Físico-química II

Físico-química II

Francine de Mendonça Fábrega

© 2016 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente
Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação
Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico
Alberto S. Santana
Ana Lucia Jankovic Barduchi
Camila Cardoso Rotella
Cristiane Lisandra Danna
Danielly Nunes Andrade Noé
Emanuel Santana
Grasiele Aparecida Lourenço
Lidiane Cristina Vivaldini Olo
Paulo Heraldo Costa do Valle
Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica
Éder Cícero Adão Simêncio
Roberta Lopes Drekener

Editorial
Adilson Braga Fontes
André Augusto de Andrade Ramos
Cristiane Lisandra Danna
Diogo Ribeiro Garcia
Emanuel Santana
Erick Silva Griep
Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Fábrega, Francine de Mendonça
F123f Fisico-química II / Francine de Mendonça Fábrega.
– Londrina : Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2016.
224 p.

ISBN 978-85-8482-667-4

1. 1. Físico-química. 2. Soluções ideais. 3. Soluções não ideais. I. Título.

CDD 540

2016
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 — Londrina — PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: http://www.kroton.com.br/

Sumário

Unidade 1 | Equilíbrio de soluções ideais 7

Seção 1.1 - Lei de Raoult e Lei de Dalton 9
Seção 1.2 - Propriedades coligativas das soluções ideais 23
Seção 1.3 - Lei de Henry 37
Seção 1.4 - Soluções diluídas 47

Unidade 2 | Equilíbrio de soluções não ideais 59

Seção 2.1 - Atividade do solvente e do soluto 61
Seção 2.2 - Coeficiente de atividade 74
Seção 2.3 - Propriedades coligativas das soluções não ideais 89
Seção 2.4 - Azeotropia 100

Unidade 3 | Diagramas de fases 117

Seção 3.1 - Mudanças de fases 119
Seção 3.2 - Diagramas de temperatura – composição regra da alavanca 131
Seção 3.3 - Diagramas líquido – líquido 144
Seção 3.4 - Destilação fracionada 158

Unidade 4 | Equilíbrio entre fases condensadas 171

Seção 4.1 - Equilíbrio entre fases líquidas 173
Seção 4.2 - Equilíbrio sólido-líquido 185
Seção 4.3 - Pontos de fusão incongruentes 198
Seção 4.4 - Sistemas ternários 208

Palavras do autor

Olá, aluno (a). Vamos iniciar os nossos estudos da disciplina de Físico-química II!

Você já sabe que a físico–química nos proporciona o conhecimento para dominar os fenômenos naturais. Sabe também que ela depende das propriedades físicas e químicas da matéria, e que essas propriedades são obtidas através da combinação de duas ciências: a física, destacando-se as áreas da termodinâmica e da mecânica quântica, e a química.

Nessa unidade curricular vamos conhecer uma outra vertente da físico-química, que é o equilíbrio de fases. O equilíbrio de fases ocorre quando as fases contidas em um sistema fechado estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, possuem a mesma temperatura, pressão e potencial químico, já que a variação da energia de Gibbs é nula. O equilíbrio de fases é utilizado nos mais diversos processos de separação e, para que tenhamos sucesso ao aplicá-lo, precisamos aprender muitos conceitos e propriedades, como, por exemplo, as tão estudadas Leis de Dalton, Raoult e Henry, bem como a fugacidade, abrangendo os conceitos de atividade e coeficiente de atividade e as propriedades coligativas. Dominando todos esses assuntos, vamos aplicá-los executando a destilação fracionária, mas para isso vamos construir os diagramas de fases para entender o comportamento dessas misturas.

Neste contexto, na Unidade 1 vamos estudar o equilíbrio de fases em solução ideais aprendendo o comportamento do equilíbrio nas soluções diluídas que obedecem às leis supracitadas. Porém, estudar somente essas soluções não é o suficiente para entender as aplicações do equilíbrio de fases no nosso cotidiano, e é por isso que na Unidade 2 vamos estudar o equilíbrio das soluções não ideais conhecendo os conceitos de atividade, fugacidade e azeotropia.

Na Unidade 3 vamos aprender a construir os diagramas de fases, bem como, aplicá-los nos cálculos da destilação fracionada, compreendendo, por exemplo porque a separação de uma mistura água-etanol é custosa e não imaginamos isso quando vamos abastecer os nossos veículos com etanol. Finalizando, na Unidade 4,

encerrando os estudos desta disciplina, vamos estudar o equilíbrio de fases condensadas, compreendendo os conceitos de equilíbrio entre fases líquidas e sólido-líquida, pontos de fusão incongruentes e os sistemas ternários.

Desejamos a você, desde já, bons estudos e dedicação para a conclusão desta etapa!

Equilíbrio de soluções ideais

Convite ao estudo

Vamos iniciar os nossos estudos da disciplina de Físico-química II estudando o equilíbrio de fases aplicado às soluções ideais. Mas o que é equilíbrio de fases? E o que são soluções ideais? Equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema, como pressão e temperatura, com o tempo, implicando na igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças. Soluções ideais são substâncias quimicamente semelhantes que se encontram em fase líquida e tendem a serem solúveis umas nas outras. Compreendendo a relevância do tema, temos como **competência** conhecer e aplicar o equilíbrio de soluções ideais, não ideais e de fases condensadas, bem como os diagramas de fases, tendo esta unidade os seguintes **objetivos de aprendizagem**: (1) conhecer o conceito de pressão de vapor; (2) aplicar as Leis de Dalton e Raoult; (3) conhecer as propriedades coligativas das soluções ideais; (4) aplicar a Lei de Henry; e, finalmente, (5) executar o equilíbrio de fases em soluções diluídas. Com relação à nossa situação de aprendizagem, suponhamos que você trabalha em um laboratório de físico-química e você foi indicado para realizar estudos sobre o equilíbrio de soluções ideais. Para isso, será necessário o uso de um equipamento chamado

Figura 1.1 | Rotaevaporador

Fonte: elaborada pela autora.

rotaevaporador (Figura 1.1). O rotaevaporador é muito utilizado nos laboratórios químicos para a realização de destilações atmosféricas ou a vácuo, lembrando que a destilação é um processo de separação que possui como princípio a diferença de pontos de ebulição, podendo ocorrer à pressão ambiente (atmosférica) ou a vácuo (pressão menor que a atmosférica). Normalmente, utiliza-se o rotaevaporador para remover rapidamente o solvente de uma solução em que está presente um soluto não volátil a temperaturas próximas à ambiente. Assim, minimiza-se o risco de decomposição do produto de interesse remanescente no balão de destilação. Utilizando este equipamento, é possível estudar o equilíbrio líquido-vapor de soluções binárias e, dessa forma, separar as substâncias de interesse em diferentes temperaturas. A análise das composições permite o cálculo da pressão parcial de cada substância e, assim, é possível entender o comportamento da solução durante a separação. Dessa forma, você realizará estudos utilizando diferentes soluções ideais de modo a analisar o seu comportamento de separação em função da temperatura aplicada ao sistema.

Nesta unidade, vamos pensar em como as pressões parciais podem ser calculadas através das Leis de Dalton, Raoult e Henry, quais são as propriedades coligativas envolvidas e como é executado o equilíbrio das soluções ideais empregando um rotaevaporador. Prontos para o desafio? Bons estudos!

Seção 1.1

Lei de Raoult e Lei de Dalton

Diálogo aberto

Imagine uma mistura gasosa com diversas substâncias envolvidas sob uma determinada pressão. Se pudermos considerar que essa mistura é ideal, ou seja, obedece à Lei de Clapeyron, a pressão a qual é submetida será a somatória das pressões parciais, e foi assim que surgiu a Lei de Dalton. Atualmente, embora a relação entre a pressão parcial e a pressão total seja verdadeira para todos os gases, a identificação da pressão parcial como sendo a pressão que o próprio gás exerceria é válida somente para um gás perfeito. Já a Lei de Raoult aplica-se às soluções ideais e estabelece que a pressão parcial do vapor de um solvente é proporcional à sua fração molar. A pressão de vapor é uma propriedade importante no equilíbrio de fases, pois descreve a tendência de uma dada espécie de solução escapar para a fase vapor. Algumas misturas seguem a Lei de Raoult, mas que tipo de misturas são essas? As misturas que obedecem a essa lei sobre todo o intervalo de composição são chamadas de soluções ideais. Elas ocorrem quando os componentes são semelhantes quimicamente. Assim sendo, para que duas ou mais substâncias contidas em uma solução ideal possam ser separadas ou purificadas, precisamos estudar as Leis de Dalton e Raoult.

Iniciando os seus estudos sobre o equilíbrio das soluções ideais, é importante observar como a solução se comporta em função da temperatura à pressão atmosférica constante. Quanto maior a temperatura do sistema, maior energia será fornecida às moléculas e mais facilmente as ligações intermoleculares serão rompidas, ocorrendo a separação das substâncias envolvidas na mistura. Você foi escolhido para realizar esse estudo em uma mistura binária equimolecular formada por n-hexano, a qual chamaremos de composto 1, e n-heptano, composto 2. Essa mistura que apresenta características ideais, como polaridade, miscibilidade e estrutura molecular semelhantes. Inserindo essa mistura binária no rotaevaporador, é possível controlar a temperatura e estudar o comportamento em função dessa variável. Mas você já pensou como isso é possível? Qual será a faixa

de temperatura em que essa mistura deverá ser analisada? Quais as conclusões que devem ser obtidas durante essa análise?

Nesta seção vamos estudar as aplicações das leis de Dalton e Raoult em misturas binárias ideais e também vamos conhecer uma propriedade muito importante, que é a pressão de vapor e, assim, aplicar esses conceitos para entender o comportamento das soluções ideais, introduzindo os nossos estudos perante o equilíbrio de fases.

Desejamos bons estudos a você!

Não pode faltar

Como primeiro passo para entendermos como realizar o equilíbrio de soluções ideais, vamos estudar as Leis de Dalton e Raoult. Essas leis foram estabelecidas há muitos anos por cientistas renomados e são válidas somente para gases e soluções ideais.

John Dalton (1766-1844) estabeleceu, em 1801, através de experimentos, uma relação entre as pressões parciais dos gases contidos em uma mistura gasosa. Segundo Castellan (2008), a experiência de Dalton mostrava que, para uma mistura de gases, a Lei dos Gases Ideais é correta na forma apresentada pela Equação 1.1.

$$PV = n_t RT \tag{1.1}$$

Onde n_t é o número total de mols de todos os gases contidos em um volume V; P é a pressão do sistema; V = volume do sistema; R = constante universal dos gases e T = temperatura absoluta.

Perante a Lei dos Gases Ideais, vamos considerar uma fase gasosa contendo três substâncias, formando uma mistura de gases ideais, sendo assim, o número de mols total (n_t) é a soma dos mols das três substâncias juntas, ou seja, $n_t = n_1 + n_2 + n_3$ e, logo, cada substância possuirá a sua parcela na pressão total do sistema. Portanto, a pressão individual de cada substância dentro de um sistema é denominada pressão parcial e, assim, a Equação 1.1 é modificada e representará a pressão parcial de cada substância individualmente, como mostra a Equação 1.2, sendo i uma substância envolvida no sistema.

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \tag{1.2}$$

Logo, conforme o nosso exemplo, teremos três equações distintas, sendo uma para cada substância envolvida no sistema. Assim, as pressões parciais p_1, p_2, p_3 são dadas pela Equação 1.3.

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_3 = \frac{n_1 RT}{V} \tag{1.3}$$

Se somarmos essas equações, teremos que:

$p_1 + p_2 + p_3 = \left(n_1 + n_2 + n_3\right)\frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V}$, mostrando que a soma das pressões

parciais é igual à pressão total do sistema, como previu Dalton ao postular a sua lei, conforme a Equação 1.4.

$$P = p_1 + p_2 + p_3 \tag{1.4}$$

Essa lei foi nomeada de Lei das Pressões Parciais de Dalton e estabelece que, a uma dada temperatura, a pressão total exercida por uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais das substâncias contidas na mistura. Relembrando que estamos considerando uma fase gasosa composta por três componentes: o primeiro exerce uma pressão parcial p_1, o segundo exerce uma pressão parcial p_2 e assim por diante. As pressões parciais são relacionadas de modo simples com as frações molares dos componentes na mistura. Dividindo a Equação 1.3 pela pressão total (P), obtemos a Equação 1.5.

$$\frac{p_1}{P} = \frac{n_1 RT}{PV} \tag{1.5}$$

Mas, pela Equação 1.2, $p = n_i RT/V$. Usando este valor de P no segundo termo da Equação 1.5, obtemos que: $\frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = y_1$, portanto, $p_1 = y_1 P$, $p_2 = y_2 P$, $p_3 = y_3 P$.

Apresentando essas equações de forma geral, temos a Equação 1.6.

$$p_i = y_i P \quad \text{(i = 1,2,3,...)}, \tag{1.6}$$

Onde p_i é a pressão parcial do gás que tem fração molar y_i. A Equação 1.6 permite o cálculo da pressão parcial de qualquer gás numa mistura a partir da fração molar do gás e da pressão total da mistura.

Assimile

Leia mais sobre a Lei de Dalton no link indicado e lembre-se de que essa lei é aplicada somente à fase gasosa. Disponível em: <http://brasilescola.uol.com.br/quimica/lei-de-dalton.htm>. Acesso em: 24 abr. 16.

Exemplificando a Lei de Dalton, vamos pensar no ar atmosférico como sendo uma mistura gasosa ideal e, portanto, obedecendo à Lei dos Gases ideais. Logo, a equação da pressão parcial é dada por: $p_i = \frac{n_i RT}{V}$. O ar atmosférico é uma mistura de gases onde predomina a presença de oxigênio (1) e nitrogênio (2) na proporção molar de, respectivamente, 21% e 79%, Assim, as pressões parciais para os dois componentes sendo p_1 para o oxigênio e p_2 para o nitrogênio são dadas por $p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$ e $p_2 = \frac{n_2 RT}{V}$. Somando as pressões parciais, temos que:

$p_1 + p_2 = \left(n_1 + n_2\right)\frac{RT}{V}$, assim, a pressão total será a soma das pressões parciais das substâncias envolvidas, ou seja, $P_{ar} = p_{O_2} + p_{N_2}$.

E ainda considerando que $p = n_i RT/V$, temos que: $\frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = y_1$. Portanto, $p_1 = y_1 P$, $p_2 = y_2 P$.

Exemplificando

Uma mistura de gases é composta pelas substâncias A, B e C, que possuem 2, 5 e 7 mols, respectivamente, e encontram-se à pressão de 2 atm. Qual é a pressão parcial de cada uma dessas substâncias?

Para encontrarmos as pressões parciais de cada substância presente nessa mistura gasosa, temos que calcular primeiramente as suas respectivas frações molares. Então, temos que:

$$n_t = n_A + n_B + n_C = 2 + 5 + 7 = 14 \ mols$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{2}{14} = 0{,}14$$

$$y_B = \frac{n_B}{n_t} = \frac{5}{14} = 0{,}36$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_t} = \frac{7}{14} = 0{,}50$$

Agora podemos calcular as pressões parciais através da Lei de Dalton:

$$p_A = y_A \cdot P = 0{,}14 \cdot 2 = 0{,}28\ atm$$

$$p_B = y_B \cdot P = 0{,}36 \cdot 2 = 0{,}72\ atm$$

$$p_C = y_C \cdot P = 0{,}5 \cdot 2 = 1\ atm$$

Aplicando a Lei das Pressões Parciais de Dalton, podemos confirmar que a mistura de gases está a uma pressão de 2 atm e o cálculo está correto:

$$P = p_A + p_B + p_C = 0{,}28 + 0{,}72 + 1 = 2\ atm$$

Faça você mesmo

Um cilindro contém uma mistura de gases formada por 2 mols de dióxido de carbono, 3 mols de oxigênio e 5 mols de argônio e a pressão no seu interior é de 6 atm. Calcule a pressão parcial de cada substância envolvida na mistura.

Dalton postulou a sua lei visando a representação de uma mistura gasosa, mas como é feita a representação de uma mistura líquida, ou seja, de uma solução? Foi então que o químico francês François Raoult, numa série de experiências com líquidos quimicamente parecidos (por exemplo, benzeno e metilbenzeno), para que a mistura pudesse ser considerada ideal, descobriu que a razão entre a pressão parcial de vapor de cada componente e a pressão de vapor do componente puro, p_i / P_i^{vap}, é aproximadamente igual à fração molar do componente i na solução. Essa descoberta é conhecida como Lei de Raoult:

$$p_i = x_i P_i^{sat} \quad (i = 1,2,3,...), \qquad (1.7)$$

Onde: p_i é a pressão parcial de uma substância i; x_i é a fração molar da substância i e P_i^{sat} é a pressão de vapor da substância i.

Reflita

Quais os parâmetros que temos que considerar para avaliar se uma solução é ideal ou não? Esse é o primeiro passo que devemos pensar para podermos aplicar as Leis de Dalton e Raoult, visto que essas leis são aplicáveis somente em soluções ideais.

Algumas misturas, especialmente quando os componentes são semelhantes estruturalmente, obedecem adequadamente à Lei de Raoult. As misturas que obedecem a essa lei sobre todo o intervalo de composição são chamadas soluções ideais. Considerando uma solução ideal composta por dois líquidos voláteis A e B, tem-se que as pressões parciais de vapor desses componentes estão relacionadas com a composição da solução líquida pela Lei de Raoult, conforme a Equação 1.8 e a 1.9.

$$p_A = x_A P_A^{vap} \quad (1.8)$$

$$p_B = x_B P_B^{vap} \quad (1.9)$$

Onde P_A^{vap} é a pressão de vapor de A puro; P_B^{vap} é pressão de vapor de B puro; x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B; p_A e p_B são as pressões parciais de ambos os componentes A e B . A pressão total, P, da solução pode ser calculada pela Equação 1.10.

$$P = p_A + p_B = x_A P_A^{vap} + x_B P_B^{vap} = P_B^{vap} + \left(P_A^{vap} - P_B^{vap}\right) x_A \quad (1.10)$$

Esta expressão mostra que a pressão total varia linearmente com a composição de P_B^{vap} até P_A^{vap} quando x_A varia de 0 até 1. Para concluir o nosso aprendizado perante às Leis de Dalton e Raoult, falta conhecermos as maneiras para calcular a pressão de vapor de uma substância pura.

Assimile

Leia mais sobre a Lei de Raoult e lembre-se de que essa lei é aplicada somente à fase líquida, acessando: <http://www.infoescola.com/termodinamica/lei-de-raoult/>. Acesso em: 24 abr. 2016.

No estudo do equilíbrio de fases é primordial o estudo da pressão de vapor de uma substância pura que ela possa ser calculada a partir de uma equação de estado ou a partir de equações de pressão de vapor. O cálculo via equações de pressão de vapor é mais fácil e rápido, porém, nem sempre se encontram os parâmetros das equações de pressão de vapor. A vaporização e a condensação, à temperatura e pressão constantes, são processos de equilíbrio de fases, sendo que essa pressão de equilíbrio é denominada de pressão de vapor. A uma dada temperatura só existe uma pressão na qual as fases coexistem em equilíbrio.

Dado que inúmeras situações práticas envolvem o equilíbrio da fase vapor com a fase condensada, tornam-se muito importantes os dados de pressão e de temperatura. Em outras palavras, necessitamos de dados experimentais (em tabelas ou diagramas) e de equações que estimem com razoável precisão a relação entre pressão de vapor e temperatura.

A pressão de vapor de uma substância, a uma dada temperatura, pode ser calculada pela equação de Clausius-Clapeyron, representada pela Equação 1.11.

$$\frac{dP_i^{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} \tag{1.11}$$

Onde P_i^{vap} é a pressão de vapor de uma substância i; T é a temperatura absoluta do sistema; ΔH_v é a variação da entalpia de vaporização; ΔV_v é a variação do volume molar.

Substituindo o volume molar do vapor pela relação dos gases reais e integrando, temos a Equação 1.12:

$$\frac{\ln P_i^{vap}}{\left(1/T\right)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta z_v} \tag{1.12}$$

Nesta equação, ΔZ_v é a variação do fator de compressibilidade do vapor saturado e líquido saturado.

Muitas equações que estimam e correlacionam a pressão de vapor vêm da integração de equação de Clausius-Clapeyron. Quando assume-se que o grupo ΔHv/Δzv é dependente da temperatura, então, uma constante de integração precisa ser avaliada usando um ponto de pressão de vapor versus temperatura obtida.

Essa aproximação é postulada para que o grupo ΔHv/RΔzv seja constante e indiretamente da temperatura. Então, essa constante de integração é chamada A e o grupo ΔHv/RΔzv é chamado B, como mostra a Equação 1.13.

$$\ln P_i^{vap} = A - \frac{B}{T} \tag{1.13}$$

A Equação 1.13 é chamada de Equação de Clapeyron e é usada para estimar a pressão de vapor em pequenas faixas de temperatura.

Conforme Ball (2014), Antoine propôs uma simples modificação na Equação de Clapeyron, a qual permite utilizar uma maior faixa de temperatura. Porém, esta equação, apesar de ser muito utilizada, não pode ser aplicada em faixas muito largas de temperaturas e a pressão precisa estar num intervalo de 0,01 a 2 bar. A equação de Antoine nunca deve ser usada fora dos limites de temperatura indicados e a extrapolação desses limites pode levar a resultados absurdos. As constantes A, B e C formam um conjunto, porém nunca use uma constante a partir de uma tabela e as outras constantes de uma tabela diferente. A Equação 1.14 apresenta a Equação de Antoine.

$$\ln P_i^{vap} = A - \frac{B}{T + C} \text{ (bar)} \tag{1.14}$$

A equações de pressão de vapor mais conhecidas são as equações de Antoine (Equação 1.14), Riedel (Equação 1.15), que é bastante aplicada para os compostos polares a temperaturas reduzidas entre 0,5 e 1,0, e de Wagner (Equação 1.16), que pode ser utilizada até uma temperatura reduzida de 0,5. A escolha dentre as três equações se dá pela faixa de temperatura e pressão de operação do processo.

$$\ln P_i^{vap} = A + \frac{B}{T} + C.\ln T + D.T^6 \tag{1.15}$$

$$\ln\left(\mathrm{Pr}_i^{vap}\right) = \frac{1}{Tr}\left[A.(1-Tr) + B(1-Tr)^{1,5} + C(1-Tr)^3 + D(1-Tr)^6\right] \tag{1.16}$$

Onde A,B,C e D são constantes específicas para cada substância e seus valores são encontrados em diversas literaturas, Pr_i^{vap} a pressão de vapor reduzida e Tr, a temperatura reduzida.

Existem várias derivações dessas equações relacionando diferentes unidades de temperatura. Por esse motivo, as tabelas que trazem os valores das constantes são específicas para uma determinada equação. Precisamos ter bastante atenção quando vamos consultar uma tabela de modo a extrair as constantes para o cálculo, pois todas as tabelas trazem a equação a qual se referem no topo, sendo que as constantes pertencentes à tabela devem ser inseridas na dada equação para que não haja erros no cálculo.

Pesquise mais

É importante que as tabelas contendo as constantes da equação de Antoine sejam retiradas de referências consolidadas, como:

SMITH, J. M.; VAN NESS, C. H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

A referência acima possui uma tabela de constantes, porém inclui poucas substâncias.

O termo P_i^{vap} é usado para pressão de vapor no líquido, P_i^{sub} para pressão de vapor no sólido e P_i^{sat} para representar o equilíbrio entre as fases, logo, pode ser aplicado para P_i^{vap} e P_i^{sub}.

Exemplificando

Uma mistura líquida contendo 4 mols de benzeno (1) e 9 mols de etilbenzeno (2) está armazenada em um recipiente cuja temperatura interna é de 70 °C. Qual a pressão parcial de cada substância envolvida nessa mistura, bem como a pressão total?

Para encontramos as pressões parciais de cada substância presente nessa mistura gasosa, temos que calcular primeiramente as suas respectivas frações molares. Assim temos que:

$$n_t = n_1 + n_2 = 4 + 9 = 13\ mols$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_t} = \frac{4}{13} = 0{,}31$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_t} = \frac{9}{13} = 0{,}69$$

Agora, precisamos calcular as pressões de vapor do benzeno e do etilbenzeno. Para isso, vamos consultar a tabela de constantes da Equação de Antoine contida em Smith e Van Ness (2011) e extrair os dados necessários. Vamos verificar também a formulação da equação que a tabela apresenta. Verificamos que a equação contida na tabela é: $\ln P^{sat}(kPa) = A - \frac{B}{T(°C) + C}$ e as constantes são:

Substância	A	B	C
Benzeno	13,7819	2726,81	217,572
Etilbenzeno	13,9726	3259,93	212,3

Portanto, as pressões de vapor para o benzeno e etilbenzeno na temperatura de 70 °C são, respectivamente, 73,47 kPa e 11,47 kPa.

Assim sendo, vamos calcular as pressões parciais pela Lei de Raoult:

$$p_1 = x_1 \cdot P_1^{sat} = 0{,}31 \cdot 73{,}47 = 22{,}76\ kPa$$

$$p_2 = x_2 \cdot P_2^{sat} = 0{,}69 \cdot 11{,}47 = 7{,}91\ \text{kPa}$$

Logo, a pressão parcial do benzeno é 22,76 kPa e a do etilbenzeno 7,91 kPa. O cálculo da pressão de vapor também mostra que o benzeno é mais volátil do que o etilbenzeno.

Aplicando a Lei das Pressões Parciais de Dalton, podemos calcular a pressão total da mistura: $P = p_1 + p_2 = 22{,}76 + 7{,}91 = 30{,}67\ \text{kPa}$.

Faça você mesmo

Uma mistura líquida de hidrocarbonetos contendo etano, butano e pentano está estocada em um cilindro a 5 °C. Calcule a pressão parcial de cada substância envolvida nessa mistura e a pressão total da mistura.

Sem medo de errar

Você trabalha em um laboratório de físico-química e foi indicado para realizar estudos sobre o equilíbrio de soluções ideais e para isso será necessário o uso de um equipamento chamado rotaevaporador. Você inseriu no equipamento uma mistura ideal contendo n-hexano (1) e n-heptano (2) em função da temperatura observando as pressões parciais da fase líquida, considerando uma mistura com frações molares iguais a 0,5 para ambas as substâncias, e irá analisar o seu comportamento em função da temperatura e fração molar. Primeiramente, temos que nos certificar de que essa mistura é ideal, caso contrário, não poderemos utilizar os conceitos das Lei de Dalton e Raoult, correto? Observamos que são dois hidrocarbonetos da família dos alcanos e, por isso, possuem uma estrutura molecular muito semelhante, sendo também miscíveis entre si, portanto podemos considerar que formam uma mistura ideal.

Para encontrarmos a faixa de temperatura que vamos trabalhar é necessário calcularmos as temperaturas de saturação. Portanto, vamos utilizar a Equação de Antoine considerando que a operação irá ocorrer a uma pressão atmosférica de 101,325 kPa. Colocando o valor da pressão atmosférica no lugar da pressão de vapor e substituindo as constantes, temos como resultado as temperaturas de saturação, que são de 68,7 °C e 98,4 °C para o n-hexano e n-heptano, respectivamente.

Para o cálculo das pressões de vapor foram utilizadas as constantes e Equação de Antoine $\left(\ln P^{sat}\left(kPa\right) = A - \frac{B}{T\left(°C\right)+C}\right)$ contidas em Smith e Van Ness (2011), conforme a tabela abaixo:

Substância	A	B	C
n-hexano	13,8193	2696,04	224,317
n-heptano	13,8622	2910,26	216,432

Fonte: Smith; Van Ness (2011).

Em posse dos valores das temperaturas de saturação, vamos montar uma tabela em que as temperaturas de saturação serão os extremos e inserimos cinco temperaturas entre elas. Utilizando a Equação de Antoine e a Lei de Raoult, completamos a tabela. A primeira conclusão a ser observada é que a nossa mistura entrará em ebulição a 80,6 °C, pois é nessa temperatura que se observa uma mistura equimolar. Coletando-se amostras da fase líquida, analisando-as em um refratômetro e realizando-se os cálculos através de uma curva de calibração, observamos que os dados experimentais obtidos coincidiram com os cálculos apresentados, afirmando que a mistura obedece à Lei de Raoult.

Temperatura	X_1	X_1
68,7	1	0
74,6	0,73	0,27
80,6	0,50	0,50
86,5	0,30	0,70
92,5	0,14	0,86
98,4	0	1

Fonte: elaborada pela autora.

As pressões parciais foram calculadas por meio da Lei de Raoult e a pressão total do sistema foi calculada por meio da Lei das Pressões Parciais de Dalton, e os resultados são apresentados a seguir:

Temperatura	P_1^{sat} (kPa)	P_2^{sat} (kPa)	p_1 (kPa)	p_2 (kPa)	P (kPa)
80,6	145,12	58,24	71,97	29,35	101,325
86,5	171,79	70,55	52,22	49,12	101,325
92,5	202,08	84,85	28,41	72,92	101,325
98,4	236,30	101, 325	0	101,325	101,325

Fonte: elaborada pela autora.

Com os resultados obtidos, podemos concluir que a fração molar de n-heptano aumenta com o aumento da temperatura. Isso ocorre conforme acontece a evaporação do n-hexano que é transferido para a fase vapor do sistema, empobrecendo a fase líquida. Observa-se também que a pressão parcial do n-hexano, diminui e a do n-heptano aumenta, justamente porque a pressão parcial é uma grandeza proporcional à fração molar da substância. Podemos observar também que aplicando a Lei das Pressões Parciais de Dalton verifica-se que a pressão se mantém constante, pois o experimento é realizado à pressão atmosférica constante.

Atenção

Acesse o link indicado e aprenda mais sobre o funcionamento de um rotaevaporador. Disponível em: <https://bit.ly/3iLwhIL>. Acesso em: 24 abr. 2016.

Avançando na prática

A pressão parcial no gás de cozinha

Descrição da situação-problema

O gás de cozinha, conhecido também como GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), é composto principalmente por 30% de propano e 70% de butano. Como essas substâncias não possuem odor, é acrescentado um pequeno percentual de tióis, que são as substâncias que possuem cheiro forte. Elas são inseridas para detectar vazamentos

e evitar acidentes. Essas substâncias precisam ser mantidas sob pressão no interior no botijão de gás, pois, à pressão atmosférica, são gasosas e, nesse estado, o armazenamento torna-se difícil. O propano e o butano formam uma solução ideal em fase líquida devido à sua similaridade química, obedecendo à Lei de Raoult. Assim sendo, você já imaginou qual seria a pressão dentro de um botijão de gás? Descubra!

Lembre-se

Saiba mais sobre as substâncias que compõem o gás de cozinha acessando: <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/domesticos/gas-liquefeito-de-petroleo-glp/>. Acesso em: 24 abr. 2016.

Resolução da situação-problema

Vamos considerar que o gás de cozinha é composto por 30% propano (1) e 70% butano (2) em percentual molar e que esse botijão esteja a uma temperatura de 25 °C. Primeiramente, devemos calcular a pressão de vapor através da Equação de Antoine: $\log P^{sat}(bar) = A - \frac{B}{T(K) + C - 273{,}15}$ e as constantes são:

Substância	A	B	C
Propano	3,92828	803,9970	247,040
Butano	3,93266	935,7730	238,789

Fonte: Poling et al. (2001).

Portanto, as pressões de vapor para o propano e butano na temperatura de 70 °C são, respectivamente, 9,39 bar e 2,43 bar.

Assim sendo, vamos calcular as pressões parciais pela Lei de Raoult:

$$p_1 = x_1 \cdot P_1^{sat} = 0{,}3 \cdot 9{,}39 = 2{,}82 \text{ bar}$$

$$p_2 = x_2 \cdot P_2^{sat} = 0{,}7 \cdot 2{,}43 = 1{,}70 \text{ bar}$$

Logo, a pressão parcial do propano é 2,82 bar e a do butano é de 1,70 bar. Aplicando a Lei das Pressões Parciais de Dalton, podemos calcular a pressão total da mistura no interior do botijão: $P = p_1 + p_2 = 2{,}82 + 1{,}70 = 4{,}52 \text{ bar}$.

Faça você mesmo

Um cilindro de ar sintético é utilizado em um laboratório de química para a realização de determinadas análises. Você deverá determinar qual a pressão dentro do cilindro sabendo que o ar está liquefeito dentro do cilindro e que a composição do ar sintético é 20% molar de oxigênio em nitrogênio.

Faça valer a pena

1. Considerando a Lei de Dalton, qual dos componentes do ar representa a maior parte na pressão atmosférica?

a) Oxigênio.

b) Nitrogênio.

c) Argônio.

d) Hélio.

e) Dióxido de carbono.

2. Em um recipiente fechado, foram misturados 10 mols de gás hidrogênio e 5 de gás hélio a uma temperatura de 25 °C e 1 atm. Qual alternativa, respectivamente, apresenta as pressões parciais desses dois gases nas condições apresentadas?

a) 0,1 atm e 1,5 atm.

b) 0,67 atm e 0,33 atm.

c) 0,33 atm e 0,67 atm.

d) 1 atm e 0,5 atm.

e) 0,67 atm e 1 atm.

3. Uma mistura composta por 1,5 mols de gás carbônico, 8 mols de metano e 4 mols de monóxido de carbono está contida em um balão a uma pressão de 2 bar. Sobre as suas pressões parciais, é correto dizer que os valores são, respectivamente:

a) 0,22 bar; 1,18 bar; 0,60 bar.

b) 0,30 bar; 1,18 bar; 0,22 bar.

c) 0,60 bar; 0,30 bar; 0,20 bar.

d) 1,18 bar; 1 bar; 0,30 bar.

e) 2 bar; 0,30 bar; 0,22 bar.

Seção 1.2

Propriedades coligativas das soluções ideais

Diálogo aberto

Na seção anterior, aprendemos a aplicar as Leis de Dalton e Raoult nos cálculos da pressão parcial das fases gasosas e líquidas, respectivamente. Vimos que essas leis podem ser usadas somente na análise de misturas ideais formadas por substâncias quimicamente similares e também conhecemos o conceito de pressão de vapor e a calculá-la através da Equação de Antoine.

Agora, vamos conhecer as propriedades coligativas das soluções ideais que são dependentes exclusivamente do número de partículas de um soluto não volátil dispersas em um solvente, não importando qual é a natureza química desse soluto. As propriedades coligativas são divididas em quatro tipos: tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia. Essas propriedades, ou efeitos coligativos, como também podem ser chamados, estão bastante presentes no nosso cotidiano, como por exemplo: você já imaginou o que ocorre com a temperatura de ebulição da água se adicionarmos sal a ela? Por que a água entra em ebulição mais rapidamente em locais de elevada altitude? Por que nos lugares onde neva se adiciona sal nas estradas no inverno? Por que a salada murcha depois de temperada? Essas e muitas outras perguntas você poderia responder depois de estudar as propriedades coligativas e aprender a identificá-las.

Voltando ao nosso contexto, você trabalha em um laboratório de físico-química e está utilizando um rotaevaporador para analisar o comportamento de misturas ideais, missão que lhe foi incumbida pelo seu gestor. Você já entendeu como funciona a variação da pressão parcial de uma mistura equimolar de n-hexano e n-heptano, e concluiu que a pressão parcial é proporcional à fração molar das substâncias envolvidas na mistura e que pressão de vapor aumenta conforme o aumento da temperatura do sistema.

Agora, você vai analisar o comportamento de um solvente quando adicionamos a ele um soluto não volátil. Você escolheu utilizar a

água como solvente e adicionou glicose em várias concentrações, obtendo cinco diferentes soluções aquosas com glicose em diferentes concentrações. Inserindo essas misturas no rotaevaporador uma de cada vez em banhos com diferentes temperaturas, você observou comportamentos diferentes entre essas misturas perante à concentração dessas soluções. Mas quais foram esses comportamentos? Quais propriedades coligativas estão relacionadas aos fenômenos observados?

A partir de agora, você verá o quanto as propriedades coligativas são importantes para o estudo das soluções ideais. Vamos estudá-las e aplicá-las para analisar as soluções ideais e concluir as observações requeridas pelo seu gestor.

Bons estudos e vamos começar!

Não pode faltar

Propriedades coligativas ou efeitos coligativos são alterações nas propriedades de uma substância pura no estado líquido, a qual chamaremos de solvente, quando nele é adicionado um soluto não volátil. Essas alterações que ocorrem nas propriedades de uma substância pura dependem somente do número de moléculas do solvente adicionado a ele, ou seja, o efeito coligativo é proporcional à quantidade de moléculas do soluto adicionado no solvente. Existem quatro tipos de propriedades coligativas, que são: tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia.

Assimile

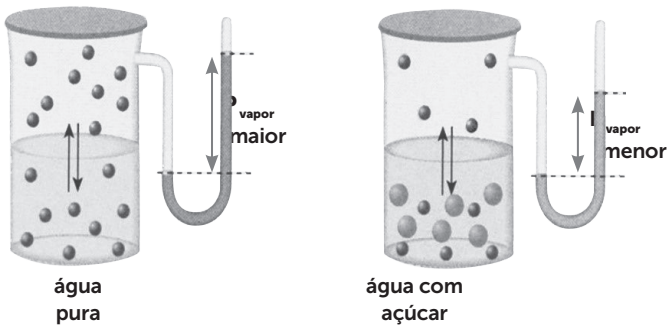
Propriedades coligativas são alterações nas propriedades de uma substância pura ocasionadas pela adição de um soluto não volátil. São quatro: tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia. Leia mais acessando: <http://manualdaquimica.uol.com.br/fisico-quimica/o-que-sao-as-propriedades-coligativas.htm>. Acesso: 1 maio 2016.

Segundo Atkins (2009), todas as propriedades coligativas promovem a diminuição do potencial químico do solvente (μ_A) conforme a adição de soluto e, para uma solução diluída ideal, a diminuição faz esse potencial passar de μ^*_A, quando o solvente está puro, para

$\mu^*_A + RT\ln x_A$, quando o soluto está presente ($\ln x_A$ é negativo, pois $x_A < 1$). Observa-se que não há nenhuma influência direta do soluto sobre o potencial químico do solvente na fase vapor ou do solvente sólido, pois não existe soluto no vapor e no sólido, de acordo com as hipóteses adotadas sobre essas propriedades. Assim sendo, a redução do potencial químico do solvente implica que o equilíbrio líquido-vapor ocorra em maiores temperaturas, pois o ponto de ebulição do solvente se eleva, já o equilíbrio sólido-líquido ocorre em menores temperaturas, ou seja, o ponto de congelamento do solvente fica menor.

Dessa forma, vamos iniciar o estudo das propriedades coligativas conhecendo a tonoscopia. A tonoscopia é o estudo da redução da pressão máxima de vapor do solvente (substância pura) devido à adição de um soluto não volátil. Vale lembrar que a pressão de vapor de uma substância pura depende da temperatura e das forças intermoleculares. Vamos observar que na Figura 1.2, primeiramente, temos somente o solvente, que nesse caso é a água pura, que possui um determinado valor de pressão de vapor, posteriormente, é adicionado o soluto não volátil (açúcar) à água e assim ocorre uma redução na pressão de vapor.

Figura 1.2 | Demonstração da Tonoscopia

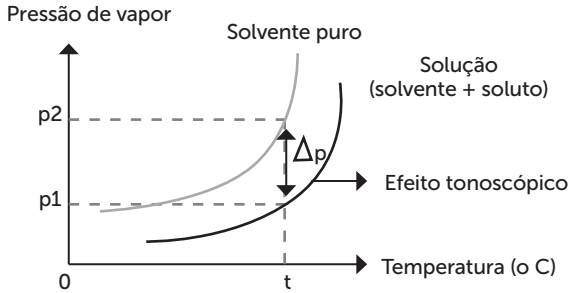


Fonte: <http://desconversa.com.br/wp-content/uploads/2015/06/tonoscopia2.jpg>. Acesso em: 1 maio. 2016.

Considerando que os dois recipientes apresentados na figura estejam na mesma temperatura e pressão, pode-se concluir que a água pura possui uma pressão de vapor maior, sendo mais volátil do que a solução (água + açúcar) Isso se deve às forças intermoleculares envolvidas, pois quando o açúcar é adicionado à água, formam-se

ligações de hidrogênio, que necessitam de uma quantidade grande de energia para serem rompidas. Logo, a temperatura de ebulição aumenta e, consequentemente, a pressão de vapor é reduzida, como apresenta a Figura 1.3.

Figura 1.3 | Comparação do comportamento de um solvente puro e após a adição do soluto



Fonte: <http://alunosonline.uol.com.br/upload/conteudo/images/pressao%20de%20vapor.jpg>. Acesso em: 1 maio 2016.

François M. Raoult e Joseph Léopold Lambert (Barão Von Babo) estabeleceram o cálculo da tonoscopia perante à Lei de Raoult e a Lei de Babo. Portanto, sendo a pressão máxima de vapor da solução dada por P^{vap} e a pressão máxima de vapor do solvente 2 representada por P_2^{vap}, a redução absoluta da pressão máxima de vapor é apresentada pela Equação 1.17:

$$\Delta P^{vap} = P_2^{vap} - P^{vap} \quad (1.17)$$

Pesquise mais

Aprenda mais sobre a Lei de Babo acessando: <http://manualdaquimica.uol.com.br/fisico-quimica/calculo-tonoscopico.htm>. Acesso em: 8 maio 2016.

A redução relativa da pressão máxima de vapor é apresentada pela Equação 1.18, como sendo a razão entre a variação da redução da pressão máxima de vapor (ΔP^{vap}). A pressão máxima de vapor, do solvente puro (P_2^{vap}) é chamada de abaixamento relativo da pressão máxima de vapor, e é igual à fração molar do soluto 1 (x_1).

$$\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = \text{redução relativa} = x_1 \quad (1.18)$$

Conforme a Lei de Babo, a redução relativa não varia com a temperatura. Somente redução absoluta e as pressões máximas de vapor do solvente e da solução sofrem essa variação. Assim sendo, outras equações puderam ser modeladas, como, por exemplo, a Equação 1.19 que relaciona as pressões máximas de vapor da solução e do solvente e a fração molar do solvente (x_2).

$$P^{vap} = P_2^{vap} \cdot x_2 \tag{1.19}$$

Segundo a Lei de Raoult, a redução relativa da pressão máxima de vapor de um solvente, produzido pela dissolução de uma substância não volátil (soluto), é diretamente proporcional à concentração da solução em mol por quilograma de solvente (M_m), conforme a Equação 1.20:

$$\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W \tag{1.20}$$

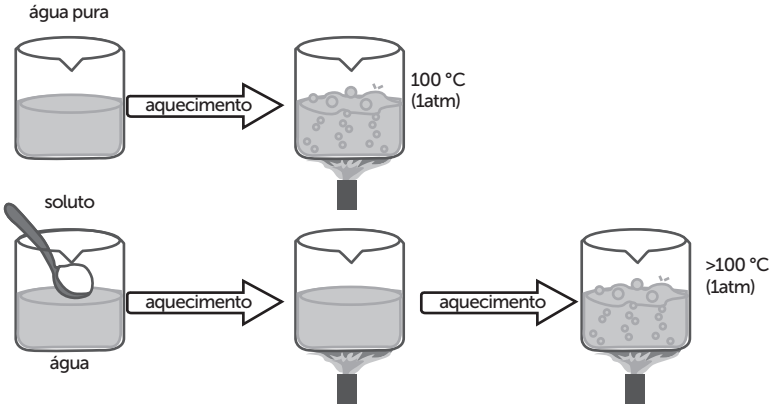
Onde K_t = constante tonométrica, dada por:

$$K_t = \frac{\text{massa molar do solvente}}{1000}$$

W = m_1 / (M_1 . m_2), sendo m_1 = massa do soluto; m_2 = massa do solvente e M_1 = massa molar do soluto.

A próxima propriedade coligativa a ser apresentada é a ebulioscopia, que estuda os efeitos da elevação da temperatura de ebulição de um solvente com a adição de um soluto não volátil. Continuando o exemplo da adição de glicose na água, já utilizado para exemplificar a tonoscopia, vamos pensar que quando aquecemos água pura nas condições normais de temperatura e pressão, o seu ponto de saturação será atingido em 100 °C e 1 atm, porém, se adicionarmos açúcar a essa água, o seu ponto de ebulição será maior que 100 °C na mesma pressão, devido às ligações de hidrogênio que as moléculas de açúcar formam com as moléculas de água, como já dito anteriormente. A ebulioscopia pode ser representada pela Figura 1.4.

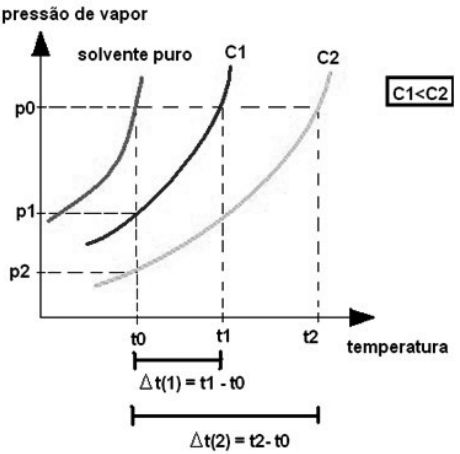
Figura 1.4 | Representação da ebulioscopia



Fonte: adaptado de <http://biologianet.uol.com.br/upload/conteudo/images/2014/12/agua-e--soluto-naovolatil.jpg>. Acesso em: 1 maio 2016.

Na Figura 1.5 podemos observar a ebulioscopia em soluções de diferentes concentrações de um soluto não volátil em um solvente. Primeiramente, temos o solvente puro e constatamos que a temperatura aumenta com a pressão. Na sequência, temos C1 e C2 que representam solução com concentrações diferentes do soluto não volátil, sendo C2 mais concentrada do que C1. Portanto identificamos que quanto maior a concentração de soluto, maior será o aumento do ponto de ebulição.

Figura 1.5 | Relação da concentração de soluto não volátil com a temperatura



Fonte: <http://biologianet.uol.com.br/upload/conteudo/images/2014/12/pressao-de-vapor-e--temperatura.jpg>. Acesso em: 1 maio 2016.

O cálculo ebulioscópico para soluções ideais obedece à Lei de Raoult e apresenta como resultado o aumento da temperatura de ebulição para um solvente após a adição de um soluto não volátil. Através da Equação (1.21) é possível realizar o cálculo estequiométrico:

$$\Delta T_e = T - T_2 \quad (1.21)$$

Onde: ΔT_e = elevação do ponto de ebulição do solvente;

T = temperatura de ebulição do solvente na solução;

T_2 = temperatura de ebulição do solvente.

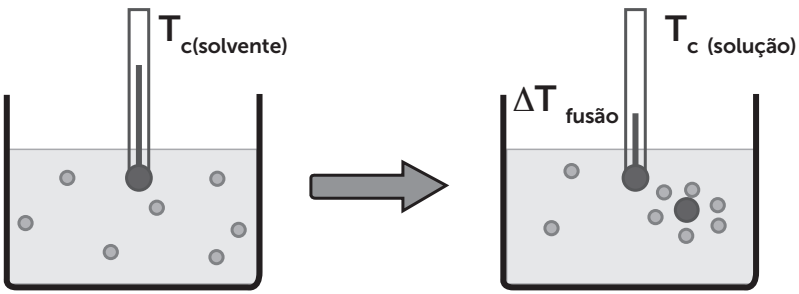
Conforme a Lei Raoult, ΔT_e é proporcional à molalidade (W), conforme Equação (1.22).

$$\Delta T_e = K_e \cdot W \quad (1.22)$$

Onde: K_e = constante ebulioscópica: $K_e = R \cdot T_2 / 1000 \cdot L_v$, sendo R = constante universal dos gases; T = temperatura de ebulição do solvente e L_v = calor latente de vaporização.

Outra propriedade coligativa é a crioscopia, que estuda os efeitos da redução do ponto de fusão devido à adição de um soluto não volátil ao solvente. Um exemplo bastante prático do cotidiano é a solução que colocamos no radiador do carro. Essa solução possui etilenoglicol, que é adicionado para que a água não congele, ou seja, a solução possui uma temperatura de fusão menor do que a da água, que na pressão ambiente (1 atm) é de 0 °C. A Figura 1.6 apresenta uma comparação entre a temperatura de fusão de um solvente puro e após a adição de um soluto não volátil, mostrando que a temperatura de fusão foi reduzida.

Figura 1.6 | Comparação entre a temperatura de fusão de um solvente puro e após a adição de um soluto não volátil



Fonte: <http://n.i.uol.com.br/licaodecasa/ensmedio/quimica/efeito-crioscopico.jpg>. Acesso em: 1 maio 2016.

Exemplificando

Calcule a redução relativa da pressão máxima de vapor e a elevação do ponto de ebulição do solvente para uma solução que possui 9 gramas de água (2) e 1 grama de ácido acético (1).

Dado: M_1= 60 g/mol; M_2= 18 g/mol, K_e = 0,5 °C/molal.

Primeiramente, precisamos calcular a molalidade:

$$W = m_1 /(M_1 . m_2) = 1/(60 . 9) = 0{,}002\ molal$$

Calculando a redução relativa da pressão máxima de vapor, vamos calcular o K_t e, posteriormente, chegar ao nosso objetivo:

$$K_t = \frac{\text{massa molar do solvente}}{1000} = \frac{18}{1000} = 0{,}018$$

$$\frac{\Delta p}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W = 0{,}002 \cdot 0{,}018 = 3{,}6 \times 10^{-5}$$

Calculando a elevação do ponto de ebulição do solvente, vamos calcular o K_e e, posteriormente, chegar ao nosso objetivo:

$$\Delta T_e = K_e \cdot W = 0{,}5 \cdot 0{,}002 = 0{,}001\ °C$$

O cálculo crioscópico, também regido pela Lei de Raoult, pode calcular a redução da temperatura de fusão de um solvente puro que recebeu um soluto não volátil. A variação da redução da temperatura de fusão é dada pela Equação (1.23).

$\Delta\theta$ = θ_2 - θ (1.23)

Onde $\Delta\theta$ = variação da redução do ponto de fusão;

θ_2 = temperatura de fusão do solvente;

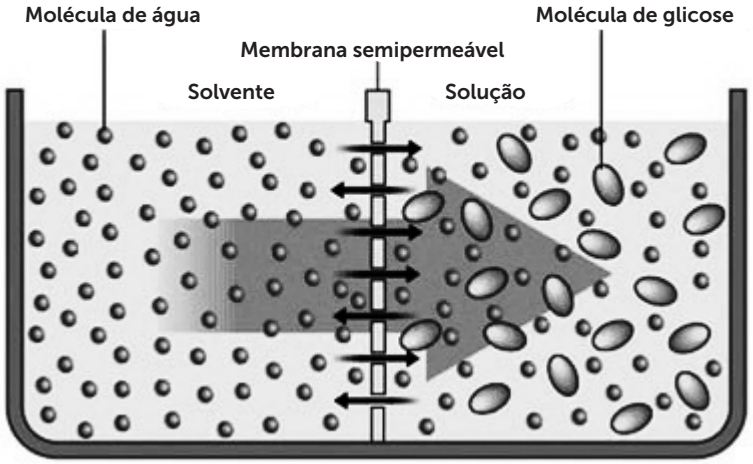
θ = temperatura de fusão do solvente na solução.

