

QFL0404 Físico-Química para Geologia

Profa. Denise F. S. Petri – Instituto de Química

Aula 9

**Equilíbrios em Sistemas com Múltiplos Componentes
Líquido/Líquido**

Regra das fases de Gibbs

$$F = c - P + 2$$

F “freedom”= *grau de liberdade*

c = número de componentes

P = é o número de fases

F = número de variáveis independentes que devem ser especificadas para se conhecer a condição de um sistema isolado, no estado de equilíbrio

Componente: substância química única, com propriedades definidas

Fase: porção da matéria que tem um estado físico uniforme e está separada de outras fases de maneira distinta

Para um só componente: $F = 3 - P$ → Variáveis: p e T

Para múltiplos componentes → Variáveis: p , T e concentrações molares de cada componente

Exemplo 7.1 Considere uma bebida que contenha etanol, água e cubos de gelo. Quantos graus de liberdade são necessários para definir o sistema? Quais seriam eles?

$$F = c - P + 2$$

$$F = 2 - 2 + 2$$

$$F = 2$$

$c = 2$ (etanol e água)
 $P = 2$ (sólido e líquido)



Importante:

- Água e etanol são miscíveis por isso formam uma única fase líquida. Se ao invés de etanol, fosse um óleo mineral, nós teríamos duas fases líquidas porque água e óleo são imiscíveis.
- H_2O líquida e sólida estão em equilíbrio, portanto, a partir do diagrama de fases e da temperatura, podemos calcular a pressão

As variáveis poderiam ser

- (i) a quantidade de um dos componentes (sabendo de um, determinamos a do outro)
- (ii) temperatura

Exemplo 7.2 Considere a decomposição do sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em óxido de ferro (III) e trióxido de enxofre (SO_3). Quantos graus de liberdade tem este equilíbrio?



Há 3 fases distintas neste equilíbrio: duas fases sólidas distintas e uma fase gasosa, $P = 3$

Há 2 componentes independentes neste equilíbrio, a quantidade do 3º componente, $c = 2$

$$F = c - P + 2$$

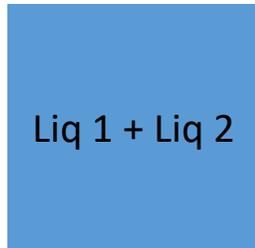
$$F = 2 - 3 + 2$$

$$F = 1$$

Conclusão: se conhecermos a quantidade de um dos três componentes, determinamos as quantidades dos outros 2.

Dois Componentes: Sistemas Líquido/Líquido

Situação 1: 2 líquidos que não interagem entre si e eles ocupam todo o volume



$$c = 2$$

$$P = 1 \text{ (líquido)}$$

$$F = c - P + 2$$

$$F = 2 - 1 + 2$$

$$F = 3$$

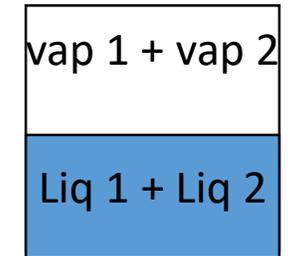
pressão, temperatura, fração molar(x_i)



$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{\text{todos } i} n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

Dois Componentes: Sistemas Líquido/Líquido

Situação 2: 2 líquidos que não interagem entre si e não ocupam todo o volume



Os líquidos sempre estão em equilíbrio com os seus vapores

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) \quad \text{para } i = 1, 2$$

$$\mu_i(l) = \mu_i^o(l) + RT \ln a_i$$

$$\mu_i(g) = \mu_i^o(g) + RT \ln \frac{f}{p^o}$$

$f = p_i$
Se o vapor tiver
comportamento
de gás ideal

$$\mu_i^o(l) + RT \ln a_i = \mu_i^o(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^o}$$

$$\mu_i^{\circ}(l) + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}$$

p_i^* = pressão de vapor do componente líquido puro no equilíbrio

Se o sistema fosse de só 1 componente, $a_i = 1$ e $\ln 1 = 0 \rightarrow \mu_i^{\circ}(l) = \mu_i^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^{\circ}}$

Substituindo $\mu_i^{\circ}(l) \rightarrow$

$$\underbrace{\mu_i^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^{\circ}}}_{\mu_i^{\circ}(l)} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}$$

~~$$\mu_i^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^{\circ}} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}$$~~

$$RT \ln \frac{p_i^*}{p^{\circ}} + RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}$$

$$RT \ln \frac{p_i^*}{p^o} + RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p^o}$$

Divide tudo por RT e rearranja, p^o se cancela $\rightarrow \ln \frac{p_i}{p_i^*} = \ln a_i$

Tomando o inverso dos logaritmos dos 2 lados $\rightarrow \frac{p_i}{p_i^*} = a_i$ para $i = 1, 2$

p_i = pressão de vapor no equilíbrio

p_i^* = pressão de vapor do líquido puro, no equilíbrio

$$\underbrace{\mu_i^o(l) + RT \ln a_i}_{\mu_i(l)} = \mu_i^o(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^o} \quad i = 1, 2$$

Lei de Raoult: em soluções ideais não há interações preferenciais entre os componentes e a pressão de vapor de cada componente será

$$\boxed{\frac{p_i}{p_i^*} = x_i} \quad i = 1, 2$$

$$\mu_i(l) = \mu_i^o(g) + RT \ln \frac{x_i p_i^*}{p^o} \longrightarrow \mu_i(l) = \mu_i^o(g) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^o} + RT \ln x_i$$

Lei de Raoult

$$\mu_i (l) = \underbrace{\mu_i^o (g) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^o}}_{\text{Constante para uma dada T}} + RT \ln x_i$$

