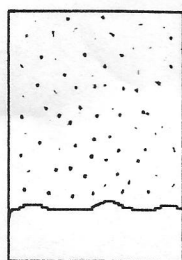


CAPÍTULO 14 - SOLUÇÕES

II - MAIS DE UM COMPONENTE VOLÁTIL; A SOLUÇÃO DILUÍDA IDEAL

14.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DA SOLUÇÃO IDEAL



Consideremos uma solução:

- composta de várias substâncias voláteis,
- a solução e o vapor em equilíbrio (T),
- a pressão total no recipiente é:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + \dots + p_i$$

onde: $p_i = x_i \cdot p_i^0$ “Lei de Raoult”

x_i ... fração molar do componente i na fase líquida

p_i^0 ... pressão de vapor do componente líquido puro i

14.2 - O POTENCIAL QUÍMICO EM SOLUÇÕES IDEAIS

$$\mu_i = \mu_{i(\text{vap})}$$

μ_i ... potencial químico do componente i na solução

$\mu_{i(\text{vap})}$... potencial químico do componente i na fase vapor

Considerando o vapor como gás ideal:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

e $\Delta G_{\text{mist}} = n R T \sum x_i \cdot \ln x_i$

$$\Delta S_{\text{mist}} = - n R \sum x_i \cdot \ln x_i$$

Como vimos a solução ideal possui três propriedades: $\Delta H_{\text{mist}} = 0$

$$\Delta V_{\text{mist}} = 0$$

Lei de Raoult

14.3 - SOLUÇÕES BINÁRIAS

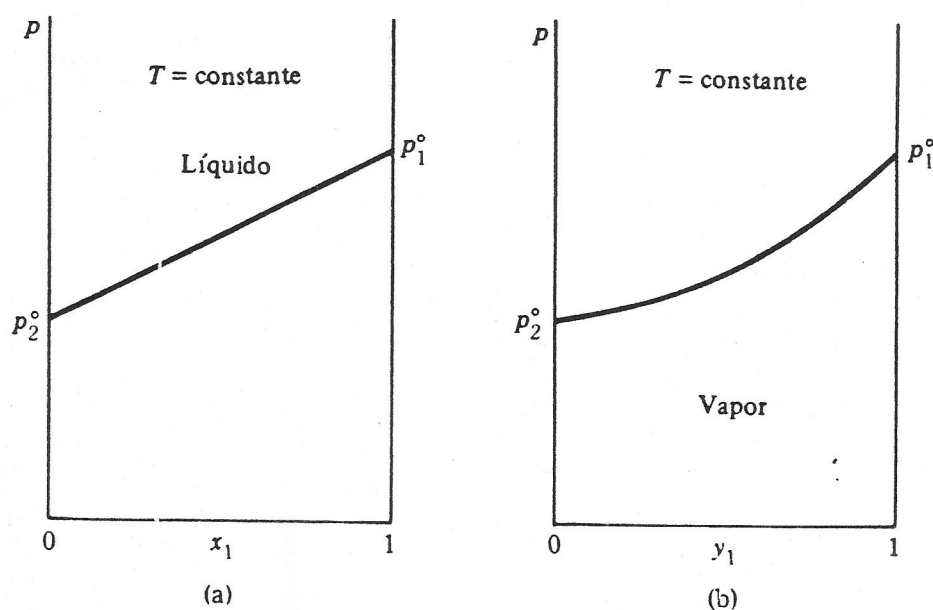


Fig. 14.2 Pressão de vapor como uma função da composição.

Temos: $x_1 + x_2 = 1,$

Se os dois componentes são voláteis

$$p_1 = x_1 p_1^\circ,$$

$$p_2 = x_2 p_2^\circ = (1 - x_1) p_2^\circ$$

Sendo a $p_{\text{total}} = p$

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^\circ + (1 - x_1) p_2^\circ$$

$$p = p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) x_1, \quad (\text{I})$$

Para a fase vapor usaremos “y” para exprimir a fração molar do componente 1 na fase vapor:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}$$

introduzindo nesta igualdade os valores de p_1 e p obtemos:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) x_1} \quad (\text{II})$$

Resolvendo para x_1 :

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) y_1} \quad (\text{III})$$

Levando o valor de x_1 à equação de p em função de x_1 e rearrumando:

$$p = \frac{p_1^\circ p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1} \quad (\text{IV})$$

(ver Fig. 2b)

ou numa forma mais conveniente:

$$\frac{1}{p} = \frac{y_1}{p_1^\circ} + \frac{y_2}{p_2^\circ} \quad (\text{V})$$

14.4 - INTERPRETAÇÃO DO DIAGRAMA PRESSÃO X COMPOSIÇÃO

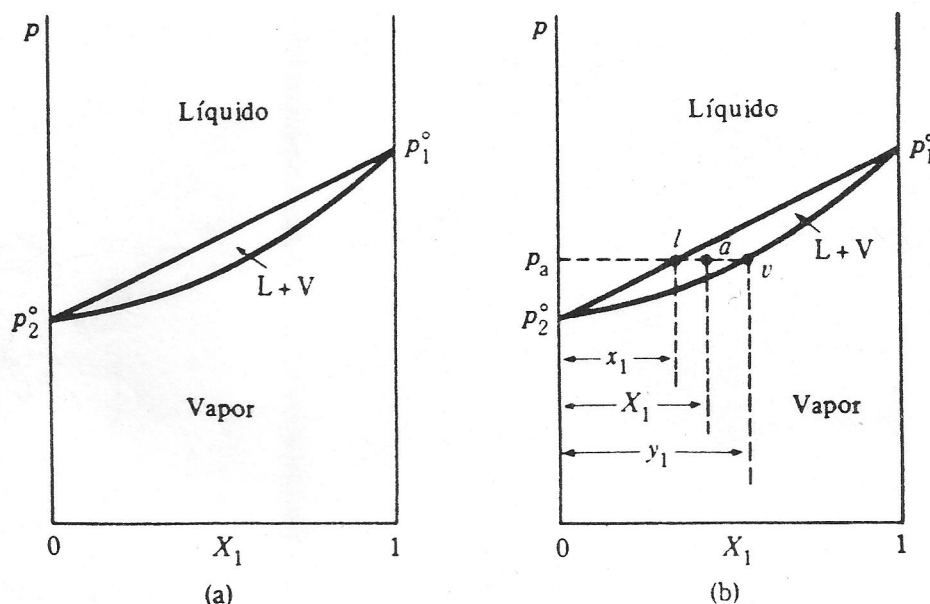


Fig. 14.3 Interpretação do diagrama p - X .

X_1 ... fração molar da substância 1 no sistema

x_1 ... fração molar da substância 1 na fase líquida

y_1 ... fração molar da substância 1 na fase vapor

“Na região de duas fases ($L + V$) traça-se uma linha horizontal no ponto “a” e lê-se a composição do vapor na curva V e a composição do líquido na reta L ”.

14.5 - REGRA DA ALAVANCA

“Se o ponto de estado “a” estiver muito próximo da linha de líquido (L), o sistema será constituído por uma grande quantidade de líquido e pouco vapor”.

Podemos calcular as quantidades relativas de líquido e vapor pela regra da alavanca:

sejam $n_{1(\text{líq.})}$ e $n_{1(\text{vap.})}$ os números de moles do componente 1 no líquido e no vapor

$$n_1 = n_{1(\text{líq.})} + n_{1(\text{vap.})}$$

$$n = n_{\text{líq.}} + n_{\text{vap.}}$$

$$(\bar{a}l) = X_1 - x_1 = \frac{n_1}{n} - \frac{n_{1(\text{líq.})}}{n_{\text{líq.}}},$$

$$(\bar{a}v) = y_1 - X_1 = \frac{n_{1(\text{vap.})}}{n_{\text{vap.}}} - \frac{n_1}{n}$$

Multiplicando-se $(\bar{a}l)$ por $n_{\text{líq.}}$ e $(\bar{a}v)$ por $n_{\text{vap.}}$ e subtraindo-se:

$$n_{\text{líq.}}(\bar{a}l) - n_{\text{vap.}}(\bar{a}v) = \frac{n_1}{n} (n_{\text{líq.}} + n_{\text{vap.}}) - (n_{1(\text{líq.})} + n_{1(\text{vap.})}) = n_1 - n_1 = 0$$

Portanto,

$$n_{\text{líq.}}(\bar{a}l) = n_{\text{vap.}}(\bar{a}v)$$

ou

$$\frac{n_{\text{líq.}}}{n_{\text{vap.}}} = \frac{(\bar{a}v)}{(\bar{a}l)} \quad (\text{VI})$$

Se:

$(\bar{a}v) = n^\circ \text{ pequeno} \Rightarrow n_{\text{líq.}} \ll n_{\text{vap.}}$
(sistema consiste principalmente de vapor)

$(\bar{a}l) = n^\circ \text{ pequeno} \Rightarrow n_{\text{líq.}} \gg n_{\text{vap.}}$
(sistema consiste principalmente de líquido)

14.6 - DIAGRAMAS TEMPERATURA x COMPOSIÇÃO

$$P = \text{cte}$$

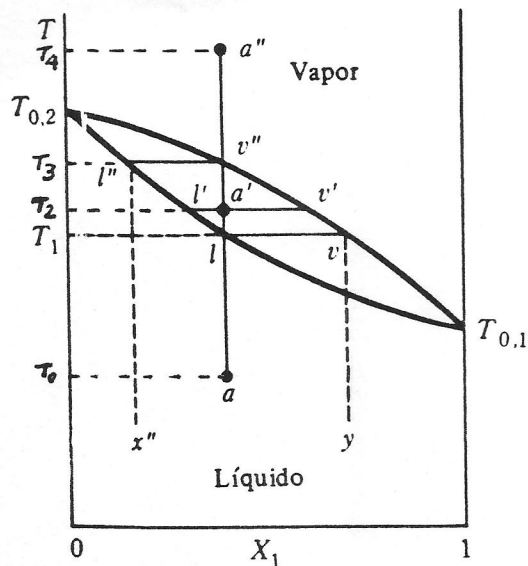


Fig. 14.5 Variação isobárica na temperatura.

T_0 ... solução homogênea na fase líquida de composição "a"

T_1 ... surgem os primeiros traços de vapor de composição "y"

T_2 ... coexistem as duas fases em equilíbrio: composição destas é dada em l' e v'

T_3 ... desaparece o último traço de líquido de composição x''

T_4 ... solução homogênea na fase vapor de composição $a'' = a$

OBS.:

Em T_1 (quando aparece o vapor) o vapor é muito mais rico do que o líquido no componente 1 (mais volátil).

