

Capítulo 6 – TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES

→ Definições

Soluções

```
graph TD; A[Soluções] --> B[Mistura homogênea de espécies químicas. (1 fase)];
```

Mistura homogênea de espécies químicas. (1 fase)

- Podem ser sólidas, líquidas ou gasosas.
- Com relação ao número de componentes são denominadas binárias, ternárias, quartenárias, etc.

- Exemplos de soluções:

Gasosas



mistura de gases, vapores, ar atmosférico.

Líquidas



S, L ou G dissolvidos em L.
L + S = solução de NaCl, suco (homogêneo).
L + L = álcool comercial hidratado
L + G = refrigerante

Sólidas



S, L ou G dissolvidos em S.
S + S = ligas metálicas, latão (Cu + Zn \approx 5-45%)
S + L = Hg em Au forma uma liga chamada amálgama
S + G = H₂ em Pd, N₂ em Ti

→ Solvente X Soluto

- Solvente: constituinte presente em maior quantidade (o que dissolve);
- Soluto: Constituinte presente em menor quantidade (o que é dissolvido)

→ Lei limite

- Lei dos Gases Ideais: exemplo de uma lei limite.

“Quando a P tende a zero, o comportamento de qualquer gás real aproxima-se cada vez mais do gás ideal”.

Definição de
Gás ideal

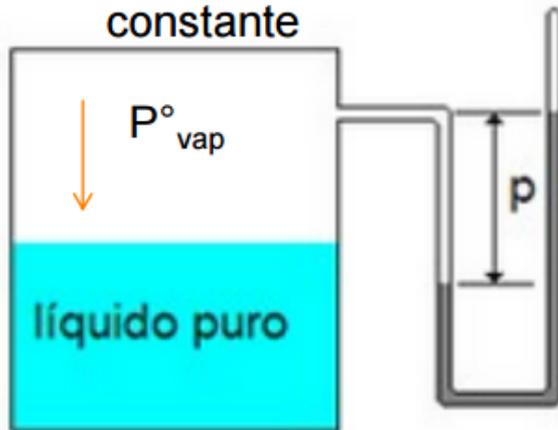


Gás ideal é aquele que se comporta idealmente a qualquer pressão!

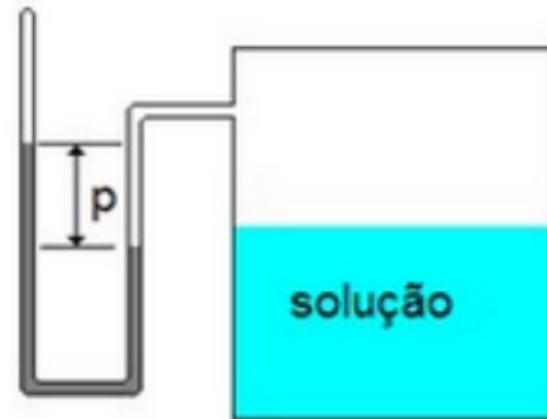
➔ Definição de solução ideal

- Considere uma solução composta por um solvente volátil e um soluto não volátil:

Sistema evacuado, T constante



Adição de soluto não volátil



Após o equilíbrio P_{vap} líquido puro = P°

$$P < P^{\circ}$$

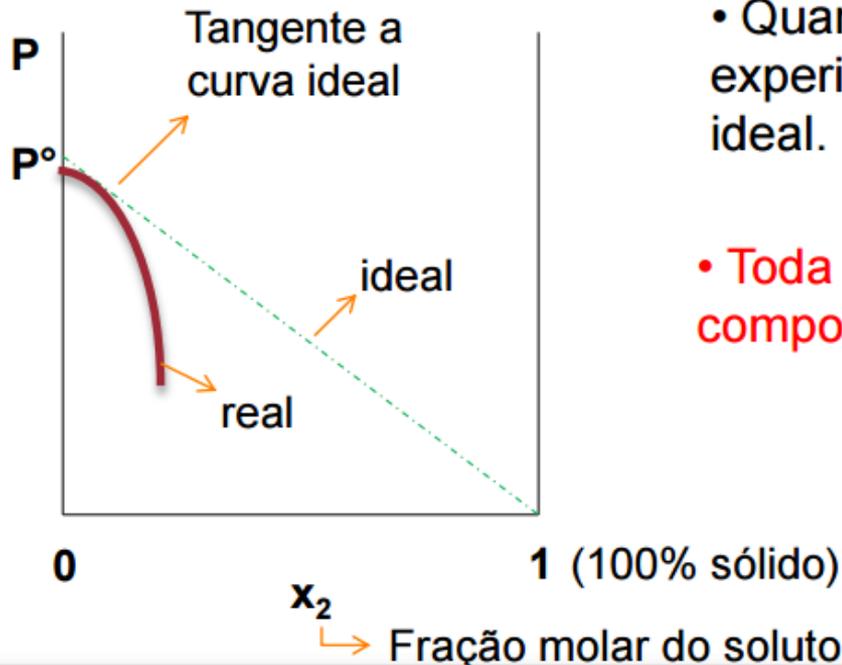
Diminuição da P_{vap} por um soluto não volátil!



- Solute é não volátil, logo o vapor é composto pelo solvente puro;
- Adotaremos o subíndice 2 para soluto e nenhum para solvente.

$$\uparrow x_2 \Rightarrow \downarrow P_{vap}$$

P_{vap} versus x_2



- Quando o valor de $x_2 \approx 0$, a curva experimental (real) aproxima da ideal.

- Toda solução diluída tende a comportar-se idealmente!

• Equação da curva ideal:

1° grau (reta) $y = ax + b$

$$P = ax_2 + b$$

$$P = P^0 \Rightarrow x_2 = 0$$

$$P = 0 \Rightarrow x_2 = 1$$

$$a.1 + b = 0 \therefore a + b = 0 \therefore a = -b$$

$$P^0 = a.0 + b \therefore P^0 = b \therefore a = -P^0$$

$$P = -P^0.x_2 + P^0 \therefore P = P^0(1 - x_2)$$

Como $x + x_2 = 1$, logo:

$$P = x.P^0$$

P_{vap} do solvente puro;

fração molar do solvente;

P_{vap} da solução

→ Lei de Raoult

$$P = x.P^0$$

- Exemplo de uma lei limite!
- As soluções reais seguem mais de perto a Lei de Raoult, à medida que estão mais diluídas.