A variação da temperatura de fusão é diretamente proporcional à molalidade (W), cuja equação, $W = m_1 / (M_1 . m_2)$, já apresentada anteriormente, e sua constante criomética (K_c), como mostra a Equação (1.24).

$$\Delta\theta = K_c \cdot W \quad (1.24)$$

A última propriedade coligativa a ser apresentada é a osmoscopia, mas antes de estudá-la precisamos entender o que é a osmose. A osmose é um fenômeno no qual um solvente atravessa uma membrana semipermeável no sentido de uma solução, como mostra a Figura 1.7.

Figura 1.7 | Osmose



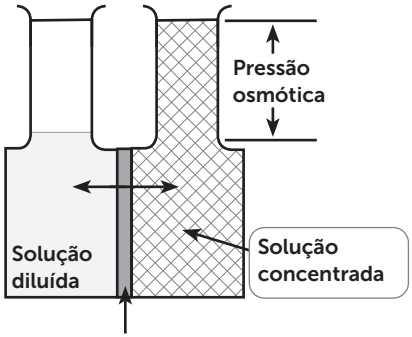
Fonte: <http://alunosonline.uol.com.br/upload/conteudo/images/osmose-de-solvente-para-solucao.jpg>. Acesso em: 1 maio 2016.

Reflita

Reflita sobre fatores do seu cotidiano: por que a água para de ferver quando adicionamos açúcar ou sal a ela, por exemplo? Por que em países onde o inverno é muito rigoroso joga-se sal na neve? Por que os alimentos cozinham mais rápido quando estão dentro da panela de pressão? Associe esses fatos às propriedades coligativas!

A osmoscopia estuda a alteração da pressão osmótica de um líquido puro quando nele é adicionado um soluto não volátil. Pressão osmótica é a pressão externa que deve ser aplicada a uma solução concentrada para evitar a sua diluição por meio de uma membrana semipermeável, como mostra a Figura 1.8. Esse fenômeno também é conhecido como osmose reversa, que possui como uma das aplicações a purificação de água.

Figura 1.8 | Representação da pressão osmótica.



Fonte: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/upload/conteudo_legenda/821ee801a0809ee641c79151ca8c7bc6.gif>. Acesso: 1 maio 2016.

Pesquise mais

Acessando o link, você poderá pesquisar mais sobre como a osmose reversa vem sendo aplicada a favor do meio ambiente: <http://www4.faculdadepromove.br/expressao/index.php/files/article/view/56/pdf>. Acesso em: 1 maio 2016.

O conceito da osmoscopia foi estabelecido por Jacobus Henricus Van't Hoff, que observou que a pressão osmótica dependia das mesmas variáveis contidas na Equação de Clapeyron, pois a temperatura (T) também influencia na pressão osmótica, assim sendo que a Equação de Clapeyron mostrada pela Equação (1.25).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad (1.25)$$

Onde: P = pressão; V = volume; n = número de mols; R = constante universal dos gases e T= temperatura.

Sendo a pressão osmótica representada por letra grega ϖ, vamos substituir na Equação 1.25, que dará origem à equação 1.26. Assim, substituindo a pressão na equação acima, temos:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad (1.26)$$

Dividindo n por V, temos a Equação (1.27)

$$\pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \qquad (1.27)$$

E, finalmente, sendo n/V a concentração molar (M), temos que a pressão osmótica é dada pela Equação (1.28)

$$\pi = M \cdot R \cdot T \tag{1.28}$$

Vale destacar que a diálise é bem similar à osmose, sendo que a diferença é que na dialise o soluto também é capaz de atravessar a membrana semipermeável junto ao solvente. Na diálise podemos ter soluções de diferentes concentrações, contidas nos recipientes, chamadas de soluções isotônicas, sendo que a solução mais concentração é chamada de solução hipertônica, pois apresenta maior pressão osmótica, e a solução menos concentrada é chamada de solução hipotônica, por possuir uma pressão osmótica menor.

Também é importante salientar que nas propriedades descritas nesta seção não estão sendo considerados solutos iônicos. Esses solutos serão discutidos na seção 2.3 deste livro didático.

Sem medo de errar

Você trabalha em um laboratório de físico-química e foi designado pelo seu gestor a estudar o comportamento de soluções ideais utilizando um rotaevaporador. Nessa segunda etapa do seu estudo, você analisará os fenômenos ocorridos quando um soluto não volátil e não iônico é adicionado a um solvente, relacionando esses fenômenos às propriedades coligativas. Você precisou preparar cinco diferentes soluções aquosas de glicose e, para, isso padronizou o volume de água em 0,5 litro e para cada solução adicionou quantidades diferentes de glicose, lembrando que a massa molar da glicose é 0,18 kg/mol. Você também calculou a molalidade para cada solução, como mostra a tabela a seguir:

Solução	Massa de glicose – kg (m_1)	Massa de água - kg (m_2)	Molalidade (W)
1	0,05	0,5	0,60
2	0,10	0,5	1,11
3	0,15	0,5	1,70
4	0,20	0,5	2,22
5	0,25	0,5	2,78

Fonte: elaborada pela autora.

Como a glicose é um soluto que possui uma massa molecular muito maior que a do solvente (água), isso acarretará em uma solução que terá um ponto de ebulição maior em relação à água pura e, consequentemente, uma pressão de vapor reduzida. Sendo assim, as propriedades coligativas a serem analisadas são a tonoscopia e a ebulioscopia. Vamos, então, calcular redução relativa da pressão máxima de vapor e a elevação do ponto de ebulição, considerando que a constante tonoscópica e a constante ebulioscópica para a água são 0,0018 e 0,512, respectivamente.

Atenção

Reveja os conceitos sobre propriedades coligativas aplicados a outros no vídeo indicado. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=ilzV3pL8KlE>. Acesso em: 4 maio 2016.

Solução	Molalidade (W)	Redução relativa da pressão máxima de vapor $(\frac{\Delta P^{vap}}{P^{vap}_{2}} = K_t \cdot W)$	Elevação do ponto de ebulição ($\Delta T_e = K_e \cdot W$)
1	0,60	0,00108	0,307
2	1,11	0,00199	0,568
3	1,70	0,00306	0,870
4	2,22	0,00399	1,137
5	2,78	0,00500	1,423

Fonte: elaborada pela autora.

Quanto maior a concentração de glicose na água, consequentemente nota-se que a redução relativa da pressão de vapor e a elevação da temperatura de ebulição aumentam, mostrando que quanto maior o número de partículas dispersas de soluto no solvente, menos volátil ele se tornará.

Avançando na prática

Propriedades coligativas na cozinha

Descrição da situação-problema

Adicionar vinagre à água na qual vai se cozinhar um ovo é uma simples questão de química. A casca do ovo é constituída principalmente de carbonato de sódio, que reage com o ácido acético do vinagre, conforme a equação:

$$CaCO_3(s) + 2CH_3COOH(aq) \rightarrow Ca(CH_3COO)_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)\uparrow.$$

Como há o consumo, a casca se torna menos rígida, impedindo que o ovo se quebre, podendo-se notar a liberação de CO_2. Além da reação química, a adição de vinagre à água traz outros fenômenos. Mas quais serão esses fenômenos? Você deverá analisar o contexto e apontar quais propriedades coligativas estão envolvidas nessa situação.

Lembre-se

Existem quatro propriedades coligativas. Acesse o link indicado e relembre quais são essas propriedades. Disponível em: <http://www.soq.com.br/conteudos/em/propriedadescoligativas/>. Acesso em: 1 maio. 2016.

Resolução da situação-problema

Considerando que a água é o solvente e o ácido acético, o soluto formando uma solução, observamos se a pressão máxima de vapor da água a 100 °C é de 1 atm e a do ácido acético é de 0,57 atm. Isso porque a temperatura de ebulição do ácido acético é de 118 °C. Portanto quanto mais ácido acético for adicionado à água, menor será a pressão de vapor da solução e maior será o seu ponto de ebulição, impactando também no tempo de cozimento do ovo. Assim sendo, temos a presença dos efeitos coligativos tonoscopia e ebulioscopia.

Faça você mesmo

Você já pensou em quais propriedades coligativas estão envolvidas quando colocamos um pedaço de fruta desidratada dentro de um recipiente com água? Discuta!

Faça valer a pena

1. Uma solução foi preparada adicionando-se 0,2 mol de glicose e 0,8 mol de água. Assinale a alternativa que apresenta o valor correto da redução absoluta da pressão máxima de vapor da solução, sabendo que a pressão máxima de vapor do solvente é 3,2 kPa.

a) 0,5 kPa.

b) 0,8 kPa.

c) 2,56 kPa.

d) 0,64 kPa.

e) 1 kPa.

2. Assinale a alternativa que apresenta o resultado da determinação da redução relativa da pressão máxima de vapor da solução, sendo que essa solução possui uma composição equimolar de frutose e água, sendo que a pressão máxima de vapor do solvente é 5 kPa.

a) 0,5 kPa.

b) 5 kPa.

c) 2,5 kPa.

d) 0,60 kPa.

e) 1,5 kPa.

3. Uma solução contém 255 g de água e 17g de uma substância desconhecida. A partir do cálculo ebulioscópico dessa solução, encontrou-se que a temperatura de ebulição da solução de 101°C a 1 atm. Sabendo-se que a constante de ebulioscopia da água é 0,5°C/molal e que a temperatura de ebulição da água é de 100 °C a 1 atm, qual a massa molar da substância desconhecida?

a) 17 g/mol.

b) 255 g/mol.

c) 33,3 g/mol.

d) 100 g/mol.

e) 50 g/mol.

Seção 1.3

Lei de Henry

Diálogo aberto

Nesta unidade de ensino nós já aprendemos a aplicar as Leis de Dalton e Raoult para calcular a pressão parcial das fases gasosas e líquidas, respectivamente, e também conhecemos o conceito de pressão de vapor e a calculá-la através da Equação de Antoine. Vimos que as propriedades coligativas das soluções ideais são dependentes somente do número de partículas de um soluto não volátil dispersas em um solvente, não importando qual é a natureza química desse soluto. As propriedades coligativas são divididas em quatro tipos: tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmosmetria.

Continuando os nossos estudos sobre o equilíbrio de soluções ideais, você sabia que os gases (solutos) podem ser solúveis em líquidos (solvente)? Quando temos uma solução ideal, o soluto obedece à Lei de Raoult tão bem quanto o solvente, porém, quando estamos estudando soluções reais, existem exceções. Foi então que o químico inglês William Henry descobriu experimentalmente que as soluções concentradas de soluto obedecem à Lei de Raoult, no entanto, quando temos concentrações baixas de soluto, a lei de Raoult não representa o comportamento observado. Isso ocorre porque, embora a pressão de vapor do soluto seja proporcional à fração molar do soluto, a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância. Assim surgiu a Lei de Henry, a qual descreve o comportamento de soluções com baixas concentrações de soluto, sendo que o soluto obedece à Lei de Henry e o solvente, à Lei de Raoult. Essas soluções são chamadas soluções diluídas ideais.

Dentro desse contexto, você trabalha em um laboratório de físico-química e o seu gestor lhe delegou a tarefa de analisar o comportamento de misturas ideais utilizando um rotaevaporador. Você já apresentou os resultados obtidos sobre a variação da pressão parcial para uma mistura equimolar de n-hexano e n-heptano e já estudou as propriedades coligativas envolvidas na separação de soluções aquosas de glicose.

Nesse instante, você deverá analisar o processo de carbonatação. Esse processo, utilizado na produção de bebidas gaseificadas, con-

siste numa reação química que ocorre entre a água e o dióxido de carbono formando o ácido carbônico que, por ser um ácido fraco, se decompõe formando o dióxido de carbono novamente. Dependendo da temperatura, essa decomposição do ácido carbônico ocorre de maneira a liberar quantidades variadas de dióxido de carbono, influenciando na qualidade da bebida. Como será o comportamento da solubilidade do dióxido de carbono em função da temperatura? Você deverá analisar o comportamento dessa solução e observar como a temperatura influencia na solubilidade desse gás. Nesta seção, você aprenderá os conceitos sobre a Lei de Henry e aplicará para entender o processo de carbonatação, dentre outras situações presentes no cotidiano. Bons estudos!

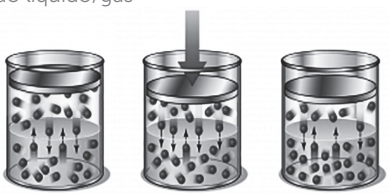
Não pode faltar

Você sabia que os gases podem ser dissolvidos em líquidos? Segundo Ball (2014), as soluções líquido/gás são importantes para todos nós e estão presentes no nosso cotidiano, como, por exemplo, as bebidas gaseificadas como os refrigerantes, que têm o gás dióxido de carbono dissolvido em água, ou então nos oceanos, onde a solubilidade do oxigênio é crucial para a vida no ambiente aquático. A solubilidade dos gases nos líquidos possui grandes variações, como é o caso do gás cloreto de hidrogênio (ácido clorídrico – HCl), que é bastante solúvel em água e produz soluções concentradas, ao passo que a solubilidade de 1 bar de oxigênio puro em água é de apenas 0,0013 mol/L.

Reflita

Você já pensou por que o oxigênio dissolvido nas águas dos rios, mares, oceanos, dentre outros corpos d' água é tão importante para a vida nesses ecossistemas? Acesse e reflita: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a02.pdf>. Acesso em: 5 maio 2016.

Figura 1.9 | Solução líquido/gás



Fonte: <http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2011/11/lei-de-henry1-300x160.png>. Acesso em: 5 maio 2016.

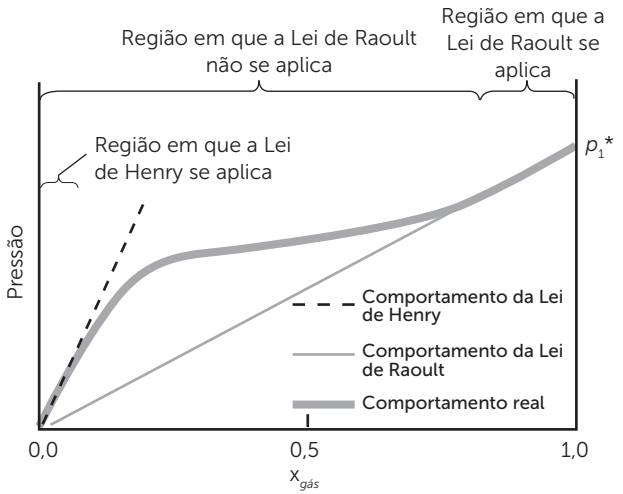
A Lei de Raoult não pode ser utilizada para descrever o comportamento dessas soluções, pois não podemos considerar que o seu comportamento é plenamente ideal, como mostra a Figura 1.10, que apresenta o comportamento da pressão de vapor do componente gasoso versus a fração molar. Comparando o comportamento dado pela Lei de Raoult em relação ao comportamento real, observa-se uma boa previsão dos dados somente quando os valores de fração molar correspondem a uma solução concentrada ($x \geq 0{,}7$) Quando a solução é diluída ($x \cong 0{,}1$), observamos um grande afastamento da Lei de Raoult perante à realidade.

Mas como vamos prever esses valores da pressão parcial para as soluções diluídas? Foi então que o químico britânico William Henry, que era amigo de John Dalton, propôs uma lei na qual a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Essa lei ficou conhecida como Lei de Henry, como mostra a Equação 1.29.

$$p_i = H_i \cdot x_i \tag{1.29}$$

Onde: p_i é a pressão parcial de uma substância i; H_i é a constante de Henry para uma substância i e x_i é a fração molar de uma substância i.

Figura 1.10 | Comparação entre os comportamentos referentes à Lei de Raoult, Lei de Henry e Real



Fonte: Ball (2005).

Voltando a observar a Figura 1.10, vemos que a previsão dada pela Lei de Henry coincide com o comportamento real de um gás solúvel em um líquido para pequenos valores de fração molar, ou seja, somente para soluções diluídas, mas pode ser utilizada como estimativa para soluções não muito diluídas, sendo que uma solução diluída ideal pode ser definida como aquela na qual o solvente obedece à Lei de Raoult e o soluto, à Lei de Henry.

Pesquise mais

Entenda melhor a Lei de Henry realizando a simulação acessando: <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/museu%20virtual/curiosidades%20e%20descobertas/As_bolhas_fatais_do_mergulho/lei_henry.html>. Acesso em: 5 maio 2016.

Assim, a Lei de Henry permite descrever quantitativamente a solubilidade de gases em líquidos desde que a fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida seja predominantemente composta pelo gás e contenha o vapor do solvente, sendo a pressão do gás na fase gasosa equivalente à pressão do vapor do gás solubilizado na fase líquida, ou seja, a solução seja suficientemente diluída a ponto de o solvente obedecer à Lei de Raoult e o soluto à Lei de Henry.

Assimile

A Lei de Henry descreve a solubilidade de um gás em uma solução diluída. Uma solução diluída ideal pode ser definida como aquela na qual o solvente obedece à Lei de Raoult e o soluto, à Lei de Henry (NETZ; ORTEGA, 2002).

O uso da Lei de Raoult para uma espécie i requer um valor para P_i^{vap} na temperatura do sistema, e não é apropriada para uma espécie cuja temperatura crítica é inferior à temperatura do sistema. Se um sistema de ar em contato com água líquida está em equilíbrio, então se assume que o ar está saturado em água. Assim, a fração molar da água no ar é normalmente encontrada com a Lei de Raoult aplicada à água com a hipótese de que o ar não se dissolve na fase líquida. Dessa forma, se nomearmos o ar de espécie 1 (soluto) e a água de espécie 2 (solvente), a água líquida é vista como pura e obedecerá à Lei de Raoult, logo, se torna $y_2 \cdot P = P_2^{vap}$. A 25 °C e

pressão atmosférica, essa equação fornece que a fração molar de água na fase gasosa (y_2) é de:

$$y_2 = P_2^{vap} \Big/ P = 3{,}166 / 101{,}33 = 0{,}0312 \quad (1.30)$$

Onde P_2^{vap} é a pressão de vapor da água a 25 °C calculada pela Equação de Antoine em kPa; P é a pressão total do sistema em kPa (quilo Pascal) que pode ser calculada através da Lei das Pressões Parciais de Dalton e y_2 é a fração molar da água na fase gasosa.

Se deseja calcular a fração molar do ar dissolvido na água, a Lei de Raoult não poderá ser usada, pois a temperatura crítica do ar é muito menor do que 25 °C. Esse problema pode ser resolvido pela Lei de Henry, aplicada aqui para pressões pequenas o suficiente para que a fase vapor seja considerada um gás ideal. Para uma espécie presente na fase líquida como um soluto muito diluído, a Lei de Henry enuncia que a pressão parcial da espécie na fase vapor é diretamente proporcional à sua fração molar na fase líquida. Dessa forma,

$$y_i \cdot P = x_i \cdot H_i \quad (1.31)$$

Onde H_i é a constante de Henry; y_i e x_i são as frações molares da fase gasosa e líquida, respectivamente, e P é a pressão total do sistema. Valores de H_i são obtidos experimentalmente, e a Tabela 1.1 lista valores a 25 °C para alguns gases dissolvidos em água. Para o sistema ar/água a 25 °C e pressão atmosférica, a Lei de Henry aplicada ao ar (espécie 1), sendo $y_1 = 1 - 0{,}0312 = 0{,}9688$ fornece que a fração molar de ar presente na fase líquida (x_1) é de:

$$x_1 = y_1 \cdot P \Big/ H_1 = 0{,}9688 \cdot 101{,}33 / 72{,}950 = 1{,}35x10^{-5} \quad (1.32)$$

Tabela 1.1 - Constantes de Henry (Pa) para gases dissolvidos em água a 25 °C

Gás	H_i	Gás	H_i
Acetileno	$1{,}35 \times 10^8$	Hélio	$1{,}27 \times 10^{10}$
Ar	$7{,}30 \times 10^9$	Hidrogênio	$7{,}16 \times 10^9$
Dióxido de carbono	$1{,}67 \times 10^8$	Sulfeto de hidrogênio	$5{,}50 \times 10^7$
Monóxido de carbono	$5{,}46 \times 10^9$	Metano	$4{,}19 \times 10^9$
Etano	$3{,}06 \times 10^8$	Nitrogênio	$8{,}77 \times 10^9$
Etileno	$1{,}16 \times 10^9$	Oxigênio	$4{,}44 \times 10^9$
Argônio	$4{,}03 \times 10^9$	1,3 – Butadieno	$1{,}43 \times 10^{10}$
Cloreto de vinila	$6{,}11 \times 10^7$	Formaldeído	$1{,}83 \times 10^3$

Fonte: elaborada pela autora.

Exemplificando

Qual seria a fração molar de CO_2 em água se a constante de Henry para essa solução fosse de $1{,}67 \times 10^8$ Pa a 25 °C e a pressão do CO_2 em equilíbrio com a água fosse $1{,}00 \times 10^6$ Pa?

Resolução:

$$p_{CO_2} = 1{,}00 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$H_{CO_2} = 1{,}67 \times 10^8 \text{ Pa}$$

Se a fase gasosa da mistura é um gás ideal, obedecerá à Lei de Dalton e a fase líquida corresponde à Lei de Henry, portanto:

$$p_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot x_{CO_2}$$

$$x_{CO_2} = 0{,}006$$

Faça você mesmo

Qual é a pressão de cloreto de metila (CH_3Cl) necessária para estabelecer uma fração molar de 0,001 em uma solução aquosa, sendo que a constante de Henry para o cloreto de metila é de $2{,}40 \times 10^6$ Pa?

Sem medo de errar

Você trabalha em um laboratório de físico-química e foi designado pelo seu gestor a estudar o comportamento de soluções ideais utilizando um rotaevaporador. Vamos continuar os estudos? Nessa etapa, você analisará a solubilidade do dióxido de carbono em água em função da temperatura aplicando o processo de carbonatação. O processo de carbonatação da água ocorre através do borbulhamento do dióxido de carbono na água, ocorrendo uma reação química que tem como produto o ácido carbônico, conforme a Equação 1.31:

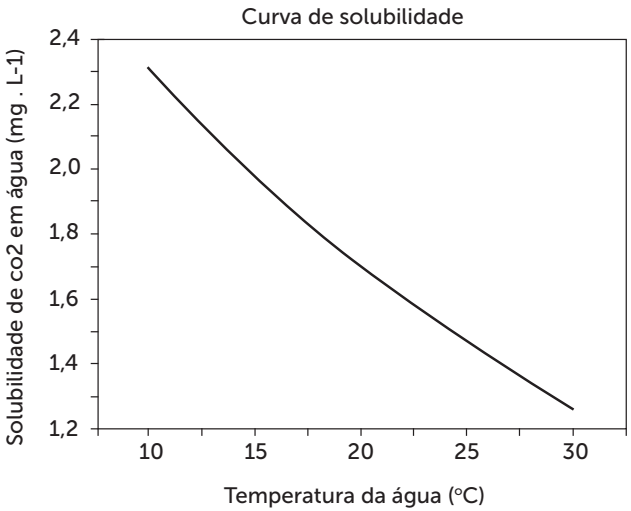
$$CO_2(g) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2CO_3CO_2(g) + H_2O(l) \quad (1.31)$$

Dióxido de carbono foi borbulhado em água e a temperatura foi mantida constante no rotaevaporador. O borbulhamento foi testado em diversas temperaturas e a pressão atmosférica. Após a análise das amostras, foram apresentados os seguintes resultados:

T (°C)	x_{CO_2}	$H_{CO_2(Pa)}$
10	0,005	$2,67 \times 10^8$
15	0,004	$2,33 \times 10^8$
20	0,003	$2,00 \times 10^8$
25	0,002	$1,67 \times 10^8$
30	0,001	$1,34 \times 10^8$
35	0,0001	$1,25 \times 10^8$

Assim, podemos concluir que a solubilidade do dióxido de carbono é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, menor é a solubilidade na fase líquida. Na Figura 1.11 também se pode observar que a solubilidade do CO_2 diminui com o aumento da temperatura.

Figura 1.11 | Solubilidade do CO_2 em função da temperatura



Fonte: <http://desconversa.com.br/wp-content/uploads/2015/05/qui003.png>. Acesso em: 5 maio 2016.

Atenção

Reforce os conceitos vistos sobre a Lei de Henry acessando: <https://www.youtube.com/watch?v=9ukou7-xOZI>. Acesso em: 5 maio 2016.

Avançando na prática

Por que o refrigerante perde o gás?

Descrição da situação-problema

Quando abrimos uma lata de refrigerante sempre ouvimos um "*ts-sss*", que é o resultado de uma parte do gás escapando de dentro da lata. Isso ocorre porque quando o refrigerante é fabricado, é inserido o gás carbônico no líquido a uma alta pressão através de um carbonatador e imediatamente a lata é lacrada. Quando abrimos a lata de refrigerante, a pressão interna diminui bruscamente, fazendo com que uma parte desse gás abandone o líquido, sendo que a fração molar de gás no solvente é de apenas 0,001. Você faz ideia de qual é a fração molar de dióxido de carbono que permanece na fase gasosa? Você deverá descobrir! Considere que você está tomando o seu refrigerante num ambiente onde a temperatura é de 25° C e a pressão dentro da lata é de $202{,}65 \times 10^3$ Pa. Considere também que a constante de Henry para o dióxido de carbono nessa temperatura é $1{,}67 \times 10^8$ Pa.

Lembre-se

Reforce os seus conhecimentos sobre a aplicação da Lei de Henry nos refrigerantes, acessando esse objeto de aprendizagem: <https://bit.ly/2ZUbaLF>. Acesso: 5 maio 2016.

Resolução da situação-problema

Para calcularmos a fração molar de dióxido de carbono na fase gasosa (y_1), devemos primeiramente analisar se o solvente obedece à Lei de Raoult e se o soluto obedece à Lei de Henry, ou seja, se temos uma solução diluída. Como $x_1 = 0{,}001$, logo $x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0{,}001 = 0{,}999$, portanto temos que a fase líquida pode ser considerada uma solução diluída, pois possui somente 0,1% (molar) de CO_2. Considerando o soluto como espécie 1 e o solvente como espécie 2, temos que y_1 pode ser calculado da seguinte, forma:

$$y_1 \cdot P = H_1 \cdot x_1$$

$$y_1 \cdot 202{,}65 \times 10^3 = 1{,}67 \times 10^8 \cdot 0{,}001$$

$$y_1 = 0{,}82$$

Assim, tem-se que a fase gasosa possui 82% (molar) de CO_2. Como vimos anteriormente, a solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da temperatura, explicando porque o refrigerante "perde o gás" se estiver destampado e fora da geladeira.

Faça você mesmo

Por que quando sacudimos uma garrafa de vinho espumante e depois a abrimos ocorre um vazamento abundante? Explique o fenômeno perante à Lei de Henry.

Faça valer a pena

1. Considerando que água carbonatada contenha somente CO_2 (1) e H_2O (2) a 10 °C, marque a alternativa que apresenta a composição da fase gasosa (y_1 e y_2) em uma lata fechada. A constante de Henry para o CO_2 em água a 10 °C é de aproximadamente 990 bar. Dados: x_1 = 0,01 e P_2^{vap} = 0,01227 bar).

a) $y_1 = 0{,}999$ e $y_2 = 0{,}001$.

b) $y_1 = 0{,}001$ e $y_1 = 0{,}001$.

c) $y_1 = 0{,}5$ e $y_2 = 0{,}5$.

d) $y_1 = 0{,}01$ e $y_2 = 0{,}99$.

e) $y_1 = 1$ e $y_2 = 0$.

2. Uma solução binária contendo água (2) e etano (1) está em equilíbrio a 25 °C, sendo que a suas fases líquida e gasosa obedecem às Leis de Raoult e Henry, respectivamente. Assinale a alternativa que representa a composição da fase vapor. Dados: $H_1 = 3{,}06 \times 10^8$ Pa; P_2^{vap} = 3150 Pa; x_1 = 0,2.

a) $y_1 = 1$ e $y_2 = 0$.

b) $y_1 = 0{,}5$ e $y_2 = 0{,}5$.

c) $y_1 = 0{,}2$ e $y_2 = 0{,}8$.

d) $y_1 = 0{,}3$ e $y_2 = 0{,}7$.

e) $y_1 = 0{,}999$ e $y_2 = 0{,}001$.

3. Uma solução binária concentrada na espécie 2 (mas $x_2 \neq 1$) está em equilíbrio com uma fase vapor contendo as duas espécies 1 e 2, ou seja, soluto e solvente, respectivamente. A pressão desse sistema bifásico é 1 bar, e a temperatura é de 25 °C. Assinale a alternativa que apresenta boas estimativas para a composição da fase gasosa. Dados: H_1 = 200 bar; P_2^{vap} = = 0,10 bar. Enuncie e justifique todas as considerações feitas.

a) $y_1 = 0{,}5$ e $y_2 = 0{,}5$.

b) $y_1 = 0{,}1$ e $y_2 = 0{,}9$.

c) $y_1 = 0{,}9$ e $y_2 = 0{,}1$.

d) $y_1 = 0{,}0045$ e $y_2 = 0{,}9955$.

e) $y_1 = 0{,}9$ e $y_2 = 0{,}0045$.

Seção 1.4

Soluções diluídas

Diálogo aberto

Vamos encerrar a nossa primeira unidade da disciplina Físico-química II? Até aqui nós já aprendemos a aplicar as Leis de Dalton e Raoult para calcular as pressões parciais de misturas gasosas e líquidas ideais, já aprendemos que as propriedades coligativas se dividem em quatro tipos de efeitos diferentes e são eles: tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia, e vimos também as aplicações sobre a Lei de Henry em um sistema líquido/gás.

Finalizando esta unidade, vamos entender o funcionamento e os cálculos do equilíbrio das soluções diluídas. Mas você sabia que uma solução diluída equivale a uma solução ideal? Uma solução ideal é aquela que obedece à Lei de Raoult em todo o intervalo de concentrações. Uma solução real obedecerá à Lei de Raoult apenas para frações molares do soluto extremamente pequenas, isto é, quando a solução estiver bastante diluída. Soluções aproximadamente ideais são formadas quando substâncias quimicamente similares e com fracas interações, como as forças de London, são misturadas e pode-se considerar que essas forças de atração são completamente uniformes.

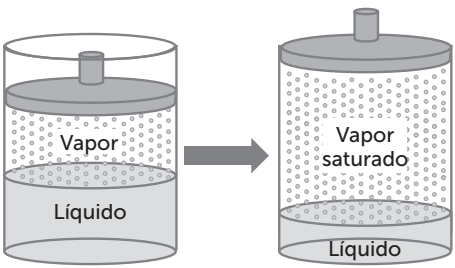
O equilíbrio das soluções ocorre quando uma fase líquida e uma fase vapor, contendo as mesmas substâncias, estão contidas em um sistema isolado e após um certo tempo atingem um estado final no qual não há tendência para ocorrerem mudanças em seu interior, ou seja, a temperatura, a pressão e a composição das fases atingem valores finais que a partir desse momento permanecem fixos. Pronto! O sistema está em equilíbrio. No entanto, no nível microscópico, as condições não são estáticas, ou seja, o equilíbrio é dinâmico, portanto, a velocidade na qual as moléculas evaporam da fase líquida é a mesma com que as moléculas da fase gasosa condensam. E nesse contexto você chegou à fase final da sua análise sobre as soluções ideais! Lembre-se de que você trabalha em um laboratório de físico-química e está analisando o comportamento de misturas ideais utilizando um rotaevaporador.

Uma mistura contendo benzeno e tolueno pode ser considerada uma solução diluída desde que o percentual molar de tolueno (soluto) seja baixo. Isso ocorre porque as duas substâncias são bastante similares e interagem através das forças de London. Dessa forma, o comportamento dessa mistura obedecerá à Lei de Raoult. Nessa última etapa você deverá analisar o equilíbrio líquido-vapor de uma solução diluída composta de 80% benzeno e 20% tolueno, em base molar. Você já pensou em que temperatura essa mistura entrará em equilíbrio? Qual será a composição da fase gasosa? Aplique os conhecimentos a serem adquiridos nesta seção para responder a estas e muitas outras perguntas sobre o equilíbrio líquido-vapor das soluções diluídas. Desejamos a você bons estudos!

Não pode faltar

Uma substância no estado de vapor tende a entrar em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem, desde que ambos estejam contidos em um sistema fechado. O equilíbrio termodinâmico ocorre quando a temperatura, a pressão, a energia de Gibbs e, consequentemente, o potencial químico são iguais, ou seja, possuem os mesmos valores para ambas as fases, e esse comportamento está relacionado com quantidade de moléculas que evaporam e de condensação através da interface que separa a fase líquida da fase vapor. A Figura 1.12 mostra o equilíbrio líquido-vapor de uma única substância. Observa-se que ambas as fases estão contidas em um sistema fechado e que as moléculas da substância presentes da fase vapor condensam na mesma velocidade na qual as moléculas da fase líquida evaporam, estando em equilíbrio termodinâmico.

Figura 1.12 | Equilíbrio líquido-vapor



Fonte: <http://brasilescola.uol.com.br/upload/conteudo/images/2b4aefd86ebf061b973a3d2b99c4bbf4.jpg>. Acesso em: 6 maio 2016.

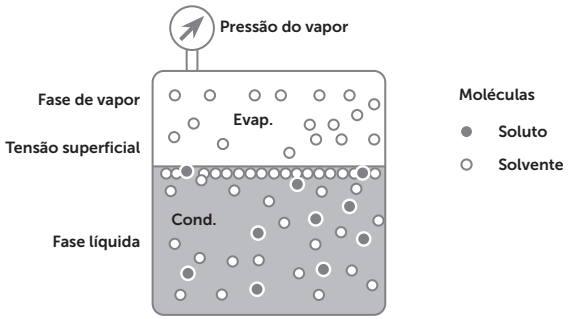
Reflita

Você já se perguntou sobre os fenômenos que podem ocorrer se diminuirmos ou aumentarmos a pressão do sistema no qual está contido o equilíbrio líquido-vapor? Consulte Castellan (2008) e busque resposta para esse questionamento.

O equilíbrio líquido-vapor de uma mistura ideal precisa trabalhar com a hipótese de que a fase gasosa é um gás ideal, ou seja, obedece à Lei de Dalton, e a fase líquida obedece à Lei de Raoult. Embora seja absurda a hipótese de que as moléculas em uma solução líquida não interajam, podemos supor que todas as interações sejam iguais e, portanto, que cada molécula se comporta como se estivesse cercada de outras moléculas idênticas a si. Em tal situação, propriedades termodinâmicas, tais como a pressão de vapor, são expressas como funções simples da composição do sistema. Embora uma solução ideal seja apenas hipotética, podemos considerar soluções de moléculas que interagem apenas via forças de London como quase-ideais (tolueno e benzeno; naftaleno e benzeno).

Segundo Netz e Ortega (2002), a definição de uma solução líquida ideal propõe que o equilíbrio entre a solução líquida e o vapor possua uma fase vapor composta apenas pelo vapor do solvente. Na temperatura determinada, o líquido puro (solvente) apresenta-se em equilíbrio com o vapor a uma pressão de vapor, ao passo que a solução estará em equilíbrio com o vapor a uma pressão de vapor inferior. A Figura 1.13 representa o equilíbrio líquido-vapor de uma solução ideal à pressão constante, pode-se observar a presença de somente moléculas de solvente na fase vapor e uma mistura de ambas as substâncias na fase líquida.

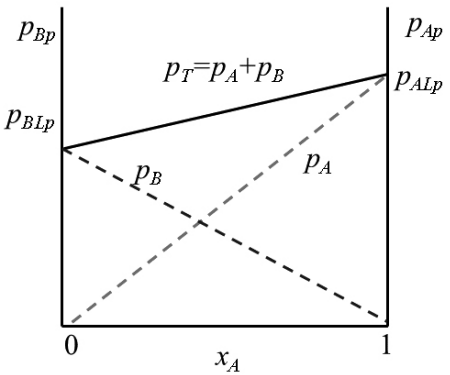
Figura 1.13 | Equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário



Fonte: <http://files.allan-quimica.webnode.com/200000203-35ac136a76/Press%C3%A3o%20de%20vapor.png>. Acesso em: 9 maio 2016.

Em sistemas reais, a pressão de vapor apresenta maior dependência da fração molar do soluto do que para sistemas ideais. Porém, independentemente do sistema, sempre teremos que quanto mais concentrada for a solução, ou seja, quanto maior a quantidade de soluto, menor será a pressão de vapor. Para soluções muito diluídas, a dependência é linear, e a pressão decresce proporcionalmente ao acréscimo da fração molar do soluto, ou seja, proporcionalmente ao decréscimo da fração molar do solvente. A dependência linear da pressão de vapor do solvente em função da fração molar de solvente é chamada de Lei de Raoult. A Figura 1.14 descreve o comportamento de uma solução ideal em função das pressões parciais do solvente (A) e do soluto (B).

Figura 1.14 | Comportamento de uma solução ideal em relação à pressão parcial



Fonte: <http://navarrof.orgfree.com/Docencia/FQaplicada/UT3/ut3_t1_files/image001.gif>. Acesso: 9 maio 2016.

Assimile

Assimile os conceitos envolvidos sobre o comportamento do equilíbrio líquido-vapor e os fenômenos ocorridos com a variação da pressão no vídeo indicado. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?-v=1KXCJz8d9ek>. Acesso em: 6 maio 2016.

Vale ressaltar que o comportamento de solução ideal é frequentemente aproximado por fases líquidas nas quais as espécies moleculares não são tão diferentes em tamanho e são de mesma natureza química. Assim, uma mistura de isômeros, como orto-, meta- para-xileno, apresenta um comportamento bem próximo ao

de uma solução ideal. Isso também ocorre com misturas de membros adjacentes de séries homólogas, como n-hexano/n-heptano, etanol/propanol e benzeno/tolueno. Outros exemplos são acetona/acetonitrila e acetonitrila/nitrometano. Sendo assim e sabendo que o equilíbrio de fases é dado pela igualdade das temperaturas, pressões, dentre outras variáveis, podemos considerar que pode ser representado pela igualdade das pressões parciais, portanto, se a fase gasosa é representada pela Lei de Dalton e a fase líquida pela Lei de Raoult, temos que a igualdade das pressões parciais é dada pela Equação 1.32.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \text{ (i = 1,2,3,...)} \qquad (1.32)$$

Onde x_i é uma fração molar na fase líquida da substância i, y_i é uma fração molar na fase vapor da substância i, P_i^{sat} é a pressão de vapor da espécie i pura na temperatura do sistema e P a pressão total. O produto $y_i \cdot P$ do lado esquerdo da equação é a Lei de Dalton e o produto do lado direito $x_i P_i^{sat}$ a Lei de Raoult.

Pesquise mais

Leia o estudo: *Características Físico-químicas e qualidade nutricional de dietas enterais não Industrializadas* e estude essa aplicação de uma solução ideal: <http://200.145.71.150/seer/index.php/alimentos/article/view/3704/1531>. Acesso em: 6 maio 2016.

Se um sistema em equilíbrio líquido-vapor possui os mesmos valores de pressão e temperatura tanto na fase líquida quanto na fase gasosa, concluímos que o sistema está em saturação, portanto, as pressões de vapor das substâncias envolvidas podem ser chamadas de pressões de saturação. Considerando que o sistema em equilíbrio teve origem através de uma solução binária, as pressões parciais de vapor dos componentes de uma solução ideal de dois líquidos voláteis estão relacionadas com a composição da solução líquida pela Lei de Raoult, sendo a substância mais volátil (solvente) chamada de A e a menos volátil (soluto) chamada de B.

$$p_A = x_A P_A^{sat} \qquad p_B = x_B P_B^{sat} \qquad (1.33)$$

Onde P_A^{sat} é a pressão de vapor de A puro e P_B^{sat} é a de B puro, calculadas pela equação de Antoine, p_A e p_B as pressões parciais

das duas substâncias e pressão total, P, da solução. Como vimos na seção 1.1, a pressão total pode ser calculada pela Lei das Pressões Parciais de Dalton, ou seja, pela soma das pressões parciais das duas substâncias envolvidas, como mostra a Equação 1.34.

$$P = p_A + p_B = x_A P_A^{sat} + x_B P_B^{sat} = P_B^{sat} + \left(P_A^{sat} - P_B^{sat}\right) x_A \qquad (1.34)$$

Esta expressão mostra que a pressão total varia linearmente com a composição de P_B^{sat} até P_A^{sat} quando x_A varia de 0 até 1.

As composições do líquido e do vapor em equilíbrio não são necessariamente as mesmas, sendo que o vapor deve ser mais rico no componente mais volátil para que a solução possua características ideais. Assim, as pressões parciais do vapor são dadas pela Equação 1.35. De acordo com a Lei de Dalton, obtém-se que as frações molares no vapor, y_A e y_B, são:

$$y_A = \frac{p_A}{P} \qquad y_B = \frac{p_B}{P} \qquad (1.35)$$

Sendo a solução ideal, as pressões parciais e a pressão total podem ser expressas em termos das frações molares no líquido, conforme as equações 1.34 e 1.35, dando origem às equações 1.36, 1.37 e 1.38:

$$y_A = \frac{x_A P_A^{sat}}{P_B^{sat} + \left(P_A^{sat} - P_B^{sat}\right) x_A} \quad y_B = 1 - y_A \qquad (1.36)$$

$$x_A = \frac{P - P_B^{Sat}}{P_A^{Sat} - P_B^{Sat}} \qquad (1.37)$$

$$y_A = \frac{P_A^{Sat} \cdot x_A}{P} \qquad (1.38)$$

A Equação 1.34 mostra como a pressão total da solução varia com a composição do líquido. Uma vez que podemos relacionar a composição do líquido à do vapor, através da Equação 1.36, podemos agora relacionar também a pressão total à composição do vapor:

$$P = \frac{P_A^{sat} P_B^{sat}}{P_A^{sat} + \left(P_B^{sat} - P_A^{sat}\right) y_A} \qquad (1.39)$$

Exemplificando

Uma solução binária está contida em um recipiente fechado a uma determinada pressão e temperatura. A pressão de vapor de uma substância A pura é de 0,256 bar e a pressão de vapor de um componente B puro é de 0,0925 bar. Se a fração do componente B na solução for de 0,6 e existir espaço vazio no recipiente, qual será a pressão total do vapor em equilíbrio com o líquido, e qual será a composição do vapor em termos da fração molar?

Resolução:

Primeiramente, vamos calcular a pressão total do sistema. Para isso, calculamos as pressões parciais dos dois componentes da mistura por meio da Lei de Raoult e posteriormente, aplicando a Lei das Pressões Parciais de Dalton, encontramos o valor da pressão total.

$$p_A = x_A \cdot P_A^{sat} = 0{,}4 \cdot 0{,}256 = 0{,}102 \text{ bar}$$

$$p_B = x_B \cdot P_B^{sat} = 0{,}6 \cdot 0{,}0925 = 0{,}056 \text{ bar}$$

$$P = p_A + p_B = 0{,}102 + 0{,}056 = 0{,}158 \text{ bar}$$

Em seguida, aplicamos a relação de equilíbrio líquido-vapor para encontrar y_A e sabendo que $y_B = 1 - y_A$.

$$y_A = \frac{P_A^{sat} \cdot x_A}{P} = \frac{0{,}256 \cdot 0{,}4}{0{,}158} = 0{,}65$$

$$y_B = 1 - y_A = 0{,}35$$

Faça você mesmo

Uma mistura binária contendo 30% de ciclopentano e 70% de ciclohexano está contida em um recipiente fechado a uma temperatura de 70 °C e pressão constante. Sabendo que existe uma fase vapor em equilíbrio com a fase líquida, calcule a composição do vapor em termos da fração molar. Dados para o cálculo da pressão de vapor:

$$\ln P_i^{vap} = A - \frac{B}{T + C \ (^{\circ}C)} \quad \text{(bar)}$$

Substância	A	B	C
Ciclopentano	13,9727	2653,90	234,510
Ciclohexano	13,6568	2723,44	220,618

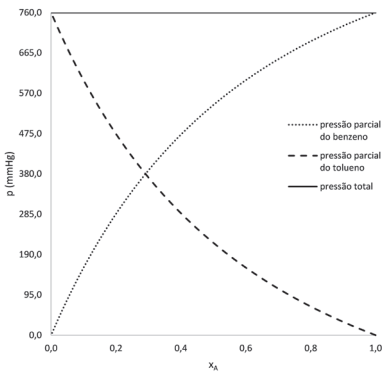
Sem medo de errar

Você trabalha em um laboratório de físico-química e está realizando uma série de estudos perante às soluções ideais conforme o seu gestor lhe designou. Agora você chegou à última etapa das suas análises e vai estudar o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura contendo 80% benzeno e 20% tolueno, em base molar. Você inseriu um litro dessa solução no rotaevaporador e foi aumentando a temperatura do banho termostatizado pouco a pouco, realizou a leitura das amostras a cada alteração da temperatura com um espectrofotômetro e, com o auxílio de uma curva de calibração, encontrou as frações molares de benzeno e tolueno. Para cada temperatura, foram encontradas as pressões de vapor para ambas as substâncias utilizando a tabela de constantes da Equação de Antoine contida em Poling; Prausnitz; O'Connell (2001), cujos dados são relacionados na tabela a seguir:

Equação de Antoine: $\log_{10}\left(P_i^{vap}\right) = A - \frac{B}{T(K) + C - 273{,}15}\ (bar)$			
Substância	A	B	C
Benzeno	3,98523	1184,240	217,572
Tolueno	4,05043	1327,620	217,625

Posteriormente, você calculou as pressões parciais para ambas as substâncias utilizando a Lei de Raoult e com esses dados, gerou o gráfico apresentando o comportamento a seguir (Figura 1.15):

Figura 1.15 | Gráfico a partir dos cálculos das pressões parciais segundo a Lei de Raoult



Fonte: elaborada pela autora.

Podemos observar que a solução se comporta linearmente como uma solução diluída em baixas concentrações do soluto (tolueno) e altas concentrações do solvente (benzeno) obedecendo à Lei de Raoult, quando a solução está concentrada de soluto não apresenta comportamento linear e, portanto, o seu comportamento não corresponde à Lei de Raoult. Vamos agora calcular a composição da fase vapor? Observamos durante a coleta de dados do nosso experimento que a solução em estudo entra em ebulição em torno de 80 °C à pressão ambiente, assim sendo, as pressões de vapor para o benzeno e tolueno são 1,01 bar e 0,39 bar, respectivamente. Dessa forma, a composição da fase vapor é:

$$y_B = \frac{P_B^{sat} \cdot x_B}{P} = \frac{1{,}01 \cdot 0{,}8}{1} = 0{,}8$$

$$y_T = 1 - y_B = 0{,}2$$

O resultado mostra que nessas condições a solução apresenta uma composição similar em ambas as fases do equilíbrio, o que é possível em uma solução diluída que obedece à Lei de Raoult. E assim, você encerrou as análises requeridas pelo seu gestor e já pode apresentar os resultados

Atenção

Leia mais sobre as soluções ideais e enriqueça os seus conhecimentos, consultando Atkins (2009, p. 105).

Avançando na prática

Estudando o equilíbrio líquido-vapor de uma solução diluída

Descrição da situação-problema

Você está estudando um novo processo de separação para recuperar acetonitrila que está em solução com nitrometano. Essas duas substâncias são bastante similares quimicamente, e como a fração molar de nitrometano é de 10% podemos considerar que a solução é ideal. O comportamento dessa mistura foi estudado e observou-se que a solução apresenta-se saturada a aproximadamente 64 °C. Sendo assim, analise o comportamento da fase vapor que está em equilíbrio com a fase líquida.

Lembre-se

Consulte Atkins (2009, p. 102) e lembre-se sobre os conceitos de soluções ideais.

Resolução da situação-problema

O primeiro passo é calcular as pressões de vapor conforme a temperatura de 64 °C, utilizando a tabela de constantes da Equação de Antoine contida em Smith; Van Ness; Abbott (2011), cujos dados são relacionados na tabela a seguir:

Equação de Antoine: $\ln\left(P_i^{vap}\right) = A - \frac{B}{T(^{o}C) + C}\ (kPa)$

Substância	A	B	C
Acetonitrila	14,8950	3413,10	250,523
Nitrometano	14,7513	3331,70	227,600

Fonte: Smith; Van Ness; Abbott (2011).

Assim, temos que as pressões de vapor são 57,02 kPa e 27,82 kPa para a acetonitrila (A) e o nitrometano (B), respectivamente. Agora, vamos calcular a pressão total do sistema. Para isso, calculamos as pressões parciais dos dois componentes da mistura através da Lei de Raoult e posteriormente, aplicando a Lei das Pressões Parciais de Dalton, encontramos o valor da pressão total.

$$p_A = x_A \cdot P_A^{sat} = 0{,}9 \cdot 57{,}02 = 51{,}32 \text{ kPa}$$

$$p_B = x_B \cdot P_B^{sat} = 0{,}1 \cdot 27{,}82 = 2{,}78 \text{ kPa}$$

$$P = p_A + p_B = 51{,}32 + 2{,}78 = 54{,}10 \text{ kPa}$$

Em seguida, aplicamos a relação de equilíbrio líquido-vapor para encontrar y_A e sabendo que $y_B = 1 - y_A$.

$$y_A = \frac{P_A^{sat} \cdot x_A}{P} = \frac{57{,}02 \cdot 0{,}9}{54{,}10} = 0{,}95$$

$$y_B = 1 - y_A = 0{,}05$$

Pode-se observar que o solvente pode ser separado do soluto da dada condição de temperatura e pressão.

Faça você mesmo

Analise o equilíbrio líquido-vapor de uma solução contendo 15% de clorobenzeno diluído em 1-clorobutano à pressão ambiente.

Faça valer a pena

1. Uma mistura binária em estado gasoso está sob uma pressão total de 0,8 atm, e está em equilíbrio com uma solução ideal líquida. A fração molar da substância A é 0,5 na fase vapor e 0,2 na fase líquida. Quais são as pressões de vapor dos dois líquidos puros, A e B, respectivamente?

a) 2 atm e 0,5 atm.

b) 1 atm para ambos os líquidos.

c) 0,5 atm e 2 atm.

d) 0,8 atm e 0,5 atm.

e) 0,2 atm e 0,8 atm.

2. Qual a alternativa apresenta o valor correto da pressão total de um sistema líquido-vapor binário que possui pressões de vapor de 0,7 e 1,5 atm para as substâncias A e B, respectivamente, e a fração molar de A é de 0,7 na fase gasosa?

a) 1 atm.

b) 0,83 atm.

c) 0,7 atm.

d) 1,5 atm.

e) 2 atm.

3. Assinale a alternativa que apresenta a composição molar de uma fase gasosa que está em equilíbrio com uma fase líquida que possui 60% molar da substância A. Dados: $P_A^{sat} = 0{,}95atm$, $P_B^{sat} = 2atm$

a) y_A =0,5 e y_B =0,5.

b) y_A =0,3 e y_B =0,7.

c) y_A =0,42 e y_B =0,58.

d) y_A =0,2 e y_B =0,8.

e) y_A =0,58 e y_B =0,42.

