

Pressão de Vapor

Gabriel Braun



3D.1 A pressão de vapor	1
3D.1a A origem da pressão de vapor.....	1
3D.1b A volatilidade e as forças intermoleculares.....	1
3D.1c A pressão de vapor e a temperatura.....	2
3D.1d A ebulição.....	3
3D.2 A pressão de vapor das soluções	3
3D.2a A lei de Raoult.....	3
3D.2b As soluções ideais.....	4
3D.3 As misturas binárias líquidas	5
3D.3a A destilação.....	6
3D.3b Os azeótropos.....	7

TAB. 3D.1 Pressão de vapor em 25 °C

Substância	$P_{\text{vap}}/\text{Torr}$	Substância	$P_{\text{vap}}/\text{Torr}$
metanol	120	tolueno	30
benzeno	95	água	24
etanol	59	mercúrio	$1,7 \times 10^{-5}$

Por exemplo, mesmo em 1000 K a pressão de vapor do ferro é apenas 7×10^{-17} Torr, um valor muito baixo para sustentar uma coluna de mercúrio de um átomo de altura! Contudo, alguns sólidos irritantes como o mentol e o iodo, por exemplo, sofrem sublimação (são convertidos diretamente em vapor) e podem ser detectados pelo odor. A pressão de vapor do iodo é 0,3 Torr em 25 °C.

A pressão de vapor de uma substância é a pressão exercida pelo vapor que está em equilíbrio dinâmico com a fase condensada. No equilíbrio, a velocidade de vaporização é igual à velocidade de condensação, e nenhum dos dois fenômenos é espontâneo.

3D.1 A pressão de vapor

O processo de vaporização é um dos mais importantes no estudo das transições de fase, porque fornece informações sobre as forças entre as moléculas, além de ter aplicação na separação de substâncias.

3D.1a A origem da pressão de vapor

Um experimento simples mostra que, em um recipiente fechado, as fases líquido e vapor entram em equilíbrio. Primeiro, você vai precisar de um barômetro de mercúrio. O mercúrio dentro do tubo cai até uma altura proporcional à pressão atmosférica externa, ficando em torno de 760 mm no nível do mar. O espaço acima do mercúrio é quase um vácuo. Agora, injete uma pequena gota de água ao espaço acima do mercúrio. A água adicionada evapora imediatamente e enche o espaço com vapor de água. Esse vapor exerce pressão e empurra a superfície do mercúrio alguns milímetros para baixo. A pressão exercida pelo vapor — medida pela mudança da altura do mercúrio — depende da quantidade de água adicionada. Suponha, porém, que foi adicionada água suficiente para que reste uma pequena quantidade de líquido na superfície do mercúrio. Nessa situação, a pressão de vapor permanece constante, independentemente da quantidade de água líquida presente. Você pode concluir que:

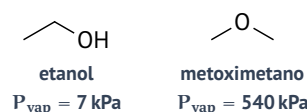
- Em uma temperatura fixa, o vapor exerce uma pressão característica que não depende da quantidade de líquido.

Por exemplo, em 20 °C, o mercúrio cai 18 mm, logo, a pressão exercida pelo vapor é 18 Torr. A pressão do vapor de água é a mesma se estiver presente 0,1 mL ou 1 mL de água líquida. Essa pressão característica é a pressão de vapor do líquido na temperatura do experimento (Tab. 3D.1).

Líquidos cuja pressão de vapor é alta nas temperaturas comuns são chamados de **voláteis**. O metanol (pressão de vapor 98 Torr, em 20 °C) é volátil, o mercúrio (1,4 mTorr), não. Os sólidos também exercem pressão de vapor, mas sua pressão de vapor é, normalmente, muito mais baixa do que a dos líquidos, porque as moléculas do sólido se atraem mais fortemente do que as do líquido.

3D.1b A volatilidade e as forças intermoleculares

A pressão de vapor é alta quando as moléculas de um líquido são mantidas por forças intermoleculares fracas, ao passo que a pressão de vapor é baixa quando as forças intermoleculares são fortes. Por isso, você deveria esperar que os líquidos formados por moléculas capazes de formar ligações hidrogênio (que são mais fortes do que outras interações intermoleculares) sejam menos voláteis do que outros de massa molecular comparável, porém incapazes de formar ligações hidrogênio.



Pode-se ver claramente o efeito das ligações hidrogênio ao comparar metóximetano e etanol, cujas fórmulas moleculares são iguais, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. A molécula de etanol tem um grupo OH que pode formar ligações hidrogênio com outras moléculas de álcool. As moléculas do éter não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras, porque os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de carbono e a ligação C—H não é muito polar. A pressão de vapor do etanol em 25 °C é 7 kPa, enquanto o valor para o metóximetano é 540 kPa. Como resultado dessas diferenças, o etanol é um líquido na temperatura e pressão normais e o metóximetano é um gás.

A pressão de vapor de um líquido, em uma determinada temperatura, deve ser baixa se as forças que atuam entre suas moléculas forem fortes.

3D.1c A pressão de vapor e a temperatura

A pressão de vapor de um líquido depende da facilidade que as moléculas do líquido encontram para escapar das forças que as mantêm juntas. Em temperaturas mais elevadas, mais energia está disponível para isso do que em temperaturas mais baixas; logo, a pressão de vapor de um líquido deve aumentar quando a temperatura aumenta. Tanto os argumentos cinéticos apresentados quanto as relações termodinâmicas podem ser usados para encontrar uma expressão para a dependência entre pressão de vapor e temperatura.

DEM. 3D.1 Variação da pressão de vapor com a temperatura

A pressão de vapor de um líquido é função da energia livre de vaporização, $\Delta G_{\text{vap}}^{\circ}$, pela equação (Tópico 3C):

$$\Delta G_{\text{vap}}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)$$

em que $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$ é a pressão padrão.

$$\text{De } \Delta G_{\text{vap}}^{\circ} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$$

$$\ln \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) = -\frac{\Delta G_{\text{vap}}^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}}{R}$$

As pressões de vapor P_1 e P_2 em duas temperaturas T_1 e T_2 são

$$\text{Em } T_1: \ln \left(\frac{P_1}{P^{\circ}} \right) = \frac{\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT_1}$$

$$\text{Em } T_2: \ln \left(\frac{P_2}{P^{\circ}} \right) = \frac{\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT_2}$$

É razoável considerar $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ aproximadamente independentes da temperatura na faixa de interesse. Quando essa aproximação é feita, podemos eliminar $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}/R$ subtraindo a primeira equação da segunda:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

O resultado desse cálculo é a **equação de Clausius-Clapeyron** para a pressão de vapor de um líquido em duas temperaturas diferentes:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3D.1)$$

em que ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- A pressão de vapor aumenta quando a temperatura aumenta.
- o aumento relativo na pressão de vapor é maior para substâncias com alta entalpia de vaporização, que possuem interações intermoleculares fortes.

A Fig. 3D.1 mostra como a pressão de vapor de alguns líquidos varia com a temperatura. Em um diagrama de fases, se uma das fases é um vapor, a pressão que corresponde a este equilíbrio é a pressão de vapor da substância. Portanto, o limite das fases líquido-vapor mostra como a pressão de vapor do líquido varia com a temperatura.

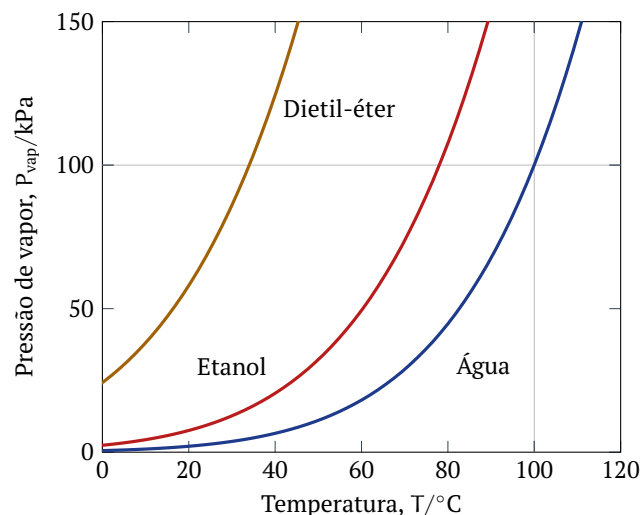


FIG. 3D.1 A pressão de vapor dos líquidos aumenta rapidamente com a temperatura, como se pode ver nos casos do dietil-éter, etanol, e água. O ponto de ebulição normal é a temperatura em que a pressão de vapor é $1 \text{ atm} \approx 100 \text{ kPa}$.

