

# 7

Capítulo

## Do ideal ao real II: propriedades de misturas e soluções

*For every complex problem there is an answer that is clear, simple, and wrong (Para cada problema complexo existe uma resposta que é clara, simples e errada). H. L. Mencken (escritor americano, 1880-1956).*

As propriedades de misturas e soluções são tratadas neste capítulo: propriedades parciais molares e de excesso, potencial químico, fugacidades, atividades etc. Como se vê, aqui são abordadas as principais propriedades importantes ao estudo do equilíbrio de fases. Estudam-se as equações adotadas para soluções ideais e os modelos para cálculo do coeficiente de atividade (UNIQUAC, UNIFAC, van Laar etc.). Nomenclatura e referências bibliográficas. Os exercícios propostos e resolvidos referentes a este capítulo estão no Capítulo 11.

# Sumário

---

7. Do ideal ao real II: propriedades de misturas e soluções .....	370
7.1. Generalidades sobre soluções e suas propriedades.....	375
7.2. Medidas de composição .....	375
7.3. Propriedades parciais molares.....	375
7.3.1. O volume parcial molar.....	376
7.3.2. Definição geral de propriedades parciais molares .....	379
7.3.3. Equação de Gibbs-Duhem.....	382
7.3.4. Métodos para cálculo de propriedades parciais.....	384
7.3.4.1. Métodos gerais .....	384
7.3.4.2. Método de cálculo partindo das propriedades molares aparentes.....	386
7.3.4.3. Cálculo do volume parcial molar partindo de dados de densidade .....	388
7.3.4.4. Cálculo da entalpia parcial molar .....	389
7.3.4.5. Modelos para cálculo de propriedades parciais molares e aplicações em extração supercrítica .....	392
7.3.5. Potencial químico: uma propriedade parcial molar muito importante .....	398
7.4. Estados-padrão .....	398
7.5. Potencial químico.....	398
7.6. Fugacidade.....	402
7.6.1. Os antecedentes: a energia livre de Gibbs para mistura ideal de gases .....	403
7.6.2. O conceito de fugacidade de substâncias puras, misturas e seus métodos de cálculo.....	404
7.6.3. O conceito de fugacidade de um componente na mistura, métodos de cálculo e sua relação com outras propriedades de mistura .....	407
7.6.4. Fugacidade de líquidos e sólidos.....	416
7.7. Solução ideal .....	417
7.7.1. Fugacidade de um componente na mistura de soluções ideais e regra de Lewis e Randall .....	417
7.7.2. Lei de Raoult.....	419
7.7.3. Lei de Henry .....	421
7.8. Propriedades de excesso, propriedades de mistura e atividade .....	425
7.8.1. Relação fundamental das propriedades de excesso e definições de atividade e coeficiente de atividade .....	425
7.8.2. Algumas relações entre propriedades parciais molares, propriedades de excesso e coeficientes de atividade .....	426
7.8.3. Propriedades de mistura.....	428
7.8.4. O comportamento de soluções líquidas binárias .....	429
7.9. Modelos para representação de soluções e misturas líquidas .....	440
7.9.1. O método UNIQUAC.....	445
7.9.2. O método UNIFAC .....	447
7.9.3. Considerações sobre métodos para estimativa de $\tilde{g}_i^E$ e $\gamma$ .....	447
7.10. Nomenclatura .....	453
7.11. Referências bibliográficas .....	457
7.12. Exercícios.....	464