Constante para uma dada T



$$\mu_i'(g)$$

$$\mu_i (l) = \mu_i'(g) + RT \ln x_i$$

$$p_{tot} = p_1 + p_2$$

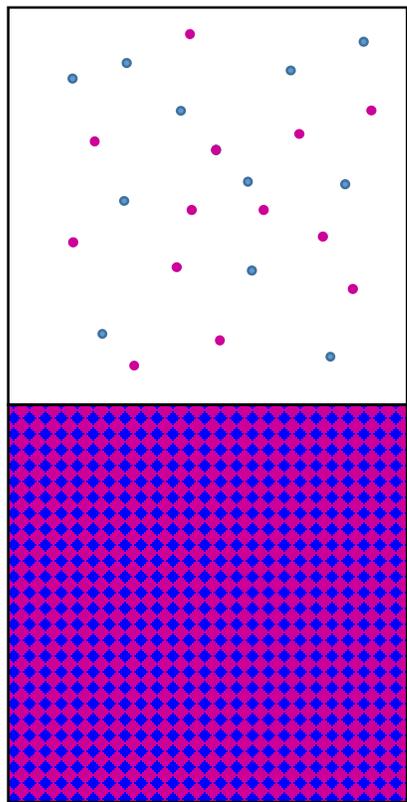


$$p_{tot} = x_1 p_1^* + x_2 p_2^*$$

$$\frac{p_i}{p_i^*} = x_i$$

Lei de Raoult

$$p_{tot} = x_A p_B^* + x_B p_A^*$$



Fase vapor

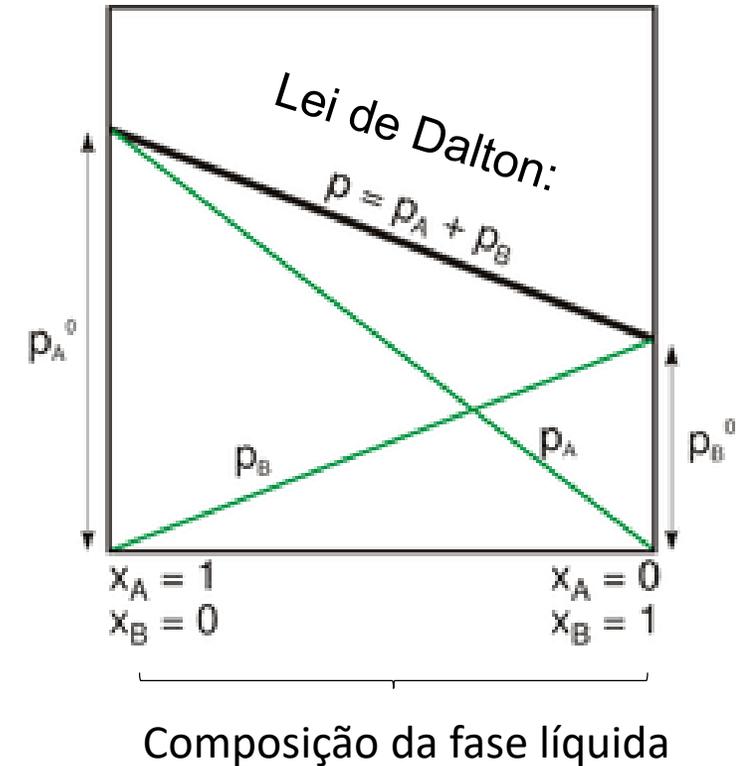
$$p_A = p_B \text{ ??????}$$

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

Fase líquido

$x_A = x_B =$ frações molares de cada componente na fase líquida



Exemplo 7.3. Qual a pressão de vapor do equilíbrio de uma solução de hexano e heptano 50:50 molar, em um sistema fechado, a 25 °C, se as pressões de vapor são 151,4 mmHg e 45,70 mm Hg, respectivamente?

$$p_1 = x_1 p_1^*$$

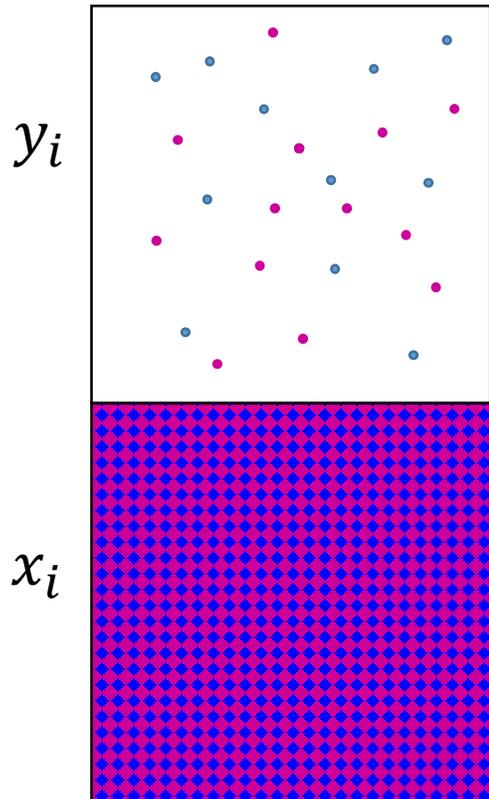
$$p_2 = x_2 p_2^*$$



$$p_{\text{hexano}} = (0,50)151,4 \text{ mmHg} = 75,70 \text{ mmHg}$$

$$p_{\text{heptano}} = (0,50)45,70 \text{ mmHg} = 22,85 \text{ mmHg}$$

$$\text{Lei de Dalton: } p_{\text{total}} = p_{\text{hexano}} + p_{\text{heptano}} = \underline{98,55 \text{ mmHg}}$$



Quais são as frações molares de cada componente na fase vapor (y_i)?

Fase vapor

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

Fase líquido

$x_A = x_B =$ frações molares de cada componente na fase líquida

Lei de Dalton: $p_{tot} = p_1 + p_2$

Fração do componente 1 na fase vapor (y_i) \longrightarrow $y_1 = \frac{p_1}{p_{total}} = \frac{p_1}{p_1 + p_2} = \frac{x_1 p_1^*}{x_1 p_1^* + x_2 p_2^*}$

Podemos reescrever para relacionar y_1 com x_1 \longrightarrow $y_1 = \frac{x_1 p_1^*}{x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^*}$

ou \longrightarrow $y_1 = \frac{x_1 p_1^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*) x_1}$

e \longrightarrow $y_2 = \frac{x_2 p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*) x_2}$

Exemplo 7.5. Em uma determinada temperatura, a pressão de vapor do benzeno puro é 0,256 bar, e a pressão de vapor do tolueno é 0,0925 bar. Se a fração molar do tolueno ($x_{tolueno}$) na fase líquida for 0,600, qual será a pressão total do vapor em equilíbrio com o líquido, e qual será a composição do vapor em termos da fração molar?

Lei de Raoult: $p_{benzeno} = 0,400 \times 0,256 \text{ bar} = 0,102 \text{ bar}$