A solução ideal é aquela que obedece a Lei de Raoult em todo o intervalo de concentrações.

- **Observação:**

➔ Um líquido entra em ebulição quando sua P_{vap} é igual à pressão existente sobre a superfície do líquido.

$$\uparrow P_{vap} \Rightarrow \uparrow \text{volátil} \Rightarrow \downarrow PE$$

Ex. Ao nível do mar a água ferve a 100°C , acima do nível do mar a água ferve a uma temperatura inferior.

→ Umidade Relativa

- É a razão entre a pressão parcial do vapor de água na mistura gasosa e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura.

$$U.R = \frac{P}{P^0} \quad \longrightarrow \quad U.R(\%) = \frac{P}{P^0} \times 100$$

Unidades de P:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101325 \text{ Pa} \\ &= 1,01325 \text{ bar} \\ &= 760 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

- Exemplo: Analogamente aos banhos de gelo, existem banhos de vapor que são mantidos a temperatura constante pelo equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. Uma solução de hexano/heptano é usada para manter uma temperatura constante de 65°C , em um sistema fechado, com uma pressão de 500 mmHg. A 65°C , as pressões de vapor do hexano e heptano são 674,9 e 253,5 mmHg, respectivamente. Qual é a composição da solução?

R: 58,5% de hexano e 41,5% de heptano.

Capítulo 7 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

➔ Soluções com mais de um componente volátil

- Para mais de uma substância volátil a pressão total do sistema será dada pela soma das pressões parciais dos diversos componentes na solução

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

- A Lei de Raoult estabelece que:

$$P_i = x_i P_i^0$$

P vapor do líquido "i" puro

Fração molar de "i" na mistura líquida

P parcial de "i" na fase vapor

→ **Propriedades importantes da solução ideal**

- O calor do processo de mistura dos componentes puros para formar a solução é zero;
- A variação de volume no processo de mistura também é zero;
- Lei de Raoult.

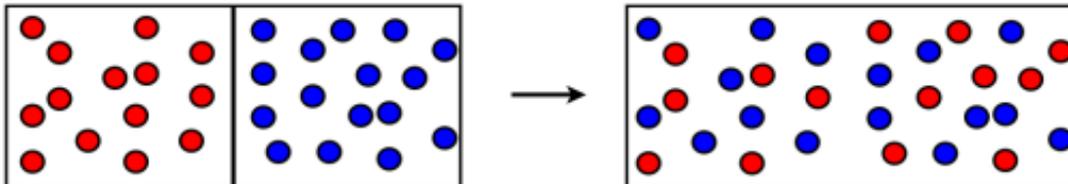
Soluções Ideais e Não Ideais – Definições e Equacionamento

Solução Ideal: Uma solução de dois componentes A e B é ideal sob o ponto de vista termodinâmico se a **Entalpia de mistura é nula** e a **Entropia de mistura** é função exclusiva da fração molar de cada componente: Assim:

$$Q_p = \Delta H_{mis} = 0$$

$$\Delta S_{mis} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

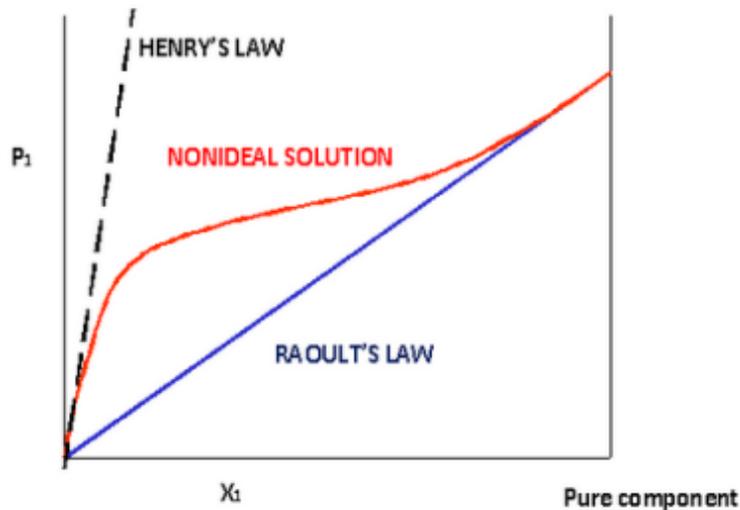
Decorrencia: A mistura de dois gases ideais forma uma solução gasosa ideal



Solução Ideal em fase condensada (solução líquida)

Seja o solvente o componente (1) com fração molar x_1 e o soluto o componente (2) com fração molar x_2 .

Uma solução é definida como ideal no regime de baixa concentração de soluto (isto é a fração molar $x_2 \rightarrow 0$) na qual o solvente segue a lei de Raoult e sua pressão de vapor é proporcional a fração molar x_1 .

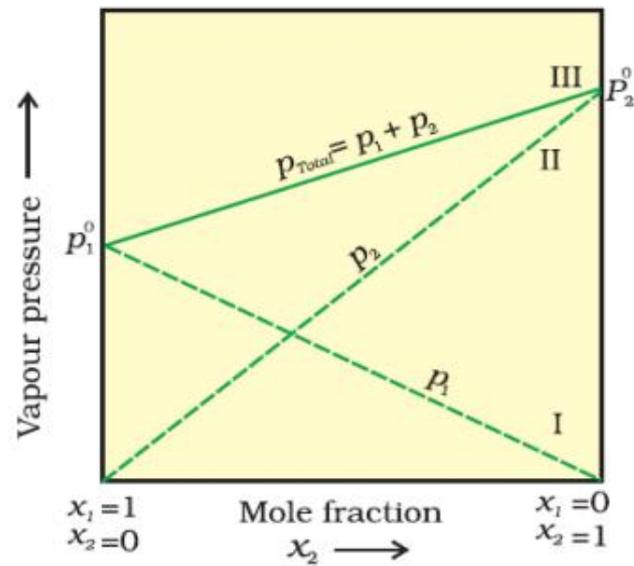
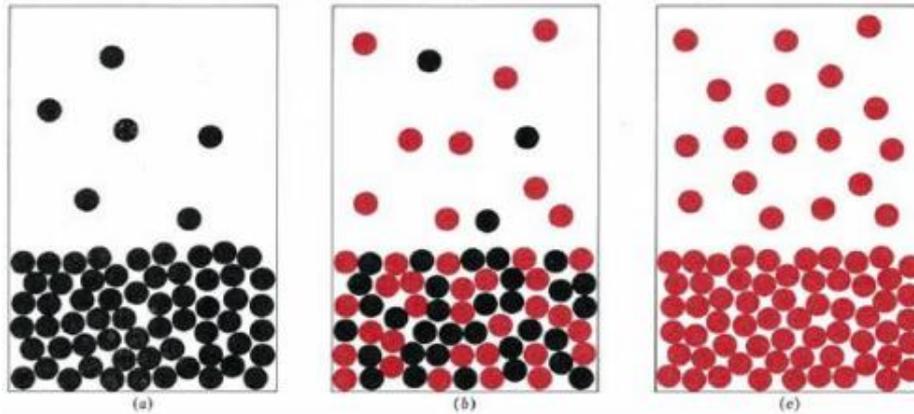


