

6. Equilíbrio líquido-vapor (ELV) e a “lei” de Raoult

Em sistemas em baixas pressões duas simplificações são bastante comuns:

A fase vapor pode ser considerada ideal. Excetuando-se alguns poucos componentes que se associam fortemente em fase vapor (como o ácido acético e o ácido fluorídrico), em geral pode-se considerar que a fase vapor é uma mistura de gases ideais para pressões da ordem da pressão atmosférica ou superiores.

As propriedades da fase líquida dependem muito pouco da pressão. Também nessa situação pode-se considerar que a fase líquida é praticamente independente da pressão. Uma dependência considerável ocorre somente em sistemas a altas pressões ou próximos de condições críticas.

Esses dois fatos permitem que se estabeleçam algumas relações úteis, válidas **para misturas ideais em fase líquida**. Por exemplo, sabe-se que em uma mistura ideal, valerá para a fase líquida:

$$\hat{\mu}_i^L[T, P, \mathbf{x}] = \mu_i^L[T, P] + RT \ln(x_i) \quad (6-1)$$

e para a fase vapor:

$$\hat{\mu}_i^V[T, P, \mathbf{y}] = \mu_i^V[T, P] + RT \ln(y_i) \quad (6-2)$$

No equilíbrio, os dois valores de potencial químico serão iguais:

$$\hat{\mu}_i^L[T, P, \mathbf{x}] = \hat{\mu}_i^V[T, P, \mathbf{y}] \quad (6-3)$$

A questão é: como relacionar as propriedades dos compostos puros? Se soubermos fazer isso, o cálculo será possível!

Como ponto de partida, vamos considerar a condição de saturação entre líquido e vapor puros. Nessa condição:

$$\mu_i^L[T, P_i^{sat}[T]] = \mu_i^V[T, P_i^{sat}[T]] \quad (6-4)$$

Vamos analisar primeiro a fase líquida. Sabemos que as propriedades da fase líquida variam muito pouco com a pressão. Desse modo, podemos escrever:

$$\mu_i^L[T, P_i^{sat}[T]] = \mu_i^L[T, P] \quad (6-5)$$

e, portanto:

$$\hat{\mu}_i^L[T, P, \mathbf{x}] = \mu_i^L[T, P_i^{sat}[T]] + RT \ln(x_i) \quad (6-6)$$

Já para a fase vapor, o potencial químico depende da pressão. Essa dependência é dada pela equação da energia de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \underline{V} \quad (6-7)$$

que, para um gás ideal, torna-se:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (6-8)$$

Portanto:

$$\mu_i^V[T, P] = \mu_i^V[T, P_i^{sat}[T]] + RT \int_{P_i^{sat}[T]}^P \frac{dP}{P} \quad (6-9)$$

ou, simplesmente:

$$\mu_i^V[T, P] = \mu_i^V[T, P_i^{sat}[T]] + RT \ln\left(\frac{P}{P_i^{sat}[T]}\right) \quad (6-10)$$

Substituindo a equação (6-10) na equação (6-2):

$$\hat{\mu}_i^V[T, P, \mathbf{y}] = \mu_i^V[T, P_i^{sat}[T]] + RT \ln\left(\frac{y_i P}{P_i^{sat}[T]}\right) \quad (6-11)$$

Igualando a equação (6-6) para o potencial químico na fase líquida, e (6-11) para o potencial químico na fase vapor, e considerando a equação (6-4) para os potenciais químicos dos compostos puros na condição de saturação:

$$\mu_i^L[T, P_i^{sat}[T]] + RT \ln(x_i) = \mu_i^V[T, P_i^{sat}[T]] + RT \ln\left(\frac{y_i P}{P_i^{sat}[T]}\right) \quad (6-12)$$

da qual resulta, simplesmente:

$$y_i P = x_i P_i^{sat}[T] \quad (6-13)$$

Essa é a chamada *lei de Raoult*. Deve-se notar que ela *não* é uma lei, como as leis da Termodinâmica: ela é uma simplificação válida em alguns poucos casos especiais, baixas pressões e fase líquida ideal. Apesar de todas as considerações feitas, ela é muito útil no estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas formados por compostos semelhantes. Como em outros casos da Engenharia, ela foi *observada* antes de ser *deduzida*.