## Lista de figuras

<b>Figura 7.1.</b>	Determinação do volume parcial molar (esquema de uma experiência hipotética).....	377
<b>Figura 7.2.</b>	Volumes parciais e total do sistema etanol-água a 20°C (adaptado de Hougen et al., 1964a).....	378
<b>Figura 7.3.</b>	Calores específicos parciais molares do ácido sulfúrico e da água em soluções aquosas do ácido sulfúrico a 15°C (adaptado de Karapetyants, 1978). ....	383
<b>Figura 7.4.</b>	Variação de $\tilde{m}_s$ com $x_1$ (para P e T constantes) – solução binária.....	385
<b>Figura 7.5.</b>	Volume parcial molar aparente de solução aquosa de cloreto de sódio em função da molalidade do NaCl (Wade, 1899).....	387
<b>Figura 7.6.</b>	Gráfico de calor específico parcial molar aparente ( $\phi_{C_2}$ ) e parcial molar ( $\bar{C}_{P_2}$ ) do HCl em solução aquosa a 25°C, curva do calor específico parcial relativo ( $\bar{C}_{P_1} - \tilde{C}_{P_1}^o$ ) da água.....	388
<b>Figura 7.7.</b>	Gráfico de calor integral de solução normal de álcalis (Hougen et al., 1964a). ....	390
<b>Figura 7.8.</b>	Gráfico de calor integral de solução normal de cloretos (Hougen et al., 1964a). ....	390
<b>Figura 7.9.</b>	Esquemas dos métodos gráficos para obtenção de entalpias parciais molares usando-se dados de calor de solução.....	391
<b>Figura 7.10.</b>	Volume parcial molar ( $\bar{v}_i$ ) do etano em misturas de etano-n-decano a 171°C e 136 atm – dados experimentais comparados com valores calculados com as equações de estado RKS e PR (adaptado de Lin e Daubert, 1980).....	395
<b>Figura 7.11.</b>	Volume parcial molar a diluição infinita ( $\bar{v}_i^\infty$ ) do n-decano em misturas de n-decano-CO <sub>2</sub> a 40°C – dados experimentais comparados com valores calculados com várias equações de estado (adaptado de Coutsikos et al., 1997).....	396
<b>Figura 7.12.</b>	Volume parcial molar ( $\bar{v}_i$ ) do n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> e do i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> a 8.000 Mpa e 360,00 K, em misturas com CO <sub>2</sub> , calculado com a EDE BWR (adaptado de Tsuji et al., 2004).....	396
<b>Figura 7.13.</b>	Volume parcial molar (calculado e experimental) do etano na mistura de etano-n-decano a 136 atm e 171°C. Foram usadas as EDE RKS e PR para cálculo dos valores (Lin e Daubert, 1980).....	397
<b>Figura 7.14.</b>	Esquema do gráfico de $\mu$ em função de P.....	400
<b>Figura 7.15.</b>	Esquema do gráfico de $\left(\frac{\mu - \mu^o}{RT}\right)$ em função de P/P <sup>o</sup> .....	401
<b>Figura 7.16.</b>	Esquema do gráfico da variação da energia livre de Gibbs em função da concentração de um dos componentes de uma mistura.....	402
<b>Figura 7.17.</b>	Gráfico de $\tilde{v}^R$ em função de P – dados de $\tilde{v} = f(P)$ do isobutano (dados de Kazanskaya e Skoblo, 1978).....	405
<b>Figura 7.18a</b>	Gráfico generalizado de $\phi = (P_r, T_r)$ para $Z_c = 0,27$ (Hougen et al., 1964b) – completo. ....	406
<b>Figura 7.18b</b>	Gráfico generalizado de $\phi = (P_r, T_r)$ para $Z_c = 0,27$ (Hougen et al., 1964b) – região de baixa pressão.....	407
<b>Figura 7.19.</b>	Correção para o coeficiente de fugacidade quando $Z_c \neq 0,27$ (Hougen et al., 1964b).....	408
<b>Figura 7.20.</b>	Esquema da obtenção do coeficiente de fugacidade de um componente na mistura pelo método da interceptação das tangentes (adaptado de Walas, 1985). ....	415