Este fato é a base do fracionamento de misturas voláteis por DESTILAÇÃO

14.7 DESTILAÇÃO FRACIONADA

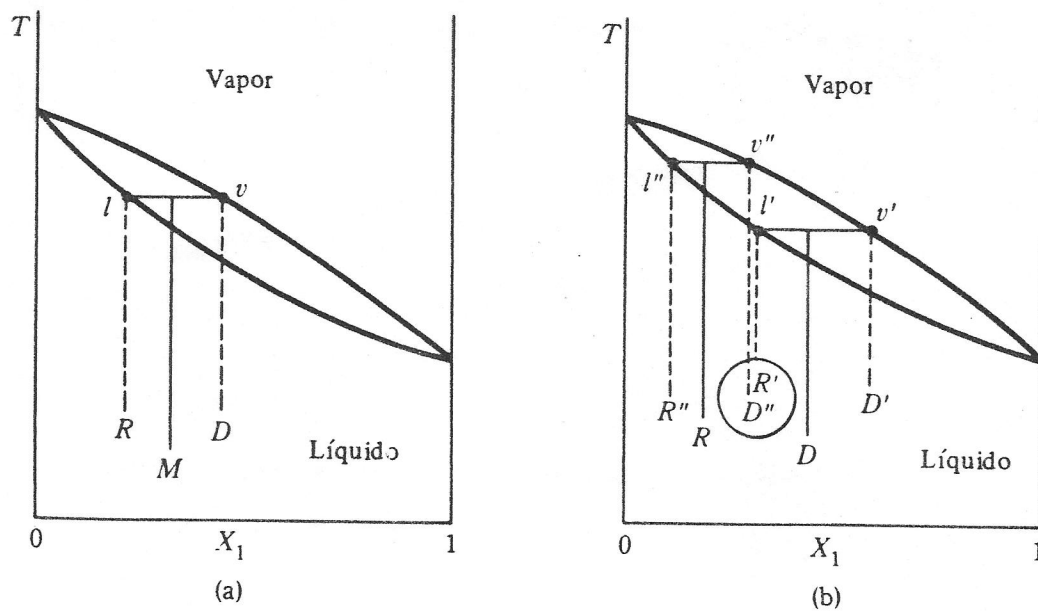


Fig. 14.6 Destilação.

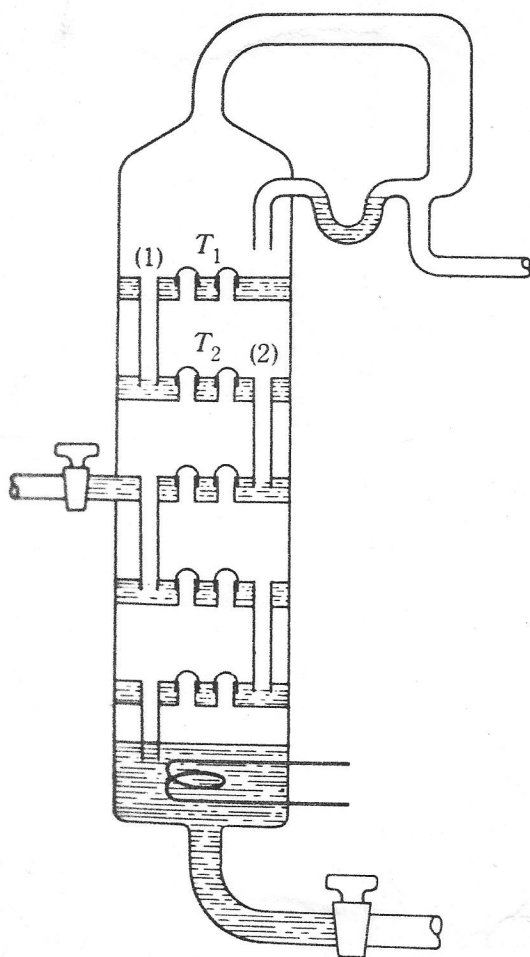


Fig. 14.7 Coluna de fracionamento com borbulhador.

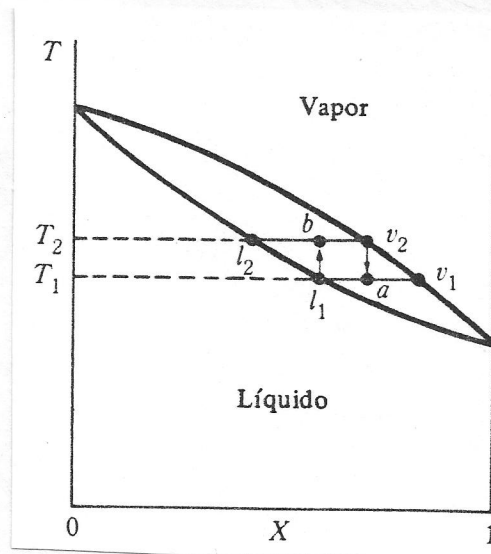


Fig. 14.8 Redistribuição de componentes entre o líquido e o vapor numa coluna de fracionamento.

