

ta. Estes cálculos incluem os efeitos de hibridização. Desta forma, concluiu-se que sem considerar-se os efeitos de hibridização não é possível obter-se a geometria molecular correta.

5. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer as sugestões e incentivo recebidos do Dr. Yuji Takahata. Ao Centro de Computação da Universidade Estadual de Campinas pela disponibilidade de tempo computacional dispendido com nossos cálculos. Ao apoio financeiro recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico — CNPq (Proc. n.º 405560/86 - QU - FV).

6. REFERÊNCIAS

¹ Pauling, L.; "The Nature of Chemical Bond", 3th

ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960) p. 108-111.

² Pimentel, G.C.; Spratley, R.D.; "Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics", Holden-Day, San Francisco (1970) p. 162-163.

³ Maron, S.H.; Prutton, C.F.; "Principles of Physical Chemistry", 4th ed., Macmillan Company, New Yor (1967) p. 672-673.

⁴ McWeeny, R.; "Coulson's Valence", 3th ed., Oxford University Press (1979) p. 182-193.

⁵ Stewart, R.F.; *J. Chem. Phys.* (1970) 52, 431.

⁶ Mulliken, R.S.; *J. Chem. Phys.* (1955) 23, 1833, 1841.

⁷ Gillespie, R.J.; *Angew. Chem.* (1967) 10, 819.

⁸ Custodio, R.; Takahata, Y.; *Indian J. Chem.* (1985) 24A, 903.

⁹ Takahata, Y.; Eri, T.; I'Haya, Y.J.; *Chem. Phys. Lett.* (1974) 26, 557.

¹⁰ Orville-Thomas, W.J.; "Internal Rotation in Molecules", John Wiley & Sons, London (1974) p. 403-411.

EDUCAÇÃO

UMA APROXIMAÇÃO ALTERNATIVA AO ENSINO DE MISTURAS LÍQUIDAS BINÁRIAS IDEAIS*

Romeu C. Rocha-Filho e Dácio R. Hartwig

Departamento de Química — UFSCar — C. Postal 676; 13560-São Carlos (SP).

Recebido em 20/12/86; cópia revisada em 28/10/87

RESUMO

Um procedimento alternativo para o ensino do equilíbrio entre misturas líquidas binárias ideais e seus vapores, a uma dada temperatura, é apresentado. Este procedimento leva a uma equação alternativa, cuja existência, em geral, é ignorada nos livros textos. Tal equação permite que se visualize facilmente o papel desempenhado pela composição da fase líquida e pelas volatilidades dos dois líquidos na determinação da composição da fase vapor. O uso de uma aproximação qualitativa, antes da quantitativa, é fortemente advogado.

ABSTRACT

An alternative approach for the teaching of the equilibrium between ideal binary liquid mixtures and their vapors, at a certain temperature, is presented. This procedure leads to an alternative equation whose existence, in general, is ignored in textbooks. Such equation permits the student to readily see which role the liquid-phase composition and the volatilities of the two liquids play in determining the composition of the vapor phase. The use of a qualitative approach, prior to the quantitative one, is strongly advocated.

* Preliminarmente apresentado na 9ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Curitiba-PR, 1986), durante o 3º Encontro Nacional de Ensino de Química.

INTRODUÇÃO

O estabelecimento de uma relação entre a composição

da fase vapor e a composição da fase líquida, para o equilíbrio entre uma mistura líquida binária ideal de componentes voláteis e seus vapores, é fundamental para o entendimento do que ocorre nos sucessivos equilíbrios presentes numa coluna de destilação fracionada e, portanto, para o entendimento do próprio processo de destilação fracionada. Nos livros de Físico-Química¹⁻⁷, esta relação é geralmente apresentada na seguinte forma*, de acordo com o simbolismo recomendado pela IUPAC⁸:

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{x_B p_B^0}{x_B p_B^0 + x_C p_C^0} = \frac{x_B p_B^0}{p_C^0 + (p_B^0 - p_C^0) x_B} \quad (1)$$

onde y_B é a fração em mol da substância B na fase vapor, p_B a pressão parcial de equilíbrio da substância B sobre a mistura líquida binária, p a correspondente pressão total ($p = p_B + p_C$), x_B e x_C são as frações em mol das substâncias B e C na mistura líquida binária, e p_B^0 e p_C^0 as pressões de vapor de equilíbrio das substâncias B e C puras. A expressão para y_C , a fração em mol da substância C na fase vapor ($y_C = 1 - y_B$), é análoga àquela para B.

A equação 1 não é uma relação simples (proporcionalidade — direta ou inversa) entre grandezas e, assim, não permite que o aluno estabeleça claramente que relação existe entre a composição da fase vapor e a composição da fase líquida, bem como entre essa e a volatilidade relativa (p_B^0/p_C^0) das substâncias da mistura. Além disso, usualmente, os livros textos de Físico-Química (vide, por exemplo, as refs. 1 e 3) não abordam este equilíbrio, e os fatores nele envolvidos, do ponto de vista qualitativo, não permitindo, assim, que o aluno estabeleça um modelo qualitativo do processo subjacente.

