

Química-Física I

Aula 20-21

- **Misturas**



11. Misturas

A maior parte dos processos que interessam à Química e à Bioquímica envolvem misturas gasosas ou líquidas (estas últimas são normalmente designadas por soluções). Torna-se, assim, essencial, para discutir esses processos, saber como exprimir a contribuição de cada componente para as propriedades termodinâmicas de misturas.

11.1 Propriedades parciais molares

Quando uma substância faz parte de uma mistura, a sua contribuição para as propriedades dessa mistura depende da composição. Isso foi já abordado a propósito de misturas de gases, onde cada componente contribui para a pressão total exercendo uma pressão parcial. Para uma descrição geral da termodinâmica de misturas, é necessário introduzir outras propriedades ‘parciais’, nomeadamente a noção de **propriedade parcial molar**. Uma propriedade parcial molar representa a contribuição (por mol) de um componente para a propriedade global correspondente na mistura.

A. Volume parcial molar

A quantidade parcial molar mais simples de entender é o **volume parcial molar**, ou seja, **a fracção do volume total de uma mistura ocupada por um dado componente**.

Consideremos um reservatório contendo um enorme volume de água. Quando se adiciona 1 mol de água a este reservatório, o seu volume aumenta de 18 cm^3 e diz-se que o volume molar da água é 18 cm^3 . No entanto, se o reservatório contiver etanol, a adição de 1 mol de água apenas provoca um aumento de volume de 14 cm^3 . A razão para os diferentes aumentos de volume observados prende-se com o facto de o volume ocupado por um dado número de moléculas de água depender do tipo de moléculas que se dispõem em torno delas. O valor 14 cm^3 é o volume parcial molar da água numa quantidade virtualmente infinita de etanol.

Os volumes parciais molares dos componentes de uma mistura variam com a composição desta, pois a vizinhança de cada tipo de molécula vai mudando à medida que a composição é alterada. A Figura 20.1 mostra a variação dos volumes parciais molares da água e do etanol em função da composição da mistura.

O volume parcial molar de um componente i , V_i , é definido matematicamente por:

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \quad (11.1)$$

sendo V o volume total da mistura, e indicando o índice $n_j \neq n_i$ que as quantidades de substância de todos os outros componentes diferentes de i se mantêm constantes. Esta definição implica que quando a composição de uma mistura binária varia por adição de dn_A moles do componente A e dn_B moles do componente B o volume total da mistura varia de:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B \quad (11.2)$$

$$= V_A dn_A + V_B dn_B \quad (11.3)$$

Embora os volumes molares sejam sempre positivos, os volumes parciais molares não são necessariamente positivos. Por exemplo, o volume parcial molar de MgSO_4 em água a diluição infinita é $-1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, o que significa que a adição de 1 mol de MgSO_4 a um volume de água virtualmente infinito tem como consequência uma diminuição do volume da mistura em 1.4 cm^3 . A contracção ocorre, porque, quando os iões do sal são solvatados, a estrutura aberta da água é parcialmente destruída.

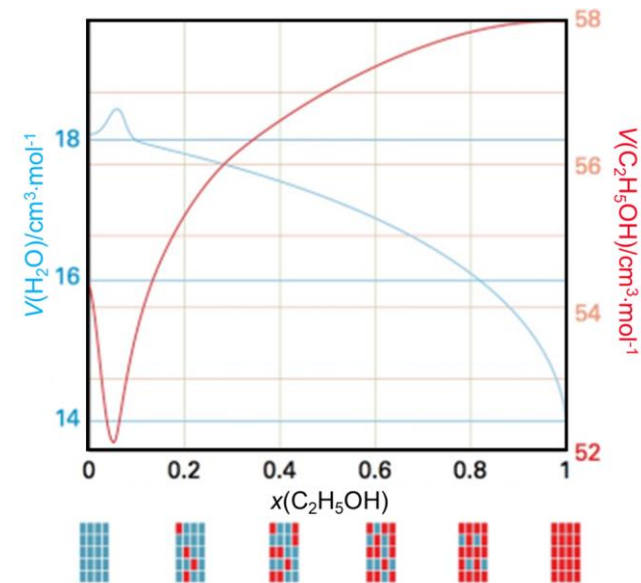


Figura 20.1. Variação dos volumes parciais molares da água, $V(\text{H}_2\text{O})$, e do etanol, $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, em função da composição da mistura.