$$p_{tolueno} = 0,600 \times 0,0925 \text{ bar} = 0,0555 \text{ bar}$$

Lei de Dalton: $p_{tot} = 0,102 + 0,0555 = 0,158 \text{ bar}$

$$y_1 = \frac{p_1}{p_{total}}$$

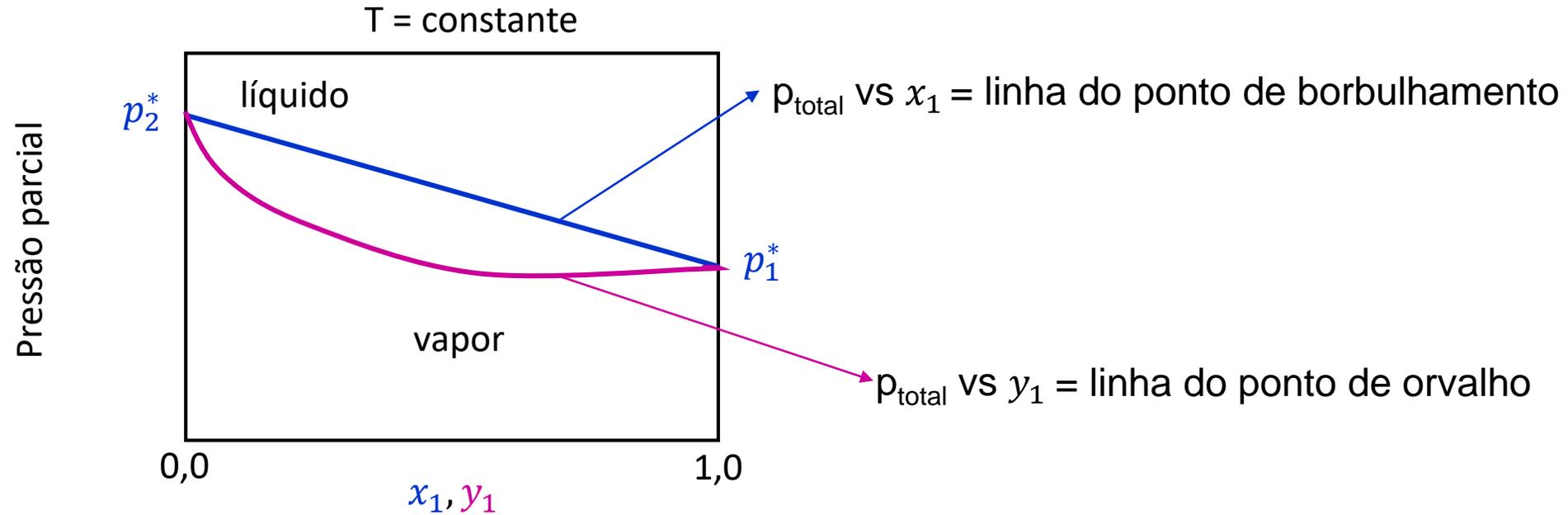


$$y_{benzeno} = \frac{0,102 \text{ bar}}{0,158 \text{ bar}} = 0,646$$

$$y_{tolueno} = \frac{0,0555 \text{ bar}}{0,158 \text{ bar}} = 0,351$$

A soma deveria ser 1,0, mas não é por causa dos arredondamentos dos cálculos

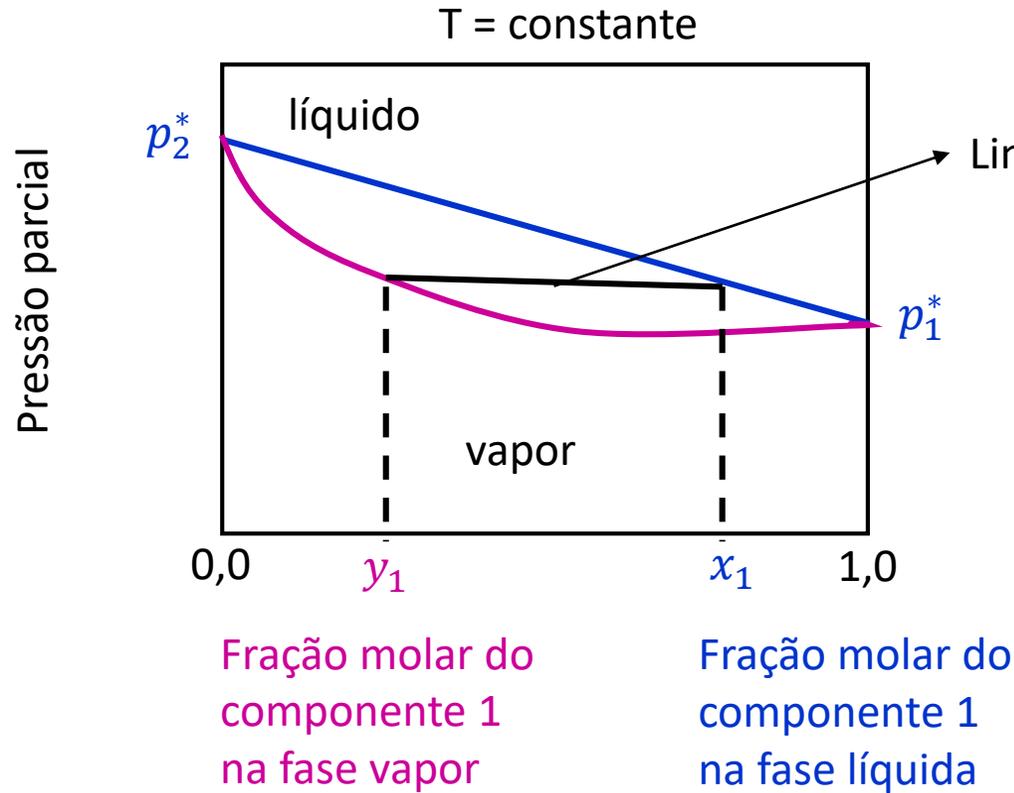
Diagramas de fase pressão-composição



Diagramas de fase pressão-composição

$$F = c - P + 2$$

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$



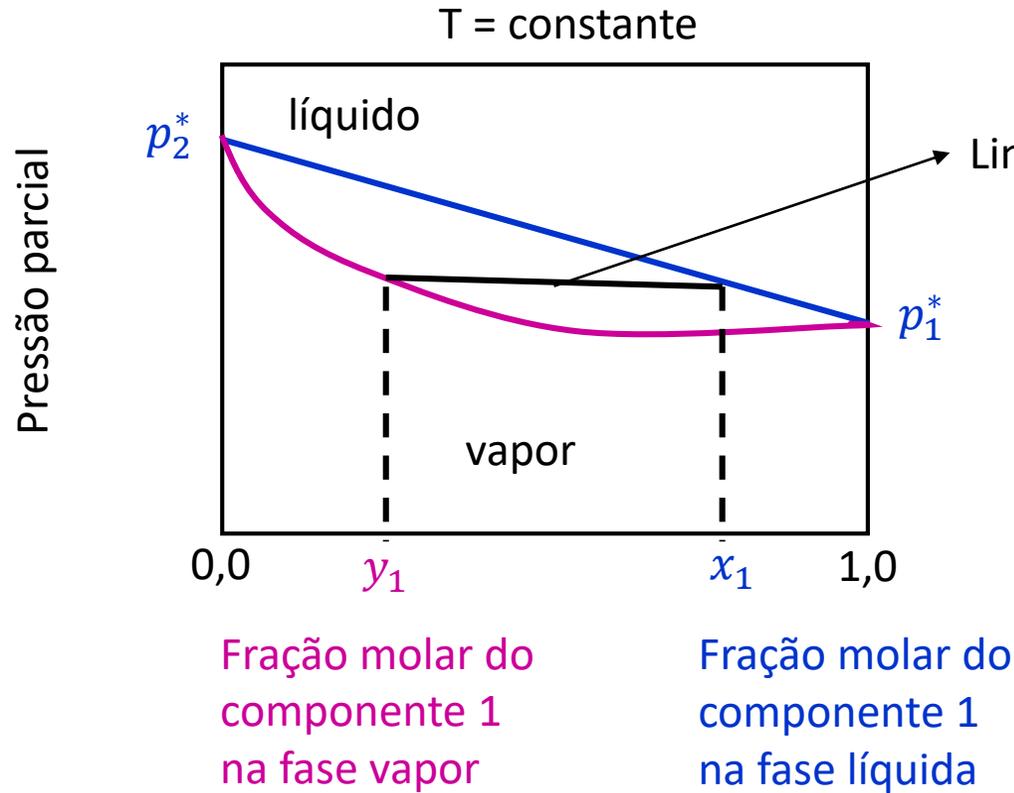
Linha de ligação ou de amarração → T e p são *constantes*

Na linha de amarração $F = 0$ e as composições são fixas

Diagramas de fase pressão-composição

$$F = c - P + 2$$

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$



Linha de ligação ou de amarração → T e p são *constantes*

Na linha de amarração $F = 0$ e as composições são fixas

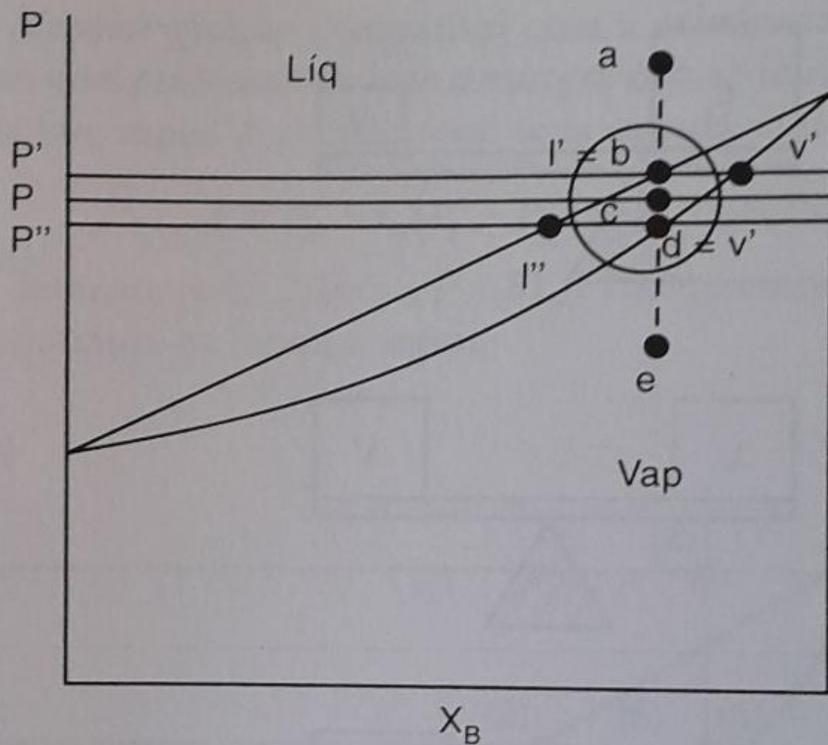


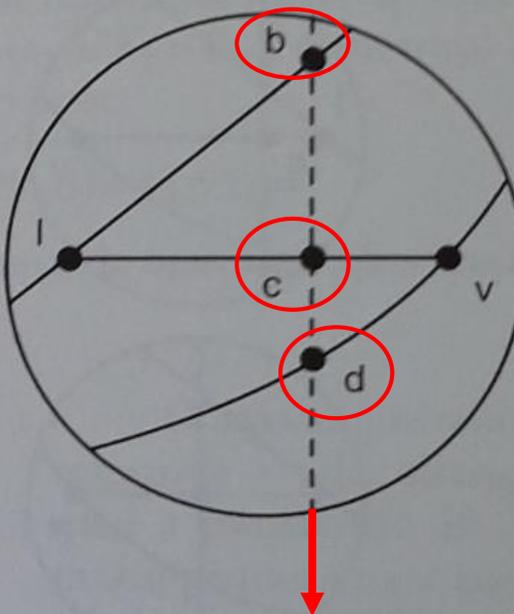
Figura 6.8 Pressão em função da global: diagrama de fases para um sistema binário a temperatura constante, com detalhe para a regra da alavanca.