Referências

ATKINS, P. W.; Paula, J. **Físico-química**: fundamentos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

BALL, D. W. **Físico-química.** v. 1. ed. 1. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1988.

NETZ, P. A; ORTEGA, G.G. **Fundamentos de físico-química**. Porto Alegre: Artmed. 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, C. H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Equilíbrio de soluções não ideais

Convite ao estudo

Vamos iniciar a nossa segunda unidade da disciplina de Físico-química II? Na primeira unidade, nós aprendemos os conceitos referentes ao equilíbrio das soluções ideais, conhecemos as leis às quais essas soluções obedecem, o comportamento das suas propriedades coligativas, bem como aprendemos a calcular o equilíbrio líquido-vapor dessas soluções. Nesta unidade vamos conhecer as soluções não ideais, que são a grande maioria e responsáveis pela produção de substâncias fundamentais ao nosso dia a dia como, por exemplo, as matérias-primas para a produção de plásticos. Portanto, nesta unidade, vamos estudar os conceitos que auxiliam no tratamento matemático dessas soluções como a fugacidade, a atividade e o coeficiente de fugacidade, bem como o comportamento das suas propriedades coligativas e a azeotropia.

Neste contexto, e compreendendo a importância do tema, temos como **competência** conhecer e aplicar o equilíbrio de soluções ideais, não ideais e de fases condensadas, bem como os diagramas de fases.

Esta unidade possui os seguintes **objetivos de aprendizagem**: (1) conhecer o conceito de fugacidade; (2) conhecer o conceito de atividade do solvente; (3) conhecer o conceito de atividade do soluto; (4) conhecer o conceito de coeficiente de atividade; (5) conhecer e aplicar equações utilizadas para o cálculo do coeficiente de atividade; (6) identificar a equação a ser utilizada no cálculo do coeficiente de atividade; (7) conhecer as propriedades coligativas das soluções não ideais; (8) aprender a calcular o fator de Van't Hoff; (9) calcular o equilíbrio das soluções não ideais; (10) conhecer a azeotropia, e, (11) identificar e classificar um azeótropo.

Você continua trabalhando em um laboratório de físico-química e os seus estudos sobre as soluções ideais foram tão bem-sucedidos que o seu gestor propôs um novo desafio: o de realizar uma pesquisa sobre o equilíbrio de soluções não ideais. Sendo essa pesquisa muito mais desafiadora, será necessário o uso de um equipamento chamado ebuliômetro (Figura 2.1). Esse equipamento é altamente utilizado para o estudo de soluções não ideais em diferentes temperaturas e pressões, pois opera com a recirculação das fases líquida e vapor que são mantidas em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário) e permita a coleta de amostras de ambas as fases, possibilitando que as frações sejam obtidas. Dessa forma, você poderá estudar diversas soluções não ideais e concluir com sucesso os estudos solicitados pelo seu gestor como já realizou anteriormente. E você já pensou por onde começar? Sabe-se que as soluções não ideais obedecem a outros critérios de equilíbrio, certo? O que você irá analisar? Quais conceitos irá aplicar?

Nesta unidade, vamos aplicar os conceitos que envolvem o equilíbrio das soluções não ideais e utilizá-los para resolver muitos problemas além do apresentado. Vamos aprender também como o ebuliômetro poderá auxiliar nesse estudo. Preparado para mais um desafio? Bons estudos!

Figura 2.1 | Ebuliômetro

Fonte: <http://www.i-fischer.de/images/stories/pages/vle-602.png>. Acesso em: 29 maio 2016.

Seção 2.1

Atividade do solvente e do soluto

Diálogo aberto

Soluções não ideais são aquelas compostas por substâncias que apresentam características químicas diferentes das outras que estão envolvidas na mesma solução, ou seja, possuem moléculas com estruturas diferentes que influenciam seu volume molar, bem como diferentes polaridades e ligações secundárias. Essas diferenças fazem com que os desvios à Lei de Raoult surjam de modo que o equilíbrio de fases dessas soluções não possa ser descrito obedecendo essa lei.

Assim, outros conceitos precisam ser introduzidos de modo que o equilíbrio dessas soluções possa ser tratado matematicamente, são eles os conceitos de fugacidade e atividade. O conceito de fugacidade é definido como uma medida de pressão aplicado às substâncias no estado gasoso que estão submetidas a altas pressões e, assim, apresentarão desvios à Lei de Raoult. Já o conceito de atividade representa a fração molar dessas substâncias que estão em solução submetidas às mesmas condições e apresentando, também, desvios à lei em questão. A atividade pode ser calculada separadamente para o solvente e o soluto que compõem essa solução. E assim, poderemos representá-las de modo a considerar esses desvios. Mas por que é tão importante calcular e observar o equilíbrio dessas soluções? Você já se questionou sobre isso? Precisamos saber como separá-las e assim obter matérias-primas para a produção de itens fundamentais ao nosso cotidiano.

Dessa forma, lembre-se que você trabalha em um laboratório de físico-química e o seu gestor propôs um novo desafio a você: estudar o comportamento de soluções não ideais. Na primeira etapa dos estudos, o seu gestor irá testar os seus conhecimentos. Tendo como objetivo saber se você é realmente capaz de reconhecer se uma solução é não ideal, ele entregou a você um material que apresenta os resultados obtidos dos valores de atividade e frações molares para uma mistura binária, composta por 1-propanol e água,

testada em um ebuliômetro a uma temperatura constante de 80 °C e variando a pressão do sistema conforme as pressões de vapor desses componentes em dadas temperaturas, que são de 47,44 kPa para a água e 50,73 kPa para o 1-propanol. Como você provará para o seu gestor que sabe avaliar se uma solução é ideal ou não? O que você precisa fazer com esses resultados de modo a obter conclusões sobre esse assunto? Quais decisões você deverá tomar?

Vamos estudar, nesta seção, os conceitos de fugacidade e atividade, de modo a responder às questões propostas e muitas outras. Está preparado para começar? Desejamos bons estudos a você!

Não pode faltar

Soluções não ideais são aquelas que apresentam desvios em relação a Lei de Raoult, ou seja, não obedecem à essa lei, e, por esse motivo, o comportamento da pressão parcial de cada componente envolvido nessas soluções não é linear em relação à fração molar (x_i), bem como pressão total (P). Para tratarmos matematicamente dessas soluções precisamos, primeiramente, conhecer os conceitos de fugacidade e atividade.

Assimile

Fugacidade e atividade são conceitos utilizados para tratar matematicamente as soluções não-ideais, ou seja, soluções que não obedecem à Lei de Raoult.

A definição de fugacidade (f) é atribuída ao grande termodinâmico G. N. Lewis, e pode ser definida como uma medida de pressão de uma substância no estado gasoso, considerando os desvios da idealidade, ou seja, é uma medida de pressão utilizada quando a substância não obedece à lei de Clapeyron, isto é, um gás real. A fugacidade de um gás pode ser calculada em função do coeficiente de fugacidade, conforme a Equação 2.1:

$$f = \phi \cdot P \qquad (2.1)$$

Onde: f = fugacidade; ϕ = coeficiente de fugacidade e P = pressão total do sistema.

Observando a Equação 2.1, podemos concluir que se o coeficiente de fugacidade é igual a 1 ($\phi = 1$); a fugacidade é igual à pressão total do sistema ($f = P$) e, portanto, é um gás ideal, porém, se $\phi \neq 1$, teremos um gás real e, assim, $f \neq P$. O coeficiente de fugacidade pode ser calculado através de uma equação de estado, conforme as características intermoleculares da substância presentes na fase gasosa. Caso a fase gasosa seja composta por mais de um componente, a fugacidade será representada individualmente para cada um, ou seja, $f_i = \phi_i \cdot P$, sendo *i* um componente presente na fase gasosa. Assim, a fugacidade de um componente poderá ser relacionada com a sua pressão parcial, ou seja, a soma das fugacidades é igual à pressão total do sistema, assim como na Lei das Pressões Parciais de Dalton.

A atividade representa a fração molar de uma determinada substância considerando os desvios da Lei de Raoult e está diretamente relacionada com a fugacidade dessa substância, na qual a relação da fugacidade de *A* e sua fugacidade em um estado padrão é igual à relação correspondente de atividades absolutas e a razão da atividade absoluta à atividade em algum estado de referência define a atividade relativa a_A, conhecida somente por atividade, conforme a Equação 2.2. A atividade é uma grandeza adimensional e, sempre que nos referimos a ela, precisamos saber qual o estado-padrão escolhido.

$$\frac{f_A}{f_A^{\Theta}} = \frac{\lambda_A}{\lambda_A^{\Theta}} = a_A \qquad (2.2)$$

Onde: f_A = fugacidade do componente *A* em um dado estado; f_A^{Θ} = fugacidade do componente *A* em um estado-padrão livremente escolhido; λ_A = atividade absoluta do componente *A* em um dado estado; λ_A^{Θ} = atividade absoluta do componente *A* em um estado-padrão livremente escolhido; a_A = atividade relativa do componente *A* em um dado estado.

Definimos o estado padrão de um gás real *A* como o estado em que o gás tem fugacidade unitária, ou seja: $f_A^{\Theta} = 1$, e onde, ademais, o gás se comporta como se fosse ideal e consequentemente $f_A = a_A$. A definição do estado-padrão é um estado hipotético, uma vez que ele não é um estado real do gás, mas um estado hipotético. Queremos fazer com que o gás se comporte idealmente em seu estado padrão de tal forma que possamos comparar as propriedades de gases diferentes em estados padrão ideais uns com os outros.

Segundo Moore (1976), a definição do estado padrão de fugacidade unitária se torna clara a partir da Figura 2.2. Sob pressão suficientemente baixa, todos os gases se comportam idealmente e sua fugacidade se torna igual à sua pressão. Para obter a propriedade de um gás em seu estado padrão, precisamos caminhar ao longo da curva experimental (em função da pressão) até que ela encontre a curva ideal, e então, seguir de volta na curva ideal até que alcancemos o ponto da fugacidade unitária. Não existe problema em calcular a variação numa propriedade ao longo da curva ideal, pois temos equações simples para as propriedades de um gás ideal. Através da Figura 2.2, também podemos concluir que em baixas pressões os gases tendem a se comportar como gases ideais e conforme a pressão se eleva o comportamento se desvia da idealidade.

Reflita

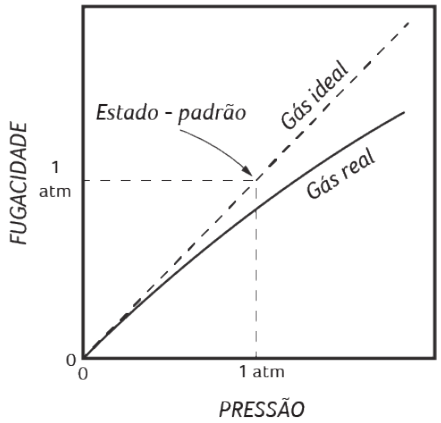
Se o conceito de fugacidade pode ser aplicado às soluções não ideais sob pressões moderadas a altas, então, deve ser aplicado na fabricação de diversos objetos do nosso cotidiano, certo? Leia o artigo *Distribuição nos Compartimentos Ambientais dos Herbicidas Utilizados nas Culturas de Algodão, Café e Citros* e veja como esse conceito é aplicado na utilização dos herbicidas. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/pd/v27n1/a16v27n1.pdf>. Acesso em: 29 maio 2016.

A partir dos conceitos de fugacidade e atividade vamos conhecer, agora, as expressões utilizadas para os cálculos das soluções não ideais e no que elas se diferem das expressões já vistas para soluções ideais. Assim, estudaremos a atividade aplicada aos componentes de uma solução, ou seja, ao solvente e ao soluto, que chamaremos de *A* e *B*, respectivamente.

Como já visto na Seção 1.2, um solvente contido em uma solução ideal obedece à Lei de Raoult em quaisquer concentrações, e, portanto, podemos expressar essa relação por $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln(x_A)$. Quando um solvente pertence a uma solução não ideal, ou seja, uma solução real, é necessário modificar essa equação introduzindo o conceito de atividade apresentado na Equação 2.2. Neste caso, o estado padrão de um componente *A* em uma solução é tomado como sendo solvente puro sob pressão de 1 atm e, dessa forma, o conceito de atividade é representado pela Equação 2.3 para um solvente.

$$a_A = \frac{f_A}{f_A^{\Theta}} = \frac{p_A}{P_A^{vap}} \qquad (2.3)$$

Figura 2.2 | Definição de estado-padrão de fugacidade unitária



Fonte: Moore (1976).

Substituindo o conceito de atividade apresentado na Equação 2.3 na expressão para uma solução ideal, temos que o potencial químico de um solvente real é dado pela equação $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln\left(p_A / P_A^{vap}\right)$, onde p_A é a pressão parcial do componente *A* na fase vapor e P_A^{vap} a pressão de vapor do componente *A* quando ele estiver em solução e μ_A é o potencial químico do componente *A*. Dessa forma, se substituirmos p_A / P_A^{vap} por a_A temos a relação para ser utilizada quando a solução não obedece à

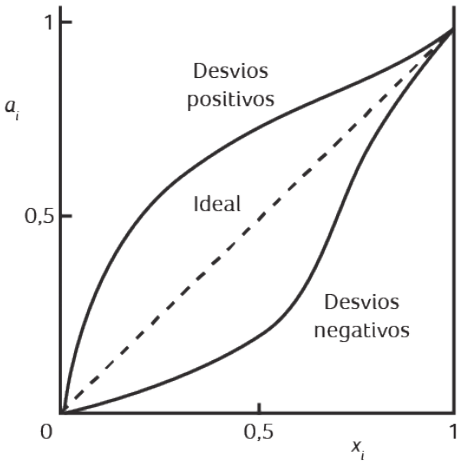
Lei de Raoult, conforme Equação 2.4.

$$\mu_A = \mu_A^* + RT\ln(a_A) \tag{2.4}$$

Segundo Atkins (2008), a equação $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln\left(p_A / P_A^{vap}\right)$ é verdadeira para soluções reais e ideais, sendo que a única aproximação é o uso de pressões em lugar das fugacidades. Podemos ver, então, que não há nada misterioso em torno da atividade do solvente: ela pode ser determinada experimentalmente pela simples medida da pressão de vapor do solvente em equilíbrio com a solução. Como todos os solventes obedecem à Lei de Raoult, ou seja, $a_A = p_A / P_A^{vap} = x_A$, quanto mais a concentração do soluto se

aproxima de zero, a atividade do solvente tende ao mesmo valor da fração molar quando $x_A \to 1$, ou seja: $a_A \to x_A$ *quando* $x_A \to 1$. A Figura 2.3 mostra a relação entre a atividade do solvente e a fração molar, apresentando os desvios positivos e negativos da Lei de Raoult. Observando a figura é possível constatar que a solução é ideal se $a_A = x_A$ para todos os valores de x_A. Porém, se a solução possui características não ideais, apresenta desvios da Lei de Raoult. Assim, o desvio é positivo se a tendência de a solução evaporar é maior do que se a solução for ideal numa mesma concentração e o desvio é negativo se a tendência de a solução evaporar é menor do que a tendência que observaríamos numa solução ideal de mesma concentração.

Figura 2.3 | Desvios positivos e negativos da Lei de Raoult



Fonte: Castellan (2008).

Já para a definição da atividade dos solutos, temos que considerar que eles tendem para o comportamento ideal em soluções diluídas, como por exemplo, as que obedecem à Lei de Henry, isto é, quando $x_B \to 0$ e não quando $x_B \to 1$ (correspondente ao soluto puro). Portanto, quando temos uma solução diluída ideal, o soluto *B* tem a pressão parcial dada por $p_B = H_B \cdot x_B$, onde H_B é a constante de Henry. Neste caso, o potencial químico de *B* é calculado conforme a Equação 2.5.

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{P_B^{vap}} = \mu_B^* + RT \ln \frac{(H_B \cdot x_B)}{P_B^{vap}} = \mu_B^* + RT \ln \frac{H_B}{P_B^{vap}} + RT \ln x_B \quad (2.5)$$

O estado de referência pode, então, ser definido como aquele estado hipotético no qual o solvente puro obedece à Lei de Henry, o que é chamado de um estado diluído ideal. Vamos chamar o potencial químico deste estado hipotético de μ_B^{Θ}, e, assim:

$$\mu_B^{\Theta} = \mu_B^{*} + RT \ln \frac{H_B}{P_B^{vap}}$$

Dessa forma, a Equação 2.6 mostra que o potencial químico de um soluto em uma solução diluída ideal está relacionada com a sua fração molar.

$$\mu_B = \mu_B^{\Theta} + RT \ln x_B \tag{2.6}$$

Se a solução apresentar realmente características ideais $H_B = P_B^{vap}$ e, a equação $\mu_B^{\Theta} = \mu_B^{*} + RT \ln \frac{H_B}{P_B^{vap}}$ se reduz a $\mu_B^{\Theta} = \mu_B^{*}$, como esperado.

Se o soluto estiver em uma solução não-ideal, teremos que admitir os afastamentos do comportamento ideal em solução diluída, isto é, afastamentos do comportamento da Lei de Henry. Portanto, inserindo o conceito de atividade para o soluto, escrevemos a_B em lugar de x_B na Equação 2.6, obtendo a Equação 2.7.

$$\mu_B = \mu_B^{\Theta} + RT \ln a_B \tag{2.7}$$

Como o estado padrão não se altera, e todos os desvios da idealidade estão embutidos no conceito de atividade (a_B), o valor da atividade, em qualquer concentração, pode ser obtido da mesma forma que no caso do solvente, mas, em lugar da Equação 2.3, usamos a Equação 2.8.

$$a_B = \frac{f_B}{f_B^{\Theta}} = \frac{p_B}{H_B} \tag{2.8}$$

Lembrando que se a solução estiver sob baixas pressões: $f_B^{\Theta} = H_B$, o soluto obedecerá à Lei de Henry.

Pesquise mais

Pesquise mais e aprenda sobre a atividade dos íons em solução, consultando a bibliografia Atkins; Paula (2008, p. 147-150).

Finalizando, a Tabela 2.1 apresenta um resumo sobre os principais conceitos vistos nesta seção.

Tabela 2.1 | Resumo dos conceitos de atividade do soluto e solvente

Componente	Base	Estado padrão	Atividade	Limites
Sólido ou Líquido	-	Puro	$a = 1$	-
Solvente	Raoult	Solvente puro	$a = p/P^{vap}$	$a \to x$ quando $x \to 1$
Soluto	Henry	Soluto puro	$a = p/H$	Ideal quando $x \to 0$

Fonte: Atkins (2008).

Exemplificando

Calcule a atividade do solvente e do soluto diante de uma solução aquosa de nitrato de potássio (KNO_3) 0,5 mol/L, sabendo que a pressão parcial da água a 100 °C é de 99,95 kPa, a constante de Henry para o nitrato de potássio é 5 kPa e a pressão parcial do soluto é 15 kPa (ATKINS, 2008).

Resolução:

• Atividade do solvente:

Utilizando a equação de Antoine com as constantes para água (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), obtemos a pressão de vapor.

$$\ln P_{H_2O}^{vap}\left(kPa\right) = 16{,}3872 - \frac{3885{,}7}{T\left(^{\circ}C\right) + 230{,}170} \Rightarrow P_{H_2O}^{vap} = 101{,}277kPa$$

Logo, como a água é o solvente da solução, por estar em maior concentração, sua atividade pode ser calculada conforme a equação:

$$a_A = \frac{p_A}{P_A^{vap}} = \frac{99{,}95}{101{,}277} = 0{,}987$$

• Atividade do soluto:

Sendo a água o solvente e o soluto o nitrato de potássio, sua atividade pode ser calculada pela equação:

$$a_B = \frac{p_B}{H_B} = \frac{15}{5} = 3$$

Faça você mesmo

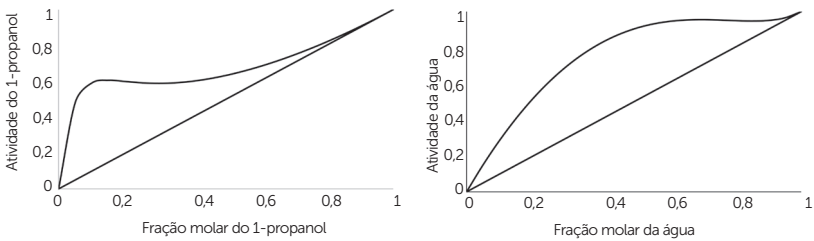
Calcule a atividade do solvente e do soluto em uma solução contendo 20% de butanol e 80% de água a 90 °C. Dados:

$K_B = 55{,}6kPa; p_B = 10kPa; p_A = 30kPa$.

Sem medo de errar

Seu gestor propôs um novo desafio relacionado ao seu trabalho em um laboratório de físico-química. Dessa vez, você terá que realizar um estudo considerando a não idealidade das soluções. Como a primeira etapa desse desafio, seu gestor quer que você comprove os seus conhecimentos sobre as soluções não ideais analisando uma solução composta por 1-propanol e água, testada em um ebuliômetro a uma temperatura constante de 80 °C e variando a pressão do sistema conforme as pressões de vapor desses componentes em dadas temperaturas, que são de 47,44 kPa para a água e 50,73 kPa para o 1-propanol. Para tanto, ele entregou a você um material que apresenta os resultados obtidos dos valores de atividade e frações dessa solução, referentes a esse experimento. Para entender se a solução é é ideal ou não, você deverá analisar se existem desvios em relação à Lei de Raoult. Para isso, você consultou dois gráficos presentes no material que relaciona a atividade dos componentes em função de suas frações molares, conforme a Figura 2.4.

Figura 2.4 | Comportamento dos componentes da solução composta por 1-propanol e água, relacionando a atividade com as suas frações molares



Fonte: elaborada pela autora.

Analisando o comportamento obtido, você observou que para ambas as substâncias ocorrem desvios à Lei de Raoult, e, portanto, a solução possui características não ideais, sendo dependente dos conceitos de fugacidade e atividade para que o equilíbrio seja descrito matematicamente. Observa-se que os desvios são positivos à Lei de Raoult, ou seja, há uma tendência de a molécula ser expulsa para a fase vapor maior do que se a solução fosse ideal, aumentando a volatilidade. Caso fossem desvios negativos, as moléculas dos

diferentes componentes apresentariam uma maior afinidade entre si, mais do que entre elas quando puras, dificultando a vaporização. Pode-se concluir também que para o 1-propanol há uma tendência a idealidade em altas concentrações.

Atenção

A solução obedece a Lei de Raoult somente se $a_A = x_A$ em qualquer concentração, caso contrário, apresentará desvios positivos ou negativos à essa lei.

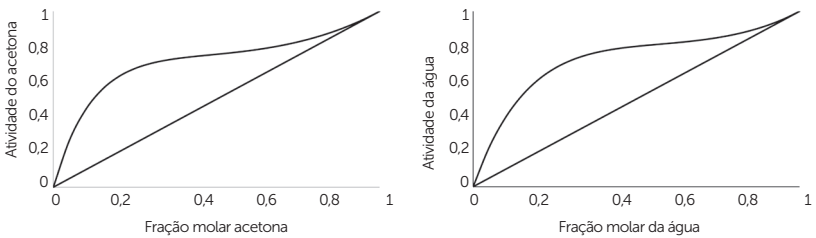
Avançando na prática

A não idealidade de uma solução composta por acetona e água

Descrição da situação-problema

Você está estudando novos métodos de separação para uma solução composta por acetona e água a uma temperatura constante de 50 °C, variando a pressão do sistema conforme as pressões de vapor desses componentes em dadas temperaturas, que são de 12,30 kPa para a água e 81,97 kPa para a acetona. A primeira etapa desse estudo deve conter uma análise sobre a não idealidade dessa solução e, para isso, foram fornecidos dois gráficos (Figura 2.5) que apresentam o comportamento dos componentes dessa solução na dada temperatura e faixa de pressão. Como você fará essa análise? Quais são as considerações que devem ser observadas?

Figura 2.5 | Comportamento dos componentes da solução composta por acetona e água, relacionando a atividade com as suas frações molares



Fonte: elaborada pela autora.

Lembre-se

Soluções não ideais são aquelas que apresentam desvios em relação à Lei de Raoult e, por esse motivo, o comportamento da pressão parcial de cada componente envolvido nessas soluções não é linear em relação à fração molar (x_i), bem como pressão total (P). Para tratarmos matematicamente dessas soluções precisamos, primeiramente, conhecer os conceitos de fugacidade e atividade.

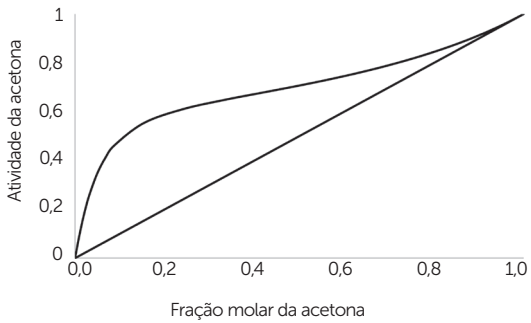
Resolução da situação-problema

Analisando a Figura 2.5, podemos observar que ambas as substâncias apresentam desvios positivos à Lei de Raoult, ou seja, há uma tendência de a molécula ser expulsa para a fase vapor maior do que se a solução fosse ideal, aumentando a volatilidade, caracterizando uma solução não ideal. Observa-se também a tendência a idealidade em altas concentrações. Assim, pode-se concluir que a solução é não ideal e, por esse motivo, os conceitos de fugacidade e atividade terão que ser considerados no estudo de um novo processo de separação.

Faça você mesmo

Analise a não idealidade da acetona em uma solução aquosa à pressão atmosférica constante, observando a Figura 2.6. A substância apresenta comportamento não ideal? O que se pode concluir sobre os desvios da Lei de Raoult?

Figura 2.6 | Comportamento da acetona em uma solução aquosa à pressão constante, relacionando a atividade com as suas frações molares



Fonte: elaborada pela autora.

Faça valer a pena

1. As soluções não ideais são aquelas que apresentam desvios diante da Lei de Raoult e, por esse motivo, o comportamento da pressão parcial de cada componente envolvido nessas soluções não é linear em relação à fração molar (x_i), bem como à pressão total (P). Esses desvios geralmente ocorrem devido ao fato de os componentes das soluções apresentarem polaridades diferentes, estarem sob pressões elevadas e o soluto possuir alta concentração.

Considerando esse contexto, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. Devido à solução apresentar características que não obedecem à Lei de Raoult, deve-se aplicar os conceitos de fugacidade e atividade.

PORQUE

II. Os conceitos de fugacidade e atividade devem ser aplicados de modo a inserir matematicamente esses desvios à Lei de Raoult, evitando falsas representações dessas soluções.

A respeito dessas asserções, assinale a alternativa que apresenta a resposta correta.

a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a I é uma justificativa da II.

b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.

c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.

d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.

e) As asserções I e II são proposições verdadeiras.

2. Com relação ao conceito de _____ podemos afirmar que se o seu coeficiente for _____ um, a fugacidade será igual à pressão total do sistema e, portanto, é um gás ideal, porém, se o coeficiente de fugacidade for _____ um, teremos um gás real.

Assinale a alternativa que completa, na sequência correta, as lacunas referentes à afirmativa acima.

a) fugacidade, igual a, diferente de

b) atividade, diferente de, igual a

c) fugacidade, igual a, igual a

d) atividade, diferente de, diferente de

e) atividade, fugacidade, diferente de

3. Julgue as afirmativas a seguir diante dos conceitos de atividade do solvente e do soluto.

I. Quanto mais próxima de zero estiver a concentração do soluto, a atividade do solvente estará mais próxima da fração molar do solvente.

II. Quanto mais próxima de um estiver a concentração do soluto, mais a solução apresentará o comportamento ideal, obedecendo à Lei de Henry.

III. Quanto mais próxima de um estiver a concentração do solvente, maior será a não idealidade da solução.

Assinale a alternativa que apresenta as afirmativas verdadeiras.

a) Somente I é verdadeira.

b) Somente II é verdadeira.

c) Somente III é verdadeira.

d) II e III são verdadeiras.

e) I e III são verdadeiras.

Seção 2.2

Coeficiente de atividade

Diálogo aberto

Nesta segunda unidade de Físico-química II, você já aprendeu a diferenciar uma solução ideal de uma não ideal e estudou que para representar essas soluções matematicamente são necessários os conceitos de fugacidade e atividade. O conceito de fugacidade é definido como uma medida de pressão aplicada às substâncias no estado gasoso, que estão submetidas à altas pressões e, assim, apresentarão desvios à Lei de Raoult. O conceito de atividade representa a fração molar dessas substâncias, que estão em solução submetidas às mesmas condições e apresentando, também, desvios à lei em questão. A atividade pode ser calculada separadamente para o solvente e o soluto que compõem essa solução.

Mas como representar a não idealidade nos cálculos de equilíbrio de fases? Para isso, temos que introduzir uma nova variável de fundamental importância, que é o coeficiente de atividade (□). O coeficiente de atividade mede o desvio da idealidade de uma solução, e pode ser calculado por meio de diversos tipos de equações, que possuem origem no conceito da energia de Gibbs em excesso, sendo cada uma delas apropriada ao cálculo de soluções com diferentes características. Nesta seção, conheceremos três dessas equações, sendo elas as equações de Margules, van Laar e Wilson.

Lembre-se de que você trabalha em um laboratório de físico-química e o seu gestor propôs que você realizasse um estudo sobre o comportamento de soluções não ideais. Na primeira etapa desse estudo, o seu gestor testou os seus conhecimentos propondo que você analisasse o comportamento de uma solução composta por 1-propanol e água. Você concluiu a primeira etapa com sucesso, verificando que a substância realmente possui desvios à Lei de Raoult. Agora, o seu gestor deseja que você estude o comportamento de uma solução composta por etanol e água em relação ao coeficiente de atividade. Para isso, você introduziu a solução no ebuliômetro e realizou o experimento variando a pressão, do sistema entre as

pressões de saturação dos dois componentes a uma temperatura constante de 78,2 °C. A cada elevação da pressão, você coletou uma amostra da fase líquida e com a ajuda de uma curva de calibração obteve as respectivas frações molares. A partir desses dados, como você verificará a não idealidade dessa solução? Qual é o comportamento do coeficiente de atividade? Qual é a equação apropriada para calcular o coeficiente de atividade dessa solução?

Nesta unidade, vamos estudar essa variável tão fundamental ao estudo do equilíbrio de fases de soluções não ideias, que é o coeficiente de atividade, e vamos resolver o problema proposto, dentre muitos outros. Pronto? Bonsestudos!

Não pode faltar

O coeficiente de atividade (□) determina a proporção entre a atividade e a fração molar de uma substância, ou seja, $\gamma_A = a_A / x_A$. É largamente utilizado para medir os desvios da idealidade introduzindo essa divergência com a idealidade no cálculo do equilíbrio de fases, pois quando o coeficiente de atividade possui valor igual a 1 ($\gamma_A = 1$) temos uma solução ideal e, por essa razão, o coeficiente de atividade não compõe a Lei de Raoult, uma vez que essas soluções obedecem à essa lei.

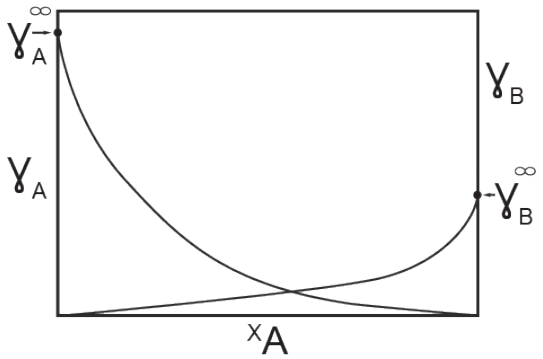
Relacionando o coeficiente de atividade com o potencial químico, temos que em qualquer temperatura e sob qualquer pressão o potencial químico do solvente está relacionado com o coeficiente de atividade e a fração molar ($\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$), assim, temos que o solvente puro em estado líquido em baixa pressão, 1 bar, corresponde a $x_A = 1$ e possui coeficiente de atividade igual a 1 ($\gamma_A = 1$). Como no caso do solvente, o mesmo raciocínio vale para o soluto ($\gamma_B = a_B / x_B$), então, como o soluto segue à Lei de Henry quando a concentração tende a zero, temos que $a_B \to x_B$ e $\gamma_B \to 1$ quando $x_B \to 1$, agora, todos os desvios em relação à idealidade estão embutidos no coeficiente de atividade de γ_B. Em qualquer temperatura e pressão, os desvios do soluto em relação ao comportamento ideal desaparecem quando as concentrações tendem a zero.

Assimile

O coeficiente de atividade mede os desvios da Lei de Raoult, apresentando o afastamento da idealidade. É largamente utilizado nos cálculos de equilíbrio de fases e pode ser calculado por meio de diversos tipos de equações, sendo que a escolha da equação a ser utilizada depende na natureza das substâncias que compõem a solução.

O coeficiente de atividade está relacionado com a energia de Gibbs em excesso, sendo que uma propriedade em excesso é a diferença entre o seu valor para uma solução real e o valor dela para uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e fração molar. Por esse motivo, o coeficiente de atividade não possui características constantes, sendo instável em função dessas variáveis, devido às forças intermoleculares presentes. O coeficiente de atividade é responsável por relacionar todos os fenômenos ocorridos entre as moléculas contidas em uma fase líquida. Quando os componentes de uma solução binária possuem maior interação molecular misturados em solução, temos que quanto maior a temperatura, menores costumam ser as forças intermoleculares, de modo que é esperada uma discreta diminuição do coeficiente de atividade com o aumento da temperatura. Assim, quanto maior a pressão, maior a temperatura que influenciará indiretamente o sistema. A Figura 2.7 apresenta a variação do coeficiente de atividade para esse tipo de mistura binária, sendo o componente mais volátil representado por *A* e o menos volátil, por *B*.

Figura 2.7 | Variação do coeficiente de atividade em função da fração molar do componente mais volátil

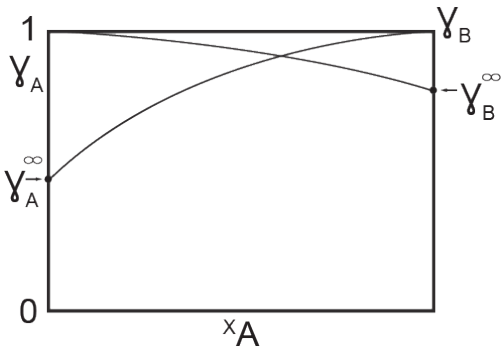


Fonte: <http://collatio.tripod.com/regeq/regeq1wi.htm>. Acesso em: 13 jun. 2016.

Podemos observar, na Figura 2.7, que existe uma grande dependência do coeficiente de atividade com a fração molar. Conforme diluição de qualquer um dos dois componentes tem uma fração molar tendendo a zero, o seu coeficiente de atividade cresce, e, consequentemente, a sua volatilidade. O aumento do coeficiente de atividade mostra a agressividade que o meio exerce sobre o componente mais diluído, provocando a sua expulsão. Podemos observar que quando a fração molar de *A* aproxima-se de zero, o coeficiente de atividade atinge o maior valor, correspondendo ao coeficiente de atividade em diluição infinita, que representa que o componente *A* está muito diluído e pode-se considerar que ao seu redor existem somente moléculas de *B*, então, a sua volatilidade é a máxima possível.

A Figura 2.8 mostra o comportamento da mistura em relação ao coeficiente de atividade quando as ligações intermoleculares entre os componentes são mais fortes do que entre si quando puros e, por esse motivo, apresentam valores de menores do que 1, mostrando um decréscimo da volatilidade.

Figura 2.8 | Variação do coeficiente de atividade entre os componentes com ligações intermoleculares mais fortes do que entre si quando puros



Fonte: <http://collatio.tripod.com/regeq/regeq1wi.htm>. Acesso em: 13 jun. 2016.

Diversos modelos já foram propostos e continuam sendo estudados para expressar essa relação e calcular o coeficiente de atividade para os mais diversos tipos de soluções. O cálculo do coeficiente de atividade depende da teoria escolhida para determinar a energia de Gibbs em excesso. Existem diversas teorias e modelos de funções para descrever essa energia, como a equação de Margules, equação de van Laar e a equação de Wilson, dentre outros modelos

mais complexos, que não serão abordados nesse material, como os modelos NRTL, UNIFAC, UNIQUAC e muitos outros. Algumas teorias são baseadas simplesmente em modelos que tentam ajustar dados experimentais por polinômios, e outras são baseadas em teorias mais complexas, envolvendo estatística mecânica, e na forma físico-química de interação entre as moléculas da mistura.

Reflita

Qual é a equação para calcular o coeficiente de atividade que representará corretamente uma solução composta por acetona e benzeno? Reflita sobre essa aplicação e responda mediante os conceitos da seção.

Vamos começar o cálculo do coeficiente de atividade conhecendo a equação de Margules, que é uma das formas mais simples de descrever o comportamento de uma mistura líquida, e se baseia no ajuste de dados experimentais por uma equação polinomial simples.

Equação de Margules de um parâmetro: a equação de Margules de um parâmetro fornece uma representação satisfatória para o comportamento do coeficiente de atividade somente para misturas líquidas simples com constituintes de tamanho, configuração e natureza química similares, a baixas e moderadas pressões.

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2$$
$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \qquad (2.9)$$

A constante *A* presente na equação de Margules é dependente da temperatura e pode apresentar valores positivos ou negativos, e é dependente da temperatura. Pode-se considerar constante em um dado intervalo de temperatura.

A equação de Margules de dois parâmetros (Equação 2.10) é composta pelos parâmetros binários, A_{12} e A_{21}, que transferem as características das substâncias, dependentes da temperatura e independentes da composição para a equação, e também das frações molares de ambos os componentes da solução. Esta equação é uma expansão da equação de Margules de um parâmetro, realizada com o objetivo de se introduzir maior flexibilidade e precisão à equação. A equação de Margules de dois parâmetros admite volumes molares semelhantes, mas tem se mostrado eficaz na representação de misturas mais complexas.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$
$$\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{12})x_2] \quad (2.10)$$

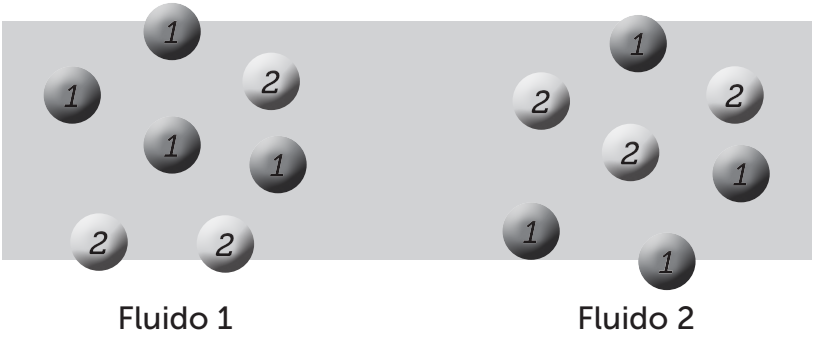
A equação de van Laar é um pouco mais complexa que a equação de Margules e consegue descrever o comportamento de uma mistura líquida quando as moléculas da mistura não têm tamanho, forma e natureza química semelhantes. Aplica-se a misturas líquidas cujos componentes têm natureza química similar, mas os tamanhos das moléculas são diferentes.

A equação é constituída pelos parâmetros binários e , que possuem as mesmas características dos parâmetros utilizados na equação de Margules de dois parâmetros e das frações molares das substâncias envolvidas na mistura. Esta equação representa de forma eficaz uma solução binária composta por substâncias que possuem natureza química, mas que têm diferentes tamanhos de molécula. Contudo, a equação de van Laar tem apresentado bons resultados para representar os coeficientes de atividade de misturas bastante complexas. Para a equação de van Laar, quando as constantes são iguais, a equação se reduz à equação de Margules de um parâmetro.

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha}{\beta}\frac{x_1}{x_2}\right]^2}$$
$$\ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta}{\alpha}\frac{x_2}{x_1}\right]^2} \quad (2.11)$$

Porém, nem a equação de Margules nem a de van Laar podem ser aplicadas para calcular os coeficientes de atividade de soluções multicomponentes. Foi assim que em 1964 foi apresentada a equação de Wilson que relaciona a energia de Gibbs em excesso com as frações molares, baseada principalmente em considerações moleculares e utilizando o conceito da composição local. O conceito de composição local postula que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição global do sistema, por causa das forças intermoleculares (Figura 2.9). Conforme mostra a Figura 2.9, temos que no fluido 1 as moléculas da substância 1 apresentam-se rodeadas pelas moléculas da substância 2, e no fluido 2 observamos a representação contrária.

Figura 2.9 | Representação da composição local



Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/342822/>. Acesso em: 13 jun. 2016.

Para calcular os coeficientes de atividade por meio da equação de Wilson tem-se, primeiramente, que encontrar os parâmetros binários (Λ_{ij}), por meio da Equação 2.12. Estes parâmetros binários estão relacionados com os volumes molares dos líquidos puros e as diferenças de energia características das interações moleculares.

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i}\exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right) \tag{2.12}$$

Onde: Λ_{ij} é o parâmetro binário da equação de Wilson, sendo que $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1; V_i$ e V_j são os volumes molares das substâncias que compõem a solução; a_{ij} é o parâmetro de energia de interação entre os componentes *i* e *j*, sendo que $a_{ii} = a_{jj} = 1$; *R* é a constante universal dos gases e *T* é a temperatura do sistema em Kelvin.

Para calcular o coeficiente de atividade para substâncias que compõem soluções multicomponentes através da equação de Wilson, utiliza-se a Equação 2.13.

$$\ln\gamma_i = -\ln\left(\sum_j^N x_j\Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_k^N \frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j\Lambda_{kj}} \tag{2.13}$$

Onde: γ_i é o coeficiente de atividade de uma substância; x_j e x_k são as frações molares das substâncias envolvidas e Λ_{ij}, Λ_{ki} e Λ_{kj} são os parâmetros binários da equação de Wilson, sendo $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$.

A equação de Wilson pode ser adaptada para soluções binárias, como mostra a Equação 2.14.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right]$$
$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right] \quad (2.14)$$

Pesquise mais

Pesquise mais sobre os modelos para calcular os coeficientes de atividade de soluções compostas por substâncias que possuem miscibilidade parcial, como uma mistura de acetato de etila e água. Acesse: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-12072007-184525/publico/dissertacaofinalrevisado.pdf>, páginas 38 a 45. Acesso em: 13 jun. 2016.

A equação de Wilson fornece uma boa representação da energia livre de Gibbs em excesso para uma variedade de misturas, e é particularmente útil para soluções de compostos polares ou com tendência à associação em solventes não polares, nas quais equações como van Laar ou Margules não são suficientes. A equação de Wilson apresenta como vantagem o fato de ser facilmente estendida para soluções multicomponentes (Equação 2.13), mas apresenta também duas desvantagens: a primeira, menos importante, é que as equações de coeficiente de atividade não são aplicáveis aos sistemas onde os logaritmos dos coeficientes de atividade, quando plotados em função de x, exibem um máximo ou um mínimo. A segunda, um pouco mais séria, é que o modelo de Wilson não é capaz de predizer miscibilidade limitada, ou seja, não é útil para cálculos de equilíbrio líquido-líquido.

Vale destacar que os valores dos parâmetros binários necessários para os cálculos de coeficiente de atividade podem ser encontrados na literatura da área.

Exemplificando

Imagine uma mistura líquida contendo 70% (molar) de acetato de etila (1) ($CH_3COO-CH_2-CH_3$) e 30% (molar) de tolueno (2) ($C_6H_5-CH_3$) e que está a 90 °C. Entre as equações de Margules de dois parâmetros, de van Laar e de Wilson, qual é a mais adequada para o cálculo dos coeficientes de atividade dessa mistura? Qual o valor desses coeficientes de atividade, sendo que os parâmetros de interação binárias são: 12 = 0,09 e 21 = 0,58?

O acetato de etila e o tolueno possuem volumes molares semelhantes 98,59 cm^3/mol e 106,85 cm^3/mol. Pode-se observar, também, que as substâncias envolvidas na solução possuem forças intermoleculares semelhantes (ambas são apolares), porém, não possuem a mesma estrutura química. Assim sendo, o modelo mais adequado a essa mistura binária é a equação de van Laar. Calculando os coeficientes de atividade, temos que:

$$\ln\gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1+\frac{\alpha}{\beta}\frac{x_1}{x_2}\right]^2} = \frac{0,09}{\left[1+\frac{0,09}{0,58}\cdot\frac{0,7}{0,3}\right]^2} \Rightarrow \gamma_1 = 0,048$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1+\frac{\beta}{\alpha}\frac{x_2}{x_1}\right]^2} = \frac{0,58}{\left[1+\frac{0,58}{0,09}\cdot\frac{0,3}{0,7}\right]^2} \Rightarrow \gamma_2 = 0,041$$

Sem medo de errar

Como segundo desafio desse estudo sobre soluções não ideais, o seu gestor propôs que você estudasse o comportamento de uma solução composta por etanol e água em relação ao coeficiente de atividade e, para isso, você introduziu a solução no ebuliômetro e realizou o experimento variando a pressão do sistema entre as pressões de saturação dos dois componentes a uma temperatura constante de 78,2 °C. A cada elevação da pressão, você coletou uma amostra da fase líquida e, com a ajuda de uma curva de calibração, obteve as respectivas frações molares. Posteriormente, você precisará calcular os coeficientes de atividade para o etanol e para a água, mas antes você precisa decidir qual equação usará nesse cálculo.

O etanol e a água possuem estrutura química bem diferente, pois o etanol é composto por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, sendo um álcool, enquanto que a água é composta somente por oxigênio e hidrogênio. Possuem volumes molares bem diferentes, sendo 58, 68 cm^3/mol e 18,07 cm^3/mol para o etanol e para a água, respectivamente, e forças intermoleculares também diferentes, porém, são miscíveis entre si. Assim sendo, a equação que calculará os coeficientes de atividade de forma correta é a equação de Wilson.

Você encontrou na literatura que os parâmetros de energia de interação entre os componentes para essa mistura binária são $a_{12} = 325{,}0757\ cal/mol$ e $a_{21} = 953{,}2792\ cal/mol$, sendo 1, o etanol, e 2, a água. Assim, podemos calcular os parâmetros binários da equação de Wilson, como mostra a Equação 2.15:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1}\exp\left(\frac{-a_{12}}{RT}\right) = \frac{18{,}07\,cm^3/mol}{58{,}68\,cm^3/mol}\exp\left(\frac{-325{,}0757\,cal/mol}{1{,}987\frac{cal}{mol\cdot K}\cdot 351{,}35K}\right) = 0{,}193$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2}\exp\left(\frac{-a_{21}}{RT}\right) = \frac{58{,}68\,cm^3/mol}{18{,}07\,cm^3/mol}\exp\left(\frac{-953{,}2792\,cal/mol}{1{,}987\frac{cal}{mol\cdot K}\cdot 351{,}35K}\right) = 0{,}829 \quad (2.15)$$

Agora, é necessário calcular o coeficiente de atividade para todas as frações molares encontradas, utilizando a equação de Wilson (2.14), como apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Resultado dos experimentos e cálculo dos coeficientes de atividade

P (mmHg)	x_1	x_2	γ_1	γ_2
329,43	0,0	1,0	6,14	1,00
549,93	0,1	0,9	3,22	1,03
622,83	0,2	0,8	2,19	1,10
662,72	0,3	0,7	1,70	1,20
691,56	0,4	0,6	1,42	1,32
715,14	0,5	0,5	1,25	1,46
734,88	0,6	0,4	1,14	1,63
750,54	07	0,3	1,07	1,84
760,94	0,8	0,2	1,03	2,08
764,07	0,9	0,1	1,01	2,36
757,05	1,0	0,0	1,00	2,70

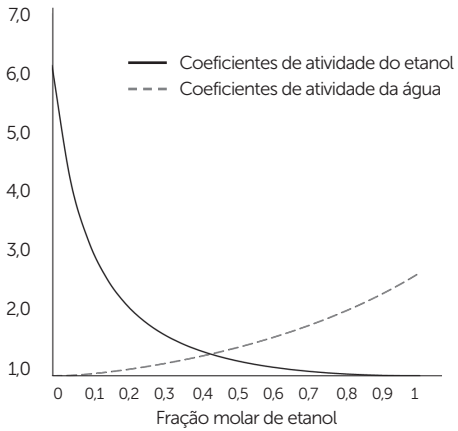
Fonte: elaborada pela autora.

Atenção

Para obter a representação do comportamento correto da solução em função do coeficiente de atividade, é necessário escolher a equação correta.

Agora, com todos os coeficientes de atividade devidamente calculados, temos de construir o gráfico em função da fração molar do etanol, por ser o mais volátil, como mostra a Figura 2.10.

Figura 2.10 | Comportamento da solução etanol-água em função do coeficiente de atividade



Fonte: elaborada pela autora.

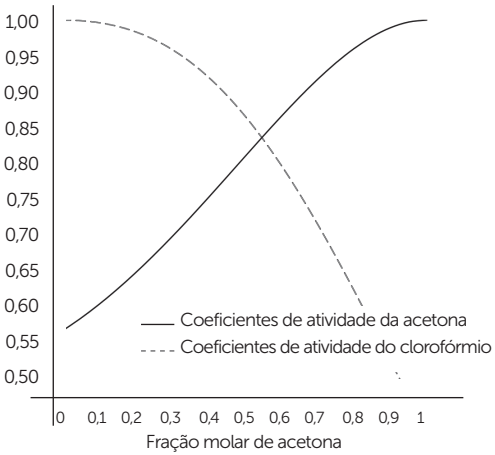
Pode-se observar na Figura 2.10 a forte dependência do coeficiente de atividade em função da fração molar. Observa-se também que conforme os componentes da mistura se tornam puros, ou seja, possuem ou tem uma fração molar tendendo a um, o seu coeficiente de atividade aumenta, atingindo os maiores valores e, consequentemente, maior volatilidade. O maior valor coeficiente de atividade é atingido quando a solução está diluída em etanol, ou seja, quando a fração molar de água tende a 1, mostrando a agressividade da água em expulsar o etanol da mistura. Quando a solução está diluída em água, o coeficiente de atividade da água apresenta o maior valor, porém, não tão alto como no caso contrário. Observa-se também que, quando as substâncias estão puras, tendem a obedecer à Lei de Raoult, pois o coeficiente de atividade é igual a 1. Os resultados mostram que o estudo caracterizou muito bem a não idealidade da mistura etanol-água.

Avançando na prática

A não idealidade de uma solução composta por acetona e clorofórmio em função do coeficiente de atividade

Descrição da situação-problema

Figura 2.11 | Comportamento da solução acetona-clorofórmio em função do coeficiente de atividade



Fonte: elaborada pela autora.

Você está realizando um estudo visando o descobrimento de um novo solvente. Em uma das etapas da produção será necessária a separação de uma mistura contendo acetona e clorofórmio. Para continuar esses estudos, você deverá analisar a não idealidade de uma mistura binária composta por acetona e clorofórmio, mediante os coeficientes de atividade dessas substâncias. Então, você buscou nos arquivos da empresa de tecnologia na qual trabalha e encontrou o gráfico representado pela Figura 2.11, e descobriu que foi construído para uma temperatura constante de 60 °C, a uma pressão variável com valores entre as pressões de saturação, utilizando a equação de Margules de dois parâmetros. No entanto, será que esse modelo é o mais adequado para o cálculo do coeficiente de atividade dessa mistura binária? Qual é a sua interpretação?

