

TERMODINÂMICA QUÍMICA APLICADA 2

CAPÍTULO 1 – TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES (parte 3)

1.4- A solução Ideal

1.5- Modelos para a energia de Gibbs

1.6- Propriedades de mistura

1.7- Efeitos térmicos em processos de mistura

Prof^a. Dr^a. Marivone Nunho Sousa
Laboratório de Catálise 1
Departamento de Engenharia Química
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

1.4 – A solução ideal

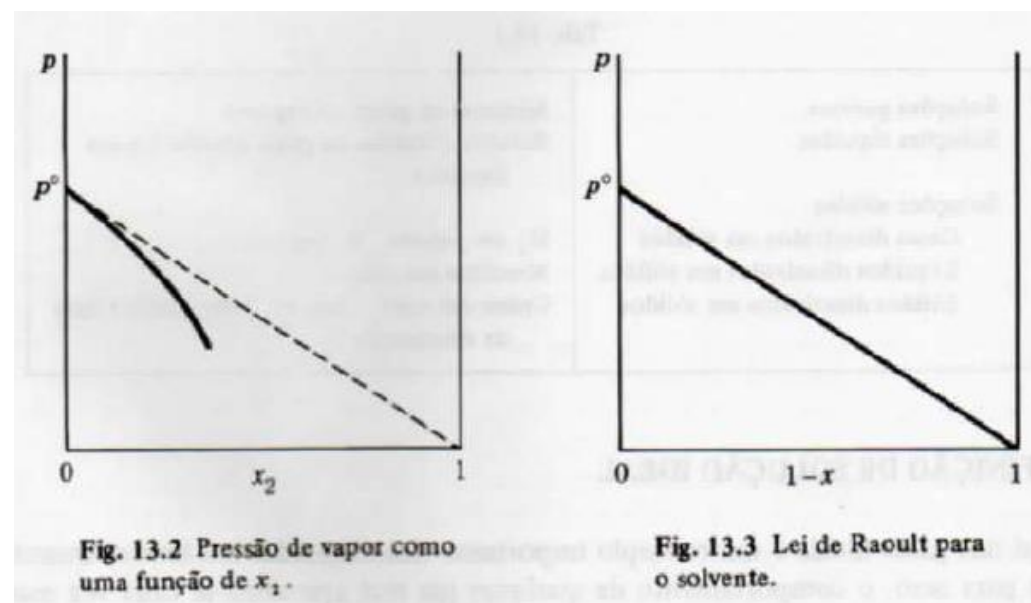
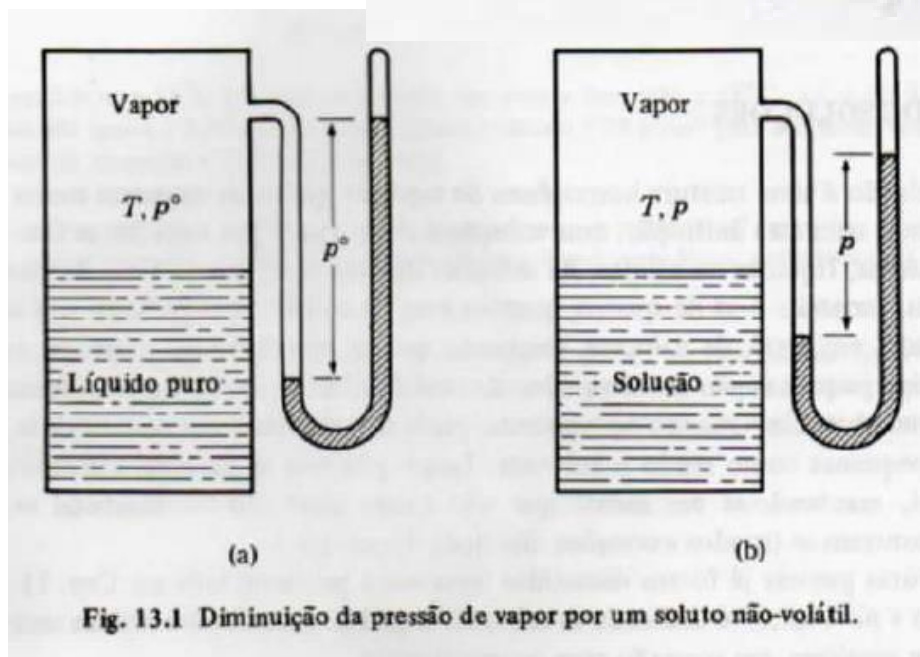
A adição de um soluto não volátil a um líquido volátil altera a pressão de vapor como pode ser observado na Figura 13.1.