- Figura 7.21.** Obtenção do coeficiente de fugacidade de um componente na mistura do  $\text{CO}_2$  pelo método da interceptação das tangentes partindo de dados de coeficiente de fugacidade da mistura de dióxido de carbono (1) e propano (2) (adaptado de Walas, 1985)..... 415
- Figura 7.22.** Gráfico da pressão de vapor da mistura de dibromoetano e dibromopropano em função da fração molar do dibromopropano (dados de Sørensen e Arlt, 1979-1987). ..... 420
- Figura 7.23.** Gráfico da pressão de vapor da mistura de clorofórmio e acetona em função da fração molar da acetona – solução a  $36^\circ\text{C}$  (dados de Sørensen e Arlt, 1979-1987). ..... 420
- Figura 7.24.** Gráfico da pressão de vapor da mistura de  $\text{CS}_2$  e acetona em função da fração molar da acetona – solução a  $50^\circ\text{C}$  (dados de Sørensen e Arlt, 1979-1987). ..... 420
- Figura 7.25.** Gráfico da pressão de vapor da mistura de clorofórmio e acetona em função da fração molar da acetona – solução a  $36^\circ\text{C}$  (dados de Sørensen e Arlt, 1979-1987): extrapolação para obtenção da pressão de vapor empírica dos componentes da solução..... 421
- Figura 7.26.** Solução A (solvente) – B (soluto) – diagrama das situações resultantes da lei de Henry e da lei de Raoult..... 421
- Figura 7.27.** Valores da constante de Henry  $k_H$  (em  $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{gmol}$ ), solubilidade (em  $\text{gmol}/\text{m}^3$ ) e pressão de vapor (em atm) de algumas substâncias (Lyman et al., 1990)..... 424
- Figura 7.28.** Volumes de excesso a  $25^\circ\text{C}$  para misturas líquidas de ciclohexano (1) com alguns outros hidrocarbonetos  $\text{C}_6$  (adaptado de Perry e Green, 1997, 1999). ..... 441
- Figura 7.29.** Propriedades de mistura a  $50^\circ\text{C}$  para seis sistemas líquidos binários: (a) clorofórmio(1)/n-heptano(2); (b) acetona (1)/metanol(2); (c) acetona(1)/clorofórmio(2); (d) etanol (1)/n-heptano(2); (e) etanol(1)/clorofórmio(2); (f) etanol (1)/água(2) (adaptado de Perry e Green, 1997, 1999)..... 441
- Figura 7.30.** Propriedades de excesso a  $50^\circ\text{C}$  para seis sistemas líquidos binários – ver sistemas da Figura 7.29 (adaptado de Perry e Green, 1997, 1999)..... 442
- Figura 7.31.** Coeficientes de atividade a  $50^\circ\text{C}$  para seis sistemas líquidos binários – ver sistemas da Figura 7.29 (adaptado de Perry e Green, 1997, 1999)..... 442
- Figura 7.32.** Coeficiente de atividade da mistura benzeno(1) – 2,2,4-trimetil pentano – dados experimentais (pontos) comparados com valores calculados com diversos modelos. Curvas: (a) equação de van Laar; (b) teoria da solução regular; (c) equação de Margules com uma constante; (d) UNIFAC (adaptado de Sandler, 1999)..... 450
- Figura 7.33.** Equilíbrio líquido-vapor do sistema nitro metano(1)/tetracloroeto de carbono(2) a  $45^\circ\text{C}$ : comparação entre dados experimentais (Brown e Smith, 1957) e valores calculados com a equação de van Laar e Wilson..... 451
- Figura 7.34.** Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol(1)/isooctano(2) a  $50^\circ\text{C}$ : comparação entre dados experimentais e valores calculados com a equação de van Laar e Wilson (adaptado de Prausnitz et al., 1999)..... 451
- Figura 7.35.** Solubilidade de naftaleno, fenantreno, pireno e perileno em soluções aquosas de alcoóis a  $25^\circ\text{C}$  sendo  $v_3$  a fração volumétrica de álcool – comparação entre dados experimentais e valores calculados com os modelos UNIFAC e Margules com dois parâmetros (adaptado Fan e Jafvert, 1997). ..... 452

## Lista de tabelas

<b>Tabela 7.1.</b>	Medidas de composição com base molar. ....	376
<b>Tabela 7.2.</b>	Informações sobre propriedades parciais molares. ....	382
<b>Tabela 7.3.</b>	Volume parcial molar aparente de solução aquosa de cloreto de sódio em função da molalidade do NaCl (Wade, 1899) ....	387
<b>Tabela 7.4.</b>	Calor de solução em água de compostos inorgânicos (a 18°C) e orgânicos (à temperatura ambiente, aproximadamente).....	389
<b>Tabela 7.5.</b>	Modelos para estimativa do volume parcial molar ( $\bar{v}_i$ ou $\bar{v}_i^\infty$ ) .....	394
<b>Tabela 7.6.</b>	Equação para estimativa de $\bar{v}_i$ partindo da EDE RKS (Lin e Daubert, 1980). ....	397
<b>Tabela 7.7.</b>	Equação para estimativa de $\bar{v}_i$ partindo da EDE PR (Lin e Daubert, 1980). ....	398
<b>Tabela 7.8.</b>	Algumas definições relacionadas com estados-padrão obtidas no <i>IUPAC Compendium of Chemical Terminology</i> 2 <sup>nd</sup> ed. (1997). ....	399
<b>Tabela 7.9.</b>	Fugacidade com a equação de Virial – EDE VIR (Reid et al., 1977, 1987; Poling et al., 2001).....	408
<b>Tabela 7.10.</b>	Fugacidade com a equação de Benedict-Webb-Rubin – EDE BWR (Reid et al., 1977).....	409
<b>Tabela 7.11.</b>	Fugacidade com equações de estado cúbicas. ....	409
<b>Tabela 7.12.</b>	Equações para cálculo de coeficiente de fugacidade de um componente na mistura, partindo de EDE (Reid et al., 1977, 1987; Walas, 1985; Poling et al., 2001). ....	414
<b>Tabela 7.13.</b>	Unidades, conversões e convenções mais usuais para a constante de Henry (Sander, 1999) .....	422
<b>Tabela 7.14.</b>	Valores da constante de Henry $k_{H_i}^{inv,o}$ de algumas substâncias para a temperatura de referência $T^o = 298,15$ K e dados de $\frac{-d[\ln(k_{H_i}^{inv})]}{d(1/T)}$ (Sander, 1999).....	423
<b>Tabela 7.15.</b>	Resultado de pesquisa bibliográfica sobre propriedades de excesso .....	423
<b>Tabela 7.16.</b>	Modelos para representação do comportamento e cálculo da energia livre de Gibbs de excesso ou do coeficiente de atividade mais usuais, descrição, primeira referência, fontes adicionais. ....	430
<b>Tabela 7.17.</b>	Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida – descrição .....	437
<b>Tabela 7.18.</b>	Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida – definição dos parâmetros .....	438
<b>Tabela 7.19.</b>	Alguns parâmetros de interação binários para as equações de Margules, van Laar e Wilson (dados de Gmehling et al., 1977-1993) .....	438
<b>Tabela 7.20.</b>	Alguns parâmetros estruturais para a equação UNIQUAC (adaptado de Prausnitz et al., 1999).....	439
<b>Tabela 7.21.</b>	Alguns parâmetros binários para a equação UNIQUAC (adaptado de Prausnitz et al., 1999).....	440
<b>Tabela 7.22.</b>	Trabalhos recentes envolvendo alguns modelos para $\tilde{g}_i^E$ e $\gamma$ . ....	448
<b>Tabela 7.23.</b>	Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida – recomendações sobre sua aplicação.....	449