Em **b**, forma-se o primeiro vapor (p')

De **b** para **c**, a pressão diminuiu (p) → composição das fases Liq e Vap é alterada

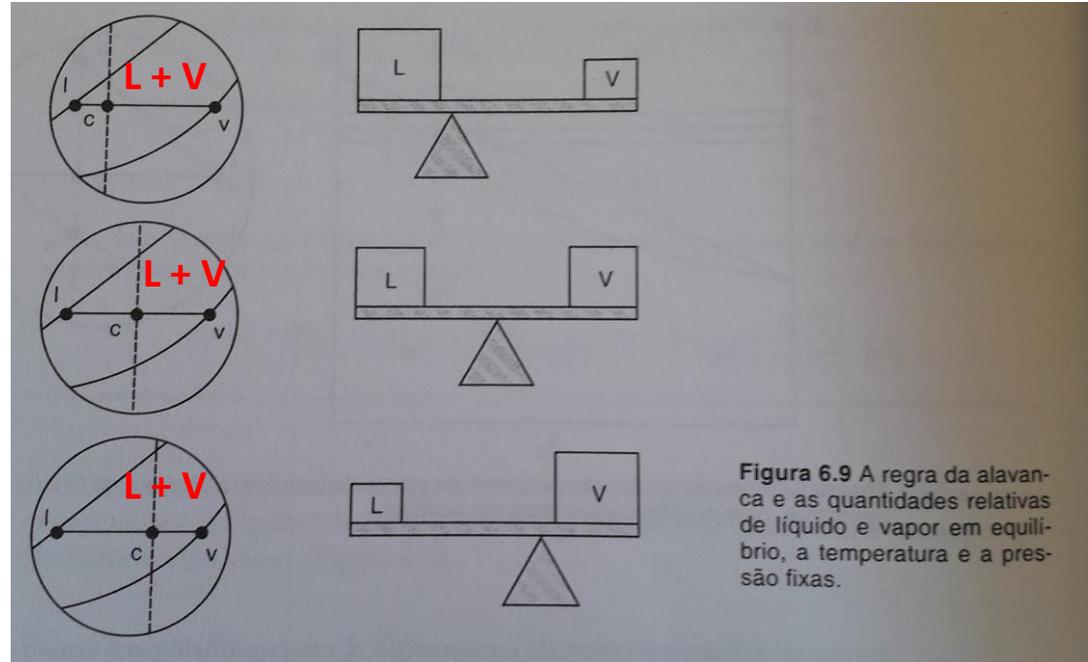
Em **d**, temos a última quantidade de líquido em equilíbrio com o vapor (p'')

Em **e**, pressões menores que p'' , sistema completamente na fase gasosa



Composição constante (isoplética)

Regra da alavanca: a proporção de líquido para vapor corresponde à proporção dos braços da alavanca. É válida pra qualquer equilíbrio de fases (S-L, S-S, etc).



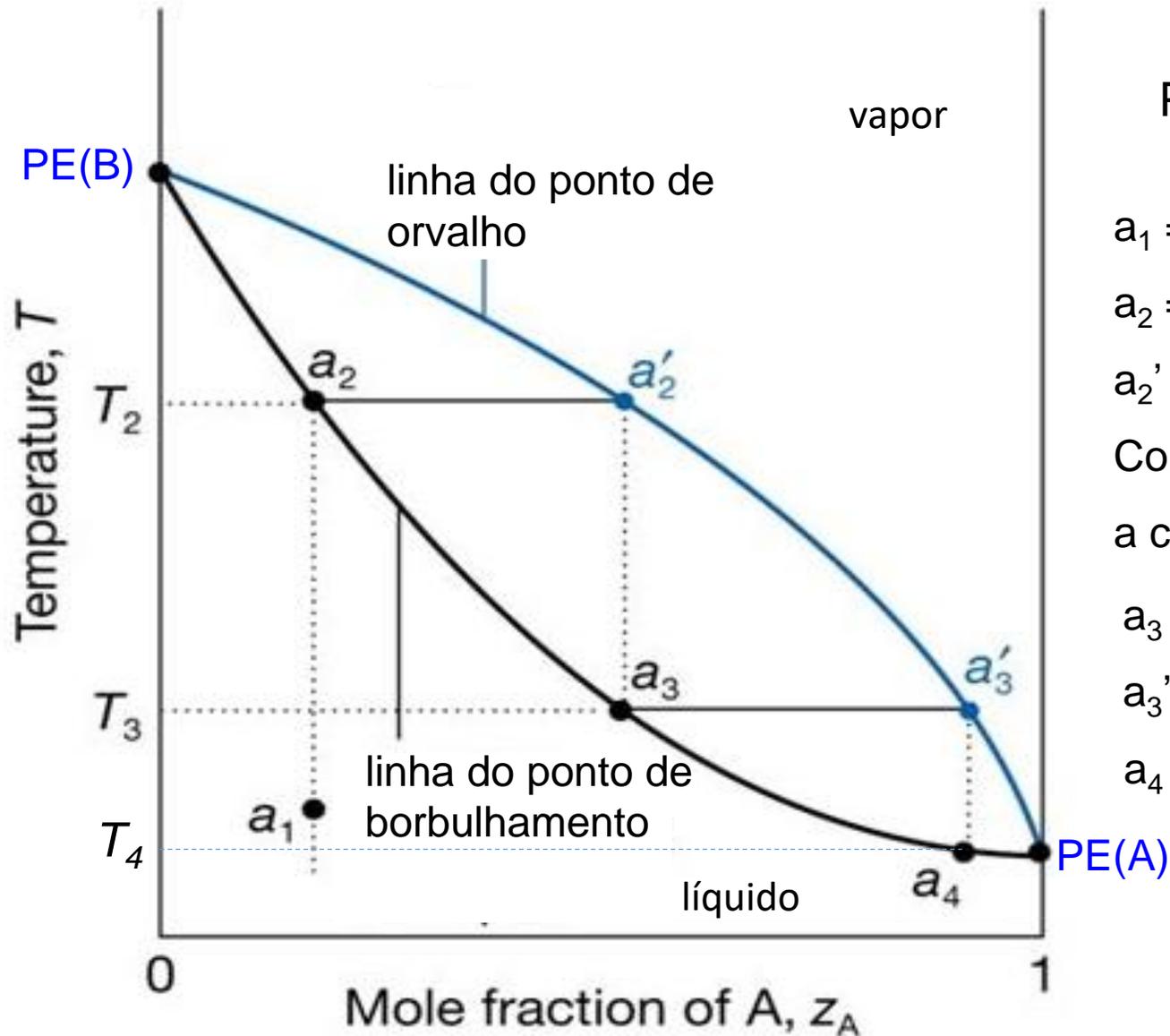
$$n^{(L)}(X_1 - x_1) = n^{(V)}(y_1 - X_1)$$

X_1 = fração molar global do componente 1

Misturas comuns não têm ponto de ebulição constante, mas sim uma faixa de temperaturas na qual ocorre a mudança de fase.