O comportamento de uma solução ideal pode ser observado na Figura 13.3 (Fundamentos de Físico-Química, Castellan) e a Pressão segue a Lei de Raoult: x é a fração molar do solvente e x_2 é a fração molar do soluto, $x + x_2 = 1$

$$p = p^\circ - p^\circ x_2 = p^\circ(1 - x_2).$$

$$p = x p^\circ$$

Lei de Raoult



1.4 – A solução ideal

Quando n líquidos voláteis são misturados a pressão total é a soma das pressões de vapor parciais e a solução ideal é formada:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + \dots$$

onde $p_i = x_i \cdot P^\circ$ Lei de Raoult (para solventes)

p_i = pressão de vapor do líquido volátil i

x_i = fração molar do líquido i na solução ideal

P° = pressão de vapor do líquido i puro

1.4 – A solução ideal

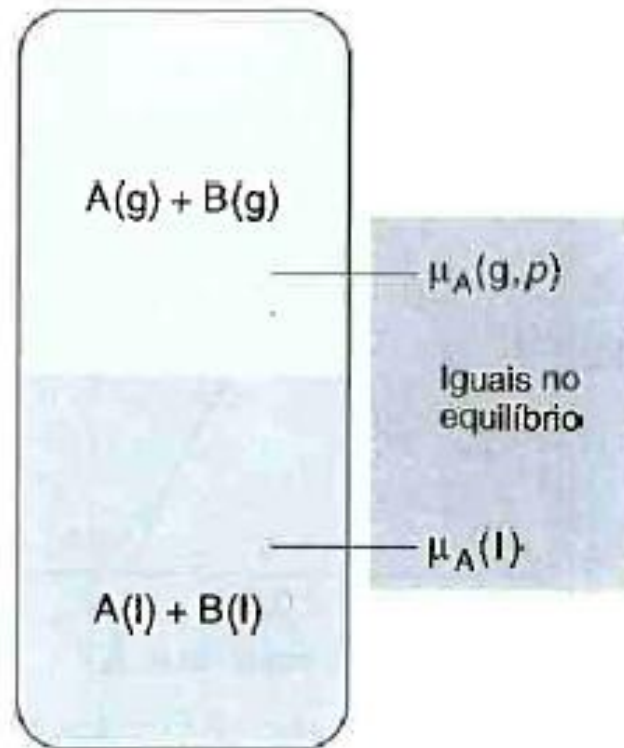


Fig. 7.8 No equilíbrio, o potencial químico da substância A na fase gasosa é igual ao potencial químico da mesma substância na fase condensada. Esta igualdade se mantém se houver um soluto presente. Como o potencial químico de A no vapor depende da pressão parcial de A no vapor, o potencial químico de A no líquido pode relacionar-se, diretamente, à pressão parcial de vapor.

$$p_A = x_A p_A^* \quad (23)^\circ$$

Esta lei está ilustrada na Fig. 7.9. Algumas misturas, especialmente as formadas por substâncias quimicamente assemelhadas, cumprem bastante bem a lei de Raoult (Fig. 7.10).

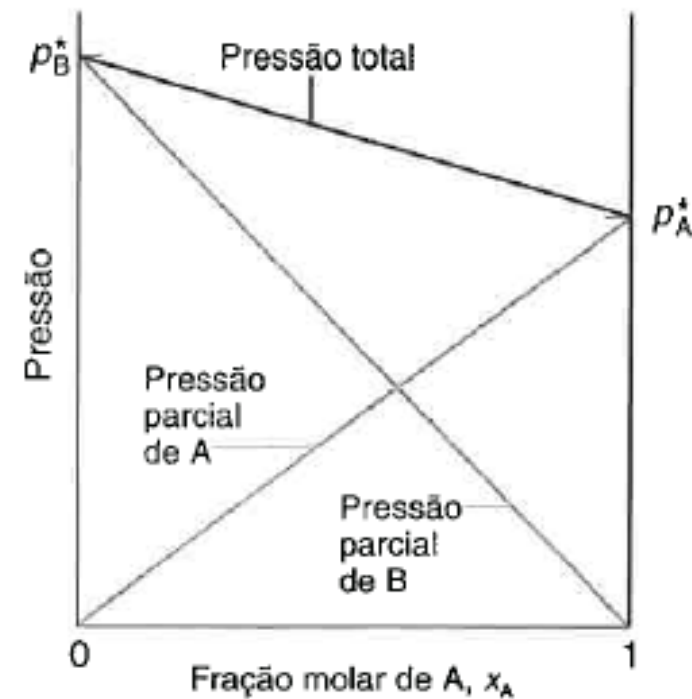


Fig. 7.9 A pressão total de vapor e as duas pressões parciais de vapor de uma mistura binária ideal dependem linearmente das frações molares dos componentes.