Lembre-se

O cálculo do coeficiente de atividade depende da teoria escolhida para determinar a energia de Gibbs de excesso. Existem diversas teorias e modelos de funções para descrever a energia de Gibbs de excesso, como a equação de Margules, equação de van Laar e a equação de Wilson, dentre outros modelos mais complexos, que não serão abordados neste material, como os modelos NRTL, UNIFAC, UNIQUAC e outros.

Resolução da situação-problema

Primeiramente, você precisa analisar se o modelo utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade utilizado na construção do gráfico é adequado e aderente à solução. A acetona e o clorofórmio possuem as seguintes fórmulas moleculares, respectivamente: C_3H_6O e $CHCl_3$. Observamos, então, que as massas moleculares dessas substâncias são bastante diferentes, entretanto, possuem volumes molares semelhantes 74,166 cm^3/mol e 80,235, respectivamente, para a acetona e para o clorofórmio. Pode-se observar, também, que as substâncias envolvidas na solução possuem forças intermoleculares semelhantes, porém, não possuem a mesma estrutura química. Assim sendo, o modelo mais adequado a essa mistura binária é a equação de van Laar. Todavia, a equação de Margules de dois parâmetros pode apresentar uma boa aproximação.

Quanto ao comportamento dos coeficientes de atividade em função da fração molar da substância mais volátil, observa-se que os valores do coeficiente de atividade são baixos, o que representa a facilidade no processo de separação das substâncias envolvidas na solução, pois são compostos que apresentam alta volatilidade, mesmo quando misturados.

Faça você mesmo

Discuta sobre qual é a melhor equação para calcular o coeficiente de atividade e para descrever a não idealidade de uma solução composta por acetona-metanol.

Faça valer a pena

1. Para calcular o equilíbrio líquido-vapor de uma solução contendo metanol e água, deve-se introduzir o conceito de coeficiente de atividade. Entre as equações para o cálculo do coeficiente de atividade propostas e sabendo que os volumes molares dessas substâncias são respectivamente 40, 73 cm^3/mol e 18,01 cm^3/mol, qual é a mais adequada para o cálculo dos coeficientes de atividade dessa mistura?

a) Equação de Margules de 1 parâmetro.
b) Equação de van Laar.
c) Equação de Margules de 2 parâmetros.
d) Equação de Wilson.
e) Lei de Raoult.

2. Quanto aos modelos de coeficiente de atividade (Equações de Margules, van Laar e Wilson) pode-se afirmar que cada um deles é adequado para o cálculo do coeficiente de atividade de um determinado tipo de mistura. Sendo assim, julgue as afirmativas a seguir:

I. A equação de Margules de dois parâmetros representa misturas líquidas simples com constituintes de tamanho, configuração e natureza química similares a baixas e moderadas pressões.

II. A equação de van Laar descreve o comportamento de uma mistura líquida quando as moléculas da mistura não têm tamanho, forma e natureza química semelhantes.

III. A equação de Wilson é utilizada para representar soluções de compostos polares ou com tendência à associação em solventes não polares, onde equações como van Laar ou Margules não são suficientes, e descreve a miscibilidade parcial da solução de forma satisfatória.

Assinale a alternativa que apresenta as afirmativas verdadeiras.

a) Somente I é verdadeira.
b) Somente II é verdadeira.
c) Somente III é verdadeira.
d) I e II são verdadeiras.
e) I e III são verdadeiras.

3. Considerando os conceitos vistos sobre o coeficiente de atividade, relacione as colunas a seguir, julgando a representação dos modelos de coeficiente de atividade às misturas apresentadas.

Coluna I	Coluna II
I- Equação de Margules de dois parâmetros.	1. Clorofórmio/metanol.
II- Equação de van Laar.	2. Água/1-propanol.
III- Wilson.	3. Acetato de metila/metanol

a) I-3; II-1; III-2.
b) I-1; II-2; III-3.
c) I-3; II-2; III-1.
d) I-2; II-3; III-1.
e) I-2; II-1; III-3.

Seção 2.3

Propriedades coligativas das soluções não ideais

Diálogo aberto

Nas seções anteriores desta unidade, nós já aprendemos a reconhecer uma solução não ideal. Vimos que para introduzir a não idealidade nos cálculos de equilíbrio de fases devemos utilizar os conceitos de atividade e fugacidade. Estudamos como calcular o coeficiente de atividade (□) através das equações de Margules, van Laar e Wilson, obtendo uma medição do desvio da idealidade de uma solução.

Nesta seção, vamos voltar a estudar as propriedades coligativas, porém, vamos estudá-las aplicadas às soluções não ideais, mais precisamente às soluções iônicas. Vale lembrar que as propriedades coligativas são divididas em quatro tipos: tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia. Estudando as propriedades coligativas, observou-se que os efeitos coligativos em soluções iônicas apresentavam um comportamento diferente do observado em soluções moleculares, pois, para concentrações iguais, os efeitos para as soluções iônicas exibiam maior magnitude, e assim, uma variável foi acrescentada nas equações que determinam essas propriedades, denominado fator de Van't Hoff, que depende do grau de dissociação da substância e da quantidade de íons produzidos na dissociação.

Vamos voltar aos estudos sobre soluções não ideais propostos pelo seu gestor? Trabalhando em um laboratório de físico-química, você já estudou o comportamento de uma solução composta por 1-propanol e água em relação à sua atividade, concluindo que a mistura realmente possui desvios à Lei de Raoult. Estudou, também, a não idealidade de uma mistura etanol e água analisando o comportamento do coeficiente de atividade em relação à fração molar do componente mais volátil.

Como terceiro desafio sobre o estudo de soluções não ideais, o seu gestor deseja que você realize uma análise do comportamento das propriedades coligativas para uma solução aquosa contendo

ácido acético. Para isso, você preparou três soluções de concentrações diferentes de ácido acético e inseriu as misturas no ebuliômetro, uma de cada vez e em diferentes temperaturas, observando comportamentos variados entre essas misturas perante à concentração dessas soluções. Mas quais foram esses comportamentos? Quais propriedades coligativas estão relacionadas aos fenômenos observados? A inserção do fator de Van't Hoff nas equações se faz realmente necessário?

A partir de agora, você estudará as propriedades coligativas aplicadas às soluções iônicas. Vamos estudá-las e aplicá-las para analisar essas soluções e concluir as observações requeridas pelo seu gestor. Bons estudos!

Não pode faltar

Em Físico-química II, nós já estudamos que as propriedades coligativas são alterações nas características do solvente quando nele é adicionado um soluto não volátil. As propriedades coligativas são tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia, as quais são diretamente dependentes do número de partículas contidas em solução. Assim, quanto maior o número de partículas dissolvidas no solvente, mais pronunciados serão os efeitos dados por elas.

Anteriormente, aplicamos essas propriedades às soluções moleculares, que são compostas por substâncias que, quando dissolvidas em água, não sofrem ionização (substâncias moleculares), ou seja, o número de moléculas dissolvidas em água é igual ao número de moléculas presentes na solução, pois não há subdivisão. São exemplos de substâncias moleculares: açúcar, álcool e os gases em geral. Mas será que poderemos utilizar as mesmas equações para representar as propriedades coligativas em soluções iônicas? Primeiramente, vamos recordar que uma solução iônica é composta por substâncias que, quando dissolvidas em água, sofrem ionização (substâncias iônicas), o que faz com que a solução seja capaz de conduzir eletricidade, caracterizando a presença de íons em solução. Essas soluções também podem ser chamadas de soluções iônicas.

Reflita

Você já conhece todas as características de uma solução iônica? Reflita sobre essa classificação de solução, acessando o link disponível em: <http://manualdaquimica.uol.com.br/fisico-quimica/solucoes-ionicas--moleculares.htm>. Acesso em: 17 jun. 2016.

Em uma solução iônica, o número de moléculas dissolvidas em água não é o mesmo presente em solução, devido à ionização. Nesse caso, o número de íons dependerá do soluto dissolvido em água. Um exemplo de solução iônica pode ser dado pela dissolução do ácido clorídrico (HCl), que ao ser dissolvido em água, produz 2 mols de íons a cada mol dissolvido em água, conforme pode ser observado a seguir:

$$HCl_{(aq)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$1\,mol/L \xrightarrow{H_2O} 1\,mol/L + 1\,mol/L$$

$$1\,mol/L \qquad\qquad 2\,mol/L$$

Além disso, para sabermos quantos íons estão, verdadeiramente, presentes em solução, temos que considerar o grau de dissociação. No exemplo anterior, consideramos que 100% das moléculas foram dissociadas, mas nem sempre é o que ocorre na prática. Por exemplo, o grau de ionização (□) do ácido clorídrico é de 92% para 100 mol/L de $HCl_{(aq)}$, produzindo 184 mol/L de íons, como mostrado no exemplo a seguir:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$1\,mol/L \rightarrow zero + zero$$

$$0{,}92\,mol/L \rightarrow 0{,}92\,mol/L + 0{,}92\,mol/L$$

$$0{,}08\,mol/L \rightarrow 0{,}92\,mol/L + 0{,}92\,mol/L$$

Assim, o número total de mols formados no equilíbrio a partir de 1 mol/L de *HCl* é igual a 1,84 mol/L, somando um número total de 1,92 mol/L. Consequentemente, para 100 mol/L de *HCl* teremos 184 mol/L de íons (H^+ e Cl^-) e 192 mol/L totais.

Com o início dos estudos sobre propriedades coligativas, observou-se que os efeitos coligativos em soluções iônicas apresentavam um comportamento diferente do observado em soluções moleculares, pois, para concentrações iguais, os efeitos para as soluções iônicas exibiam maior magnitude. Sendo assim, as equações para calcular os efeitos coligativos de soluções moleculares apresentadas na unidade de ensino anterior, não podem ser utilizadas para o cálculo de soluções iônicas na sua forma original sendo que para corrigir os desvios apresentados nas propriedades coligativas para essas soluções foi acrescentado, nessas equações, a variável "*i*", denominado fator de Van't Hoff, dependente do grau de dissociação da substância e da quantidade de íons produzidos na dissociação, que é dado pela Equação 2.16.

$$i = \frac{\text{número total de partículas finais}}{\text{número total de partículas iniciais}} \qquad (2.16)$$

Dessa forma, nos exemplos de dissociação do HCl apresentados anteriormente, temos que o fator de Van't Hoff pode ser calculado como nas Equações 2.17 e 2.18, respectivamente.

$$i = \frac{\text{número total de partículas finais}}{\text{número total de partículas iniciais}} = \frac{2\,mol/L}{1\,mol/L} = 2 \qquad (2.17)$$

$$i = \frac{\text{número total de partículas finais}}{\text{número total de partículas iniciais}} = \frac{1{,}92\,mol/L}{1\,mol/L} = 1{,}92 \qquad (2.18)$$

Assimile

Para que o cálculo das propriedades coligativas de soluções iônicas se torne possível, deve-se incluir o fator de Van't Hoff em suas equações. Veja outros exemplos do cálculo do fator de Van't Hoff, acessando o link disponível em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/fator-vant-hoff.htm>. Acesso em: 17 jun. 2016.

Assim sendo, utilizando o mesmo raciocínio, Van't Hoff deduziu uma outra equação que pode ser usada para calcular "*i*", em função do grau de dissociação e do número de íons produzidos por um mol de substância dissolvida, representada pela Equação 2.19.

$$i = 1 + \alpha\left(q - 1\right) \qquad (2.19)$$

onde: *i*= fator de Van't Hoff; α = grau de ionização (ou de dissociação iônica); q = número de íons originados por uma fórmula do soluto.

Portanto, para os exemplos supracitados, temos que o fator de Van't Hoff também pode ser calculado conforme as Equações 2.20 e 2.21 para dissociação total e 92% de dissociação, respectivamente.

$$i = 1 + \alpha\left(q - 1\right) = 1 + 1\left(2 - 1\right) = 2 \quad (2.20)$$

$$i = 1 + \alpha\left(q - 1\right) = 1 + 0{,}92\left(2 - 1\right) = 1{,}92 \quad (2.21)$$

Dessa forma, se o grau de dissociação for de 100% (= 1), o fator de Van't Hoff será igual ao número de íons produzidos. Caso contrário (< 1), deve-se fazer o cálculo para descobrir o valor do fator.

Pesquise mais

Os desvios característicos das soluções iônicas nas propriedades coligativas também podem ser representados pelo conceito de atividade, porém, para isso, temos que encontrar o coeficiente de atividade por meio dos modelos matemáticos de UNIQUAC e Debye-Hückel (DH), o que torna o cálculo bastante complexo. Pesquise mais acessando o link disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4P-DPETRO_6_2_0447-3.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2016.

Inserindo o fator de Van't Hoff das equações das propriedades coligativas, temos que o cálculo da tonoscopia pode ser representada pela Equação 2.22.

$$\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W \cdot i \quad (2.22)$$

Onde: ΔP^{vap} = variação relativa da redução da pressão máxima de vapor; P_2^{vap} = pressão máxima de vapor do solvente puro; K_t = constante tonométrica, dada por: $K_t = \frac{\text{massa molar do solvente}}{1000}$; $W = m1/(M1 \,.\, m2)$ = molalidade da solução,

sendo m_1 = massa do soluto; m_2 = massa do solvente e M_1 = = massa molar do soluto; i = fator de Van't Hoff.

O cálculo ebulioscópico para soluções iônicas pode ser dado pela Equação 2.23.

$$\Delta T_e = K_e \cdot W \cdot i \quad (2.23)$$

Onde: ΔT_e = elevação do ponto de ebulição do solvente; K_e = = constante ebulioscópica: $K_e = R \,.\, T2/1000 \,.\, L_v$, sendo R = constante universal dos gases; e L_v = calor latente de vaporização;

$W = m1/(M1 \cdot m2)$, sendo m_1 = massa do soluto; m_2 = massa do solvente e M_1 = massa molar do soluto; i = fator de Van't Hoff.

A redução da temperatura de congelamento (cálculo crioscópico) pode ser realizado pela Equação 2.24.

$$\Delta\theta = K_c \cdot W \cdot i \qquad (2.24)$$

Onde: $\Delta\theta$ = variação da redução do ponto de fusão; K_c = constante criométrica; $W = m1/(M1 \cdot m2)$, sendo m_1 = massa do soluto; m_2 = massa do solvente e M_1 = massa molar do soluto; i = fator de Van't Hoff.

E a pressão osmótica de uma solução iônica pode ser calcula por meio da Equação 2.25.

$$\pi = M \cdot R \cdot T \cdot i \qquad (2.25)$$

onde: π = pressão osmótica; $M = n/V$ = concentração molar; R = constante universal dos gases; T = temperatura de ebulição do solvente; i = fator de Van't Hoff.

Exemplificando

Calcule a variação da redução do ponto de fusão para uma solução aquosa com 1 molal de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), que possui grau de dissociação de 80%. Dados para a água: K_c = 1,86 °C/molal.

Resposta: Primeiramente, vamos encontrar o fator de Van't Hoff:

$$\begin{array}{ccccccc} Al_2(SO_4)_3 & \rightarrow & 2Al^{3+} & + & 3SO_4^{2-} \\ 1\,mol/L & \rightarrow & zero & + & zero \\ 0{,}8\,mol/L & \rightarrow & 1{,}6\,mol/L & + & 2{,}4\,mol/L \\ 0{,}2\,mol/L & \rightarrow & 1{,}6\,mol/L & + & 2{,}4\,mol/L \end{array}$$

Assim, o número total de partículas é igual a 4,2 mol/L

$$i = \frac{\text{número total de partículas finais}}{\text{número total de partículas iniciais}} = \frac{4{,}2\,mol/L}{1\,mol/L} = 4{,}2$$

Agora, vamos calcular a variação da redução do ponto de fusão:

$$\Delta\theta = K_c \cdot W \cdot i = 1{,}86 \cdot 1 \cdot 4{,}2 = 7{,}81^{\circ}C$$

Faça você mesmo

Calcule a variação da redução relativa da pressão máxima de vapor de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de concentração igual a 9,8 g/L, que dissociou 75%. Dados: K_t = 0,018 kg/mol e a massa molar do ácido sulfúrico igual a 98 g/mol.

Sem medo de errar

Trabalhando em um laboratório de físico-química, você está realizando um estudo sobre as soluções não ideais a pedido do seu gestor, utilizando um ebuliômetro. Na terceira etapa do seu estudo, você analisará as propriedades coligativas em soluções iônicas. Você precisou preparar três diferentes soluções aquosas de ácido acético e escolheu as concentrações de 1, 2 e 3 molais para realizar esse estudo.

Como o ácido acético é um soluto que possui uma massa molecular muito maior que a do solvente (água), isso acarretará em uma solução que terá um ponto de ebulição maior em relação à água pura e consequentemente uma pressão de vapor reduzida, sendo assim, as propriedades coligativas a serem analisadas são a tonoscopia e a ebulioscopia. Por conseguinte, vamos calcular a redução relativa da pressão máxima de vapor e a elevação do ponto de ebulição, considerando que a constante tonoscópica e a constante ebulioscópica para a água são 0,018 kg/mol e 0,51 K/molal, respectivamente.

Atenção

Reveja os conceitos sobre o cálculo do fator de Van't Hoff nas propriedades coligativas no vídeo indicado. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=tUysCU6-2Tg>. Acesso em: 16 jun. 2016.

Para analisar a importância da inserção do fator de Van't Hoff nas equações que representam as propriedades coligativas, vamos calcular primeiramente as propriedades desconsiderando a dissociação do soluto na água, conforme a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 | Cálculo tonoscópico e ebulioscópico, desconsiderando o fator de Van't Hoff

Solução	Molalidade (W)	Redução relativa da pressão máxima de vapor $\left(\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W\right)$	Elevação do ponto de ebulição $\left(\Delta T_e = K_e \cdot W\right)$
1	1	0,018	0,51 K
2	2	0,036	1,02 K
3	3	0,054	1,53 K

Agora, vamos calcular essas propriedades coligativas considerando a inserção do fator de Van't Hoff nas equações e que o grau de dissociação do ácido acético é de 40%. O primeiro passo é calcular o fator de Van't Hoff:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH(l) & \rightarrow & H^+(aq) & + & CH_3COO^-(aq) \\ 1mol/L & \rightarrow & zero & + & zero \\ 1mol/L & \rightarrow & 1mol/L & + & 1mol/L \\ 0\,mol/L & \rightarrow & 1mol/L & + & 1mol/L \\ & & Total & = & 2\ mol/L \end{array}$$

$$i = 1 + \alpha(q-1) = 1 + 0{,}4(2-1) = 1{,}4$$

Inserindo o fator ao cálculo das propriedades coligativas, temos os resultados apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 | Cálculo tonoscópico e ebulioscópico, considerando o fator de Van't Hoff

Solução	Molalidade (W)	Redução relativa da pressão máxima de vapor $\left(\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W \cdot i\right)$	Elevação do ponto de ebulição $\left(\Delta T_e = K_e \cdot W \cdot i\right)$
1	1	0,025	0,71 K
2	2	0,050	1,43 K
3	3	0,076	2,14 K

Fonte: elaborada pela autora.

Observamos que o aumento dos valores das propriedades coligativas é diretamente proporcional ao aumento da concentração de ácido acético em ambos os cálculos. Comparando as Tabelas 2.3 e 2.4 podemos analisar o impacto causado pela inserção do fator de Van't Hoff nos cálculos, que eleva os valores das propriedades em aproximadamente 30%, mostrando que não podemos desconsiderar a dissociação de uma substância em uma solução iônica.

Avançando na prática

Propriedades coligativas aplicas ao ácido clorídrico

Descrição da situação-problema

O ácido clorídrico é um ácido forte, com grau de ionização de 92%. É largamente aplicado em processos de galvanoplastia, nos quais a peça metálica é banhada em uma solução de ácido clorídrico antes de ser submetida ao processo de eletrodeposição, com a finalidade de retirar as impurezas.

Qual será o impacto da inserção do fator de Van't Hoff nas propriedades coligativas de tonoscopia, ebulioscopia e crioscopia para uma solução de 0,4 molal de ácido clorídrico? Sabe-se que as constantes tonoscópica, ebulioscópica e crioscópica possuem os valores de 0,018 kg/mol, 0,51 K/molal e 1,86 K/molal, respectivamente. Avalie o impacto do fator de Van't Hoff nas propriedades coligativas.

Lembre-se

Para calcular as propriedades coligativas de soluções iônicas, é necessária a inclusão do fator de Van't Hoff em suas equações.

Resolução da situação-problema

Para avaliarmos o impacto do fator de Van't Hoff nos cálculos das propriedades coligativas, primeiramente, temos que realizar o cálculo das três propriedades coligativas em questão, desconsiderando o fator. Os resultados são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 | Propriedades coligativas, desconsiderando o fator de Van't Hoff

Molalidade (W)	Redução relativa da pressão máxima de vapor $\left(\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W\right)$	Elevação do ponto de ebulição $(\Delta T_e = K_e \cdot W)$	Variação da redução do ponto de fusão $\Delta\theta = K_c \cdot W$
0,4	0,0072	0,204 K	0,744

Fonte: elaborada pela autora.

Agora, vamos calcular o fator de Van't Hoff e inseri-lo no cálculo das propriedades, apresentados na Tabela 2.6.

$$\begin{array}{ccccc} HCl_{(aq)} & \rightarrow & H^+_{(aq)} & + & Cl^-_{(aq)} \\ 1\,mol/L & \rightarrow & - & & - \\ 0\,mol/L & \rightarrow & 1\,mol/L & + & 1mol/L \\ & & 2\,mol/L & & \end{array}$$

$$i = 1 + \alpha\left(q - 1\right) = 1 + 0{,}92\left(2 - 1\right) = 1{,}92$$

Tabela 2.6 | Propriedades coligativas, desconsiderando o fator de Van't Hoff

Molalidade (W)	Redução relativa da pressão máxima de vapor $\left(\frac{\Delta P^{vap}}{P_2^{vap}} = K_t \cdot W \cdot i\right)$	Elevação do ponto de ebulição $(\Delta T_e = K_e \cdot W \cdot i)$	Variação da redução do ponto de fusão $\Delta\theta = K_c \cdot W \cdot i$
0,4	0,014	0,39 K	1,43

Fonte: elaborada pela autora.

Observamos a inserção do fator de Van't Hoff nos cálculos das propriedades coligativas, com aumento dos valores em, aproximadamente, 47%, portanto, não podemos desprezá-lo quando tratamos dessas propriedades em soluções iônicas.

Faça você mesmo

Você já pensou quais propriedades coligativas estão envolvidas quando temperamos a nossa salada com vinagre e sal? Discuta!

Faça valer a pena

1. Com o objetivo de se preparar uma solução de K_3PO_4, foram adicionados 1 mol do sal em questão em 1 litro de água, havendo a ionização desse soluto. Calcule o fator de Van't Hoff para uma ionização total e para 61% de ionização, respectivamente.

A alternativa que apresenta os valores corretos do fator de Van't Hoff para 100% e 61% de ionização, respectivamente, é:

a) 4,00 e 2,83.
b) 3,00 e 1.00.
c) 2,83 e 4,00.
d) 1,00 e 6,10.
e) 2,00 e 5,00.

2. Assinale a alternativa que apresenta o resultado da determinação da redução relativa da pressão máxima de vapor da solução, sendo que, para o preparo dessa solução, foram adicionados 20 gramas de fosfato de cálcio $\left(Ca_3\left(PO_4\right)_2\right)$ em 100 gramas de água.

Dados: massa molar do fosfato de cálcio = 310,18 g/mol e α = 70%.

a) 0,77.
b) 0,43.
c) 0,04.
d) 0,65.
e) 0,55.

3. Para preparar uma solução de cloreto de potássio (KCl) foram adicionados 10 gramas desse soluto em 150 gramas de água. Sabendo que a massa molecular do cloreto de potássio é 74,5 gramas e o grau de ionização é de 80%, calcule a redução relativa da pressão máxima de vapor da solução.

A alternativa que apresenta a resposta correta da redução relativa da pressão máxima de vapor da solução é:

a) 0,34.
b) 0,10.
c) 0,12.
d) 0,89.
e) 0,03.

Seção 2.4

Azeotropia

Diálogo aberto

Estamos chegando ao final de mais uma unidade de ensino do livro didático Físico-química II, e até aqui nós aprendemos a reconhecer uma solução não ideal e que, para representá-la nos cálculos de equilíbrio de fases, devemos utilizar os conceitos de atividade e fugacidade. Estudamos também como calcular o coeficiente de atividade (γ) através das equações de Margules, van Laar e Wilson, obtendo uma medição do desvio da idealidade de uma solução. Vimos, ainda, as propriedades coligativas das soluções não ideais, com ênfase nas soluções iônicas, introduzindo o fator de Van't Hoff nos cálculos dessas propriedades.

Nesta última seção, vamos aprender a calcular o equilíbrio líquido-vapor de uma solução não ideal, relembrando que duas fases estão em equilíbrio quando as suas propriedades termodinâmicas intensivas e extensivas estão em igualdade e, dessa forma, aplicando a Regra de Lewis-Randall, postulando que o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura não ideal é representado pela igualdade da fugacidade da fase vapor com a fase líquida que lhe deu origem. Vamos estudar também o conceito de azeotropia, aprendendo como identificar um azeótropo, classificando-os e conhecendo os seus métodos de separação.

Agora, vamos encerrar os estudos sobre soluções não ideais, cuja realização foi designada por seu gestor. Trabalhando em um laboratório de físico-química, você já estudou o comportamento de uma solução composta por 1-propanol e água em relação à sua atividade. Estudou também a não idealidade de uma mistura etanol e água, analisando o comportamento do coeficiente de atividade em relação à fração molar do componente mais volátil e a influência do fator de Van't Hoff nas propriedades coligativas de uma mistura aquosa de ácido acético.

Como último desafio sobre o estudo de soluções não ideais, o seu gestor deseja que você análise o comportamento de uma mis-

tura composta por metanol e acetato de etila. Assim, você inseriu essa solução em um ebuliômetro a uma temperatura constante de 40 °C e variando a pressão do sistema conforme as pressões de vapor desses componentes na dada temperatura, que é de 24 kPa para o metanol e 40 kPa para o acetato de etila, sendo que a cada alteração de pressão foi coletada uma amostra das fases líquida e vapor obtendo-se, assim, as frações molares de ambas as fases. Quais conclusões você obteve? Será que há a presença de um azeótropo? Se a resposta for positiva, quais são as suas características? Qual é o melhor método para a separação dessa mistura?

Nesta seção, vamos aprender a calcular o equilíbrio líquido-vapor de uma solução não ideal e a identificar um azeótropo, finalizando os estudos sobre o equilíbrio de soluções não ideais. Bons estudos!

Não pode faltar

Inicialmente, o conceito de potencial químico era o mais utilizado, pois através dele se calculava o equilíbrio de fases, ao mesmo tempo que esse conceito fornecia algumas definições fundamentais tanto para o equilíbrio de fases quanto para o equilíbrio das reações químicas. Porém, sua utilização começou a ser desencorajada por ser uma grandeza que está em função da energia livre de Gibbs, característica que trazia dificuldades para encontrar os valores de entalpia, entropia e energia interna. Um sistema em equilíbrio é definido, normalmente, em termos da energia interna (U), entalpia (H), energia de Helmholtz (A) e energia de Gibbs (G), todos sendo potenciais termodinâmicos extensivos. No entanto, critérios mais úteis podem ser obtidos quando se analisam as quantidades intensivas inerentes ao equilíbrio, temperatura (T), pressão (P) e potencial químico do componente *i* (μ_i), de tal forma que o equilíbrio mecânico e térmico é caracterizado quando a pressão e a temperatura dentro de um sistema estiverem uniformes em todas as suas fases. Com as condições de equilíbrio térmico e mecânico definidas, é possível escrever as equações que regem o equilíbrio de fases, mostradas pelas Equações 2.26, 2.27 e 2.28.

$$T^{I} = T^{II} = \ldots = T^{\pi} \tag{2.26}$$

$$P^{I} = P^{II} = \ldots = P^{\pi} \tag{2.27}$$

$$\mu_i^{I} = \mu_i^{II} = \ldots = \mu_i^{\pi} \tag{2.28}$$

Nas equações, *i* é o componente, enquanto que os sobrescritos I, II,..., π, representam as fases em equilíbrio. A manipulação das equações supracitadas permite a dedução da equação, fundamental para o equilíbrio de fases, mostrado pela Equação 2.29.

Assimile

Para que as duas fases estejam em equilíbrio, a temperatura (T), a pressão (P) e o potencial químico do componente *i* (μ_i) devem ser iguais em ambas as fases, de tal forma que o equilíbrio mecânico e térmico é caracterizado quando a pressão e a temperatura dentro de um sistema estão uniformes em todas as suas fases.

No equilíbrio de fases, a fugacidade (*f*) permite calcular a variação de energia de qualquer substância entre dois estados (Equação 2.29). De uma forma geral, o equilíbrio de fases líquido-vapor (ELV) é representado pela condição de igualdade das fugacidades de cada um dos componentes na mistura, representada pela Equação 2.30. Esta equação, conhecida como Regra de Lewis-Randall, aplica-se a cada espécie em todas as condições de temperatura, pressão e composição.

$$f^{I} = f^{II} = \ldots = f^{\pi} \quad (2.29)$$

$$f^{v} = f^{L} \quad (2.30)$$

onde *v* e *L* representam as fases vapor e líquida do componente *i*, respectivamente.

A sistemática de cálculo do equilíbrio a partir da Equação 2.30 depende da abordagem empregada. Existem dois tipos de abordagem que fazem a descrição de equilíbrio de fases: a abordagem $\varphi - \varphi$ (phi–phi) descreve o equilíbrio usando equações de estado para ambas as fases, e a abordagem $\gamma - \varphi$ (gamma-phi) utiliza um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida e uma equação de estado para a fase de vapor. Essa abordagem é utilizada em sistemas com pressões baixas a moderadas. Seguindo os nossos estudos com a abordagem $\gamma - \varphi$, podemos afirmar que esse método é mais comumente empregado no cálculo do equilíbrio líquido-vapor. Conforme a Regra de Lewis-Randall, é possível escrever a fugacidade da fase líquida e vapor em termos dos coeficientes de atividade (fase líquida) e coeficiente de fugacidade (fase vapor), como mostrado nas Equações 2.31 e 2.32.

$$f_i^V = \phi_i y_i P \tag{2.31}$$

Onde f_i^V é a fugacidade do componente *i* na fase vapor, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente *i*, y_i é a fração molar na fase vapor do componente *i* e *P* é a pressão do sistema.

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \tag{2.32}$$

Onde f_i^L é a fugacidade do componente *i* na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade do componente *i*, x_i é a fração molar na fase líquida do componente i e f_i^0 é a fugacidade do componente *i* puro na fase líquida.

Devido à maior aproximação das moléculas em um líquido, a interação entre as diferentes moléculas de uma mistura é mais intensa, o que faz com que o comportamento de muitas misturas líquidas não seja descrito corretamente pelas equações de estado e, portanto, as regras de mistura não possam ser utilizadas com sucesso. É o caso de misturas contendo álcoois, bases, ácidos, eletrólitos e outros. Para calcular corretamente a interação entre as moléculas de uma mistura líquida, podemos calcular a fugacidade de um composto puro contido nessa mistura com base no coeficiente de atividade. Como já visto anteriormente, o coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da solução do comportamento ideal.

Substituindo as Equações 2.31 e 2.32 no critério de equilíbrio descrito por meio da Regra de Lewis-Randall (Equação 2.30), tem-se a Equação 2.33.

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \tag{2.33}$$

A fugacidade do líquido puro à temperatura e pressão do sistema f_i^0 pode ser descrita pela Equação 2.34.

$$f_i^0 = P_i^{vap}\phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{vap}}^{P} \frac{V_i^L}{RT} dP = P_i^{vap}\phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L\left(P - P_i^{vap}\right)}{RT}\right] \tag{2.34}$$

Onde ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente *i* na fase líquida, f_i^0 é a fugacidade do líquido *i* puro à temperatura e pressão do sistema, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente *i* na fase vapor, V_i^L é o volume molar do componente *i* na fase líquida, P_i^{vap} é

a pressão de vapor do componente *i*, *R* é a constante universal do gases, *T* é a temperatura do sistema e *P* é a pressão do sistema.

Substituindo a Equação 2.34 na Equação 2.33, temos a Equação 2.35.

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L \left(P - P_i^{vap}\right)}{RT}\right] \tag{2.35}$$

Rearranjando a equação 2.35, temos a equação 2.36:

$$\frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} \exp\left[-\frac{V_i^L \left(P - P_i^{vap}\right)}{RT}\right] y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \tag{2.36}$$

Se chamarmos $\frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} \exp\left[-\frac{V_i^L \left(P - P_i^{vap}\right)}{RT}\right]$ de Φ_i, ou seja,

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} \exp\left[-\frac{V_i^L \left(P - P_i^{vap}\right)}{RT}\right]$$

e substituindo essa expressão na equação 2.36, vamos obter a equação 2.37.

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \tag{2.37}$$

Onde Φ_i é denominado Fator de Poynting.

Essa grandeza representa a influência da pressão na fugacidade da fase líquida. Assim, em temperaturas abaixo da crítica, um líquido pode ser considerado incompressível, sendo o efeito da pressão na fugacidade da fase líquida desprezível, de forma que o Fator de Poynting se aproxima da unidade.

Da mesma forma, um líquido puro não associado a pressões não muito elevadas também apresenta um ϕ_i^{sat} próximo à unidade. Sendo assim, a equação que rege todo o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em um sistema, a baixas pressões, pode ser resumida pela Equação 2.38.

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \tag{2.38}$$

Para o correto cálculo do equilíbrio e consequente minimização dos erros gerados nas simulações, devem ser selecionados modelos

termodinâmicos capazes de descrever corretamente o coeficiente de atividade, fugacidade e a pressão de vapor.

Pesquise mais

Pesquise mais sobre o equilíbrio de soluções não ideais estudando equilíbrio líquido-vapor no sistema ciclohexano + n-heptano. Acesse o link disponível em: <http://ppgmcs.unimontes.br/arquivos/enmc/pdfs/369.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

Exemplificando

Para o sistema etanol (1)/benzeno (2) a 45 °C e 41 kPa, calcule a composição da fase vapor, sabendo que a não idealidade do sistema pode ser descrita pela equação de van Laar, cujas constantes são α = 1,7420 e β = 1,4315, x_1 = 0,53 e as pressões de vapor de ambos os componentes podem ser calculadas pelas equação de Antoine apresentadas a seguir, em mmHg.

$$\ln P_1^{vap} = 16{,}8958 - \frac{3795{,}17}{230{,}918 + T} \text{ (kPa) e}$$

$$\ln P_2^{Sat} = 13{,}7819 - \frac{2726{,}81}{217{,}572 + T} \text{ (kPa).}$$

Resolução:

Primeiramente, é necessário calcular os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha}{\beta}\frac{x_1}{x_2}\right]^2} = \frac{1{,}7420}{\left[1 + \frac{1{,}7420}{1{,}4315}\cdot\frac{0{,}53}{0{,}47}\right]^2} \Rightarrow \gamma_1 = 1{,}36$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta}{\alpha}\frac{x_2}{x_1}\right]^2} = \frac{1{,}4315}{\left[1 + \frac{1{,}4315}{1{,}7420}\cdot\frac{0{,}47}{0{,}53}\right]^2} \Rightarrow \gamma_2 = 1{,}61$$

Agora, calcula-se as pressões de vapor:

$$\ln P_1^{vap} = 16{,}8958 - \frac{3795{,}17}{230{,}918 + 45} = 23{,}13 kPa$$

$$\ln P_2^{Sat} = 13{,}7819 - \frac{2726{,}81}{217{,}572 + 45} = 29{,}87 kPa$$

Finalizando, calcula-se as frações molares na fase vapor:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{vap} \Rightarrow y_1 \cdot 41 = 1{,}36 \cdot 0{,}53 \cdot 23{,}13 \Rightarrow y_1 = 0{,}41.$$

$$y_2 = 1 - y_1 \Rightarrow 1 - 0{,}41 = 0{,}59.$$

Dentro do contexto de equilíbrio líquido-vapor de substâncias não ideais, é apresentado o conceito de azeotropia. Azeótropo é uma mistura de dois ou mais componentes que, em uma dada composição, possui um ponto de ebulição constante e fixo, comportando-se como uma substância pura. O ponto de ebulição de uma mistura em equilíbrio líquido-vapor é variável em uma faixa de temperatura na qual ocorre a mudança de fase, quanto temos um sistema azeotrópico é diferente, pois o seu ponto de ebulição é fixo (BALL, 2005). O azeótropo pode ser identificado a partir de dados calculados de equilíbrio líquido-vapor, como mostrado anteriormente, ou dados experimentais. A partir desses dados, deve ser plotado um diagrama de fases, visando a oferecer uma melhor visualização desse fenômeno. Vale ressaltar que os diagramas de fases serão melhor abordados em seções posteriores deste livro didático.

Reflita

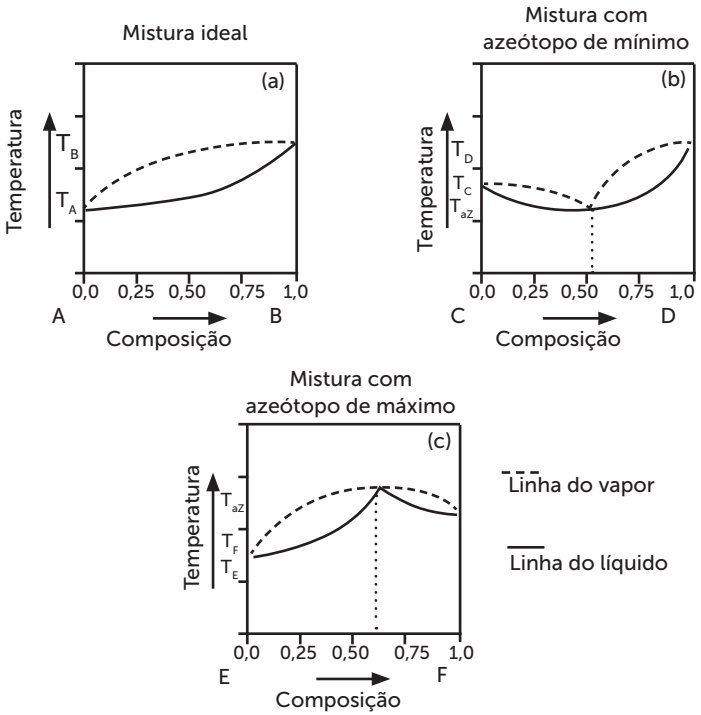
Você sabia que o etanol que abastece os nossos carros forma uma mistura azeotrópica com a água? Para maiores informações, acesse o link indicado. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/Processoproducaodeetanol2014.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

Assim sendo, o ponto de azeotropia é um local do diagrama onde as composições do líquido azeótropo e do vapor azeótropo são iguais. Outra característica de um azeótropo é que a composição do líquido e do vapor em equilíbrio com tal líquido é a mesma.

Os diagramas a seguir mostram a ausência do ponto de azeotropia e os dois tipos de azeótropo existentes.

A Figura 2.12 (a) representa o diagrama de fases *Txy* de uma mistura ideal de dois componentes, ou seja, sem formação de azeótropo. A Figura 2.12 (b) apresenta um diagrama *Txy* de uma mistura binária formando um azeótropo de máximo, sendo que a temperatura no azeótropo é maior do que as temperaturas de ebulição dos componentes, quando puros. A Figura 2.12 (c) mostra o diagrama *Txy* de uma mistura binária que forma um azeótropo de mínimo. Nele, podemos observar que que a temperatura de ebulição no azeótropo é menor do que as temperaturas de ebulição dos dois componentes, quando puros.

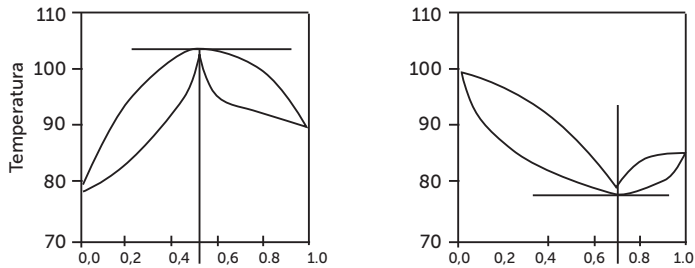
Figura 2.12 | Comparação entre uma mistura ideal, um azeótropo de mínimo e um azeótropo de máximo.



Fonte: <https://leandromaiafernandes.wordpress.com/2010/01/04/azeotropos-2/>. Acesso em: 23 jun. 2016.

A Figura 2.13 apresenta dois sistemas azeotrópicos, sendo o primeiro caracterizado por um azeótropo de máximo (temperatura de ebulição máxima) e o segundo, um azeótropo de mínimo (temperatura de ebulição mínima).

Figura 2.13 | Diagramas *Txy* de misturas binárias que formam azeótropos



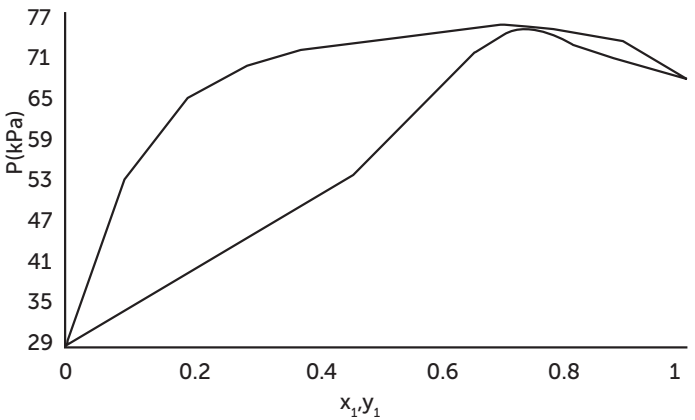
Fonte: <http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/destilacao/3_paginas_termo/3_2_destilacao_equilibrio_liquido_vapor.htm>. Acesso em: 23 jun. 2016.

Esses dois sistemas azeotrópicos apresentam azeótropos homogêneos, pois possuem linhas contínuas. A principal característica de um azeótropo homogêneo é que não é possível separar os dois componentes que compõem a mistura através de uma destilação convencional. Para que essa separação ocorra, temos que utilizar um desses três métodos relacionados a seguir:

- Destilação a vácuo: diminuindo-se a pressão na coluna, o ponto de azeotropia pode ser deslocado e, assim, providenciar uma separação melhor.
- Destilação azeotrópica: ocorre quando se adiciona um componente com o objetivo de se deslocar o ponto de azeotropia. A escolha desse componente deve considerar que durante a destilação ele saia em maior quantidade no topo da coluna.
- Destilação extrativa: ocorre quando se adiciona um componente com o objetivo de se deslocar o ponto de azeotropia, porém, ao contrário da destilação azeotrópica, a escolha desse componente deve considerar que durante a destilação ele saia em maior quantidade no fundo da coluna.

A Figura 2.14 representa um sistema azeotrópico heterogêneo. Nela, se observa que as linhas que constituem o diagrama são quebradiças. Um azeótropo heterogêneo pode ser separado em duas fases, isto é, através de duas colunas de destilação, pois esses sistemas costumam formar duas fases líquidas nas quais as composições são bastante diferentes.

Figura 2.14 | Diagrama Pxy de misturas binárias que formam azeótropo heterogêneo

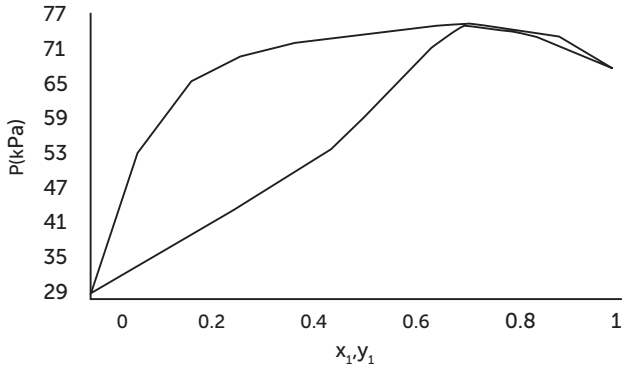


Fonte: elaborada pela autora.

Exemplificando

Analise o diagrama Pxy representado pela Figura 2.15 e tire suas conclusões sobre a classificação do azeótropo apresentado para a mistura de acetona (1) e ciclohexano (2) a uma temperatura de 45 °C.

Figura 2.15 | Diagrama *Pxy* para a mistura acetona (1) e ciclohexano (2) a 45 °C



Fonte: elaborada pela autora.

Analisando o diagrama apresentado pela Figura 2.15, podemos observar a presença de um azeótropo quando a pressão do sistema está em 75 kPa e ambas as frações das fases líquida e vapor têm o valor de 0,7. Podemos classificá-lo como sendo um azeótropo de máximo, por encontrar-se no ponto mais elevado da curva e possuir características heterogêneas, pois as linhas apresentam-se quebradiças, portanto, pode ser separado em duas fases, ou seja, por duas colunas de destilação, visto que formam duas fases líquidas com composições muito diferentes.

Sem medo de errar

Trabalhando em um laboratório de físico-química, você está encerrando os seus estudos sobre soluções não ideais como solicitado pelo seu gestor. Como última etapa desse estudo, você analisará o comportamento de uma mistura composta por metanol (1) e acetato de etila (2). Assim, você inseriu essa solução em um ebuliômetro a uma temperatura constante de 40 °C e variando a pressão do sistema conforme as pressões de vapor desses componentes na dada temperatura, que são de 24 kPa para o metanol e 40 kPa para o acetato de etila, coletou amostras das fases líquida e vapor a cada alteração de pressão obtendo as frações molares de ambas as fases em função do componente mais volátil da mistura, ou seja, o metanol.

Os resultados desse experimento são apresentados pela Tabela 2.7.

Assimile

A construção de um diagrama de fases é necessária para que se possa avaliar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura não ideal e, assim, concluir se há a presença de um azeótropo.

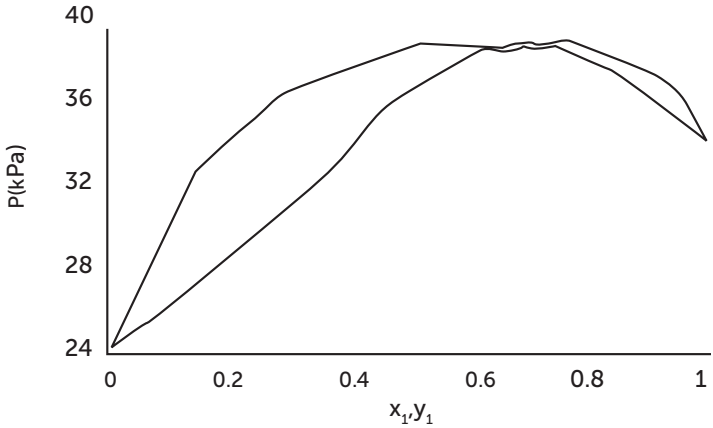
Tabela 2.7 | Resultados dos experimentos do equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol (1) e acetato de etila (2) a 40 °C.

P (kPa)	x_1	y_1
24	0,000	0,000
33	0,129	0,344
36	0,232	0,44
38	0,311	0,502
39	0,392	0,554
40	0,507	0,632
40	0,552	0,64
40	0,641	0,659
40	0,675	0,675
40	0,721	0,709
40	0,766	0,729
39	0,86	0,808
38	0,911	0,851
37	0,951	0,906
35	1,000	1,000

Fonte:elaborada pela autora.

Com os dados da Tabela 2.7, você plotou um diagrama Pxy, como mostra a Figura 2.16.

Figura 2.16 | Diagrama Pxy para a mistura metanol (1) e acetato de etila (2) a 40 °C



Fonte:elaborada pela autora.

Analisando o diagrama apresentado pela Figura 2.16, podemos observar a presença de um azeótropo quando a pressão do sistema está em 40 kPa e ambas as frações das fases líquida e vapor têm o valor de 0,675. Podemos classificá-lo como sendo um azeótropo de máximo, já que encontra-se no ponto mais elevado da curva e possui características heterogêneas, pois as linhas apresentam-se quebradiças, portanto, pode ser separado em duas fases, ou seja, por duas colunas de destilação, formando duas fases líquidas com composições muito diferentes. Dessa forma, você encerrou mais esse estudo solicitado pelo seu gestor com sucesso!

Avançando na prática

A produção do 2-etil-1-hexanol

Descrição da situação-problema

Você é o químico responsável pelo laboratório de físico-química de uma grande multinacional que produz 2-Etil-1-hexanol através da hidroformilação do heptano, obtendo-se, como produtos da reação, a água (1) e o 2-etil-1-hexanol (2). Problemas na produção foram detectados e a primeira providência a ser tomada é refazer os cálculos de equilíbrio líquido-vapor para essa mistura, que encontra-se a 130 °C e 1 bar. Dados: R=1,987 cal/mol.K. Sabendo que a

fração molar na fase líquida de 2-etil-1-hexanol nessa etapa da produção em questão é de 0,2, como você executará esse cálculo de modo a encontrar a composição molar na fase vapor?

Lembre-se

Para realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor é necessário calcular o coeficiente de atividade para os componentes da mistura na fase líquida.

Resolução da situação-problema

Para encontrar a fração molar na fase vapor, você deve realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor e, por se tratar de uma solução não ideal, deverá calcular os coeficientes de atividade das substâncias que compõem a mistura. Assim sendo, você concluiu que a equação de Wilson pode ser aplicada para o cálculo dos coeficientes de atividade dessa mistura e encontrou na literatura que os parâmetros de energia de interação entre os componentes para essa mistura binária são **a12 = 4319,063 *cal/mol*** e ***a*21 = 5979,228 *cal/mol***, sendo 1, o 2-etil-1-hexanol e 2, a água. Assim, podemos calcular os parâmetros binários da equação de Wilson, como mostra a Equação 2.39:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1}\exp\left(\frac{-a_{12}}{RT}\right) = \frac{18{,}07\,cm^3/mol}{98{,}22\,cm^3/mol}\exp\left(\frac{-4319{,}063\,cal/mol}{1{,}987\dfrac{cal}{mol\cdot K}\cdot 403{,}15K}\right) = 8{,}38\times10^{-4}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2}\exp\left(\frac{-a_{21}}{RT}\right) = \frac{98{,}22\,cm^3/mol}{18{,}07\,cm^3/mol}\exp\left(\frac{-5979{,}228\,cal/mol}{1{,}987\dfrac{cal}{mol\cdot K}\cdot 403{,}15K}\right) = 3{,}12\times10^{-3} \quad (2.39)$$

Agora, temos que calcular as pressões de vapor para ambos os componentes da mistura, conforme a equação de Antoine, como mostra a Equação 2.40:

$$\ln P_1^{vap}\left(mmHg\right) = A - \frac{B}{C+T(K)} = 18{,}3036 - \frac{3816{,}44}{-46{,}13+403{,}15} = 2026{,}15mmHg \quad (2.40)$$

Calculando os coeficientes de atividade, temos:

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1) - x_1\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right] = 0{,}22 \quad (2.41)$$

Agora, realizando o cálculo do equilíbrio, temos que a composição da fase vapor é:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{vap} \Rightarrow y_1 \cdot 750{,}06 = 0{,}22 \cdot 0{,}8 \cdot 2026{,}15 \Rightarrow y_1 = 0{,}48.$$
$$y_2 = 1 - y_1 \Rightarrow y_2 = 1 - 0{,}48 = 0{,}52. \quad (2.42)$$

Portanto, a composição da fase vapor é de 48% de água e 52% de 2-etil-1-hexanol.

