

Propriedades do equilíbrio líquido-vapor de substâncias puras

Capítulo 8

O mundo está organizado tão divinamente que cada um de nós, em nosso tempo e lugar, está em equilíbrio com todo o resto. Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

Neste capítulo, é tratado o equilíbrio de sistemas com um só componente. Abordam-se as bases do equilíbrio e as principais propriedades: propriedades críticas, propriedades do ponto normal de ebulição, entalpia de vaporização e pressão de vapor. São comentados detalhes sobre propriedades e parâmetros calculados com a pressão de vapor: fator acêntrico, fator de Riedel, fator polar de Stiel etc. Recomendações e considerações sobre os métodos. Nomenclatura e referências bibliográficas. Os exercícios propostos e resolvidos referentes a este capítulo estão no Capítulo 11.

Sumário

8. Propriedades do equilíbrio líquido-vapor de substâncias puras.	465
8.1. Regras das fases e condições de equilíbrio líquido-vapor de substâncias puras.	468
8.2. Propriedades dos pontos relevantes da curva $P_V = f(T)$	471
8.3. Entalpia de vaporização ou calor latente de vaporização	478
8.4. Pressão de vapor.	485
8.4.1. Visão geral sobre métodos para estimativa e representação da pressão de vapor	486
8.4.2. Métodos baseados na equação de Clapeyron: Clausius-Clapeyron, Rankine-Kirchhoff, Antoine e Riedel.	487
8.4.3. Gráfico de Cox	490
8.4.4. Métodos derivados do teorema dos estados correspondentes	492
8.4.5. Equações empíricas	496
8.4.6. Cálculo da pressão de vapor com entalpia de vaporização	497
8.4.7. Cálculo da pressão de vapor quando se tem um valor de P_V a uma certa temperatura	499
8.4.8. Cálculo da pressão de vapor com equações de estado.	501
8.4.9. Considerações acerca dos modelos para previsão e representação da pressão de vapor	506
8.4.10. Propriedades calculadas com pressão de vapor	506
8.5. Nomenclatura	515
8.6. Referências bibliográficas	517
8.7. Exercícios	522

Listas de figuras

Figura 8.1. Curva de $\log(P_V) = f(1/T_r)$ para o metano e os pontos relevantes dessa curva incluindo-se o ponto normal de fusão.	471
Figura 8.2. Relação entre número de carbonos (NC) e diferença de temperatura ($T_{\min} - T_t$).	475
Figura 8.3. Relação entre número de carbonos (NC) e desvio entre P_t experimental e P_t calculado com a equação de Wagner.	475
Figura 8.4. Esquema do gráfico generalizado da entalpia residual	485
Figura 8.5. Gráfico do logaritmo decimal da pressão de vapor (P_V) em função do inverso da temperatura, $1/T$ (adaptado de Iglesias-Silva et al., 1987).	489
Figura 8.6. Gráfico de $P_V = f(T)$ para o n-pentano e o metanol (dados de Smith e Srivastava, 1986)	490
Figura 8.7. Gráfico de Cox (adaptado de Himmelblau, 1996).	491
Figura 8.8. Gráfico de Cox para hidrocarbonetos (adaptado de Cox, 1923)	492
Figura 8.9. Esquema do gráfico do fator de compressibilidade em função de pressão e temperatura reduzidas para compostos com fator de compressibilidade crítico igual a 0,27 – leitura de pressões de vapor reduzidas.	493

Figura 8.10. Algoritmo para cálculo da pressão de vapor com uma equação de estado cúbica.....	502
Figura 8.11. Função objetiva dada pela equação 8.100 em função da pressão de vapor admitida.	503
Figura 8.12. $P_V = f(T)$ do n-butano: dados experimentais e valores calculados com equações de estado (adaptado de Sandler, 1999)....	503
Figura 8.13. Logaritmo da pressão reduzida em função do inverso da temperatura reduzida para alguns fluidos.....	510

Lista de tabelas

Tabela 8.1. Valores da temperatura e da pressão do ponto triplo para algumas substâncias.....	472
Tabela 8.2. Comparação entre dados experimentais da pressão no ponto triplo (P_T) e valores calculados com a equação de Wagner (equação 8.79) e diferença entre temperatura do ponto triplo (T_T) e temperatura mínima para validade dos parâmetros da equação de Wagner.....	474
Tabela 8.3. Comparação entre métodos estimativos da temperatura crítica (Jalowka e Daubert, 1986).....	476
Tabela 8.4. Características, limitações e restrições do método de Lydersen (Daubert, 1985; Reid et al., 1977, 1987).....	477
Tabela 8.5. Contribuições para o método de Lydersen.....	477
Tabela 8.6. Verificação da regra de Trouton.....	479
Tabela 8.7. Sumário dos métodos recomendados para estimativa de entalpia de vaporização (adaptado e ampliado partindo de Rechsteiner, 1990).....	480
Tabela 8.8. Precisão (em D%) dos métodos para estimativa de entalpia de vaporização (Rechsteiner, 1990).....	481
Tabela 8.9. Fatores KF para compostos orgânicos alifáticos e alicíclicos (Fishtine, 1963).....	482
Tabela 8.10. Valores de KF para compostos aromáticos com ligações de hidrogênio (Fishtine, 1963).....	484
Tabela 8.11. Valores do expoente n das equações 8.22 e 8.23 como uma função de $T_{b,r} = T_b/T_c$	484
Tabela 8.12. Valores das constantes das equações para pressão de vapor de Lee-Kesler (1975) e Brandani (1993) – equações 8.55, 8.59 e 8.60.....	494
Tabela 8.13. Equações para $\alpha_{c-polar}$ (Gupte e Daubert, 1985).....	495
Tabela 8.14. Parâmetros das equações 8.73 a 8.75 (Xiang, 2002).....	495
Tabela 8.15. Valores das constantes da equação 8.79.....	496
Tabela 8.16. Métodos recomendados para cálculo da pressão de vapor (Grain, 1990).....	497
Tabela 8.17. Comparação entre valores da pressão de vapor calculados (pelos métodos 1 e 2) e experimentais (Grain, 1990).....	500
Tabela 8.18. Referências relevantes sobre cálculo da pressão de vapor com equações de estado.....	504
Tabela 8.19. Recomendações acerca do uso de algumas equações para estimativa da pressão de vapor.....	507
Tabela 8.20. Métodos empíricos para cálculo do fator acêntrico.....	510
Tabela 8.21. Fator acêntrico e fator polar de Stiel calculados com dados de pressão de vapor cujas faixas de temperatura reduzida estão especificadas.....	513
Tabela 8.22. Trabalhos sobre quatro parâmetros e desenvolvimento de modelos baseados no teorema dos estados correspondentes.....	514