## 7.1. Generalidades sobre soluções e suas propriedades

Vamos começar este capítulo com as seguintes definições:

- mistura é uma determinada quantidade de matéria formada por componentes diversos os quais podem ser separados por meios físicos;
- solução é uma mistura homogênea de um soluto em um solvente.

Os assuntos abordados neste capítulo completam o capítulo anterior, no qual não foi cogitado o que aconteceria caso a concentração de um dos componentes de uma mistura ou solução variasse. Isso pode acontecer ao se preparar uma solução, em reações químicas, na evaporação de uma mistura de vários componentes. Serão estudados sistemas nos quais a concentração da mistura ou solução pode ser uma das variáveis. Desse modo, novos conceitos serão introduzidos:

- **propriedades parciais molares** – propriedades úteis para estudos do comportamento de sistemas (misturas ou soluções) nos quais ocorrem mudanças nas concentrações de seus componentes;
- **fugacidade (e coeficiente de fugacidade)** de substâncias puras, misturas e um componente na mistura – essa grandeza é definida e caracteriza a *fuga* da idealidade no cálculo da energia livre de Gibbs, útil, por exemplo, nas concepções dos modelos de equilíbrio de fases;
- **solução ideal** – solução (solvente + soluto) formada sem acompanhamento de variação de energia e cujas forças atrativas intermoleculares atuantes sobre as moléculas dos seus constituintes (em solução) são de magnitude igual àquelas agindo sobre as moléculas dos componentes separados;
- **propriedades de excesso** – caracterizam a *fuga* de uma solução da condição de solução ideal;
- **atividade e coeficiente de atividade** – modelos para sua estimativa e diversas teorias que caracterizam as soluções líquidas reais.

Esses conceitos são básicos para o desenvolvimento de teorias e o estudo de outros tópicos da própria Termodinâmica Química (equilíbrio de fases, equilíbrio químico, teoria das soluções etc.) e em outros campos de Engenharia Química como os das reações químicas, cálculo de reatores e operações unitárias (destilação e extração, principalmente).

## 7.2. Medidas de composição

Serão revistos alguns tipos de medidas de composição, pois o cálculo de várias das propriedades apresentadas adiante depende de dados experimentais de soluções. Os dados são apresentados em função da composição de um dos componentes da solução, e as unidades pelas quais essas composições são expressas variam na literatura. É, portanto, de interesse conhecer as unidades e como elas se relacionam entre si. As medidas mais usuais estão na Tabela 7.1, juntamente com seus símbolos, definições, fórmulas e unidades. Serão abordadas somente as unidades de composição com base molar, por serem as mais usuais para as definições apresentadas adiante. Para outras informações acerca de unidades de composição, consultar: Hougen et al., 1964a (cap. 2); Moore, 1972 (cap. 7); Karapetyants, 1978 (cap. 8).

## 7.3. Propriedades parciais molares

As propriedades de um sistema, incluindo-se as termodinâmicas, variam com a composição. No entanto, as equações fundamentais (ver equações da Tabela 1.4 no Capítulo 1) baseiam-se na consideração de bastar um par de variáveis independentes (PV, PT etc.) para especificar o estado do sistema. No caso ora estudado (misturas e soluções), deve-se complementar as equações com a adição de termos que descrevam a variação da composição, pois se constata, na prática, quando dois líquidos diferentes são misturados, em geral, a propriedade (volume, calor específico etc.) da mistura não ser a soma dos valores daquelas propriedades dos componentes puros.