

Misturas Azeotrópicas

Existem muitos sistemas binários que apresentam desvios muito grandes à lei de Raoult–Soluções não ideais.

Para soluções não ideais, as curvas de p.e apresentam máximos ou mínimos que correspondem, respectivamente, aos mínimos e aos máximos das curvas de pressão de vapor.

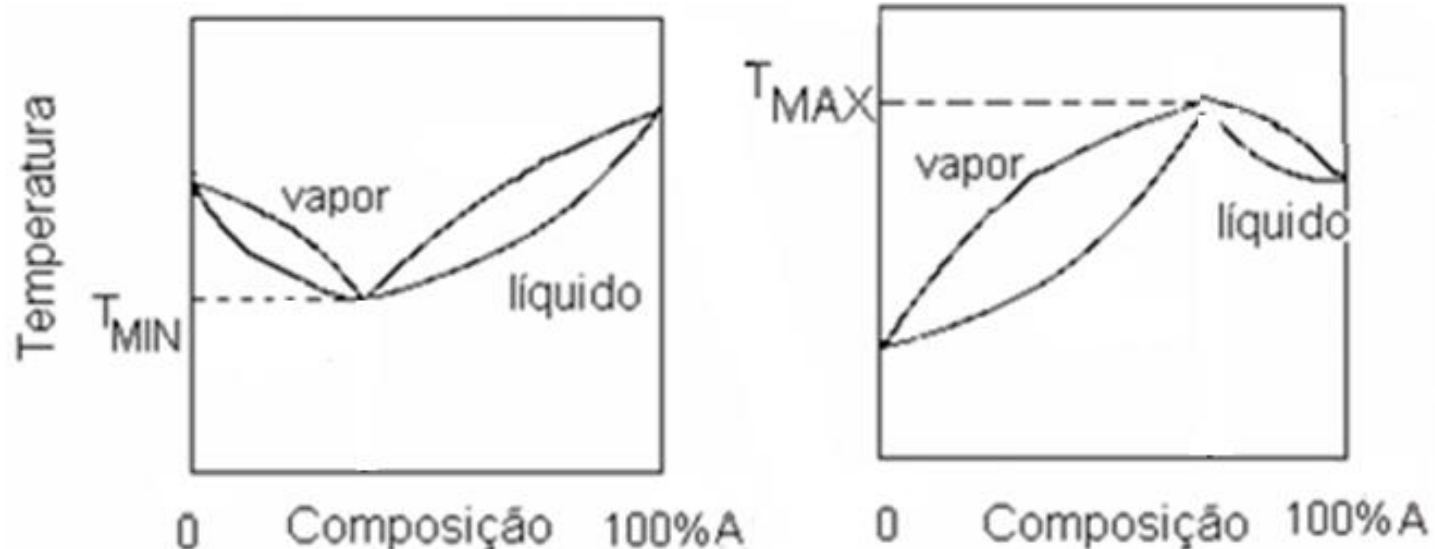
A uma solução com composição correspondente a um máximo ou a um mínimo do diagrama de p.e. dá-se o nome de mistura azeotrópica ou azeótropo.

Quando a mistura azeotrópica tem um desvio positivo à lei de Raoult o azeótropo $\Rightarrow$ ponto de ebulição mínimo.

Quando a mistura azeotrópica tem um desvio negativo à lei de Raoult o azeótropo $\Rightarrow$ ponto de ebulição máximo.

