspace{2cm}}$
Elevação ebulioscópica	$b = \underline{\hspace{2cm}}$	$\Delta T_{eb} = \underline{\hspace{2cm}}$
Abaixamento crioscópico	$b = \underline{\hspace{2cm}}$	$\Delta T_c = \underline{\hspace{2cm}}$
Pressão osmótica	$n_B = \underline{\hspace{2cm}}$	$\Pi = \underline{\hspace{2cm}}$

2. a) Estime o abaixamento crioscópico quando adicionamos 0,060 mol de uma substância não eletrolítica a 1,00 kg de água.  
 b) Qual deve ser a principal dificuldade que você teria para medir essa propriedade no laboratório?  
 c) Compare essa propriedade com a pressão osmótica obtida no primeiro exercício da atividade 2.2.
3. Qual é o significado da atividade de um soluto? Defina os dois estados padrões utilizados para definir a atividade de um soluto.
4. Seja dois líquidos voláteis A e B, cujas pressões de vapor são  $p_A^* = 290 \text{ Torr}$  e  $p_B^* = 330 \text{ Torr}$ . Uma solução composta de A e B, na qual  $x_A = 0,80$  apresenta as seguintes pressões parciais de vapor  $p_A = 220 \text{ Torr}$  e  $p_B = 33 \text{ Torr}$ .  
 a) Determine as atividades e os coeficientes de atividade de A e de B, sabendo-se que a constante de Henry do soluto é 150 Torr. (Para o solvente, utilize como base a lei de Raoult e para o soluto a lei de Henry.)  
 b) Analise os valores encontrados para as atividades e coeficientes de atividade.