B. Energia de Gibbs parcial molar: o potencial químico para componentes de misturas

O conceito de grandeza parcial molar pode ser estendido a qualquer das funções de estado extensivas. Uma grandeza parcial molar bastante importante é a energia de Gibbs parcial molar que corresponde ao potencial químico de um componente numa mistura:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \quad (11.4)$$

Tal com no caso do volume, a variação de energia de Gibbs total de uma mistura binária com a composição é dada por:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (11.5)$$

sendo μ_A e μ_B os potenciais químicos dos componentes A e B para uma dada temperatura e composição da mistura.

11.2 Misturas Gasosas Perfeitas

11.2.1 Potencial químico de um componente numa mistura gasosa perfeita

Como vimos no capítulo sobre gases, diz-se que uma mistura gasosa é perfeita quando a sua pressão total p obedece à lei dos gases perfeitos e para além disso é igual à soma das pressões parciais p_i exercidas por cada um dos gases que a constituem:

$$p = \sum_i p_i \quad (11.6)$$

sendo:

$$p_i = x_i p \quad (11.7)$$

e x_i a fracção molar do componente i na mistura. O potencial químico de cada componente i de uma mistura gasosa perfeita é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (11.8)$$

Nesta expressão, o termo μ_i° representa o potencial químico padrão do gás i , que é idêntico ao valor da sua energia de Gibbs molar, G_m , quando está puro a $p = 1$ bar.

A equação (11.8) mostra que quanto maior a pressão parcial de um gás, maior será seu potencial químico. Esta conclusão é consistente com a interpretação de que o potencial químico é uma medida do potencial de uma substância para ser fisicamente ou quimicamente ativa: quanto maior a pressão parcial, mais ativa é a espécie. Neste caso, o potencial químico representa a tendência da substância para mudar fisicamente ou quimicamente, relativamente ao estado em que está a 1 bar. Para uma dada quantidade de substância, uma pressão parcial mais alta dá a essa substância maior atividade química, assim como a compressão de uma mola lhe confere mais força física permitindo que realize mais trabalho.

11.2.2 A formação de uma mistura gasosa perfeita é um processo espontâneo

O potencial químico pode ser encarado como uma medida do poder de uma substância para alterar o estado do sistema, sendo o equilíbrio alcançado quando potencial químico de cada substância tem o mesmo valor em todas as fases do sistema.

Sabemos da experiência que todos os gases se misturam espontaneamente. Mas como se pode mostrar termodinamicamente essa mistura é, de facto, espontânea?

O ponto de partida é a ideia de que um processo é espontâneo deve corresponder a um decréscimo da energia de Gibbs do sistema.

Consideremos então um sistema constituído por dois gases colocados à mesma pressão e temperatura em dois reservatórios distintos, separados por uma barreira. No estado inicial os dois gases encontram-se puros e, a energia de Gibbs para o sistema global é dada por:

$$\begin{aligned} G_i &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \end{aligned} \quad (11.9)$$

sendo μ_A e μ_B os potenciais químicos dos gases A e B puros à pressão p . Após a mistura, o gás A exerce uma pressão parcial p_A e o gás B uma pressão parcial p_B tais que $p_A + p_B = p$, sendo p a pressão total da mistura. Nestas condições a energia de Gibbs do sistema passa a ser:

$$G_f = n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) \quad (11.10)$$

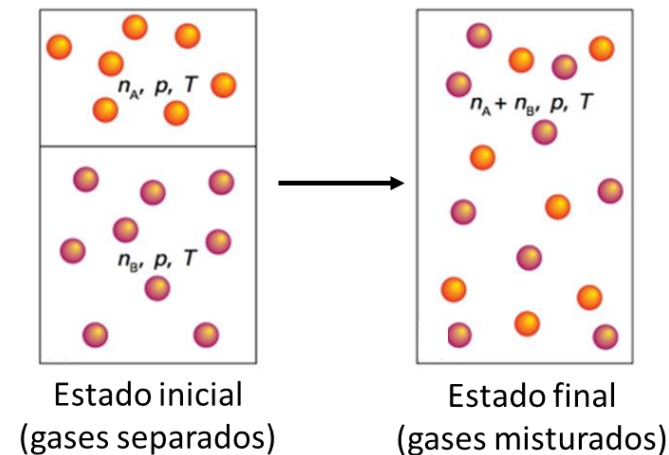


Figura 20.2. Dois gases perfeitos, A e B, inicialmente colocados à mesma pressão e à mesma temperatura mas separados por uma barreira, misturam-se espontaneamente quando a barreira é removida.