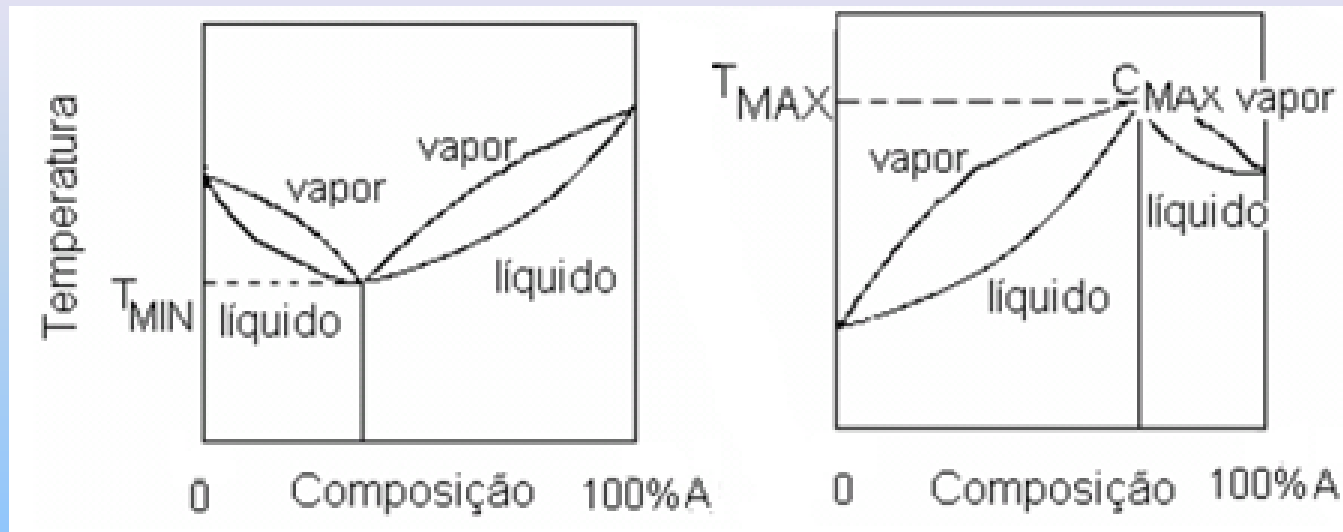
Classificação quanto ao Ponto de Ebulição (P.E.).

- Para misturas com o ponto de ebulição maior que o das substâncias que a formam: azeótropo de máximo.
- Para misturas com o ponto de ebulição menor que o das substâncias que a formam: azeótropo de mínimo.



A composição da mistura azeotrópica e o P.E. variam com a pressão.
Encontrar dados das curvas de L-V em manuais de
Sistemas Binários.

DIAGRAMA TEMPERATURA VERSUS COMPOSIÇÃO MISTURA BINÁRIA NÃO IDEAL – MISTURA AZEOTRÓPICA



MISTURA AZEOTRÓPICA
COM TEMPERATURA DE
EBULIÇÃO MÍNIMA

EX: ETANOL-ÁGUA
95,6% ETANOL
4,4% DE ÁGUA

MISTURA AZEOTRÓPICA COM
TEMPERATURA DE EBULIÇÃO
MÁXIMA

EX: ÁCIDO FÓRMICO – ÁGUA
22,5% ÁCIDO FÓRMICO
77,5% ÁGUA

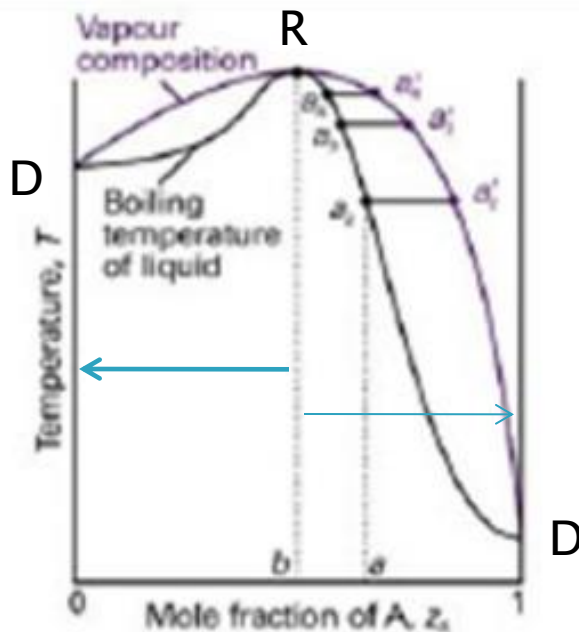
Azeótropo sobrará como resíduo

Componentes puros aparecerão no destilado (depende da conc. mistura)

