

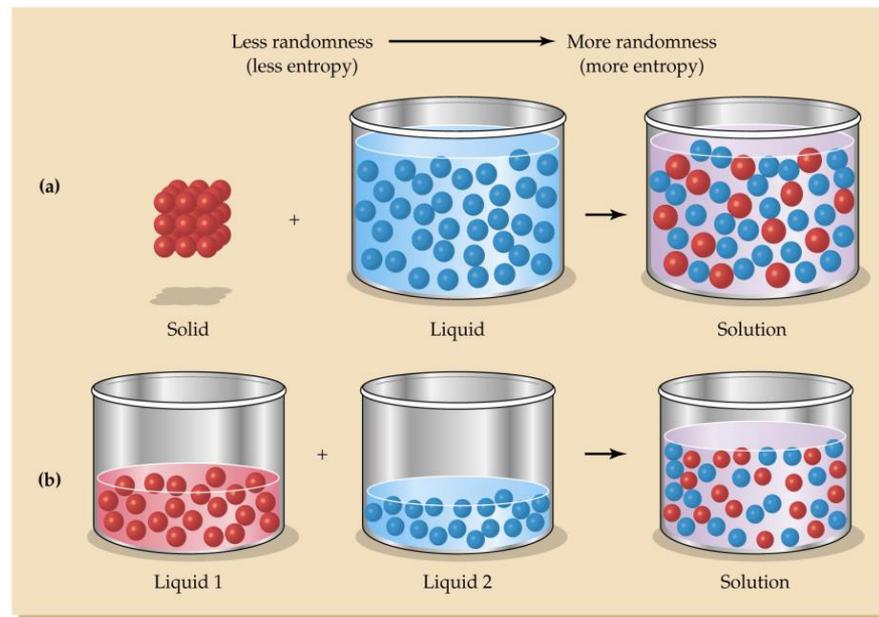
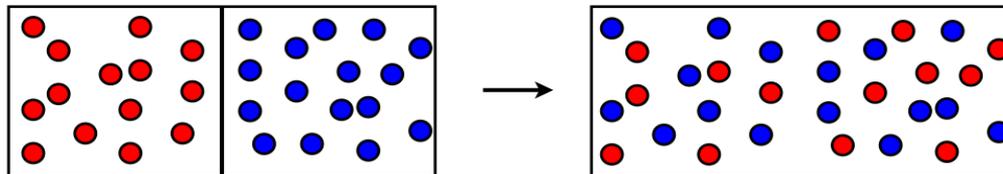
Soluções Ideais e Não Ideais – Definições e Equacionamento

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:

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

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

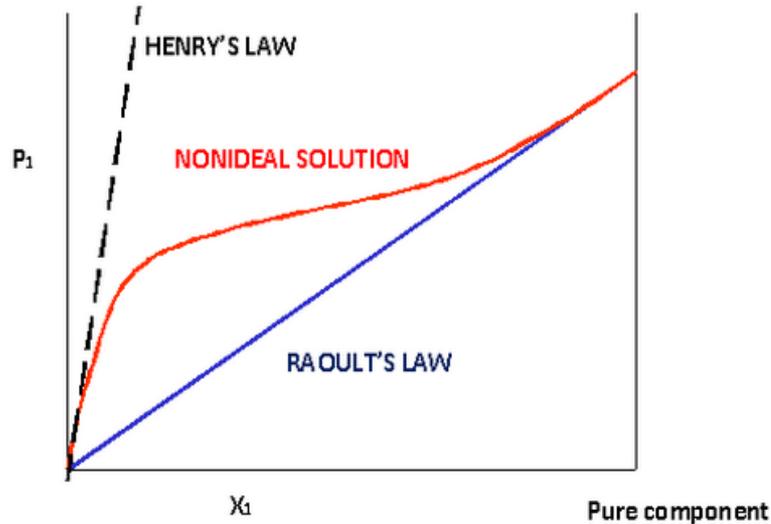
Decorrencia: A mistura de dois gases ideais forma uma solução gasosa ideal



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 .