A solução ideal e os desvios à idealidade

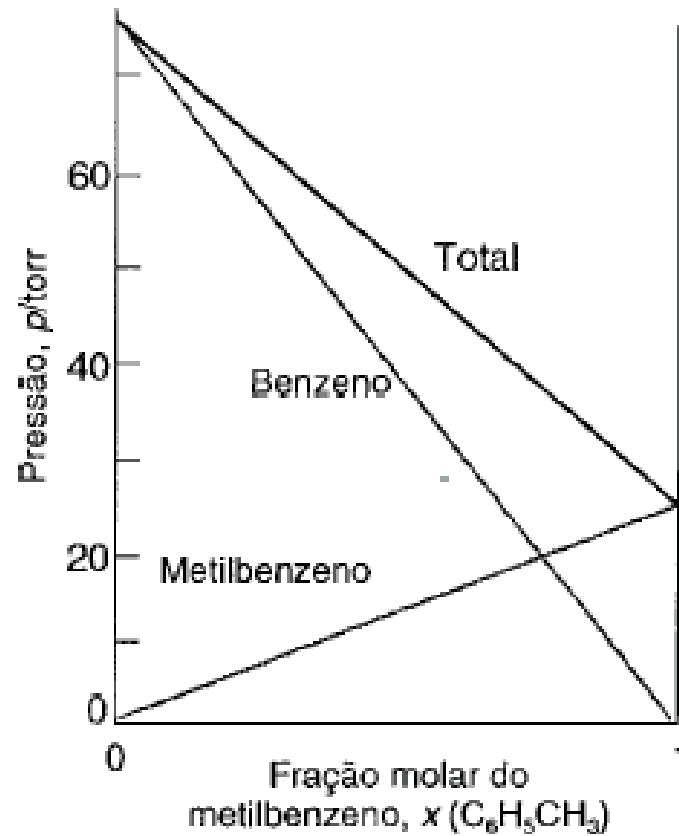


Fig. 7.10 Dois líquidos semelhantes, neste caso benzeno e metilbenzeno (tolueno), comportam-se quase idealmente, e a variação das respectivas pressões de vapor com a composição é muito parecida com a variação numa solução binária ideal.

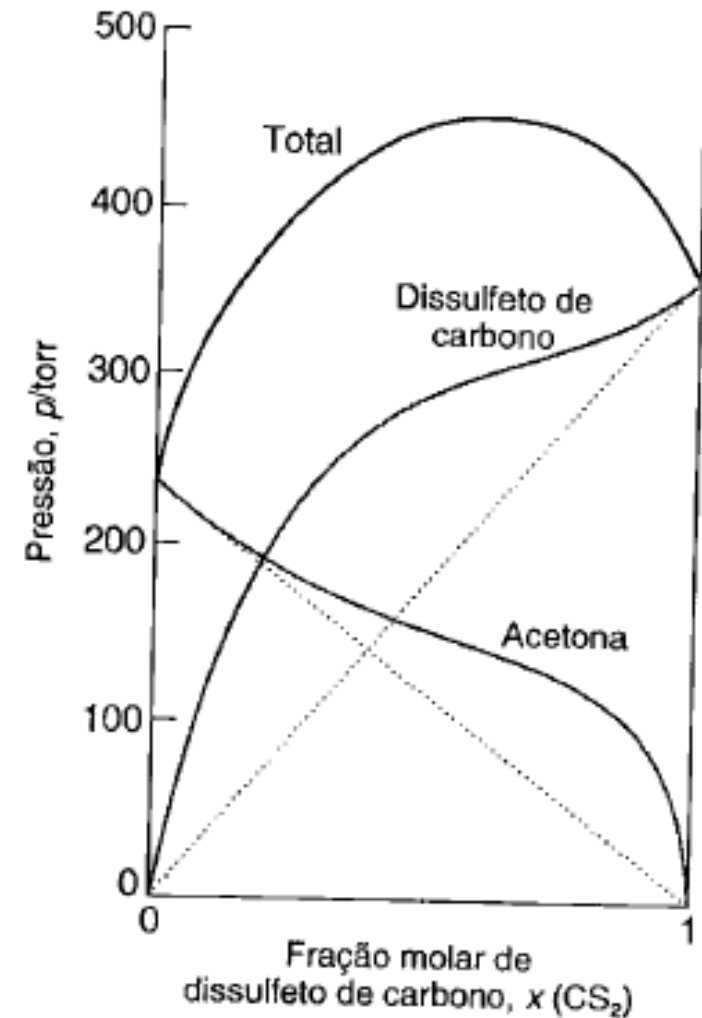


Fig. 7.12 Grandes desvios em relação à idealidade exibem soluções de líquidos quimicamente diferentes. No gráfico, o comportamento das pressões de vapor do dissulfeto de carbono e da propanona.