Azeótropo aparecerá no destilado

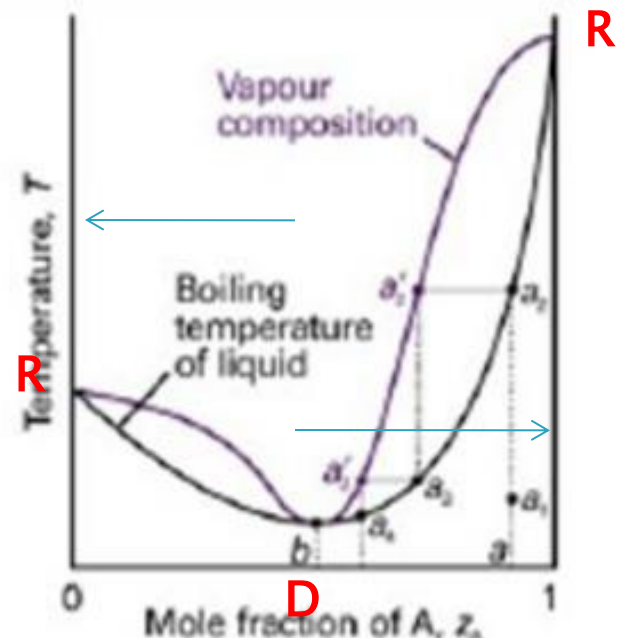
Componentes puros sobrarão no resíduo (depende da conc. mistura)

O vapor que sai no alto da coluna de destilação é chamado de DESTILADO



Entre A e B puros e a composição b , qual é a menos volátil? É o azeótropo.

Azeótropo máximo



O mais volátil é a mistura azeotrópica porque tem P.E. mínimo

b = o vapor terá a mesma composição que o líquido, cuja a $T = \text{cte}$

D = destilado (é o que sai no alto da torre = + volátil)

R = resíduo (é o que sobra na torre = - volátil)

Tab. 14.1(a) Azeótropos de Ponto de Ebulição Mínimo (1 atm)

Componente A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Componente B	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Azeótropo	
				% Massa de A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
H ₂ O	100	C ₂ H ₅ OH	78,3	4,0	78,174
H ₂ O	100	CH ₃ COC ₂ H ₅	79,6	11,3	73,41
CCl ₄	76,75	CH ₃ OH	64,7	79,44	55,7
CS ₂	46,25	CH ₃ COCH ₃	56,15	67	39,25
CHCl ₃	61,2	CH ₃ OH	64,7	87,4	53,43

Tab. 14.1(b) Azeótropos de Ponto de Ebulição Máximo (1 atm)

Componente A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Componente B	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Azeótropo	
				% Massa de A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
H ₂ O	100	HCl	- 80	79,778	108,584
H ₂ O	100	HNO ₃	86	32	120,5
CHCl ₃	61,2	CH ₃ COCH ₃	56,10	78,5	64,43
C ₆ H ₅ OH	182,2	C ₆ H ₅ NH ₂	184,35	42	186,2

Fonte: Castellan, p.328 – Físico-Química

Tab. 14.2 Variação da Temperatura e da Composição Azeotrópica com a Pressão

Pressão/mmHg	% Massa de HCl	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
500	20,916	97,578
700	20,360	106,424
760	20,222	108,584
800	20,155	110,007

W. D. Bonner, R. E. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1747 (1930).

Fonte: Castellan, p.328 – Físico-Química

DESTILAÇÃO EM RECIPIENTES ABERTOS

Para a destilação com retirada de vapor será considerado que todo o vapor recolhido num recipiente terá a composição final média, do vapor do PTV e do vapor final, durante o intervalo de temperaturas inicial e final:

$$Y_{\text{médio}} = (y_i + y_{\text{final}})/2 \quad (\text{hipótese})$$

y_i = conc. do primeiro traço de vapor (PTV)

y_{final} = conc. Do vapor na temperatura final

► Exemplo 1:

Os dados da tabela referem-se às frações molares das fases líquida e vapor em equilíbrio, a diversas temperaturas, para soluções A-B a 1 atm.

