

Gabarito da atividade 5

QFL1241 - Físico-Química I

a) Um dos conceitos básicos envolvidos no estudo de diagramas de fase binários em sistemas líquido-vapor é a Lei de Raoult. Explique o que é tal lei e em quais situações é aplicável.

R.: A Lei de Raoult descreve o comportamento da pressão de vapor de um solução ideal, cuja pressão é dada por:

$$p_i = p_i^* x_i$$

em que p_i é a pressão parcial da substância i , p_i^ a pressão parcial da substância i pura e x_i é a fração molar de tal substância.*

A lei de Raoult foi formulada com base no conceito de misturas ideais, ou seja, numa solução formada pelas substâncias A e B, as interações entre as moléculas de A e as interações entre as moléculas de B são da mesma magnitude do que as interações A-A e B-B.

b) Misturas reais sofrem desvios em relação à Lei de Raoult. Explique quais os tipos de desvios encontrados em misturas reais e o porquê da ocorrência de tais desvios.

R.: As condições estabelecidas para as misturas ideais raramente são alcançadas em misturas reais por causa das diferenças de atração entre as moléculas das substâncias e as moléculas das duas substâncias.

Em misturas reais, dois tipos de desvios à Lei de Raoult são observados: o desvio positivo e o desvio negativo. No desvio positivo há o aumento da pressão de vapor do sistema por causa baixa atração entre as moléculas das duas substâncias formadoras da mistura. Um exemplo de desvio positivo é a mistura etanol-clorofórmio, cuja pressão de vapor do azeótropo da mistura é maior do que a pressão de vapor do clorofórmio e do etanol puros.

Já um desvio negativo indica que a pressão de vapor da mistura é menor do que a das substâncias puras porque são formadas fortes interações entre as moléculas das duas substâncias. Um exemplo de desvio negativo da Lei de Raoult é a mistura água-ácido nítrico, cujo azeótropo possui pressão de vapor mais baixa do que a das substâncias puras devido às ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e ácido nítrico.

c) A destilação é um dos processos de separação de misturas mais utilizados. Explique como é o funcionamento geral do processo de destilação. O que são pratos teóricos e qual sua influência na pureza da substância destilada?

R.: Se considerada uma mistura ideal formada por duas substâncias, sendo A e B seus constituintes, em que A possui ponto de ebulição mais baixo do que o de B, a destilação procede com sucessivas etapas de aquecimento-resfriamento da mistura, em que a cada etapa, a substância A é retirada da mistura e purificada.

Na Figura 1 é apresentado um diagrama de fases de uma mistura ideal binária em que a mistura de composição a_1 é aquecida até o ponto a_2 . Nesta temperatura a mistura começa a evaporar há equilíbrio entre as fases líquidas e de vapor. Quando a mistura chega à composição assinalada como a_2' , o vapor formado é condensado e coletado, formando o líquido de composição a_3 . O processo então repete-se até que a substância A seja separada de B.

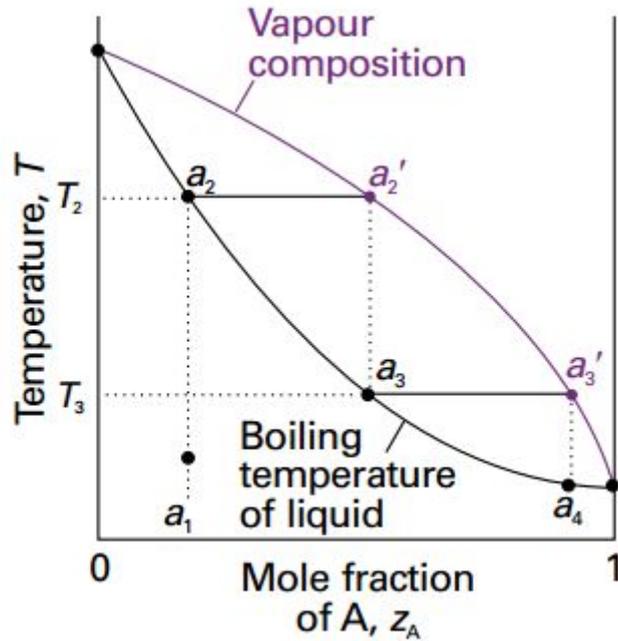


Figura 1. Diagrama de fases de uma mistura ideal binária de temperatura em função da fração molar da substância A. Adaptado de Peter Atkins e Julio de Paula, *Physical Chemistry - 8th edition*.