$$P_1 = x_1 P_1^0$$

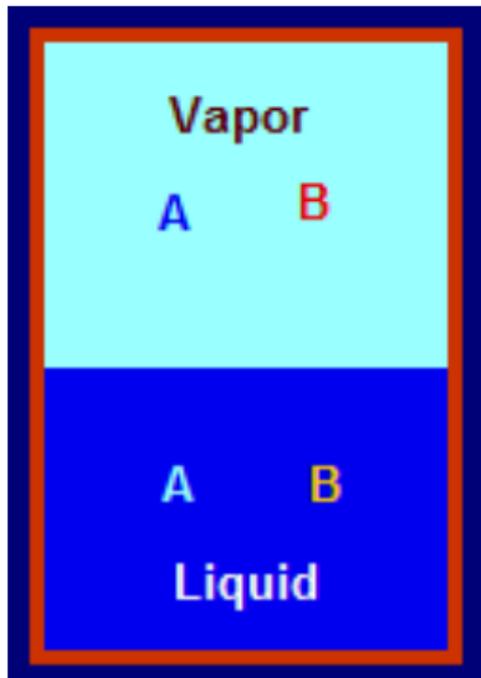
$$P_1 = (1 - x_2) P_1^0$$

SOLUÇÃO IDEAL DE DOIS LÍQUIDOS VOLÁTEIS

Benzeno + Tolueno



→ Soluções binárias de componentes voláteis (T constante)



- Frações na fase líquida:

$$x_1 + x_2 = 1$$

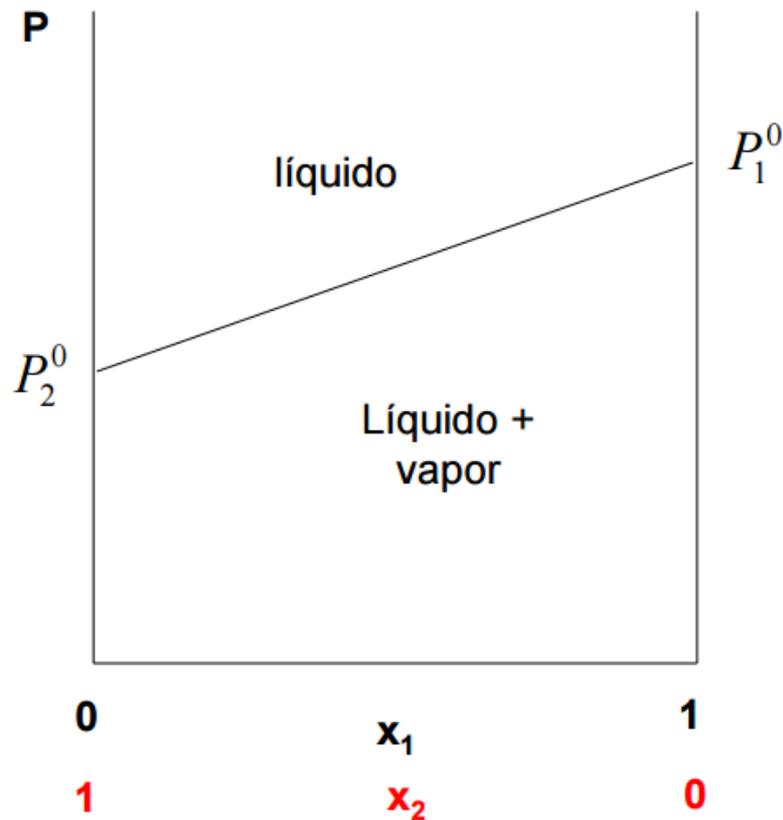
$$P = P_1 + P_2$$

$$P = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 = x_1 P_1^0 + (1 - x_1) P_2^0$$

$$P = x_1 P_1^0 + P_2^0 - x_1 P_2^0$$

$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$$

➔
$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$$



Considerando o
componente 1
mais volátil

- Frações na fase vapor:

$$y_1 + y_2 = 1$$

- Lei de Dalton: $P_1 = y_1 P$ e $P_2 = y_2 P$

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + x_1 (P_1^0 - P_2^0)}$$

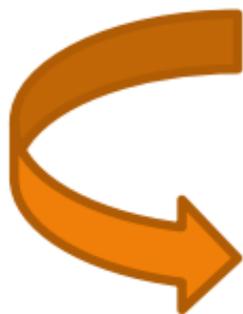
- Fração molar do componente 1 na fase vapor:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + x_1 (P_1^0 - P_2^0)}$$

- Substituindo o valor de x_1 : $x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)}$