Diagramas de temperatura-composição

Diagramas de temperatura-composição – ponto de ebulição (PE) do líquido versus composição. Não há linhas retas, só há curvas



$PE(A) < PE(B) \rightarrow A$ mais volátil que B

a_1 = mistura líquida contendo A e B foi aquecido a T_2

a_2 = tem composição de vapor enriquecida de A a'_2

a'_2 foi resfriado a T_3 , gerando um líquido a_3

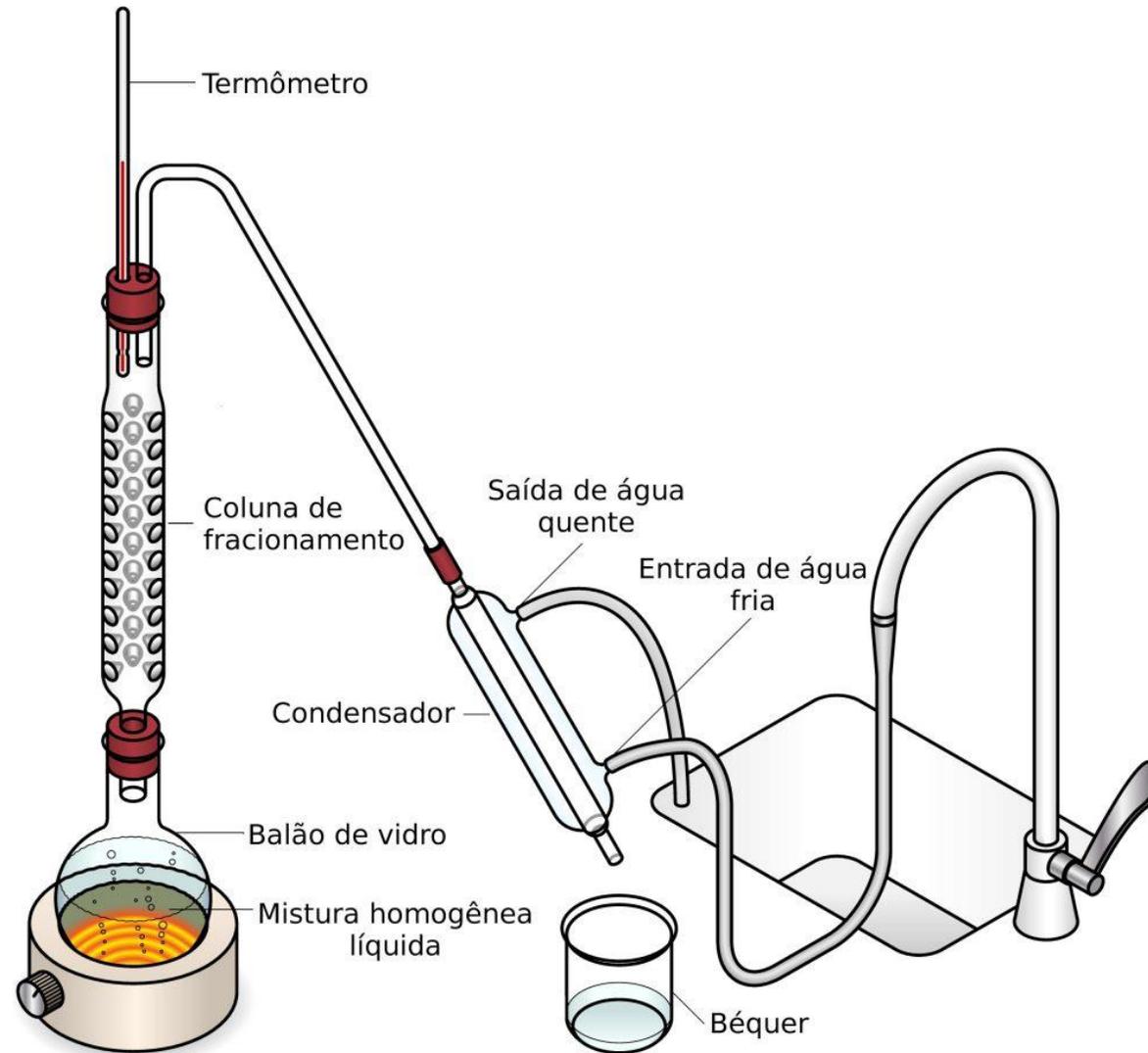
Composição de $a'_2 = a_3 \rightarrow$ mais rica em A do que era a composição de início (a_1)