14.8 AZEÓTROPO

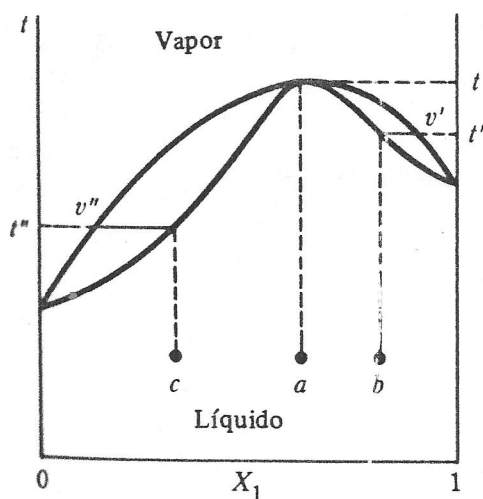


Fig. 14.9 Diagrama t - X com ponto de ebulição máximo.

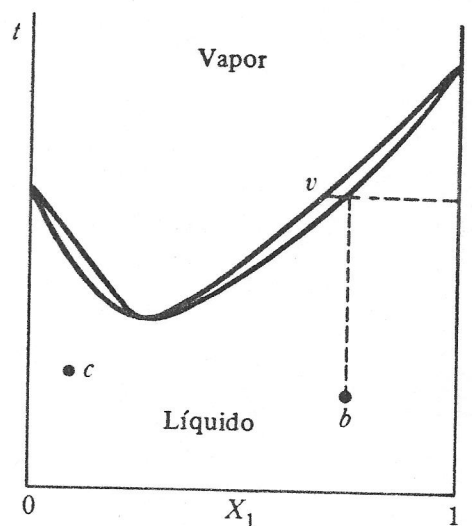


Fig. 14.10 Diagrama t - X com ponto de ebulição mínimo.

Tab. 14.1(a) Azeótropos de Ponto de Ebulição Mínimo (1 atm)

Componente A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Componente B	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Azeótropo	
				% Massa de A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
H ₂ O	100	C ₂ H ₅ OH	78,3	4,0	78,174
H ₂ O	100	CH ₃ COC ₂ H ₅	79,6	11,3	73,41
CCl ₄	76,75	CH ₃ OH	64,7	79,44	55,7
CS ₂	46,25	CH ₃ COCH ₃	56,15	67	39,25
CHCl ₃	61,2	CH ₃ OH	64,7	87,4	53,43

Tab. 14.1(b) Azeótropos de Ponto de Ebulição Máximo (1 atm)

Componente A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Componente B	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Azeótropo	
				% Massa de A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
H ₂ O	100	HCl	- 80	79,778	108,584
H ₂ O	100	HNO ₃	86	32	120,5
CHCl ₃	61,2	CH ₃ COCH ₃	56,10	78,5	64,43
C ₆ H ₅ OH	182,2	C ₆ H ₅ NH ₂	184,35	42	186,2

Tab. 14.2 Variação da Temperatura e da Composição Azeotrópica com a Pressão

Pressão/mmHg	% Massa de HCl	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
500	20,916	97,578
700	20,360	106,424
760	20,222	108,584
800	20,155	110,007

14.9 A SOLUÇÃO DILUÍDA IDEAL

1 Benzeno-Tolueno

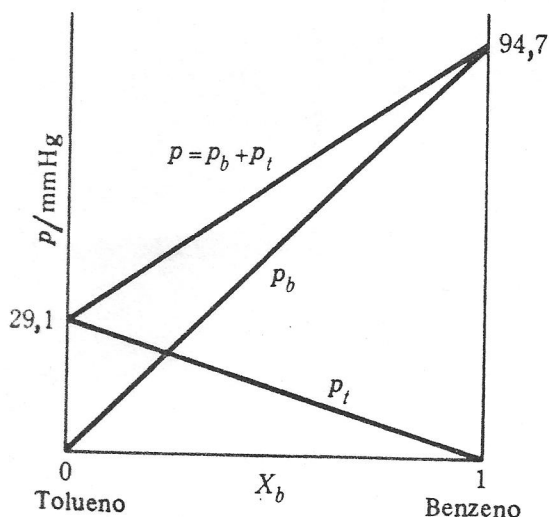


Fig. 14.11 Pressões de vapor no sistema benzeno-tolueno.