Provavelmente devido a estas deficiências, misturas líquidas binárias ideais muito raramente são tratadas quantitativamente, nos livros textos de Química Geral¹⁰⁻²⁰, até se chegar a uma relação como a eq. 1 ou outra alternativa. Alguns destes livros^{11,18-20} nem mesmo discutem misturas ideais; apesar disso dois deles^{19,20} apresentam a técnica de destilação fracionada para a separação de líquidos voláteis. Cabe destacar que, dos textos de Química Geral, somente Russel¹⁵ apresenta uma equação, alternativa à equação 1, como será discutido. Por outro lado, três destes textos^{10,13,14}, apesar de tratarem de misturas ideais, em nenhum momento mencionam a destilação fracionada como técnica para separá-las.

Considerando que seria desejável que os alunos, mesmo a nível de Química Geral, pudessem efetivamente entender o processo de destilação fracionada, faz-se necessário que a este seja dado um tratamento quantitativo

apropriado, isto é, que se estabeleça uma equação que permita o cálculo da composição das sucessivas frações na coluna, mas que não tenha as deficiências da equação 1 (apontadas acima). Por outro lado, conforme advogado anteriormente por Hartwig e Folgueras-Domínguez²¹, faz-se necessário introduzir aspectos qualitativos, que permitam que o aluno possa visualizar como as diferentes grandezas envolvidas influem no processo e possa, inclusive, fazer previsões para diferentes situações. Neste trabalho, considerando o exposto, relata-se uma proposta de como abordar qualitativa e quantitativamente processos de equilíbrio entre misturas líquidas binárias ideais e seus vapores.

UMA APROXIMAÇÃO ALTERNATIVA

Visualiza-se uma mistura líquida binária ideal como aquela na qual todas as forças intermoleculares são iguais (não há interações preferenciais) e as moléculas das duas substâncias têm volumes aproximadamente iguais e estão aleatoriamente misturadas*. Conseqüentemente, a composição da fase vapor pode ser visualizada como dependente de somente dois fatores: a volatilidade de cada substância (dada pela pressão de vapor de cada substância líquida pura, numa dada temperatura) e a fração da área superficial, da mistura líquida, ocupada por moléculas de cada substância (dada pela fração em mol de cada substância, na mistura líquida, visto que ambos volumes moleculares são aproximadamente os mesmos).

Como já comentado, a dependência da composição da fase vapor com estes dois fatores não é explicitada, de modo claro e inequívoco, pela equação 1.

Aproximação Qualitativa Inicial

Atendendo ao recomendado por Hartwig e Folgueras-Domínguez²¹ é interessante que, antes da apresentação de qualquer equação, os alunos tornem-se aptos a prever qualitativamente qual seria a composição relativa da fase vapor para diferentes combinações dos dois fatores dos quais ela depende. Esta aptidão pode ser desenvolvida discutindo-se, para uma dada temperatura, qual é a relação entre as porções de B e C na fase vapor em casos como, por exemplo: a) $p_A^0 = p_C^0$ e $x_B > x_C$; b) $p_B^0 > p_C^0$ e $x_B = x_C$; c) $p_B^0 > p_C^0$ e $x_B > x_C$; etc.

Seja, por exemplo, o caso b, quando $p_B^0 > p_C^0$ e $x_B = x_C$. Primeiro, a fração da área superficial ocupada por moléculas de cada uma das duas substâncias é a mesma (pois, $x_B = x_C$), implicando que, deste ponto de vista, a tendência a evaporar é a mesma para ambas as substân-

* Note-se que, estritamente, nenhum desses livros textos¹⁻⁷ utiliza de modo coerente, conforme recomendado pela IUPAC⁸, a expressão 'mistura líquida ideal' em vez de 'solução ideal'. Uma discussão sobre os termos "mistura" e "solução" é encontrada em recente trabalho de Silva et al⁹.

* A inexistência de interações preferenciais corresponde à suposição de que $\Delta_{\text{mix}}H = 0$; mistura aleatória e tamanhos comparáveis correspondem à suposição de que $\Delta_{\text{mix}}S$ é dado pelo seu valor ideal. Para uma análise sobre desvios da idealidade devidos a $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$, vide a referência 22. Os desvios devidos às diferenças de tamanho molecular foram analisados, recentemente, por Kovac²³.

cias. Mas, visto que a volatilidade da substância B é maior que a da C (pois, $p_B^0 > p_C^0$), pode-se prever que a porção de B na fase vapor será maior que aquela de C ($y_B > y_C$).