A solução ideal – Lei de Raoult e Lei de Henry

Nas soluções ideais, soluto e solvente obedecem à lei de Raoult. O químico inglês, William Henry, descobriu experimentalmente que, no caso de soluções reais com concentrações baixas, embora a pressão de vapor do soluto seja proporcional à fração molar do soluto, a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância pura (Fig. 7.13). A lei de Henry se escreve

$$p_B = x_B K_B \quad (25)^\circ$$

Nesta expressão, x_B é a fração molar do soluto e K_B é uma constante empírica (que tem a dimensão de pressão) determinada de modo que a curva da pressão de vapor de B contra a sua fração molar seja tangente à curva experimental em $x_B = 0$.

As misturas em que o soluto obedece à lei de Henry e o solvente à lei de Raoult são soluções diluídas ideais. Identificaremos as respectivas equações, deduzidas da lei de Henry, pelo índice superior °.

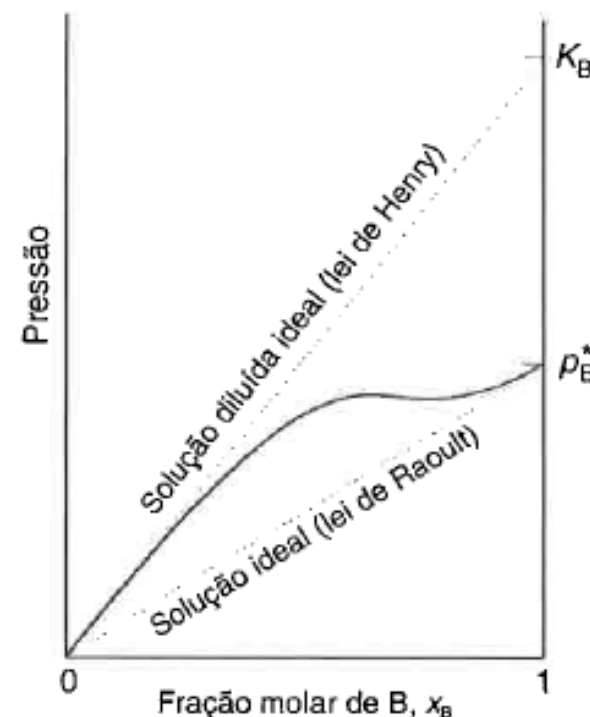


Fig. 7.13 Quando um componente (o solvente) é quase puro, a pressão de vapor é proporcional à sua fração molar com a constante de proporcionalidade p_B^* (lei de Raoult). Quando é o componente menor (o soluto), a sua pressão de vapor continua a ser proporcional à fração molar mas a constante de proporcionalidade é K_B (lei de Henry).

Exemplo:

As pressões de vapor de cada componente nas soluções de propanona (acetona, A) e triclorometano (clorofórmio, C) foram medidas a 35°C e os resultados obtidos são os seguintes:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_A/torr	0	35	82	142	219	293
p_C/torr	347	270	185	102	37	0

Verificar que as soluções conformam-se com a lei de Raoult para o componente que estiver em grande excesso e com a lei de Henry para o componente minoritário. Achar as constantes de cada lei de Henry.

Método A lei de Raoult e a de Henry dizem como é a forma das curvas da pressão de vapor em função da fração molar. Portanto, vamos plotar as pressões parciais de vapor contra a fração molar de um dos componentes. A lei de Raoult é verificada pela comparação entre os dados e a reta $p_i = x_i p_i^*$ para cada componente na região em que estiver em excesso (e agindo como solvente). A lei de Henry é verificada comparando os dados à reta $p_i = x_i K_i$ que é tangente a cada curva de pressão de vapor em valores baixos de x_i , onde o componente pode ser considerado o soluto.

Resposta Os dados da tabela estão plotados na Fig. 7.15, juntamente com as retas da lei de Raoult. A lei de Henry leva a $K = 175$ torr para a propanona e $K = 165$ torr para o triclorometano.