2 Acetona-Dissulfeto de Carbono

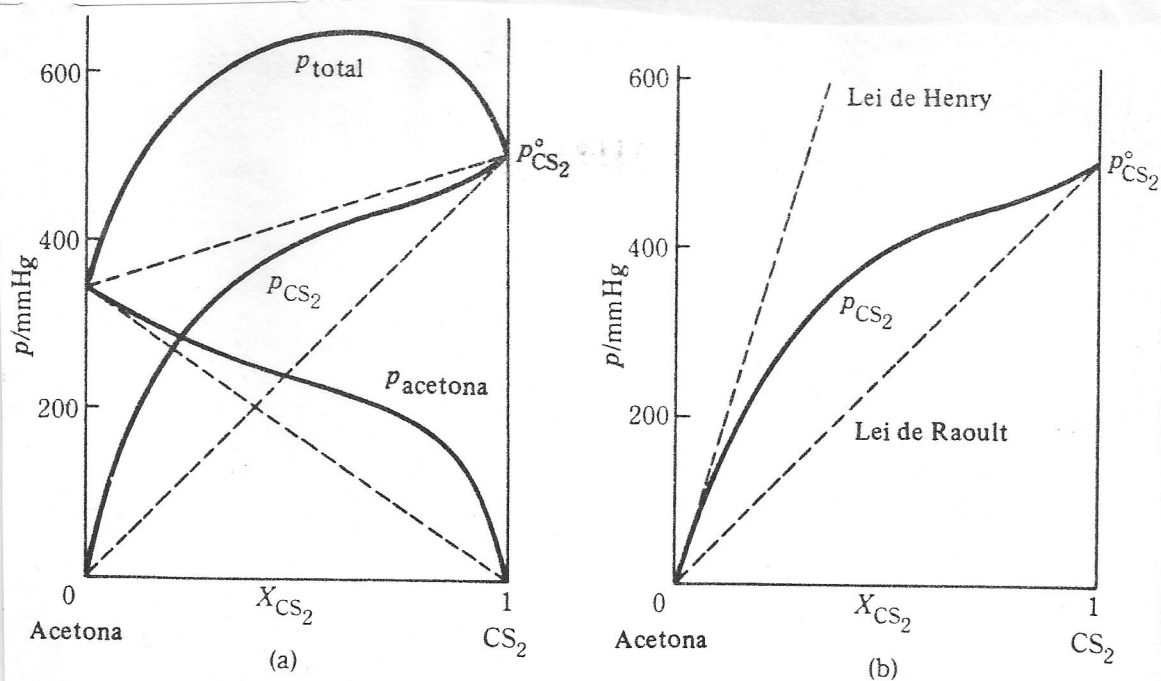


Fig. 14.12 Pressão de vapor no sistema acetona-dissulfeto de carbono (35,17°C).

$X_{CS_2} = 0$, onde CS_2 é o soluto presente na baixa concentração, a curva da pressão parcial é linear:

$$p_{CS_2} = K_{CS_2} X_{CS_2},$$

O soluto obedece à lei de Henry,

ante da lei de Henry.

3 Acetona-Clorofórmio

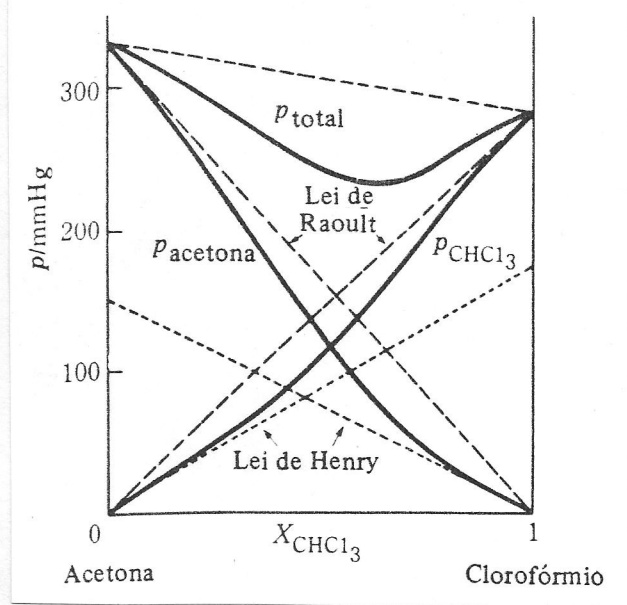


Fig. 14.13 Pressão de vapor no sistema acetona-clorofórmio ($35,17^\circ\text{C}$).

Algebricamente, podemos expressar as propriedades da solução diluída ideal através das seguintes equações:

Solvente (Lei de Raoult): $p_1 = x_1 p_1^\circ$,

Solutos (Lei de Henry): $p_j = K_j x_j$,

EXERCÍCIOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

1- Os dados da tabela referem-se às frações molares das fases líquida e vapor em equilíbrio, a diversas temperaturas, para soluções A-B a 1 atm.

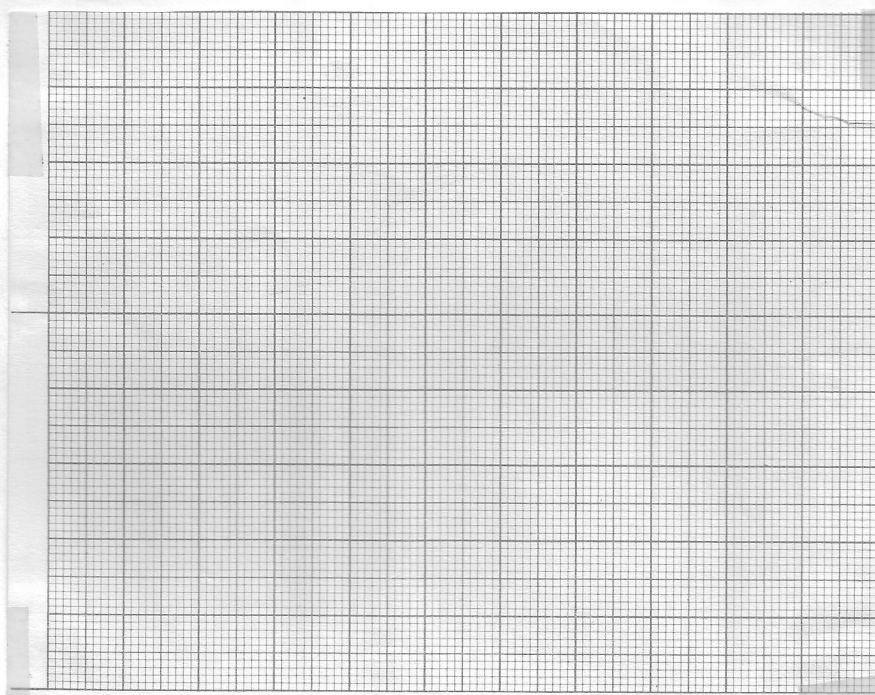
T(°C)	85	80	73,9	67,2	71,4	82,5	90,1	99
x_B	0	0,042	0,132	0,352	0,531	0,791	0,920	1,0
y_B	0	0,148	0,261	0,352	0,390	0,564	0,712	1,0

a) Construir o diagrama T x x_B

b) Uma solução com 20% de A é fervida em um recipiente aberto até o ponto de ebulição aumentar 5°C. Determine a composição da fase líquida quando a ebulição foi encerrada e o ponto de ebulição final.