EX. 3D.1 Cálculo da pressão de vapor de um líquido a partir de seu valor em outra temperatura

A entalpia de vaporização do CCl_4 é 33 kJ mol^{-1} e sua pressão de vapor em 60°C é 410 Torr.

Calcule a pressão de vapor do CCl_4 em 25°C .

Etapa 1. Use a equação de Clausius-Clapeyron.

$$\text{De } \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\ln \left(\frac{P}{410 \text{ Torr}} \right) = \frac{33 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{333 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = -1,4$$

logo,

$$P = (410 \text{ Torr}) \times e^{-1,4} = 100 \text{ Torr}$$

Uma forma mais simples da Eq. 3D.1, muito usada para calcular a dependência da pressão de vapor com a temperatura, é obtida escrevendo-se $\ln(P/P_1) = \ln P - \ln P_1$, assim, a expressão se torna:

$$\ln P = \overbrace{\ln P_1}^a + \overbrace{\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1}}^b - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \times \frac{1}{T}$$

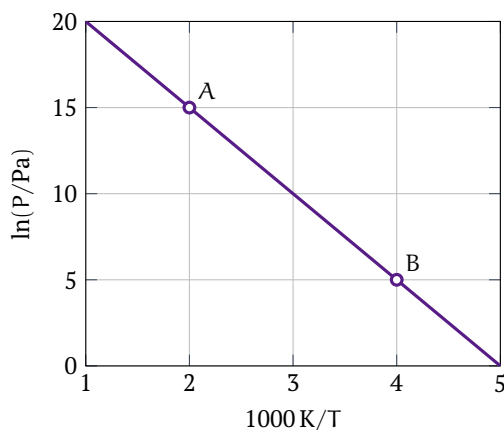
Esta expressão tem a forma:

$$\ln P = a - b \times \frac{1}{T}$$

em que a e b são constantes que dependem da substância. Para determinada substância, um gráfico de $\ln P$ em função de $1/T$ deve ser uma linha reta com inclinação dada por $b = \Delta H_{\text{vap}}/R$.

EX. 3D.2 Cálculo da entalpia de vaporização usando o gráfico $\ln P \times 1/T$

A pressão de vapor de um líquido foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Calcule a entalpia de vaporização desse líquido.

Etapa 1. Calcule o coeficiente angular da reta usando dois pontos no gráfico.

Tomando os pontos A e B:

$$\text{coef. angular} = \frac{14 - 5}{3,5 - 2,0} \times 1000\text{ K} = -5 \times 10^3\text{ K}$$

Etapa 2. Calcule a entalpia de vaporização.

Como o coeficiente angular é igual a $-\Delta H_{\text{vap}}/R$,

$$\Delta H_{\text{vap}} = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \times (-5 \times 10^3\text{ K}) = 42\text{ kJ mol}^{-1}$$

A pressão de vapor de um líquido aumenta com o aumento da temperatura. A equação de Clausius-Clapeyron estabelece a dependência quantitativa da pressão de vapor com a temperatura.

3D.1d A ebulição

Observe o que acontece quando um líquido é aquecido em um recipiente aberto à atmosfera. Quando a temperatura alcança o ponto em que a pressão de vapor é igual à pressão atmosférica ocorre vaporização em todo o líquido, não só na superfície, e o líquido ferve. Nessa temperatura, o vapor formado pode afastar a atmosfera e criar espaço para si mesmo. Assim, bolhas de vapor formam-se no líquido e sobem rapidamente até a superfície. O ponto de ebulição normal, T_b , de um líquido é a temperatura na qual um líquido ferve quando a pressão atmosférica é 1 atm. Para encontrar o ponto de ebulição devemos encontrar a temperatura em que a pressão de vapor se iguala a pressão atmosférica.

PONTO PARA PENSAR

Um líquido pode ferver em um vaso rígido selado?

A ebulição acontece em uma temperatura superior ao ponto de ebulição normal quando a pressão é superior a 1 atm, como ocorre em uma panela de pressão. Uma temperatura mais alta é necessária para elevar a pressão de vapor do líquido até a pressão do interior da panela. A ebulição acontece em uma temperatura mais baixa quando a pressão é inferior a 1 atm, porque a pressão de vapor alcança a pressão externa em uma temperatura mais baixa. No alto do Monte Everest, onde a pressão é aproximadamente 253 Torr, a água ferve em 70 °C.

Quanto menor for a pressão de vapor, maior será o ponto de ebulição. Assim, um ponto de ebulição normal alto é um sinal da ação de forças intermoleculares fortes.

EX. 3D.3 Estimativa do ponto de ebulição de um líquido

O ponto de ebulição normal do etanol é 352 K e sua pressão de vapor em 35 °C é 13 kPa.

Calcule o ponto de ebulição normal do etanol em 2 atm.

- $\Delta H_{\text{vap}}(\text{etanol}) = 43,5\text{ kJ mol}^{-1}$

Etapa 1. Use a equação de Clausius-Clapeyron.

$$\text{De } \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

$$\ln\left(\frac{200\text{ kPa}}{13\text{ kPa}}\right) = \frac{43,5 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{308\text{ K}}\right)$$

logo,

$$T_2 = 370\text{ K}$$

A ebulição ocorre quando a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão externa (atmosférica). Forças intermoleculares intensas normalmente causam pontos de ebulição normais elevados.

3D.2 A pressão de vapor das soluções

O petróleo bruto é uma mistura de muitos compostos, que precisam ser separados nos componentes de combustíveis e em substâncias usadas como matéria-prima na indústria química. Como as diferentes pressões de vapor dos componentes são usadas para separá-los, é essencial saber como a pressão de vapor total de uma mistura depende de sua composição.

3D.2a A lei de Raoult

O cientista francês François-Marie Raoult, que passou grande parte da vida medindo pressões de vapor de solutos e misturas, descobriu que a pressão de vapor de um líquido é proporcional a sua fração molar. Essa declaração é chamada de lei de Raoult:

$$P_A = x_A P_A^* \quad (3D.2)$$

em que P_A é a pressão de vapor do líquido A, x_A é sua fração molar e P_A^* é a pressão de vapor do solvente líquido puro.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- A pressão de vapor do líquido é diretamente proporcional à fração molar de suas moléculas na solução.
- Um soluto sempre reduz a pressão de vapor do solvente, desde que a lei de Raoult seja obedecida.

No equilíbrio e na ausência de solutos, a energia livre molar do vapor é igual à do solvente líquido puro. Um soluto aumenta a desordem e, portanto, a entropia da fase líquida. Como a entropia da fase líquida é aumentada pelo soluto, mas a entalpia permanece inalterada, ocorre, no todo, diminuição da energia livre molar do solvente. Como a energia livre do solvente diminuiu, para que as duas fases permaneçam em equilíbrio a energia livre do vapor tem de diminuir também. Como a energia livre de um gás depende da pressão, segue-se que a pressão de vapor também deve diminuir.

A lei de Raoult também pode ser escrita em termos do abaixamento relativo da pressão de vapor do solvente:

$$\frac{P_A - P_A^*}{P_A^*} = \frac{\Delta P_A}{P_A^*} = 1 - x_A = x_{\text{solutos}} \quad (3D.3)$$

Em que $x_{\text{solutos}} = 1 - x_A$ é a fração molar de todos os solutos.

EX. 3D.4 Cálculo da pressão de vapor de solução com soluto não eletrólito usando a lei de Raoult

Uma solução é preparada pela dissolução de 40 g de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, em 100 g de água em 20 °C.

A pressão de vapor da água nessa temperatura é 18 Torr.

Calcule a pressão de vapor da água nessa solução.

Etapa 1. Calcule a quantidade de cada espécie

De $n = m/M$,

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{40 \text{ g}}{342 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,12 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{100 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,56 \text{ mol}$$

Etapa 2. Calcule a fração molar do solvente.

$$x_{H_2O} = \frac{5,56 \text{ mol}}{5,56 \text{ mol} + 0,12 \text{ mol}} = 0,98$$

Etapa 3. Calcule a pressão de vapor do solvente usando a lei de Raoult

De $P_{H_2O} = x_{H_2O} P_{H_2O}^*$,

$$P_{H_2O} = 0,98 \times 18 \text{ Torr} = 17,6 \text{ Torr}$$

A pressão de vapor das soluções de eletrólitos

Em uma solução de eletrólito, cada fórmula unitária contribui com dois ou mais íons. O cloreto de sódio, por exemplo, dissolve para dar íons Na^+ e Cl^- , aumentando a quantidade de íons em solução e diminuindo a fração molar do soluto. Esse efeito provoca um abaixamento ainda maior da pressão de vapor do solvente.