T(°C)	85	80	73,9	67,2	71,4	82,5	90,1	99
x_B	0	0,042	0,132	0,352	0,531	0,791	0,920	1,0
y_B	0	0,148	0,261	0,352	0,390	0,564	0,712	1,0

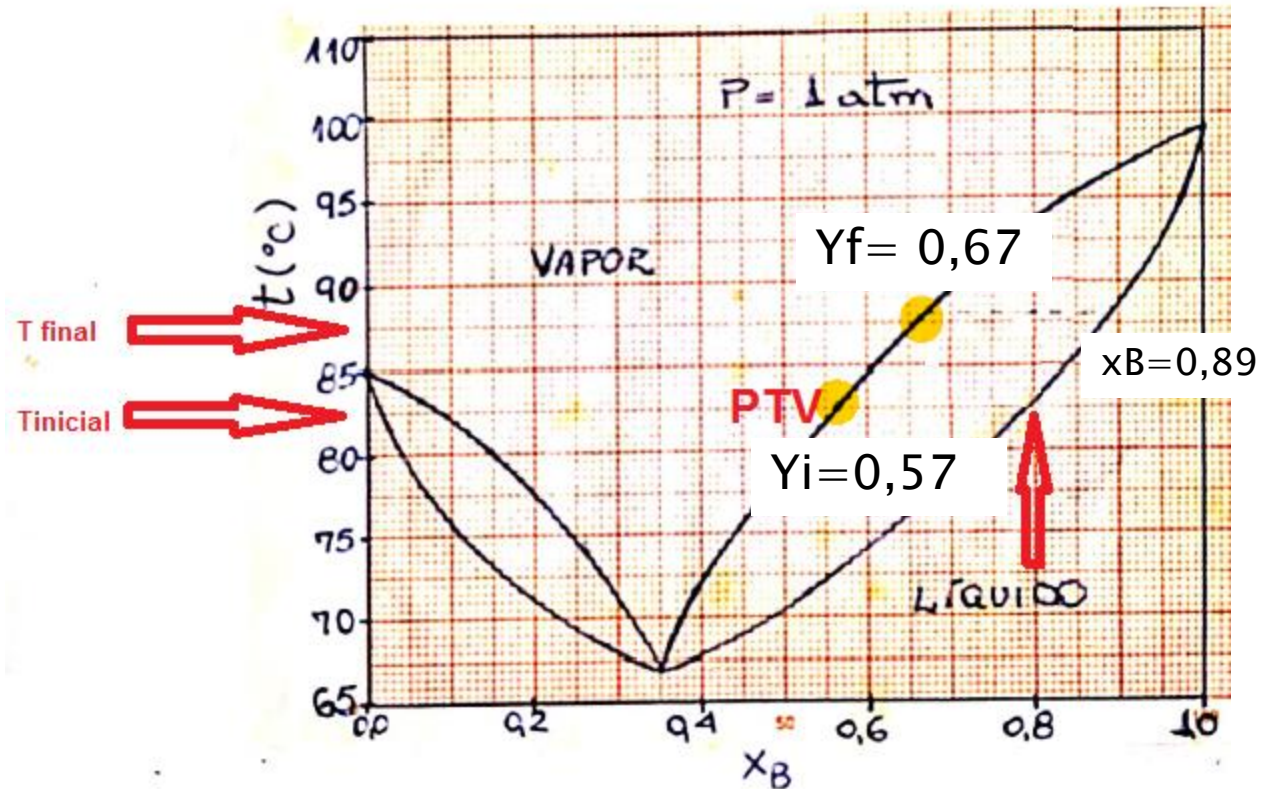
a) Construir o diagrama $T \times X_B$

b) Uma solução com 20% de A é fervida em um recipiente aberto até o ponto de ebulição aumentar 5°C. Determine a composição da fase líquida quando a ebulição foi encerrada e o ponto de ebulição final.