a_3 = tem composição de vapor a'_3

a'_3 foi resfriado a T_4 , gerando um líquido a_4

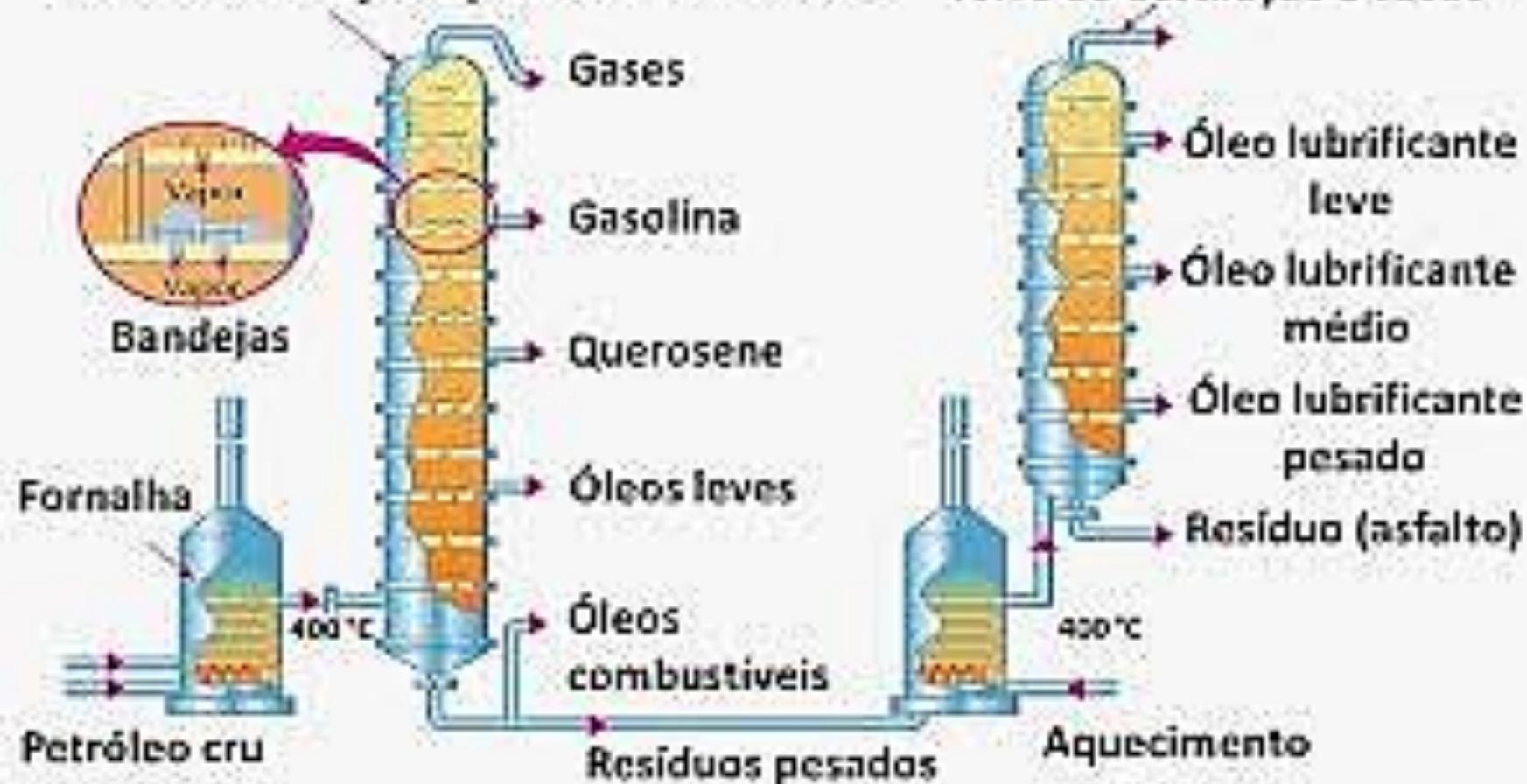
a_4 = quase líquido A puro

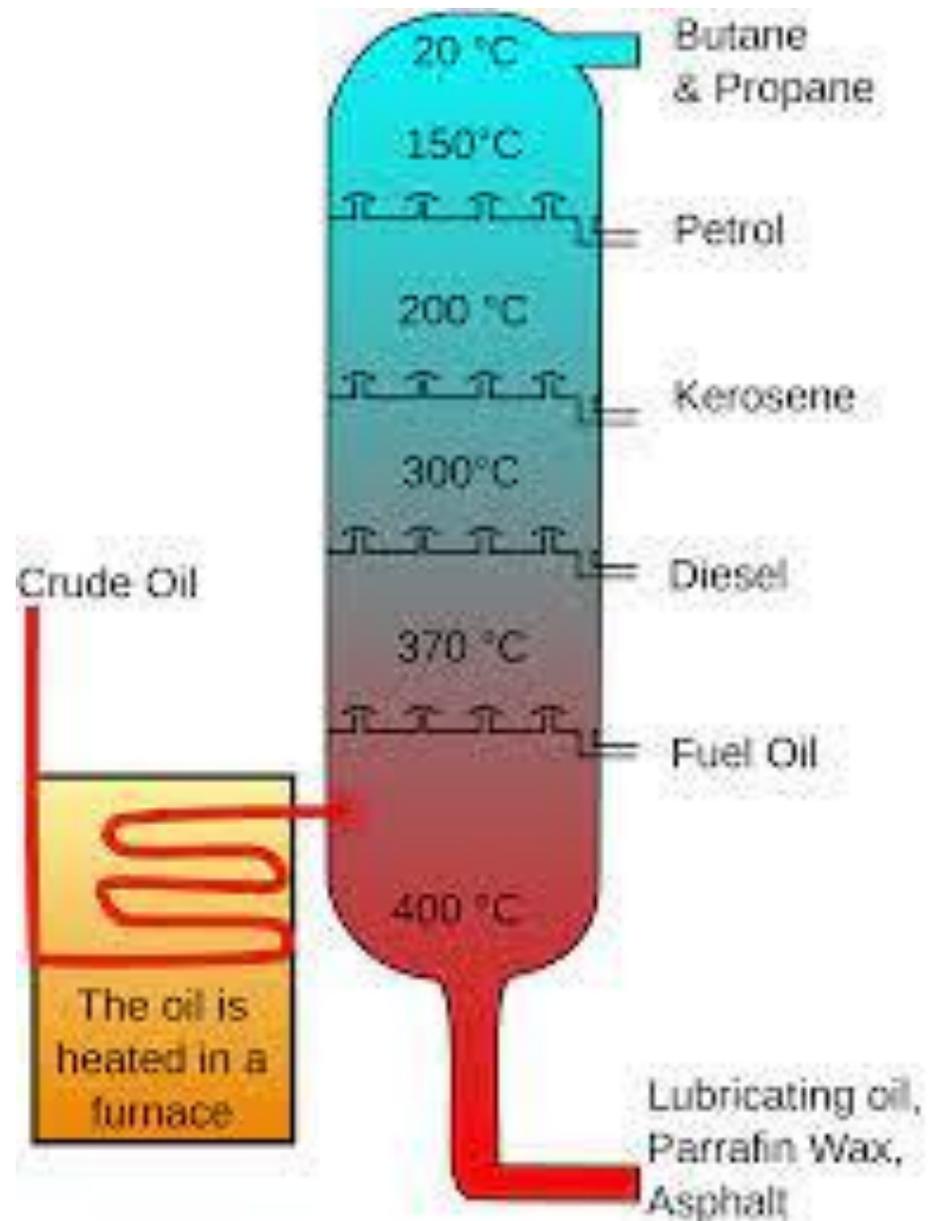
Destilação fracionada para separar misturas de 2 ou mais líquidos com diferentes volatilidades (bebidas alcoólicas, petróleo)



Torre de destilação a pressão atmosférica

Torre de destilação a vácuo





<https://www.youtube.com/watch?v=PYMWUz7TC3A>

Lei de Raoult: em soluções ideais não interações preferenciais entre os componentes e a pressão de vapor de cada componente será

$$\Delta_{mist}U = 0$$

$$\Delta_{mist}H = 0$$

$$\Delta_{mist}V = 0$$

$$\Delta_{mist}G = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

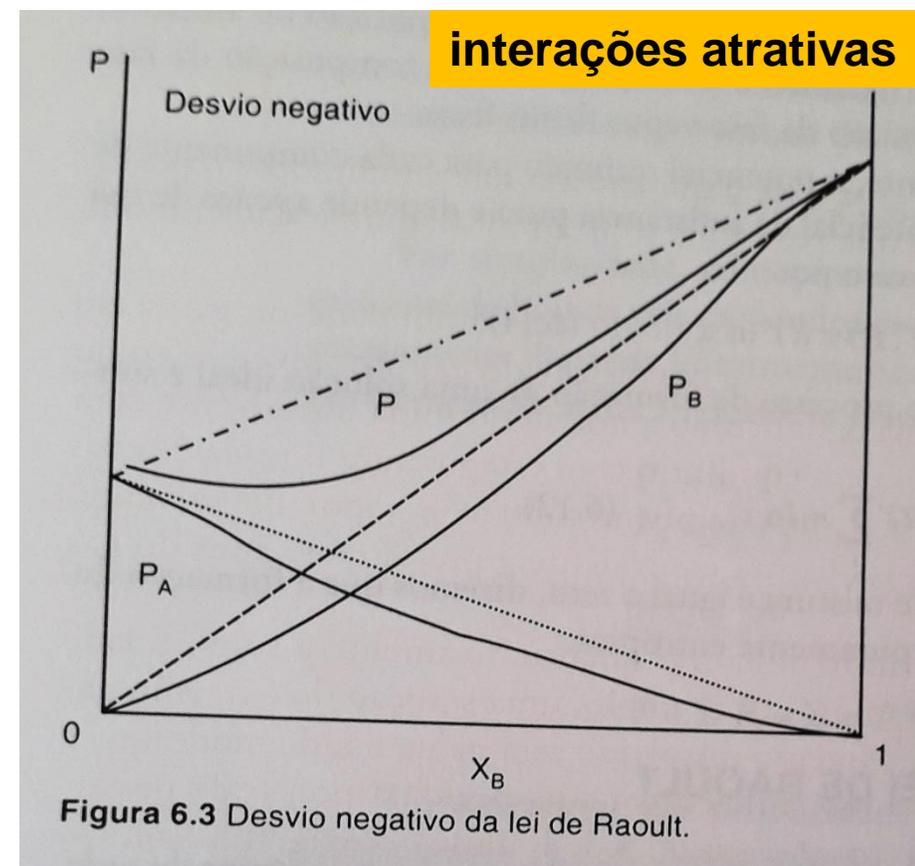
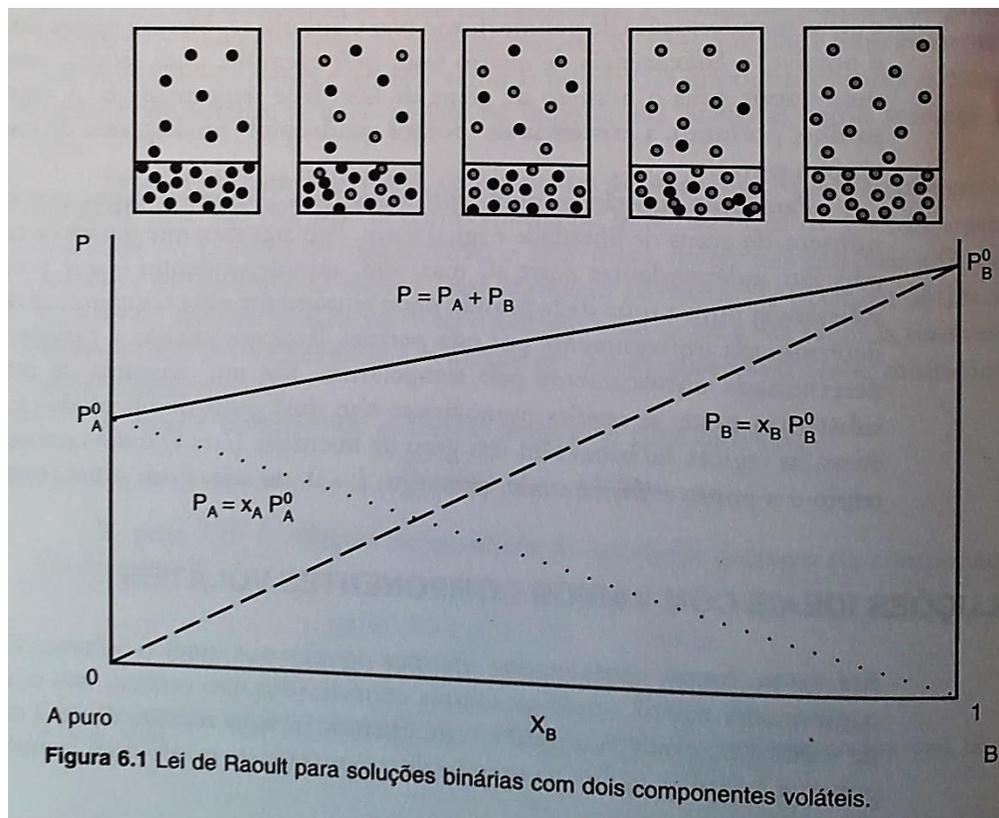
Sempre será < 0, porque x_i é < 1