EX. 3D.5 Cálculo da pressão de vapor de solução com soluto eletrólito usando a lei de Raoult

Uma solução é preparada pela dissolução de 10 g de cloreto de sódio, NaCl, em 100 g de água em 25 °C.

A pressão de vapor da água nessa temperatura é 24 Torr.

Calcule a pressão de vapor da água nessa solução.

Etapa 1. Calcule a quantidade de cada espécie

De $n = m/M$,

$$n_{NaCl} = \frac{10 \text{ g}}{58,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,17 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{100 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,56 \text{ mol}$$

Etapa 2. Calcule a fração molar do solvente.

$$x_{H_2O} = \frac{5,56 \text{ mol}}{5,56 \text{ mol} + 0,17 \text{ mol} + 0,17 \text{ mol}} = 0,94$$

Etapa 3. Calcule a pressão de vapor do solvente usando a lei de Raoult.

De $P_{H_2O} = x_{H_2O} P_{H_2O}^*$,

$$P_{H_2O} = 0,94 \times 24 \text{ Torr} = 22,6 \text{ Torr}$$

Em uma solução de um soluto não volátil, a pressão de vapor do solvente é proporcional a sua fração molar.

3D.2b As soluções ideais

Uma mistura líquida hipotética de dois componentes voláteis que obedecem à lei de Raoult em todas as concentrações é chamada de **solução ideal**. Em uma solução ideal, as interações entre os dois tipos de moléculas são iguais às interações entre cada tipo de molécula no estado puro. Isto é, as interações A–A, B–B e A–B são iguais em uma solução ideal. Consequentemente, os dois tipos de moléculas se misturam facilmente entre si. Como as interações são iguais em uma solução ideal, não há liberação de energia na forma de calor quando os componentes se misturam. Em linguagem termodinâmica, a *entalpia de solução* é zero:

$$\text{Solução ideal: } \Delta H_{\text{sol}} = 0$$

As moléculas de solutos que formam soluções quase ideais são, frequentemente, muito semelhantes, em composição e estrutura, às moléculas de solvente. Por exemplo, o tolueno, $C_6H_5CH_3$, forma soluções quase ideais com o benzeno, C_6H_6 . A lei de Raoult é um exemplo de uma **lei limite**, que, neste caso, torna-se crescentemente válida quando a concentração de um componente se aproxima de zero. Uma solução que não obedece à lei de Raoult em um intervalo de composições é chamada de solução real. A menos que se afirme o contrário, todas as misturas discutidas são consideradas ideais.

Em uma solução ideal, a entalpia de solução é zero.

3D.3 As misturas binárias líquidas

Uma mistura binária líquida é uma solução de dois líquidos. Como os dois líquidos são voláteis, ambos podem contribuir para a pressão de vapor da solução. Assim como os diagramas de fase de um componente, os diagramas de fase de misturas binárias indicam a fase mais estável, contudo, além da pressão e da temperatura, existe mais uma variável, a composição.

Para simplificar, consideraremos apenas pares de líquidos miscíveis em todas as proporções e que a pressão seja constante em 1 atm. Isso faz com que a temperatura e a composição sejam as variáveis usadas no diagrama de fases (Fig. 3D.2). Somente duas fases serão consideradas: líquido e vapor. Como a pressão está fixa em 1 atm, o limite entre elas no diagrama é um gráfico do ponto de ebulição em função da composição. A área sobre a curva mostra as temperaturas nas quais o vapor é estável para dada composição da mistura líquida e a área sob a curva mostra as temperaturas e as composições nas quais o líquido é a fase mais estável.

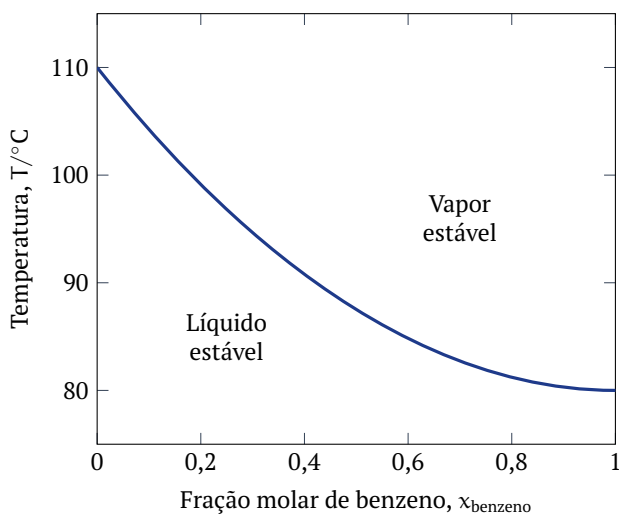


FIG. 3D.2 Diagrama de temperatura-composição da mistura benzeno-tolueno. A linha mostra a variação do ponto de ebulição da mistura em função da composição.

O diagrama de fases pode ser adaptado para fornecer mais informações.

Imagine uma mistura binária ideal de dois líquidos voláteis, A e B. Um exemplo seria A como benzeno, C_6H_6 , e B como tolueno, $C_6H_5CH_3$, porque esses dois compostos têm estruturas moleculares semelhantes e formam soluções quase ideais. Como a mistura pode ser tratada como ideal, cada componente tem a pressão de vapor dada pela lei de Raoult:

$$P_A = x_A P_A^* \quad P_B = x_B P_B^*$$

Nessas equações, x_A é a fração molar de A na mistura líquida e P_A^* é a pressão de vapor de A puro. Semelhantemente, x_B é a fração molar de B no líquido e P_B^* é a pressão de vapor de B puro (ambas as pressões de vapor dependem da temperatura). A pressão de vapor total, P , é a soma destas duas pressões parciais:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$

Portanto, a pressão de vapor de uma mistura ideal de dois líquidos voláteis está entre os valores de pressão parcial dos dois componentes puros. A pressão de vapor total (a linha superior na Fig. 3D.3) pode ser predita se forem conhecidas as pressões de vapor individuais na temperatura dada e as frações molares da mistura.

Da mesma forma, o ponto de ebulição de uma mistura com determinada composição pode ser predito considerando-se a temperatura necessária para que a pressão de vapor total seja 1 atm.

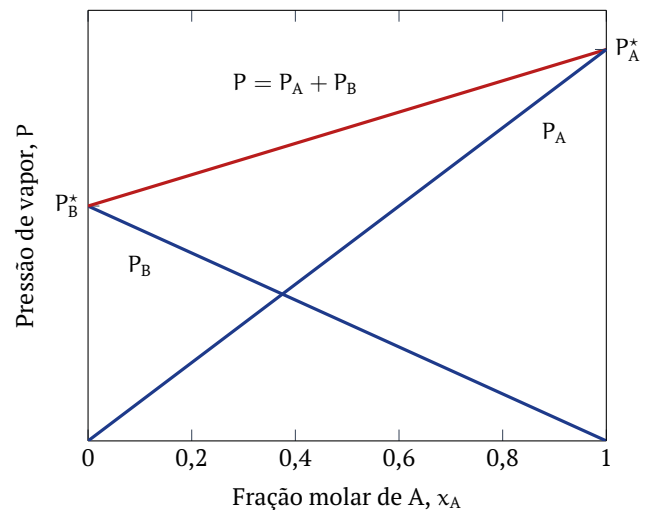


FIG. 3D.3 A pressão de vapor total de uma mistura na qual os dois componentes obedecem à lei de Raoult é a soma das duas pressões de vapor parciais.

EX. 3D.6 Cálculo da pressão de vapor de uma mistura líquida binária

Considere uma mistura de benzeno e tolueno em 25°C na qual um terço das moléculas é de benzeno.

Nessa temperatura, a pressão de vapor do benzeno é 90 Torr e a do tolueno é 30 Torr.

- Calcule a pressão de vapor de cada componente.
- Calcule a pressão de vapor total da mistura.

Etapa 1. Calcule a pressão de vapor de cada componente usando a lei de Raoult.