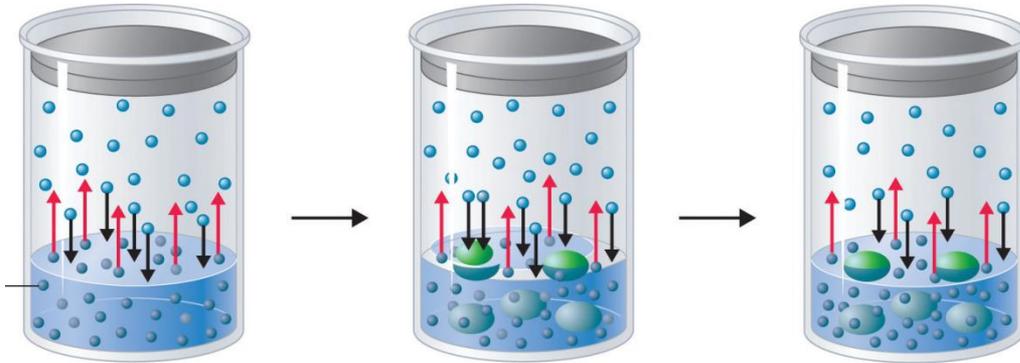
$$P_1 = x_1 P_1^0$$

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

Solvente (1) volátil
com pressão de
vapor puro P_1^0

Adição de **soluto (2)**
não volátil

Resultado: Pressão de
Vapor do Solvente (1)
se reduz de acordo
com a lei de Raoult



$$P_1 = x_1 P_1^0$$

Varição da pressão de vapor
do solvente volátil é dada por:

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

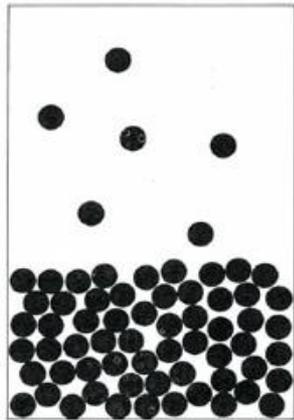
$$\Delta P_1 = (P_1^0 - P_1) = x_2 P_1^0$$

Aplicação: Tonometria: Medida da variação da pressão de vapor do solvente pela adição de um soluto não volátil. Permite estimar a massa molar do soluto (M_2).

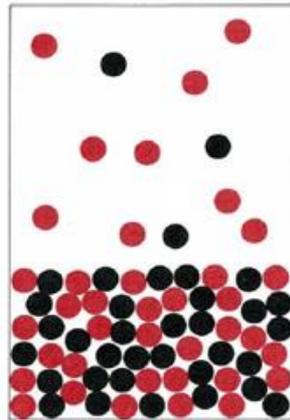
$$\bar{M}_2 = \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \frac{P_1^0}{\Delta P_1} \bar{M}_1$$

SOLUÇÃO IDEAL DE DOIS LÍQUIDOS VOLÁTEIS

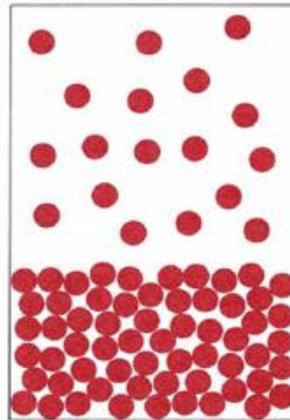
Ex: **Tolueno** + **Benzeno**



(a)



(b)



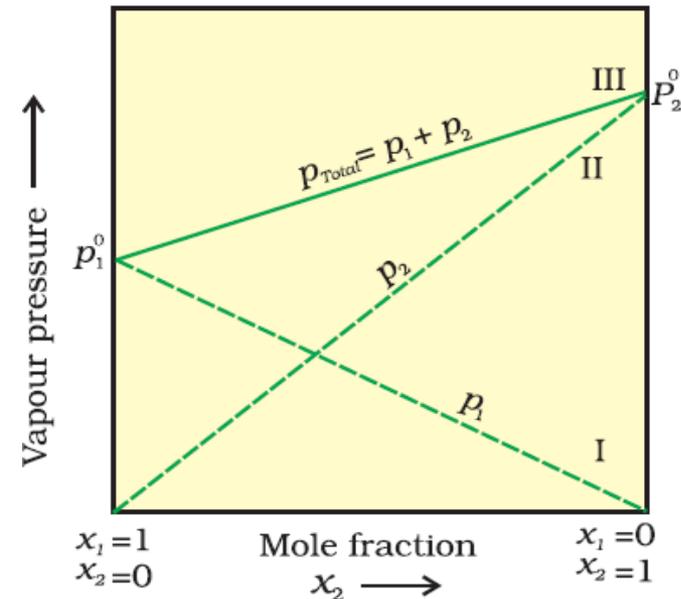
(c)