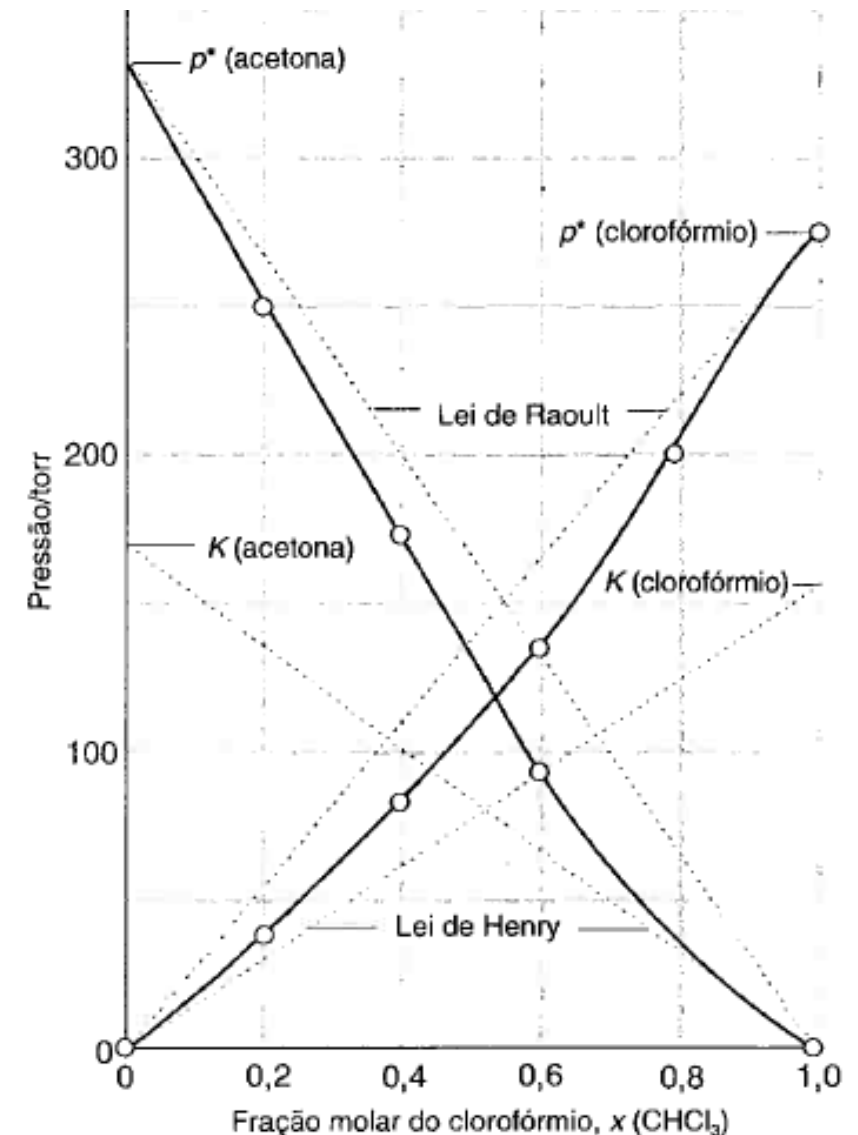


Fig. 7.15 Pressões parciais de vapor de misturas de clorofórmio (triclorometano) e acetona (propanona), conforme os resultados experimentais registrados no Exemplo 7.3. Os valores de K se obtêm, como se explica no texto, pela extrapolação das pressões de vapor das soluções diluídas.

1.5- Modelos para a energia de Gibbs

Critérios para o Equilíbrio Químico em Termos de Fugacidade

O conceito de fugacidade funciona muito bem porque o critério para o equilíbrio químico é tão simples quanto aquele em que se usa o potencial químico. Para obter essa relação para a fugacidade, começamos por igualar os potenciais químicos das fases α e β :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (7.16)$$

A substituição da Equação (7.7) na Equação (7.16) dá

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right] \quad (7.7) \quad \mu_i^{\alpha,o} + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^\alpha}{\hat{f}_i^{\alpha,o}} \right] = \mu_i^{\beta,o} + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^\beta}{\hat{f}_i^{\beta,o}} \right] \quad (7.17)$$

Manipulando matematicamente os quocientes nos logaritmos, temos:

$$\boxed{\mu_i^{\alpha,o} - \mu_i^{\beta,o} = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\alpha,o}}{\hat{f}_i^{\beta,o}} \right]} + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^\beta}{\hat{f}_i^\alpha} \right] \quad (7.18)$$

Os três primeiros termos são a própria Equação (7.7); em consequência, o termo restante tem que ser igual a zero, ou seja,

$$0 = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^\beta}{\hat{f}_i^\alpha} \right] \quad (7.19)$$

ou

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta} \quad (7.20)$$

A Equação (7.20) constitui o critério para o equilíbrio químico em termos de fugacidade. Ela é tão simples quanto aquela do potencial químico. A fugacidade também apresenta um comportamento matemático muito melhor.