De $P_A = x_A P_A^*$

$$P_{C_6H_6} = \frac{1}{3} \times 90 \text{ Torr} = 30 \text{ Torr}$$

$$P_{C_7H_8} = \frac{2}{3} \times 30 \text{ Torr} = 20 \text{ Torr}$$

Etapa 2. Calcule a pressão de vapor total da mistura.

De $P_{\text{total}} = P_{C_6H_6} + P_{C_7H_8}$

$$P_{\text{total}} = 30 \text{ Torr} + 20 \text{ Torr} = 50 \text{ Torr}$$

Agora considere a composição do vapor. Ele provavelmente é mais rico no componente mais volátil (o componente com a maior pressão de vapor) do que o líquido. O benzeno, por exemplo, é mais volátil do que o tolueno, logo o vapor em equilíbrio com a mistura líquida será mais rico em benzeno do que o líquido (Fig. 3D.4). Se a composição do vapor pode ser expressa em termos da composição do líquido, então essa expectativa pode ser confirmada:

$$y_A = \frac{P_A}{P_{\text{total}}} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{x_A P_A^*}{x_A P_A^* + x_B P_B^*}$$

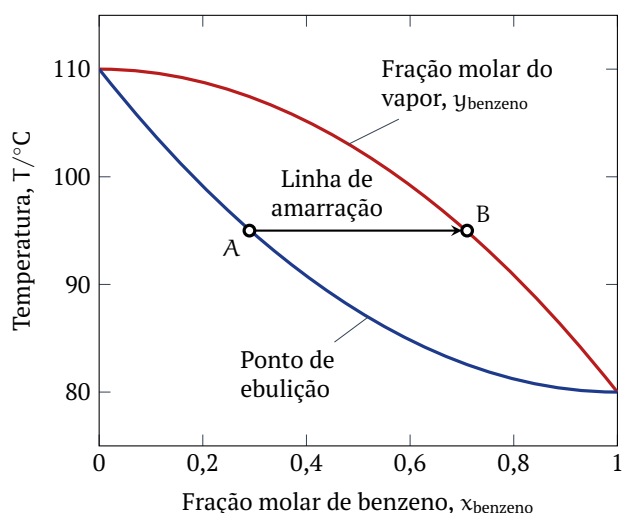


FIG. 3D.4 Diagrama mais detalhado da temperatura-composição da mistura benzeno-tolueno. A linha azul, mais baixa, mostra como o ponto de ebulição da mistura varia com a composição. Linhas de amarração, horizontais, ligadas à curva superior, vermelha, mostram a composição do vapor em equilíbrio com o líquido em cada ponto de ebulição. Assim, o ponto B mostra a composição do vapor de uma mistura que ferve no ponto A.

3D.3a A destilação

A linha superior na Fig. 3D.4 mostra a composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida no ponto de ebulição. Para encontrar a composição do vapor em equilíbrio com o líquido em ebulição basta seguir a **linha de amarração**, isto é, a linha horizontal no ponto de ebulição, e ver onde ela intercepta a curva superior. Assim, se uma mistura líquida com a composição dada pela linha vertical que passa por A na Fig. 3D.4 ($x_{\text{benzeno}} = 0,30$) for aquecida na pressão constante de 1 atm, a mistura ferve na temperatura que corresponde ao ponto A (95 °C). Nessa temperatura, a composição do vapor em equilíbrio com o líquido é dada pelo ponto B ($y_{\text{benzeno}} = 0,70$).

Quando uma mistura de moléculas de benzeno e de tolueno com $x_{\text{benzeno}} = 0,05$ começa a ferver (ponto A, Fig. 3D.5), a composição inicial do vapor formado é dada pelo ponto B ($x_{\text{benzeno}} = 0,30$). Se o vapor esfria e condensa, a primeira gota de vapor condensado, o **destilado**, terá a mesma composição do vapor e, portanto, será mais rica em benzeno do que a mistura original. O líquido que permanece no recipiente será mais rico em tolueno porque parte do benzeno deixou a mistura. A separação não é muito boa, porque o vapor ainda é rico em tolueno. Entretanto, se aquela gota de destilado for reaquecida, o líquido condensado ferverá na temperatura representada pelo ponto C, e o vapor acima da solução que está fervendo terá a composição D ($x_{\text{benzeno}} = 0,70$), como indicado pela linha de amarração. Note que o destilado desta segunda etapa da destilação é mais rico em benzeno do que o destilado da primeira etapa. Se essas etapas de ebulição, condensação e nova ebulição continuarem, vamos obter uma pequena quantidade de benzeno quase puro.

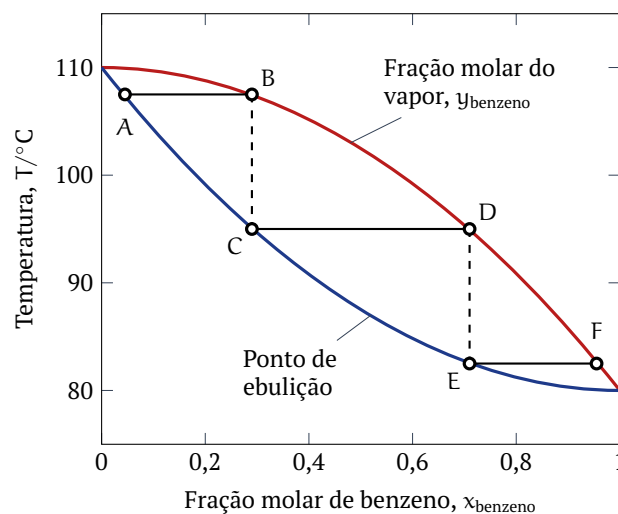


FIG. 3D.5 Algumas das etapas que representam a destilação fracionada de uma mistura de dois líquidos voláteis (benzeno e tolueno). A mistura original ferve em A e seu vapor tem composição B. Depois da condensação, o líquido resultante ferve em C e o vapor tem composição D, e assim por diante.

O processo chamado de **destilação fracionada** usa o método de redestilação contínua para separar misturas de líquidos que têm pontos de ebulição próximos, como benzeno e tolueno. A mistura é aquecida e o vapor passa por uma coluna empacotada com material que tem área superficial alta, como contas de vidro (Fig. 3D.6). O vapor começa a condensar nas esferas próximas do fundo da coluna. Porém, conforme o aquecimento continua, o vapor condensa e vaporiza mais e mais, à medida que sobe na coluna. O líquido retorna à mistura que ferve. O vapor fica progressivamente mais rico no componente cujo ponto de ebulição é menor, à medida que sobe pela coluna e chega ao condensador. O destilado final é benzeno quase puro, o mais volátil dos componentes, e o líquido no recipiente é tolueno quase puro.

EX. 3D.7 Cálculo da composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida binária

Considere uma mistura de benzeno e tolueno em 25 °C na qual um terço das moléculas é de benzeno.

Nessa temperatura, a pressão de vapor da do benzeno é 90 Torr e a do tolueno é 30 Torr.

Calcule a fração de benzeno na fase gasosa.

Etapa 1. Calcule a pressão de vapor de cada componente usando a lei de Raoult.

$$\text{De } P_A = x_A P_A^*$$

$$P_{C_6H_6} = \frac{1}{3} \times 90 \text{ Torr} = 30 \text{ Torr}$$

$$P_{C_7H_8} = \frac{2}{3} \times 30 \text{ Torr} = 20 \text{ Torr}$$

Etapa 2. Calcule a pressão de vapor total da mistura.

$$\text{De } P = P_{C_6H_6} + P_{C_7H_8}$$

$$P_{\text{total}} = 30 \text{ Torr} + 20 \text{ Torr} = 50 \text{ Torr}$$

Etapa 3. Calcule a fração de benzeno na fase gasosa.

$$\text{De } P_{C_6H_6} = y_{C_6H_6} P_{\text{total}}$$

$$y_{C_6H_6} = \frac{30 \text{ Torr}}{50 \text{ Torr}} = 0,6$$

O vapor de uma mistura ideal de dois líquidos voláteis é mais rico no componente mais volátil.

