

Termodinâmica Avançada

Aula 09

Misturas: o preço de ter duas substâncias

James Moraes de Almeida

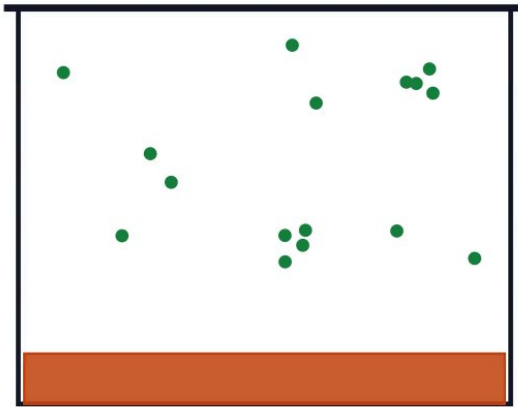


O vidro tampado, e o aberto

No vidro tampado a poça parou em 3170 Pa, e o vídeo anterior disse por quê.

E no vidro aberto?

$$p = p_{\text{sat}} = 3170 \text{ Pa}$$



tampado



aberto

No aberto o vapor se mistura ao ar da sala, e nunca chega a saturar.

O termo, e o que ele vale

- O vídeo pagou a promessa com a ferramenta da Aula 07: o mesmo $RT \ln(p/p^\circ)$, lido na pressão parcial do vapor.

O termo, e o que ele vale

- O vídeo pagou a promessa com a ferramenta da Aula 07: o mesmo $RT \ln(p/p^\circ)$, lido na pressão parcial do vapor.
 - $\Delta\mu = RT \ln UR$

O termo, e o que ele vale

- O vídeo pagou a promessa com a ferramenta da Aula 07: o mesmo $RT \ln(p/p^\circ)$, lido na pressão parcial do vapor.
 - $\Delta\mu = RT \ln UR$
 - A 25 °C, com $RT = 2,479 \text{ kJ/mol}$: ar saturado dá $\Delta\mu = 0$ e a poça para; ar a 50 % dá $-1,72 \text{ kJ/mol}$ e ela seca inteira, porque o estado em que pararia nunca é alcançado.

O termo, e o que ele vale

- O vídeo pagou a promessa com a ferramenta da Aula 07: o mesmo $RT \ln(p/p^\circ)$, lido na pressão parcial do vapor.
 - $\Delta\mu = RT \ln UR$
 - A 25 °C, com $RT = 2,479 \text{ kJ/mol}$: ar saturado dá $\Delta\mu = 0$ e a poça para; ar a 50 % dá $-1,72 \text{ kJ/mol}$ e ela seca inteira, porque o estado em que pararia nunca é alcançado.
- Rapidez é cinética, não termodinâmica: esta aula diz até onde, não em quanto tempo.

O termo, e o que ele vale

- O vídeo pagou a promessa com a ferramenta da Aula 07: o mesmo $RT \ln(p/p^\circ)$, lido na pressão parcial do vapor.
 - $\Delta\mu = RT \ln UR$
 - A 25 °C, com $RT = 2,479 \text{ kJ/mol}$: ar saturado dá $\Delta\mu = 0$ e a poça para; ar a 50 % dá $-1,72 \text{ kJ/mol}$ e ela seca inteira, porque o estado em que pararia nunca é alcançado.
- Rapidez é cinética, não termodinâmica: esta aula diz até onde, não em quanto tempo.
- E o termo vale para qualquer componente de qualquer mistura:

O termo, e o que ele vale

- O vídeo pagou a promessa com a ferramenta da Aula 07: o mesmo $RT \ln(p/p^\circ)$, lido na pressão parcial do vapor.
 - $\Delta\mu = RT \ln UR$
 - A 25 °C, com $RT = 2,479 \text{ kJ/mol}$: ar saturado dá $\Delta\mu = 0$ e a poça para; ar a 50 % dá $-1,72 \text{ kJ/mol}$ e ela seca inteira, porque o estado em que pararia nunca é alcançado.
- Rapidez é cinética, não termodinâmica: esta aula diz até onde, não em quanto tempo.
- E o termo vale para qualquer componente de qualquer mistura:
 - $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

- Numa mistura, o que soma não é a grandeza do componente puro, e sim a grandeza molar parcial, definida a T , p e composição fixas:

- Numa mistura, o que soma não é a grandeza do componente puro, e sim a grandeza molar parcial, definida a T , p e composição fixas:
 - $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n_j}$

- Numa mistura, o que soma não é a grandeza do componente puro, e sim a grandeza molar parcial, definida a T , p e composição fixas:
 - $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
 - e com ela o volume total volta a ser uma soma: $V = \sum n_i \bar{V}_i$.