A diferença $G_f - G_i$ é a energia de Gibbs de mistura $\Delta_{\text{mix}}G$:

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \quad (11.11)$$

Atendendo a que $p_i = x_i p$ vem:

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad (11.12)$$

Uma vez que $x_i = n_i/n$ em que $n = n_A + n_B$, pode escrever-se que

$$n_A = x_A n \quad (11.13)$$

$$n_B = x_B n \quad (11.14)$$

Substituindo (11.13) e (11.14) em (11.12) vem:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (11.15)$$

Como as fracções molares são sempre inferiores a 1, os logaritmos da equação anterior são negativos e:

$$\Delta_{\text{mix}}G < 0 \quad (11.16)$$

Este resultado mostra que, de acordo com a experiência comum, **os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em todas as proporções**. A equação (11.15) indica ainda que $\Delta_{\text{mix}}G$ é directamente proporcional à temperatura mas independente da pressão.

A energia de Gibbs de mistura também pode ser escrita como:

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S \quad (11.17)$$

Comparando as equações (11.16) e (11.17) conclui-se que:

- Uma vez que, ao contrário da equação (11.17), a equação (11.16) não tem nenhum termo independente de T , a entalpia de mistura de gases perfeitos é nula:

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0$$

- Como $\Delta_{\text{mix}}G = 0 - T\Delta_{\text{mix}}S$, então:

$$nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -T\Delta_{\text{mix}}S \quad (11.18)$$

donde:

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (11.19)$$

Como as fracções molares são sempre inferiores a 1, o termo $(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ é negativo, pelo que:

$$\Delta_{\text{mix}}S > 0 \quad (11.20)$$

tal como seria de esperar, uma vez que o sistema se torna mais caótico quando os gases se misturam.

11.3 Soluções

Conforme já mencionado, em Química e Bioquímica são sobretudo importantes processos que ocorrem em solução. Para poder discutir aspectos relacionados com espontaneidade e equilíbrio nesses processos é, pois, necessário encontrar expressões para o potencial químico de espécies em solução. O modo como essas expressões podem ser obtidas vai ser ilustrado para o caso de soluções binárias constituídas por um solvente A e um soluto B. Convém ainda referir que são normalmente considerados três modelos diferentes para descrever soluções: soluções ideais, soluções diluídas e soluções reais.

11.3.1 Soluções ideais: Lei de Raoult

Por definição uma solução ideal é aquela em que a pressão de vapor (p_i) de qualquer componente (soluto ou solvente) obedece à lei de Raoult.

$$p_i = p_i^* x_i \quad (11.21)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i em solução e p_i^* a sua pressão de vapor quando puro. Esta lei, proposta pelo químico Francês François-Marie Raoult (Figura 20.3), em 1887, estabelece, assim, que, conforme ilustrado na Figura 20.4, p_i é diretamente proporcional a fração molar (x_i) do componente i em solução, sendo a constante de proporcionalidade a pressão de vapor do componente i puro (p_i^*). A pressão de vapor total da mistura correspondente a uma dada composição p_i é, por sua vez dada pela soma das duas pressões parciais.

A origem molecular da lei de Raoult está relacionado com o efeito do soluto na entropia da solução. A pressão de vapor de um componente puro resulta da tendência que possui em conjunto com a vizinhança para atingirem um estado de maior entropia, mediante passage de moléculas ao estado gasoso. A pressão de vapor desse componente é menor numa solução porque esta possui à partida uma maior desordem do que o solvente puro. Tem, por isso, menor tendência para aumentar o seu estado de desordem quando comparada com o solvente puro.