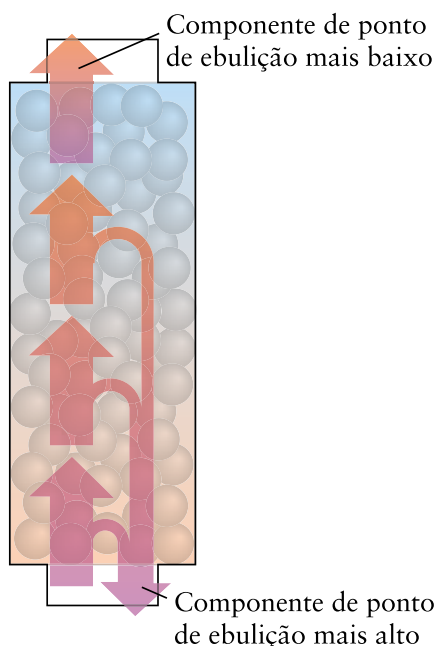


FIG. 3D.6 Ilustração esquemática do processo de destilação fracionada. A temperatura da coluna diminui de acordo com a altura. A condensação e a fervura ilustradas na Fig. 3D.5 ocorrem em posições cada vez mais altas na coluna. O componente menos volátil volta ao frasco que está embaixo da coluna de fracionamento, e o componente mais volátil escapa pelo topo, condensa e é coletado.

Se a amostra original for constituída por vários líquidos voláteis, os componentes aparecerão no destilado, sucessivamente, em uma série de **frações**, ou amostras de destilado, que fervem em determinados intervalos de temperatura. Colunas de fracionamento gigantescas são usadas na indústria para separar misturas complexas, como o petróleo bruto. As frações voláteis são usadas na forma de gás natural (ferve abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), gasolina (ferve na faixa de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e querosene (de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$). As frações menos voláteis são usadas como óleo diesel (acima de $275\text{ }^{\circ}\text{C}$). O resíduo que permanece depois da destilação é usado na forma de asfalto em rodovias.

Os líquidos voláteis podem ser separados por destilação fracionada.

3D.3b Os azeótropos

A maior parte das misturas de líquidos não é ideal, logo suas pressões de vapor não seguem a lei de Raoult. Nesses casos, as curvas de temperatura-composição são determinadas experimentalmente pela análise da composição do vapor.

A direção do desvio da lei de Raoult pode ser correlacionada com a entalpia de mistura, ΔH_{mix} , a diferença de entalpia molar entre a mistura e os componentes puros.

- A entalpia de mistura do etanol com o benzeno é positiva — o processo de mistura é endotérmico porque as interações entre as moléculas de etanol e benzeno são menos favoráveis do que a interação entre as moléculas dos líquidos puros —, e essa mistura tem pressão de vapor maior do que o previsto pela lei de Raoult (um **desvio positivo**).
- A entalpia da mistura da acetona com o clorofórmio é negativa — o processo de mistura é exotérmico porque as interações entre as moléculas de acetona e clorofórmio são mais favoráveis do que as interações na acetona e clorofórmio puros —, e essa mistura tem pressão de vapor menor do que o previsto pela lei de Raoult (um **desvio negativo**).

Alguns desvios da lei de Raoult podem dificultar a separação completa de líquidos por destilação. O diagrama de temperatura-composição de misturas de etanol e benzeno é mostrado na Fig. 3D.7. O ponto mais baixo na curva do ponto de ebulição indica a existência de um azeótropo de ponto de ebulição mínimo. Seus componentes não podem ser separados por destilação: em uma destilação fracionada, a mistura com a composição do azeótropo ferve primeiro, não o líquido puro mais volátil.

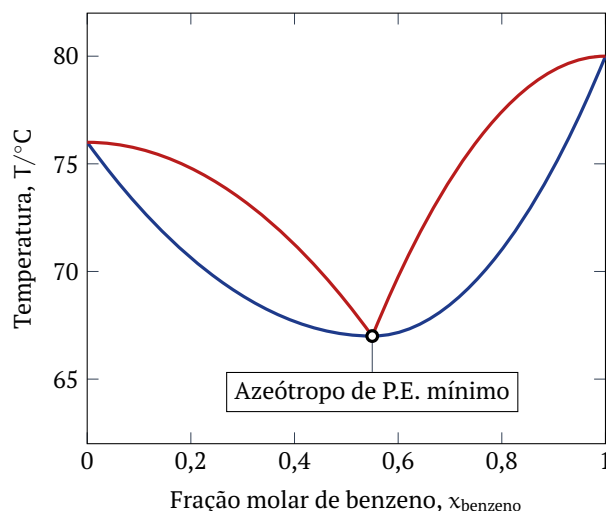


FIG. 3D.7 Diagrama temperatura-composição de um azeótropo de ponto de ebulição mínimo (como etanol e benzeno). Quando essa mistura é separada por destilação fracionada, a mistura azeotrópica é obtida como o destilado.

O comportamento oposto é encontrado na mistura de acetona com clorofórmio (Fig. 3D.8). Esse azeótropo de ponto de ebulição máximo ferve em temperatura mais alta do que qualquer constituinte e é a última de ponto fração a ser coletada, não o líquido puro menos volátil.

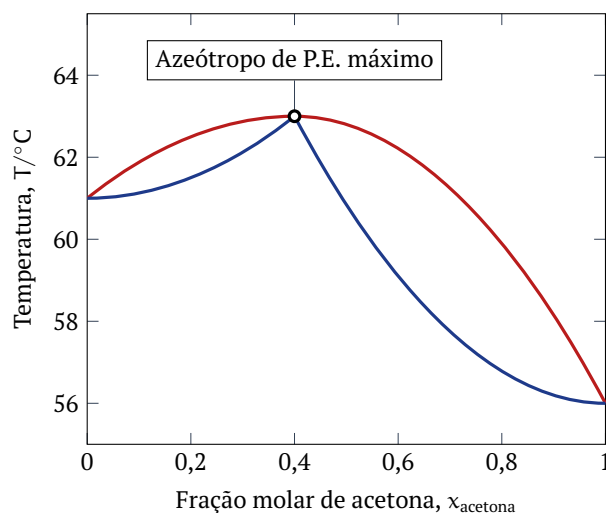


FIG. 3D.8 Diagrama temperatura-composição de um azeótropo de ponto de ebulição máximo (como acetona e clorofórmio). Quando essa mistura é separada por destilação fracionada, a mistura azeotrópica fica no frasco.

Quando as forças intermoleculares são mais fracas na solução do que nos componentes puros têm desvios positivos da lei de Raoult. Quando as forças intermoleculares são mais fortes na solução do que nos componentes puros têm desvios negativos da lei de Raoult.

Nível I

3D.01 Considere as operações em um reator contendo líquido e vapor em equilíbrio.

1. Aumento da temperatura.
2. Aumento da área superficial do líquido.
3. Aumento do volume acima do líquido.
4. Adição de ar ao volume acima do líquido.

Assinale a alternativa que relaciona as operações que afetam a pressão de vapor do líquido.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2 **D** 1 e 3 **E** 1 e 4

3D.02 Um cilindro provido de um pistão móvel e mantido em temperatura constante contém éter etílico, CH_3OCH_3 , no estado líquido em equilíbrio com seu vapor. O pistão é movido lentamente de modo a diminuir o volume da câmara.

Considere as proposições:

1. Ocorre condensação do vapor de éter etílico.
2. A pressão no interior do cilindro aumenta.
3. A quantidade de éter etílico na fase vapor diminui.
4. A densidade da fase gasosa aumenta.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

- A** 1 **B** 3 **C** 1 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 3 e 4

3D.03 **Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em ordem crescente de pressão de vapor em 25 °C.

- A** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CHO}$
B $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{CHO} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
C $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{CHO}$
D $\text{CH}_3\text{CHO} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
E $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CHO} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

3D.04 **Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em ordem crescente de pressão de vapor em 25 °C.

- A** $\text{CBr}_4 < \text{CH}_4 < \text{CCl}_4$ **B** $\text{CBr}_4 < \text{CCl}_4 < \text{CH}_4$
C $\text{CH}_4 < \text{CBr}_4 < \text{CCl}_4$ **D** $\text{CH}_4 < \text{CCl}_4 < \text{CBr}_4$
E $\text{CCl}_4 < \text{CBr}_4 < \text{CH}_4$

3D.05 A entalpia de vaporização da água é $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e sua pressão de vapor em 25 °C é 24 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor da água em 35 °C.

- A** 27 Torr **B** 41 Torr **C** 62 Torr
D 95 Torr **E** 145 Torr

3D.06 O ponto de ebulição normal do benzeno é 80 °C e sua pressão de vapor em 20 °C é 90 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entalpia de vaporização do benzeno.

- A** 20 kJ mol^{-1} **B** 30 kJ mol^{-1} **C** 45 kJ mol^{-1}
D 67 kJ mol^{-1} **E** 100 kJ mol^{-1}

3D.07 Uma solução foi preparada pela dissolução de 45 g de glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, em 90 mL de água em 90 °C.