c) Determine o número de moles de líquido que restaram até o ponto de ebulição final, assumindo que a mistura inicial era de 100 mol

d) Determine o número de moles de A na fase vapor.

a) Construir o diagrama $T \times X_B$



b) Uma solução com 20% de A é fervida em um recipiente aberto até o ponto de ebulição aumentar 5°C . Determine a composição da fase líquida quando a ebulição foi encerrada e o ponto de ebulição final.

$$20\% \text{ de A} \Rightarrow x_A = 0,2 \quad \text{e} \quad x_B = 0,8$$

$$\text{Do diagrama } p/x_B = 0,8 \Rightarrow P.E_{\text{inicial}} = 83^\circ\text{C}$$

$$P.E_{\text{final}} = 88^\circ\text{C}$$

$$\text{A } t = 88^\circ\text{C} \text{ temos } \begin{cases} x_B = 0,89 \\ x_A = 0,11 \end{cases}$$

c) Determine o número de moles de líquido que restaram até o ponto de ebulição final, assumindo que a mistura inicial era de 100 mol

$$\begin{array}{ccc} V & a & L \\ Y_{\text{médio}} = 0,62 & X_B = 0,8 & X_B = 0,89 \end{array}$$

$$\eta_l = ? \text{ na } t = 88^\circ\text{C}$$

$$\eta = 100 \text{ moles}$$

$$\frac{\eta_l}{\eta_v} = \frac{\bar{av}}{\bar{al}} = \frac{X_B - y_{B\text{médio}}}{x_B - X_B} \quad \begin{array}{l} y_{B0} = 0,57 \\ y_{Bf} = 0,67 \end{array}$$

recipiente aberto: $y_{B\text{médio}} = \frac{y_{B0} + y_{Bf}}{2} = \frac{0,57 + 0,67}{2} = 0,62$

$$y_{A\text{médio}} = 1 - 0,62 = 0,38$$

$$\frac{\eta_l}{\eta_v} = \frac{0,8 - 0,62}{0,89 - 0,8} = \frac{0,18}{0,09} = 2$$

$$\boxed{\eta_l = 2\eta_v} \quad \text{e como } \eta = \eta_l + \eta_v = 100$$

$$\eta_l = 2(100 - \eta_l)$$

$$\eta_v = 100 - \eta_l$$

$$\eta_l = 200 - 2\eta_l$$

$$3\eta_l = 200$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_l = 66,7 \text{ moles}}$$

d) Determine o número de moles de A na fase vapor.

$$(n_A)_{\text{vapor}} = ?$$

$$\text{Se } n_l + n_v = 100$$

$$n_v = 100 - 66,7 = 33,3 \text{ moles}$$

$$(n_A)_{\text{vapor}} = (y_A)_{\text{médio}} \cdot n_v$$

$$(n_A)_{\text{vapor}} = (0,38)(33,3)$$

$$(n_A)_{\text{vapor}} = 12,65 \text{ moles}$$

$$\text{como } (y_B)_{\text{médio}} = 0,62$$

$$(y_A)_{\text{médio}} = 1 - 0,62 = 0,38$$

Balanço de massa: $X_B = 0,8$ (100mol $\rightarrow$ 20 mol de A e 80 mol B)