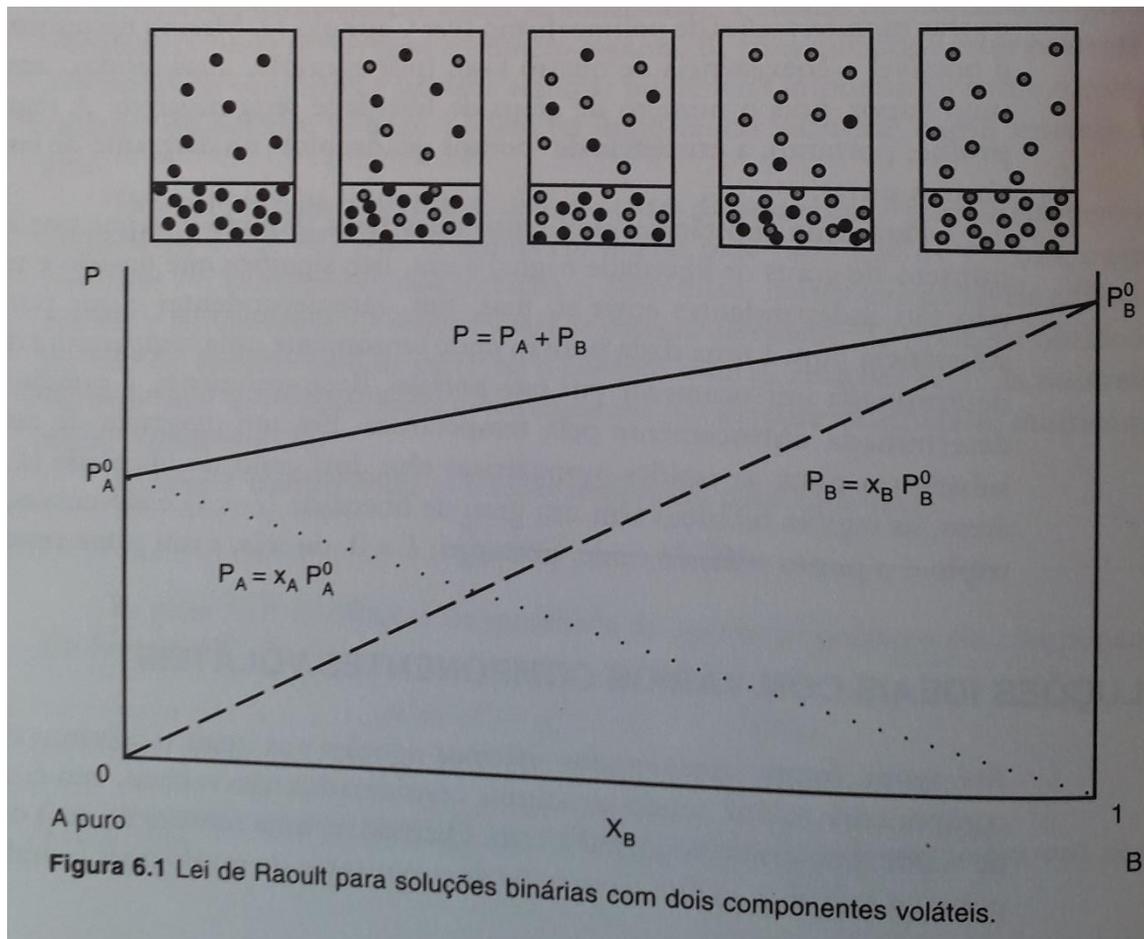
$$\Delta_{mist}S = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

Sempre será > 0, porque x_i é < 1

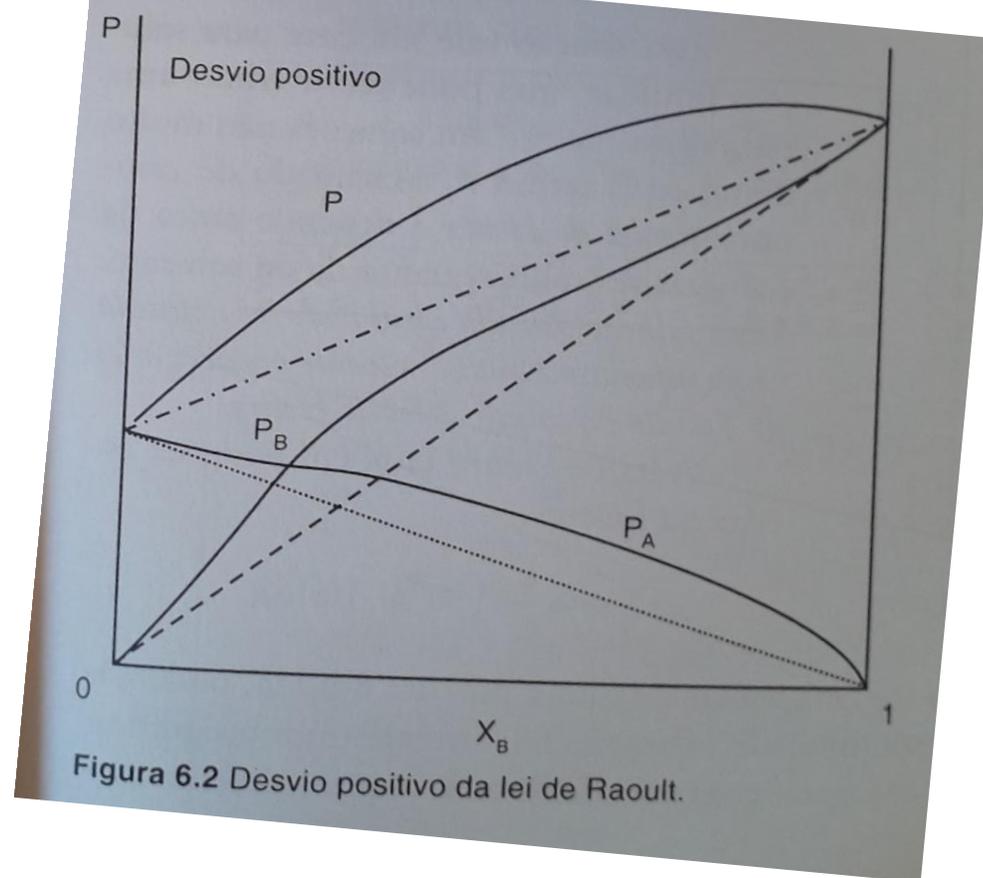
Desvios da Lei de Raoult: há interações repulsivas ou atrativas entre os componentes

