

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química

QFL-0404 - Físico-química IV

Barbara dos Santos Ramirez

Deborah Lookin

João Paulo Bueno

Rhuana Maria de Paula

Wesley Matheus Paula da Paixão

Pressão de Vapor de Soluções Binárias

O conceito de solução é definido como um sistema monofásico com dois ou mais componentes, caracterizado então por ser uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias (ATKINS, 2001). Um caso conhecido é o da diluição: uma solução constituída pela dissolução de um soluto em um solvente e esse processo é realizado por diferentes tipos de interações entre as moléculas (soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente).

Se as forças intermoleculares dessa solução forem numericamente iguais, então têm-se uma solução ideal. Nessa situação a fração molar de cada substância caracteriza o sistema. Infelizmente, em soluções reais, dificilmente este sistema é completamente caracterizado pelas frações molares. Contudo podemos entendê-los a partir do comportamento de uma solução ideal.

Uma solução binária é assim chamada por ser uma mistura apenas entre duas substâncias, onde agirão forças coesivas entre elas, e se essas forças forem iguais, teremos uma solução ideal, como explicado acima (que no gráfico é indicado por linhas pontilhadas).

Pressão de vapor é a pressão das moléculas em estado gasoso que estão em equilíbrio termodinâmico com moléculas em estado líquido, sendo estas da mesma espécie química que as do gás. Esse sistema deve, necessariamente, estar abaixo da sua temperatura de ebulição.

A Lei de Raoult descreve as pressões de vapor em soluções ideais em função das frações molares segundo as expressões: $PA = P_{0A}XA$, $PB = P_{0B}XB$. *Note que as pressões parciais obedecem a equação de uma reta.*

Sendo P_A a pressão vapor de uma das substâncias de um sistema binário e P_B a outra; P_{0A} a pressão de vapor da substância A quando pura (sozinha) e X_A sua fração molar; P_{0B} a pressão de vapor da substância B quando pura e X_B sua fração molar.

Ao se atingir o equilíbrio da solução a pressão é medida de acordo com a soma dos constituintes da solução de evaporação podendo ser descrita, da seguinte forma:

$$P_{(solução)} = P_{0A} X_A + P_{0B} X_B$$

(A temperatura influencia na Pressão de Vapor, isso porque quanto maior o grau de agitação entre as moléculas, maior será a quantidade de vapor pressionando o líquido. Vale ressaltar que um líquido sofre evaporação de forma lenta e gradual, sendo que este processo ocorre de forma natural ou artificial.)

No caso de soluções reais a Pressão de Vapor dependerá das diferenças entre as forças intermoleculares das moléculas na solução, não apenas de suas frações molares. Se as forças coesivas entre as moléculas de espécies diferentes forem maiores quando comparadas com as interações entre iguais será mais difícil a evaporação das moléculas (quando comparadas ao ideal) diminuindo assim a pressão de vapor, esse caso é chamado de desvio negativo. Se as forças coesivas entre as moléculas de espécies diferentes forem menores quando comparadas com as interações entre iguais, será mais fácil a evaporação das moléculas (quando comparadas ao ideal) aumentando assim a pressão de vapor, esse caso é chamado de desvio positivo.

INTERPRETAÇÃO DO DIAGRAMA

Nos diagramas que seguem as soluções ideais estão representadas pelas linhas, a substância A está representada em azul, a substância B em laranja e a linha preta representa a soma das duas substâncias.

No gráfico abaixo tem-se a representação de como seriam os comportamentos de duas substâncias em uma solução ideal.