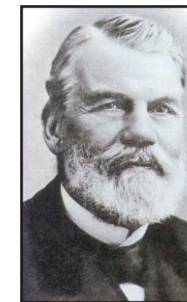


Figura 20.3. François-Marie Raoult (1830-1901)

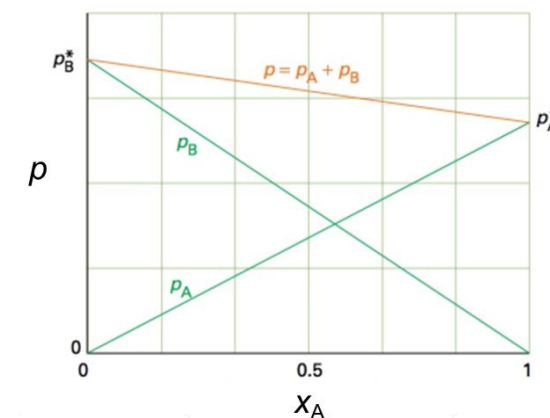


Figura 20.4. Numa solução ideal, as pressões parciais do soluto e do solvente são proporcionais às respectivas frações molares no líquido. A pressão de vapor total é a soma das duas pressões parciais.

A. Potencial químico de um soluto ou solvente numa solução ideal

A expressão que traduz o potencial químico de um solvente ou soluto, i , numa solução ideal pode ser obtida da seguinte forma. Admitindo que a solução e a fase gasosa se encontram em equilíbrio:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i(\text{g}) \quad (11.21)$$

Se a mistura gasosa for ideal:

$$\mu_i(\text{g}) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (11.22)$$

De (11.21) e (11.22) vem:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$$

Mas, como, de acordo com a lei de Raoult $p_i = x_i p_i^*$, tem-se:

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{sln}) &= \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i p_i^*}{p^\circ} \\ &= \underbrace{\mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\circ}}_{\mu_i^*} + RT \ln x_i \end{aligned}$$

Assim, obtém-se finalmente:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (11.23)$$

A equação (11.23) descreve o modo como o potencial químico do solvente ou do soluto varia com a composição da solução. Note-se que, uma vez que, para $x_i = 1$ o componente i está puro, conclui-se que μ_i^* representa o potencial químico do componente i no estado de líquido puro.

A. Potencial químico de um soluto ou solvente numa solução ideal

A expressão que traduz o potencial químico de um solvente ou soluto, i , numa solução ideal pode ser obtida da seguinte forma. Admitindo que a solução e a fase gasosa se encontram em equilíbrio:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i(\text{g}) \quad (11.21)$$

Se a mistura gasosa for ideal:

$$\mu_i(\text{g}) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (11.22)$$

De (11.21) e (11.22) vem:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$$

Mas, como, de acordo com a lei de Raoult $p_i = x_i p_i^*$, tem-se:

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{sln}) &= \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i p_i^*}{p^\circ} \\ &= \underbrace{\mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\circ}}_{\mu_i^*} + RT \ln x_i \end{aligned}$$

Assim, obtém-se finalmente:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (11.23)$$

A equação (11.23) descreve o modo como o potencial químico do solvente ou do soluto varia com a composição da solução. Note-se que, uma vez que, para $x_i = 1$ o componente i está puro, conclui-se que μ_i^* representa o potencial químico do componente i no estado de líquido puro.

A Figura 20.5 mostra a variação do potencial químico de um componente (solvente ou soluto) de uma solução ideal com a composição, de acordo com a equação (11.23).

O aspecto essencial que se retira dessa figura e da equação (11.23) é o seguinte:

Uma vez que $x_A < 1$, então $\ln x_A < 0$. Isso implica que o potencial químico de um componente baixa quando deixa de estar puro (quando $x_i = 1$) e é introduzido em solução. Uma das consequências desse abaixamento é, por exemplo, uma menor capacidade para gerar pressão de vapor do que quando puro, tal como previsto pela lei de Raoult.

Conclui-se também da equação (11.23) que o abaixamento do potencial químico de um componente A causado por outro componente B é dado por:

$$\Delta\mu = \mu_A - \mu_A^* = RT \ln(1 - x_B) \quad (11.24)$$

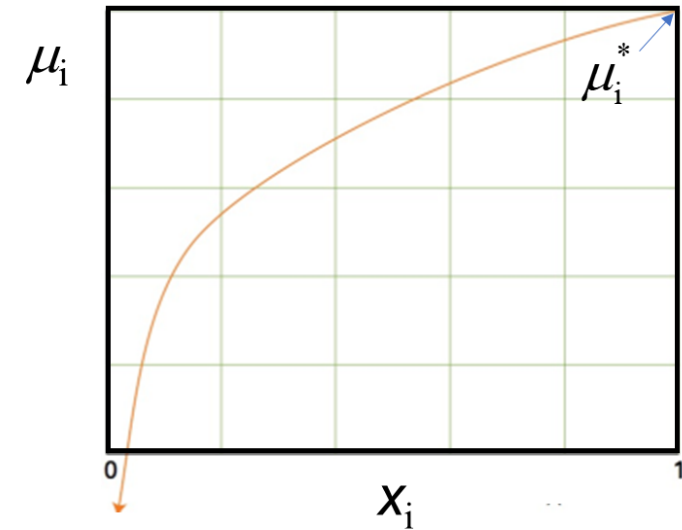


Figura 20.5. A variação do potencial químico de um componente (solvente ou soluto) de uma solução ideal com a composição.