Faça você mesmo

O acetato de etila é produzido através da esterificação do ácido acético com o etanol, obtendo-se como produtos da reação o acetato de etila (1) e a água (2). Problemas na produção foram detectados, sendo necessário calcular a fração molar da fase vapor dessa mistura que está a 80 °C e 1,15 bar e composição molar na fase líquida de acetato de etila (1) nesse estágio de separação é 0,7. Como você executará esse cálculo?

Dados: R=1,987 cal/mol.K.

Parâmetros	a_{12} (cal/mol)	a_{21} (cal/mol)
Wilson	1741,9252	2377,9564

	Volume molar (cm^3/mol)	Constantes Antoine		
		A	B	C
Acetato de etila	98,22	16,1516	2790,50	-57,15
Água	18,07	18,3036	3816,44	-46,13

Faça valer a pena

1. Para o sistema binário metanol (1)/acetato de metila (2), à pressão atmosférica de 101,325 kPa, contendo 20% do componente 1, a equação de Margules fornece uma correlação razoável para os coeficientes de atividade, sendo A = 2,771-0,00523 T. Além disso, a pressão de vapor do componente 1 pode ser calculada por: $\ln P_1^{vap} = 16{,}5785 - \frac{3638{,}27}{T + 239{,}5}$, onde T = 340,45 K e as pressões de vapor estão em kPa. Dado: equação de Margules para o componente mais volátil $ln\ \gamma_1 = Ax_2^2$.

Assinale a alternativa que apresenta o valor da fração molar na fase gasosa para o componente 1.

a) 0,44.
b) 0,56.
c) 1,00.
d) 0,00.
e) 0,76.

2. Qual é a composição na fase vapor de um sistema metanol (1)/água (2) contendo 70% de metanol, a 70 °C e 1 atm, utilizando a equação de van Laar (α = 0,3861; β = 0,2439)? Dados: $P_1^{vap} = 1,23atm$ e $P_2^{vap} = 0,31atm$.

Equações de van Laar: $\ln\gamma_1 = \dfrac{\alpha}{\left[1+\dfrac{\alpha}{\beta}\dfrac{x_1}{x_2}\right]^2}$ e $\ln\gamma_2 = \dfrac{\beta}{\left[1+\dfrac{\beta}{\alpha}\dfrac{x_2}{x_1}\right]^2}$.

a) $y_1 = 0,50$ e $y_2 = 0,50$.
b) $y_1 = 0,93$ e $y_2 = 0,06$.
c) $y_1 = 0,06$ e $y_2 = 0,93$.
d) $y_1 = 1,00$ e $y_2 = 0,00$.
e) $y_1 = 0,30$ e $y_2 = 0,70$.

3. Marque a alternativa que apresenta a composição molar na fase vapor de um sistema clorofórmio (1) /metanol (2) contendo 70% de metanol a 65, 25 °C e 1,5 atm. Dados: $P_1^{vap} = 1,14atm$, $P_2^{vap} = 1,03atm$, $\gamma_1 = 1,20$ e $\gamma_2 = 1,09$.

a) $y_1 = 0,50$ e $y_2 = 0,50$.
b) $y_1 = 1,00$ e $y_2 = 0,00$.
c) $y_1 = 0,63$ e $y_2 = 0,37$.
d) $y_1 = 0,37$ e $y_2 = 0,63$.
e) $y_1 = 0,30$ e $y_2 = 0,70$.

Referências

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2008.

_____. **Físico-química**: fundamentos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

BALL, D. W. **Físico-química**, v. 1. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos, 2008.

_____. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1988.

MOORE, K. L. **Embriologia básica**. Rio de Janeiro: Interamericana, 1976.

NETZ, P. A; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química**. Porto Alegre: Artmed, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Diagramas de fases

Convite ao estudo

Nos nossos estudos da disciplina de Físico-química II, aprendemos sobre o equilíbrio das soluções ideais, conhecemos as Leis de Dalton, Raoult e Henry, as propriedades coligativas, bem como o cálculo do equilíbrio líquido-vapor dessas soluções. Aprendemos, também, sobre o equilíbrio das soluções não ideias, estudando os conceitos de atividade, fugacidade e azeotropia, assim como aprendemos a calcular o fator de Van't Hoff, o coeficiente de fugacidade e o equilíbrio líquido-vapor considerando a não idealidade da solução.

Nesta terceira unidade, vamos aprender a construir, interpretar e utilizar os diagramas de fases. Eles são de fundamental importância para que possamos analisar e compreender qual método de separação deverá ser utilizado para separar os componentes presentes em uma determinada solução, seja ela binária ou multicomponente, perante o comportamento termodinâmico apresentado pelo equilíbrio de fases dessa solução. Os diagramas de fases utilizados no projeto de colunas de destilação dos mais diversos tipos e colunas de extração por solvente, sendo a sua construção o primeiro passo para o projeto dessas colunas. Qualquer falha em sua construção implicará diretamente no projeto do equipamento, acarretando grandes prejuízos.

Nessas circunstâncias e compreendendo a importância do tema, temos como **competência** conhecer e aplicar o equilíbrio de soluções ideais, não ideais e de fases condensadas, bem como os diagramas de fases; e como **objetivos de aprendizagem**: (1) conhecer as mudanças de estado envolvidas em um diagrama de fases; (2) aprender a construir um diagrama temperatura -composição; (3) aplicar a regra da alavanca em um diagrama temperatura-composição; (4) saber interpretar um diagrama líquido – líquido; (5) aplicar a regra

da alavanca em um diagrama líquido-líquido; (6) conhecer as características e variáveis de uma coluna de destilação fracionada; e, finalmente, (7) determinar o número de estágios teóricos utilizando o método de McCabe-Thiele.

Uma grande indústria petroquímica contratará um químico para atuar em uma das suas unidades e você se candidatou a essa vaga de emprego. Você foi chamado para participar do processo seletivo, foi muito bem na primeira fase e passou para a segunda. Essa fase será composta por uma dinâmica de grupo na qual terá de demonstrar conhecimentos sobre os processos de fabricação da empresa e, por isso, você precisa se preparar! Você já sabe que essa empresa produz diversos hidrocarbonetos, como: metano, etano, propano, butano, pentano, etino e propino, assim como substâncias aromáticas, como os BTX, ou seja, benzeno, tolueno e xileno. Mas você sabe como essas substâncias são fabricadas? Qual é a importância dos diagramas de fases na fabricação dessas substâncias? Quais métodos de separação são utilizados?

Essas e outras perguntas você será capaz de responder ao concluir os estudos desta unidade. Bons estudos!

Seção 3.1

Mudanças de fases

Diálogo aberto

Compreender as condições nas quais ocorrem as mudanças de fase de uma determinada substância é de fundamental importância para o estudo e a interpretação dos diagramas de fases, pois os diversos estados de uma substância são representados em sua construção através de subdivisões, assim como as condições de pressões e temperaturas para ocorrerem as mudanças de fases. Sabendo que os diagramas de fases são utilizados para representar o comportamento termodinâmico do equilíbrio de fases de uma solução ou substância pura, temos as mudanças de estados envolvidas, que estão entre as fases líquida e vapor, portanto, é importante estudarmos os diferentes conceitos de líquido sub-resfriado, comprimido, saturado, vapor saturado, superaquecido e gás.

Podemos estudar essas mudanças de estado através das curvas de aquecimento e resfriamento, que descrevem o comportamento de uma mistura perante à mudança de fase em função da temperatura e do tempo sob uma determinada pressão, bem como em função do Diagrama de Mollier, que apresenta as mudanças de fases da substância em questão e as condições (pressão e temperatura) e propriedades termodinâmicas envolvidas, sendo assim largamente utilizado no cálculo e na representação dos ciclos de potência e refrigeração.

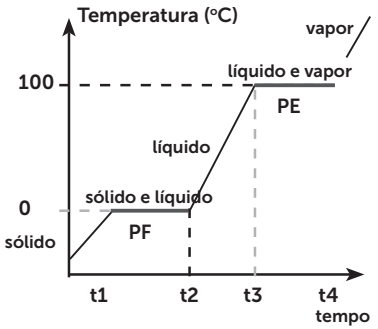
Na segunda fase do processo seletivo você terá que apresentar conhecimentos sobre os produtos fabricados pela empresa. Durante as suas pesquisas, você constatou que um dos subprodutos da empresa é o metano. Na indústria petroquímica, o metano pode ser obtido através da pirolise da nafta, que é um produto proveniente do refino do petróleo e utilizado na fabricação de diversas matérias-primas que serão empregadas, posteriormente, na fabricação de plásticos, por exemplo. Mas qual é a principal aplicação do metano em uma indústria petroquímica? Como a mudança de fases está diretamente relacionada a essa substância?

Aplicando os conceitos vistos nesta seção, você resolverá muitos problemas relacionados à interpretação dos diagramas de fases, provenientes do equilíbrio de fases das mais diversas soluções. Pronto para aprender esses conceitos? Bons estudos!

Não pode faltar

Uma transição de fase é a conversão de uma fase em outra e ocorre em função de um determinado conjunto de temperatura e pressão. A Figura 3.1 mostra a curva de aquecimento de uma substância pura, na qual no estado sólido, ao receber calor, ocorre um aumento da energia cinética das partículas à medida que a temperatura aumenta. O aumento do fornecimento de calor acarreta na separação das partículas e no rompimento da estrutura organizada, e o sólido então se funde (sólido + líquido). Durante a fusão, a temperatura se mantém constante (ponto de fusão) para as substâncias puras, até ocorrer toda mudança total de fase; no caso da água, esta ocorre a 0 °C à pressão de 1 atm.

Figura 3.1 | Curva de aquecimento de uma substância pura



Fonte: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/upload/conteudo/graficos-de-misturas.jpg>. Acesso em: 8 mar. 2016.

Um critério bastante importante dentro deste contexto é evidenciar a importância da pressão e da temperatura na mudança de fase de uma substância pura. Um bom exemplo do cotidiano é pensar que, à pressão atmosférica, a água a 120 °C está no estado gasoso, porém, dentro de uma panela de pressão, se encontra em estado líquido, porque a pressão interna na panela é maior. Isso evidencia que a temperatura e a pressão influenciam diretamente no estado de uma substância pura.

Dessa forma, precisamos subdividir o estado líquido em três categorias: líquido sub-resfriado, líquido comprimido e líquido saturado; e o estado gasoso em outras três categorias: vapor saturado, vapor superaquecido e gás. Vamos identificar cada uma delas? Antes disso, precisamos entender o conceito de saturação. A saturação representa a condição de pressão e temperatura na qual uma substância pura muda de estado, por exemplo, sabemos que a água pode entrar em ebulição a 100 °C à pressão ambiente, portanto, nesse caso, a condição de saturação é de 100 °C e 1 atm, isto é, abaixo dessa condição, a água se encontra no estado líquido e, acima dessa condição, a água está em estado gasoso.

Assim, considere agora que temos água no estado líquido a 1 atm e 20 °C, conforme o exemplo acima. Podemos observar que a água está na mesma pressão de saturação, porém, em uma temperatura muito abaixo da saturação, portanto, está no estado de líquido sub-resfriado. **Líquido sub-resfriado** é aquele que está a uma temperatura inferior à temperatura de saturação a uma dada pressão.

Agora, considere que a água está a 100 °C e a 5 atm, tendo o exemplo acima como referência. A pressão está muito maior que a pressão de saturação, portanto, a água está no estado de **líquido comprimido**, ou seja, líquido comprimido é aquele que está a uma pressão superior à pressão de saturação, a uma dada temperatura.

Continuando o nosso raciocínio, vamos fornecer calor à nossa água a 1 atm e 20 °C. Esse calor fornecido causará o aumento da vibração das moléculas, e o volume específico (volume/massa) aumentará ligeiramente, elevando a temperatura da água a uma pressão constante. À medida que o calor é fornecido, a temperatura aumenta até 100 °C. Neste ponto, temos o **líquido saturado,** e qualquer adição de calor provocará a passagem do estado líquido para o de vapor, a chamada vaporização. Quando a água atingir 100 °C, se iniciará o processo de mudança de fase, caracterizada pelo líquido possuir bolhas de vapor em sua composição, denominado líquido saturado, que é água líquida e está na temperatura e na pressão de saturação, sendo que a saturação é dependente de um conjunto entre pressões e temperaturas. O contínuo fornecimento de calor faz com que a vaporização permaneça até que a última gota de líquido seja convertida em vapor. O chamado **vapor saturado** é quando se tem somente vapor na temperatura e pressão de saturação. Nesse

ponto, temos vapor, que contém gotículas de água, no limite com a fase líquida, ou seja, qualquer perda de calor faz com que o vapor condense. Durante a vaporização, a temperatura se mantém constante (temperatura de ebulição, PE). O ponto de ebulição (PE), ou temperatura de ebulição, é a temperatura na qual existe um equilíbrio entre as fases líquida e vapor, no caso da água é 100 °C a 1 atm. É quando a água está fervendo em uma panela.

Após o término da vaporização, o fornecimento de calor faz com que a temperatura e o volume do vapor aumentem. O chamado **vapor superaquecido** é um vapor com uma temperatura superior à temperatura de saturação. Nesse caso, o vapor não está prestes a condensar. Se o aquecimento continuasse, teríamos o que é chamado de **gás**, que ocorre a uma temperatura muito maior que a temperatura de saturação.

Assimile

Temperatura de saturação: é a temperatura na qual ocorre a vaporização a uma dada pressão, chamada de pressão de saturação.

Assimile

Líquido sub-resfriado: é um líquido à temperatura inferior à temperatura de saturação a uma dada pressão.

Líquido comprimido: é um líquido à pressão superior à pressão de saturação a uma dada temperatura.

Líquido saturado: é um líquido que está na temperatura e na pressão de saturação.

Vapor saturado: é um vapor que está na temperatura e na pressão de saturação.

Vapor superaquecido: vapor com uma temperatura superior à temperatura de saturação a uma dada pressão.

Gás: está a uma temperatura muito maior que a temperatura de saturação.

Reflita

As usinas termoelétricas utilizam o vapor superaquecido ao invés de vapor saturado produzido em uma caldeira para girar uma turbina e produzir energia elétrica. Qual será o motivo dessa escolha?

Já foi mencionado que uma substância a uma determinada pressão entra em ebulição à condição de saturação. Assim, pode-se controlar a temperatura de ebulição de uma substância por meio apenas do controle da pressão. Agora, veremos alguns exemplos.

Considerando o fluido refrigerante 134A (usado como fluido refrigerante em geladeiras) na fase líquida a 25 °C, em um frasco fechado a alta pressão. Se o frasco for aberto lentamente, a pressão no frasco começará a cair até atingir a pressão atmosférica, e poderá ser observado que a temperatura do frasco irá cair rapidamente. Quando a pressão estiver a 1 atm, a temperatura de saturação do refrigerante será de -26 °C e ficará nessa temperatura até que todo líquido evapore.

O nitrogênio líquido é muito utilizado em estudos que requerem baixas temperaturas, como em procedimentos médicos e em indústrias químicas. A 1 atm, a temperatura de saturação do nitrogênio é -196 °C. O nitrogênio líquido, ao evaporar, mantém sua temperatura constante a -196 °C. Então, colocando-se o material que deve ser conservado em um banho de nitrogênio líquido aberto a atmosfera, qualquer absorção de calor fará com que ocorra a vaporização, o qual irá evaporar isotermicamente.

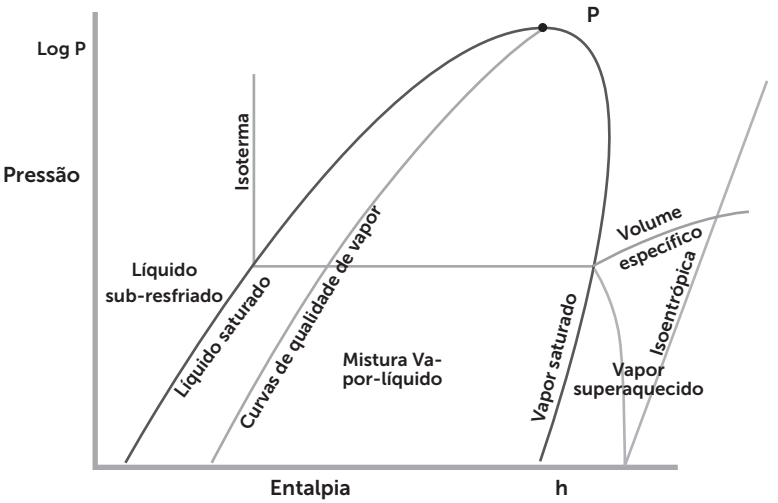
As caldeiras, muito utilizadas em usinas, como termoelétricas, são usadas para produção de vapor saturado, fornecendo energia térmica à água, com a queima de combustíveis. A caldeira geralmente vem acoplada a um superaquecedor, e este serve para aumentar a temperatura do vapor produzido na caldeira, garantindo maior eficiência no ciclo. Outro equipamento muito usado é o condensador. Para fazer a condensação gerando um líquido saturado, o resfriamento é feito com água do mar ou rios.

Outro equipamento que é muito utilizado em refrigeradores é o evaporador. No refrigerador, utilizam-se fluidos refrigerantes (como o tetrafluoretano, R-134A). O evaporador absorve calor da região a ser refrigerada e ocorre a vaporização do fluido refrigerante, em que ocorre a formação de um vapor saturado.

Para representar os estados de mudança de fases apresentados, é bastante comum utilizar o Diagrama de Mollier, que é um diagrama de fases no qual os dados termodinâmicos de uma substância ou mistura de substâncias são compilados, dando origem a uma

representação gráfica semilogarítmica, podendo ser modelado em um plano pressão versus entalpia (Pxh), ou temperatura versus entropia (Txs), sendo o primeiro a representação mais comum e utilizada. O Diagrama de Mollier é largamente utilizado no estudo de ciclo de potência e refrigeração, e o seu esboço pode ser representado pela Figura 3.2.

Figura 3.2 | Representação de um Diagrama de Mollier Pressão versus entalpia



Fonte: <https://es.wikipedia.org/wiki/Diagrama_Ph>. Acesso em: 17 jul. 2016.

O diagrama é composto por três divisões delimitadas pela curva de saturação, que possui o formato da letra U invertida, onde, à esquerda, localiza-se a região de líquido sub-resfriado e, ainda à esquerda, porém, em cima do "U", a região de líquido saturado. À direita, em cima do "U", a região de vapor saturado e, a seguir, vapor superaquecido. No interior do "U", temos a região que representa a mistura de líquido + vapor. A pressão está localizada na ordenada em escala logarítmica e a entalpia na abcissa. Na parte superior da curva, tem-se o ponto crítico (P).

Nesse diagrama também estão representadas as isotermas, nas quais a temperatura é constante; as isoentrópicas, onde a entropia é constante; o volume específico e as linhas que representam o título, ou seja, qual percentual de vapor está presente na mistura com o líquido.

Pesquise mais

Para você se aprofundar mais na matéria, leia o Capítulo 10 do livro Físico-química para estudar a parte introdutória sobre as transformações físicas das substâncias puras, e o item 10.1, sobre a estabilidade das fases.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 7. ed. São Paulo: LTC, 2003.

Leia também o Capítulo 3, itens 3.1 e 3.2, do livro Fundamentos da termodinâmica clássica, para estudar mais sobre as substâncias puras e os equilíbrios de fases vapor-líquido-sólido numa substância pura.

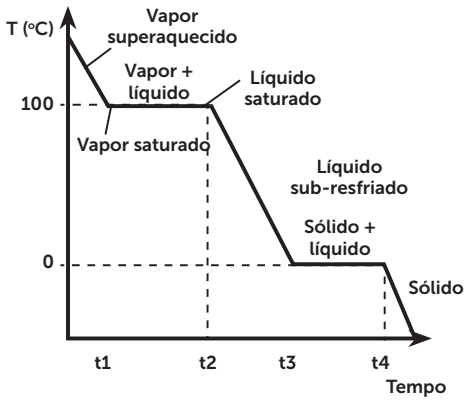
WYLEN, G. V.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 2012.

Exemplificando

Na Figura 3.3, observamos um esquema da curva de aquecimento de uma substância. Faça a curva de resfriamento da água indicando as temperaturas de mudanças de fases pertinentes.

Resposta: Ao retirar calor do vapor superaquecido de água, as moléculas de água diminuem sua energia cinética, aproximando-se umas das outras, diminuindo a temperatura até atingirem 100 °C (ponto de ebulição ou condensação), formando o vapor saturado que, ao retirar calor, formará uma mistura bifásica líquida e vapor à temperatura constante, na condensação. Continuando o resfriamento, a água líquida a 100 °C é um líquido saturado. Continuando o resfriamento, tem-se um líquido sub-resfriado e a temperatura diminui até atingir 0 °C (ponto de fusão ou solidificação) e ocorre a solidificação (formação de gelo a partir da água em estado líquido). Após isso, o gelo diminui sua temperatura com o resfriamento.

Figura 3.3 | Curva de resfriamento da água



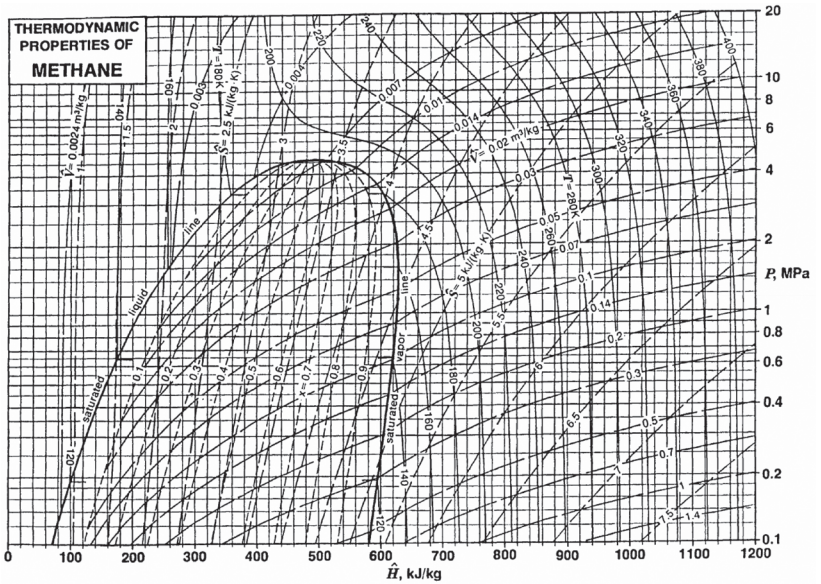
Fonte: <http://s3.static.brasilescola.uol.com.br/img/2015/03/curva-de-resfriamento.jpg>. Acesso em: 27 fev. 2016.

Sem medo de errar

Concorrendo a uma vaga de emprego que o tornará o químico de uma das unidades de uma grande empresa petroquímica, você precisa estudar sobre a fabricação e aplicação dos seus mais diversos produtos. Nesse momento, você está estudando o metano, que é produzido através da pirolise da nafta e, posteriormente, destilado, para que seja separado dos demais componentes da mistura.

O metano é largamente aplicado como fluido refrigerante na liquefação de gases por apresentar uma temperatura de ebulição de -161,5 °C. Lembre-se que fluidos refrigerantes possuem como característica principal baixíssimas temperaturas de ebulição. Dessa forma, vamos analisar os estados de mudança de fases do metano através de um Diagrama de Mollier, representado pela Figura 3.4.

Figura 3.4 | Diagrama de Mollier Pressão versus Entalpia para o Metano



Fonte: <http://www.docfoc.com/pressure-enthalpy-diagram-of-methane>. Acesso em: 17 jul. 2016.

Para realizar essa análise, vamos escolher a isoterma, que representa a temperatura de 140 K (-133,15 °C). Assim, podemos observar que, na dada temperatura, o metano encontra-se no estado de líquido sub-resfriado em uma faixa de pressão de 10 MPa a 0,67 MPa, onde ocorre a mudança de fase para líquido saturado. Conforme a

substância recebe calor, a entalpia aumenta, passando pelo estado de líquido + vapor à pressão e temperatura constante até se tornar vapor saturado. Incrementando um pouco mais o calor fornecido e, consequentemente, a entalpia, o metano se torna vapor superaquecido.

Atenção

Aprenda mais sobre o Diagrama de Mollier assistindo ao vídeo indicado. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=y23-alxmqjl>. Acesso em: 17 jul. 2016.

Avançando na prática

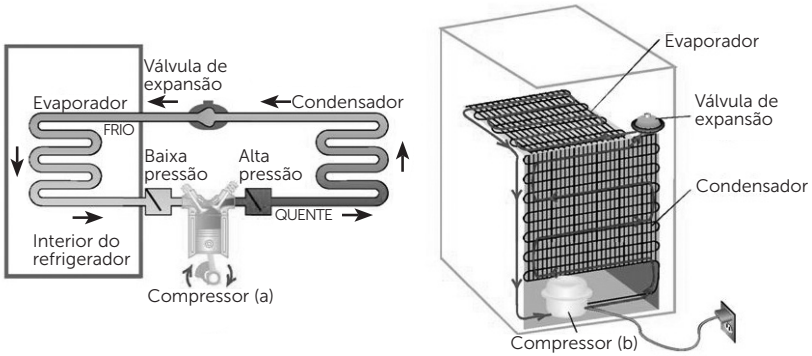
Mudanças de fases em um refrigerador

Descrição da situação-problema

Em um refrigerador doméstico comum, utilizam-se refrigerantes como R-134A (tetrafluoretano). O refrigerador apresenta quatro componentes principais: um compressor, um condensador, uma válvula de expansão e um evaporador, como mostrado na Figura 3.5. O condensador trabalha em alta pressão a cerca de 800 kPa e libera calor do refrigerante para o ar exterior da geladeira; o evaporador trabalha a baixas pressões de 120 kPa e absorve calor do ambiente dentro da geladeira, que é absorvido pelo refrigerante. O compressor tem a função de comprimir o refrigerante até atingir pressão do condensador, aumentando grandemente a temperatura nesta etapa; e a válvula de expansão tem a função de diminuir a pressão até atingir a baixa pressão do evaporador. Durante a passagem pela válvula de expansão, a temperatura do refrigerante diminui grandemente, sendo menor que a temperatura do local a ser refrigerado.

O refrigerante entra no compressor no estado 1 e sofre uma compressão, para a qual ocorre um aumento excessivo da temperatura (estado 2). O refrigerante entra no condensador no estado 2 e sai no estado 3 (alta pressão) como resultado da rejeição de calor para a vizinhança. O líquido do estado 3 entra em um tubo capilar (ou válvula de expansão), no qual ocorre uma expansão até diminuir a pressão até a pressão do evaporador (baixa pressão). No evaporador, ocorre absorção de calor do ambiente para o líquido refrigerante, ocorrendo a evaporação, que sai do estado 1 e o ciclo se refaz para o compressor. Relatar os fenômenos ocorridos em cada equipamento.

Figura 3.5 | Esquema de funcionamento de um refrigerador



Fonte: <http://images.slideplayer.com.br/16/5195449/slides/slide_9.jpg>. Acesso em: 08 mar. 2016.

Lembre-se

Líquido sub-resfriado: é um líquido à temperatura inferior à temperatura de saturação a uma dada pressão.

Líquido comprimido: é um líquido à pressão superior à pressão de saturação a uma dada temperatura.

Líquido saturado: é um líquido que está na temperatura e na pressão de saturação.

Vapor saturado: é um vapor que está na temperatura e na pressão de saturação.

Vapor superaquecido: vapor com uma temperatura superior à temperatura de saturação a uma dada pressão.

Resolução da situação-problema

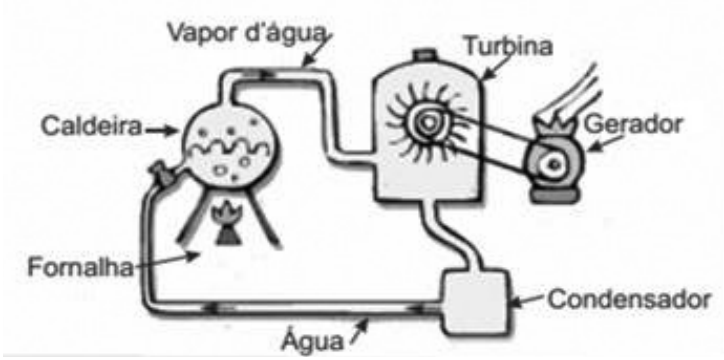
O evaporador absorve calor do interior da geladeira para que ocorra a vaporização do refrigerante a baixa pressão, formando um vapor saturado (estado 1). O vapor saturado entra no compressor e é comprimido até a pressão do condensador, ocorrendo um grande aumento da temperatura, produzindo um vapor superaquecido (estado 2). Em seguida, o refrigerante entra no condensador, que libera calor do refrigerante para o meio externo, assim, o vapor superaquecido perde calor, gerando um vapor saturado, que sofre condensação, formando um líquido saturado (estado 3). O líquido saturado passa pela válvula de expansão, sendo que a pressão diminui até a pressão do evaporador. Nessa etapa, a tempera-

tura do refrigerante cai grandemente, sendo inferior à temperatura do espaço refrigerado, ocorrendo a formação de uma mistura de líquido-vapor. Este retorna o ciclo para o evaporador.

Faça você mesmo

Discuta a mudança de fase envolvida na geração de energia através do vapor d'água utilizando óleo combustível ou biomassa. O ciclo pode ser representado pela Figura 3.6.

Figura 3.6 | Geração de energia elétrica através do vapor d'água



Fonte: <http://www.fisicaevestibular.com.br/Raciocinio/fisicatermica.html>. Acesso em: 17 jul. 2016.

Faça valer a pena

1. Julgue as seguintes afirmativas como falsas (F) ou verdadeiras (V):

I. Um líquido sub-resfriado é um líquido que está prestes a entrar em ebulição.

II. Um líquido saturado está no ponto de ebulição.

III. Um líquido comprimido tem o mesmo significado que um líquido saturado.

Assinale a alternativa correta:

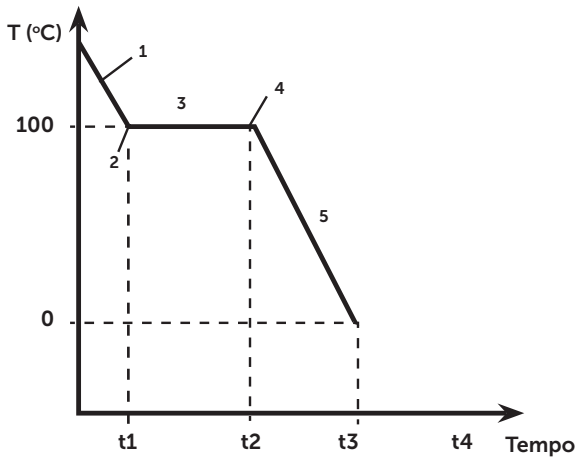
a) V – V – F.
b) V – V – V.
c) F – V – F.
d) F – F – V.
e) F – F – F.

2. Quando a água contida em uma panela entra em ebulição a 1 atm e 100 °C, ocorre a transformação de um _____ para um _____.

A alternativa que completa as lacunas corretamente é:

a) líquido comprimido - vapor saturado
b) líquido saturado - vapor superaquecido
c) líquido comprimido - vapor superaquecido
d) líquido sub-resfriado - vapor saturado
e) líquido saturado - vapor saturado

3. Considere uma curva de resfriamento da água:



Fonte: <http://s3.static.brasilescola.uol.com.br/img/2015/03/curva-de-resfriamento.jpg>. Acesso em: 27 fev. 2016.

Assinale a alternativa que mostra as fases da água durante o seu resfriamento.

a) 1 - Vapor superaquecido; 2 - vapor saturado; 3 - mistura vapor-líquido; 4 - líquido saturado; 5 - líquido sub-resfriado.
b) 1 - Vapor superaquecido; 2 - mistura vapor-líquido; 3 - vapor saturado; 4 - líquido sub-resfriado; 5 - líquido saturado.
c) 1 - Vapor superaquecido; 2 - vapor saturado; 3 - mistura vapor-líquido; 4 - líquido comprimido; 5 - líquido saturado.
d) 1 - Vapor superaquecido; 2 - líquido saturado; 3 - mistura vapor-líquido; 4 - vapor saturado; 5 - líquido sub-resfriado.
e) 1 - Vapor superaquecido; 2 - vapor saturado; 3 - líquido saturado; 4 - mistura vapor-líquido; 5 - líquido sub-resfriado.

Seção 3.2

Diagramas de temperatura – composição regra da alavanca

Diálogo aberto

Olá, aluno. Nós iniciamos esta unidade compreendendo os conceitos de líquido sub-resfriado, comprimido, saturado, como também vapor saturado, superaquecido e gás. Esses conceitos são fundamentais para o estudo e a interpretação dos diagramas de fases. Estudamos, também, essas mudanças de estado através das curvas de aquecimento e resfriamento, bem como através do Diagrama de Mollier, que apresenta as mudanças de fases de uma substância, as condições (pressão e temperatura) e as propriedades termodinâmicas envolvidas.

Nesta seção, conheceremos os diagramas de fases para o equilíbrio líquido-vapor de soluções binárias. Esses diagramas de fases são aplicados para auxiliar na interpretação do comportamento de uma solução binária. Com o auxílio desses diagramas, podemos observar se a separação das substâncias envolvidas na mistura é possível e como o equilíbrio líquido-vapor se comporta em função das condições do sistema (temperatura e pressão). Existem dois tipos de diagramas de fases: Pxy e o Txy, contudo, vamos priorizar o aprendizado do diagrama Txy, aprendendo a construí-lo, interpretá-lo e como aplicar a regra da alavanca nesse diagrama.

Você está empenhado em conquistar a vaga de emprego e se tornar o químico de uma das unidades de uma grande indústria petroquímica. Agora, você já sabe que o metano pode ser empregado como um refrigerante industrial e como ele se comporta. Seguindo com os seus estudos, você analisará a produção de butano e pentano, os quais também são substâncias provenientes da pirolise da nafta e utilizados como matéria-prima na fabricação de seus isômeros e hidrocarbonetos cíclicos. O butano e o pentano formam uma solução ideal, pois são bastante semelhantes quimicamente e, portanto, obedecem à Lei de Raoult. Como será o comportamento de

uma solução contendo 55% de butano e 45% de pentano em base molar a 350 kPa em função da temperatura? Como um diagrama de fases Txy poderá auxiliará nessa avaliação? Como construir esse diagrama? Será possível separar essas duas substâncias?

Vamos aprender a construir e interpretar um diagrama Txy, analisando o comportamento de soluções binárias em função da temperatura à pressão constante, bem como aplicar a regra da alavanca, calculando os percentuais de líquido e vapor diante do equilíbrio líquido-vapor da solução. Com esses conhecimentos, resolveremos o problema apresentado e muitos outros ao longo desta seção.

Bons estudos!

Não pode faltar

Em físico-química, diagramas de fases são gráficos que apresentam visualmente as condições termodinâmicas de diferentes fases em equilíbrio. Dentre essas condições termodinâmicas estão os efeitos da temperatura, pressão e composição nos tipos e números de fases que coexistentes no equilíbrio. Existem dois tipos de diagramas que são aplicados à representação gráfica do equilíbrio líquido-vapor: o diagrama Txy à pressão constante e o diagrama Pxy à temperatura constante. Nessa seção, vamos conhecer o diagrama Txy aprendendo a construí-lo e interpretá-lo, bem como aplicar a regra da cadeia.

Pesquise mais

Aprenda sobre os Diagramas Pxy consultando a seguinte bibliografia:
BALL, D. W. **Físico-química**. São Paulo: Cengage Learning, 2005. p. 174-176.

Os diagramas de fases são predominantemente apresentados na forma Txy, pois são fundamentais ao projeto de colunas de destilação que, em sua maioria, operam à pressão constante. Esses diagramas são construídos em função de uma solução binária e destacam o componente mais volátil da solução. Em posse desse diagrama, é possível identificar visualmente o comportamento da solução, a faixa de temperatura em que ocorrerá a separação e a concentração das substâncias envolvidas no equilíbrio. Dessa forma, qualquer equívoco cometido na construção de um diagrama Txy acarretará a uma falsa interpretação do comportamento do equilíbrio líquido-vapor,

levando a imperfeições no projeto do equipamento de separação envolvido e, consequentemente, prejuízos financeiros e substâncias com concentrações inadequadas.

Assimile

Os diagramas Txy são construídos a uma pressão constante e largamente aplicados ao projeto de colunas de destilação.

Já sabemos que o equilíbrio das soluções ideais obedece às Leis de Dalton e Raoult. Sendo assim, necessitaremos aplicar esses conceitos na construção desse diagrama. Vamos acompanhar a construção desse diagrama tomando como exemplo uma solução ideal composta por acetonitrila (1) e nitrometano (2), que terá seu equilíbrio líquido-vapor estudado a uma pressão de 70 kPa. Para iniciar a construção do diagrama, temos que definir a faixa de temperatura na qual ocorrerá o equilíbrio líquido-vapor da mistura, ou seja, quais são as temperaturas de saturação das duas substâncias a 70 kPa. Para isso, vamos utilizar a Equação de Antoine, vista na Seção 1.1 e, para isso, necessitaremos das constantes de equação, que podem ser extraídas de Smith, Van Ness e Abbott (2007). Assim, as seguintes temperaturas de saturação serão obtidas para a acetonitrila (1) (Equação. 3.1) e nitrometano (2) (Equação. 3.2).

$$\ln P_1^{vap} = 14{,}895 - \frac{3413{,}1}{T(°C) + 250{,}523} \Rightarrow 70kPa = 14{,}895 - \frac{3413{,}1}{T(°C) + 250{,}523} \quad (3.1)$$

$$T = 70{,}06\ °C$$

$$\ln P_2^{vap} = 14{,}895 - \frac{3413{,}1}{T(°C) + 250{,}523} \Rightarrow 70kPa = 14{,}7513 - \frac{3331{,}7}{T(°C) + 227{,}6} \quad (3.2)$$

$$T = 89{,}62\ °C$$

Agora que já sabemos que à pressão constante de 70 kPa o equilíbrio líquido-vapor da solução ideal composta por acetonitrila (1) e nitrometano (2) ocorre entre as temperaturas de saturação, que são 70,06 °C e 89, 62 °C, vamos montar uma tabela e calcular os dados necessários para a construção do diagrama Txy. Na primeira coluna da tabela, insira valores de temperatura que estejam entre as temperaturas de saturação calculadas. Vale lembrar que, quanto mais valores, maior será a precisão do diagrama. Na segunda e terceira colunas, calcule as pressões de saturação para cada temperatura utilizando a Equação

de Antoine, no caso de a solução em questão usar as Equações 3.1 e 3.2. Na quarta coluna, calcular a fração molar do componente mais volátil na fase líquida através da Lei das Pressões Parciais de Dalton, vista na Seção 1.4, e, por fim, na última coluna, calcular a fração molar do componente mais volátil na fase vapor através do equilíbrio de soluções ideais, visto também na Seção 1.4. A Tabela 3.1 mostra todos os dados calculados, bem como a estrutura da tabela.

Reflita

Você lembra por que uma solução ideal obedece à Lei de Raoult? Quais são as diferenças entre as soluções ideais e não ideais? Por que uma solução contendo acetonitrila e nitrometano pode ser considerada ideal? Reflita e relembre esses conceitos consultando a referência a seguir:

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**: fundamentos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

Tabela 3.1 | Tabela utilizada para a construção do Diagrama Txy Acetonitrila(1)/ Nitrometano(2)

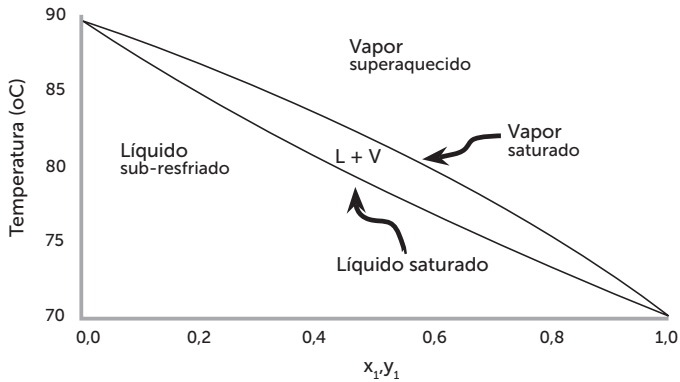
T (°C)	P_1^{vap} (kPa) Eq. (3.1)	P_2^{vap} (kPa) Eq. (3.2)	x_1 $x_1 = \frac{P - P_2^{vap}}{P_1^{vap} - P_2^{vap}}$	y_1 $y_1 = \frac{P_1^{vap} \cdot x_1}{P}$
70,06	70,00	35,11	1,00	1,00
73,97	79,59	40,59	0,75	0,86
75,93	84,76	43,59	0,64	0,78
77,88	90,21	46,76	0,53	0,69
79,84	95,93	50,12	0,43	0,59
81,80	101,95	53,67	0,34	0,49
83,75	108,26	57,43	0,25	0,38
85,71	114,89	61,40	0,16	0,26
87,66	121,83	65,58	0,08	0,14
89,62	129,11	70,00	0,00	0,00

Fonte: elaborada pela autora.

Após a construção da Tabela 3.1, podemos construir o Diagrama Txy. Para isso, os valores de temperatura devem ser inseridos na

ordenada (eixo y) e ambos os valores das frações molares nas fases líquida e vapor na abscissa (eixo x). Assim, obtemos o Diagrama Txy, conforme a Figura 3.7.

Figura 3.7 | Diagrama Txy para uma solução ideal composta por acetonitrila (1) e nitrometano (2)

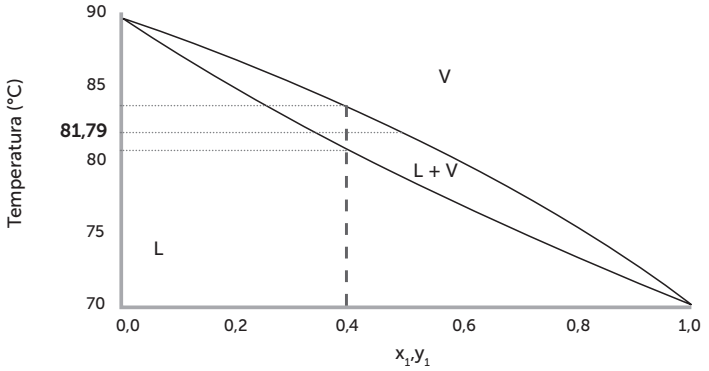


Fonte: elaborada pela autora.

Após a construção do diagrama Txy, podemos observar as regiões que os formam. Temos que, em cima da linha superior, encontra-se o estado de vapor saturado, conhecido também como curva do ponto de orvalho, e acima dessa curva temos a região de vapor superaquecido. O ponto de orvalho é determinado quando a primeira gota de líquido se faz presente no sistema. Na linha inferior, encontra-se o estado de líquido saturado, também conhecida como curva do ponto de bolha, e abaixo dessa curva temos a região de líquido sub-resfriado. O ponto de bolha é determinado quando a primeira bolha de vapor se faz presente. Entre as duas curvas, temos a coexistência líquido-vapor.

Vamos pensar nesse momento que queremos analisar o comportamento de uma solução contendo 40% de acetonitrila (1) e 60% de nitrometano (2) em base molar. Como o diagrama destaca os dados do componente mais volátil, vamos marcar a fração molar 0,4, que corresponde aos 40% de acetonitrila em base molar no diagrama até a curva do ponto de orvalho, conforme a Figura 3.8.

Figura 3.8 | Análise do comportamento de uma solução ideal em um digrama Txy a uma dada concentração

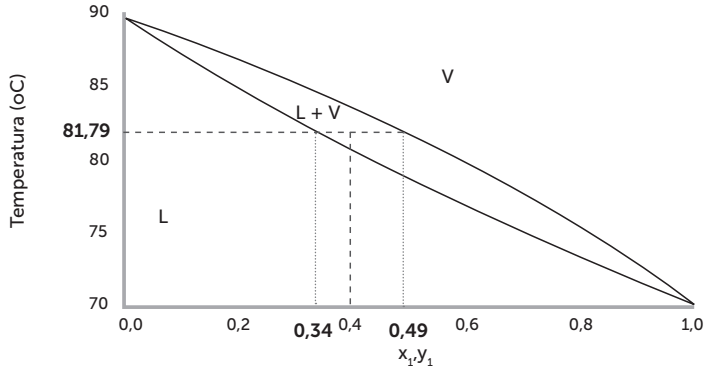


Fonte: elaborada pela autora.

Analisando a Figura 3.8, podemos observar que, na temperatura de 80,5 °C, a solução encontra-se no estado de líquido saturado, ou seja, a solução está iniciando a evaporação. Elevando a temperatura do sistema para 81,79 °C, poderemos verificar a ocorrência do equilíbrio líquido-vapor, pois ambas as fases coexistem nessa temperatura, sendo possível separar os dois componentes presentes na mistura. Aumentando um pouco mais a temperatura do sistema para 83,5 °C, podemos notar a presença somente da fase vapor. Para que a separação das duas substâncias que compõem a solução ocorra, é necessária a presença de ambas as fases.

Conforme a Figura 3.9, podemos observar que, se traçarmos uma linha que faça uma ligação entre as curvas de ponto de bolha e orvalho a uma determinada temperatura, estaremos "amarrando" as duas fases coexistentes no equilíbrio líquido-vapor. Essa linha é denominada linha de amarração. Ela é utilizada para determinar a composição da solução no equilíbrio a uma dada temperatura. Assim, seguindo o exemplo proposto, temos que, quando uma solução contendo 40% de acetonitrila (1) e 60% de nitrometano (2), em base molar, atingir a temperatura de 81,79 °C e suas fases líquido e vapor estiverem em equilíbrio, a fase líquida será composta por 34% de acetonitrila (1) e 66% de nitrometano (2), e a fase vapor será composta por 49% de acetonitrila e 51% de nitrometano (2).

Figura 3.9 | Linha de amarração em um digrama Txy a uma dada concentração



Fonte: elaborada pela autora.

Pronto! Já sabemos como encontrar a composição de uma solução no equilíbrio líquido-vapor através do diagrama Txy, mas ainda precisamos saber qual é o percentual de ambas as fases nesse sistema. Para descobrir esses percentuais, podemos utilizar a regra da alavanca, a qual é dada pelas Equações 3.3 e 3.4, que representam os percentuais contidos na fase líquida e na fase vapor, respectivamente, no equilíbrio líquido-vapor de uma solução.

$$\%L = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%V = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde z_1 é a fração molar do componente mais volátil que compõe a solução no equilíbrio; x_1 é a fração molar do componente mais volátil na fase líquida; y_1 é a fração molar do componente mais volátil na fase vapor; $\%L$ é o percentual de líquido contido no equilíbrio líquido vapor; e $\%V$ é o percentual de vapor contido no equilíbrio líquido vapor.

Exemplificando

Calcule os percentuais das fases líquida e vapor que compõem o equilíbrio de uma solução ideal equimolar de acetonitrila (1) e nitrometano (2), em base molar, a 81,79 °C, através do diagrama Txy apresentado na Figura 3.9.

Resposta:

Aplicando a regra da alavanca no exemplo proposto de uma solução contendo 40% de acetonitrila (1) e 60% de nitrometano (2), em base molar, a 81,79 °C, temos que $z_1 = 0{,}4$, $x_1 = 0{,}34$ e $y_1 = 0{,}49$. Inserindo esses dados nas equações 3.3 e 3.4, obteremos os seguintes resultados:

$$\%L = \frac{0{,}49 - 0{,}4}{0{,}49 - 0{,}34} \times 100 = 60\% \qquad \%V = \frac{0{,}4 - 0{,}34}{0{,}49 - 0{,}34} \times 100 = 40\%$$

Portanto, temos que, à temperatura de 81,79 °C, uma solução contendo 40% de acetonitrila (1) e 60% de nitrometano (2), em base molar, possui o equilíbrio líquido vapor composto por 60% de líquido e 40% de vapor.

Sem medo de errar

Seguindo com os seus estudos, visando conseguir a vaga de emprego para se tornar o químico de uma grande multinacional, você analisará a produção de butano e pentano sabendo que essa solução obedece à Lei de Raoult e é composta por 55% de butano (1) e 45% de pentano (2), em base molar, e está a uma pressão constante de 350 kPa. Primeiramente, vamos construir o diagrama Txy e, para isso, precisaremos descobrir quais são as temperaturas de saturação das substâncias envolvidas na mistura a dada pressão. Dessa forma, as temperaturas de saturação são dadas pelas equações 3.5 e 3.6.

Atenção

Para encontrar as temperaturas de saturação das substâncias que compõem a solução a ser analisada, utiliza-se a equação de Antoine. Suas constantes podem ser extraídas da obra *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, dos autores J. M. Smith, C. H. Van Ness e M. M. Abbott (2007).

$$\ln P_1^{vap} = 13{,}6608 - \frac{2154{,}7}{T(°C) + 238{,}789} \Rightarrow 350kPa = 13{,}6608 - \frac{2154{,}7}{T(°C) + 238{,}789} \quad (3.5)$$

$$T = 37{,}35\ °C$$

$$\ln P_2^{vap} = 13{,}7667 - \frac{2451{,}88}{T(°C) + 232{,}014} \Rightarrow 350kPa = 13{,}7667 - \frac{2451{,}88}{T(°C) + 232{,}014} \quad (3.6)$$

$$T = 78{,}01\ °C$$

Após encontrar as temperaturas de saturação que determinam os limites mínimo e máximo do diagrama, vamos construir a tabela que dará origem ao diagrama Txy.

Tabela 3.2 – Tabela utilizada para a construção do Diagrama Txy Butano(1)/Pentano(2)

T (°C)	P_1^{vap} (kPa)	P_2^{vap} (kPa)	x_1	y_1
37,35	350,00	106,09	1,00	1,00
41,42	391,95	121,47	0,84	0,95
45,48	437,51	138,52	0,71	0,88
49,55	486,86	157,37	0,58	0,81
53,61	540,16	178,13	0,47	0,73
57,68	597,60	200,94	0,38	0,64
61,75	659,34	225,91	0,29	0,54
65,81	725,54	253,17	0,20	0,42
69,88	796,39	282,85	0,13	0,30
73,94	872,04	315,09	0,06	0,16
78,01	952,65	350,00	0,00	0,00

Fonte: elaborada pela autora.

Construindo o gráfico a partir da Tabela 3.2, teremos o diagrama Txy, representado pela Figura 3.10.