- Numa mistura, o que soma não é a grandeza do componente puro, e sim a grandeza molar parcial, definida a T , p e composição fixas:
 - $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
 - e com ela o volume total volta a ser uma soma: $V = \sum n_i \bar{V}_i$.
- O mesmo vale para a energia livre de Gibbs — e ali a grandeza molar parcial tem nome próprio:

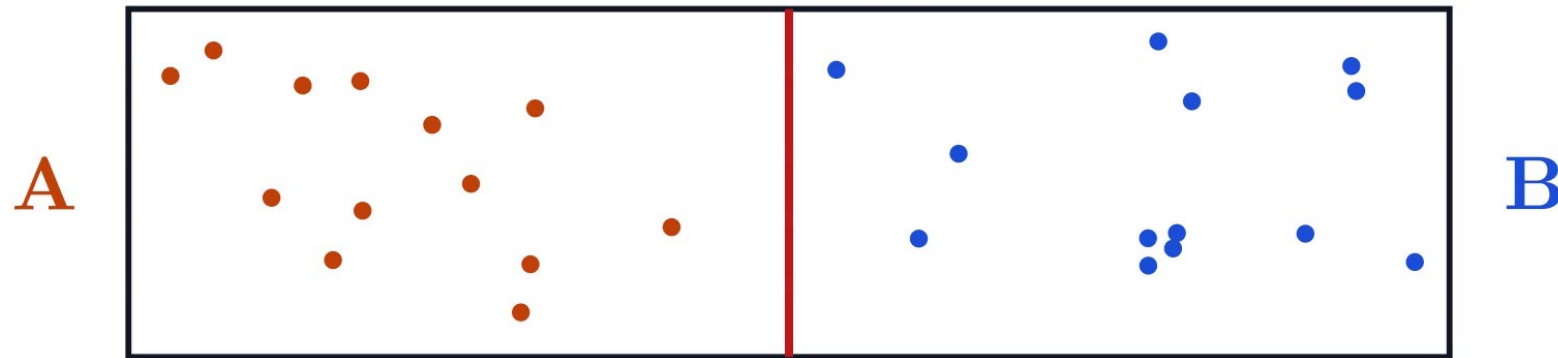
- Numa mistura, o que soma não é a grandeza do componente puro, e sim a grandeza molar parcial, definida a T , p e composição fixas:
 - $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
 - e com ela o volume total volta a ser uma soma: $V = \sum n_i \bar{V}_i$.
- O mesmo vale para a energia livre de Gibbs — e ali a grandeza molar parcial tem nome próprio:
 - $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)$

- Numa mistura, o que soma não é a grandeza do componente puro, e sim a grandeza molar parcial, definida a T , p e composição fixas:
 - $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
 - e com ela o volume total volta a ser uma soma: $V = \sum n_i \bar{V}_i$.
- O mesmo vale para a energia livre de Gibbs — e ali a grandeza molar parcial tem nome próprio:
 - $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)$
 - $G = \sum n_i \mu_i$

Misturar, e o que isso custa

Dois gases, uma caixa, um septo

Gás A de um lado, gás B do outro — na *mesma* temperatura e na *mesma* pressão.



- Misturar dois gases ideais a T , p constantes, partindo dos puros:

A energia livre de mistura

- Misturar dois gases ideais a T, p constantes, partindo dos puros:
 - $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum x_i \ln x_i$

- Misturar dois gases ideais a T, p constantes, partindo dos puros:
 - $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum x_i \ln x_i$
 - Como $x_i < 1$, cada logaritmo é negativo e Δg_{mist} também: misturar é espontâneo, sempre.