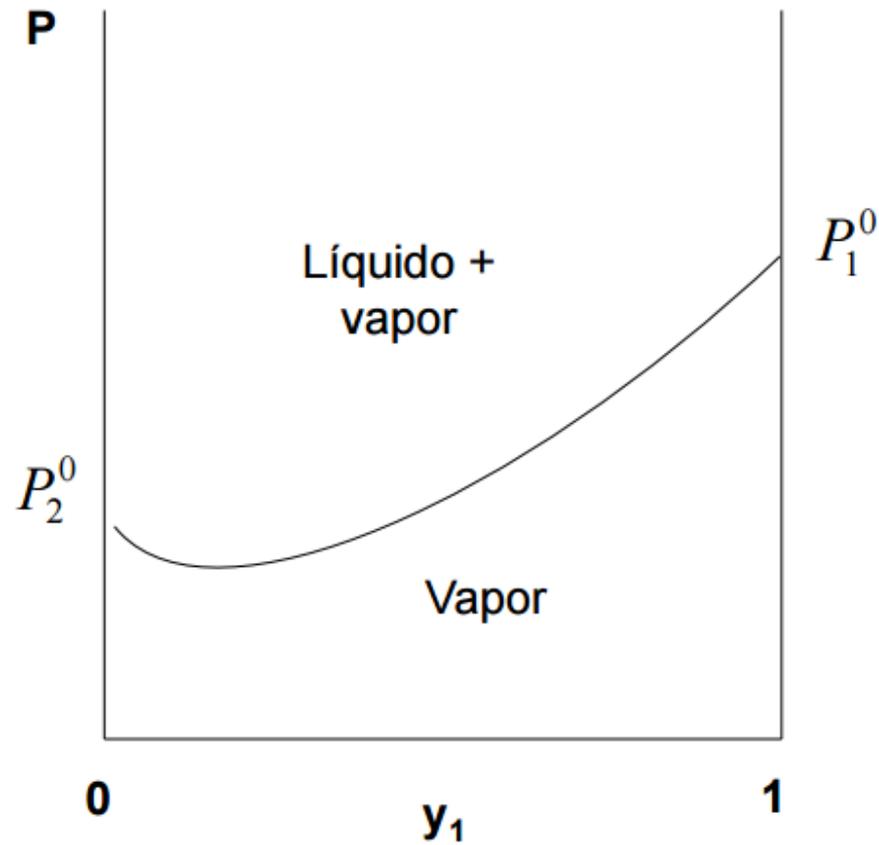
em , $P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$ tem-se:

$$P = P_2^0 + \left[\frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)} \right] (P_1^0 - P_2^0)$$