Lembre-se de que o diagrama é construído utilizando os dados da substância mais volátil que compõe a mistura. Vamos inserir o valor de 55% molar de butano no diagrama e analisar o comportamento da solução, conforme a Figura 3.10. Pelo diagrama, observamos que a evaporação da mistura se inicia à temperatura de 50,8 °C, onde há somente uma fase contendo líquido saturado; à temperatura de 54,5 °C, a mistura apresenta-se em equilíbrio líquido-vapor, sendo que, visualmente, uma quantidade maior de líquido compõe essa região bifásica. Elevando um pouco mais a temperatura, ocorrerá maior evaporação da mistura, aumentando a quantidade de vapor na região bifásica e, finalmente, à temperatura de 61,5 °C, existirá somente uma fase contendo vapor saturado.

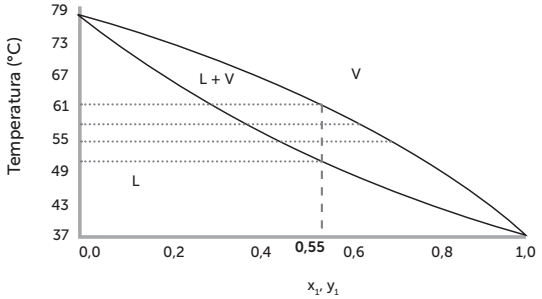
Supondo que a separação da mistura ocorrerá à temperatura de 57,68 °C e à pressão constante de 350 kPa, vamos calcular os percentuais de líquido e vapor coexistentes na região bifásica que está em equilíbrio e, para isso, é necessário utilizar a regra da alavanca. Traçando uma linha de amarração que corta o diagrama nessa temperatura, conforme Figura 3.11, temos que $z_1 = 0{,}55$, $x_1 = 0{,}38$ e $y_1 = 0{,}64$. Inserindo esses dados nas equações 3.7 e 3.8, obteremos os seguintes resultados:

$$\%L = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1} \times 100 = \frac{0{,}64 - 0{,}55}{0{,}64 - 0{,}38} \times 100 = 34{,}6\% \qquad (3.7)$$

$$\%V = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} \times 100 = \frac{0{,}55 - 0{,}38}{0{,}64 - 0{,}38} \times 100 = 65{,}4\% \quad (3.8)$$

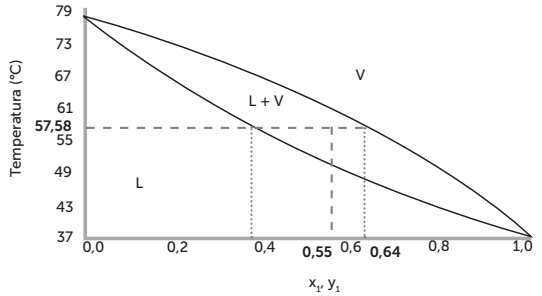
Assim sendo, temos que, à temperatura de 57,68 °C, a região bifásica em equilíbrio líquido-vapor é composta por 34,6% de líquido e 65,4% de vapor.

Figura 3.10 | Análise do comportamento de uma solução ideal contendo butano e pentano em um digrama Txy à concentração de 55% de butano



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 3.11 | Linha de amarração em um digrama Txy à 55% molar de butano.



Fonte: elaborada pela autora.

Avançando na prática

Analisando o diagrama Txy de uma mistura composta por benzeno e etilbenzeno

Descrição da situação-problema

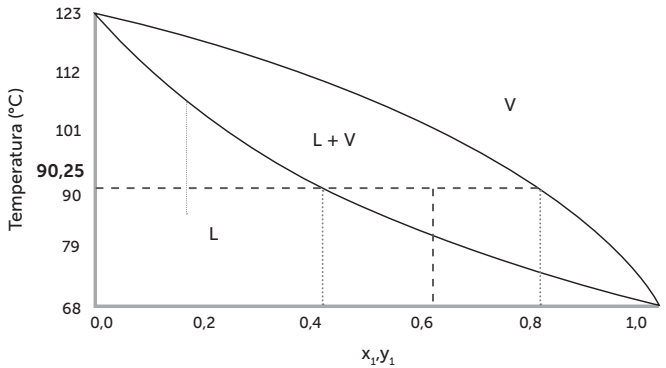
Uma mistura ideal, composta por 60% de benzeno e 40% de etilbenzeno, em base molar, necessita ser separada a uma temperatura de 90,25 °C e à pressão constante de 70 kPa. Como químico da empresa, você precisará analisar como o equilíbrio líquido-vapor dessa

mistura se comportará na dada temperatura. Para isso, você sabe que é necessário um diagrama Txy, e por esse motivo já o construiu e traçou a linha de amarração, conforme a Figura 3.12. A separação dessa mistura é possível na dada temperatura? Qual é a composição da região bifásica?

Lembre-se

A construção de um diagrama Txy se inicia encontrando as temperaturas de saturação das substâncias que compõem a solução a ser analisada. Para isso, utiliza-se a Equação de Antoine. Suas constantes podem ser extraídas de Smith, Van Ness e Abbot (2007). Posteriormente, monte uma tabela conforme exemplificado pela Tabela 3.1 e construa o diagrama.

Figura 3.12 | Linha de amarração em um digrama Txy à 60% molar de benzeno



Fonte: elaborada pela autora.

wwwwPara que a separação da mistura ocorra, é necessário que as duas fases envolvidas no equilíbrio coexistam. Portanto, à temperatura 90,25 °C, a separação é possível, pois há a presença de ambas as fases. Para encontrarmos a composição da região bifásica, é necessário utilizar a regra da alavanca. Conforme a linha de amarração que corta o diagrama nessa temperatura, conforme Figura 3.13, temos que $z_1 = 0{,}60$, $x_1 = 0{,}40$ e $y_1 = 0{,}80$. Inserindo esses dados nas equações 3.9 e 3.10, obteremos os seguintes resultados:

$$\%L = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1} \times 100 = \frac{0{,}80 - 0{,}60}{0{,}80 - 0{,}40} \times 100 = 50\% \qquad (3.9)$$

$$\%V = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} \times 100 = \frac{0,60 - 0,40}{0,80 - 0,40} \times 100 = 50\% \quad (3.10)$$

Assim sendo, temos que à temperatura de 90,25 °C, a região bifásica em equilíbrio líquido vapor é composta por 50% de ambas as fases.

Faça você mesmo

Analise o comportamento de uma solução equimolar composta por 1-clorobutano(1) e clorobenzeno(2) à pressão de 90 kPa através de um diagrama Txy.

Faça valer a pena

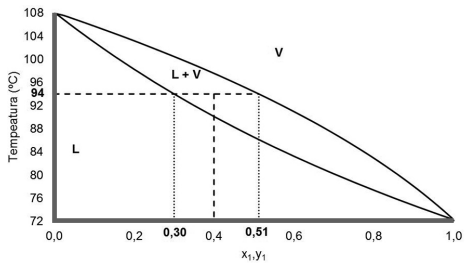
1. O Diagrama Txy é utilizado para a análise do equilíbrio líquido-vapor de soluções binárias a _____ constante. Para que esse diagrama possa ser construído, é necessário obter a(s) _____ de saturação das substâncias envolvidas na solução, bem como calcular as _____ de saturação e as _____ nas fases líquida e vapor.

Assinale a alternativa que completa adequadamente as lacunas da afirmativa apresentada.

a) pressão; temperaturas; pressões; frações molares.
b) temperatura; pressão; temperaturas; frações molares.
c) composição; pressão, pressões; temperaturas.
d) temperatura; pressões; temperaturas; pressões.
e) pressão; frações molares; temperaturas; composições.

2. Uma mistura ideal composta por 40% de pentano e 60% de hexano, em base molar, está em equilíbrio líquido-vapor à temperatura de 94 °C e à pressão constante de 3 bar. Conforme o diagrama Txy apresentado, calcule os percentuais de líquido e vapor da região bifásica.

Figura 3.13 | Linha de amarração em um digrama Txy a 40% molar de pentano



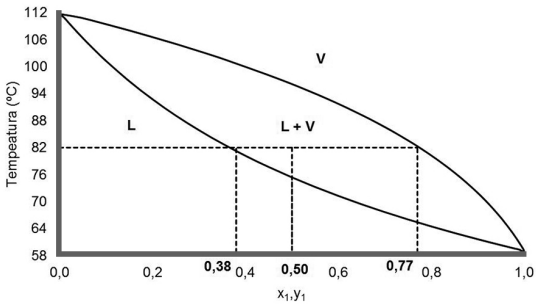
Fonte: elaborada pela autora.

Assinale a alternativa que apresenta os percentuais de líquido e vapor corretos, respectivamente.

a) 40,0% e 60,0%.
b) 52,4% e 47,6%.
c) 50,0% e 50,0%.
d) 60,0% e 40,0%.
e) 47,6% e 52,4%.

3. Uma linha de amarração foi traçada no diagrama Txy para uma mistura ideal composta por benzeno e etilbenzeno, à pressão constante de 1 bar e 82 °C. Qual é o percentual de vapor que compõe a região bifásica?

Figura 3.14 | Linha de amarração em um digrama Txy a 50% molar de benzeno



Fonte: elaborada pela autora.

Assinale a alternativa que apresenta o valor correto do percentual de vapor na região bifásica para essa solução.

a) 69,2%.
b) 50,0%.
c) 38,0%.
d) 30,1%.
e) 77,0%.

Seção 3.3

Diagramas líquido-líquido

Diálogo aberto

Olá, aluno. Nesta terceira unidade de Físico-química II, já aprendemos a identificar os estados líquido sub-resfriado, comprimido, saturado; o vapor saturado, superaquecido e gás, fundamentais para o estudo e a interpretação dos diagramas de fases; e conhecemos as curvas de aquecimento e resfriamento, bem como o Diagrama de Mollier. Vimos, também, como construir um diagrama Txy para representar o equilíbrio líquido-vapor de uma substância ideal, e aprendemos a interpretá-lo e a aplicar a regra da alavanca nesse tipo de diagrama.

Nesta seção, vamos conhecer os diagramas ternários, os quais representam o equilíbrio líquido-líquido em coordenadas triangulares e são largamente aplicados em processos de separação por solvente. A extração por solvente é geralmente aplicada quando não é possível utilizar a destilação como método de separação, e tem como princípio a extração de um soluto que está contido em uma fase líquida polar por outra fase líquida insolúvel (ou parcialmente insolúvel) na primeira, constituída por outro solvente apolar. É um método de separação bastante utilizado em indústrias químicas e alimentícias e possui vantagens, como poder ser executado à temperatura e pressão ambiente ou moderada e facilidade em encontrar solventes com alta seletividade.

Você chegou na metade dos seus estudos e está se preparando muito bem para enfrentar a dinâmica de grupo para conquistar a vaga de emprego e se tornar o químico de uma das unidades de uma grande indústria petroquímica. Você já aprendeu sobre o metano, analisando seu comportamento como um refrigerante comercial, e já sabe como construir, interpretar e aplicar a regra da alavanca em um diagrama Txy na produção de butano e pentano. Agora, você está estudando sobre as substâncias aromáticas produzidas pela indústria petroquímica, dentre elas, o benzeno, e já sabe que essa substância pode ser utilizada como solvente em processos de extração.

Assim sendo, você contactou solução aquosa de ácido acético com benzeno puro em condições ambientes. Após esse processo, você verificou que a mistura dessas fases possui uma massa de 200 kg e uma composição de 30% de água, 30% de benzeno e 40% de ácido acético em massa. Quais serão as quantidades de refinado e extrato? Quais serão as composições dessas fases? Como o diagrama ternário pode ser utilizado para realizar esses cálculos?

Conheça as características dos diagramas ternários e aplique-os no processo de extração por solvente, tão utilizado na indústria petroquímica, alimentícia, reações de polimerização e extração de cátions metálicos, por exemplo. A partir desses conhecimentos adquiridos, resolva o problema apresentado, bem como muitos outros envolvidos na realidade profissional de um químico. Bons estudos!

Não pode faltar

Os diagramas ternários são largamente utilizados para representar a interação entre duas fases líquidas parcialmente miscíveis em equilíbrio, apresentando as composições de ambas as fases em coordenadas triangulares. A construção desses diagramas é muito complexa e pode ser realizada através de dados experimentais e teóricos. Quando construídos de forma teórica, é necessário igualar as fugacidades de ambas as fases e realizar o cálculo de seus coeficientes de atividade e que podem ser obtidos através de modelos matemáticos, como o modelo UNIQUAC (*Universal Quase-Chemical*).

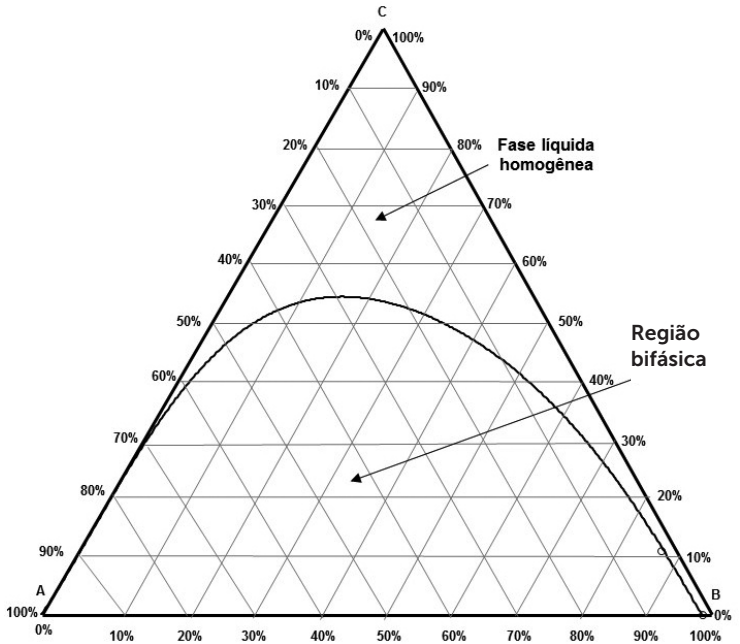
Pesquise mais

Pesquise mais sobre a construção dos diagramas ternários consultando as páginas 118 a 120 da bibliografia Atkins (2009).

Os diagramas ternários são aplicados no desenvolvimento de processos de extração por solvente quando a interação entre as fases é somente física, ou seja, quando não há reações químicas envolvidas no processo. Um processo físico de extração por solvente pode ser aplicado quando um soluto contido em uma fase líquida polar (diluente) precisa ser recuperado. Dessa forma, um solvente apolar é selecionado conforme a sua afinidade química com o soluto e as duas fases são contactadas através de agitação,

em que o soluto migra para o solvente apolar. Após a separação das duas fases, a fase polar (empobrecida de soluto) é chamada de refinado, e a fase apolar (rica do soluto) é nomeada extrato.

Figura 3.15 | Diagrama ternário para o sistema água (A), clorobenzeno (B) e piridina (C)



Fonte: elaborada pela autora.

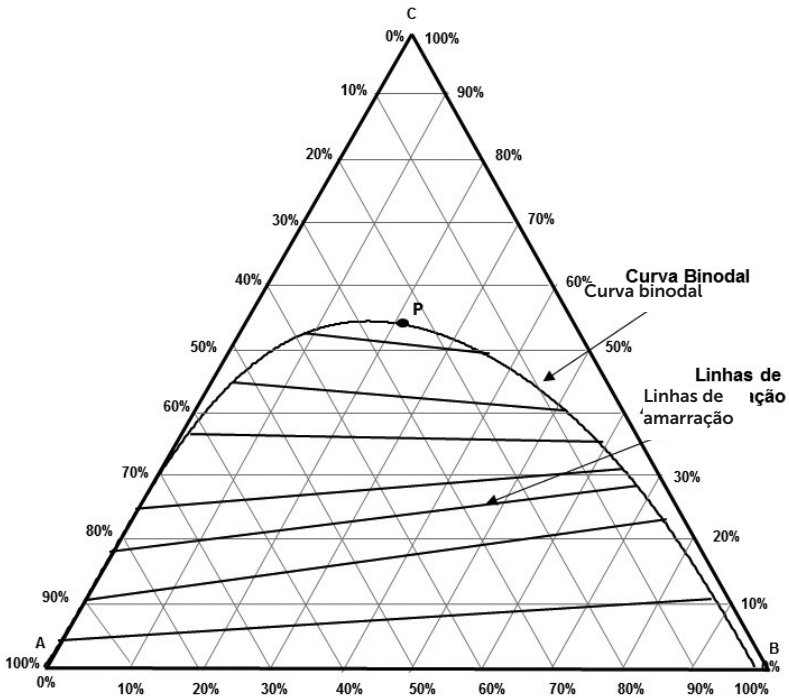
A construção de um diagrama ternário se inicia com a construção de um triângulo equilátero dividido em 100 partes iguais, através de segmentos de retas paralelas aos lados do triângulo. Cada vértice do triângulo representa uma substância envolvida do equilíbrio, sendo que o vértice superior representa o soluto (C), o vértice esquerdo representa o diluente (A) e o vértice direito representa o solvente (B). Os vértices representam a composição de 100% da substância que o vértice representa, e o lado do triângulo aposto ao vértice representa 0%, ou seja, ausência da substância. A distância relativa de um ponto qualquer a cada um dos vértices equivale ao percentual da mistura ternária de componentes A, B e C, ou seja, a soma das substância equivale a 100%. A Figura 3.15 apresenta um diagrama ternário para o sistema água (A), clorobenzeno (B) e piridina (C).

Assimile

Em um diagrama ternário, o vértice superior representa o soluto (C), o vértice esquerdo representa o diluente (A) e o vértice direito representa o solvente (B).

Esses diagramas de fases apresentam duas regiões distintas, isto é, uma região em que está presente uma única fase e uma região bifásica, sendo que ambas são líquidas. A curva que separa essas duas regiões é chamada de curva binodal e representa as composições das duas fases líquidas em equilíbrio. Vale ressaltar que esses diagramas são construídos à pressão e temperatura constantes, e a curva binodal é dependente da temperatura do sistema. Após o processo de extração por solvente, a composição das duas fases resultantes (refinado e extrato) pode ser determinada pela intersecção da linha de amarração traçada no interior da curva binodal, como mostra a Figura 3.16.

Figura 3.16 | Linhas de amarração para o sistema água (A), clorobenzeno (B) e piridina (C)



Fonte: elaborada pela autora.

Para calcular as quantidades de refinado e extrato, bem como a composição de cada uma dessas fases, deve-se aplicar a regra da alavanca. Para isso, devemos realizar o balanço de massa global do processo de extração por solvente, conforme a Equação 3.11.

$$M = F + S \tag{3.11}$$

Onde M = massa total; F = alimentação da solução polar e S = alimentação de solvente.

Realizando o balanço de massa por componente em relação à substância A, teremos a Equação 3.12.

$$M \cdot x_{AM} = F \cdot x_{AF} + S \cdot y_{AS} \tag{3.12}$$

Onde x_{AM} = fração mássica de diluente (A) na massa total; x_{AF} = fração mássica de diluente (A) na alimentação e y_{AS} = fração mássica de diluente (A) no solvente.

Executando o mesmo procedimento para as substâncias solvente (B) e soluto (C), teremos as Equações 3.13 e 3.14.

$$M \cdot x_{BM} = F \cdot x_{BF} + S \cdot y_{BS} \tag{3.13}$$

$$M \cdot x_{CM} = F \cdot x_{CF} + S \cdot y_{CS} \tag{3.14}$$

Rearranjando as Equações 3.11 e 3.12 e, posteriormente, as equações 3.13 e 3.14, teremos as Equações 3.15 e 3.16.

$$\frac{F}{S} = \frac{y_{AS} - x_{AM}}{x_{CM} - x_{AF}} \tag{3.15}$$

$$\frac{F}{S} = \frac{y_{CS} - x_{CM}}{x_{CM} - x_{CF}} \tag{3.16}$$

Igualando as Equações 3.15 e 3.16, teremos a Equação 3.17.

$$\frac{y_{AS} - x_{AM}}{x_{CM} - x_{AF}} = \frac{y_{CS} - x_{CM}}{x_{CM} - x_{CF}} \leftrightarrow \frac{x_{CM} - x_{CF}}{x_{AM} - x_{AF}} = \frac{x_{CM} - y_{CS}}{x_{AM} - y_{AS}} \tag{3.17}$$

A Equação 3.17 mostra que os pontos M, F e S podem existir sobre uma linha reta e, assim, utilizar a semelhança de triângulos para determinar os valores das correntes. Com isso, temos a definição da regra da alavanca, conforme as Equações 3.18 e 3.19.

$$\frac{F(kg)}{S(kg)} = \frac{y_{AS} - x_{AM}}{x_{AM} - x_{AF}} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FM}} \tag{3.18}$$

$$\frac{F(kg)}{S(kg)} = \frac{x_{AF} - x_{AM}}{x_{AF} - y_{AS}} = \frac{\overline{SM}}{\overline{FS}} \tag{3.19}$$

Sabendo que, pelo princípio de conservação da massa, o balanço global também pode ser dado em função do refinado e do extrato, temos que a Equação 3.11 também pode ser representada como a Equação 3.20.

$$M = F + S = E + R \tag{3.20}$$

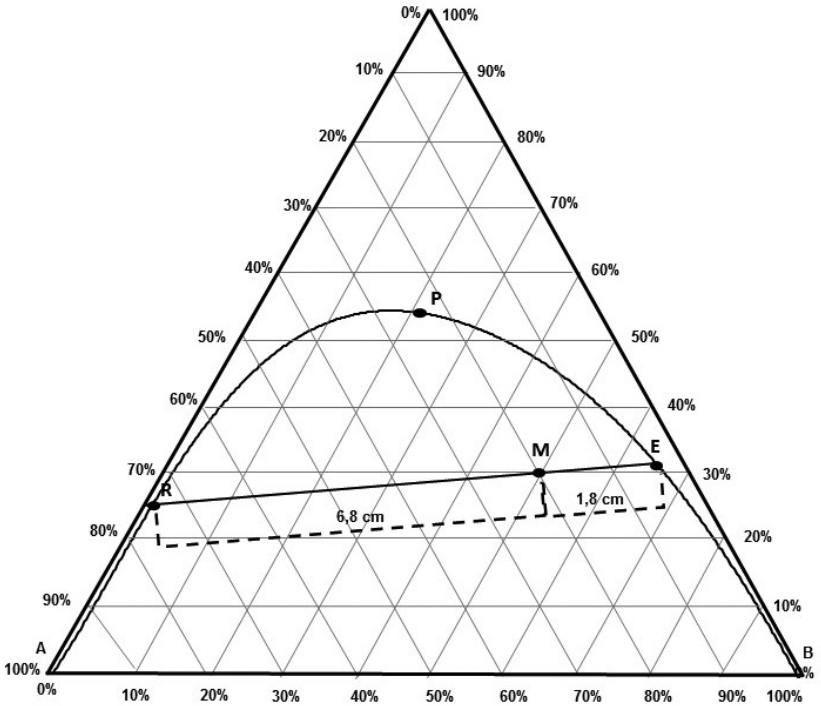
Onde E = extrato e R = refinado.

Sendo assim, a regra da alavanca também pode ser expressa em função do extrato e do refinado, conforme a equação 3.21.

$$\frac{E(kg)}{R(kg)} = \frac{\overline{RM}}{\overline{EM}} \tag{3.21}$$

Os segmentos de reta $\overline{RM}$ e $\overline{EM}$ mostrados na Equação 3.21 podem ser observados na Figura 3.17. Esses segmentos necessitam ser medidos com o auxílio de uma régua e suas medidas podem ser inseridas na equação em centímetros ou milímetros. Isso ocorre porque as linhas de amarração não são paralelas a nenhum dos lados do triângulo que compõem o diagrama.

Figura 3.17 | Regra da alavanca aplicado ao sistema água (A), clorobenzeno (B) e piridina (C)



Fonte: elaborada pela autora.

Reflita

Você já imaginou como se extrai o óleo de soja? Você sabia que a extração por solvente é fundamental nesse processo? Acesso o link e reflita sobre a aplicação dos diagramas ternários. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPSO/18455/1/doc171.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2016.

Exemplificando

Em um processo de extração por solvente, foram alimentados 100 kg/h de uma solução aquosa contendo 60% de piridina em contracorrente com 100 kg/h de clorobenzeno puro. Sabendo que esse processo é representado pela Figura 3.18, encontre as respectivas quantidades de refinado e extrato provenientes desse processo.

Resolução: primeiramente, é necessário encontrar massa total e, em seguida, a composição do ponto M, para que seja possível encontrar esse ponto no diagrama ternário. Então, temos que, sendo F=S=100 kg/h, a massa total é:

$$M = F + S = 100\,^{kg}/_{h} + 100\,^{kg}/_{h} = 200\,^{kg}/_{h}$$

E a composição pode ser encontrada pelas seguintes equações a seguir, sendo a solução aquosa composta por x_{AF} =0,4, $x_{CF} = 0,6$, e o solvente puro, portanto, y_{BS} =1.

$$M \cdot x_{AM} = F \cdot x_{AF} + S \cdot y_{AS}$$

$$x_{AM} = \frac{F \cdot x_{AF} + S \cdot y_{AS}}{M} = \frac{100\,^{kg}/_{h} \cdot 0,4 + 100\,^{kg}/_{h} \cdot 0}{200\,^{kg}/_{h}} = 0,2$$

$$M \cdot x_{BM} = F \cdot x_{BF} + S \cdot y_{BS}$$

$$x_{BM} = \frac{F \cdot x_{BF} + S \cdot y_{BS}}{M} = \frac{100\,^{kg}/_{h} \cdot 0 + 100\,^{kg}/_{h} \cdot 1}{200\,^{kg}/_{h}} = 0,5$$

$$M \cdot x_{CM} = F \cdot x_{CF} + S \cdot y_{CS}$$

$$x_{CM} = \frac{F \cdot x_{CF} + S \cdot y_{CS}}{M} = \frac{100\,^{kg}/_{h} \cdot 0,6 + 100\,^{kg}/_{h} \cdot 0}{200\,^{kg}/_{h}} = 0,3$$

A partir dessas frações mássicas, marcamos o ponto *M* no diagrama ternário da Figura 3.18 e verificamos que esse ponto pertence a uma das linhas de amarração, portanto, na extremidade direita dessa linha de amarração está localizado o ponto *E*, que apresenta a composição do extrato, e na extremidade esquerda está localizado o ponto *R*, que traz a composição do refinado. Realizando a leitura do diagrama, podemos extrair as composições dos pontos *R* e *E* como sendo:

$$E\begin{cases} y_{AE} = 5,00\% \\ y_{BE} = 64,28\% \\ y_{CE} = 30,09\% \end{cases} \text{ e } R\begin{cases} x_{AR} = 71,36\% \\ x_{BR} = 3,64\% \\ x_{CR} = 25,00\% \end{cases}$$

Agora, para encontrar as respectivas quantidades do extrato (E) e refinado (R), aplicaremos a regra da alavanca e, para isso, vamos medir o tamanho dos segmentos de reta $\overline{RM}$ e $\overline{EM}$ com o auxílio de uma

régua. Observamos que os segmentos de reta $\overline{RM}$ e $\overline{EM}$ possuem, respectivamente, 4,0 e 4,8 centímetros. Assim, temos que as quantidades de extrato e refinado são:

$$M = F + S = E + R = 200\,{}^{kg}/_{h}$$

$$\frac{E\left({}^{kg}/_{h}\right)}{R\left({}^{kg}/_{h}\right)} = \frac{\overline{RM}}{\overline{EM}} = \frac{6,8}{1,8} = 3,78 \Rightarrow E\left({}^{kg}/_{h}\right) = 3,78 \cdot R\left({}^{kg}/_{h}\right)$$

Logo,

$$E + R = 200\,{}^{kg}/_{h} \Rightarrow 3,78 \cdot R + R = 200\,{}^{kg}/_{h} \Rightarrow R = 41,84\,{}^{kg}/_{h}$$

$$E + R = 200\,{}^{kg}/_{h} \Rightarrow E = 200 - R \Rightarrow E = 200 - 41,84 \Rightarrow E = 158,16\,{}^{kg}/_{h}$$

Sem medo de errar

Diante dos seus estudos sobre os processos de extração, você aprendeu que um diagrama ternário deve ser utilizado para encontrar as quantidades de refinado e extrato em massa, bem como a composição nessas duas fases. Assim sendo, você contactou solução aquosa de ácido acético com benzeno puro em condições ambientes. Após esse processo, você verificou que a mistura dessas fases possui uma massa de 200 kg e uma composição de 30% de água, 30% de benzeno e 40% de ácido acético em massa. Você pesquisou nas melhores bibliografias recomendadas e encontrou o diagrama ternário que corresponde a esse sistema à temperatura e pressão ambiente.

Antes de executar a regra da alavanca, você deverá encontrar o ponto *M* e, posteriormente, encontrar as quantidades e composições do extrato e do refinado.

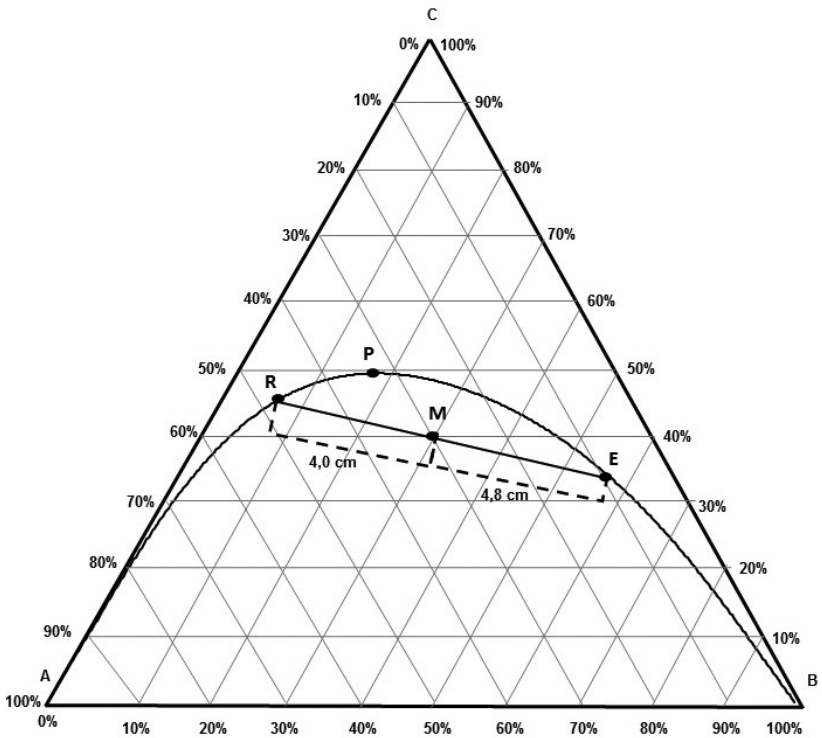
Assim sendo, marcamos o ponto *M* ($x_{AM} = 0,3$; $x_{BM} = 0,3$; $x_{CM} = 0,4$) no diagrama ternário da Figura 3.18 e, assim, encontramos a linha de amarração. Logo, marcamos também os pontos *R* (refinado) e *E* (extrato). Realizando a leitura do diagrama, podemos extrair as composições dos pontos *R* e *E* como sendo:

$$E\begin{cases} y_{AE} = 9{,}79\% \\ y_{BE} = 56{,}88\% \\ y_{CE} = 33{,}33\% \end{cases} \quad \text{e} \quad R\begin{cases} x_{AR} = 46{,}00\% \\ x_{BR} = 8{,}40\% \\ x_{CR} = 45{,}60\% \end{cases}$$

Atenção

A construção de um diagrama ternário pode ser realizada através de dados experimentais ou cálculos envolvendo os conceitos de equilíbrio líquido-líquido.

Figura 3.18 | Regra da alavanca aplicado ao sistema água (A), benzeno (B) e ácido acético (C)



Fonte: elaborada pela autora.

Aplicando a regra da alavanca, temos que os segmentos de reta $\overline{RM}$ e $\overline{EM}$ possuem, respectivamente, 4,0 e 4,8 centímetros. Assim, temos que as quantidades de extrato e refinado são:

$$M = F + S = E + R = 200kg$$

$$\frac{E(kg)}{R(kg)} = \frac{\overline{RM}}{\overline{EM}} = \frac{4,0}{4,8} = 0,83 \Rightarrow E(kg) = 0,83 \cdot R(kg)$$

Logo,

$$E + R = 200kg \Rightarrow 0,83 \cdot R + R = 200kg \Rightarrow R = 109,29kg$$

$$E + R = 200kg \Rightarrow E = 200 - R \Rightarrow E = 200 - 109,29 \Rightarrow E = 90,71kg$$

Avançando na prática

Extração de ácido lático utilizando hexanol

Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma indústria alimentícia e está realizando estudos sobre a extração do ácido lático dos derivados de leite. Até agora, você concluiu que a extração do ácido lático em solução aquosa pode ser realizada utilizando-se hexanol como solvente. Contactando as duas fases, verificou-se que a massa total é de 150 kg/h e possui uma composição de 65% de água, 25% de hexanol e 10% de ácido lático em massa. Você encontrou o diagrama ternário, que corresponde a esse sistema na literatura. Você deseja observar a extração de ácido lático. Como o diagrama ternário pode ser inserido nesse estudo?

Lembre-se

Os diagramas ternários são largamente utilizados nos cálculos do processo físico de extração por solvente.

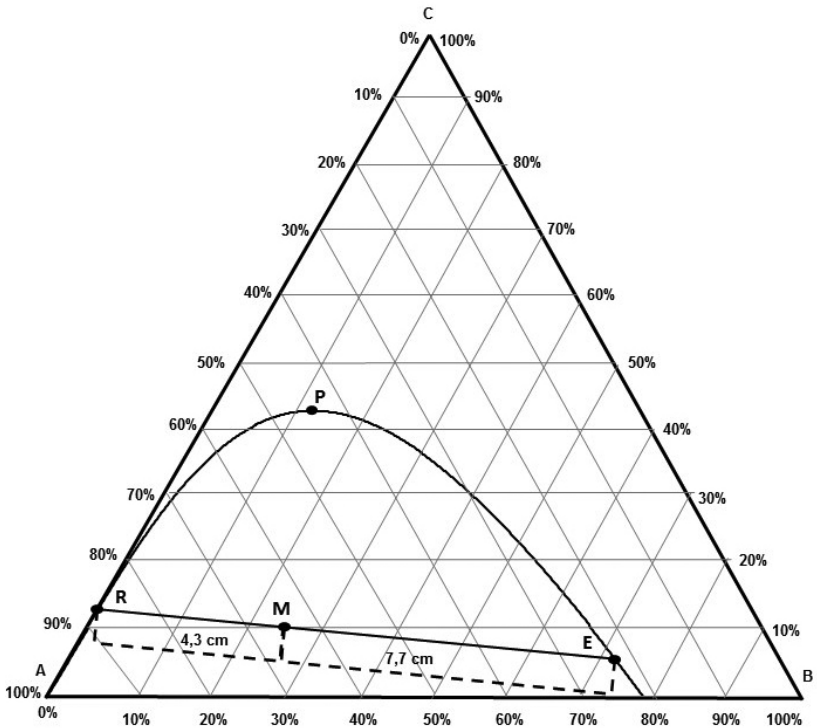
Resolução da situação-problema

Aplicando o diagrama ternário, é possível calcular as quantidades e a composição das fases extrato e refinado, que são resultantes do processo de extração por solvente. O primeiro passo para encontrar esses valores é executar a regra da alavanca: você deverá encontrar o ponto M e, posteriormente, encontrar as quantidades e composições do extrato e do refinado. O ponto M pode ser encontrado através das seguintes concentrações: $x_{AM} = 0,65$, $x_{BM} = 0,25$ e

$x_{CM} = 0{,}1$. Assim encontramos a linha de amarração correspondente e, dessa forma, encontramos também os pontos *R* (refinado) e *E* (extrato), conforme a Figura 3.19. Realizando a leitura do diagrama, podemos extrair as composições dos pontos *R* e *E* como sendo:

$$E\begin{cases} y_{AE} = 22{,}67\% \\ y_{BE} = 72{,}00\% \\ y_{CE} = 5{,}33\% \end{cases} \quad \text{e} \quad R\begin{cases} x_{AR} = 87{,}00\% \\ x_{BR} = 0{,}00\% \\ x_{CR} = 13{,}00\% \end{cases}$$

Figura 3.19 | Regra da alavanca aplicado ao sistema água (A), hexanol (B) e ácido lático (C)



Fonte: elaborada pela autora.

Aplicando a regra da alavanca, temos que os segmentos de reta $\overline{RM}$ e $\overline{EM}$ possuem, respectivamente, 4,3 e 7,7 centímetros. Assim, temos que as quantidades de extrato e refinado são:

$$M = F + S = E + R = 150\,{}^{kg}/_{h}$$

$$\frac{E\left(kg/h\right)}{R\left(kg/h\right)} = \frac{\overline{RM}}{\overline{EM}} = \frac{4,3}{7,7} = 0,56 \Rightarrow E\left(kg/h\right) = 0,56 \cdot R\left(kg/h\right)$$

Logo,

$$E + R = 150\,kg/s \Rightarrow 0,56 \cdot R + R = 150\,kg/s \Rightarrow R = 96,15\,kg/s$$

$$E + R = 150\,kg/s \Rightarrow E = 150 - R \Rightarrow E = 150 - 96,15 \Rightarrow E = 53,85\,kg/s$$

Faça você mesmo

Cinquenta kg/h de uma solução aquosa contendo 50% ácido oleico diluído em óleo de milho é extraído utilizando-se 100 kg/h de etanol azeotrópico como solvente puro 25 °C. Quais serão as quantidades de refinado e extrato após o processo de extração?

Faça valer a pena

1. O diagrama ternário representa o equilíbrio entre duas fases líquidas compostas por, no mínimo, três substâncias diferentes. Associe as colunas relacionando as substâncias envolvidas no equilíbrio líquido-líquido à nomenclatura utilizada nos diagramas ternários.

Coluna 1	Coluna 2
1. Diluente	a) Substância C
2. Soluto	b) Substância A
3. Solvente	c) Substância B

A alternativa que representa corretamente a associação das duas colunas é:

a) 1-b; 2-a; 3-c.

b) 1-a; 2-b; 3-c.

c) 1-c; 2-a; 3-b.

d) 1-a; 2-c; 3-b.

e) 1-c; 2-b; 3-a.

2. Em relação à aplicação dos diagramas ternários, podemos afirmar que:

I. São aplicados aos processos físicos de extração por solvente.

II. Representam o equilíbrio entre duas fases líquidas com polaridades distintas.

III. As duas fases líquidas resultantes após o processo de extração por solvente são denominadas extrato e refinado.

Assinale a alternativa que apresenta somente as afirmativas corretas.

a) I.

b) II.

c) III.

d) I e II.

e) I, II e III.

3. Após o processo de extração, a mistura resultante se divide em duas fases, nomeadas de refinado e extrato.

Qual alternativa representa uma característica da fase refinado?

a) É a fase empobrecida de soluto após o processo de extração.

b) É a fase enriquecida de soluto após o processo de extração.

c) Representa a massa total de soluto.

d) É uma fase rica de solvente.

e) Possui solvente e diluente na mesma proporção.

Seção 3.4

Destilação fracionada

Diálogo aberto

Chegamos à última seção da terceira unidade de Físico-química II e, durante os estudos desta unidade, conhecemos conceitos fundamentais para a interpretação dos diagramas de fases, como os estados líquido sub-resfriado, comprimido, saturado; também estudamos sobre, vapor saturado, superaquecido e gás. Aprendemos a construir um diagrama Txy para representar o equilíbrio líquido-vapor de uma solução ideal, e estudamos as características de um digrama ternário aplicando-o à extração por solvente; além disso, vimos como executar a regra da alavanca em diferentes diagramas de fases.

A destilação fracionada é um método de separação utilizado para separação de substâncias contidas em uma mistura homogênea a partir da diferença entre seus pontos de ebulição. Pode ser utilizada para separar misturas binárias ou multicomponentes, porém, nesta seção, estudaremos a separação de duas substâncias que formam uma solução ideal. Para que uma mistura binária possa ser separada pelo método de destilação fracionada, é necessário que a volatilidade relativa seja diferente de 1 ($\alpha > 1$ ou $\alpha < 1$). Caso seja igual a um ($\alpha = 1$), essas substâncias terão que ser separadas através da extração por solvente, vista na seção anterior. A destilação fracionada ocorre através de estágios de separação e, para calcular quantos estágios teóricos serão necessários para separação de uma determinada solução binária, é utilizado o Método de McCabe-Thiele.

Você já se preparou bastante para enfrentar a dinâmica de grupo e está quase pronto para conquistar a vaga de emprego e se tornar o químico de uma das unidades de uma grande petroquímica multinacional. Até aqui, você já estudou o comportamento do metano como um refrigerante comercial; sabe construir um diagrama Txy e interpretá-lo; conheceu um diagrama ternário aplicando-o à extração por solvente; e executou a regra da alavanca nesses dois tipos de diagramas de fases. Para concluir os seus estudos, você precisa estudar a destilação fracionada. Esse método de separação é

largamente aplicado nas petroquímicas e utilizado na fabricação de muitos produtos. Então você escolheu aplicá-lo na produção de BTX, separando benzeno e tolueno. Atento às especificações da empresa, você observou que uma solução equimolar é alimentada na coluna de destilação, sendo o benzeno produzido com 90% de pureza e o tolueno, com 93%. Qual diagrama de fases é utilizado para representar essa separação? Quantos estágios teóricos serão necessários?

Utilizando os conteúdos desta seção, você poderá responder a essas perguntas e analisar a separação de muitas outras soluções binárias aplicando o método de McCabe-Thiele para destilações fracionadas. Desejamos bons estudos!

Não pode faltar

A destilação fracionada é um método de separação aplicado à separação de substâncias contidas em uma mistura líquida através da diferença de volatilidade, ou seja, através da diferença entre seus pontos de ebulição. Esse método de separação é largamente utilizado nas indústrias farmacêuticas, químicas e petroquímicas, sucroalcooleiras, óleos essenciais e aromas, dentre outras, e pode ser aplicado na separação de soluções binárias (duas substâncias) ou multicomponentes (mais de duas substâncias).

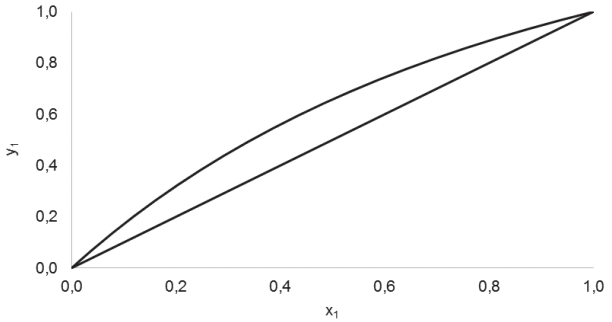
Reflita

Qual é a diferença entre a destilação simples e a destilação fracionada? Quais são as aplicações de cada tipo de destilação? Assista ao vídeo e reflita sobre as características desses dois tipos de destilação. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=S7wFIK31lFg>. Acesso em: 15 ago. 2016.

A destilação fracionada ocorre em equipamentos conhecidos como colunas de destilação ou fracionadoras, operando de forma contínua ou batelada, através de estágios de separação, sendo que, quanto maior o número de estágios, mais difícil é a separação das substâncias. Para calcular o número de estágios teóricos necessários com o objetivo de separar uma determinada mistura binária, é utilizado o método de McCabe-Thiele. Para que esse método seja executado, são necessários os conceitos sobre equilíbrio líquido-vapor e diagramas de fases, vistos nas seções anteriores desse mate-

rial, pois o primeiro passo para a utilização desse método é a construção da curva de equilíbrio (xy), representada pela Figura 3.20 para uma solução contendo acetonitrila e nitrometano, proveniente dos cálculos realizados para a concepção do diagrama Txy.

Figura 3.20 | Curva de equilíbrio para uma solução contendo acetonitrila e nitrometano a 70 kPa



Fonte: elaborada pela autora.

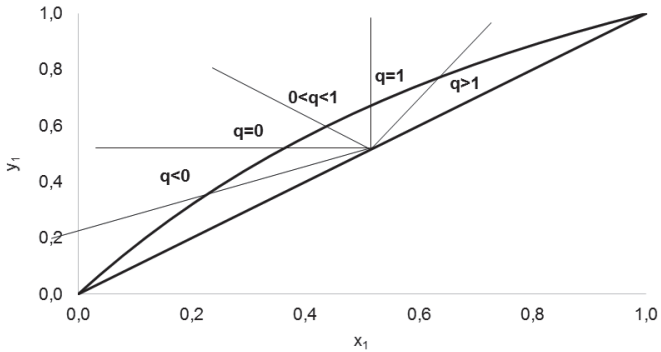
O método de McCabe-Thiele corresponde a um método gráfico construído através de equações de retas que representam as regiões de retificação, esgotamento e alimentação da coluna de destilação sobre a curva de equilíbrio, que traz todas as características da solução a ser separada. A união dessas três retas forma um triângulo que simboliza a linha de operação da coluna. Cada estágio teórico é descrito por um degrau entre a linha de operação e a curva de equilíbrio. Nesta seção, executaremos o método de McCabe-Thiele às soluções ideais que obedecem à Lei de Raoult.

Vamos aplicar os conceitos desta seção em uma solução contendo 60% acetonitrila e 40% nitrometano em base molar, sabendo que a acetonitrila deve ser produzida com 90% de pureza e o nitrometano, com 91%. Assim sendo, após a construção da curva de equilíbrio (xy), proveniente dos dados calculados para a construção do diagrama Txy, o segundo passo é analisar o estado no qual se apresenta a alimentação da solução inserida na coluna de destilação, ou seja, se a solução é alimentada como líquido sub-resfriado, líquido saturado, líquido + vapor, vapor saturado ou vapor superaquecido. O estado da alimentação é dado pela linha q, apresentada na Figura 3.21, e pode ser encontrada pela equação da reta (3.22).

$$y = \left(\frac{q}{q-1}\right)x - \left(\frac{Z_F}{q-1}\right) \qquad (3.22).$$

Nesta seção, vamos utilizar a alimentação da coluna de destilação como sendo somente líquido ou vapor saturados, ou seja, sendo q = 1 e q = 0, respectivamente. Quando a alimentação está no estado de líquido saturado e inserimos q=1 na Equação 3.22, temos que y tende ao infinito, portanto, temos uma reta na vertical e, quando o estado da alimentação é vapor saturado e inserirmos q = 0 na Equação 3.22, temos que x tende ao infinito e, assim, uma linha horizontal como resultado.

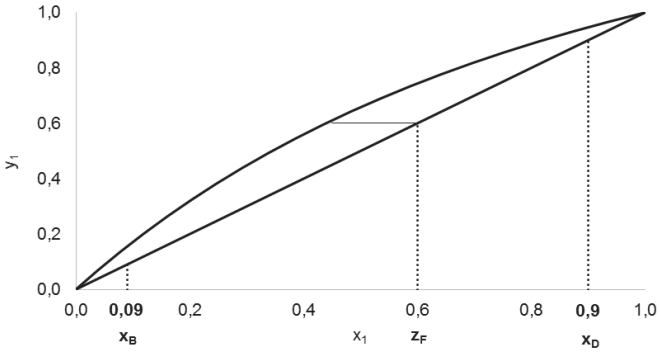
Figura 3.21 | Representação da linha q para os cinco diferentes estados da alimentação da coluna de destilação



Fonte: elaborada pela autora.

Para calcular o número de estágios teóricos visando à separação de uma solução contendo acetonitrila e nitrometano, temos que inserir na curva de equilíbrio as especificações da alimentação e os dados de pureza. Como a curva de equilíbrio remete aos mesmos dados provenientes da construção do diagrama Txy, essa curva tb é representada pela substância mais volátil. Assim sendo, vamos inserir as frações molares referentes à acetonitrila, sendo que z_F é a fração molar de acetonitrila na alimentação ($z_F = 0,6$), x_D é a fração molar que representa a pureza da acetonitrila como produto final ($x_D = 0,9$) e x_B é a fração molar de acetonitrila inserida no nitrometano ($x_b = 0,09$), projetando-os até a diagonal desse diagrama. Vamos considerar também que a alimentação dessa solução na coluna de destilação está no estado de vapor saturado. A Figura 3.22 representa essas frações molares inseridas na curva de equilíbrio.

Figura 3.22 | Representação da alimentação e frações molares na curva de equilíbrio



Fonte: elaborada pela autora.

Assimile

O método de McCabe-Thiele é usado para calcular os estágios teóricos visando à destilação fracionada de uma solução binária.

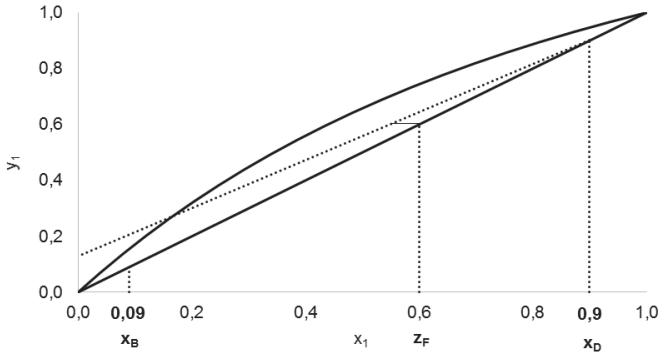
A região de retificação da coluna abrange os estágios de separação posicionados acima da alimentação da coluna, onde se apresenta maior concentração do produto mais volátil, que no nosso exemplo é a acetonitrila. A equação da reta que representa essa região é dada pela Equação 3.23. Lembre-se que a equação da reta é dada por $y = ax + b$. Temos que o coeficiente linear é dado pela Equação 3.24. Substituindo os valores, observamos que b=0,13. Sendo assim, marcamos esse valor na ordenada da curva de equilíbrio e traçamos a reta, como mostra a Figura 3.23.

$$y = \frac{R_D}{R_D + 1} \cdot x + \frac{x_D}{R_D + 1} \tag{3.23}$$

A razão de refluxo (R_D) representa a quantidade de produto que volta para a coluna de destilação com o objetivo de manter o equilíbrio líquido-vapor constante. Por exemplo, no exemplo em andamento, utilizaremos R_D=6, ou seja, 6 mols de acetonitrila retornam para o interior da coluna e 1 mol é retirado como produto.

$$b = \frac{x_D}{R_D + 1} = \frac{0{,}9}{6 + 1} = 0{,}13 \tag{3.24}$$

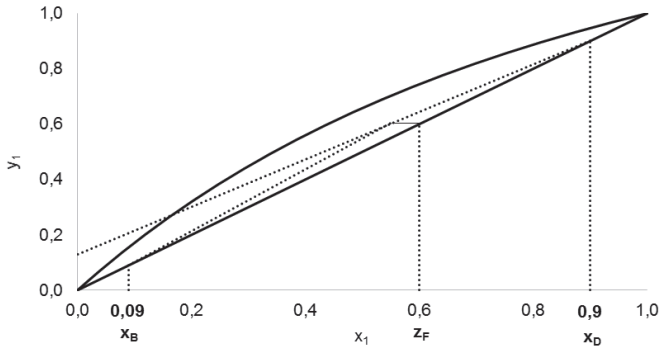
Figura 3.23 | Reta que representa a região de retificação da coluna de destilação



Fonte: elaborada pela autora.