11.3.2 Soluções diluídas: Lei de Henry

Há soluções reais em que o solvente segue a lei de Raoult quando se encontra praticamente puro. Este comportamento está ilustrado na Figura 20.5. No lado esquerdo do diagrama, em que o componente A é o solvente (componente maioritário), a recta que traduz a lei de Raoult coincide com a curva de variação da pressão de vapor de A obtida experimentalmente (curva amarela). Por outro lado, nessa mesma zona, observa-se também uma proporcionalidade directa entre a fracção molar do soluto B e a sua pressão parcial na fase gasosa: Mas, ao contrário do que se passa para o solvente, a constante de proporcionalidade não é p_B^* mas, sim, uma constante K_B , designada por constante de Henry. Assim, numa solução diluída é aquela em que:

- O solvente (A) obedece à lei de Raoult: $p_A = p_A^* x_A$ (11.25)

- O soluto (B) obedece à lei de Henry : $p_B = K_B x_B$ (11.26)

Uma das aplicações mais importantes da **lei de Henry**, proposta pelo químico inglês William Henry, é a estimativa da solubilidade de gases em líquidos. A lei de Henry relaciona a fracção molar, x_i , de um componente i em solução (isto é a sua solubilidade) com a respectiva pressão parcial no estado gasoso. Assim, conhecendo o valor da constante de Henry para um dado gás num dado solvente, pode estimar-se a sua solubilidade nesse solvente a diferentes pressões. Por exemplo, a constante de Henry para o oxigénio em água a 298.15 K é 3.30×10^7 torr. Assim, usando a lei de Henry pode-se concluir que, sendo a pressão parcial O_2 na atmosfera tipicamente $p(O_2) = 160$ torr, a correspondente solubilidade em água dada em termos de fracção molar é:

$$x(O_2) = \frac{160}{3.30 \times 10^7} = 4.85 \times 10^{-6}$$

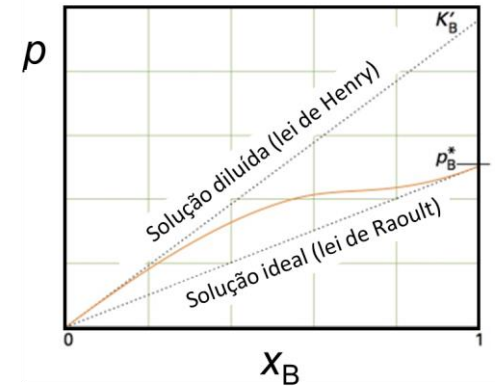


Figura 20.5. Numa solução diluída, a pressão parcial do solvente segue a lei de Raoult e a do soluto a lei de Henry



Figura 20.6. William Henry (1774-1836)

A. Potencial químico de um soluto ou solvente numa solução diluída

Como se viu, numa solução diluída o solvente (A) obedece à lei de Raoult e o soluto (B) à lei de Henry. Assim, para o solvente tem-se que:

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (11.27)$$

onde μ_A^* representa o potencial químico do solvente A puro à mesma temperatura e pressão que a solução em causa. No caso do soluto é válida a lei de Henry e, como se verá seguidamente, isso implica um significado diferente para o termo μ_B^* .

Seguindo um processo análogo ao apresentado para a solução ideal e, tendo em conta a lei de Henry, conclui-se que, para o caso do soluto:

$$\begin{aligned} \mu_B(\text{sln}) &= \mu_B^o + RT \ln \frac{K_B x_B}{p^o} \\ &= \underbrace{\mu_B^o + RT \ln \frac{K_B}{p^o}}_{\mu_B^*} + RT \ln x_B \end{aligned} \quad (11.28)$$

ou seja:

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad (11.29)$$

Assim, neste caso, μ_B^* representa o potencial químico do soluto B puro, mas num estado fisicamente inatingível, em que a pressão seria igual a K_B . Como se pode ver na Figura 20.5, o valor de K_B é obtido por extrapolação da linha que traduz a lei de Henry, para $x_B = 1$.