Como exemplo, considere a Figura seguinte, para o sistema acetona (1) e acetonitrila (2):

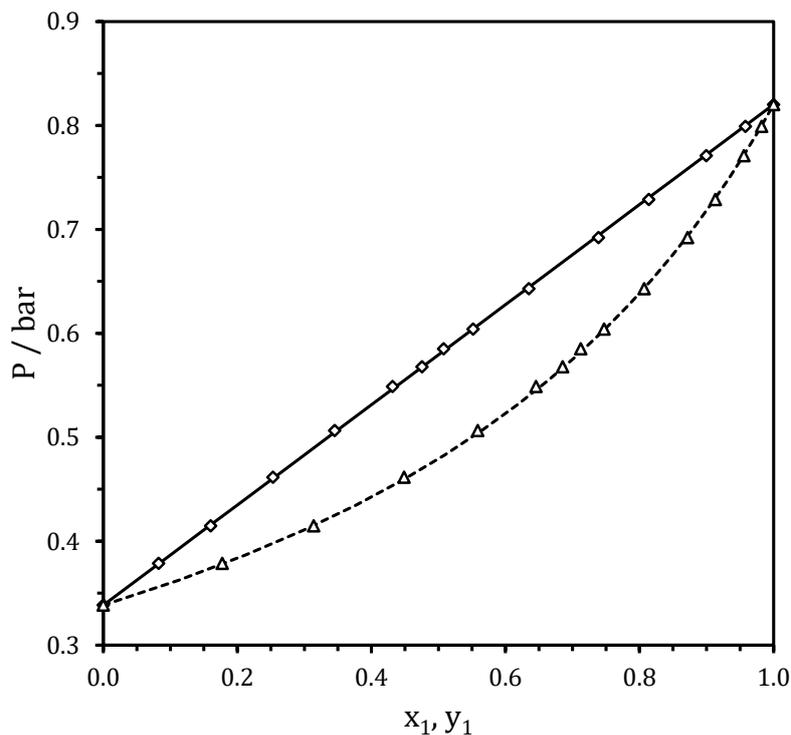


Figura 6-1. Diagrama de fases do sistema acetona (1) e acetonitrila (2) em temperatura constante de 323,15 K. Dados experimentais (Elsi, Patel, Abbott & van Ness, *J. Chem. Eng. Data* 23, 242-245, 1978; van Ness & Kochar, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 38-39, 1967) e modelagem usando a lei de Raoult.

Embora a lei de Raoult seja usada principalmente para sistemas de compostos pouco polares, como misturas de hidrocarbonetos, ela fornece bons resultados até mesmo para misturas de compostos auto-associativos (capazes de formar pontes de hidrogênio), desde que esses compostos sejam semelhantes entre si e as pressões sejam baixas, como se pode ver na Figura seguinte.

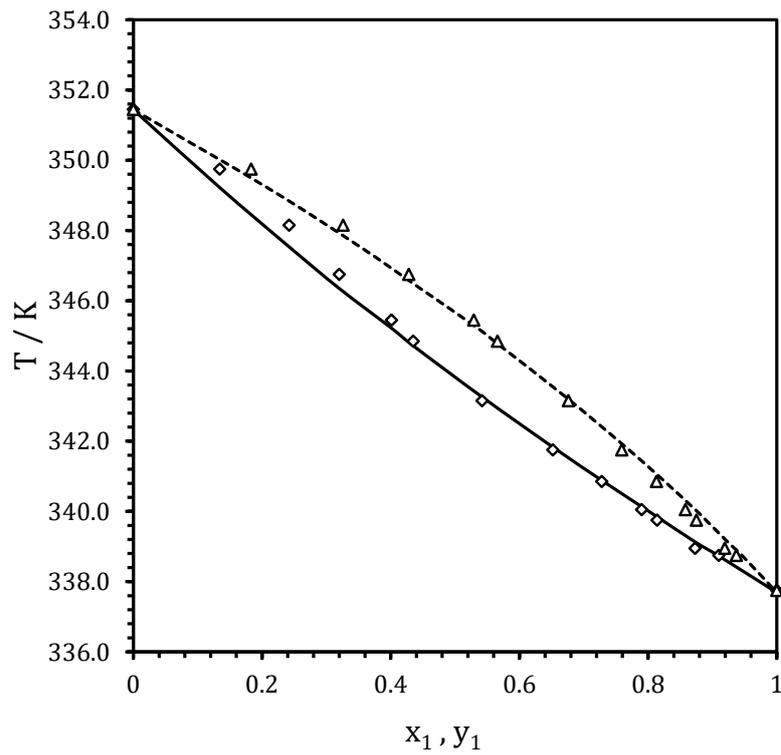


Figura 6-2. Diagrama de fases do sistema metanol (1) e etanol (2) em pressão constante de 1,013 bar. Dados experimentais (Amer et al., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 142-146, 1956) e modelagem usando a lei de Raoult.