$$N = 100 \text{ mol} = n_l + n_v$$

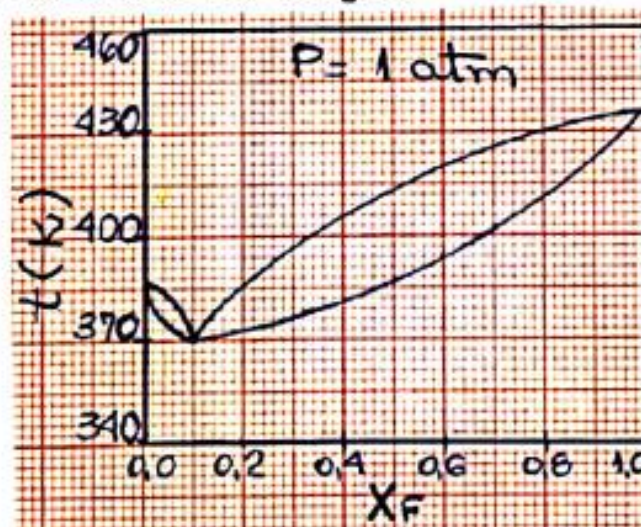
$$n_l = (n_A)_l + (n_B)_l$$

$$n_v = (n_A)_v + (n_B)_v$$

Atividade em sala

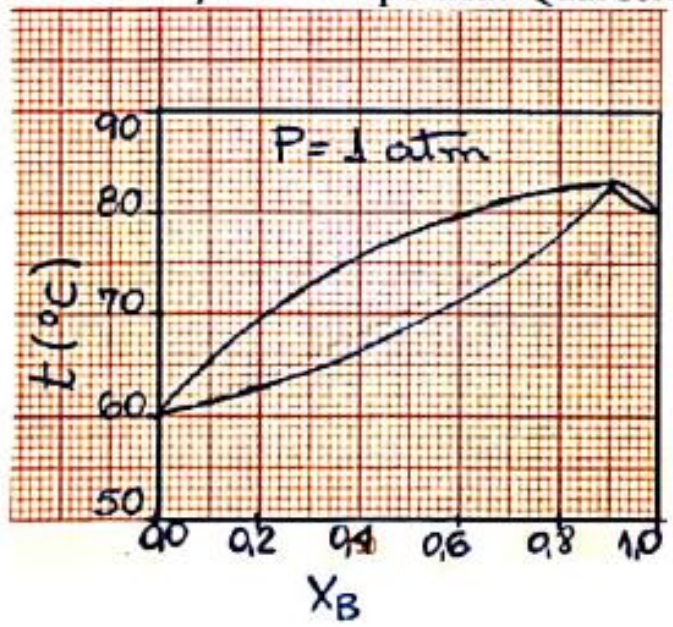
1 – Um diagrama de fases entre a água e o furfural revela uma mistura azeotrópica com 90,8% em moles de água a temperatura de 370,9K. Sabendo-se que o ponto de ebulição normal da água é 373K e o do furfural é 435K, deseja-se saber:

- Que substância será obtida como resíduo e como destilado em uma destilação contínua a partir de uma mistura consistindo de 10% molar de água?
- Idem para uma mistura contendo 95% molar de água.



2- O diagrama de ponto de ebulição para dois líquidos miscíveis A e B é representado na figura a seguir:

- a) Ao ferver uma solução com 50% molar em um recipiente aberto, qual será a composição do primeiro traço de vapor e da última gota de líquido?
- b) Se a solução é introduzida em um sistema fechado a 1 atm de pressão constante, qual será a composição do líquido quando metade da solução for evaporada? Qual será esta temperatura?



3- A partir do diagrama de equilíbrio liquido-vapor (ELV) da água e ácido fluorídrico, responda:

- a) Considerando o sistema fechado quais as composições do primeiro traço de vapor (PTV) e da última gota de líquido (UGL) para uma solução de 20% de água.

Considerando o sistema aberto responda as perguntas:

- b) Quais as composições do primeiro traço de vapor (PTV) e da última gota de líquido (UGL) para uma solução de 20% de água?
- c) Sendo aquecida uma solução de 80% de água contendo inicialmente 10 mol, determine a temperatura de ebulição do PTV e as composições do resíduo e do destilado

