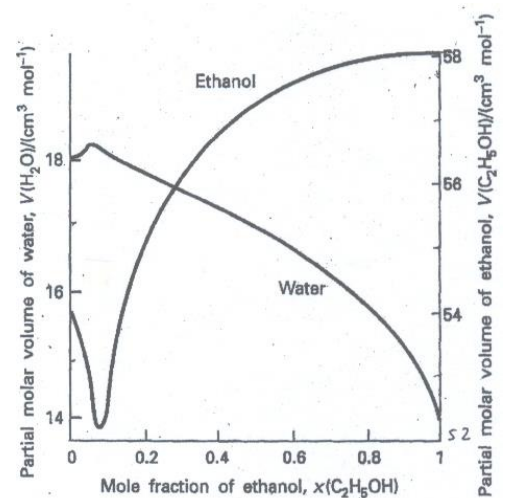


$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$ $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$ $H = U + PV$
 $A = U - TS$ $G = H - TS$ $dG = -SdT + VdP$ $\alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial P)_T$ $\kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$ $(\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P$
 $= V(1 - \alpha_P T)$ $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$ $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_P \text{ e } C_V \text{ constantes)}$
 $dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m)$

22. Representam-se na figura ao lado os volumes parciais molares da água e do etanol em função da composição das soluções que formam, a 20 °C e 1 bar. a) É verdade que para preparar 2 dm³ de solução equimolar de água e etanol precisa de misturar 1 dm³ de cada espécie? E se não, que quantidades de cada componente são necessárias? b) Calcule ΔV_{mist} para a solução equimolar. c) Calcule o volume de água que teria que adicionar para, a partir da solução equimolar, preparar uma solução com composição $x_{\text{água}} = 0.90$, bem como o volume da solução obtida.



a) Para esta solução binária, as equações relevantes são:

$$V_{m,\text{sol}} = x_{\text{ág}} V_{\text{ág},m} + x_{\text{et}} V_{\text{et},m}$$

$$V_{\text{sol}} = n_{\text{ág}} V_{\text{ág},m} + n_{\text{et}} V_{\text{et},m}$$

$$V_{\text{sol}} = n_t V_{m,\text{sol}}$$

$$\Delta V_{\text{mist}} = V_{\text{sol}} - V_{\text{constituientes separados}} = \sum n_i V_{i,m} - \sum n_i V_{i,m}^*$$

Vamos retirar do gráfico os volumes parciais molares da água e do etanol para uma solução equimolar ($x_{\text{ág}} = x_{\text{et}} = 0.5$):

$$V_{\text{ág},m} = 17.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{et},m} = 57.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Com estes valores, podemos calcular o volume molar da solução:

$$V_{m,\text{sol}} = x_{\text{ág}} V_{\text{ág},m} + x_{\text{et}} V_{\text{et},m}$$

$$V_{m,\text{sol}} = 0.5 \times 17.0 + 0.5 \times 57.5 = 37.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Por outro lado, sabemos o volume da solução que queremos preparar: 2000 cm³. Conhecendo simultaneamente o volume molar da solução e o volume da solução, podemos calcular n_t :

$$V_{\text{sol}} = n_t V_{m,\text{sol}}$$

$$n_t = V_{\text{sol}} / V_{m,\text{sol}} = 2000 / 37.25 = 53.691 \text{ mol}$$

E como se trata de uma solução equimolar, vem:

$$53.691 \text{ mol} \longrightarrow 26.846 \text{ mol ág (50 \%)}$$

$$\longrightarrow 26.846 \text{ mol et (50 \%)}$$

Vamos agora calcular os volumes de água e de etanol que estas quantidades ocupam. Uma vez que estamos a pensar nas duas substâncias separadas, temos que retirar do gráfico os valores dos volumes molares de cada espécie, quando a composição da solução é 100 % de água ou 100 % de etanol:

$$V_{\text{ág},m}^* = 18.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

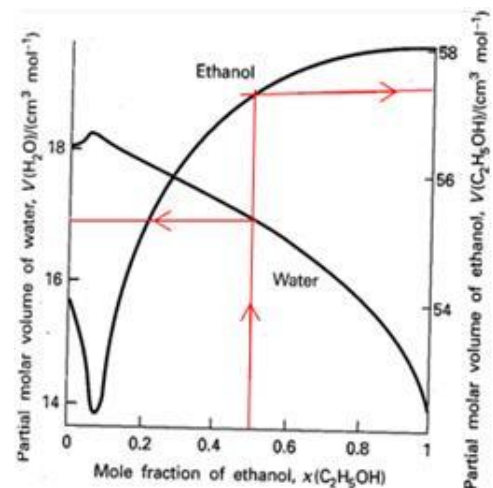
$$V_{\text{et},m}^* = 58.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Vem então:

$$V_{\text{ág}}^* = n_{\text{ág}} V_{\text{ág},m}^* = 26.846 \times 18.0 = 483 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{et}}^* = n_{\text{et}} V_{\text{et},m}^* = 26.846 \times 58.1 = 1560 \text{ cm}^3$$

São estas as quantidades de cada espécie que é preciso misturar para obter 2 dm³ de solução equimolar.



b) $\Delta V_{\text{mist}} = V_{\text{sol}} - V_{\text{constituientes separados}}$

$$\Delta V_{\text{mist}} = 2000 - (483 + 1560) = -43.0 \text{ cm}^3$$

Também podemos calcular o volume de mistura molar :

$$\Delta V_{\text{mist},m} = \Delta V_{\text{mist}} / n_t = -43.0 / 53.691 = -0.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

c) Quando $x_{\text{ág}} = 0.90$, $x_{\text{et}} = 0.10$. Mudando a composição, mudam os volumes parciais molares, que passam a ser:

$$V_{\text{ág},m} = 18.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{et},m} = 53.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Reparar que é no cruzamento da mesma linha vertical (para $x_{\text{et}} = 0.10$) com cada uma das curvas que se retiram os valores de $V_{i,m}$ para cada componente.

Com estes valores, vamos calcular o volume molar da solução:

$$V_{m,\text{sol}} = x_{\text{ág}} V_{\text{ág},m} + x_{\text{et}} V_{\text{et},m}$$

$$V_{m,\text{sol}} = 0.9 \times 18.0 + 0.1 \times 53.0 = 21.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

O volume da solução 2 vai ser diferente de 2000 cm^3 .

O que se mantém de uma solução para a outra? Se só adicionamos água, mantém-se a quantidade de etanol. Mas agora essa quantidade deixa de representar 50 % do nº mol total de solução, passando a representar apenas 10 % de n_t .

Ou seja:

$$26.846 \text{ mol et} \text{ ————— } 10 \% \text{ de } n_t \text{ da solução 2}$$

$$x \text{ ————— } 100 \%$$

$$x = n_t = 268.46 \text{ mol}$$

Na solução 2,

$$n_{\text{ág}} = n_t - n_{\text{et}} = 268.46 - 26.846 = 241.61 \text{ mol}$$

Como já tínhamos 26.846 mol de água, só precisamos de acrescentar a diferença:

$$n_{\text{ág, acrescentar}} = n_{\text{ág, solução 2}} - n_{\text{ág, solução 1}} = 241.61 - 26.846 = 214.77 \text{ mol}$$

Esta quantidade é medida com a água separada, correspondendo portanto a um volume de:

$$V^*_{\text{ág, acrescentar}} = n_{\text{ág, acrescentar}} V^*_{\text{ág},m} = 214.77 \times 18.0 = 3866 \text{ cm}^3$$

O volume da solução 2 pode ser calculado através de:

$$V_{\text{sol}} = n_t V_{m,\text{sol}} = 268.46 \times 21.50 = 5772 \text{ cm}^3$$