Nota-se que a reta que representa a retificação forma uma intersecção com a reta que representa a alimentação. Para encerrar a construção da linha de operação, basta ligar x_B com essa intersecção, como mostra a Figura 3.24.

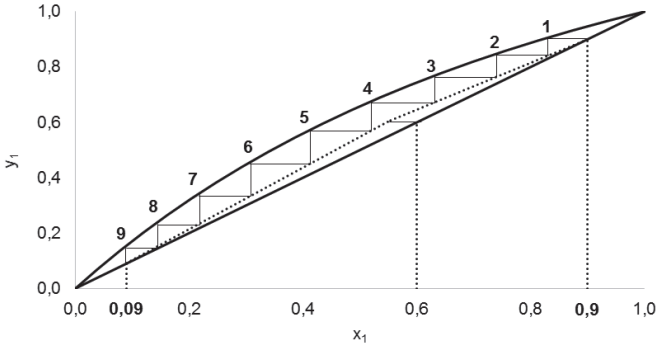
Figura 3.24 | Linha de operação



Fonte: elaborada pela autora.

Para finalizar a construção do método de McCabe-Thiele, vamos construir os degraus e obter o número de estágios teóricos. Os degraus devem ser construídos a partir do valor de x_D e encerrar em x_B. Conforme a Figura 3.25, observamos que o resultado do método para a destilação fracionada de uma solução contendo acetonitrila e nitrometano, nas dadas condições, é de nove estágios teóricos, e o estágio de alimentação é o número quatro, pois está bem acima da linha de alimentação. Vale ressaltar que, para se obter o número de estágios reais, é necessário calcular a eficiência dos estágios teóricos.

Figura 3.25 | Método McCabe-Thiele para uma solução contendo acetonitrila e nitrometano com alimentação no estado de vapor saturado a 70 kPa



Fonte: elaborada pela autora.

Pesquise mais

Estude e aprenda mais sobre a destilação fracionada pesquisando nas páginas 176 a 178 da obra de Ball (2014).

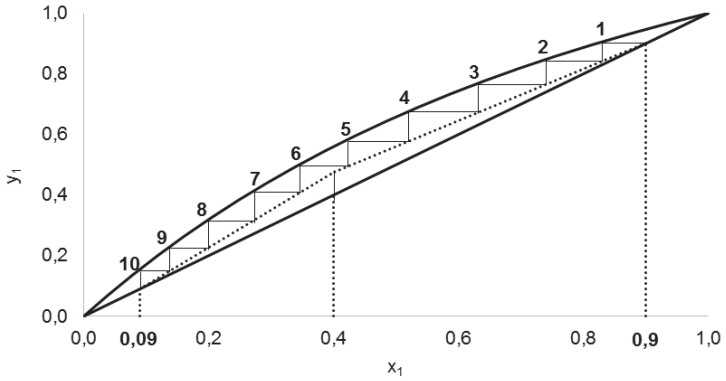
Exemplificando

Calcule o número de estágios teóricos para a solução de acetonitrila e nitrometano nas mesmas condições já apresentadas, porém, alterando a alimentação para o de líquido saturado e compare.

Resolução:

Tomando como base o exemplo dado na seção, a única alteração será a interseção entre as retas de retificação e alimentação. Essa alteração fará com que a linha de operação tome um formato um pouco diferente em relação à alimentação de vapor saturado. Realizando a construção dos degraus, pode-se observar que, quando a alimentação altera para líquido saturado, um número maior de estágios teóricos (dez estágios) se faz necessário para a separação da solução em questão, como mostra a Figura 3.26. A alimentação está localizada no sexto estágio.

Figura 3.26 | Método McCabe-Thiele para uma solução contendo acetonitrila e nitrometano com alimentação no estado de líquido saturado a 70 kPa



Fonte: elaborada pela autora.

Sem medo de errar

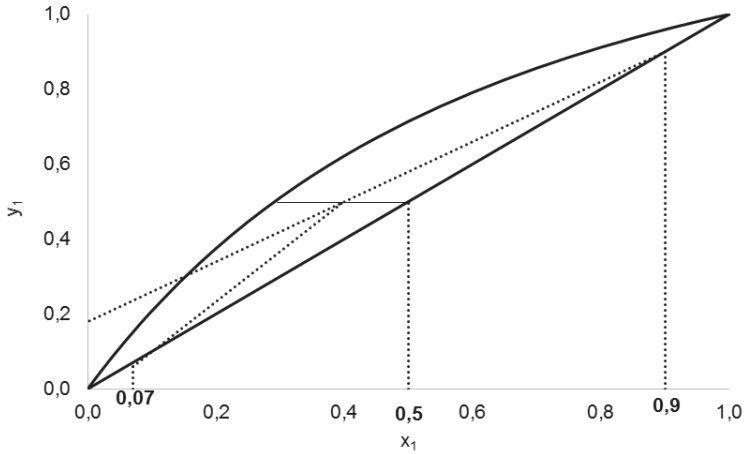
Para concluir os seus estudos, você aplicará o método de McCabe-Thiele, com o objetivo de separar uma solução equimolar composta por benzeno e tolueno, sendo o benzeno produzido com 90% de pureza e o tolueno, com 93%. Para iniciar, você construiu uma curva de equilíbrio para essa solução a 1 bar e marcou as frações molares no gráfico, projetando esses valores até a diagonal desse diagrama.

Assumindo que a alimentação está no estado de vapor saturado e a razão de refluxo necessária para essa separação é 4, temos que, conforme a Equação 3.24, o valor de *b* será de 0,18. Assim sendo, traçamos a linha horizontal que representa a alimentação da solução no dado estado, marcamos o valor de b na ordenada e traçamos a reta apresentada na região de retificação, obtendo uma intersecção entre essas retas. Finalizando a construção da linha de operação da coluna de destilação, ligamos o ponto x_B com a intersecção das duas retas, conforme a Figura 3.27.

Assimile

Lembre-se que, para construir uma curva de equilíbrio, os conceitos sobre equilíbrio líquido-vapor e diagramas de fases vistos anteriormente se fazem necessários.

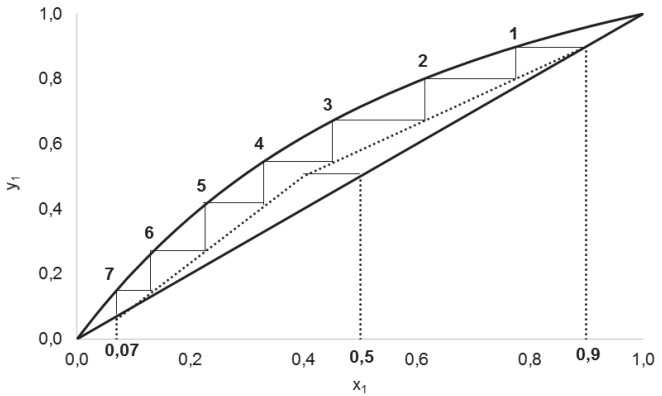
Figura 3.27 | Linha de operação para a separação de uma solução contendo benzeno e tolueno a 1 bar



Fonte: elaborada pela autora.

Construindo os degraus que representam os estágios teóricos, conforme a Figura 3.28, são necessários sete estágios teóricos para que a solução seja separada nas dadas condições, e o estágio de alimentação está localizado no quarto estágio.

Figura 3.28 | Método McCabe-Thiele para uma solução contendo benzeno e tolueno com alimentação no estado de vapor saturado a 1 bar



Fonte: elaborada pela autora.

Finalmente, você concluiu os seus estudos e está bem preparado para a dinâmica de grupo. Você se dedicou e conquistará a vaga de emprego com absoluta certeza!

Avançando na prática

Destilação fracionada de uma solução de benzeno e etilbenzeno a 1 bar

Descrição da situação-problema

Você deseja estudar a separação de uma mistura que contém 60% de benzeno e 40% de etilbenzeno a 1 bar. É desejável que o benzeno obtido apresente 95% de pureza e o etilbenzeno, 92%. Observou-se que uma razão de refluxo igual a 2 é adequada para que a separação ocorra, e a alimentação acontecerá no estado de líquido saturado. Como o método de McCabe-Thiele pode ser aplicado para se obter o número de estágios teóricos necessários para que essa separação ocorra?

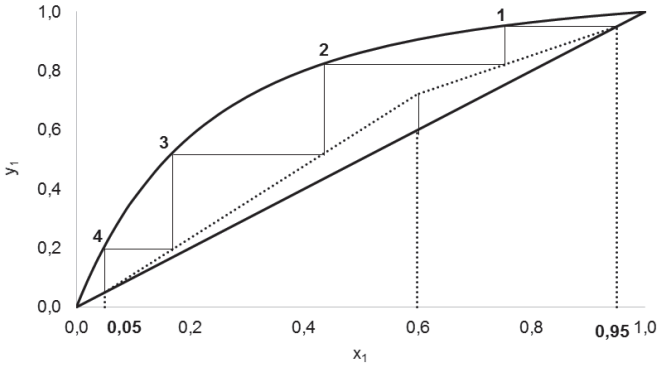
Lembre-se

A destilação fracionada é um método de separação aplicado à separação de substâncias contidas em uma mistura líquida através da diferença de volatilidade, ou seja, através da diferença entre seus pontos de ebulição.

Resolução da situação-problema

Conforme os dados apresentados, temos que $z_F = 0{,}6$, $x_D = 0{,}95$, $x_b = 0{,}08$ e $R_D = 2$. Aplicando os valores necessários na Equação 3.24, teremos que o valor de b será de 0,32. Assim, traçamos a linha horizontal que representa a alimentação da solução no dado estado, marcamos o valor de b na ordenada e traçamos a reta que presentada a região de retificação, obtendo uma intersecção entre essas retas. Finalizando a construção da linha de operação da coluna de destilação, ligamos o ponto x_B com a intersecção das duas retas. Construindo os degraus que representam os estágios teóricos, conforme a Figura 3.29, temos que são necessários quatro estágios teóricos para que a solução seja separada nas dadas condições. A alimentação está localizada no segundo estágio.

Figura 3.29 | Método McCabe-Thiele para uma solução contendo benzeno e etilbezeno com alimentação no estado de líquido saturado a 1 bar



Fonte: elaborada pela autora.

Faça você mesmo

Analise o comportamento de uma solução equimolar composta por 1-clorobutano e clorobenzeno à pressão de 90 kPa, sabendo que a alimentação está no estado de vapor saturado, a razão de refluxo é igual a 3 e os produtos devem ser obtidos ambos com 90% de pureza.

Faça valer a pena

1. A destilação fracionada ocorre em equipamentos conhecidos como _____ ou fracionadoras, operando de forma _____, através de _____, sendo que, quanto maior o número de estágios, mais difícil é a separação das substâncias.

Assinale a alternativa que completa as lacunas da afirmativa apresentada corretamente.

a) colunas de destilação; contínua ou batelada; estágios de separação

b) colunas de extração; contínua ou batelada; estágios de alimentação

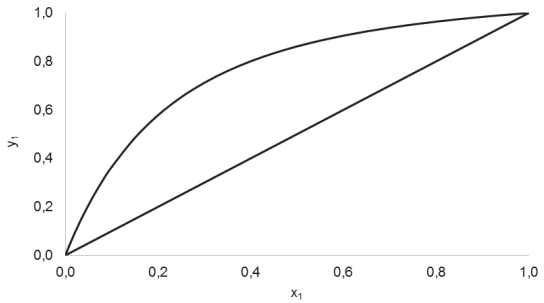
c) colunas de destilação; rápida; estágios de retificação

d) colunas de extração; contínua ou batelada; estágio de alimentação

e) colunas de destilação; lenta; estágio de esgotamento

2. Uma solução contendo 60% de benzeno e 40% de etilbenzeno, em base molar, deve ser separada através da destilação fracionada, obtendo-se ambos os produtos com 95% de pureza, respectivamente. Sabemos que a

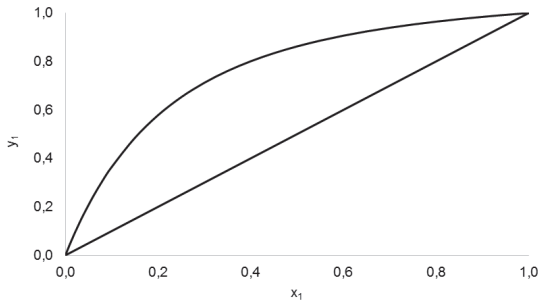
razão de refluxo necessária é igual a 2 e que a alimentação está no estado de líquido saturado. A curva de equilíbrio que representa a solução é apresentada a seguir.



Assinale a alternativa que apresenta o número correto do estágio de alimentação.

a) 1.
b) 2.
c) 3.
d) 4.
e) 5.

3. Uma solução contendo 55% de acetato de etila e 45% de acetato de butila, em base molar, deve ser separada através da destilação fracionada, obtendo-se os produtos com 97% e 93% de pureza, respectivamente. Sabemos que a razão de refluxo necessária é igual a 1,5 e a alimentação está no estado de líquido saturado. A curva de equilíbrio que representa a solução é apresentada a seguir.



Assinale a alternativa que apresenta o número correto do estágio de alimentação.

a) 1.
b) 2.
c) 3.
d) 4.
e) 5.

Referências

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**: fundamentos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BALL, D. W. **Físico-química**. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, C. H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

WYLEN, G. V.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2012.

Equilíbrio entre fases condensadas

Convite ao estudo

Chegamos à quarta e última unidade de Físico-química II! Aprendemos muitos assuntos relacionados ao equilíbrio de fases até este momento, como, por exemplo, os conceitos aplicados ao equilíbrio de soluções ideais e não ideais, que incluem as leis de Dalton, Raoult e Henry, bem como a fugacidade, a atividade e o coeficiente de atividade. Conhecemos também os diagramas de fases aplicados a processos de separação, como a destilação fracionada e a extração por solvente.

Nesta unidade, vamos estudar o equilíbrio entre fases condensadas. Fases condensadas são fases compostas por substâncias que se encontram no estado líquido ou sólido. Portanto possuem moléculas muito próximas umas das outras. Consequentemente, as forças intermoleculares envolvidas na mistura devem ser observadas com atenção. Dentre os assuntos relacionados ao equilíbrio entre fases condensadas, estudaremos o equilíbrio líquido-líquido-vapor, o equilíbrio sólido-líquido e o equilíbrio sólido-sólido, dentre outros assuntos pertinentes a esses temas.

Nesse contexto, e compreendendo a importância do tema, temos como competência conhecer e aplicar o equilíbrio de soluções ideais, não ideais e de fases condensadas, bem como os diagramas de fases. Teremos nesta unidade os seguintes objetivos de aprendizagem: (1) estudar o equilíbrio líquido-líquido; (2) estudar o equilíbrio líquido-líquido-vapor; (3) aprender os conceitos envolvidos no equilíbrio sólido-líquido; (4) estudar os conceitos pertinentes às misturas eutéticas; e, finalmente, (5) estudar os sistemas ternários através da regra das fases de Gibbs.

Você é quase um químico! Já estudou muito e está concluindo o seu curso quando surgiu uma oportunidade de realizar um estágio em um famoso instituto de pesquisa. Esse instituto desenvolve novos produtos a partir do estudo das propriedades das substâncias envolvidas no processo de fabricação através de suas pesquisas, que possuem como base o estudo do equilíbrio entre fases condensadas. Para compreender a rotina das pesquisas que estão sendo desenvolvidas no instituto, você deverá estudar os conceitos de equilíbrio entre fases condensadas envolvidos em cada uma delas. Quais comportamentos envolvendo o equilíbrio de fases estarão envolvidos nessas pesquisas?

Nesta unidade, vamos aprender os diferentes aspectos do equilíbrio entre fases condensadas, bem como as diferenças em seus diagramas de fases. Pronto para mais um desafio? Bons estudos!

Seção 4.1

Equilíbrio entre fases líquidas

Diálogo aberto

Vamos iniciar os nossos estudos sobre o equilíbrio entre fases condensadas aprendendo como calcular o equilíbrio entre duas fases líquidas e entre duas fases líquidas com uma fase vapor. Os conceitos envolvidos nos estudos do equilíbrio líquido-líquido (ELL) são largamente utilizados para projetar colunas de extração por solvente e são representados pelos diagramas ternários, como visto na unidade anterior. Já os conceitos envolvidos no equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) são aplicados a métodos de destilação de líquido parcialmente miscíveis e que apresentam azeotropia. Esses métodos são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

Para que se possa calcular o equilíbrio de fases em questão, temos de aplicar os conceitos de fugacidade e coeficiente de atividade, pois misturas que possuem miscibilidade parcial apresentam características não ideais, ou seja, não obedecem à lei de Raoult. O coeficiente de atividade dessas misturas é bem representado pelo modelo matemático UNIQUAC (Universal Quase-Chemical), que é constituído pela teoria da composição local e energia de Gibbs em excesso, representando a miscibilidades parcial de misturas binárias ou multicomponentes.

O instituto de pesquisa no qual você iniciou o seu estágio foi contratado por uma grande empresa multinacional para otimizar um processo que possui o objetivo de separar isobutano (1) e furfural (2). Essa mistura é composta por substâncias parcialmente miscíveis entre si e possui característica azeotrópica. O método de separação utilizado para separar essa mistura ocorre à temperatura constante e deve ser projetado conforme os princípios do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Para entender esse processo e se envolver nessa pesquisa, você deverá estudar o comportamento dessa mistura. Em qual pressão deverá ser realizada a separação se a temperatura for mantida constante a 37,8°C? Como você poderá avaliar o comportamento dessa mistura em função da pressão?

Vamos estudar os conceitos que serão apresentados nesta seção para resolver o problema apresentado e muitos outros que estarão envolvidos no cotidiano da sua vida profissional como um químico de sucesso. Vamos em frente!

Não pode faltar

Uma fase líquida pode se separar em duas fases líquidas parcialmente miscíveis devido a uma redução da energia de Gibbs total do sistema. Esse fenômeno ocorre porque as interações entre moléculas iguais são mais fortes do que entre moléculas diferentes. Quando a separação ocorre, cada substância contida na mistura inicial pode estar presente em ambas as fases, caracterizando o equilíbrio líquido-líquido (ELL). Para calcular o ELL, podemos igualar a fugacidade de uma substância presente em cada uma das fases e, assim, obter a composição dessa substância no equilíbrio, como mostrado pela Regra de Lewis-Randall, apresentada anteriormente. Sendo assim, o ELL de uma mistura que se separou em duas fases pode ser representado pela Equação 4.1.

$$\begin{aligned} f_i^{\alpha} &= f_i^{\beta} \\ x_i^{\alpha} \cdot \gamma_i^{\alpha} \cdot f_i^{\circ} &= x_i^{\beta} \cdot \gamma_i^{\beta} \cdot f_i^{\circ} \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde: f_i^{α} e f_i^{β} são as fugacidades do componente *i* nas fases líquidas □ e □, x_i^{α} e x_i^{β} são as frações molares em ambas as fases, γ_i^{α} e γ_i^{β} são os coeficientes de atividade do componente i em ambas as fases e f_i^{0} é a fugacidade do componente *i* puro em ambas as fases líquidas.

Sendo a fugacidade do componente i puro igual em ambas as fases líquidas, temos a Equação 4.2.

$$x_i^{\alpha} \cdot \gamma_i^{\alpha} = x_i^{\beta} \cdot \gamma_i^{\beta} \tag{4.2}$$

Considerando que esse sistema seja composto por uma mistura binária, nomearemos a substância mais volátil de 1 e a menos volátil de 2 e, assim, o sistema será representado pelas Equações 4.3 e 4.4.

$$x_1^{\alpha} \cdot \gamma_1^{\alpha} = x_1^{\beta} \cdot \gamma_1^{\beta} \tag{4.3}$$

$$x_2^{\alpha} \cdot \gamma_2^{\alpha} = x_2^{\beta} \cdot \gamma_2^{\beta} \tag{4.4}$$

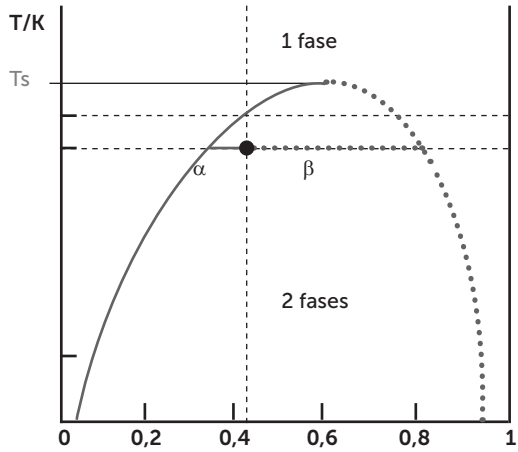
Lembrando, também, que a soma das frações molares em cada fase é igual a 1. Temos as Equações 4.5 e 4.6.

$$x_1^{\alpha} + x_2^{\alpha} = 1 \tag{4.5}$$

$$x_1^{\beta} + x_2^{\beta} = 1 \tag{4.6}$$

Combinando as Equações 4.3 a 4.6 e utilizando o modelo de UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) para calcular os coeficientes de atividade em função da temperatura, damos origem à curva binodal, representada pela Figura 4.1. A curva binodal separa as duas regiões (bifásica e monofásica), e a composição na região bifásica pode ser encontrada pela regra da alavanca, estudada anteriormente.

Figura 4.1 | Curva binodal de duas substâncias líquidas em equilíbrio



α - fase rica no componente A

β - fase rica no componente B

Fonte: Adaptado de <http://slideplayer.com.br/slide/45968/>. Acesso em: 7 set. 2016.

Observando a Figura 4.1, tem-se que, quanto menor é a temperatura, maior é o intervalo de miscibilidade parcial. Segundo Atkins (2008), a miscibilidade parcial ocorre quando os efeitos associados à energia dominam os efeitos associados à entropia, sendo que, para calcular a energia de Gibbs, multiplica-se a entropia pela temperatura. Considerando a pressão constante, quanto menor a temperatura, mais os efeitos associados à energia se tornam significativos em relação à entropia e, assim, as forças intermoleculares tornam-se predominantes em um intervalo maior de composição.

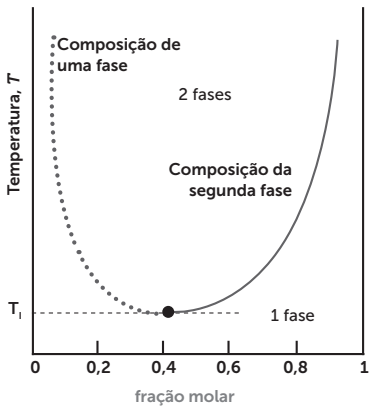
Ainda observando a Figura 4.1, quando temos frações molares próximas a 0,5, a probabilidade de formação de uma região bifásica aumenta. Vemos que em temperaturas localizadas acima do topo da curva não ocorrerá a separação da mistura em duas fases, e a temperatura imediatamente acima do côncavo é chamada de temperatura consoluta superior: T_s.

Pesquise mais

Relembre os conceitos de energia de Gibbs e entropia. Disponível em: <http://www.iq.usp.br/fmvichi/html/topico04>. Acesso em: 7 set. 2016.

Agora, precisamos verificar quando ocorrerá a divisão espontânea de uma única fase líquida em duas. A espontaneidade da mistura pode ser calculada através da energia de Gibbs considerando a sua não idealidade. Com o conjunto de soluções resultante, construímos a curva spinodal, representada pela Figura 4.2. As composições representadas pela curva spinodal são diferentes do conjunto de composições de equilíbrio indicado pela curva binodal e, nas composições entre essas curvas, a mistura se encontra no estado metaestável. Observa-se que o aumento da probabilidade de a mistura se separar em duas fases é proporcional ao aumento da temperatura e, na temperatura abaixo da região convexa, não ocorrerá a separação das fases. Essa temperatura é chamada de temperatura consoluta inferior.

Figura 4.2 | Curva spinodal de duas substâncias líquidas em equilíbrio

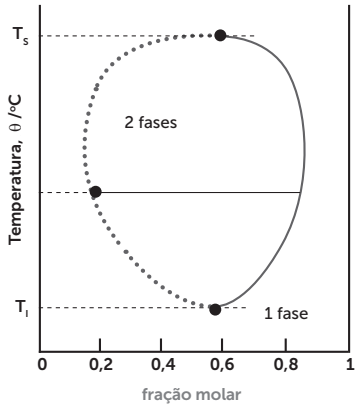


Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/45968/>. Acesso em: 7 set. 2016.

Unindo as curvas binodal e spinodal, tem-se a Figura 4.3, que exemplifica o comportamento do equilíbrio líquido-líquido de di-

versas misturas. A figura deve ser interpretada da seguinte forma: se a temperatura da mistura está localizada na região de duas fases, duas fases líquidas irão se formar, e a composição dessas fases poderá ser encontrada através de uma linha de amarração, como mostrada na figura. Se, no entanto, a temperatura e a composição estiverem localizadas na região de uma única fase, a mistura permanecerá monofásica. Exemplos de misturas representadas por esse tipo de diagrama são β-picolina (1)/água (2) e glicerol (1)/etil-bezil-amina (2).

Figura 4.3 | Estabilidade de fases para misturas binárias



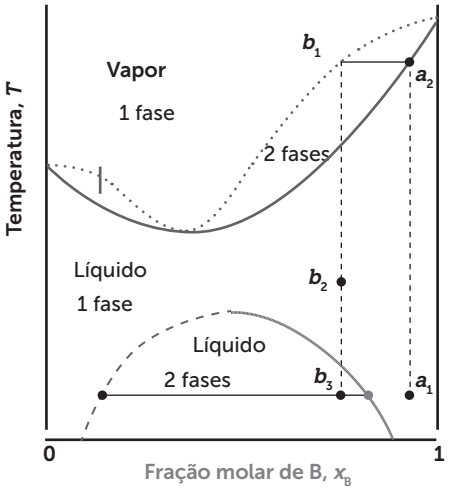
Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/45968/>. Acesso em: 7 set. 2016.

A evaporação das substâncias presentes na região bifásica pode ocorrer conforme o aumento da temperatura. Nesse caso, damos origem a uma fase vapor que estará em equilíbrio com as duas fases líquidas (α e β) que lhe deram origem e, dessa forma, teremos o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Na Figura 4.4, observamos uma mistura binária não ideal em duas condições distintas, à pressão constante. Em temperaturas mais altas, observamos que a mistura se encontra em equilíbrio líquido-vapor e apresenta um azeótropo de mínimo (diagrama Txy) e, em temperaturas inferiores, a mistura encontra-se em equilíbrio líquido-líquido e é representada através de sua curva binodal.

Assimile

O equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) apresenta-se pela intersecção do diagrama Txy, que representa o equilíbrio líquido-vapor (ELV), com a curva binodal, que representa o equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Figura 4.4 | Diagrama de fases apresentando um azeótropo e miscibilidade parcial



Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/45968/>. Acesso em: 7 set. 2016.

Porém, conforme a pressão do sistema é reduzida, as substâncias podem se tornar voláteis antes que a temperatura consoluta superior seja atingida, fazendo com que as curvas em questão se encontrem. A Figura 4.5 mostra a intersecção dessas curvas. Através da figura, observamos a presença de três diferentes fases na temperatura $T_{ELL'}$ sendo a fase β para baixas frações molares do componente 1, a fase β para maiores frações molares do componente 1 e uma região bifásica para frações intermediárias, em que as composições de ambas as fases podem ser encontradas através de uma linha de amarração.

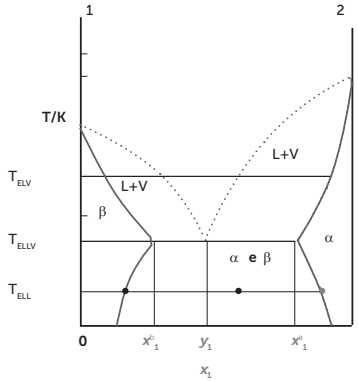
À temperatura T_{ELV}, somente a fase β estará presente quando as frações molares do componente 1 forem baixas, e somente a fase α prevalecerá quando as frações molares do componente 1 forem altas. Já quando as frações molares do componente 1 aumentam, surge a fase vapor, formando duas regiões bifásicas de líquido + vapor e, entre elas, uma fase vapor. A composição das regiões bifásicas pode ser encontrada por uma linha de amarração.

Na temperatura T_{ELLV}, novamente observa-se que as fases α e β são unicamente presentes para frações molares baixas e altas do componente 1, respectivamente. Entretanto, há uma região bifásica líquida entre essas regiões monofásicas que pode coexistir com a fase vapor apresentando o ELLV.

Reflita

Para calcular o ELL e o ELLV, alguns conceitos como a fugacidade e o coeficiente de atividade foram retomados para que o equilíbrio pudesse ser calculado. Já pensou por que não podemos representar o equilíbrio entre gases condensados através das leis de Dalton e Raoult? Por que não é apropriado calcular os coeficientes de atividade através da equação de Margules para fases condensadas?

Figura 4.5 | Diagrama de fases apresentando o ELLV



Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/45968/>. Acesso em: 7 set. 2016.

Para calcular o ELLV, seguimos novamente a regra de Lewis-Randall, igualando as fugacidades das fases envolvidas, portanto, para as substâncias 1 e 2, o equilíbrio líquido-líquido-vapor pode ser representando pelas Equações 4.7 e 4.8, respectivamente.

$$f_1^v = f_1^\alpha = f_1^\beta \tag{4.7}$$

$$f_2^v = f_2^\alpha = f_2^\beta \tag{4.8}$$

Aplicando os conceitos já estudados sobre o equilíbrio de misturas não ideais, temos que a composição no ELLV pode ser calculada pelas Equações 4.9 e 4.10.

$$y_1 \cdot P = x_1^\alpha \cdot \gamma_1^\alpha \cdot P_1^{sat} = x_1^\beta \cdot \gamma_1^\beta \cdot P_1^{sat} \tag{4.9}$$

$$y_2 \cdot P = x_2^\alpha \cdot \gamma_2^\alpha \cdot P_2^{sat} = x_2^\beta \cdot \gamma_2^\beta \cdot P_2^{sat} \tag{4.10}$$

Sabendo que a soma das frações molares em cada fase é igual a 1, teremos as Equações 4.11 a 4.13.

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (4.11)$$

$$x_1^{\alpha} + x_2^{\alpha} = 1 \quad (4.12)$$

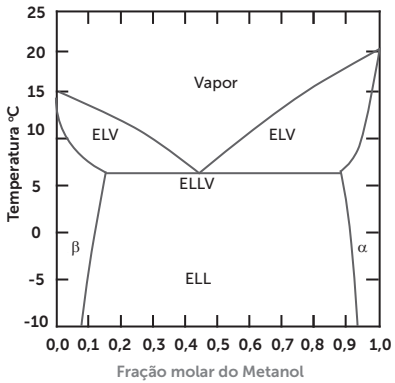
$$x_1^{\beta} + x_2^{\beta} = 1 \quad (4.13)$$

Vale ressaltar o que equilíbrio de fases está sempre relacionado à temperatura e pressão do sistema.

Exemplificando

Uma mistura composta por metanol (1) e n-hexano (2) encontra-se em equilíbrio e pode ser representada pelo diagrama de fases a seguir. Em qual temperatura observa-se a coexistência de duas fases líquidas e uma fase vapor, caracterizando o ELLV?

Figura 4.6 | Diagrama de fases apresentando o ELLV para uma mistura contendo metanol (1) e n-hexano (2)



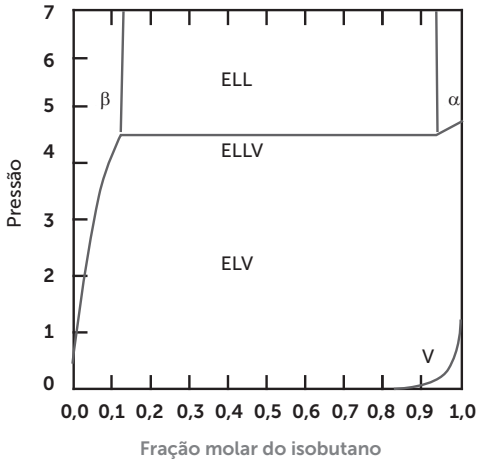
Resposta: podemos observar a presença do equilíbrio líquido-líquido-vapor à temperatura de 7°C.

Fonte: Sandler (1999, p. 569).

Sem medo de errar

Dando início ao seu estágio no instituto de pesquisa, você estudará o comportamento de uma mistura composta por isobutano (1) e furfural (2). Para isso, os pesquisadores que estão orientando o seu estágio lhe forneceram um diagrama de fases, que pode ser representado pela Figura 4.7. Você deverá interpretar o diagrama visando a identificar o tipo de equilíbrio observado em cada região.

Figura 4.7 | Diagrama de fases apresentando o ELLV para uma mistura contendo isobutano (1) e furfural



Fonte: Sandler (1999, p. 569).

Atenção

Fique atento às diferenças entre os tipos de equilíbrio de fases apresentados no diagrama.

Analisando o diagrama apresentado pela Figura 4.7, observamos que, à pressão de 6 bar, tem-se a presença de três diferentes regiões, sendo que, para frações menores de isobutano, temos a fases β, e, para maiores frações de isobutano, predomina a fase β. Nas frações intermediárias, constatamos que há uma região bifásica, ou seja, a mistura se dividiu em duas fases que estão em equilíbrio, caracterizando o equilíbrio líquido-líquido.

A 4,7 bar temos a fase β para baixas frações de isobutano. Entretanto, há uma região bifásica líquida que aparece conforme o aumento da fração molar que pode coexistir com a fase vapor, caracterizando o ELLV. Abaixo de 4,7 bar, a mistura encontra-se em equilíbrio líquido-vapor, porém a fase líquida β ainda é observada para baixas frações molares de isobutano até a pressão de aproximadamente 1 bar. E, a pressões próximas a 0 bar, nota-se a presença de uma fase vapor para altas frações molares de isobutano. Assim sendo, a separação deverá ser realizada a 4,7 bar.

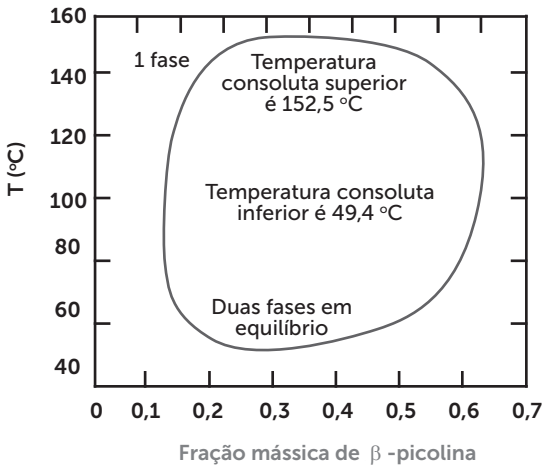
Avançando na prática

Estudo do equilíbrio líquido-líquido de uma mistura composta por β -picolina (1) e água (2)

Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma empresa que está implantando um novo processo de separação visando à obtenção da β -picolina. Esse processo tem por objetivo extrair a β -picolina contida em uma solução aquosa através da extração por solvente. Analisando o diagrama líquido-líquido apresentado pela Figura 4.8, à pressão constante, qual faixa de temperatura seria adequada para a operação do processo?

Figura 4.8 | Diagrama líquido-líquido de uma mistura composta por β -picolina (1) e água (2)



Fonte: Sandler (1999, p. 550).

Lembre-se

Em temperaturas acima da temperatura consoluta superior e abaixo da temperatura consoluta inferior, o sistema possuirá somente uma fase.

Resolução da situação-problema

Analisando o diagrama líquido-líquido apresentado pela Figura 4.8, observa-se que o equilíbrio líquido-líquido ocorre em uma larga faixa de temperatura localizada entre as temperaturas consolutas superior e inferior, entretanto verifica-se que a 100°C o sistema

apresenta uma maior faixa de frações mássicas, podendo, assim, atingir uma maior concentração na recuperação da β-picolina em seu produto final.

Faça você mesmo

Conforme o diagrama líquido-líquido apresentado na Figura 4.8, descreva o comportamento do sistema à fração mássica de 0,3 de β-picolina.

Faça valer a pena

1. Assinale a alternativa que completa as lacunas do texto a seguir adequadamente:

Uma fase líquida pode se separar em _____ fase(s) líquida(s) _____ devido a uma redução da energia de Gibbs total do sistema. Esse fenômeno ocorre porque as interações entre moléculas _____ são mais fortes do que entre moléculas _____.

a) uma / miscíveis / iguais / diferentes

b) duas / parcialmente miscíveis / iguais / diferentes

c) duas / imiscíveis / diferentes / diferentes

d) duas / miscíveis / diferentes / iguais

e) uma / parcialmente miscíveis / diferentes / iguais

2. Para calcular o equilíbrio líquido-líquido, é necessário aplicar a regra de Lewis-Randall, que consiste em:

a) Igualar as pressões parciais de uma substância presente em ambas as fases líquidas.

b) Igualar os coeficientes de atividade de uma substância presente em ambas as fases líquidas.

c) Igualar as fugacidades de uma substância pura presente em ambas as fases líquidas.

d) Igualar as fugacidades de uma substância presente em ambas as fases líquidas.

e) Igualar as atividades de uma substância presente em ambas as fases líquidas.

3. Associe as colunas a seguir perante os conceitos aplicados ao equilíbrio líquido-líquido:

I. Curva binodal

II. Curva spinodal

III. Temperatura consoluta superior

IV. Temperatura consoluta inferior

( ) Localizada abaixo da região convexa da curva spinodal.

( ) Localizada acima do côncavo da curva binodal.

( ) Calculada através da regra de Lewis-Randall.

( ) Calculada através da energia de Gibbs.

Assinale a alternativa que representa a ordem correta:

a) I – II – III – IV.
b) IV – III – II – I.
c) III – II – IV – I.
d) IV – I – II – III.
e) IV – III – I – II.

Seção 4.2

Equilíbrio sólido-líquido

Diálogo aberto

Iniciamos esta unidade aprendendo os conceitos envolvidos nos estudos do equilíbrio líquido-líquido (ELL), tão importantes para projetar colunas de extração por solvente e representados pelos diagramas ternários, e os conceitos envolvidos no equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), aplicados aos métodos de destilação de líquido parcialmente miscíveis e que apresentam azeotropia, como a destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

Seguindo os nossos estudos sobre o equilíbrio entre fases condensadas, veremos agora o comportamento do equilíbrio sólido-líquido, que é largamente aplicado nos processos de cristalização e fundição, dentre outros, bem como no estudo de diversos tipos de materiais. Nesta seção, estudaremos o equilíbrio sólido-líquido, considerando ambas as fases ideais, observando que esse comportamento é análogo ao equilíbrio líquido-vapor para misturas que obedecem à lei de Raoult.

Você iniciou o seu estágio em um instituto de pesquisa e está muito satisfeito de estar envolvido com atividades enriquecedoras ao seu currículo. Em um primeiro momento, você já auxiliou os pesquisadores no estuado da separação de uma mistura compostas por isobutano (1) e furfural (2) e aprendeu que, para separar essa mistura, o projeto deve estar em conformidade os princípios do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Dando continuidade ao seu estágio, você acompanhará um grupo de pesquisadores que está estudando melhorias no processo de fabricação de uma liga metálica composta por cobre e níquel. Essa liga é utilizada na fabricação de zíperes, vidros, instrumentos de precisão e produtos médicos e de engenharia sanitária, por exemplo. Em qual temperatura é possível se obter uma concentração de 35% de níquel? Essa liga metálica possui um comportamento ideal?

Figura 4.9 | Exemplo de um produto fabricado com liga metálica cobre-níquel

Fonte: <http://br2img.allhaving.com/upload/3209/o/18_1_deformed_copper_nickel_alloys_1.jpg>. Acesso em: 10 set. 2016.

Resolva o problema apresentado e muitos outros através dos conceitos pertinentes ao equilíbrio sólido-líquido. Estude bastante e siga em frente!

Não pode faltar

Como já mencionado em estudos anteriores, o equilíbrio de fases é a base para a compreensão de diversos processos de separação. No caso do equilíbrio envolvendo substâncias em estado líquido e sólido não seria diferente, pois o equilíbrio equilíbrio líquido-sólido é a base do processo de cristalização, por exemplo. Porém, muitos outros processos envolvendo sistemas binários são observados em sistemas apresentando equilíbrios sólido / sólido, sólido / líquido e sólido / sólido/líquido. O ESL também pode ser descrito pela regra de Lewis-Randall, igualando a fugacidade das fases envolvidas no equilíbrio, sendo representado pela Equação 4.14, considerando a temperatura e a pressão constantes.

$$f_i^L = f_i^S \tag{4.14}$$

onde f_i^L e f_i^S são as fugacidades do componente i na fase líquida e sólida, respectivamente. Substituindo as fugacidades por suas respectivas representações matemáticas, temos a Equação 4.15.

$$x_i \cdot \gamma_i^L \cdot f_i^{\circ L} = z_i \cdot \gamma_i^S \cdot f_i^{\circ S} \tag{4.15}$$

onde x_i e z_i são as frações molares da espécie *i* nas fases líquida e sólida, γ_i^L e γ_i^S são os coeficientes de atividade do componente *i* nas fases líquida e sólida e $f_i^{\circ L}$ e $f_i^{\circ S}$ são as fugacidades do componente *i* puro nas fases líquida e sólida.

Reflita

Você já imaginou quais outros processos são dependentes do equilíbrio sólido-líquido? Quais outros processos que envolvem a presença de uma fase sólida em contato com uma fase líquida? Reflita!

De forma equivalente, podemos denominar que a razão entre as fugacidades do componente i puro nas fases líquida e sólida na temperatura e pressão do sistema será definida por: $\psi_i \equiv \frac{f_i^{\circ S}}{f_i^{\circ L}}$, e, dessa forma, o ELS será representado pela Equação 4.16.

$$x_i \cdot \gamma_i^L = z_i \cdot \gamma_i^S \cdot \psi_i \tag{4.16}$$

A razão entre as fugacidades pode ser melhor definida em uma forma expandida, conforme a Equação 4.17.

$$\frac{f_i^{\circ S}(T,P)}{f_i^{\circ L}(T,P)} = \frac{f_i^{\circ S}(T,P)}{f_i^{\circ S}(T_{m_i},P)} \cdot \frac{f_i^{\circ S}(T_{mi},P)}{f_i^{\circ L}(T_{m_i},P)} \cdot \frac{f_i^{\circ L}(T_{mi},P)}{f_i^{\circ L}(T,P)} \tag{4.17}$$

onde T_{m_i} é a temperatura de fusão (ponto de congelamento) do componente *i* puro, ou seja, a temperatura na qual se obtém o ESL do componente puro.

Dessa forma, a razão $\frac{f_i^{\circ S}(T_{mi},P)}{f_i^{\circ L}(T_{m_i},P)}$ é igual a 1 porque $f_i^{\circ L} = f_i^{\circ S}$ no ponto de fusão para o componente i puro. Consequentemente, ψ_i pode ser representado pela Equação 4.18.

$$\psi_i = \frac{f_i^{\circ S}(T,P)}{f_i^{\circ S}(T_{m_i},P)} \cdot \frac{f_i^{\circ L}(T_{mi},P)}{f_i^{\circ L}(T,P)} \tag{4.18}$$

Conforme a Equação 4.17, ψ_i precisa ser descrito através do efeito da temperatura sobre a fugacidade. Dessa forma, utilizando o conceito do coeficiente de fugacidade ($\phi_i = f_i / P$) já visto anteriormente, temos a Equação 4.19.

$$\ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P \tag{4.19}$$

E, dessa forma, teremos a Equação 4.20.

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial\left(G_i^R / RT\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_i^R}{RT^2} \tag{4.20}$$

A integração da Equação 4.20 para uma fase de T_{mi} até T dá origem a Equação 4.21.

$$\frac{f_i\left(T,P\right)}{f_i\left(T_{m_i},P\right)} = \int_{T_{mi}}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2}\,dT \tag{4.21}$$

onde H_i^R é a entalpia do componente i.

Pesquise mais

Você sabia que o equilíbrio sólido-líquido é largamente aplicado ao estudo de materiais metálicos e cerâmicos? Acesse o link indicado e pesquise mais sobre o ESL aplicado ao estudo desses materiais. Disponível em: <http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/305680/mod_resource/content/1/Aula%202-Diagrama%20de%20fases.pdf>. Acesso em: 11 set. 2016.

A Equação 4.21 é usada separadamente para as fases sólida e líquida. As expressões resultantes, representadas pela Equação 4.22, são substituídas na Equação 4.18, e resultam na expressão dada pela Equação 4.23.

$$-\left(H_i^{R,s} - H_i^{R,l}\right) = -\left[\left(H_i^S - H_i^{ig}\right) - \left(H_i^L - H_i^{ig}\right)\right] = H_i^L - H_i^S \tag{4.22}$$

$$\psi_i = \exp \int_{T_{mi}}^{T} \frac{H_i^L - H_i^S}{RT^2}\,dT \tag{4.23}$$

A determinação da integral é mostrada pela Equação 4.24.

$$H_i\left(T\right) = H_i\left(T_{mi}\right) + \int_{T_{mi}}^{T} C_{P_i}\,dT \tag{4.24}$$

Onde C_{P_i} é a capacidade calorífica do componente i e pode ser definida conforme a Equação 4.25.

$$C_{P_i}\left(T\right) = C_{P_i}\left(T_{mi}\right) + \int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT \tag{4.25}$$

Consequentemente, para uma fase,

$$H_i\left(T\right) = H_i\left(T_{mi}\right) + C_{P_i}\left(T_{mi}\right)\left(T - T_{mi}\right) + \int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT\,dT \tag{4.26}$$

Aplicando a Equação 4.26 individualmente para as fases sólida e líquida, e realizando a integração em questão na Equação 4.23, obtém-se a Equação 4.27.

$$\int_{T_{mi}}^{T}\frac{H_i^L - H_i^S}{RT^2}dT = \frac{\Delta H_i^{SL}}{RT_{mi}}\left(\frac{T - T_{mi}}{T}\right) + \frac{\Delta C_{P_i}^{SL}}{R}\left[\ln\frac{T}{T_{mi}} - \left(\frac{T - T_{mi}}{T}\right)\right] + I \tag{4.27}$$

onde $\varnothing H_i^{SL}$ é a variação de entalpia na fusão (calor de fusão), $\varnothing C_{P_i}^{SL}$ é a variação da capacidade calorífica com a fusão e I é definida pela Equação 4.28.

$$I \equiv \int_{T_{mi}}^{T}\frac{1}{RT^2}\int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T}\left[\frac{\partial\left(C_{P_i}^L - C_{P_i}^S\right)}{\partial T}\right]_P dT dT dT \tag{4.28}$$

Sabe-se que a variação da capacidade calorífica com a fusão pode ser significativa, porém, ela não está sempre disponível; além disso, a inclusão do termo envolvendo $\varnothing C_{P_i}^{SL}$ contribui pouco com o entendimento qualitativo do ESL. Aplicando essas hipóteses e considerando I e $\varnothing C_{P_i}^{SL}$ desprezíveis, a união das Equações 4.23 e 4.27 fornece a Equação 4.29, fundamental para a compreensão do equilíbrio sólido-líquido e aplicada à construção dos diagramas de fases que o representa.

$$\psi_i = \exp\frac{\Delta H_i^{SL}}{RT_{mi}}\left(\frac{T - T_{mi}}{T}\right) \tag{4.29}$$

Com ψ_i dado pela Equação 4.29, tudo o que é necessário para a formulação do problema do ESL é um conjunto de expressões sobre a dependência dos coeficientes de atividade γ_i^L e γ_i^S com a temperatura e a composição. No caso geral, isso requer expressões algébricas para G^E (T, composição) para soluções líquida e sólida.

Admitindo um sistema binário, o ESL pode ser aplicado em dois diferentes casos:

a) Admita comportamento de solução ideal em ambas as fases, isto é, faça $\gamma_i^L = 1$ e $\gamma_i^S = 1$ para todas as T e composições à pressão constante.

b) Admita comportamento de solução ideal na fase líquida ($\gamma_i^L = 1$) e completa imiscibilidade para todas as espécies no estado sólido (isto é, faça $z_i \cdot \gamma_i^S = 1$).

Avaliando o caso A, teremos duas equações em equilíbrio, que se originam da Equação 4.29. São elas as Equações 4.30 e 4.31.

$$x_1 = z_1 \cdot \psi_1 \tag{4.30}$$

$$x_2 = z_2 \cdot \psi_2 \tag{4.31}$$

onde ψ_1 e ψ_2 são dados pela Equação 4.16 com $i = 1, 2$. Como $x_2 = 1 - x_1$ e $z_2 = 1 - z_1$, as Equações 4.30 e 4.31 podem ser resolvidas para fornecer x_1 e z_1 como funções dos ψ_1 e, assim, de T darem origem às Equações 4.32 e 4.33.

$$x_1 = \frac{\psi_1\left(1-\psi_2\right)}{\psi_1 - \psi_2} \tag{4.32}$$

$$z_1 = \frac{1-\psi_2}{\psi_1 - \psi_2} \tag{4.33}$$

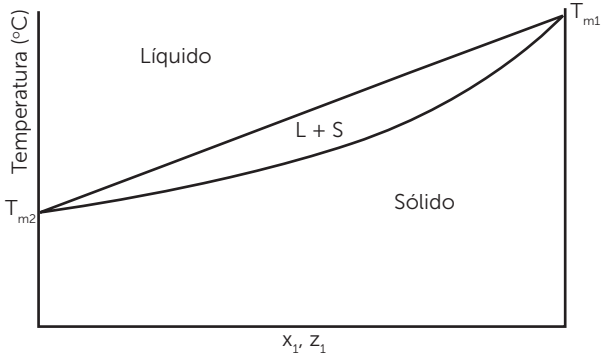
Sendo ψ_1 e ψ_2 dados pelas respectivas equações a seguir.

$$\psi_1 = \exp\frac{\Delta H_1^{SL}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right) \tag{4.34}$$

$$\psi_2 = \exp\frac{\Delta H_2^{SL}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right) \tag{4.35}$$

A interpretação dessas equações mostra que $x_i = z_i = 1$ para $T = T_{mi}$. Além disso, uma análise mostra que x_i e z_i variam proporcionalmente com a temperatura. Consequentemente, os sistemas descritos pelas Equações 4.30 e 4.31 exibem diagramas do ESL muito similares aos diagramas ELV, conforme Figura 4.10, onde a linha superior é a curva de congelamento e a linha inferior é a curva de fusão. A região de solução líquida encontra-se acima da curva de congelamento, e a região de solução sólida está abaixo da curva de fusão. Exemplos de sistemas apresentando diagramas desse tipo vão desde nitrogênio/monóxido de carbono a baixas temperaturas até cobre/níquel a altas temperaturas. Considerando misturas ideais, o ESL possui comportamento análogo ao ELV. Sabendo que a lei de Raoult raramente descreve o comportamento de sistemas reais, ela é um caso limite importante e serve como um padrão em relação ao qual os ESL observados podem ser comparados.

Figura 4.10 | Soluções líquida e sólida ideais



Fonte: elaborado pela autora.