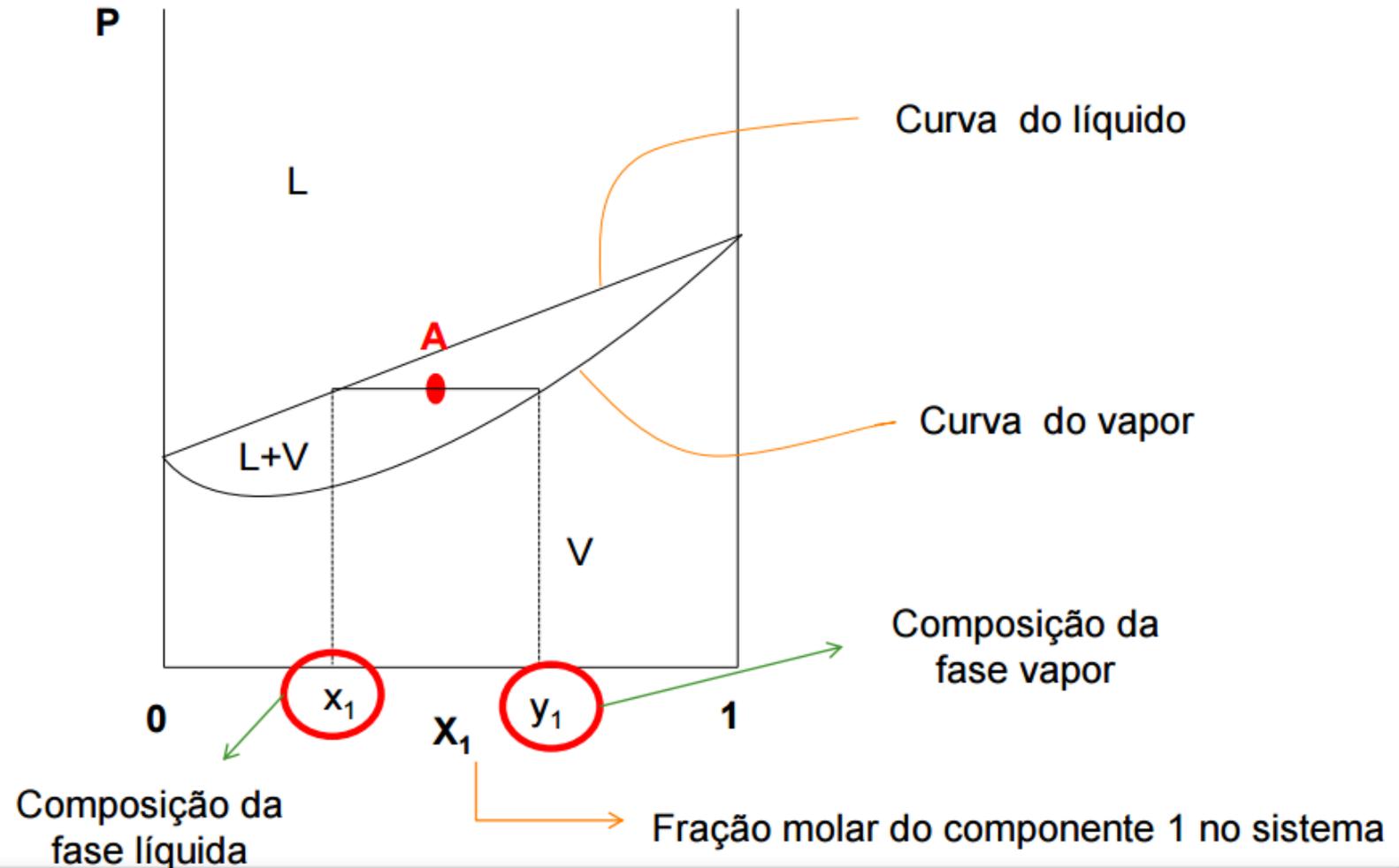


$$P = \frac{P_2^0 P_1^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)}$$

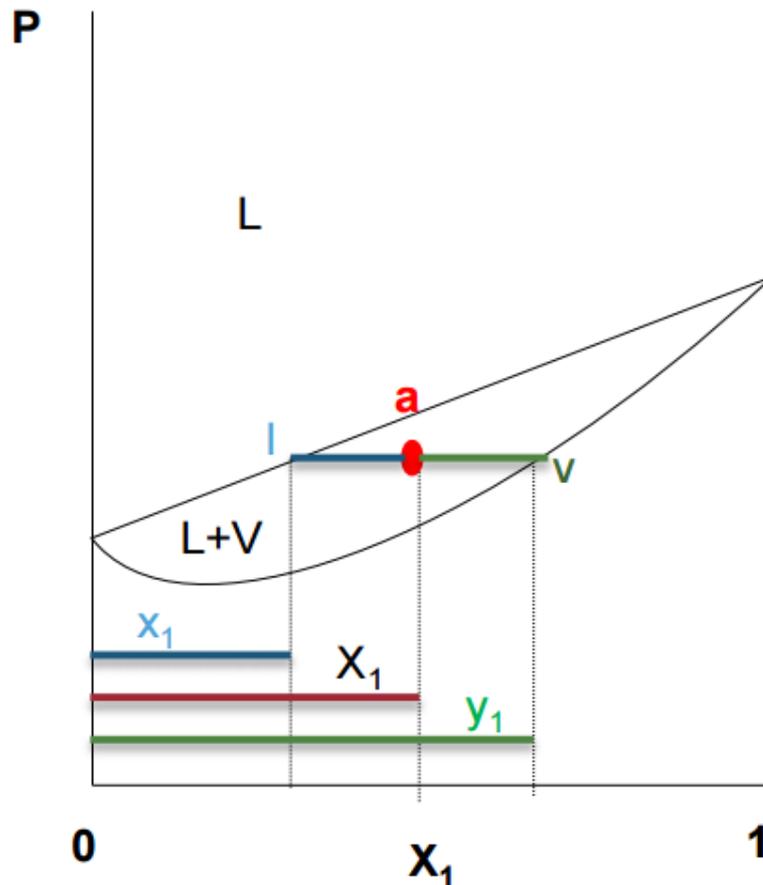
➔
$$P = \frac{P_2^0 P_1^0}{P_1^0 + y_1 (P_2^0 - P_1^0)}$$



- Somando os dois gráficos tem-se:



➔ A Regra da Alavanca



Sendo:

$n_{1 \text{ liq}} = n^\circ$ mol componente 1 na fase líquida;

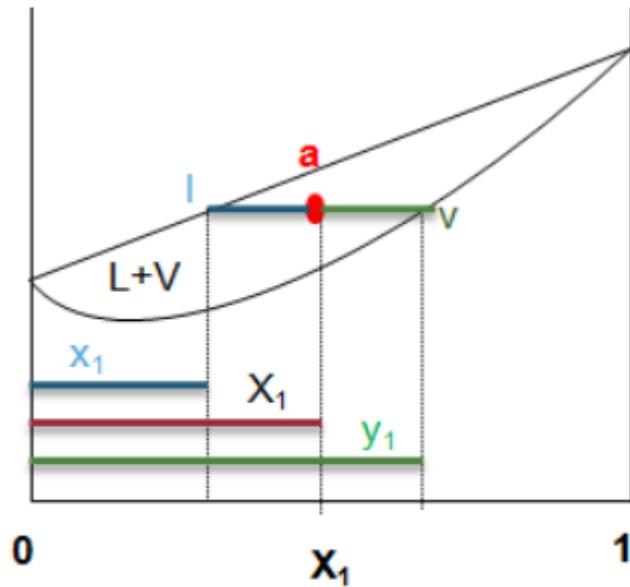
$n_{1 \text{ vap}} = n^\circ$ mol componente 1 na fase vapor;

$n_{\text{liq}} = n^\circ$ mol total na fase líquida;

$n_{\text{vap}} = n^\circ$ mol total na fase vapor;

$n_1 = n^\circ$ mol total do componente 1;

$N = n^\circ$ mol total.



$$\overline{al} = X_1 - x_1 = \frac{n_1}{N} - \frac{n_{1liq}}{n_{liq}}$$

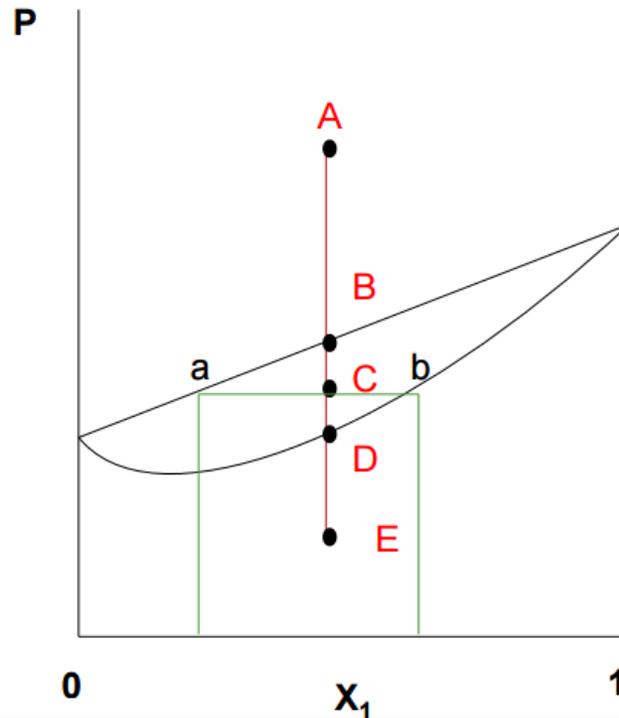
$$\overline{av} = y_1 - X_1 = \frac{n_{1vap}}{n_{vap}} - \frac{n_1}{N}$$

Multiplicando “ \overline{al} ” por n_{liq} e “ \overline{av} ” por n_{vap} tem-se:

$$\overline{al} \cdot n_{liq} = \overline{av} \cdot n_{vap}$$

$$\frac{n_{liq}}{n_{vap}} = \frac{\overline{av}}{\overline{al}}$$

➔ Mudança de estado quando se reduz P isotermicamente



Ponto A: somente fase L presente;

