

Diagramas líquido-vapor

Para uma solução líquida contendo 2 componentes voláteis que obedecem (pelo menos em primeira aproximação) a lei de Raoult, e portanto considerada como uma solução ideal, a pressão de vapor (P) em equilíbrio com a solução a uma determinada temperatura T pode ser calculada pela soma das pressões parciais dos 2 componentes,

$$P = P_1 + P_2 \quad (1)$$

Por sua vez, as pressões parciais de cada componente podem ser calculadas a partir da lei de Raoult conhecendo as frações molares na solução (X_i) e a pressão de vapor dos líquidos puros a temperatura T (P_i^o),

$$P_i = X_i P_i^o \quad (2)$$

A composição da fase vapor também pode ser representada pela lei de Dalton a partir das frações molares na fase vapor (Y_i) e a pressão de vapor P,

$$P_i = Y_i P \quad \text{ou} \quad Y_i = (P_i/P) \quad (3)$$

Estas equações podem ser usadas para encontrar a relação entre X_i e Y_i . Para o caso de 2 componentes,

$$P = X_1 P_1^o + (1-X_1) P_2^o = P_2^o + (P_1^o - P_2^o) X_1 \quad (4)$$

Esta equação indica de que a pressão de vapor da solução é uma função linear de X_1 (no caso de uma solução ideal)

Substituindo na equação (3) o valor de P_1 obtido em (2) e de P obtido em (4) tem-se,

$$Y_1 = \frac{X_1 P_1^o}{P_2^o + (P_1^o - P_2^o) X_1} \quad (5)$$

A equação (5) indica claramente de que $Y_1 = X_1$ somente no caso dos 2 líquidos puros terem a mesma pressão de vapor, $P_1^o = P_2^o$ na temperatura T, ou no caso de P. Por outra parte, é possível verificar de que $Y_1 > X_1$ quando $P_1^o > P_2^o$ e vice-versa.

Estas equações podem ser utilizadas para uma solução equimolar ($X_1 = X_2 = 0,5$), a 323,1 K, de 2-metil-1-propanol ($P_1^o = 58$ kPa) e 3-metil-1-butanol ($P_2^o = 18$ kPa) que se comporta como solução ideal (ver diagrama mais abaixo).

$$P = 0,5 \times 58 + 0,5 \times 18 = 38 \text{ kPa}$$

Usando a equação (5), para $X_1 = 0,5$ obtém-se $Y_1 = 0,763$

Enquanto a pressão de vapor em equilíbrio com a solução é uma função linear de X_1 no limite de uma solução ideal (ver equação 4), o mesmo não ocorre

com Y_1 . A equação (5) pode ser modificada de maneira a expressar X_1 em função de Y_1 . Resolvendo X_1 em função de Y_1 , obtém-se a equação (6).