c) Determine o número de moles de líquido que restaram até o ponto de ebulição final, assumindo que a mistura inicial era de 100 moles.

d) Determine o número de moles de A na fase vapor.



2- Um mol de uma solução de composição x_B é introduzida em um recipiente de 10 litros, a 25°C. Inicialmente o vaso é evacuado, e ao introduzir a solução ocorre uma evaporação parcial, gerando uma solução líquida residual de composição x'_B e um vapor em equilíbrio de composição y_B (ainda a 25°C). O vapor em equilíbrio é retirado e condensado. O ponto de ebulição normal deste condensado é 50°C. Por meio dos gráficos a seguir determine:

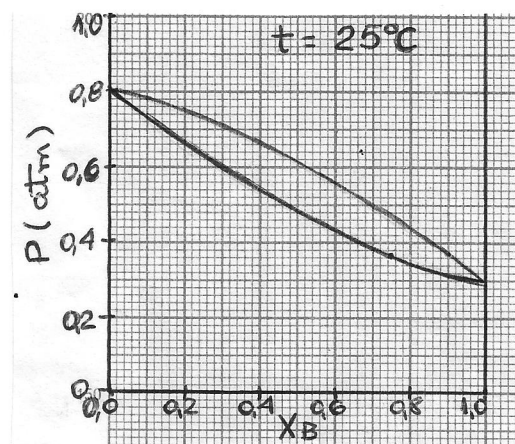
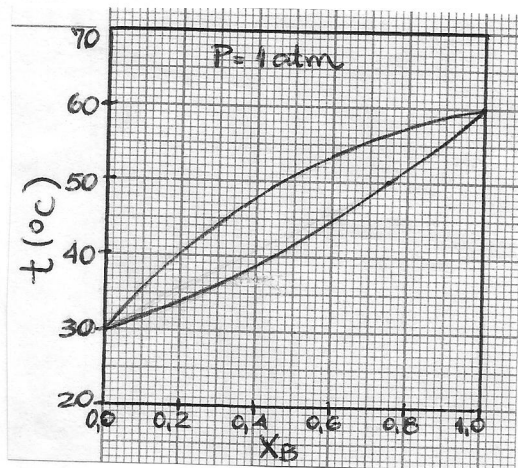
a) A composição do condensado final;

b) A composição do resíduo x'_B ;

c) A pressão total de vapor desta solução residual a 25°C;

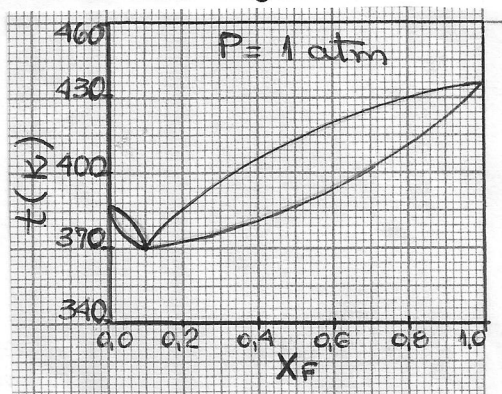
d) O número total de moles de vapor; e

e) O valor de x_B



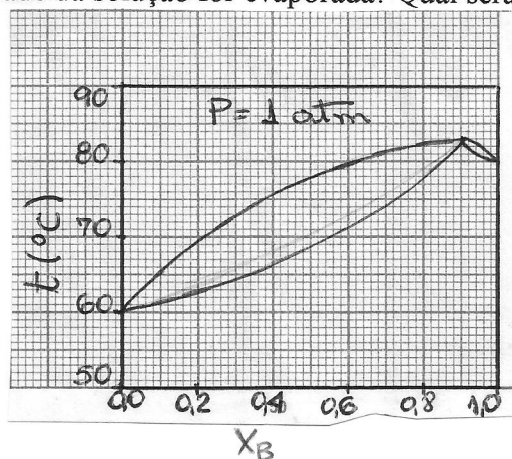
3- Um diagrama de fases entre a água e o furfural revela uma mistura azeotrópica com 90,8% em moles de água a temperatura de 370,9K. Sabendo-se que o ponto de ebulição normal da água é 373K e o do furfural é 435K, deseja-se saber:

- Que substância será obtida como resíduo e como destilado em uma destilação contínua a partir de uma mistura consistindo de 10% molar de água?
- Idem para uma mistura contendo 95% molar de água.