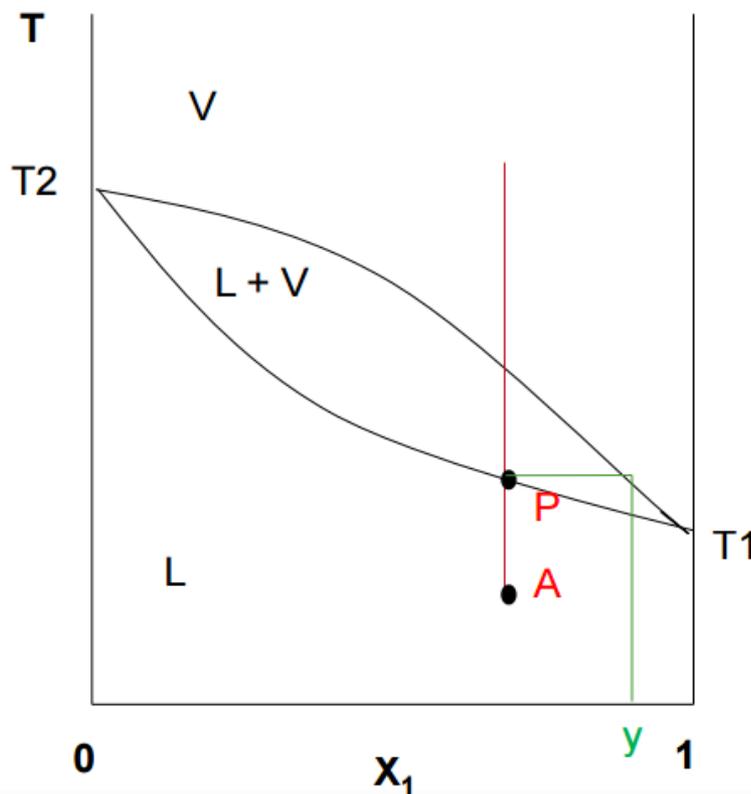
Ponto B: aparece os primeiros traços de V;

Ponto C: 2 fases presentes (L + V);
Composição: L = a e V = b
Quantidade das fases = regra da alavanca: L = cv/ab e V = ac/ab

Ponto D: restam apenas traços de L ;

Ponto E: somente V presente, cuja composição é a mesma do L inicial.

➔ Mudança de estado com o aumento da T



Ponto P: aparecem os primeiros traços de V, cuja composição é y ;

V é muito mais rico do que **L** em componente 1, que é o componente mais volátil.

➔ **Formulário resumo:**

$$P = P_2^0 + x_1(P_1^0 - P_2^0)$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + x_1(P_1^0 - P_2^0)}$$

$$P = \frac{P_2^0 P_1^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)}$$

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 - y_1(P_1^0 - P_2^0)}$$

A natureza em equilíbrio

- Equilíbrio mecânico: $P_{\text{sistema}} = P_{\text{vizinhanças}}$
- Equilíbrio térmico: $T_{\text{sistema}} = T_{\text{vizinhanças}}$
- Equilíbrio químico: $x_{l,i} = x_{v,i} = G = \text{constante}$
- Equilíbrio de Fases: $S \rightleftharpoons L,$
 $L \rightleftharpoons V$

Ocorre numa determinada T e P constantes

A regra das fases. Teorema de Duhem

Regra das Fases

$$F=C-P+2$$

- F=variância
- C- componentes
- P – No. de fases

- Variância, F

- É o número de variáveis intensivas que podem ser independentemente alteradas sem perturbar o número de fases em equilíbrio.

- Sistema monofásico ($C=1, P=1$)

- Pressão e temperatura podem ser alteradas independentemente uma da outra, sem que modifique o número de fases. $F=2$
 - $F=2$ bivariante ou 2 graus de liberdade

- Duas fases em equilíbrio (liq-vap) $F=1$

- $C=1$
 - $P=2$
 - A temperatura ou a pressão pode ser alterada arbitrariamente, mas esta alteração é acompanhada por uma modificação definida da pressão (ou da T) para que as duas fases continuem em eq. A variância cai para 1.

TEOREMA DE DUHEM

Para um sistema com um componente, como a água pura, fixamos $C = 1$ e a regra das fases se reduz a $F = 3 - P$. Quando só uma fase esta presente, $F = 2$, o que implica que p e T podem variar independentemente. Em outras palavras, um sistema com uma única fase é representado por uma *região*, num diagrama de fase. Quando duas fases estão em equilíbrio $F = 1$, indicando que a pressão não pode variar livremente se nós fixamos a temperatura. Isso quer dizer que o equilíbrio de duas fases é representado por uma curva num diagrama de fase: uma curva num gráfico mostra como o valor de uma variável muda quando o valor da outra variável é alterado (Fig. 1).

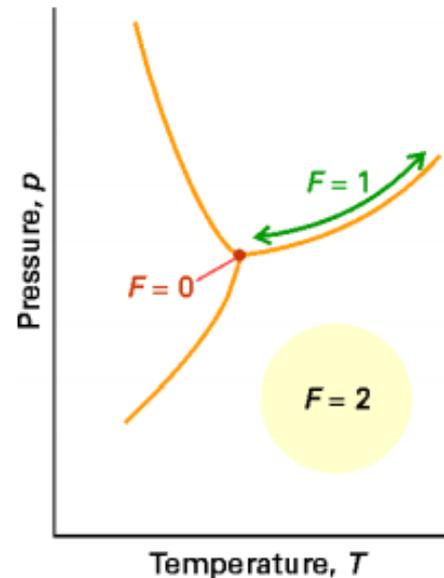


Figura 1. As características típicas de um diagrama de fase apresentam graus de liberdade diferentes.

Em vez da temperatura podemos fixar a pressão, mas, tendo feito isso, as duas fases entram em equilíbrio numa única temperatura definida. Portanto, o congelamento (ou qualquer outra transição de fase) ocorre numa temperatura definida a uma determinada pressão. Quando três fases estão em equilíbrio $F = 0$. Essa "condição invariante" especial pode ser estabelecida somente numa temperatura e pressão definidas. O equilíbrio das três fases é representado então por um *ponto*, o ponto triplo, no diagrama de fase.