$$X_1 = \frac{Y_1 P_2^o}{P_1^o + (P_2^o - P_1^o) Y_1} \quad (6)$$

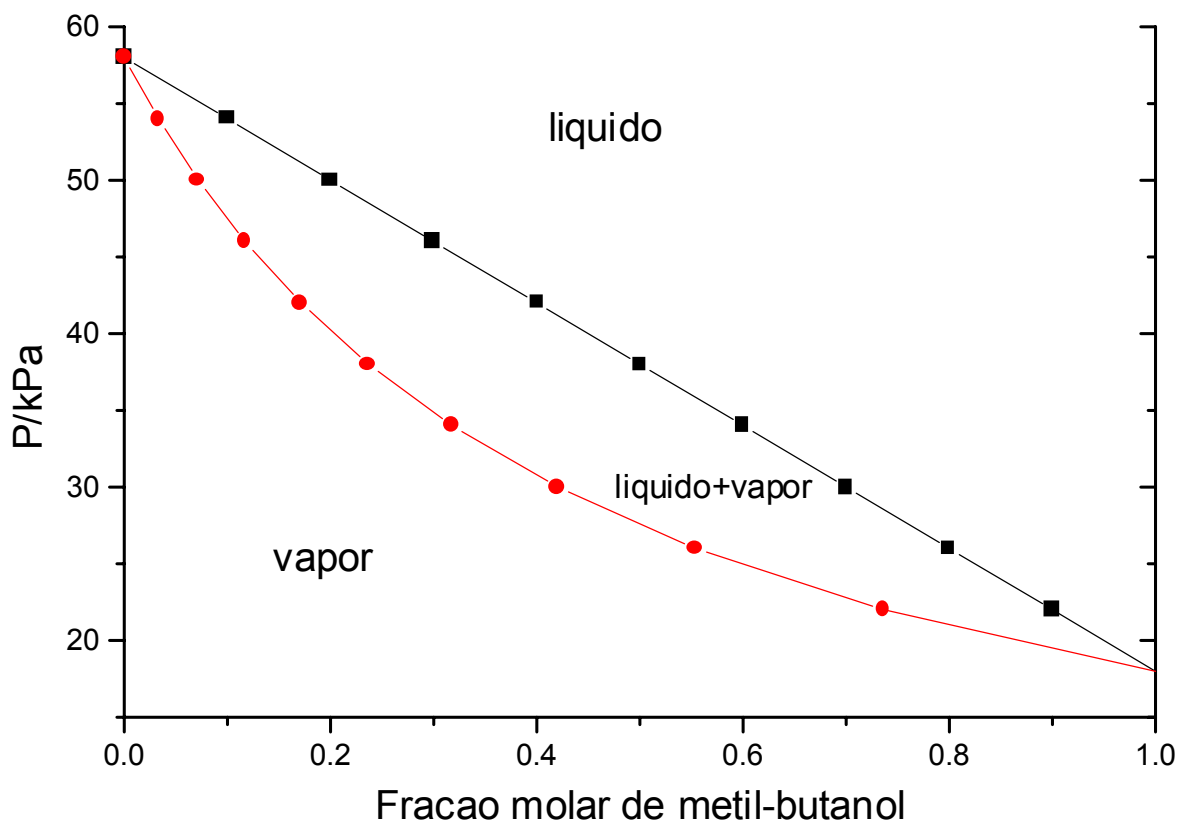
Substituindo este valor de X_1 na equação (4) verificamos de que a pressão de vapor P da solução não é uma função linear de Y_1 (equação 7).

$$P = \frac{P_1^o P_2^o}{P_1^o + (P_2^o - P_1^o) Y_1} \quad (7)$$

Interpretação e uso de diagrama líquido-vapor

A figura 1 representa um diagrama de pressão de vapor em função de composição de uma solução (essencialmente ideal ou seja que obedece a lei de Raoult) de 2-metil-1-propanol e 3-metil-1-butanol.

Figura 1



Existem vários aspectos que merecem ser apontados neste diagrama:

- 1) A regra das fases estabelece que

$$F = C + 2 + P \quad (8)$$

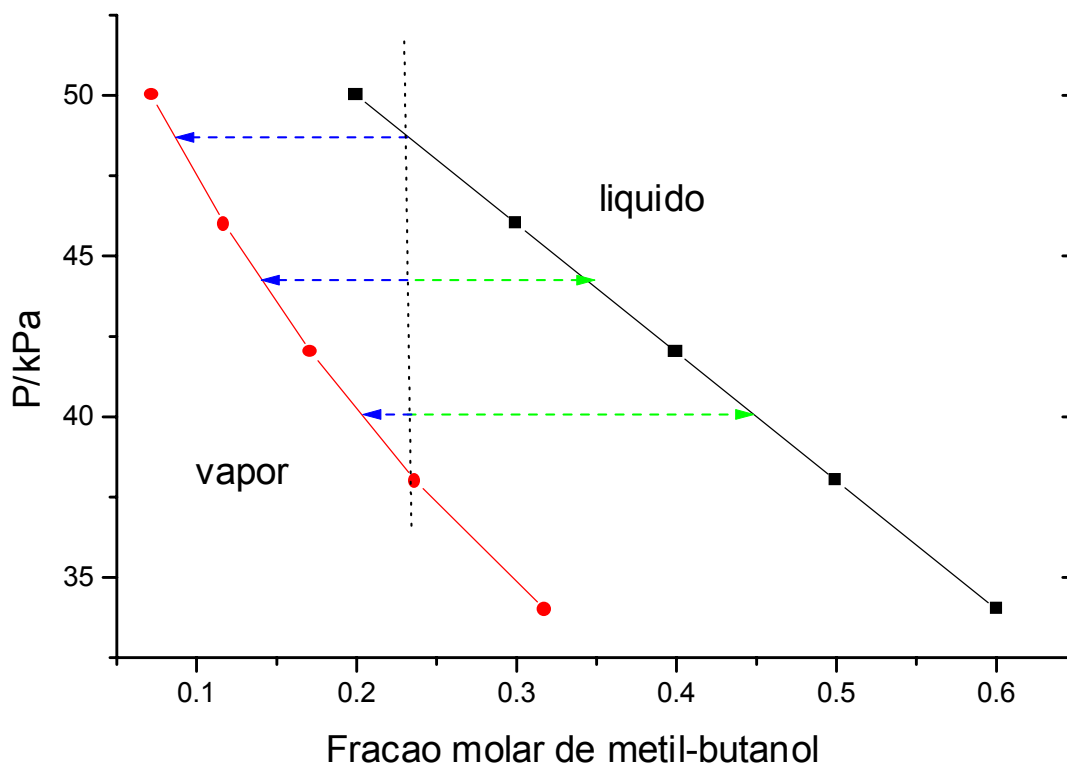
Na região indicada como líquido, existe apenas 1 fase (P) para esta solução de 2 componentes (C). Portanto, a regra das fases indica de que existem 3 graus de liberdade para este sistema. Como a temperatura está fixada podemos verificar de que nesta região P e composição podem ser variados independentemente. Da mesma maneira na região indicada como vapor, o sistema existe apenas em 1 fase e os mesmos critérios se aplicam.

Na região indicada como líquido + vapor existem 2 fases presentes em equilíbrio, e como a temperatura é mantida fixa, resta apenas 1 grau de liberdade. Isto corresponde a dizer de que para uma solução com fração molar 0.40 em 3-metil-1-butanol, a pressão de vapor em equilíbrio com a solução (ou seja tendo duas fases presentes) é de 42 kPa.

2) Este diagrama permite relacionar qual a composição da fase vapor em equilíbrio com a fase líquida a uma determinada pressão de vapor. Por exemplo, uma solução onde $X_2(3\text{-metil-1-butanol}) = 0.40$ está em equilíbrio com o vapor que é lido da curva inferior (curva do vapor) a mesma pressão de 42 kPa. Este gráfico indica $Y_2 = 0.17$, e portanto vapor é mais pobre na substância menos volátil.

Outro aspecto importante deste diagrama líquido-vapor pode ser visualizado ampliando uma região da figura acima (ver Figura 2).

Figura 2



Este gráfico expandido pode ser utilizado para ilustrar o que ocorre com uma solução onde $X_2 = 0,23$. Seguindo a linha pontilhada paralela ao eixo P, podemos ver de que esta solução existe apenas como fase líquida a pressões (de vapor) acima de 48,8 kPa. Se a pressão for lentamente reduzida acima desta solução, a esta temperatura haverá uma primeira evaporação da solução quando a pressão atingir 48,8 kPa. Traçando uma linha paralela ao eixo X do gráfico (ou seja mantendo a pressão constante) lemos que a fase vapor tem uma composição com $Y_2 = 0,085$.

Se a pressão for reduzida ainda mais, digamos $P = 43,6$ kPa, mais líquido terá sido evaporado. Qual seria agora a composição da solução líquida em equilíbrio com a fase vapor? A resposta desta pergunta pode ser obtida diretamente da figura 2 verificando a composição da fase líquida a 43,6 kPa. Traçando uma linha que segue pressão constante observa-se que para esta pressão a fase líquida tem uma composição com $X_2 = 0,36$, e a fase vapor uma composição com $Y_2 = 0,149$.