4 – O diagrama de ponto de ebulição para dois líquidos miscíveis A e B é representado na figura a seguir:

- Ao ferver uma solução com 50% molar em um recipiente aberto, qual será a composição do primeiro traço de vapor e da última gota de líquido?
- Se a solução é introduzida em um sistema fechado a 1 atm de pressão constante, qual será a composição do líquido quando metade da solução for evaporada? Qual será esta temperatura?



PROBLEMAS

- 14.1 O benzeno e o tolueno formam soluções bem próximas da idealidade. A 300 K, $p_{\text{tolueno}}^{\circ} = 32,06 \text{ mmHg}$ e $p_{\text{benzeno}}^{\circ} = 103,01 \text{ mmHg}$.
- Uma mistura líquida é composta de 3 mol de tolueno e 2 mol de benzeno. Se a pressão sobre a mistura a 300 K for reduzida, a que pressão se formará o primeiro vapor?
 - Qual a composição dos primeiros traços do vapor formado?
 - Se a pressão for reduzida ainda mais, a que pressão desaparecerá o último traço de líquido?
 - Qual a composição do último traço de líquido?
 - Qual será a pressão, a composição do líquido e a composição do vapor quando 1 mol da mistura for vaporizado? (*Sugestão*: Regra da alavanca.)
- 14.2 Dois líquidos *A* e *B* formam uma solução ideal. A uma determinada temperatura, a pressão de vapor de *A* puro é 200 mmHg, enquanto que a de *B* puro é de 75 mmHg. Se o vapor sobre a mistura consistir de 50 mol por cento de *A*, qual a porcentagem molar de *A* no líquido?
- 14.3 A $-31,2^{\circ}\text{C}$, temos os seguintes dados:

Composto	Propano	<i>n</i> -butano
Pressão de vapor, p°/mmHg	1200	200

- Calcule a fração molar de propano na mistura líquida que entra em ebulição a $-31,2^{\circ}\text{C}$, sob uma pressão de 760 mmHg.
 - Calcule a fração molar de propano no vapor em equilíbrio com o líquido em (a).
- 14.4 A -47°C a pressão de vapor do brometo de etila é 10 mmHg, enquanto que a do cloreto de etila é 40 mmHg. Assuma que a mistura é ideal. Se existir apenas um traço de líquido e se a fração molar do cloreto de etila no vapor for de 0,80,
- qual será a pressão total e a fração molar do cloreto de etila no líquido?
 - Se existirem 5 mol de líquido e 3 mol de vapor, presentes na mesma pressão em que (a), qual a composição global do sistema?
- 14.5 Uma mistura gasosa de duas substâncias, sob uma pressão total de 0,8 atm, 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?
- 14.6 A composição do vapor em equilíbrio com uma solução binária ideal é determinada pela composição do líquido. Se x_1 e y_1 são as frações molares de 1 no líquido e no vapor, respectivamente, ache o valor de x_1 para o qual $y_1 - x_1$ apresenta um máximo. Qual é a pressão nesta composição?
- 14.7 Suponha que o vapor acima de uma solução ideal contenha n_1 mol de 1 e n_2 mol de 2 e ocupe o volume V sob a pressão $p = p_1 + p_2$. Se definirmos $\bar{V}_2^{\circ} = RT/p_2^{\circ}$ e $\bar{V}_1^{\circ} = RT/p_1^{\circ}$, mostre que a lei de Raoult implica que $V = n_1 \bar{V}_1^{\circ} + n_2 \bar{V}_2^{\circ}$.
- 14.8 Mostre que, enquanto a pressão de vapor numa solução binária ideal é uma função linear da fração molar de cada componente no líquido, a recíproca da pressão é uma função linear da fração molar de qualquer um dos componentes no vapor.
- 14.9 Dadas as pressões de vapor dos líquidos puros e a composição global do sistema, quais os limites inferior e superior da pressão na qual o líquido e o vapor coexistem em equilíbrio?
- 14.10 a) Os pontos de ebulição do benzeno puro e do tolueno puro são $80,1^{\circ}\text{C}$ e $110,6^{\circ}\text{C}$, sob 1 atm. Admitindo que as entropias de vaporização nos pontos de ebulição são iguais a 90 J/K mol , e aplican-

Capítulo 13

- 13.1 (a) 60 g/mol (b) 333 g 13.2 428 g 13.3 0,0099; 0,0050; 0,00010 13.4 (d) M
 13.5 9,986 kPa 13.6 242 g/mol; cerca de duas vezes o valor esperado 13.7 3,577 K kg/mol
 13.8 (x, T/K); (1,0; 273); (0,8; 252); (0,6; 229); (0,4; 203); (0,2; 170)
 13.9 (vol %; T/K); (0; 273); (20; 265); (40; 254); (60; 238); (80; 208)
 13.10 $m > 0,59$ mol/kg 13.11 $a = K_f$; $b = -\frac{1}{2}MK_f[1 + 2(K_f/MT_0) - (\Delta C_p/R)(K_f/MT_0)^2]$
 13.12 3,8 K; 0,018; 470 kPa; 250 g/mol 13.13 $K_b/(K \text{ kg/mol})$; 1,730; 2,631; 3,77; 0,188; 2,391
 13.14 A 1 atm faça $K_{eb} = K_{eb}^\circ$; $T_{eb} = T_0$; Assim, $K_{eb}(p) = K_{eb}^\circ/[1 - (RT_0/\Delta H_{vap}) \ln p]^2$;
 $[p/\text{mmHg}; K_{eb}/(K \text{ kg/mol})]$: (760; 0,5130); (750; 0,5120); (740; 0,5109)
 13.15 (a) 0,250 (b) 0,534 13.16 (a) 0,236 (b) 90,8 g $I_2/100$ g hexano
 13.17 19,1 kJ/mol; 80,0 °C 13.18 250 kPa 13.19 3,75 m; 36,7 kPa 13.20 62,0 kg/mol
 13.21 (a) $x = (1 - \bar{c}V_2)/(1 + \bar{c}V^\circ - \bar{c}V_2)$