Cálculo dos pontos de orvalho e de bolha

Equilíbrio líquido-vapor

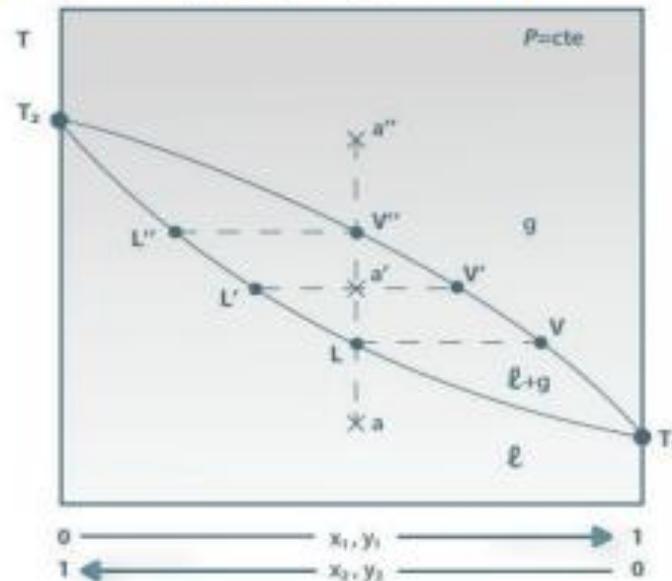
Termos utilizados:

- Ponto de **bolha**: **líquido** está na iminência de se **vaporizar** (última gota de líquido ou **PRIMEIRA BOLHA DE VAPOR**)
- Ponto de **orvalho**: **gás** está na iminência de **condensar** (**PRIMEIRA GOTA DE LÍQUIDO**)
- Mistura líquida: equilíbrio líquido-vapor desconhecido
- Importante levantamento do diagrama
- Para conhecer as composições de cada composto

DIAGRAMAS EQUILÍBRIO LÍQUIDO+VAPOR

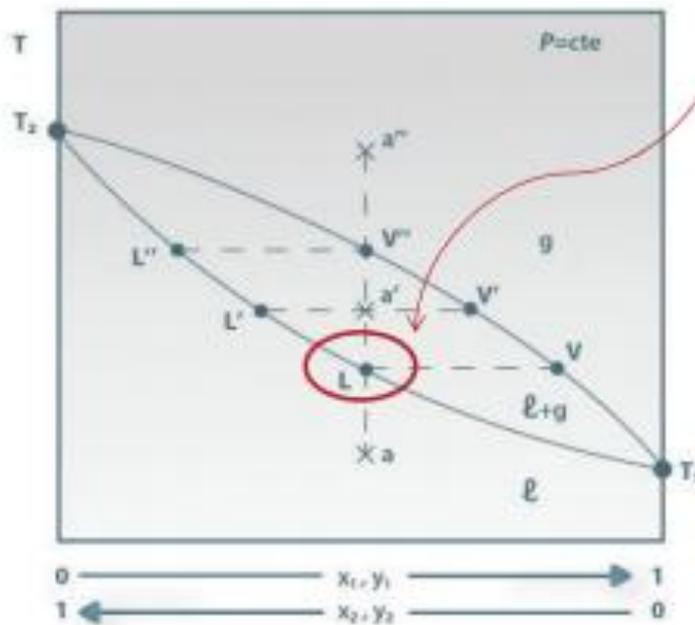
- A representação geométrica: 2 tipos de diagramas
- Pressão-composição (P, x, y) e temperatura-composição (T, x, y)
- x e y frações molares das fases líquida e gasosa em equilíbrio, respectivamente

Exemplo de diagrama (T, x, y) esquemático de uma mistura binária



T_1 e T_2 : temperaturas de vaporização das substâncias puras 1 e 2 à pressão P

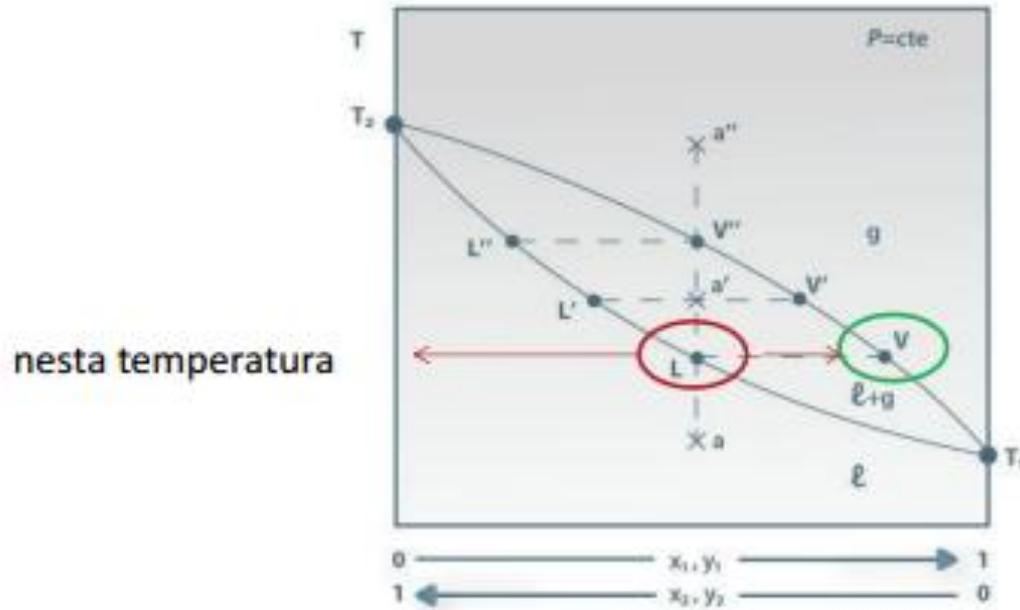
mistura permanecerá no estado líquido até



atingir o ponto L

Aparece
Primeira bolha de vapor
Ponto de bolha

A linha L-V : pontos que correspondem as fases em equilíbrio.



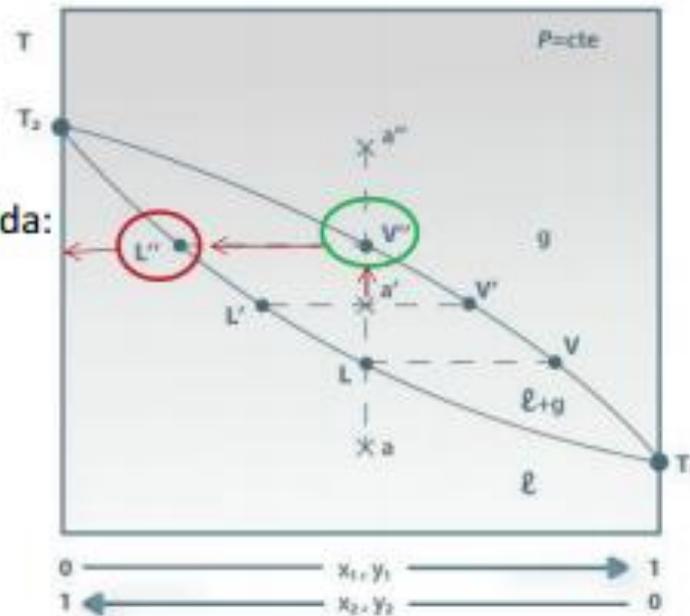
fase gasosa V: mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L.