11.3.2 Soluções reais

Nenhuma solução real obedece ao modelo da solução ideal, observando-se apenas melhores ou piores aproximações desse modelo. Muitas soluções apresentam também desvios consideráveis ao comportamento de solução diluída assim que a respectiva concentração de soluto ultrapassa um valor pequeno. A mistura de sulfureto de carbono e acetona (Figura 20.7) constitui um exemplo de um sistema que apresenta desvios consideráveis à idealidade. Em termodinâmica adota-se normalmente a opção de tratar sistemas reais preservando a forma das equações desenvolvidas para sistemas ideais, de modo a que estes últimos se reduzam a um caso limite dos primeiros. Define-se assim para qualquer componente i de uma solução real (soluto ou solvente) uma grandeza designada por coeficiente de atividade, a_i , tal que a equação:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (11.30)$$

é válida por maior que seja o desvio à idealidade. A atividade está relacionada com a fração molar do componente i através da relação:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (11.31)$$

onde γ_i é o chamado coeficiente de atividade. Das equações (11.30) e (11.31) resulta:

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (11.32)$$

As quantidades a_i , γ_i e μ_i^* ficam definidas quando se convencionar em que condições $\gamma_i = 1$, isto é, a equação (11.32) se reduz a um caso limite como os traduzidos pelas equações (11.27) e (11.29). Assim é habitual convencionar que:

- Para o solvente: $\gamma_A \rightarrow 1$ quando $x_A \rightarrow 1$, ou seja quando o solvente está puro
- Para o soluto: $\gamma_B \rightarrow 1$ quando $x_B \rightarrow 0$, ou seja a diluição infinita do soluto

Esta convenção equivale a tomar como caso limite o modelo da solução diluída. Assim, para o solvente μ_A^* representa o potencial químico da substância A pura à mesma temperatura e pressão que a solução em estudo. Para o soluto, μ_B^* representa o potencial químico da substância B pura num estado hipotético obtido por extrapolação da linha que descreve a lei de Henry desde diluição infinita até $x_B = 1$.

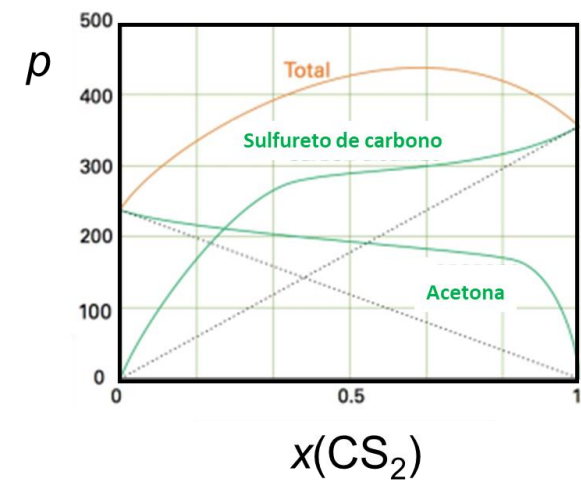


Figura 20.7. Variação da pressão de vapor dos componentes da mistura de sulfureto de carbono e acetona em função da composição.

11.3.3 Determinação de coeficientes de atividade com base em medidas de pressões d e vapor.

No caso de uma solução real verifica-se que:

- Para o solvente (A) $p_A = p_A^* \gamma_A x_A$ (11.33)

- Para o soluto (B): $p_B = K_B \gamma_B x_B$ (11.34)