A pressão de vapor da água pura nessa temperatura é 520 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor da água na solução.

- A** 465 Torr **B** 480 Torr **C** 495 Torr
D 520 Torr **E** 535 Torr

3D.08 Considere uma solução aquosa em 100 °C de um soluto não volátil cuja fração molar é 0,1.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor da água nessa solução.

- A** 456 Torr **B** 532 Torr **C** 608 Torr
D 684 Torr **E** 760 Torr

3D.09 Considere uma solução aquosa de ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, de concentração $5,6 \text{ mol L}^{-1}$ em 40 °C.

A pressão de vapor da água pura nessa temperatura é 55 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor da água nessa solução.

- A** 35 Torr **B** 40 Torr **C** 45 Torr
D 50 Torr **E** 55 Torr

3D.10 Uma solução é preparada pela dissolução de 71 g de sulfato de sódio, Na_2SO_4 , em 180 mL de água em 20 °C.

A pressão da água pura nessa temperatura é 18 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do abaixamento da pressão de vapor da solução devido à dissolução do sal.

- A** 2,3 Torr **B** 2,9 Torr **C** 3,7 Torr
D 4,7 Torr **E** 6 Torr

3D.11 Uma amostra de 3 g de um não eletrólito desconhecido foi adicionada a 0,3 mol de benzeno líquido em 25 °C e a pressão de vapor do benzeno na solução caiu para 72 Torr.

A pressão de vapor do benzeno puro nessa temperatura é 90 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar da substância desconhecida.

- A** 17 g mol^{-1} **B** 26 g mol^{-1} **C** 40 g mol^{-1}
D 61 g mol^{-1} **E** 92 g mol^{-1}

3D.12 O ponto de ebulição normal do etanol é 78,4 °C. Quando 8 g de um não eletrólito desconhecido foram dissolvidos em 92 g de etanol, a pressão de vapor do etanol naquela temperatura foi reduzida em 19 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar da substância desconhecida.

- A** 98 g mol⁻¹ **B** 160 g mol⁻¹ **C** 263 g mol⁻¹
D 431 g mol⁻¹ **E** 707 g mol⁻¹

3D.13 Uma solução foi preparada pela mistura de 0,4 mol de hexano, C₆H₁₄, e 0,2 mol de ciclohexano, C₆H₁₂ em 25 °C.

A pressão de vapor do hexano é 150 Torr e a do ciclohexano é 100 Torr nessa temperatura.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor total da solução.

- A** 82 Torr **B** 134 Torr **C** 218 Torr
D 354 Torr **E** 575 Torr

3D.14 Uma solução é preparada pela mistura de massas iguais de benzeno, C₆H₆, e tolueno, C₆H₅CH₃ em 25 °C.

A pressão de vapor do benzeno é 90 Torr e a do tolueno é 30 Torr nessa temperatura.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor total da solução.

- A** 40 Torr **B** 62 Torr **C** 97 Torr
D 151 Torr **E** 235 Torr

3D.15 Uma solução é preparada pela mistura de 43 g de hexano, C₆H₁₄, e 21 g de ciclohexano, C₆H₁₂ em 25 °C.

A pressão de vapor do hexano é 150 Torr e a do ciclohexano é 100 Torr nessa temperatura.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração molar de ciclohexano no vapor.

- A** 0,11 **B** 0,14 **C** 0,19 **D** 0,25 **E** 0,33

3D.16 Em uma solução de benzeno, C₆H₆, e tolueno, C₆H₅CH₃ em 25 °C a pressão de vapor é 60 Torr.

A pressão de vapor do benzeno é 90 Torr e a do tolueno é 30 Torr nessa temperatura.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração molar de benzeno no vapor.

- A** 0,33 **B** 0,41 **C** 0,5 **D** 0,61 **E** 0,75

3D.17 Em uma solução de 360 g de pentano, C₅H₁₂, contendo uma quantidade desconhecida de hexano, C₆H₁₄ em 30 °C a fase vapor contém as mesmas quantidades de pentano e hexano.

A pressão de vapor do pentano é 600 Torr e a do hexano é 150 Torr nessa temperatura.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa de hexano em solução.

- A** 0,71 kg **B** 0,89 kg **C** 1,1 kg
D 1,4 kg **E** 1,7 kg

3D.18 Em uma solução de CF₃CCl₂F e CH₃CHCl₂ em 30 °C a pressão de vapor da mistura é 160 Torr, sendo 70% das moléculas da fase vapor de CH₃CHCl₂.

A pressão de vapor do CH₃CHCl₂ nessa temperatura é 280 Torr

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor do CF₃CCl₂F.

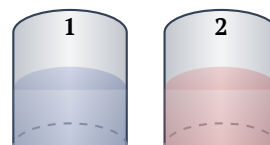
- A** 51 **B** 80 **C** 126 **D** 200 **E** 316

Nível II

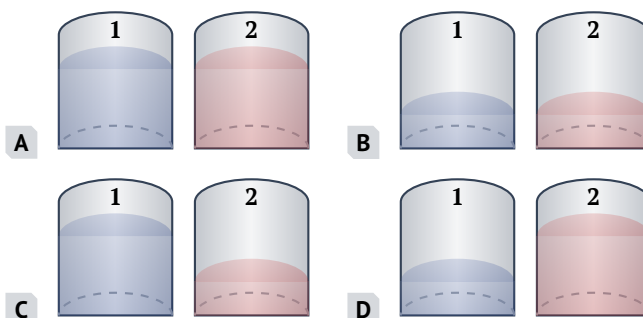
3D.19 Dois bécheres, 1 e 2, são colocados em uma campânula e selados. O sistema é mantido em 40 °C.

- O bécher 1 contém 500 mg de aspirina, dissolvidos em 200 mL de etanol.
- O bécher 2 contém 200 mL de etanol puro.

No início do experimento, o nível do líquido nos dois bécheres é o mesmo:



Assinale a alternativa que melhor representa os níveis de líquido nos bécheres três horas após o início do confinamento.



3D.20 A massa molar de um composto orgânico recentemente sintetizado foi determinada pelo método de *destilação isotérmica*.

Neste método, duas soluções, em recipientes abertos, são colocadas lado a lado em uma câmara fechada. Uma das soluções continha 3 mg do composto e a outra 4 mg de azobenzeno, $C_{12}H_{10}N_2$, ambos dissolvidos em porções do mesmo solvente.

Após um período de três dias, atingido o equilíbrio da transferência de solvente entre as soluções, verifica-se que a solução contendo o composto possui volume de 1,82 mL e a solução de azobenzeno possui volume de 1 mL.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar do composto.

- A** 25 g mol⁻¹ **B** 50 g mol⁻¹ **C** 75 g mol⁻¹
D 100 g mol⁻¹ **E** 125 g mol⁻¹

3D.21 Um tambor selado contém ar seco e uma quantidade muito pequena de acetona líquida em equilíbrio dinâmico com a fase vapor. A pressão parcial da acetona é 180 Torr e a pressão total no tambor é 760 Torr.

Em uma queda durante seu transporte, o tambor foi danificado e seu volume interno diminuiu para 80% do volume inicial, sem que tenha havido vazamento. A temperatura se manteve estável a 20 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão total no tambor após a queda.

- A** 505 Torr **B** 905 Torr **C** 1620 Torr
D 2900 Torr **E** 5200 Torr

3D.22 Um reator tubular equipado com um pistão é carregado com uma pequena quantidade de uma mistura equimolar de benzeno e tolueno líquidos em 25 °C. Um manômetro acoplado ao reator registra a pressão total de 760 Torr.

O pistão é deslocado lentamente até que o volume interno seja reduzido para 70% do volume inicial. A temperatura interna se manteve estável em 25 °C.

A pressão de vapor do benzeno é 90 Torr e a do tolueno é 30 Torr nessa temperatura

- Determine** a fração molar de benzeno na fase gasosa antes da queda.
- Determine** a pressão total no tambor após a queda.
- Determine** a fração molar de benzeno na fase gasosa após a queda.

3D.23 Em uma indústria petroquímica deseja-se evaporar toda a água de uma corrente de 10 m³ de petróleo contendo 0,015% de água em volume. Para isso, a corrente é alimentada em um tambor para *destilação flash*. Um permutador de calor externo mantém a temperatura constante no interior do tambor.

A pressão de vapor da água é 26 Torr e a entalpia de vaporização é 40 kJ mol⁻¹ nas condições de operação.