Assim, na prática, podemos substituir a Equação 7.1 pela Equação 7.20 ao definir nossos critérios de equilíbrio:

$$T^\alpha = T^\beta \quad \text{equilíbrio térmico}$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad \text{equilíbrio mecânico}$$

$$\cancel{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta} \quad \hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad \text{equilíbrio químico}$$

Fugacidade na fase de vapor

Para usar a fugacidade na prática, a primeira etapa é identificar um estado de referência apropriado. Há uma escolha óbvia de estado de referência para os gases: uma pressão suficientemente baixa para que o gás se comporte como um gás ideal. Com esta escolha, $f_i^o \rightarrow P$ e $\varphi_i^o \rightarrow 1$.

Podemos escrever a expressão para a fugacidade de uma substância pura i usando o estado de referência de gás ideal. Neste caso, a Equação (7.13) torna-se:

$$g_i - g_i^o \equiv RT \ln \left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}} \right] \quad (7.22)$$

em que escolhemos o seguinte estado de referência:

$$\begin{aligned} P^o &= P_{\text{baixa}} \\ T^o &= T_{\text{sis}} \end{aligned} \quad (7.23)$$

no qual P_{baixa} representa uma pressão suficientemente baixa para o sistema se comportar como um gás ideal e T_{sis} indica a temperatura do sistema. De modo semelhante, a Equação (7.15) torna-se

$$\varphi_i^v \equiv \frac{f_i^v}{P_{\text{sis}}} \quad (7.24)$$

1.6- Propriedades de mistura

Propriedades de Mistura para Gases Ideais

O gás ideal fornece o estado de referência para a fase vapor. Para efetuar a nossa discussão de estados de referência para a fase líquida, vamos rever as propriedades de mistura de um gás ideal.

Desejamos determinar Δv_{mis} , Δh_{mis} , Δs_{mis} , Δg_{mis} para um gás ideal. Representaremos este caso com o índice superior “ideal”. Na aproximação de gás ideal, as substâncias químicas não ocupam volume e não apresentam qualquer força intermolecular. Portanto,

$$\Delta v_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \quad \text{Lei de Amagat} \quad (7.56)$$

$$\Delta h_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \quad (7.57)$$

Entretanto, haverá uma variação de entropia de mistura positiva, uma vez que a mistura de gases ideais apresenta mais configurações (ou seja, é mais aleatória) que as substâncias puras separadas.

$$\Delta s_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = -R \sum y_i \ln y_i \quad (7.58)$$

Variação da Energia de Gibbs em misturas

$$\Delta g_{\text{mts}}^{\text{ideal}} = \Delta h_{\text{mts}}^{\text{ideal}} - T \Delta s_{\text{mts}}^{\text{ideal}} = RT \sum y_i \ln y_i \quad (7.59)$$