- Misturar dois gases ideais a T , p constantes, partindo dos puros:
 - $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum x_i \ln x_i$
 - Como $x_i < 1$, cada logaritmo é negativo e Δg_{mist} também: misturar é espontâneo, sempre.
- Do mesmo Δg_{mist} , derivado em T e em p , saíram no vídeo:

- Misturar dois gases ideais a T , p constantes, partindo dos puros:
 - $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum x_i \ln x_i$
 - Como $x_i < 1$, cada logaritmo é negativo e Δg_{mist} também: misturar é espontâneo, sempre.
- Do mesmo Δg_{mist} , derivado em T e em p , saíram no vídeo:
 - $\Delta s_{\text{mist}} = -R \sum x_i \ln x_i$

- Misturar dois gases ideais a T , p constantes, partindo dos puros:
 - $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum x_i \ln x_i$
 - Como $x_i < 1$, cada logaritmo é negativo e Δg_{mist} também: misturar é espontâneo, sempre.
- Do mesmo Δg_{mist} , derivado em T e em p , saíram no vídeo:
 - $\Delta s_{\text{mist}} = -R \sum x_i \ln x_i$
 - $\Delta h_{\text{mist}} = 0$

- Misturar dois gases ideais a T , p constantes, partindo dos puros:
 - $\Delta g_{\text{mist}} = RT \sum x_i \ln x_i$
 - Como $x_i < 1$, cada logaritmo é negativo e Δg_{mist} também: misturar é espontâneo, sempre.
- Do mesmo Δg_{mist} , derivado em T e em p , saíram no vídeo:
 - $\Delta s_{\text{mist}} = -R \sum x_i \ln x_i$
 - $\Delta h_{\text{mist}} = 0$
 - A mistura ideal é inteiramente entrópica: nada se ganha nem se perde em energia, e o que move é a contagem de arranjos. Com interações, $\Delta h_{\text{mist}} \neq 0$ — e é a Aula 10.

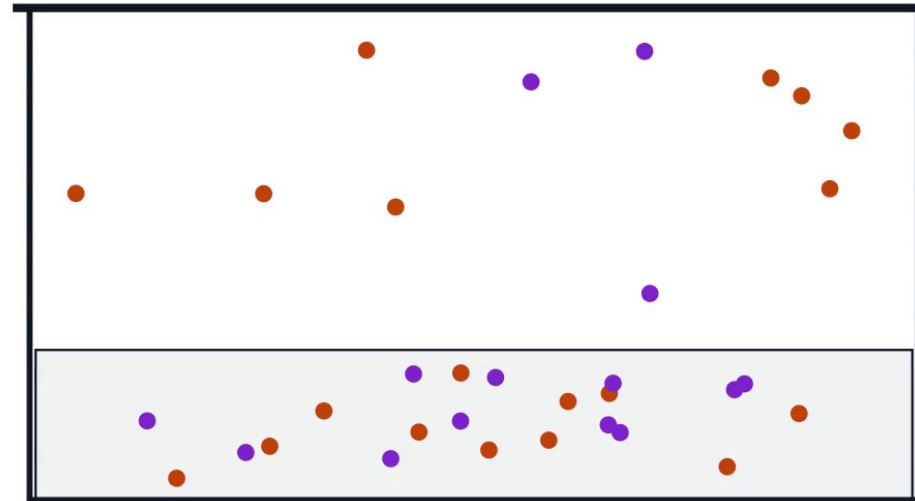
De onde vem a lei de Raoult

Um líquido com duas substâncias, e o seu vapor

Benzeno e tolueno num frasco fechado, a 25 °C.

benzeno

tolueno



Os dois evaporam, e os dois condensam.

Raoult, e a lente que aparece

- Igualando os potenciais químicos das duas fases, componente por componente, saiu a lei de Raoult:

Raoult, e a lente que aparece

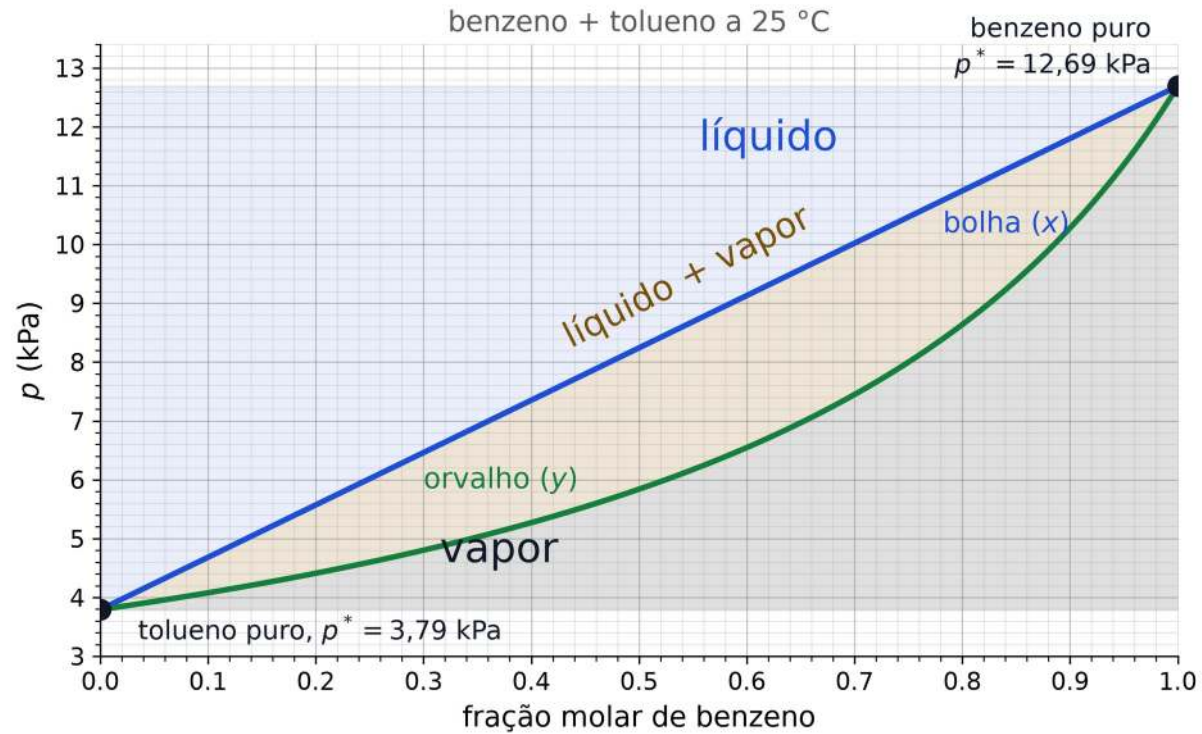
- Igualando os potenciais químicos das duas fases, componente por componente, saiu a lei de Raoult:
 - $p_i = x_i p_i^*$

- Igualando os potenciais químicos das duas fases, componente por componente, saiu a lei de Raoult:
 - $p_i = x_i p_i^*$
 - onde p_i^* é a pressão de vapor do componente puro — o p_{sat} que a Aula 07 calculou. A fração molar é o único ingrediente novo.

- Igualando os potenciais químicos das duas fases, componente por componente, saiu a lei de Raoult:
 - $p_i = x_i p_i^*$
 - onde p_i^* é a pressão de vapor do componente puro — o p_{sat} que a Aula 07 calculou. A fração molar é o único ingrediente novo.
- Somando os dois componentes, a pressão total é uma reta na composição do líquido:

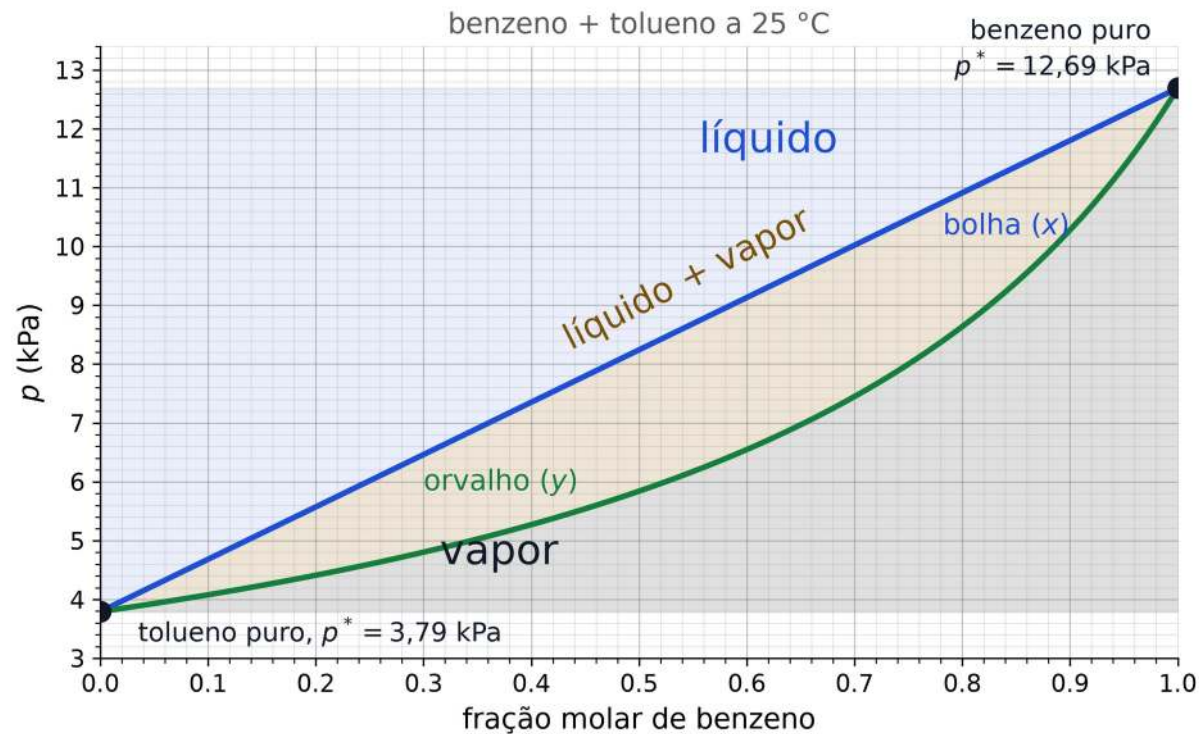
- Igualando os potenciais químicos das duas fases, componente por componente, saiu a lei de Raoult:
 - $p_i = x_i p_i^*$
 - onde p_i^* é a pressão de vapor do componente puro — o p_{sat} que a Aula 07 calculou. A fração molar é o único ingrediente novo.
- Somando os dois componentes, a pressão total é uma reta na composição do líquido:
 - $p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$