8.1. Regras das fases e condições de equilíbrio líquido-vapor de substâncias puras

A palavra fase é derivada do verbo grego φάση (fasi), que significa aspecto, afirmação, denúncia. Nas ciências físicas, a fase é um conjunto de estados de um sistema físico macroscópico que tem composição química e propriedades físicas (densidade, estrutura cristalina, índice de refração etc.) relativamente uniformes. Os exemplos mais familiares são as fases sólidas, líquidas e gasosas. Fases menos familiares incluem plasmas, condensados de Bose-Einstein e fermiônicos, superfluidos e supersólidos, e as fases paramagnéticas e ferromagnéticas dos materiais magnéticos.¹ O termo *fases* é, muitas vezes, usado para caracterizar estados da matéria, mas esse uso pode levar a confusões com estados termodinâmicos. Por exemplo, dois gases mantidos a diferentes pressões podem estar em diferentes estados termodinâmicos, mas no mesmo estado da matéria.

Assim, em Termodinâmica Química aplicada, especialmente na parte relacionada com equilíbrio líquido-vapor (e em outros tipos de equilíbrio, também), a palavra *fase* se refere à matéria que aparece em uma forma homogênea. Portanto, esse significado é de aspecto.²

A fase é uma parte de um sistema imiscível com relação às outras partes. Tal imiscibilidade pode ser causada por essa parte (fase) estar em um estado da matéria diferente das outras partes; por exemplo, um gás imiscível em um líquido.

Uma fase pode ser uma substância pura (estudada neste capítulo) ou então, pode ser uma mistura (objeto de estudo do próximo capítulo). No caso de misturas, observe a seguinte diferença: uma mistura de areia e sal não constitui uma fase, mas duas fases, cada uma das quais conservando suas próprias características macroscópicas, enquanto que uma mistura de água e álcool etílico, esta sim, forma uma única fase, porém de dois componentes, e essa fase apresenta suas próprias características, distintas das dos componentes puros (água e álcool). No caso de uma fase que seja uma mistura, seus vários constituintes químicos podem ou não fazer parte das outras fases.

No interior de uma fase, todos os pontos devem estar nas mesmas condições, e essas condições podem ser expressas como parâmetros intensivos que não dependem da quantidade de substância, como pressão P e temperatura T , ou por parâmetros extensivos proporcionais à quantidade de substância, como entropia S ou volume V (para mais detalhes sobre propriedades intensivas e extensivas, ver Capítulo 1).

Vamos rememorar os princípios termodinâmicos, vistos nos seus estudos anteriores de físico-química, os quais estabelecem as condições de equilíbrio de fases e, também, retomar os aspectos básicos do equilíbrio, descritos nos itens 3.3 a 3.5 do Capítulo 3.

Primeiramente, considere um sistema mantido a temperatura (T) e pressão (P) constantes. Sistemas como esses são usuais em experiências de laboratório, mesmo os didáticos, tais como em reações químicas nas quais os componentes se auto rearranjam quimicamente, eletrólise na qual o trabalho ocorre eletricamente, mudança de fase de uma substância pura no estado de líquido saturado que passa para o estado de vapor saturado. A situação mais próxima do estudado neste capítulo é o último exemplo. Vamos considerar, por uma questão de simplicidade, $Pd\tilde{v}$ o único termo que representa o trabalho realizado pelo sistema (como sempre, \tilde{v} é o volume molar, uma propriedade intensiva ou de ponto). Retomemos algumas relações e funções termodinâmicas vistas no Capítulo 1, agora expressas em quantidades intensivas. A primeira delas é $\tilde{g} = \tilde{u} + P\tilde{v} - T\tilde{s}$ (8.1) sendo \tilde{g} , \tilde{u} e \tilde{s} , respectivamente, energia livre de Gibbs (ou função de Gibbs), energia interna e entropia, todas elas em base molar. Então:

$$d\tilde{g} = d\tilde{u} + Pd\tilde{v} + \tilde{v}dP - Td\tilde{s} - \tilde{s}dT = \tilde{v}dP - \tilde{s}dT \quad (8.2)$$

¹ Para informações básicas sobre esses assuntos, consulte os *sites* (acessados em 29/1/2008):

<http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma>; http://en.wikipedia.org/wiki/Bose-Einstein_condensate;

http://en.wikipedia.org/wiki/Fermionic_condensate; <http://en.wikipedia.org/wiki/Superfluid>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Supersolid>; <http://en.wikipedia.org/wiki/Paramagnetism>; <http://en.wikipedia.org/wiki/Ferromagnetism>

² Esse significado é diferente, por exemplo, do adotado para as fases da Lua, que é o de repetição, ou melhor, de afirmação, pois as fases da Lua se repetem em uma sucessão regular de eventos.