Capítulo 14

- 14.1 (a) 60,44 mmHg (b) $y_b = 0,6817$ (c) 44,25 mmHg (d) $x_b = 0,1718$
 (e) 56,42 mmHg; $x_b = 0,3433$; $y_b = 0,6268$
 14.2 27,3 mol % 14.3 (a) 0,560 (b) 0,884
 14.4 (a) 25 mmHg; $x_{\text{EtCl}} = 0,50$ (b) $x_{\text{EtCl}} = 0,61$ 14.5 $p_A^\circ = 2$ atm; $p_B^\circ = 0,5$ atm
 14.6 $x_1 = [(p_1 p_2^\circ)^{1/2} - p_2^\circ]/(p_1^\circ - p_2^\circ)$; $p = (p_1 p_2^\circ)^{1/2}$
 14.9 Se X_1 é a fração molar global de I , então $p_{\text{superior}} = X_1 p_1^\circ + (1 - X_1) p_2^\circ$;
 $1/p_{\text{inferior}} = (X_1/p_1^\circ) + (1 - X_1)/p_2^\circ$
 14.10 $b = \text{benzeno}$; $t = \text{tolueno}$;
 (a) $\exp(-\Delta S_{\text{vap}}^\circ/R) = x_b \exp(-T_{0b} \Delta S_{\text{vap}}^\circ/RT) + (1 - x_b) \exp(-T_{0t} \Delta S_{\text{vap}}^\circ/RT)$
 (b) $x_b = 0,401$
 14.12 (a) $p = (1 - x_2) p_1^\circ + K_h x_2$ (b) $1/p = (y_1/p_1^\circ) + (1 - y_1)/K_h$
 14.13 1,71 cm³; 17,1 cm³; $N_2/O_2 = 2,02$ 14.14 -13,9 kJ/mol 14.15 380 cm³
 14.16 (a) $m/(\text{mol/kg})$: 0,0346; 0,0265 (b) 0,776; 0,594
 14.17 (gas; α); (He; 0,0097); (Ne; 0,0097); (Ar; 0,0313); (Kr; 0,0507); (Xe; 0,101)
 14.18 (a) 0,036 (b) (1 atm; 0,0373); (4 atm; 0,0776) 14.19 0,33
 14.20 (a) 10,6 cm³ (b) 5,09 cm³ (c) Como $n \rightarrow \infty$, 2,71 cm³ 14.21 -608,44 kJ/mol
 14.22 -9,957 kJ/mol 14.23 -17,124 kJ/mol

Capítulo 15

- 15.1 (a) 730 mmHg (b) ~ 92 °C (c) 4,13 g; 4,14 g
 15.2 (a) 129,7 g; 50,3 g (b) 3,99 mol; 2,41 mol 15.3 0,858; 249 °C
 15.4 (b) [massa % Cu; t /°C (ideal)]; (0; 660); (20; 597); (40; 517); (60; 474); (80; 696); (100; 1083)
 15.5 ~ -13 °C 15.6 15% 15.7 62%
 15.8 $x_{\text{Ni}} = 0,90$; $x'_{\text{Cu}} = 0,079$; $x'_{\text{Ni}} = 0,921$ $T = 1694$ K
 15.9 No líquido ou em α ou em β : $F = 2$. Em (Líq. + α) ou (Líq. + β) ou (α + β): $F = 1$. Em abc : $F = 0$.
 15.10 Em $aCBe$: $F = 2$; em Aab ou bcd ou Ade : $F = 1$; em Abd : $F = 0$.
 15.11 (a) K_2CO_3 (s) + sol. em de ; então K_2CO_3 (s) + sol. d + sol. b ; então sol. bc + sol. dc ; então uma sol.
 (b) K_2CO_3 (s) + sol. em ab ; então K_2CO_3 (s) + sol. b + sol. d ; K_2CO_3 (s) + sol. em de ; uma sol. na região entre e e B .
 15.12 (a) Em sol., $F = 2$; Em sol. + Na_2SO_4 ou sol. + hidrato ou Na_2SO_4 + hidrato ou gelo + hidrato: $F = 1$; em e e ao longo de bc , $F = 0$.
 (b) A 25°C: o hidrato sólido precipita, quando a solução aparece, Na_2SO_4 aparece, o hidrato lentamente se decompõe; finalmente ficamos apenas com Na_2SO_4 . A 35°C: o sal anidro precipita; o líquido evapora e finalmente temos apenas Na_2SO_4 .
 15.13 Em b o $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ precipita; em c o sistema aparece seco. Entre c e d forma-se líquido em equilíbrio com $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$; entre d e e o sistema está inteiramente líquido. Em e o $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ precipita; em f o sistema parece seco; aparece líquido entre f e g ; entre g e h o sistema está inteiramente líquido; em h o $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ precipita; em i o sistema torna-se seco; $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ e $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$