Numa transição de fase de primeira-ordem, todo calor que entra no sistema é utilizado para que aumente os graus de liberdade da substância e, desta forma, a temperatura mantém-se constante até que toda a substância mude de fase. Deste modo, analisando-se o diagrama de fases da Figura 1, as temperaturas em que ocorrem as passagens da mistura da fase líquida para vapor como em a_2 - a_2' são os chamados pratos teóricos, ou seja, as temperaturas em que há a separação das substâncias. Deste modo, quanto maior o número de pratos teóricos, maior será a separação entre as substâncias e assim contribuindo para aumentar a pureza das substâncias.

d) Grande parte das misturas binárias formam azeótropos. A mistura etanol-água, por exemplo, forma um azeótropo quando a mistura é 95,629 % em massa de etanol. Defina o que são azeótropos, explicando o que são azeótropos de temperatura de ebulição mínima e máxima.

Dado que a densidade do azeótropo formado pela mistura etanol-água é de $0,8009 \text{ g cm}^{-3}$ à 20°C e que a tal valor não muda significativamente no intervalo de 20 a 100°C e que sua ocorrência se dá a $78,2^\circ\text{C}$, esquematize o diagrama de temperatura em função da fração molar de etanol. Apresente os cálculos envolvidos.

R.: Azeótropos são misturas cuja pressão parcial das fases líquida e de vapor em equilíbrio são iguais. A formação de azeótropos está relacionada com misturas que fogem da idealidade dada como condição na Lei de Raoult. Por exemplo, quando uma mistura tem desvio positivo, a interação entre as moléculas é desfavorecida numa dada composição, de modo que a pressão parcial da mistura é mais alta do que a pressão parcial das substâncias puras e o ponto de ebulição é mais baixo do que o das substâncias puras. Neste caso, é formado um azeótropo de temperatura mínima. Já no caso em que a interação das substâncias na mistura é favorável, há um desvio negativo em relação à Lei de Raoult, e numa dada composição a pressão de vapor da mistura é menor do que o das substâncias puras e a temperatura de ebulição mais alta, sendo formado um azeótropo de temperatura de ebulição máxima.

$$\text{Considerando } 1 \text{ dm}^3 \text{ da mistura, e que } m_{\text{mistura}} = \rho_{\text{azeótropo}} \times V_{\text{mistura}}$$

$$massa_{mistura} = 0,8009 \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times \left(\frac{1 cm}{10^{-1} dm} \right)^3 \times 1 dm^3$$

$$massa_{mistura} = 800,9 g$$

$$massa_{mistura} = massa_{etanol} + massa_{\acute{a}gua} \text{ e } massa_{etanol} = massa_{mistura} \times 0,95629$$

$$\Rightarrow massa_{etanol} = 800,9 g \times 0,95629 = 765,9 g$$

$$\Rightarrow massa_{\acute{a}gua} = (800,9 - 765,9) g = 35,01 g$$

Dado que $n = m/M$ em que n é o número de mols da substância, m sua massa e M sua massa molar. Deste modo:

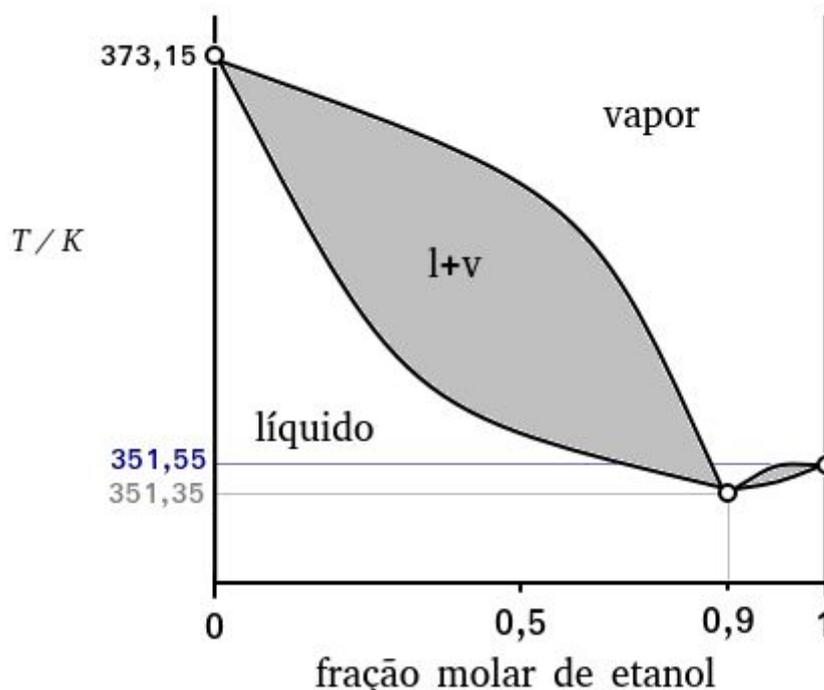
$$n_{etanol} = 765,9 g / 46,07 g mol^{-1} = 16,62 mols$$