Assimile

Para misturas ideais, o ESL possui comportamento análogo ao ELV. Portanto sabendo que a Lei de Raoult raramente descreve o comportamento de sistemas reais, ela é um caso limite importante e serve como um padrão em relação ao qual os ESL observados podem ser comparados.

Assim sendo, a regra da alavanca também pode ser utilizada para encontrarmos os percentuais da fase sólida e da fase líquida envolvidas no equilíbrio. A regra da alavanca é dada pelas Equações 4.36 e 4.37.

$$\%L = \frac{C_S - C_0}{C_S - C_L} \times 100 \quad (4.36)$$

$$\%S = \frac{C_0 - C_L}{C_S - C_L} \times 100 \quad (4.37)$$

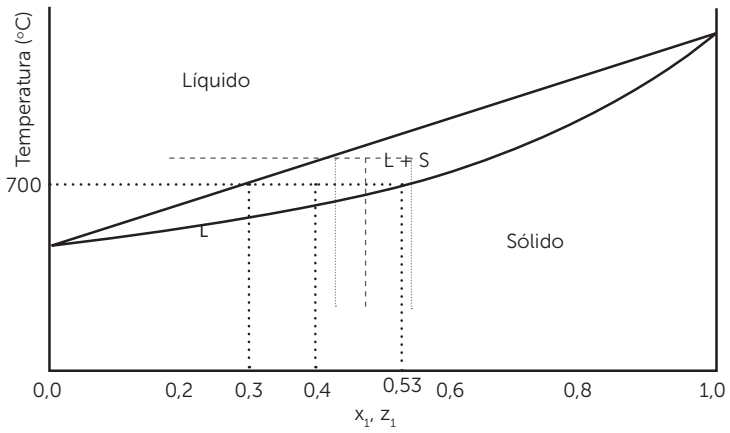
onde: C_0 é a fração molar ou mássica do componente mais volátil que compõe a solução no equilíbrio, C_L é a fração molar ou mássica do componente mais volátil na fase líquida, C_S é a fração molar ou mássica do componente mais volátil na fase sólida, $\%L$ é o percentual de líquido contido no equilíbrio sólido-líquido e $\%S$ é o percentual de vapor contido no equilíbrio sólido-líquido.

Os comportamentos referentes ao caso B serão estudados na seção seguinte.

Exemplificando

Calcule os percentuais das fases sólida e líquida que compõem o equilíbrio de uma solução ideal contendo 40% do componente 1 e 60% do componente 2, em base molar, a 700 °C, através do diagrama Txy apresentado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Diagrama Txy para ESL



Fonte: elaborado pela autora.

Resposta:

Aplicando a regra da alavanca no exemplo proposto de uma solução contendo do componente 1 e 60% do componente 2, em base molar, a 700 °C, temos que C_0 =0,4, C_L =0,30 e C_S =0,53. Inserindo esses dados nas Equações 4.36 e 4.37, obteremos os seguintes resultados:

$$\%L = \frac{0,53 - 0,40}{0,53 - 0,30} \times 100 = 56,5\%$$

$$\%S = \frac{0,40 - 0,30}{0,53 - 0,30} \times 100 = 43,5\%$$

O ESL corresponde a 56,5% de líquido e 43.5% de sólido.

Sem medo de errar

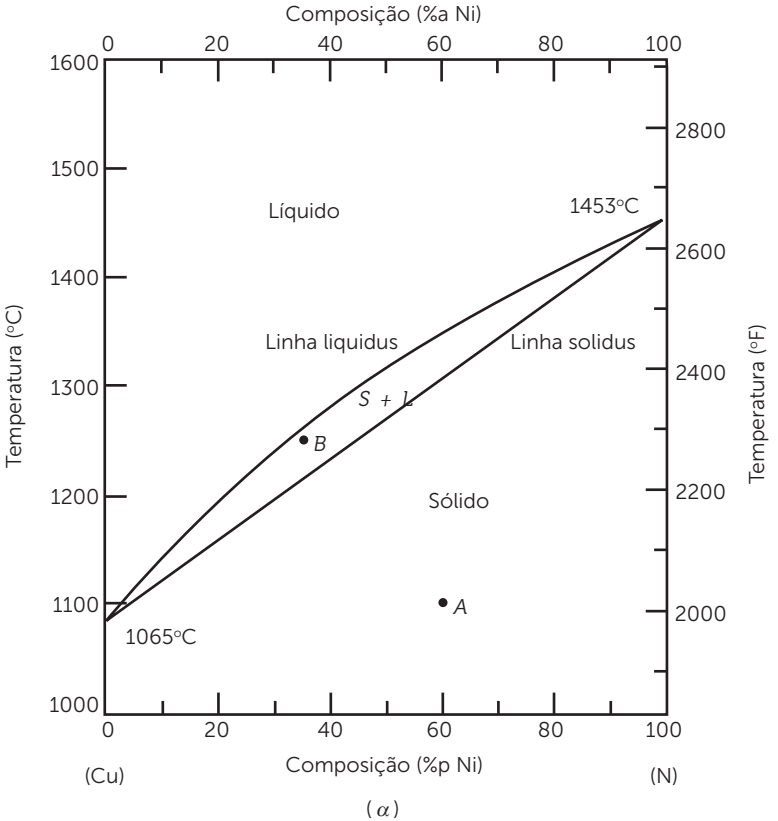
Você iniciou o seu estágio em um instituto de pesquisa e está muito satisfeito de estar envolvido com atividades enriquecedoras ao seu currículo. Dando continuidade, você acompanha um grupo de pesquisadores que está estudando melhorias no processo de fabricação de uma liga metálica composta por cobre e níquel, largamente utilizada na fabricação de zíperes, vidros, instrumentos de precisão e produtos médicos e de engenharia sanitária, por exemplo. Em qual temperatura é possível se obter uma concentração de 35% de níquel?

Primeiramente, os pesquisadores entregaram para você o diagrama de fases que caracteriza a liga metaliza envolvida na pesquisa, representada pela Figura 4.12. Observando a figura, você já concluiu que se trata de uma mistura ideal, pois o comportamento se assemelha ao equilíbrio líquido-vapor de misturas ideais.

Atenção

O diagrama de fases ESL deve ser buscado na literatura ou construído, porém sua construção é bastante complexa.

Figura 4.12 | Diagrama ESL para uma liga metálica cobre-níquel



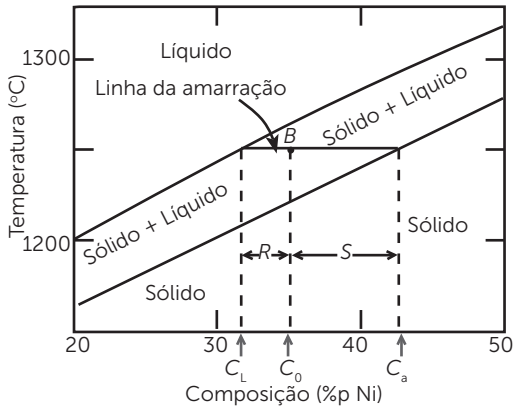
Fonte: <http://s3.amazonaws.com/magoo/ABAAAeiygAI-130.jpg>. Acesso em: 10 set. 2016.

Através do diagrama, você pode observar também que o processo de fabricação dessa liga metálica deve ocorrer em temperaturas por volta de 1200 °C, pois há a presença das duas fases, sólida e líquida, nessa temperatura. Se o processo ocorrer a 1250 °C, tem-se uma maior faixa de concentrações que auxiliaram na fabricação dessa liga, portanto, traçando-se a linha de amarração, obtém-se que C_0 =0,35, C_L =0,32 e C_S =0,43 e, a partir desses valores, tem-se que os percentuais da fase líquida e sólida serão dados pelas Equações 4.38 e 4.39.

$$\%L = \frac{0,43 - 0,35}{0,43 - 0,32} \times 100 = 72,7\% \quad (4.38)$$

$$\%S = \frac{0,35 - 0,32}{0,43 - 0,32} \times 100 = 27,3\% \quad (4.39)$$

Figura 4.13 | Regra da alavanca para uma linha metálica composta por cobre-níquel a 1250 °C



Fonte: <http://s3.amazonaws.com/magoo/ABAAAeiygAI-131.jpg>. Acesso em: 10 set. 2016.

Portanto, à temperatura de 1250 °C tem-se um percentual de 72,7 % de líquido e 27,3% de sólido compondo a liga em questão.

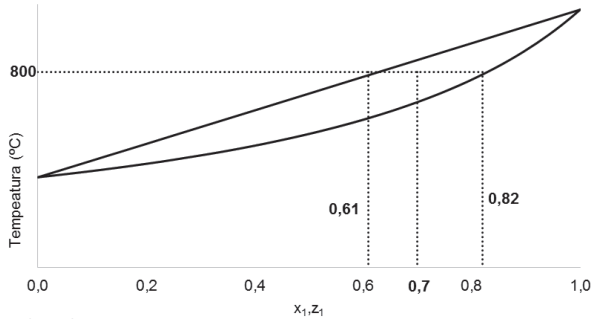
Avançando na prática

Regra da alavanca aplicada ao ESL para misturas ideais

Descrição da situação-problema

O diagrama de fases de uma liga metálica composta por 70% da substância *A* e 30% da substância *B* é representado pela Figura 4.14. Como químico responsável pelo processo, você precisa calcular os percentuais das fases sólida e líquida, sabendo que o processo está ocorrendo a 800 °C. Como você resolverá esse problema?

Figura 4.14 | Diagrama ESL para uma liga metálica composta pelas substâncias A e B



Fonte: elaborado pela autora.

Lembre-se

O equilíbrio sólido-líquido possui um comportamento análogo ao equilíbrio líquido-vapor, sendo ambos aplicados para misturas ideais.

Traçando-se a linha de amarração a 800 °C, obtém-se que $C_0 = 0{,}70$, $C_L = 0{,}61$ e $C_S = 0{,}82$ e, a partir desses valores, tem-se que os percentuais da fase líquida e sólida:

$$\%L = \frac{0{,}82 - 0{,}70}{0{,}82 - 0{,}61} \times 100 = 57{,}1\% \qquad \%S = \frac{0{,}70 - 0{,}61}{0{,}82 - 0{,}61} \times 100 = 42{,}9\%$$

Faça você mesmo

Calcule os percentuais das fases sólida e líquida para uma dada mistura, a temperatura inferiores a 800 °C. Analise o comportamento apresentado.

Faça valer a pena

1. Tratando-se de misturas ideais, o ESL possui comportamento análogo ao ELV. Considerando esse contexto, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

I. O comportamento de solução ideal em ambas as fases e dado por $\gamma_i^L = 1$ e $\gamma_i^S = 1$ para todas as T e composições à pressão constante.

PORQUE

II. A lei de Raoult, apesar de raramente descrever o comportamento de sistemas reais, é um caso limite importante e serve como um padrão em relação ao qual os ESL podem ser comparados a soluções ideais.

a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a I é uma justificativa da II.

b) As asserções I e II são proposições verdadeiras.

c) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.

d) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.

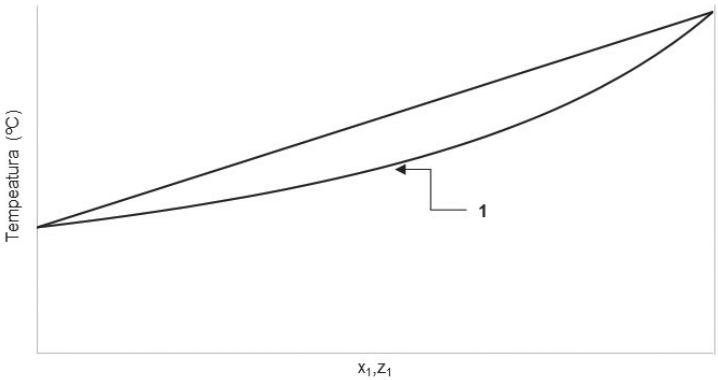
e) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.

2. Diante dos conceitos vistos sobre equilíbrio sólido-vapor, assinale a alternativa que associa as informações contidas na coluna 1 com a coluna 2.

Coluna 1	Coluna 2
1. T_{m_i}	a) Razão entre as fugacidades sólida e líquida do componente puro.
2. ψ_i	b) Coeficiente de atividade do componente i na fase sólida.
3. γ_i^S	c) Temperatura de fusão (ponto de congelamento).
4. $\varnothing C_{P_i}^{SL}$	d) Variação da capacidade calorífica com a fusão.

a) 1 – A; 2 – B; 3 – C; 4 – D.
b) 1 – D; 2 – C; 3 – A; 4 – B.
c) 1 – A; 2 – B; 3 – D; 4 – C.
d) 1 – C; 2 – A; 3 – B; 4 – D.
e) 1 – C; 2 – D; 3 – B; 4 – A.

3. Diante dos conceitos que envolvem a construção de um diagrama de fases para o equilíbrio sólido-líquido, assinale a alternativa que apresenta a definição correta sobre a linha 1.



a) Curva de equilíbrio
b) Curva de ponto de orvalho
c) Curva de ponto de bolha
d) Curva de congelamento
e) Curva de fusão

Seção 4.3

Pontos de fusão incongruentes

Diálogo aberto

Com os estudos desta quarta unidade de ensino sobre o equilíbrio de fases condensadas, nós já aprendemos os conceitos envolvidos para a aplicação do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), importantes para projetar colunas de extração por solvente e métodos de destilação de líquido parcialmente miscíveis e que apresentam azeotropia, como a destilação azeotrópica e a destilação extrativa. Vimos, também, o comportamento do equilíbrio sólido-líquido considerando ambas as fases ideais, observando que esse comportamento é análogo ao equilíbrio líquido-vapor para misturas que obedecem à lei de Raoult.

Na presente seção, estudaremos o equilíbrio sólido-líquido de misturas eutéticas. Essas misturas se comportam analogamente a uma substância pura, fundindo-se a uma temperatura constante até o estado líquido, permanecendo líquidas em temperaturas elevadas. As substâncias que compõem essas misturas possuem temperaturas de fusão bem definidas a uma dada pressão, as quais chamamos de pontos de fusão congruentes, porém, se a uma dada pressão a temperatura na qual uma fase sólida se funde em outra fase sólida e também em uma fase líquida, ambas de composição distinta da composição química original, temos um ponto de fusão incongruente, como é o caso das misturas eutéticas. O estudo das misturas eutéticas é fundamental para a compreensão e fabricação de diversos tipos de materiais.

Você está muito empolgado com o seu estágio no instituto de pesquisa! Até o momento, você já auxiliou os pesquisadores nos estudos sobre a separação de uma mistura composta por isobutano (1) e furfural (2) e aprendeu que, para separar essa mistura, o projeto deve estar em conformidade os princípios do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Além disso, estudou o comportamento de uma liga metálica composta por cobre e níquel e ajudou a realizar melhorias no processo de itens dependentes dessa liga para serem fabricados.

Agora, você iniciará a terceira etapa do seu estágio! Uma importante empresa que fabrica pistões para motores de automóveis e aviões, uti-

lizando uma liga metálica composta por 72,2% de alumínio e 27,8% de silício em massa, contratou o instituto de pesquisa para realizar melhorias em seu processo de fabricação. Assim sendo, os pesquisadores o convidaram para participar da pesquisa e entregaram a você o diagrama eutético que representa o comportamento dessa liga para que você analise e extraia conclusões sobre o seu comportamento. Qual é a temperatura eutética dessa liga metálica? Qual é a composição eutética? Qual o percentual das fases α e β quando a mistura estiver a 300 °C?

Aplicando os conceitos sobre as misturas eutéticas, você resolverá esse problema, como também muitos outros relacionados ao seu cotidiano profissional. Bons estudos!

Não pode faltar

Na seção anterior, iniciamos os nossos estudos sobre o equilíbrio sólido-líquido, aprendendo o comportamento de misturas ideais compostas por soluções e sólidos, chamando-as de caso A. Nesta seção, estudaremos o comportamento de misturas compostas por uma solução líquida ideal e sólidos imiscíveis, a qual denominaremos caso B. Essas misturas chamadas de eutéticas se comportam analogamente a uma substância pura, fundindo-se a uma temperatura constante até o estado líquido, permanecendo líquidas em temperaturas elevadas. Assim sendo, uma mistura eutética deve obedecer à seguinte reação química dada pela Equação 4.40.

$$L\left(C_E\right) \xrightarrow{\text{aquecimento/resfriamento}} \alpha\left(C_{\alpha E}\right) + \beta\left(C_{\beta E}\right) \qquad (4.40)$$

onde é uma solução sólida rica da substância A e uma solução sólida rica da substância B.

Considerando uma mistura eutética composta pelas substâncias A e B, como mostra o diagrama de fases apresentado na Figura 4.15, o ponto de congelamento de um sólido puro diminui quando se adiciona uma segunda substância no sistema e assim, quando A e B são misturados, uma fase líquida pode existir em uma temperatura mais baixa que o ponto de congelamento de cada um dos sólidos puros. A menor temperatura possível em que existe somente uma fase líquida é chama de temperatura eutética (T_E). A interseção das curvas de equilíbrio $L+\alpha$ e $L+\beta$ origina o ponto eutético e através dele podemos obtemos a temperatura eutética e a composição eutética (C_E). Como exemplo de mistura eutéticas, podemos citar a

liga metálica formada por 62% de estanho e 38% de chumbo, dentro outros exemplos que conheceremos ao longo desta seção.

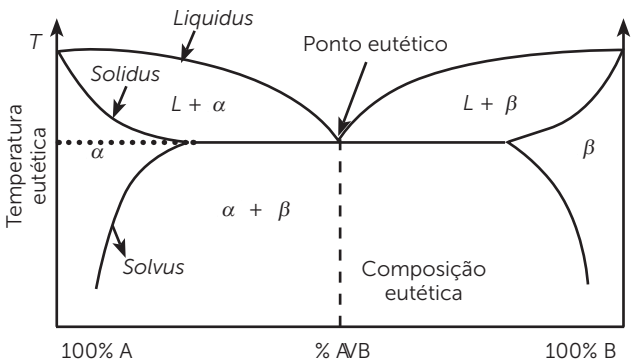
Reflita

Os óxidos cerâmicos possuem alta resistência à oxidação e à corrosão em ambientes agressivos e em elevadas temperaturas, o que torna o seu emprego bastante viável em relação a outros cerâmicos. Na década de 1990, diversos pesquisadores verificaram que o $Y_3Al_5O_{12}$ (Garnet de Alumínio e Ítrio) é um dos óxidos de maior resistência à fluência em elevadas temperaturas. Reflita sobre os óxidos cerâmicos. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v19n2/1517-7076-rmat-19-02-0125.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

Ainda observando a Figura 4.15, temos que um diagrama eutético é dividido em três importantes regiões, sendo a linhas solvus o limite de solubilidade entre as soluções sólidas e , a linha liquidus aquela que limita a temperatura acima da qual só existe fase líquida (L) e a linha solidus a que limita a temperatura abaixo da qual só existe fase sólida.

As substâncias A e B possuem temperaturas de fusão bem definidas a uma dada pressão, as quais chamamos de pontos de fusão congruentes. O ponto de fusão é admitido como congruente quando uma substância sólida se transforma em líquido, mantendo composição constante. A uma dada pressão, quando uma fase sólida se funde em outra fase sólida e também em uma fase líquida (ambas de composição distinta da composição química original) temos um ponto de fusão incongruente, como é o caso da temperatura eutética. A Figura 4.16 exemplifica os pontos de fusão congruentes e incongruentes.

Figura 4.15 | Diagrama eutético

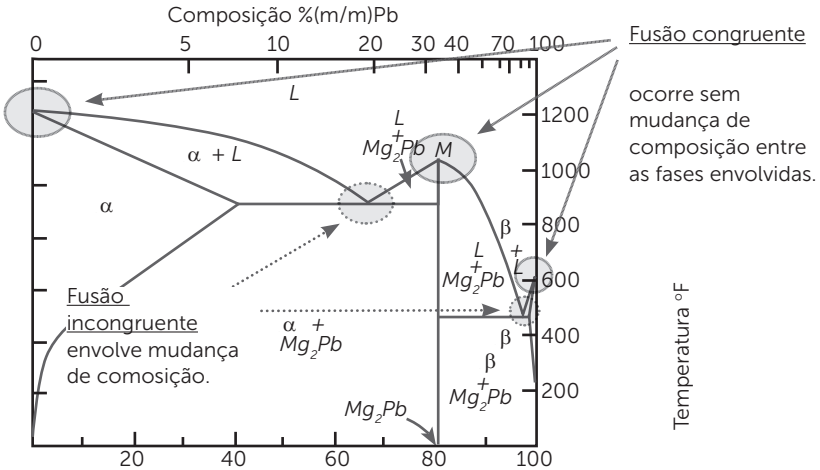


Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Mistura_eut%C3%A9tica#/media/File:Eutectic_system_phase_diagram.svg>. Acesso em 13 set. 2016.

Assimile

Acesso o link e assimile sobre a construção dos diagramas eutéticos: <http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6432-sistemas-eu-teticos#.V9fbWJgrK01>. Acesso em: 13 set. 2016.

Figura 4.16 | Exemplo de ponto de fusão congruente e incongruente em misturas eutéticas



Fonte: <http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/305680/mod_resource/content/1/Aula%202-Diagrama%20de%20fases.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

O equilíbrio das misturas que possuem o seu comportamento descrito pelo caso B resulta em duas equações que podem ser representadas pelas Equações 4.41 e 4.42.

$$x_1 = \psi_1 \tag{4.41}$$

$$x_2 = \psi_2 \tag{4.42}$$

Onde ψ_1 e ψ_2 são descritos pelas Equações 4.34 e 4.35. Dessa forma, x_1 e x_2 estarão somente em função da temperatura e as Equações 4.41 e 4.42 podem ser utilizadas somente em uma determinada temperatura na qual $\psi_1 + \psi_2 = 1$ e, consequentemente, $x_1 + x_2 = 1$. Essa temperatura é denominada como temperatura eutética T_e e, dessa forma, existirão três situações de equilíbrio distintas, sendo a primeira (situação 1) onde somente a Equação 4.41 é aplicada, outra situação (situação 2) onde somente a Equação 4.42 é aplicada, e a última situação (situação 3) onde as duas irão satisfazer a temperatura eutética. Essas situações serão descritas a seguir:

- Situação 1: é válida somente quando inicialmente $T = T_{m1}$, ou seja, onde $x_1 = 1$, até $T = T_e$, onde $x_1 = x_{1e}$, caracterizando a composição do ponto eutético para o componente 1, conforme a Equação 4.43. Consequentemente, verificamos que a equação se aplica a uma solução líquida que está em equilíbrio com uma substância 1 pura no estado sólido, podendo ser observado pela região L+ β na Figura 4.15.

$$x_1 = \exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right) \quad (4.43)$$

- Situação 2: é aplicada quando inicialmente $T = T_{m2}$, isto é, quando $x_1 = 0$, até $T = T_e$, onde $x_1 = x_{1e}$, sendo que $x_2 = 1 - x_1$, caracterizando a composição do ponto eutético para o componente 1, conforme a Equação 4.44. Verificamos que uma solução líquida encontra-se em equilíbrio com uma espécie 2 pura. Na fase sólida, esse comportamento é representado pela região L+ β na Figura 4.15.

$$x_1 = 1 - \exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right) \quad (4.44)$$

- Situação 3: as Equações 4.40 e 4.41 são aplicadas simultaneamente e são igualadas, pois devem resultar na composição do ponto eutético, resultando na Equação 4.45. Essa equação é aplicada quando $T = T_e$, fornecendo a composição do ponto eutético.

$$\exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right) = 1 - \exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right) \quad (4.45)$$

Pesquise mais

Você sabia que misturas binárias de triacilglicerois com ácidos graxos também são misturas eutéticas? Acesse o artigo "determinação experimental do equilíbrio sólidolíquido de misturas binárias de triacilglicerois com ácidos graxos" e aprenda mais sobre o comportamento dessas misturas. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0729-24266-152312.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

Assim como nos demais diagramas de fases já vistos ao longo deste material, a quantidade presente em cada fase pode ser determinada através da regra da alavanca. Em um diagrama eutético, a regra da alavanca é utilizada para se encontrar as quantidades de α (solução sólida rica da substância A) e β (solução sólida rica da substância B), conforme as Equações 4.46 e 4.47.

$$\%C_{\alpha} = \frac{c_{\beta} - c_{\circ}}{c_{\beta} - c_{\alpha}} \times 100 \quad (4.46)$$

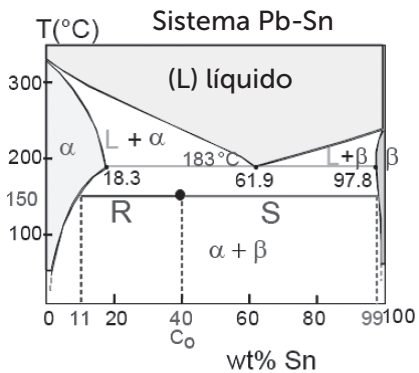
$$\%C_{\beta} = \frac{c_{\circ} - c_{\alpha}}{c_{\beta} - c_{\alpha}} \times 100 \quad (4.47)$$

onde: c_0 é a fração molar ou mássica do componente mais volátil que compõe a solução no equilíbrio; c_{α} é a fração molar ou mássica da solução sólida rica da substância *A*, c_{β} é a fração molar ou mássica da solução sólida rica da substância *B*, $\%C_{\alpha}$ é o percentual da fase α contida no equilíbrio sólido-líquido e $\%C_{\beta}$ é o percentual da fase β contida no equilíbrio sólido-líquido.

Exemplificando

Uma liga metálica composta por 40% de estanho e 60% de chumbo está em equilíbrio sólido-líquido a 150 °C e seu diagrama de fases pode ser representado pela Figura 4.17. Qual é a temperatura eutética da mistura? Qual é a composição eutética? E quais são os percentuais das fases α e β na dada temperatura?

Figura 4.17 | Diagrama eutético para uma liga metálica composta por estanho e chumbo



Fonte: <http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/305680/mod_resource/content/1/Aula%202-Diagrama%20de%20fases.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

Resposta:

Observando o diagrama de fases, temos que a temperatura eutética é 183 °C e a composição eutética é 61,9% estanho e 38,1% chumbo. Traçando a linha de amarração na temperatura de 150 °C, vemos que C_α =11% e C_β =99%, portanto, aplicando a regra da alavanca, temos que os percentuais das fases α e β são, respectivamente:

$$\%C_\alpha = \frac{c_\beta - c_\circ}{c_\beta - c_\alpha} \times 100 = \frac{99-40}{99-11} \times 100 = 67\%$$

$$\%C_\beta = \frac{c_\circ - c_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} \times 100 = \frac{40-11}{99-11} \times 100 = 33\%$$

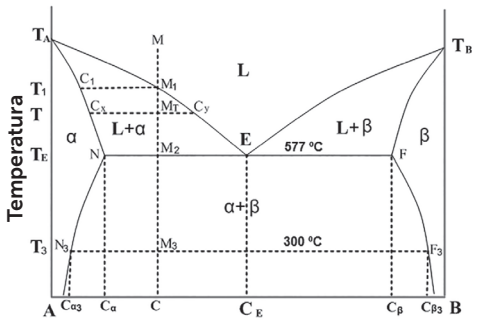
Sem medo de errar

Iniciando a terceira etapa do seu estágio, os pesquisadores o convidaram para participar da pesquisa solicitada por uma importante empresa que fabrica pistões para motores de automóveis e aviões, utilizando uma liga metálica composta por 72,2% de alumínio e 27,8% de silício em massa. Você deverá analisar o diagrama eutético que representa o comportamento dessa liga metálica e extrair conclusões sobre o seu comportamento. A Figura 4.18 apresenta o diagrama eutético em questão.

Atenção

A menor temperatura possível em que existe somente uma fase líquida é chamada de temperatura eutética (T_E). A interseção das curvas de equilíbrio L+ α e L+ β origina o ponto eutético e, por meio dele, obtemos a temperatura eutética e a composição eutética (C_E).

Figura 4.18 | Diagrama eutético para uma mistura contendo alumínio e silício



Fonte: <http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=eutectic_with_solid_solution.png>. Acesso em: 13 set. 2016.

$$\%C_{\alpha} = \frac{97,8 - 27,8}{97,8 - 4,4} \times 100 = 74,9\%$$

$$\%C_{\beta} = \frac{27,8 - 4,4}{97,8 - 4,4} \times 100 = 25,1\%$$

Portanto, a fase α possui um percentual de 74,9% e a fase β, de 25,1% na temperatura de 300 °C.

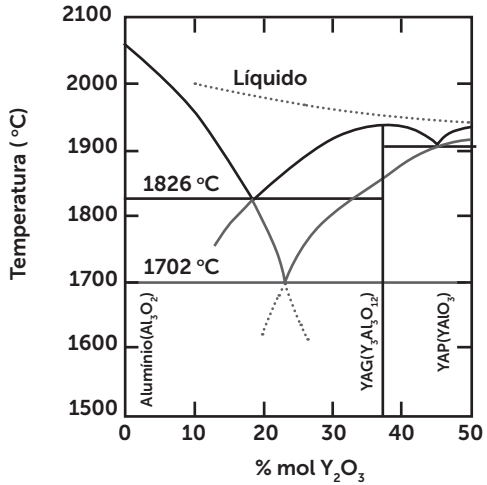
Avançando na prática

Estudo do óxido cerâmico garnet de alumínio e ítrio

Descrição da situação-problema

A liga garnet de alumínio e ítrio está sendo estudada com a finalidade de se produzir um novo material cerâmico. Como o químico responsável pela implantação do processo, você deve iniciar os seus estudos sobre esse óxido cerâmico analisando suas características eutéticas. O que pode ser concluído a partir do ponto eutético apresentado pelo diagrama de fases representado pela Figura 4.19?

Figura 4.19 | Diagrama eutético para uma mistura eutética contendo alumínio e ítrio



Fonte: <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v19n2/1517-7076-rmat-19-02-0125.pdf>. Acesso em: 13 set. 2016.

Lembre-se

A interseção das curvas de equilíbrio L+ α e L+ β origina o ponto eutético e, através dele, obtemos a temperatura eutética e a composição eutética.

Resolução da situação-problema

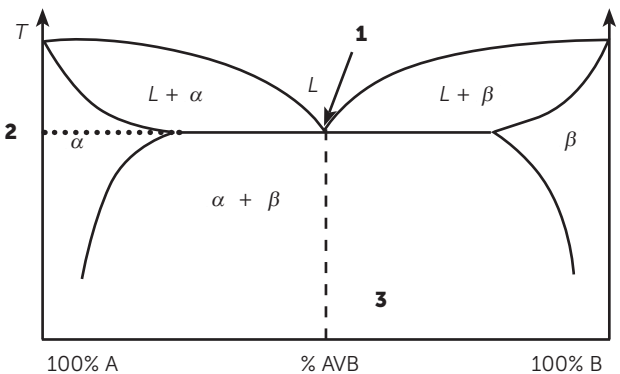
Através do ponto eutético dado pelo diagrama de fases representado pela Figura 4.19, podemos observar que a temperatura eutética da mistura é de 1826 °C e a composição eutética corresponde a 18,5 e 81,5% em mols de Y_2O_3 e Al_2O_3, respectivamente.

Faça você mesmo

Encontre o percentual das fases α e α a 900 °C, aplicando a regra da alavanca, para uma mistura binária contendo 10% de óxido de ítrio

Faça valer a pena

1. Conforme os conceitos vistos sobre os diagramas eutéticos, assinale a alternativa que nomeia corretamente as regiões numeradas no diagrama a seguir.



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Mistura_eut%C3%A9tica#/media/File:Eutectic_system_phase_diagram.svg>. Acesso em: 13 set. 2016.

a) 1-Temperatura eutética, 2-Composição eutética, 3-Ponto eutético.

b) 1-Ponto eutético, 2-Temperatura eutética, 3-Composição eutética.

c) 1-Composição eutética, 2-Ponto eutético, 3-Temperatura eutética.

d) 1-Temperatura eutética, 2-Ponto eutético, 3-Composição eutética.

e) 1-Ponto eutético, 2-Composição eutética, 3-Temperatura eutética.

2. Assinale a alternativa que associa as informações contidas na Coluna 1 com a Coluna 2, diante dos conceitos vistos sobre misturas eutéticas.

Coluna 1	Coluna 2
1. Temperatura eutética	a) A temperatura na qual uma substância sólida se transforma em líquido mantendo composição constante.
2. Ponto eutético	b) A temperatura na qual uma fase sólida se funde em outra fase sólida e também em uma fase líquida.
3. Ponto de fusão congruente	c) A menor temperatura possível em que existe somente uma fase líquida.
4. Ponto de fusão incongruente	d) A interseção das curvas de equilíbrio L+a e L+b.

a) 1-a; 2-b; 3-c; 4-d.
b) 1-d; 2-c; 3-b; 4-a.
c) 1-a; 2-b; 3-d; 4-c
d) 1-c; 2-d; 3-a; 4-b.
e) 1-d; 2-c; 3-a; 4-b

3. Quanto aos conceitos perante às misturas eutéticas, analise as afirmações a seguir:

I. A regra da alavanca pode ser utilizada para encontrar o percentual das fases α e β.

II. Possui três regiões importantes: linhas *solvus*, a linha *liquidus* e a linha *solidus*.

III. A partir da construção do diagrama eutético, obtém-se o ponto eutético, que fornece a temperatura e a composição eutéticas.

Qual alternativa apresenta a resposta correta?

a) Somente a afirmação I está correta.
b) Somente a afirmação II está correta.
c) Somente a afirmação III está correta.
d) As afirmação I e II estão corretas.
e) As afirmação I, II e III estão corretas.

Seção 4.4

Sistemas ternários

Diálogo aberto

Olá, aluno. Encerrando os nossos estudos de Físico-química II com o final da nossa quarta unidade. Foram estudos intensos, e, durante este aprendizado, você conheceu o equilíbrio de fases condensadas, em que vimos os conceitos envolvidos para a aplicação do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), importantes para projetar colunas de extração por solvente e métodos de destilação azeotrópicas e extrativas. Vimos, também, o comportamento do equilíbrio sólido-líquido para ambas as fases ideais e para misturas eutéticas, que são misturas que se comportam analogamente a uma substância pura, fundindo-se a uma temperatura constante até o estado líquido, permanecendo líquidas em temperaturas elevadas.

Nesta última seção, conheceremos um pouco mais sobre as misturas ternárias, estudando a regra das fases de Gibbs e o triângulo de Gibbs. Josiah Williard Gibbs, através de considerações termodinâmicas, deduziu uma regra que relacionasse o número de fases que estão em equilíbrio em um dado sistema com o número de componentes (C) que compõem o sistema, e essa relação foi nomeada de graus de liberdade. A partir dos graus de liberdade, é possível identificar quantas e quais são as variáveis das quais o sistema depende. Tendo esse princípio como base para representar o equilíbrio de fases graficamente, foi postulado o triângulo de Gibbs, que é o conceito aplicado à construção dos diagramas ternários.

Você chegou ao final do seu estágio no instituto de pesquisa! Durante esse período, aprendeu muitos conceitos e auxiliou os pesquisadores a resolver os problemas de diversas empresas que procuram os serviços do instituto, como, por exemplo, no estudo da destilação de uma mistura composta por isobutano (1) e furfural (2), no estudo do comportamento de uma liga metálica composta por cobre e níquel e no processo de fabricação uma liga metálica composta por 72,2% de alumínio e 27,8% de silício.

Nessa última etapa do seu estágio, uma famosa indústria produtora de óxido de ferro III contratou o instituto de pesquisa para avaliar uma possível melhoria em seu processo. Sabe-se que o óxido de ferro III pode ser produzido através da decomposição do sulfato de ferro III através da adição de calor, produzindo também trióxido de enxofre em estado gasoso. Mas será que a empresa está trabalhando com as variáveis corretas? A empresa está ou não considerando a presença do trióxido de enxofre no processo? Esse processo possui quantos graus de liberdade? Auxilie os pesquisadores na compreensão do processo de obtenção do óxido de ferro III.

Estude os conceitos desta seção e resolva esse desafio, bem como muitos outros relacionados ao equilíbrio de fases condensadas. Bons estudos!

Não pode faltar

Os sistemas ternários são aqueles compostos por três substâncias, e são dependentes da temperatura, pressão e composição do sistema em todas as fases que compõe o equilíbrio. Como visto na terceira unidade deste material, esses sistemas ternários, são representados graficamente pelos diagramas ternários e a composição das fases pode ser encontrada através da regra da alavanca, também apresentada anteriormente.

Para que um sistema ternário seja representado por um diagrama de fases, ele precisa encontrar-se em equilíbrio termodinâmico, ou seja, precisa apresentar temperatura e pressão uniformes, e o potencial químico de cada substância envolvida deverá apresentar o mesmo valor em qualquer local de uma determinada fase. Assim sendo, para se construir um diagrama ternário que represente o equilíbrio termodinâmico de um sistema de três componentes, deve-se utilizar a regra das fases de Gibbs. Para que possamos compreender esse conceito, é importante relembrar que o número de variáveis intensivas que podem ser independentemente variadas, sem alterar o número de fases, é chamado de graus de liberdade do sistema.

Assimile

Assimile os conceitos sobre a regra das fases de Gibbs. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/monitoria/Disciplinas/termodinamica2/material/A2_diagramas_de_fases.pdf>. Acesso em: 23 set. 2016.

Segundo Atkins (2008), se o sistema for composto por uma única substância, será necessário apenas o número de fases em equilíbrio para determinar quantas outras variáveis, ou graus de liberdade, são necessários para especificar o estado do sistema. Porém, se o número de componentes for maior que 1, são necessárias mais informações para entender o estado do sistema no equilíbrio. Quantos graus de liberdade devem ser especificados para conhecer o estado de um sistema em equilíbrio? Para responder a essa pergunta, vamos considerar um sistema com um número de componentes (C) e um número de fases (F). Para descrever as frações molares ou mássicas dos componentes, C-1 valores devem ser especificados, e, como a fase de cada componente deve ser especificada, precisamos conhecer (C-1).F valores. Continuando o nosso raciocínio, se a temperatura e pressão devem ser especificadas, precisamos conhecer um total de (C-1).F+2 valores para descrever o sistema em questão.

Porém, segundo Ball (2014), se o nosso sistema está no estado de equilíbrio, os potenciais químicos das diferentes fases de cada componente devem ser iguais para todas as substâncias, não apenas para uma única substância. Dessa forma, podemos remover F-1 valores do componente C, de um total de (F-1).C valores. O número de valores que representa os graus de liberdade é defino por L: (C-1).F+2 -(F-1).C. Portanto, a Equação 4.48 representa a forma mais completa da regra das fases de Gibbs.

$$L = C - F + 2 \qquad (4.48)$$

onde: L = graus de liberdade, C = número de componentes em equilíbrio no sistema e F = número de fases.

Vale ressaltar que a regra das fases de Gibbs é aplicável a qualquer sistema no estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, pode haver múltiplas fases sólidas, líquidas e gasosas em equilíbrio com fases líquidas.

Exemplificando

Considere um sistema composto por água, clorobenzeno e piridina em equilíbrio líquido-líquido à pressão constante. Quantos graus de liberdade são necessários para defini-lo? Quais seriam os graus de liberdade?

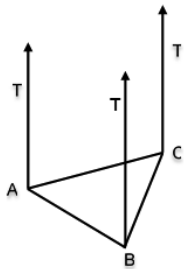
Resposta:

Para calcular os graus de liberdade, utilizaremos a Equação 4.48, assim: $L = C - F + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$, portanto, teremos três graus de liberdade para definir o sistema.

Como a pressão é constante, os graus de liberdade seriam a temperatura e a composição do sistema em ambas as fases.

A construção de um diagrama de fases completo deve representar todas as variáveis do sistema em um espaço de quatro dimensões. No entanto, se considerarmos que a pressão do sistema é constante (normalmente 1 atm), o sistema pode ser representado por um diagrama tridimensional com três variáveis independentes. No caso a temperatura e as duas variáveis de composição. Dessa forma, a partir da regra das fases de Gibbs, originou-se o triângulo de Gibbs (Figura 4.20), que caracteriza o comportamento do equilíbrio graficamente. Vale lembrar que, em um diagrama ternário, é habitual que as composições sejam representadas por coordenadas triangulares num plano horizontal e a temperatura nos eixos verticais, como mostra a Figura 4.20. Pode-se observar que cada lado do triângulo representa o sistema como sendo binário e em equilíbrio.

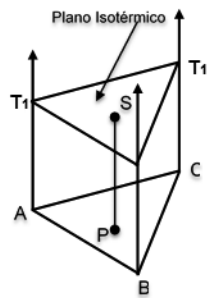
Figura 4.20 | Representação do triângulo de Gibbs



Fonte: elaborado pela autora.

Conforme a Figura 4.21, podemos observar que podemos projetar o triângulo de Gibbs para planos superiores, elevando a temperatura do sistema. O ponto S no diagrama ternário representa uma mistura de composição P que foi elevada a uma temperatura T1, lembrando que a pressão é assumida constante para uma composição no plano isotérmico.

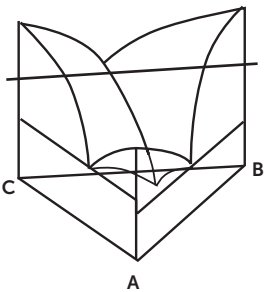
Figura 4.21 | Elevação da temperatura de um sistema ternário



Fonte: elaborado pela autora.

Se construirmos o diagrama de fases ternário em três dimensões, utilizando a composição de coordenadas triângulo-temperatura, teremos a Figura 4.22. Esse diagrama tem desvantagem de apresentar linhas que não podem ser observadas em uma escala real e, por esse motivo, é difícil a obtenção de informação quantitativa.

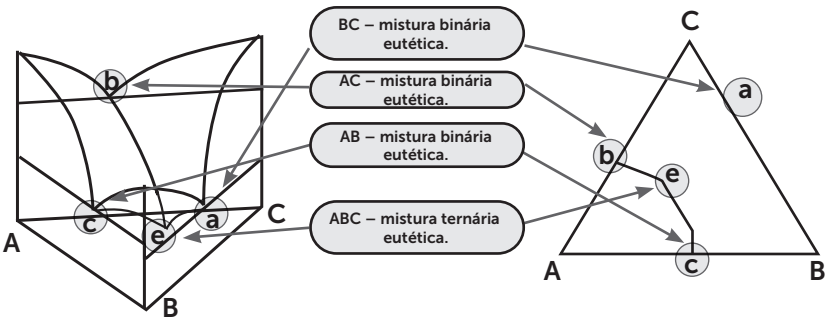
Figura 4.22 | Diagrama ternário tridimensional



Fonte: Adaptado de <http://professor.ufop.br/sites/default/files/kisla/files/modulo_3_equilibrio_de_fases.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

Para que possamos obter medidas quantitativas confiáveis através desse diagrama, podemos transferir os dados do digrama tridimensional para um diagrama ternário bidimensional. Utilizando como exemplo uma mistura eutética, transferimos os dados respeitando as linhas isotérmicas, conforme mostra a Figura 4.23. No diagrama tridimensional, foram marcados os pontos **a, b, c** e **e**, sendo transferidos ao diagrama ternário conforme a mistura entre os componentes que representam, formando um diagrama com medidas que podem ser utilizadas e podendo ser aplicada a regra da alavanca.

Figura 4.23 | Projeção de dados conforme as linhas isotérmicas para uma mistura eutética



Fonte: adaptado de <http://professor.ufop.br/sites/default/files/kisla/files/modulo_3_equilibrio_de_fases.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

A projeção dos dados de um diagrama tridimensional para um diagrama ternário é largamente aplicada aos estudos de cristalização e análise dos pontos de fusão congruentes e incongruentes.

Pesquise mais

Através do triângulo de Gibbs, podemos identificar se o ponto de fusão de um sistema ternário é congruente ou incongruente. Disponível em: <http://fisica.uc.pt/data/20062007/apontamentos/apnt_005_2.pdf>. Acesso em: 23 set. 2016.

Reflita

Mas como a cristalização de uma substância pode ser interpretada através de um diagrama ternário? Visite o link indicado Disponível em: <http://fisica.uc.pt/data/20062007/apontamentos/apnt_005_2.pdf>. Acesso: 23 set. 2016.

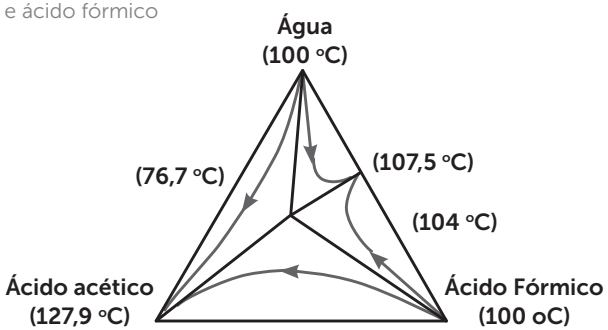
Exemplificando

A Figura 4.24 representa o comportamento de uma mistura ternária composta por água, ácido acético e ácido fórmico que será submetido a uma destilação extrativa e, portanto, seu comportamento se dará perante ao equilíbrio líquido-líquido-vapor. Quantos graus de liberdade esse processo possuirá?

Resolução:

Sabendo que o sistema apresenta três componentes e três fases, aplicando a regra das fases de Gibbs, temos que: $L = C - F + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$. Portanto, temos dois graus de liberdade, que seriam a temperatura e a composição na separação da mistura.

Figura 4.24 | Diagrama ternário para a mistura composta por água, ácido acético e ácido fórmico



Fonte: adaptado de <http://iq.ua.es/Destilacion/apartado2_2.htm>. Acesso em: 23 set. 2016.

Sem medo de errar

Nesta última etapa do seu estágio, uma famosa indústria produtora de óxido de ferro III contratou o instituto de pesquisa para avaliar uma possível melhoria em seu processo. Sabe-se que o óxido de ferro III pode ser produzido através da decomposição do sulfato de ferro III através da adição de calor, produzindo também trióxido de enxofre em estado gasoso. Auxilie os pesquisadores na compreensão do processo de obtenção do óxido de ferro III.

Atenção

Aplicando a regra das fases de Gibbs, podem-se compreender quais são as variáveis das quais o sistema depende, relacionando o número de fases com o número de componentes de formam o sistema em questão.

O sulfato de ferro III ($Fe_2(SO_4)_3$) se decompõe por aquecimento, produzindo óxido de ferro (III) e trióxido de enxofre, conforme a seguinte reação química:

$$Fe_2(SO_4)_3(s) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s) + 3SO_3(g)$$

Analisando a reação química, observamos que existem três fases distintas nesse equilíbrio: duas fases sólidas, uma formada por sulfato ferroso e outra por óxido ferroso, e uma fase gasosa, portanto, $F=3$. Como os componentes estão em equilíbrio químico, eles são componentes dependentes. Assim, ao invés de três componentes independentes, temos apenas dois: primeiro, o sulfato de ferro III e, segundo, o óxido de ferro (III) ou trióxido de enxofre. Dessa forma, aplicando o conceito da regra das fases de Gibbs, temos que:

$$L = C - F + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Portanto, esse processo possui apenas um grau de liberdade, que seria a temperatura do sistema, pois a decomposição ocorre devido ao aquecimento. Você descobriu que a empresa estava considerando três componentes no cálculo dos graus de liberdade e por isso estava cometendo erros no controle do processo. Parabéns! Você finalizou o seu estágio com sucesso e receberá uma proposta de emprego com toda a certeza.

Avançando na prática

Graus de liberdade aplicados à fabricação de bebidas

Descrição da situação-problema

Uma empresa fabricante de bebidas está realizando melhorias em seu processo e solicitou à consultoria onde você trabalha que realizasse uma análise em um de seus processos que fabrica uma bebida composta basicamente por etanol e água, que é servida com cubos de gelo. Assumindo que essa seja a descrição de um sistema ternário, quantos graus de liberdade são necessários para defini-lo? Quais seriam os graus de liberdade?

Lembre-se

Para calcular os graus de liberdade de um sistema, deve-se considerar o número de componentes (C) e um número de fases (F) que o compõe.

Resolução da situação-problema

Nesse sistema, temos dois componentes individuais: etanol e água, e temos também duas fases, que são: uma sólida (cubos de gelo) e outra líquida (a solução água/etanol). Como não há equilíbrio químico, não há dependência entre os componentes. Assim sendo, aplicando a regra das fases, temos:

$$L = C - F + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Concluímos que o sistema possui dois graus de liberdade e, considerando que o sistema está à pressão constante, temos que a temperatura e a quantidade de um dos seus componentes são os graus de liberdade, definindo completamente o sistema.

Faça você mesmo

Considerando o sistema apresentado, composto por etanol, água e cubos de gelo, quantos graus de liberdade seriam necessários se adicionássemos glucose de milho para adoçar a bebida?

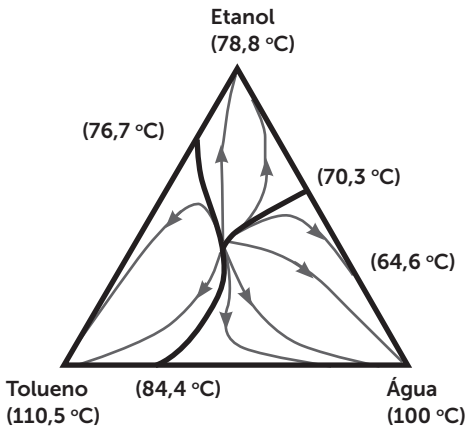
Faça valer a pena

1. Conforme os conceitos vistos sobre sistemas ternários, assinale a alternativa que apresenta a associação correta entre as colunas.

Coluna 1	Coluna 2
I. Regra das fases de Gibbs	a) Representa graficamente o equilíbrio de fases.
II. Graus de liberdade	b) Número de variáveis intensivas que podem ser independentemente variadas, sem alterar o número de fases.
III. Triângulo de Gibbs	c) Descreve o equilíbrio de fases.

a) I-a; II-b; III-c.
b) I-c; II-b; III-a.
c) I-c; II-a; III-b.
d) I-b; II-c; III-a.
e) I-b; II-a; III-c.

2. Um sistema é composto por etanol, água e tolueno em equilíbrio líquido-líquido. Assinale a alternativa que representa quantos graus de liberdade há nesse sistema.



Fonte: Adaptado de <http://iq.ua.es/Destilacion/apartado2_2.htm>. Acesso em: 23 set. 2016.

a) 1.
b) 2.
c) 3.
d) 4.
e) 5.

3. Considere uma reação em equilíbrio químico ocorrendo em um sistema fechado: $2NaHCO_3(s) \overset{altaT}{\rightleftharpoons} Na_2CO_3(s)+H_2O(l)+CO_2(g)$. Quantos graus de liberdade existem nesse sistema?

a) 5.
b) 4.
c) 3.
d) 2.
e) 1.

Referências

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**: fundamentos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BALL, D. W. **Físico-química**. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

Sandler, S.I. **Chemical Engineering Thermodynamics**. 3ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons Inc., 1999.

SMITH, J. M.; VAN NESS, C. H.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

WYLEN, G. V.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2012.

Anotações

Anotações

Anotações

Anotações

Anotações

Anotações

ISBN 978-85-8482-667-4