Assim γ_A pode ser obtido com base na medida da pressão parcial, p_A , do solvente em função da composição, x_A , uma vez que a correspondente pressão de vapor quando puro é conhecida:

$$\gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A} \quad (11.35)$$

Para o soluto, obtém-se em primeiro lugar K_B determinado p_B em função de x_B numa gama de diluição elevada em que é válida a lei de Henry. O valor obtido para K_B pode subsequentemente ser usado para calcular γ_B para todas as composições através de:

$$\gamma_B = \frac{p_B}{K_B x_B} \quad (11.36)$$

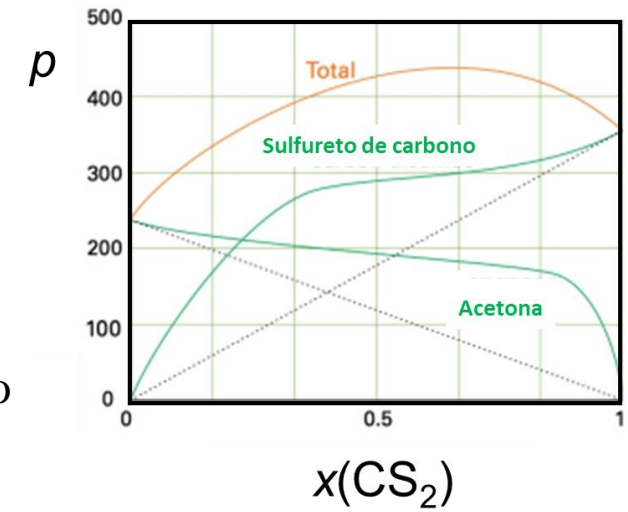


Figura 20.7. Variação da pressão de vapor dos componentes da mistura de sulfureto de carbono e acetona em função da composição.

11.3.4 Potencial químico de um soluto numa escala de concentrações

Em Química e Bioquímica usa-se, frequentemente, a concentração molar para exprimir a composição de um soluto. Ao contrário da fração molar, que só depende de quantidades mássicas, esta opção tem a desvantagem de envolver o volume de solução que depende da temperatura. Mas embora menos rigorosa, é usada por questões práticas, uma vez que, normalmente, é muito mais rápido preparar soluções usando pipetas e balões aferidos, do que recorrendo a pesagens. Conforme a seguir demonstrado, no caso de soluções diluídas, a concentração molar do soluto B, C_B , e a sua fração molar, x_B , são aproximadamente proporcionais entre si.

De facto, por definição:

$$C_B = \frac{n_B}{V} \quad (11.37)$$

onde n_B representa a quantidade de substância da espécie i e V é o volume de solução. Tendo em conta que a massa de solução pode ser dada pelo produto ρV , onde ρ é a densidade, para uma solução binária:

$$\underbrace{\rho V}_{\text{Massa de solução}} = \underbrace{M_A n_A}_{\text{Massa de componente A}} + \underbrace{M_B n_B}_{\text{Massa de componente B}} \quad (11.38)$$

donde

$$V = \frac{M_A n_A + M_B n_B}{\rho} \quad (11.39)$$

Substituindo (11.38) em (11.36) vem para o caso do soluto:

$$C_B = \frac{\rho n_B}{M_A n_A + M_B n_B} \quad (11.40)$$

Tendo em conta a definição de fração molar:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (11.41)$$

A combinação das equações (11.39) e (11.40) conduz a:

$$\frac{C_B}{x_B} = \frac{\rho(n_A + n_B)}{M_A n_A + M_B n_B} \quad (11.42)$$

Geralmente, numa solução diluída $n_A \gg n_B$ e $M_A n_A \gg M_B n_B$, donde:

$$C_B \approx \frac{\rho}{M_A} x_B \quad (11.43)$$

Para tornar adimensional o termo de concentração na equação de potencial químico indicada mais abaixo convé definir uma concentração padrão, C° , que, por convenção é $C^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$C^\circ \approx \frac{\rho^\circ}{M_A} x_B^\circ$$

onde ρ° e x_B° são, respetivamente a a fração molar de soluto e a densidade correspondentes a uma solução com concentração de soluto igual a 1 mol dm^{-3} .

Assim substituindo as equações (11.43) e (11.44) na equação (11.28), tem-se que:

$$\mu_B = \underbrace{\mu_B^\circ + RT \ln \frac{K_B}{p^\circ} + RT \ln \frac{\rho^\circ x_B^\circ}{\rho}}_{\mu_B^*} + RT \ln \frac{C_B}{C^\circ} \quad (11.44)$$

donde:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{C_B}{C^\circ}$$

No caso de soluções reais usam-se igualmente as noções de coeficiente de atividade (γ_B) e atividade (a_B) do soluto sendo que:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \gamma_B \frac{C_B}{C^\circ}$$

e:

$$a_B = \gamma_B \frac{C_B}{C^\circ}$$

onde $\gamma_B \rightarrow 1$ quando $C_B \rightarrow C^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$