$$n_{\acute{a}gua} = 35,01 g / 18,02 g mol^{-1} = 1,942 mols$$

A fração parcial de uma substância, x_i , é definida como $x_i \equiv n_i/n$, em que n é a soma do número de mols de todas as substâncias constituintes da mistura. Sendo assim, a fração molar de etanol na mistura é:

$$x_{etanol} = 16,62 mols / (16,62 + 1,942) mols = 0,8953$$

Na figura abaixo é representado o esquema do diagrama de fases obtido com os dados fornecidos. Em preto, azul e cinza são dadas as temperaturas de ebulição da água, etanol e do azeótropo, respectivamente.



Esquema do diagrama de fases da mistura etanol-água.

e) A cachaça é um destilado tipicamente nacional, tendo como base a mistura etanol-água. No seu processo de fabricação, o vinho produzido através da fermentação do líquido extraído da cana-de-açúcar é destilado, sendo obtida a cachaça que, dependendo das condições empregadas na destilação, terá teor alcoólico variando de 38 a 48% v/v. Embora a cachaça tenha como base a mistura etanol-água, outras substâncias estão presentes que conferem sabor e aroma à bebida.

Tomando como base o processo de destilação, explique porque substâncias como o acetaldeído são removidas da mistura enquanto outras substâncias continuam presentes na cachaça mesmo após a destilação.

R.: Se tomarmos como base a destilação feita em alambique, como explicado nos artigos, a primeira fração retirada da destilação é chamada de “cabeça”, em que compostos mais voláteis que o etanol são removidos por terem menor ponto de ebulição, como é o caso do acetaldeído que possui ponto de ebulição de 20,2 °C. As substâncias que evaporam na chamada fração “coração” da destilação o fazem por terem ponto de ebulição semelhante ao do etanol. Sendo assim, nas temperaturas em que há a separação do etanol da mistura também há a separação das substâncias que dão aroma e sabor à cachaça.

f) O carbamato de etila é um composto com possível potencial carcinogênico e, deste modo, deve-se procurar ao máximo removê-lo nos processos de destilação. Dentre os sistemas de destilação apresentados para a produção de cachaça, qual teoricamente teria a melhor separação do carbamato de etila da cachaça e qual foi o resultado encontrado nas amostras analisadas? Qual a razão para o resultado observado?

R.: Teoricamente, na destilação da cachaça feita em coluna de destilação de aço inox haveria melhor remoção do carbamato de etila devido ao gradiente de temperaturas formado na coluna, o que garante um maior número de pratos teóricos ao sistema se comparado com o sistema de destilação de alambique de cobre. Entretanto, o alambique de cobre obteve melhores resultados na separação do carbamato de etila devido ao procedimento de remoção de frações do destilado que teriam maior concentração de componentes mais voláteis, no caso, a remoção da fração chamada “cabeça” que continha o carbamato de etila.

g) Atualmente, devido aos cuidados necessários ao combate do Covid-19, há uma grande demanda de etanol 70% m/m para fabricação de álcool em gel. Como visto na questão (d), tal mistura pode ser obtida, porém não é possível obter etanol puro a partir de uma destilação simples devido à formação do azeótropo. Por que não é possível desfazer o azeótropo e obter etanol no processo de destilação?

R.: As moléculas de etanol e água, devido sua composição molecular, podem formar ligações de hidrogênio, o que confere interações que estabilizam as moléculas. Na composição em que forma-se o azeótropo, as moléculas de água desestabilizam as interações entre as moléculas de etanol, o que causa a formação de um azeótropo de mínima temperatura de ebulição, porém uma quantidade de água ainda mantém-se na mistura devido às ligações de hidrogênio, de modo que no processo de destilação não é possível que haja a separação de tais moléculas.

h) Embora seja termodinamicamente favorável a formação de azeótropos, poderia ser interesse econômico a total separação dos constituintes de uma mistura. Sendo assim, como poderia ser feita a “quebra” do azeótropo?

R.: De modo geral, para ser feito a quebra do azeótropo, deve-se inserir na mistura uma substância que tenha forte interação como um dos constituintes da mistura. Por exemplo, a adição de agentes secantes como o óxido de cálcio poderia ser empregado para quebrar o azeótropo da mistura etanol-água, dada a reação que ocorre entre a água e o óxido de cálcio.