- Determine** o volume mínimo do tambor para que toda a água evapore.
- Determine** o calor trocado com o permutador.

3D.24 Um cilindro provido de um pistão móvel e mantido em temperatura constante de 90 °C é completamente preenchido com 81 mL de água líquida. O pistão é movido lentamente de modo a aumentar o volume da câmara até 200 L. A pressão da água pura nessa temperatura é 520 Torr.

Considere as proposições:

- Ocorre vaporização completa da água no cilindro.
- A pressão interna no cilindro permanece constante até que o volume interno ultrapasse 195 L.
- Quando o volume interno ultrapassa 195 L, a pressão interna passa a diminuir com o aumento do volume.
- O aumento da temperatura em qualquer instante do processo provocaria um aumento na pressão interna.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

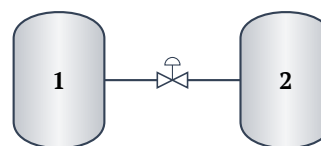
3D.25 Considere dois balões, 1 e 2, com capacidade de 825 mL, inicialmente evacuados e conectados por uma válvula. Os balões são mantidos em temperatura constante de 25 °C.

- No balão 1 foram admitidos 234 mg de benzeno.
- No balão 2 foram admitidos 23 g de tolueno.

A pressão de vapor do benzeno é 90 Torr e a do tolueno é 30 Torr nessa temperatura.

- Determine** a pressão no balão 1.
- Determine** a pressão no balão 2.

3D.26 Considere uma aparelhagem constituída por dois balões, 1 e 2, com capacidade de 1 L, inicialmente evacuados e conectados por uma válvula.



Inicialmente, os balões evacuados, a válvula é fechada e 1,5 g de dietil-éter, $C_2H_5OC_2H_5$, são admitidos no balão A.

A pressão de vapor do dietil-éter é 57 Torr em -45 °C, 185 Torr em 0 °C, 534 Torr em 25 °C, e desprezível abaixo de -86 °C.

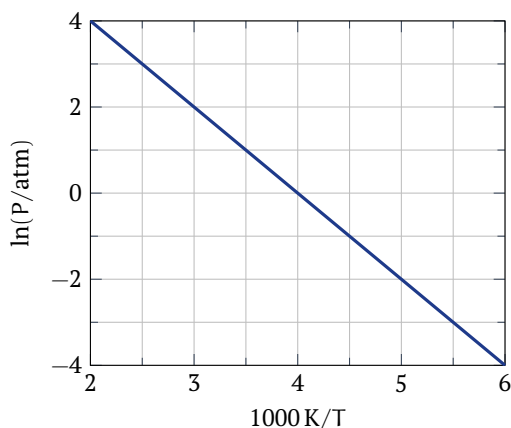
- Determine** a pressão no balão 1 quando a válvula permanece fechada e a temperatura do aparelho é mantida em -45 °C.
- Determine** a pressão no balão 1 quando a válvula permanece fechada e a temperatura do aparelho é mantida em 25 °C.
- Determine** a pressão no balão 1 quando a válvula é aberta e a temperatura do aparelho é mantida em -45 °C.
- Explique** o que ocorre no aparelho quando o balão 1 é mantido em -45 °C e o balão 2 é resfriado a -196 °C com nitrogênio líquido.

3D.27 A arsina, AsH_3 , é um composto muito tóxico usado na indústria eletrônica para produção de semicondutores.

A pressão de vapor da arsina é 38 Torr em -103°C e 266 Torr em -73°C .

- Determine a entalpia padrão de vaporização do AsH_3 .
- Determine a entropia padrão de vaporização do AsH_3 .
- Determine o ponto de ebulição normal do AsH_3 .

3D.28 A pressão de vapor do cloreto-difluoreto de fosforila, OPClF_2 , foi medida em função da temperatura.



- Determine o ponto de ebulição normal do OPClF_2 .
- Determine a entalpia padrão de vaporização do OPClF_2 .
- Determine a entropia padrão de vaporização do OPClF_2 .

3D.29 A pressão de sublimação do Nbl_5 é a pressão do Nbl_5 em equilíbrio com o sólido, e é dada pela equação empírica:

$$\log(P_{\text{sub}}/\text{bar}) = 8,5 - \frac{6800}{T/\text{K}}$$

A pressão de vapor do Nbl_5 também pode ser determinada por uma equação empírica:

$$\log(P_{\text{vap}}/\text{bar}) = 5,5 - \frac{4950}{T/\text{K}}$$

- Determine o ponto de ebulição normal do Nbl_5 .
- Determine o ponto triplo do Nbl_5 .
- Determine a entalpia e a entropia de fusão do Nbl_5 .

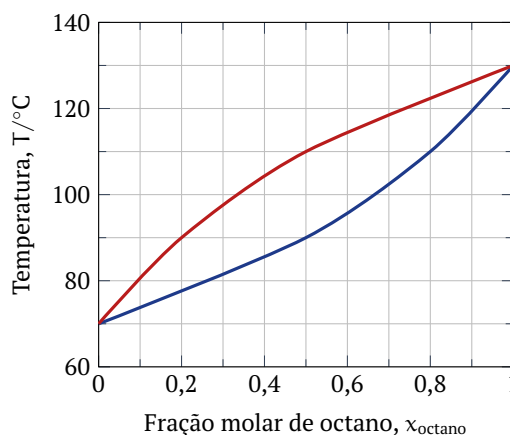
3D.30 Uma solução foi preparada pela mistura de quantidades iguais de tetracloreto de carbono, CCl_4 , e benzeno, C_6H_6 em 25°C .

- Determine a pressão de vapor da solução.
- Determine a fração de benzeno no vapor.

Dados em 298 K

- $\Delta G_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 129 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{l}) = -65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) = -61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3D.31 Considere o diagrama de fases para uma mistura líquida de hexano, C_6H_{14} , e octano, C_8H_{18} , em 1 atm.



Quando uma mistura contendo 20% hexano em base molar é aquecida, ela entra em ebulição, possibilitando a marcação do ponto **A**, que representa o líquido α em ebulição e o ponto **B**, que representa o vapor β , gerado pela vaporização do líquido α . O vapor β pode ser condensado e em seguida vaporizado, gerando o vapor γ .

Considere as proposições:

- Os pontos de ebulição normal do octano e do hexano são 70°C e 140°C , respectivamente.
- O vapor β contém 50% de hexano em base molar.
- O vapor γ contém 80% de hexano em base molar.
- A temperatura de ebulição na mistura líquida contendo 20% de hexano é 110°C .

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

- | | | |
|-------------------|----------------------|----------------|
| A 2 e 3 | B 2 e 4 | C 3 e 4 |
| D 2, 3 e 4 | E 1, 2, 3 e 4 | |

3D.32 Considere as proposições:

- O ponto de bolha é a temperatura em que a vaporização de um líquido se inicia, em um processo de aquecimento.
- O ponto de orvalho é a temperatura em que a condensação de um vapor se inicia, em um processo de resfriamento.
- A temperatura do ponto de orvalho é menor que a do ponto de bolha.
- Para um líquido puro o pontos de bolha e o ponto de orvalho coincidem com o ponto de ebulição.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

- | | | |
|-------------------|----------------------|----------------|
| A 1 e 2 | B 1 e 4 | C 2 e 4 |
| D 1, 2 e 4 | E 1, 2, 3 e 4 | |

3D.33 Um tanque contém de uma mistura líquida de etanol e metanol em equilíbrio com o vapor em 1 atm. A temperatura do sistema é aumentada levemente, mantendo a pressão constante.

Assinale a alternativa correta.

- A** A fração de metanol diminui nas fases líquida e gasosa.
- B** A fração de metanol aumenta nas fases líquida e gasosa.
- C** A fração de metanol não se altera em nenhuma das fases.
- D** A fração de metanol aumenta na fase líquida e diminui na fase gasosa.
- E** A fração de metanol diminui na fase líquida e aumenta na fase gasosa.

3D.34 Uma solução foi preparada pela mistura equimolar de dois líquidos diferentes que formam uma solução ideal.