Obs: Na fase líquida (solução) vale a lei de Raoult para ambos componentes e na fase vapor aplica-se a Lei de Dalton

Composição do Líquido e do Vapor:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}_{\text{VAPOR}} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}_{\text{SOL.}} \begin{pmatrix} P_1^0 \\ P_2^0 \end{pmatrix}$$

Conclusão: O vapor é rico no componente de maior pressão de vapor (componente mais volátil). Ou seja, o componente mais volátil de uma solução líquida ideal estará em maior proporção no vapor do que no líquido (solução). Este é o efeito fundamental para separação de líquidos em uma destilação fracionada



Problema:

Etanol e metanol formam uma solução muito próxima da ideal devido a interações moleculares similares. A 20 °C a pressão de vapor do etanol é de 44,5 torr e a do metanol de 88,7 torr. (a) Calcule as frações molares do etanol e do metanol numa solução obtida pela mistura de 1,30 mol de etanol com 1,25 mol de metanol. (b) Calcule as pressões parciais e a pressão de vapor total bem como as respectivas frações molares no vapor. (c) Se esta mistura for destilada como será a separação dos componentes?

$$\textcircled{3} \left\{ \begin{array}{l} \text{ETANOL} \quad P^{\circ} = 44,5 \text{ Torr} \\ \text{METANOL} \quad P^{\circ} = 88,7 \text{ Torr} \end{array} \right\} 293 \text{ K}$$

(a) SOLUÇÃO BINÁRIA

1,3 mol Etanol + 1,25 mol metanol

$$x_{\text{EtOH}} = \frac{1,30}{1,3 + 1,25} = 0,51$$

$$x_{\text{MeOH}} = 1 - x_{\text{EtOH}} = 0,49$$

(b) Fase Vapor $P_i = x_i P_i^{\circ}$ (LEI DE RAULT)

$$P_{\text{EtOH}} = 0,51 \cdot 44,5 = 22,695 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{MeOH}} = 0,49 \cdot 88,7 = \underline{43,463 \text{ Torr}}$$

$$P_T = 66,158 \text{ Torr}$$

Composições no vapor (via Lei de Dalton)

$$P_i = x_i^v \cdot P_T$$

$$x_{\text{EtOH}}^v = \frac{22,695}{66,158} = 0,343$$

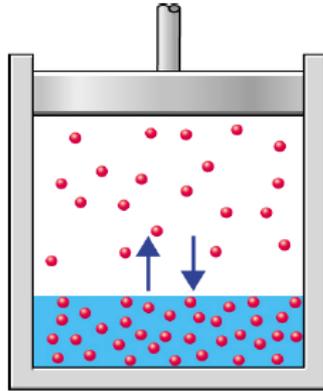
$$x_{\text{MeOH}} = \frac{43,463}{66,158} = 0,657$$

← componente + volátil
tem maior conc.
no vapor.

(c) Destilação: destilado → metanol

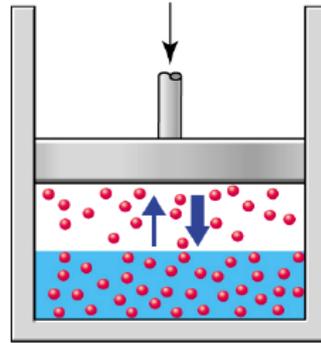
SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS E A LEI DE HENRY

Observação experimental: Aumento da solubilidade de um dado gás na fase líquida com o aumento da pressão



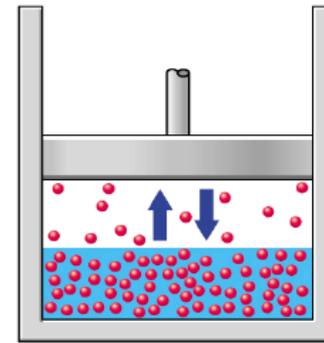
(a)

Equilíbrio inicial



(b)

Aumento da
Pressão do gás



(c)

Novo equilíbrio é estabelecido com aumento na concentração do gás na fase líquida

Fenômeno similar que se verifica quando se abre um refrigerante



Questão 1: Como representar o equilíbrio de solubilização do gás no líquido.