Uma redução ainda maior da pressão de vapor para $P = 40$ kPa (ver gráfico) nos revela de que a esta pressão a fase líquida remanescente tem uma composição $X_2 = 0,45$ e a fase vapor $Y_2 = 0,20$.

Se a pressão continuar a ser reduzida, a uma pressão $P = 38,4$ kPa toda a fase líquida terá sido evaporada e a pressões inferiores haverá apenas a fase vapor com a composição $Y_2 = 0,23$ semelhante a composição da solução líquida original (não esquecer do princípio de conservação de massa!!).

Regra da alavanca

Os pontos discutidos acima indicaram como relacionar a composição da fase líquida com a composição da fase vapor a uma determinada pressão. Uma outra consideração pode ser feita considerando a quantidade de substancia evaporada e a quantidade de substancia remanescente na solução.

O número de moles total, $n = n_1 + n_2$, presentes na solução original de $X_2 = 0,23$ (ver figura 2), deve ser mantida constante e deve ser igual a soma dos moles totais em solução e na fase vapor.

$$n = n_{liq} + n_{vap} \quad (9)$$

$$n_2 = n_{liq,2} + n_{vap,2} \quad (10)$$

A fração molar total deve se manter como $X_{2,total} = 0,23 = (n_2/n)$.

Vamos considerar a situação a uma pressão $P = 40$ kPa, onde o equilíbrio indica que,

$$X_{2,liq} = (n_{liq,2}/n_{liq}) = 0,45 \quad e \quad Y_{2,vap} = (n_{vap,2}/n_{vap}) = 0,20$$

A partir destas equações, podemos escrever usando o princípio de conservação de massa de que,

$$n X_{2,\text{total}} = n_{\text{liq}} X_{2,\text{liq}} + n_{\text{vap}} X_{2,\text{vap}} \quad (11)$$

(onde $X_{2,\text{total}} = 0,23$ para o caso em particular).

O importante agora é saber a quantidade de moles que foi vaporizado e quantos moles ainda permanecem na solução. Substituindo n na equação (11) pela expressão dada pela equação (9), podemos obter a relação entre o número total de moles na fase líquida e o número total de moles na fase vapor, para o caso atual

$$\frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{X_{2,\text{tot}} - Y_{2,\text{vap}}}{X_{2,\text{liq}} - X_{2,\text{vap}}} = \frac{0,23 - 0,20}{0,45 - 0,23} = 0,136$$

Este resultado nos indica de que a uma pressão de 40 kPa, e a 323,1 K,

- (a) apenas 12% ($0,136/1,136$) dos moles de substância da solução original permanecem na fase líquida, e 88% se encontram na fase vapor;
- (b) o cálculo das quantidades relativas obedece uma simples regra de alavanca, onde a quantidade de moles remanescente em cada fase é obtida usando as distâncias das curvas do líquido e do vapor, a essa pressão, com relação a composição original da solução, i.e.

$$n_{\text{liq}} \times (0,45 - 0,23) = n_{\text{vap}} \times (0,23 - 0,20)$$

Diagramas líquido vapor de temperatura vs composição

Embora para fins ilustrativos tenha sido interessante trabalhar com um diagrama de pressão de vapor contra composição a uma determinada temperatura, a grande maioria dos diagramas líquido-vapor são construídos como diagramas de temperatura de ebulição em função de composição a uma determinada pressão (tipicamente pressão atmosférica). Os princípios destes diagramas são totalmente semelhantes lembrando apenas que,

- a) a temperaturas elevadas, somente existe a fase gasosa (ou seja na parte superior do gráfico);
- b) a baixas temperaturas, tem-se apenas a fase líquida (na parte inferior do gráfico);
- c) a análise do que ocorre com o aumento progressivo da temperatura de uma solução e a composição da fase líquida e da fase vapor segue o mesmo raciocínio daquele explicado acima.