Considere as proposições:

- O volume da solução resultante é a soma dos volumes dos líquidos puros.
- A entalpia da solução resultante é a soma das entalpias dos líquidos puros.
- A temperatura da solução é a média aritmética da temperatura dos líquidos puros.
- A pressão de vapor da solução é a média aritmética da pressão de vapor dos líquidos puros.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
- D** 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3D.35 Uma solução é preparada pela mistura de 15 mL de etanol e 250 mL de água em 25 °C. Nessa solução, o volume parcial molar de água igual a $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e o volume parcial molar do etanol igual a $57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Considere as proposições:

- O volume total da solução é 258 mL.
- A solução apresenta desvio da Lei de Raoult.
- A acomodação das moléculas de água entre as moléculas de etanol leva à contração do volume quando as soluções são misturadas.
- As interações entre as moléculas de água e etanol possuem mesma força que interações entre as moléculas de água e as interações entre as moléculas de etanol.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 3 **C** 2 e 3
- D** 1, 2 e 3 **E** 1, 2, 3 e 4

Dados

$$\bullet \rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \bullet \rho(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{l}) = 0,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

3D.36 Considere as misturas:

- Acetona, CH_3OCH_3 , e clorofórmio, CHCl_3 .
- Metanol, CH_3OH , e etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- HF e H_2O .
- Hexano, C_6H_{14} , e H_2O .

Assinale a alternativa que relaciona o tipo de desvio da lei de Raoult nas misturas, respectivamente.

- A** positivo; negativo; solução ideal; negativo
- B** negativo; solução ideal; negativo; positivo
- C** positivo; solução ideal; negativo; negativo
- D** solução ideal; negativo; negativo; positivo
- E** negativo; solução ideal; positivo; negativo

3D.37 Considere as misturas:

- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, e H_2O .
- HBr e H_2O .
- Ácido fórmico, HCOOH , e benzeno.
- Ciclopentano, C_5H_{10} , e ciclohexano C_6H_{12} .

Assinale a alternativa que relaciona o tipo de desvio da lei de Raoult nas misturas, respectivamente.

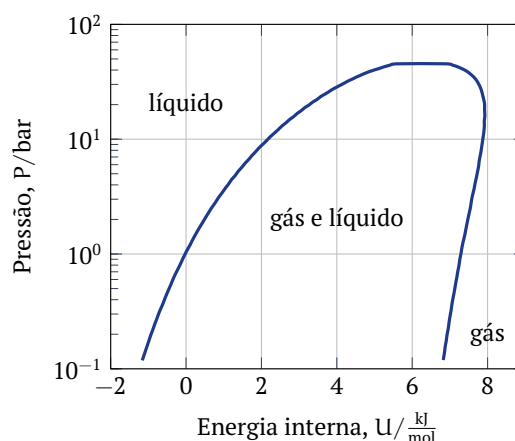
- A** positivo; positivo; negativo; solução ideal
- B** positivo; positivo; solução ideal; negativo
- C** positivo; negativo; positivo; solução ideal
- D** solução ideal; positivo; negativo; positivo
- E** positivo; negativo; solução ideal; positivo

Nível III

3D.38 Gás natural liquefeito vem sendo produzido no mundo em quantidades cada vez maiores devido à sua alta densidade de energia, quando comparada à do gás natural comprimido. O gás natural liquefeito é composto majoritariamente por metano, cuja pressão de vapor varia com a temperatura conforme a equação empírica:

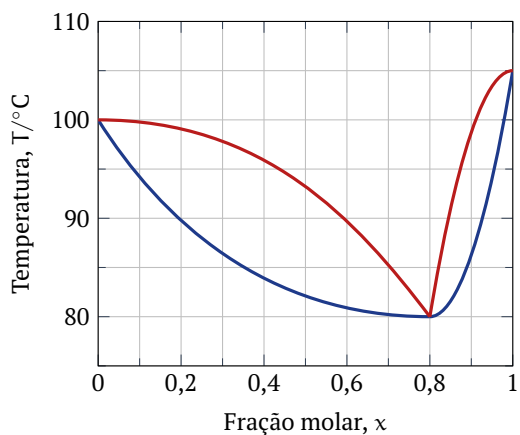
$$\log(P/\text{bar}) = 4 - \frac{480}{T/\text{K} - 0,5}$$

Um tanque criogênico típico para transporte marítimo de gás natural liquefeito tem volume de $40\,000 \text{ m}^3$, e é armazenado a $-112,5 \text{ °C}$. Este tanque não possui resfriamento externo e a pressão em seu interior é mantida constante. Inicialmente o tanque é carregado com 14 000 ton de metano líquido, que evapora durante o transporte, perdendo calor a uma taxa de 50 kW.



- a. **Determine** o ponto de ebulição normal do metano.
- b. **Determine** o ponto crítico do metano.
- c. **Determine** a entalpia de vaporização do metano nas condições de transporte.
- d. **Determine** a fração de metano que evapora após quinze dias de navegação.

3D.39 Considere o diagrama de fases para uma mistura líquida de água e 1,4-dioxano em 1 atm.



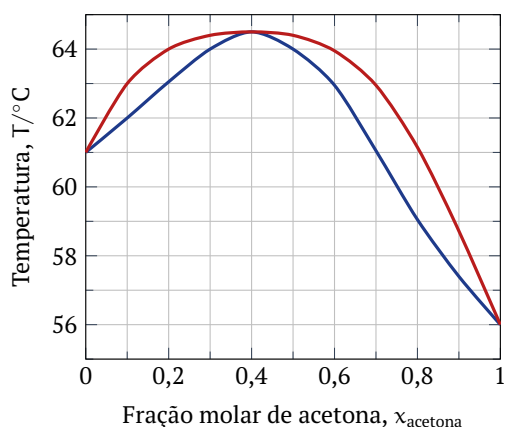
Considere as proposições.

- 1. Água e dioxano formam um azeótropo de ponto de ebulição mínimo quando a fração molar de água é 20%.
- 2. A mistura de água e dioxano ocorre com liberação de energia.
- 3. Em 20 °C, a pressão de vapor da água é 20 Torr e a do dioxano é 30 Torr. A pressão de vapor de uma mistura equimolar de água e dioxano em 20 °C é menor que 25 Torr.
- 4. Uma mistura contendo 80% de água e 20% de dioxano em base molar em 70 °C é aquecida até o início da ebulição. O vapor coletado é resfriado de volta a 70 °C resultando em um líquido contendo 40% de água em base molar.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 **B** 4 **C** 1 e 4
- D** 1, 2 e 4 **E** 1, 3 e 4

3D.40 Considere o diagrama de fases para uma mistura líquida de acetona e clorofórmio, em temperatura ambiente e 1 atm.



Quando uma mistura equimolar é aquecida, ela entra em ebulição, possibilitando a marcação do ponto **A**, que representa o líquido α em ebulição e o ponto **B**, que representa o vapor β , gerado pela vaporização do líquido α . O vapor β pode ser condensado e em seguida vaporizado, gerando o vapor γ .

- a. **Classifique** o processo de mistura de acetona e clorofórmio como endotérmico ou exotérmico.
- b. **Determine** a composição de α , β e γ .
- c. **Determine** e as temperaturas de ebulição dos líquidos α e γ em 1 atm.
- d. **Determine** o número de estágios necessários para se obter uma mistura contendo 90% de acetona a partir do líquido α .

Gabarito: Nível I

- 3D.01 **A** 3D.02 **C** 3D.03 **B** 3D.04 **B** 3D.05 **B** 3D.06 **B**
- 3D.07 **C** 3D.08 **D** 3D.09 **D** 3D.10 **A** 3D.11 **C** 3D.12 **B**
- 3D.13 **B** 3D.14 **B** 3D.15 **D** 3D.16 **E** 3D.17 **E** 3D.18 **B**

Gabarito: Nível II

- 3D.19 **C** 3D.20 **C** 3D.21 **B** 3D.24 **E** 3D.31 **D** 3D.32 **D**
- 3D.33 **A** 3D.34 **D** 3D.35 **D** 3D.36 **B** 3D.37 **C**

- 3D.22 a. 0,059
b. 1060 Torr
c. 0,042
- 3D.23 a. 68,5 m³
b. 3,3 MJ
- 3D.25 $P_A = 67$ mmHg e $P_B = 30$ mmHg
- 3D.26 57 Torr
377 Torr
57 Torr
Todo vapor de A irá condensar em B.
- 3D.27 a. 18 kJ mol⁻¹
b. 135 J K⁻¹ mol⁻¹
c. 222 K
- 3D.28 250 K
16,7 kJ mol⁻¹
66,4 J K⁻¹ mol⁻¹
- 3D.30 a. 125 Torr
b. 0,4

Gabarito: Nível III

- 3D.39 **C**