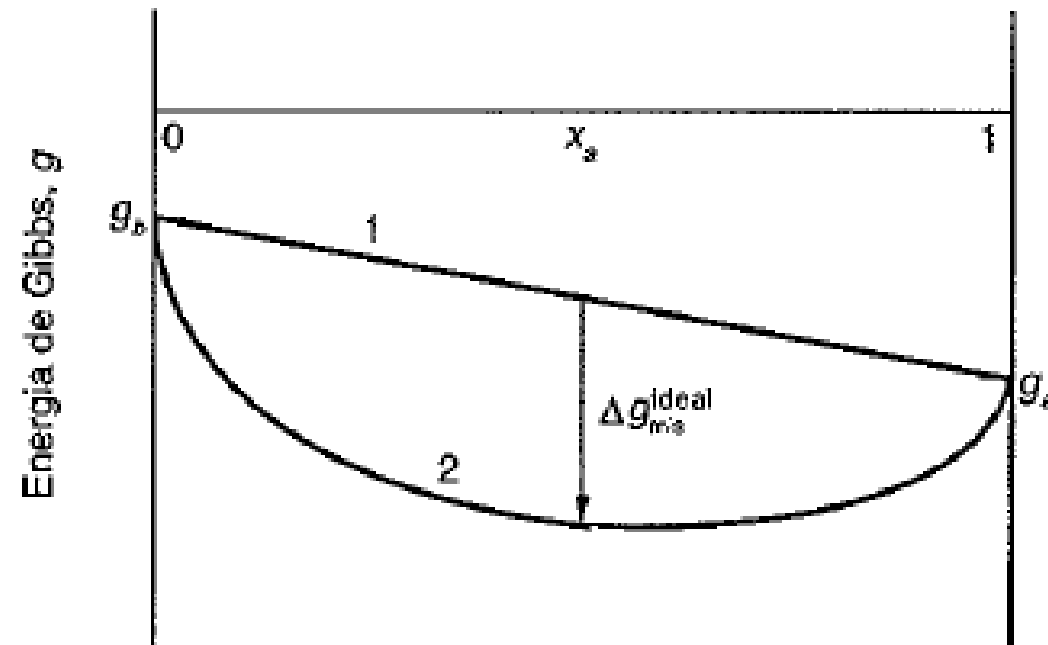


Figura 7.4 Energia de Gibbs dos gases ideais a e b . A curva 1 corresponde ao valor de g para uma determinada composição dos dois gases quando estão separados, enquanto a curva 2 corresponde à diminuição de g quando a e b se misturam, devido à energia de Gibbs de mistura.

Variação da Energia de Gibbs em misturas

Sejam n_A e n_B os moles de dois gases perfeitos A e B contidos em dois balões. Os dois gases estão à temperatura T e sob a pressão p . Os potenciais químicos dos dois gases correspondem aos potenciais químicos dos gases "puros", e a energia de Gibbs do sistema dos dois é dada pela Eq. 5:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ = n_A \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \right\}$$

A notação fica muito simplificada se p simbolizar a pressão nas unidades $p^\ominus$, isto é, se substituirmos $p/p^\ominus$ por p :

$$G_i = n_A \{ \mu_A^\ominus + RT \ln p \} + n_B \{ \mu_B^\ominus + RT \ln p \} \quad \{14\}$$

As equações em que vale esta convenção serão identificadas como {1}, {2}, Para usá-las, é preciso substituir p pelo quociente $p/p^\ominus$. Na prática, isto significa que se usa o valor numérico de p em bar (ou atm, se for o caso). Depois da mistura dos dois gases, as pressões parciais são p_A e p_B , com $p_A + p_B = p$. A energia de Gibbs assume então o valor

$$G_f = n_A \{ \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \} + n_B \{ \mu_B^\ominus + RT \ln p_B \} \quad \{15\}$$

A diferença $G_f - G_i$ é a energia de Gibbs de mistura, $\Delta_{\text{mis}}G$, dada por

$$\Delta_{\text{mis}}G = n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right) \quad (16)$$

Podemos agora substituir n_j por $x_j n$ e usar a lei de Dalton (Seção 1.2c) escrevendo $p_j/p = x_j$ para cada componente, o que nos dá

$$\Delta_{\text{mis}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (17)^\circ$$

Como as frações molares são sempre menores do que 1, os logaritmos nesta equação são negativos e $\Delta_{\text{mis}}G < 0$ (Fig. 7.5).

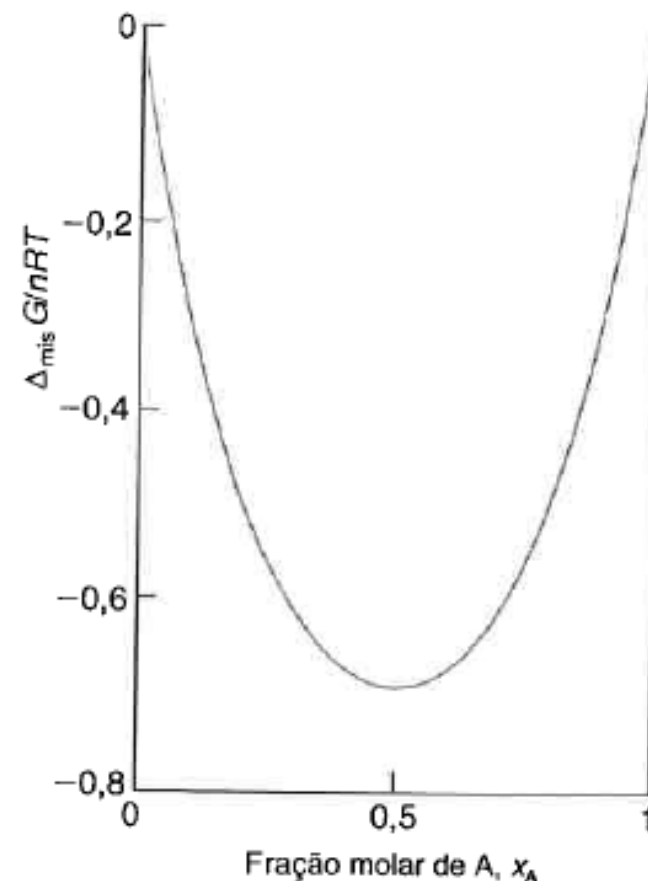


Fig. 7.5 A energia de Gibbs de mistura de dois gases perfeitos e também (como mostraremos pouco adiante) de dois líquidos que formam solução ideal. A energia de Gibbs de mistura é negativa para qualquer composição e qualquer temperatura, de modo que os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em quaisquer proporções.