A coexistência vira região



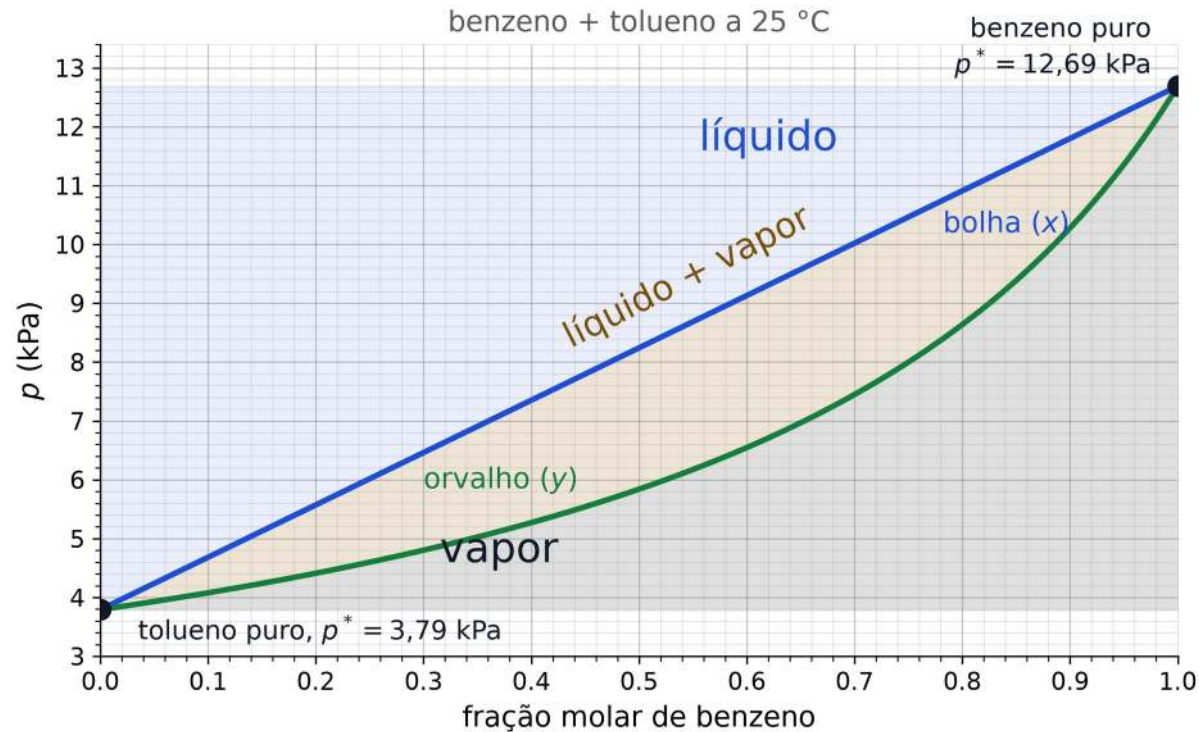
- A composição do vapor não é a do líquido: as duas curvas fecham uma lente.