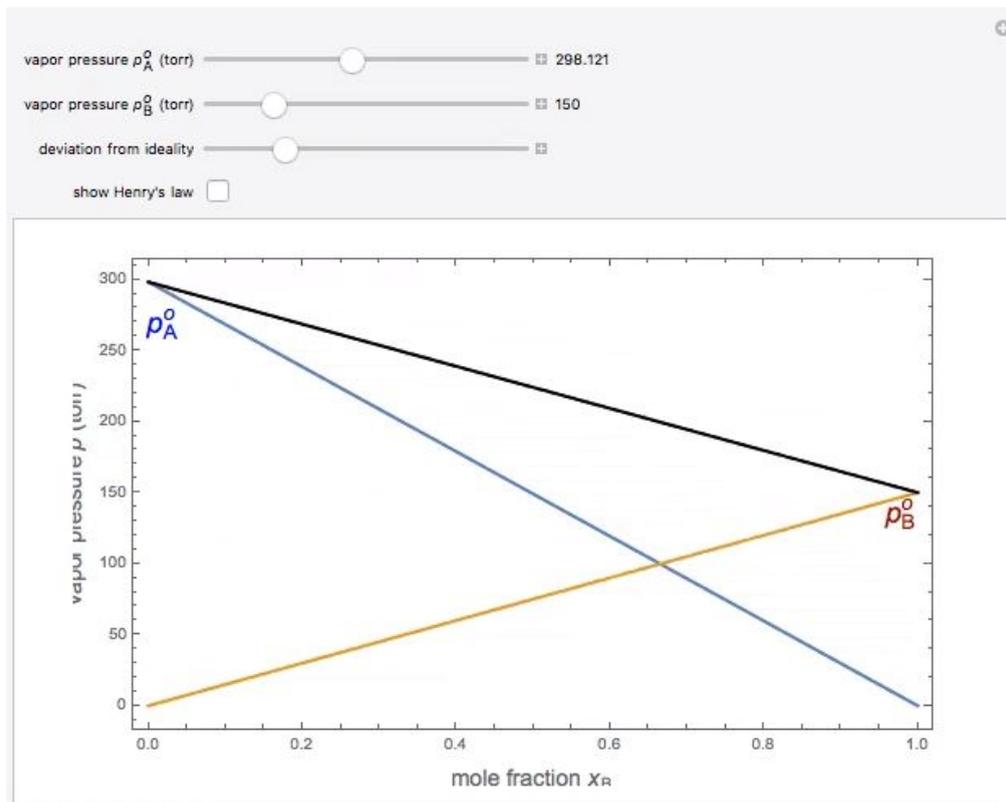


Gráfico 1: Diagrama de fase de uma solução ideal.

Sabe-se que as interações intermoleculares podem ser do tipo (A-A), (B-B) e (A-B) e a interação coesiva de cada uma delas deve ser numericamente igual para ser uma solução ideal; acontece que na maioria dos casos as soluções não são ideais e a média de coesão entre as moléculas podem variar apresentando desvios específicos.

O Desvio Positivo ocorre quando as interações entre substâncias (A-A) ou (B-B) são maiores do que as interações (A-B), produzindo uma curva que está acima do caso ideal. Isso ocorre porque há uma menor coesão entre as moléculas e isso faz com que haja uma tendência de evaporação, aumentando a pressão de vapor da solução. Esse fato pode ser visto no gráfico abaixo.