$$\Delta_{mist}V \neq 0$$



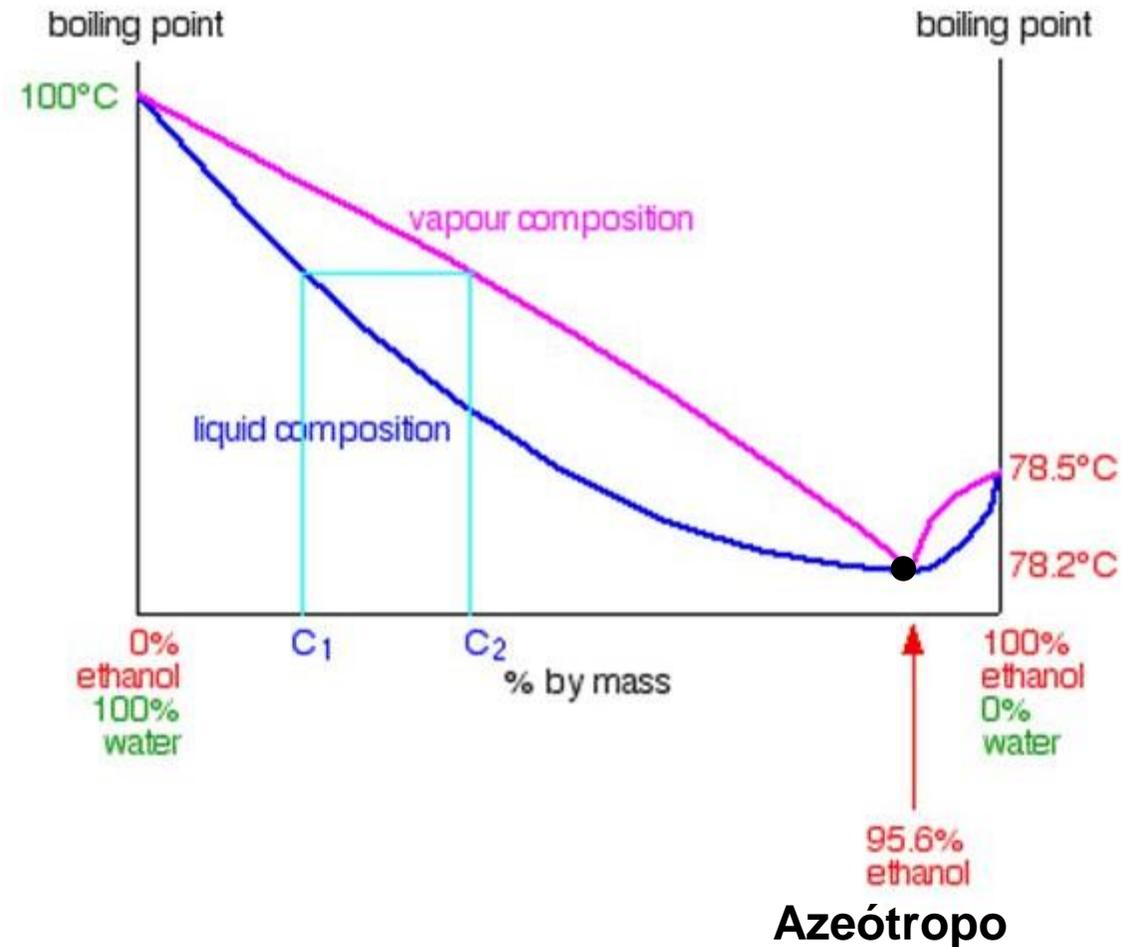


interações repulsivas



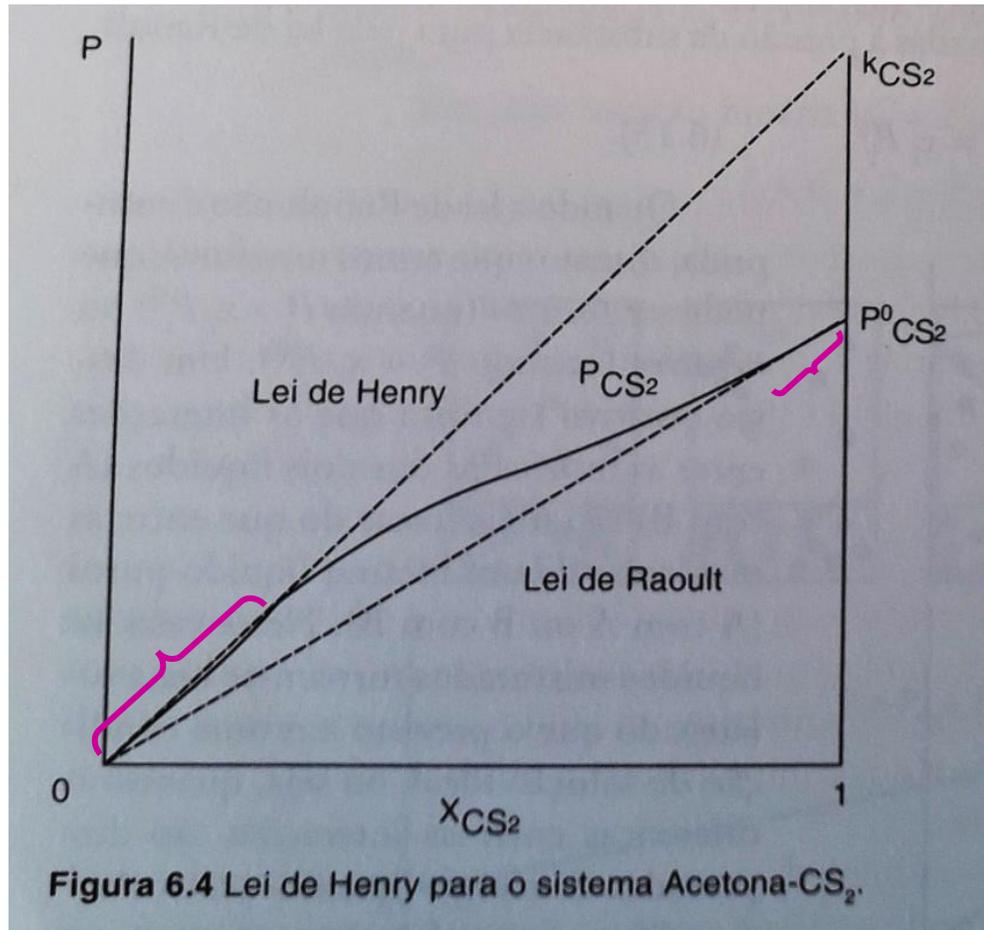
Azeótropo é uma mistura de duas ou mais substâncias que, a uma certa composição, possui um ponto de ebulição constante e fixo, como se fosse uma substância pura, não podendo, por isso, seus componentes serem separados por processo de destilação simples

Substância	PE (°C)
Água pura	100
Etanol	78,4
Etanol (96%) / água (4%)	78,2



Sistemas líquido/gás e a lei de Henry: qual é a fração molar de gás em equilíbrio com a mistura de líquidos em uma dada composição?

Gases podem se dissolver em líquidos → desvios na lei de Raoult



Lei de Raoult e lei de Henry

Semelhanças:

Ambas se aplicam a p_{vapor} de componentes voláteis de uma solução

Ambas consideram que p_{vapor} de um dado componente é proporcional a sua fração molar na mistura

Diferenças:

Lei de Raoult

$$p_i = x_i p_i^*$$

Lei de Henry

$$p_i = x_i K_i$$



Constante determinada experimentalmente