A coexistência vira região



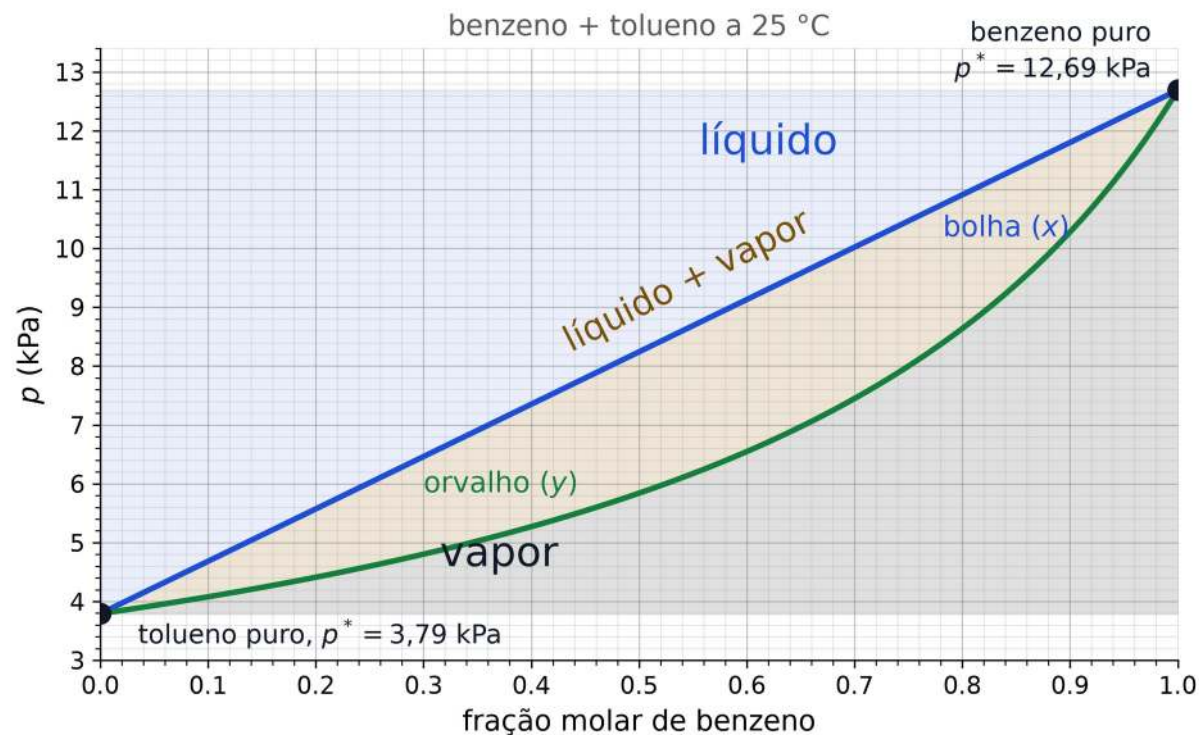
- A composição do vapor não é a do líquido: as duas curvas fecham uma lente.
 - A reta azul é a linha de bolha — Raoult. Vai de 3,79 kPa no tolueno puro a 12,69 kPa no benzeno puro, a 25 °C.

A coexistência vira região



- A composição do vapor não é a do líquido: as duas curvas fecham uma lente.
- A reta azul é a linha de bolha — Raoult. Vai de 3,79 kPa no tolueno puro a 12,69 kPa no benzeno puro, a 25 °C.
- A curva verde é a linha de orvalho: a composição do vapor em equilíbrio, sempre mais rica no componente mais volátil.

A coexistência vira região



- A composição do vapor não é a do líquido: as duas curvas fecham uma lente.
- A reta azul é a linha de bolha — Raoult. Vai de 3,79 kPa no tolueno puro a 12,69 kPa no benzeno puro, a 25 °C.
- A curva verde é a linha de orvalho: a composição do vapor em equilíbrio, sempre mais rica no componente mais volátil.
- Dentro da lente coexistem as duas fases. Na substância pura a coexistência era uma curva no plano p – T ; com duas substâncias ela vira área. É o que a Aula 08 prometeu, e é o assunto das próximas aulas, sobre diagramas binários.