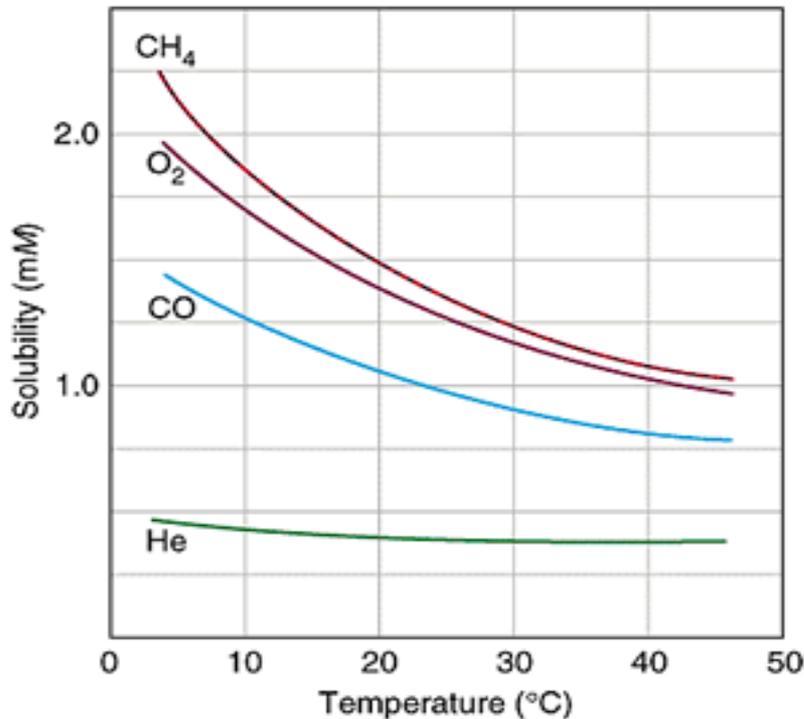
Questão 2: Como representar o equilíbrio de solubilização com mais componentes (por exemplo dois gases).

O equilíbrio do gás entre as fases é representado pela equação de Henry. A concentração de gás dissolvido na fase líquida é proporcional à Pressão Parcial deste gás na fase gasosa. Ou seja podemos colocar a equação em diferentes formas com diferentes definições da constante de Henry para um dado gás em relação a um dado líquido (T = constante). Assim temos:

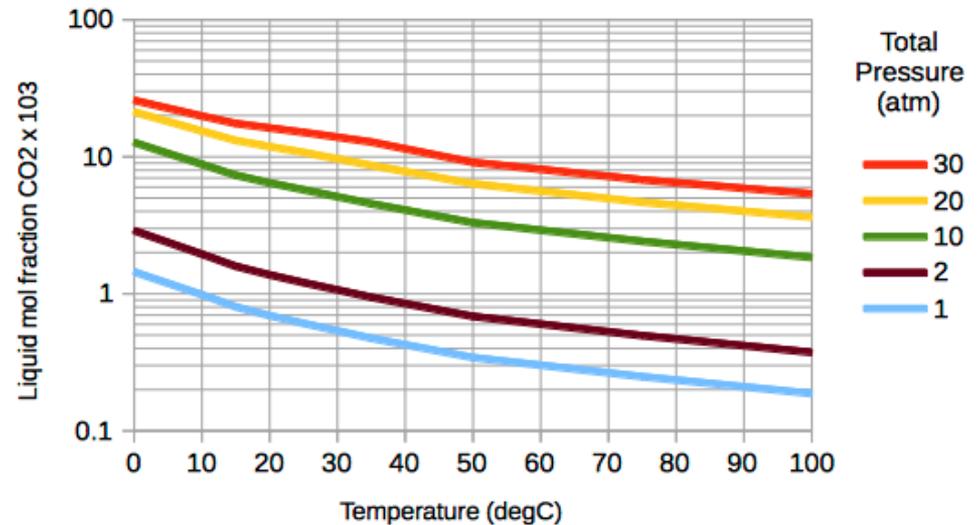
equation:	$k_{H,pc} = \frac{p_{gas}}{c_{aq}}$	$k_{H,cp} = \frac{c_{aq}}{p_{gas}}$	$k_{H,px} = \frac{p_{gas}}{x_{aq}}$	$k_{H,cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}}$
dimension:	$\left[\frac{L_{soln} \cdot atm}{mol_{gas}} \right]$	$\left[\frac{mol_{gas}}{L_{soln} \cdot atm} \right]$	$\left[\frac{atm \cdot mol_{soln}}{mol_{gas}} \right]$	dimensionless
O ₂	769.23	1.3 E-3	4.259 E4	3.180 E-2
H ₂	1282.05	7.8 E-4	7.099 E4	1.907 E-2
CO ₂	29.41	3.4 E-2	0.163 E4	0.8317
N ₂	1639.34	6.1 E-4	9.077 E4	1.492 E-2
He	2702.7	3.7 E-4	14.97 E4	9.051 E-3
Ne	2222.22	4.5 E-4	12.30 E4	1.101 E-2
Ar	714.28	1.4 E-3	3.955 E4	3.425 E-2
CO	1052.63	9.5 E-4	5.828 E4	2.324 E-2

Efeito da Temperatura na Solubilidade de Gases em Líquidos

Varição da Solubilidade de Gases em água com temperatura



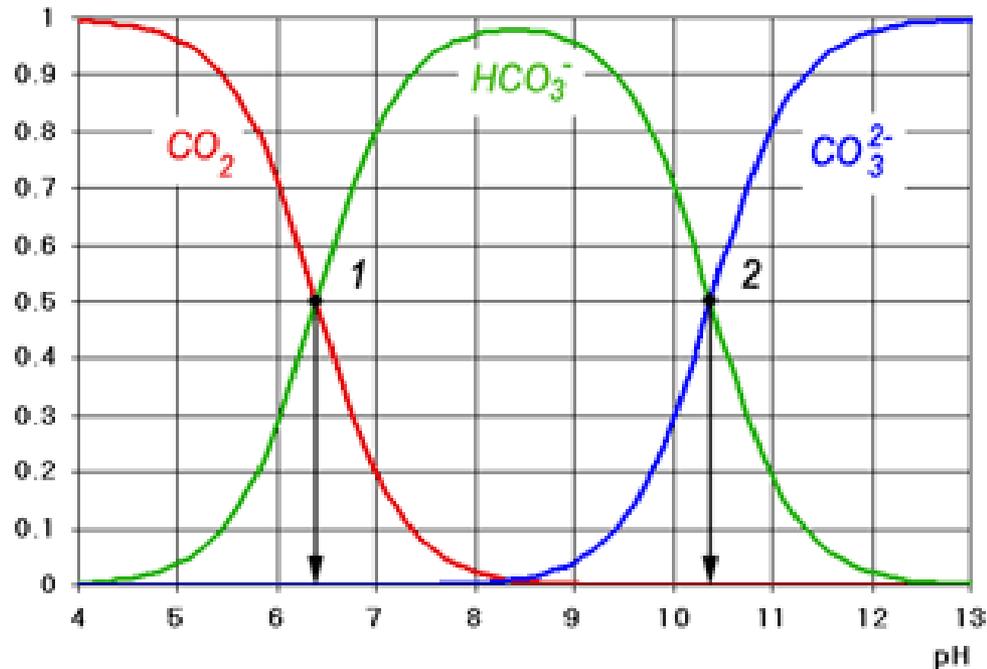
Varição da Solubilidade do CO₂ com temperatura e pressão do gás



Conclusão: Solubilidade de um gás diminui com a temperatura e aumenta com a pressão.

Atenção:

Solubilidade de Gases Reativos depende de equilíbrios na fase líquida.
Exemplo: Solubilidade de CO_2 depende do pH de uma solução aquosa.



Explica por que lentamente o CO_2 carbonata uma solução de NaOH