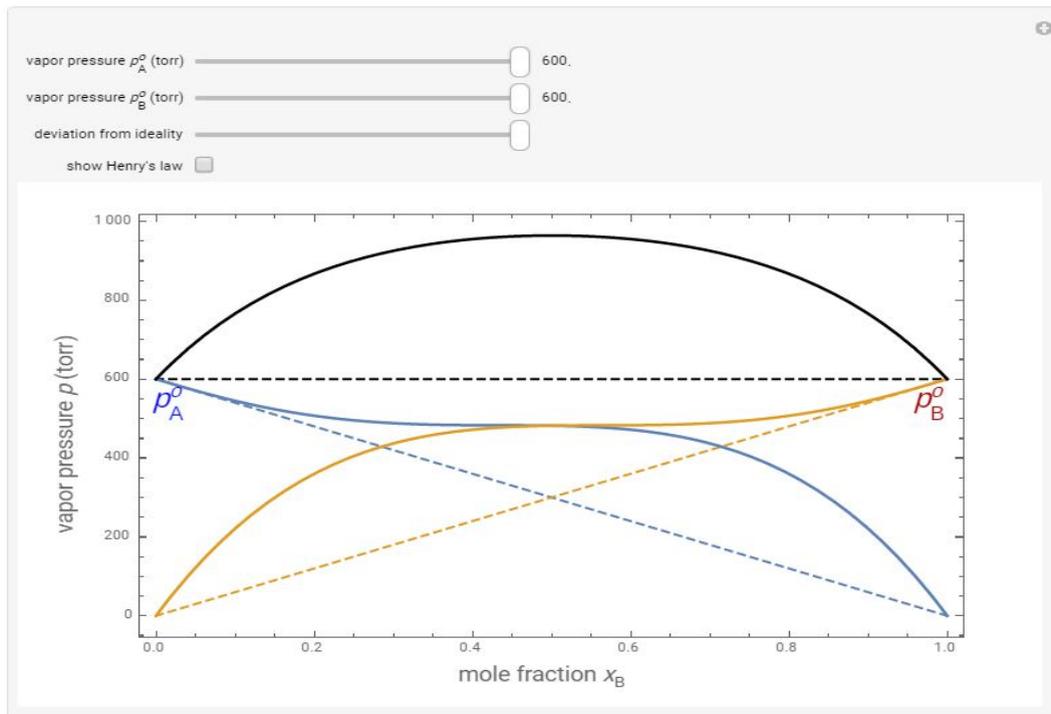
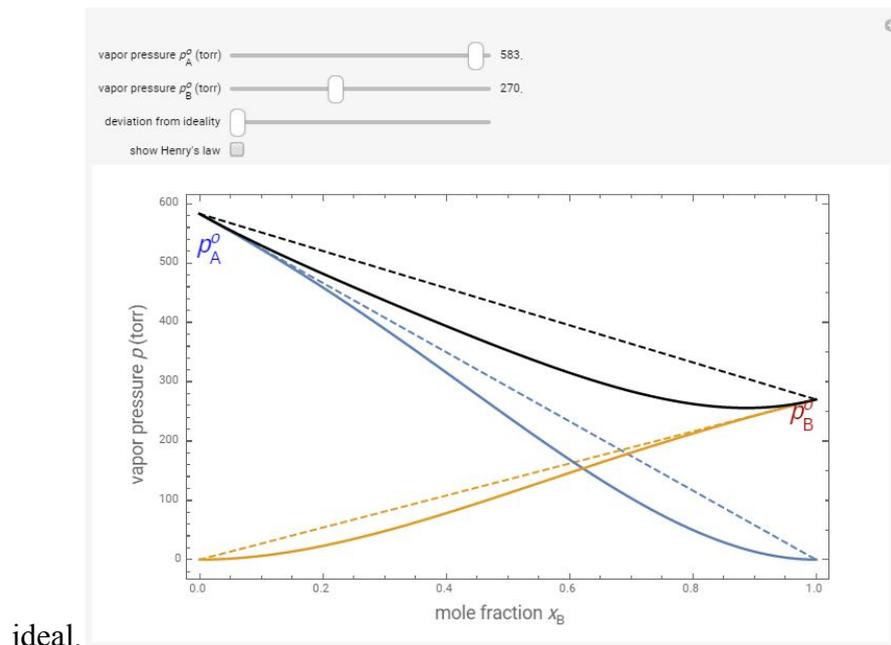


Gráfico 2: Diagrama de fases com um desvio positivo.

Já o desvio negativo é caracterizado por um comportamento onde as interações das moléculas (A-B) são maiores do que as (A-A) e (B-B) e assim, há uma diminuição no volume ocupado por elas, fato que irá exercer uma menor pressão de vapor sobre o líquido. Isso é evidenciado no Gráfico 3, onde a curva da solução está abaixo do esperado para uma solução



ideal.

Gráfico 3: Diagrama de fases com um desvio negativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Atkins, P. **Físico-Química, Vol. 1.** Sétima edição. Editora LTC, 2002.