Atividade em Python: as misturas, em código

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.

Atividade em Python: as misturas, em código

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.
 - (1) $\Delta\mu = RT \ln UR$, a tabela da poça: 0 kJ/mol, -0,55 kJ/mol, -1,72 kJ/mol e -3,99 kJ/mol.

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.
 - (1) $\Delta\mu = RT \ln UR$, a tabela da poça: 0 kJ/mol, -0,55 kJ/mol, -1,72 kJ/mol e -3,99 kJ/mol.
 - (2) Δg_{mist} e Δs_{mist} da binária ideal. Meio a meio: -1,718 kJ/mol, $R \ln 2 = 5,763 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ e $\Delta h_{\text{mist}} = 0$.

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.
 - (1) $\Delta\mu = RT \ln UR$, a tabela da poça: 0 kJ/mol, -0,55 kJ/mol, -1,72 kJ/mol e -3,99 kJ/mol.
 - (2) Δg_{mist} e Δs_{mist} da binária ideal. Meio a meio: -1,718 kJ/mol, $R \ln 2 = 5,763 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ e $\Delta h_{\text{mist}} = 0$.
 - (3) Antoine: a temperatura de ebulição normal. Benzeno a 80,1 °C, tolueno a 110,6 °C — os dois valores tabelados, e é a aferição das constantes.

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.
 - (1) $\Delta\mu = RT \ln UR$, a tabela da poça: 0 kJ/mol, -0,55 kJ/mol, -1,72 kJ/mol e -3,99 kJ/mol.
 - (2) Δg_{mist} e Δs_{mist} da binária ideal. Meio a meio: -1,718 kJ/mol, $R \ln 2 = 5,763 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ e $\Delta h_{\text{mist}} = 0$.
 - (3) Antoine: a temperatura de ebulição normal. Benzeno a 80,1 °C, tolueno a 110,6 °C — os dois valores tabelados, e é a aferição das constantes.
 - (4) O diagrama p–x: bolha, orvalho e a lente. Em $x_A = 0,500$: $p = 8,24 \text{ kPa}$ e $y_A = 0,770$.

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.
 - (1) $\Delta\mu = RT \ln UR$, a tabela da poça: 0 kJ/mol, -0,55 kJ/mol, -1,72 kJ/mol e -3,99 kJ/mol.
 - (2) Δg_{mist} e Δs_{mist} da binária ideal. Meio a meio: -1,718 kJ/mol, $R \ln 2 = 5,763 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ e $\Delta h_{\text{mist}} = 0$.
 - (3) Antoine: a temperatura de ebulição normal. Benzeno a 80,1 °C, tolueno a 110,6 °C — os dois valores tabelados, e é a aferição das constantes.
 - (4) O diagrama p–x: bolha, orvalho e a lente. Em $x_A = 0,500$: $p = 8,24 \text{ kPa}$ e $y_A = 0,770$.
 - (5) Quantos estágios de condensar-e-reevaporar levam de $x_A = 0,500$ a mais de 99 % de benzeno? Quatro: $0,770 \rightarrow 0,918 \rightarrow 0,974 \rightarrow 0,992$.

Atividade em Python: as misturas, em código

- Cinco exercícios com benzeno + tolueno a 25 °C. Cada um termina num assert com o número que a aula mostrou: imprimiu ok, está certo.
 - (1) $\Delta\mu = RT \ln UR$, a tabela da poça: 0 kJ/mol, -0,55 kJ/mol, -1,72 kJ/mol e -3,99 kJ/mol.
 - (2) Δg_{mist} e Δs_{mist} da binária ideal. Meio a meio: -1,718 kJ/mol, $R \ln 2 = 5,763 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ e $\Delta h_{\text{mist}} = 0$.
 - (3) Antoine: a temperatura de ebulição normal. Benzeno a 80,1 °C, tolueno a 110,6 °C — os dois valores tabelados, e é a aferição das constantes.
 - (4) O diagrama p–x: bolha, orvalho e a lente. Em $x_A = 0,500$: $p = 8,24 \text{ kPa}$ e $y_A = 0,770$.
 - (5) Quantos estágios de condensar-e-reevaporar levam de $x_A = 0,500$ a mais de 99 % de benzeno? Quatro: $0,770 \rightarrow 0,918 \rightarrow 0,974 \rightarrow 0,992$.
- Entrega ao final da aula, com o caderno executado.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br