1.7- Efeitos térmicos em processos de mistura

Fugacidade na fase líquida

Uma solução ideal é caracterizada pelas seguintes regras de mistura:

$$\Delta v_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \quad (7.63)$$

$$\Delta h_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \quad (7.64)$$

$$\Delta s_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (7.65)$$

$$\Delta g_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (7.66)$$

Variação da Entropia em misturas gasosas

Como $(\partial G/\partial T)_{p,n_A,n_B} = -S$, a Eq. 17 nos dá a entropia de mistura de dois gases perfeitos, $\Delta_{\text{mis}}S$:

$$\Delta_{\text{mis}}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mis}}G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (18)^{\circ}$$

Como $\ln x < 0$, a entropia de mistura $\Delta_{\text{mis}}S > 0$, para quaisquer composições (Fig. 7.7). Este aumento de entropia é previsível, pois quando um gás se mistura com outro o sistema fica mais desordenado. A energia de Gibbs de mistura foi calculada, no Exemplo 7.2, como $-(4,0 \text{ mol})RT \ln 2$, e então a entropia de mistura correspondente é $+(4,0 \text{ mol})R \ln 2$, ou $+23 \text{ J K}^{-1}$.

A entalpia de mistura, $\Delta_{\text{mis}}H$, isotérmica e isobárica, de dois gases perfeitos calcula-se por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (pois o processo é isotérmico). Pelas Eqs. 17 e 18 achamos

$$\Delta_{\text{mis}}H = 0 \quad (19)^{\circ}$$

A entalpia de mistura é nula, como é razoável, porque não há interações moleculares nos gases que formam a mistura gasosa. Conclui-se então que a força motriz da misturação espontânea dos dois gases provém, exclusivamente, do aumento da entropia do sistema, pois a entropia das vizinhanças não se altera.

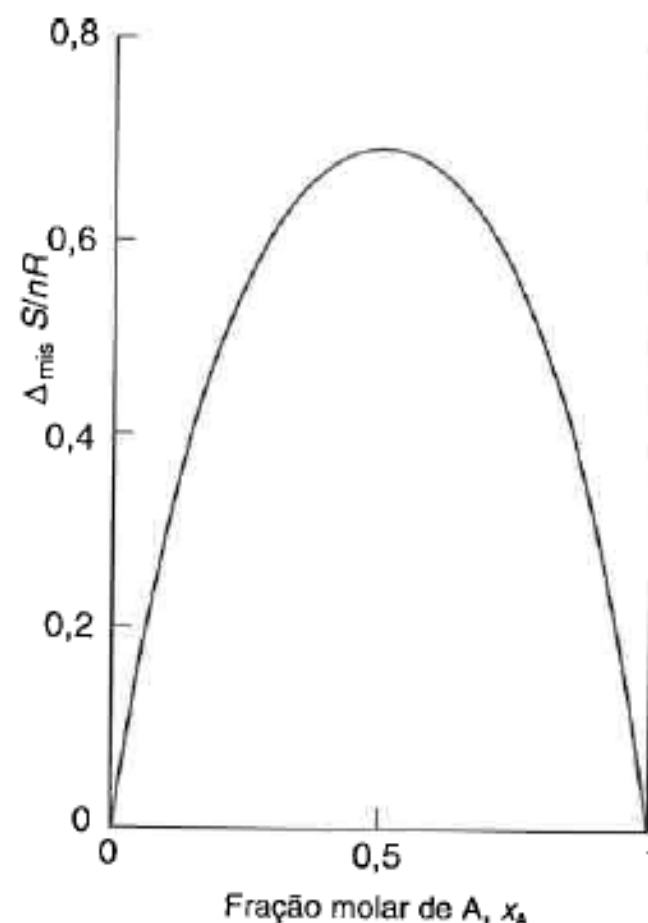


Fig. 7.7 A entropia de mistura de dois gases perfeitos e também (como mostraremos pouco adiante) de dois líquidos que formam solução ideal. A entropia aumenta para qualquer composição e qualquer temperatura, e os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em quaisquer proporções. Como não há transferência de calor para o exterior, quando os gases se misturam, a entropia das vizinhanças do sistema não se altera. Por isso o gráfico mostra, também, a variação de entropia do sistema mais a das vizinhanças na misturação dos gases.