Aumentando a temperatura
ainda mais

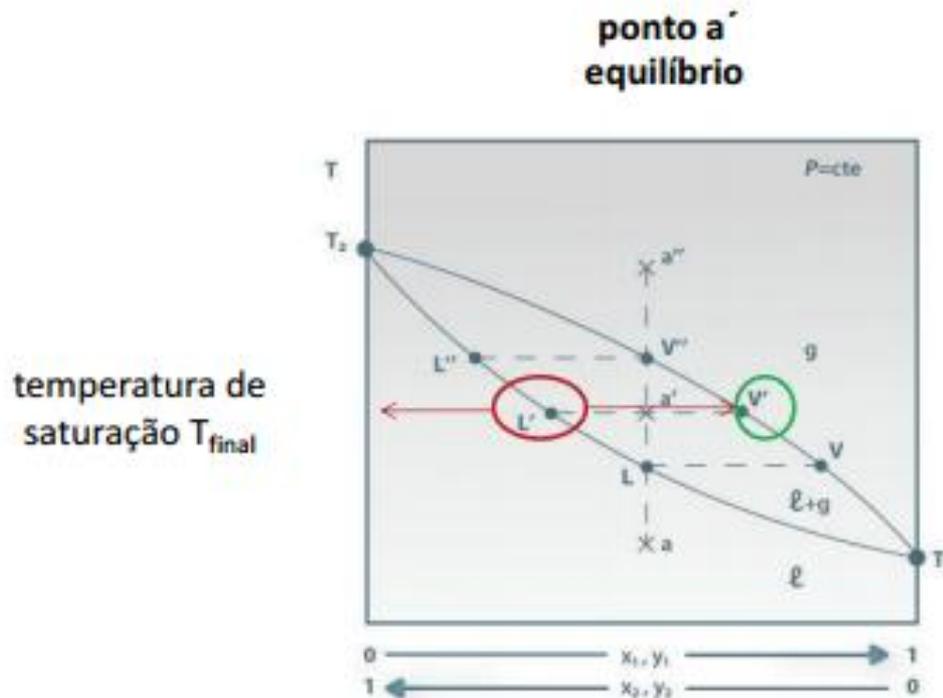
Atinge o ponto V''

Desaparecerá a
Última gota de líquido
Ponto de Orvalho

composição da fase líquida:
ponto L''



PRINCÍPIO DA DESTILAÇÃO



fase gasosa V' : mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L' .

possível separar os componentes mais voláteis para a fase vapor

menos voláteis ficam, preferencialmente na fase líquida

Destilação Fracionada

Topo da coluna:

- **condensador** que condensa o vapor proveniente da coluna
- parte do condensado: **Refluxo** → reenviado para o prato superior
- Deixa a coluna → **Destilado (rica no mais volátil)**

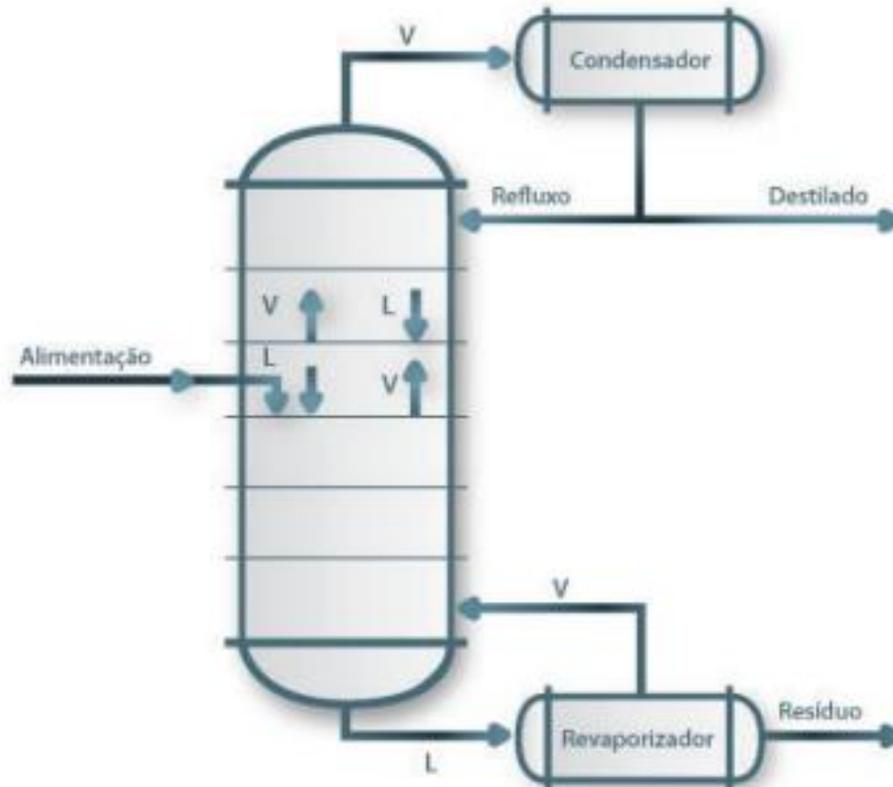
Base da coluna (Fundo)

- **Revaporizador**: vaporiza parte da corrente de líquido para o prato inferior
- Entra sob a forma de vapor
- Corrente retirada na base da coluna → **Resíduo (pobre no mais volátil)**

Destilação Fracionada

- Mistura com **pontos de ebulição próximos.**
- Separação de uma mistura mediante a **vaporização e condensação sucessivas.**
- Interior da coluna de destilação fracionada
- **Série de pratos** perfurados
- Circulam o **líquido** e o **vapor em contracorrente**
- Correntes de líquido e vapor que deixam o **prato no interior** da torre de destilação estão em **equilíbrio**

Destilação Fracionada



Lista 2 – Exercícios ELV – Cap. 14 – Fund. FQ – Castellan

PROBLEMAS

14.1 O benzeno e o tolueno formam soluções bem próximas da idealidade. A 300 K, $p_{\text{tolueno}}^{\circ} = 32,06$ mmHg e $p_{\text{benzeno}}^{\circ} = 103,01$ 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 percentagem molar de A no líquido?

14.3 A $-31,2^{\circ}\text{C}$, temos os seguintes dados:

| Composto | Propano | n -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).