Este tipo de análise deve ser feito para mais um ou dois casos análogos. Tão logo os alunos estejam aptos a analisar qualitativamente casos como aqueles apresentados, torna-se necessário conscientizá-los de que, embora eles tenham aptidão para analisar algumas misturas líquidas binárias ideais específicas e prever qualitativamente a relação entre as porções na fase vapor, em alguns casos tal previsão é impossível de ser feita. Isto acontece, por exemplo, para misturas nas quais $p_B^0 > p_C^0$ e $x_B < x_C$, e vice-versa. Neste caso, a tendência de B a evaporar é maior que aquela de C, do ponto de vista de volatilidade; mas, ao mesmo tempo, do ponto de vista da área superficial ocupada, a tendência de B a evaporar é menor que a de C. Conseqüentemente, é impossível prever qual terá a maior fração em mol na fase vapor, fazendo-se necessário dispor de uma aproximação quantitativa. Entretanto, de qualquer modo, o aluno pode prever que, em relação à fase líquida, nesse caso a fase vapor será mais rica em B (a substância mais volátil).

Aproximação Quantitativa

Uma relação quantitativa entre os vários fatores analisados pode ser obtida diretamente, por exemplo, usando-se a lei de Raoult e a lei dos gases ideais, como mostrado a seguir (entende-se que, previamente, a lei de Raoult tenha sido discutida com os alunos).

A pressão de vapor das substâncias B e C sobre uma mistura líquida binária ideal é dada pela lei de Raoult como:

$$p_B = x_B p_B^0 \quad (2) \quad \text{e} \quad p_C = x_C p_C^0 \quad (3)$$

Mas, considerando-se B e C na fase vapor como gases ideais, tem-se:

$$p_B = n_B^v \frac{RT}{V} \quad (4) \quad \text{e} \quad p_C = n_C^v \frac{RT}{V} \quad (5)$$

onde n_B^v e n_C^v são as quantidades de substância* de B e C na fase vapor, R é a constante dos gases, T a temperatura termodinâmica e V o volume ocupado pela fase vapor.

A partir destas expressões pode-se então, obter a seguinte relação:

$$\left(\frac{n_B^v}{n_C^v} \right) = \left(\frac{x_B}{x_C} \right) \left(\frac{p_B^0}{p_C^0} \right) \quad (6)$$

* O nome oficial desta grandeza no Brasil é quantidade de matéria²⁴. A editoria de Química Nova prefere que se use a expressão quantidade de substância²⁵.

a qual, se multiplicada e dividida pela quantidade de substância total na fase vapor, pode ser escrita na forma:

$$\left(\frac{y_B}{y_C} \right) = \left(\frac{x_B}{x_C} \right) \left(\frac{p_B^0}{p_C^0} \right) \quad (7)$$

Esta última relação mostra que, para uma mistura líquida binária ideal, a composição relativa da fase vapor em equilíbrio com a fase líquida (y_B/y_C) depende diretamente da composição relativa da fase líquida (x_B/x_C) e da volatilidade relativa (p_B^0/p_C^0), numa dada temperatura. Na aproximação qualitativa a composição relativa seria visualizada como sendo a área superficial relativa ocupada por moléculas de dada substância. Agora, composição e volatilidade relativas maiores que um implicam numa maior tendência a evaporar (e vice-versa) dos pontos de vista da composição (fração da área superficial ocupada) e da volatilidade, respectivamente.

A equação 7, precedida de uma aproximação qualitativa, claramente permite que os alunos visualizem como os diferentes fatores determinam a composição relativa da fase vapor, o que não ocorre com a equação mais comumente usada (eq. 1). Por outro lado, a equação 7 fornece a razão entre y_B e y_C , enquanto que a equação 1 fornece y_B diretamente; entretanto, se os valores de y_B e y_C são necessários, eles podem ser facilmente obtidos, visto que $y_B + y_C = 1$.

Conforme já comentado, a maioria dos livros textos de Físico-Química contém a equação 1. Cabe ressaltar, entretanto, que o livro de Macedo⁵ contém tanto a equação 1 como a equação 7, sendo que esta última é obtida a partir da primeira e é usada para mostrar que o vapor é sempre mais rico na substância mais volátil (vide abaixo). Por outro lado, o livro de Russel²⁶ é o único entre os livros textos de Química Geral consultados¹⁰⁻²⁰ que contém uma expressão quantitativa para a composição relativa da fase vapor, sendo esta a expressão alternativa (equação 7) aqui recomendada. Ademais, Russel²⁶ deduz esta equação alternativa de modo diferente daquele aqui relatado, a partir da lei de Raoult e da lei de Dalton das pressões parciais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aproximação às composições da fase vapor sobre misturas líquidas binárias ideais aqui descrita, embora algo simplificada, é muito mais efetiva do que aquela classicamente usada. Esta tem a vantagem de apresentar relações diretas entre a composição relativa da fase líquida — área superficial relativa (x_B/x_C), a volatilidade relativa das substâncias (p_B^0/p_C^0) e a composição relativa da fase vapor (y_B/y_C). Além disso, a equação 7 é, do ponto de vista mnemônico, muito melhor que a equação 1, já que todas as grandezas no numerador e todas aquelas no denominador referem-se a somente uma das substâncias, B e C, respectivamente.

Cabe, ainda, destacar que a aproximação aqui apresentada pode ser bastante útil na promoção do entendimento do processo de destilação fracionada de uma mis-

tura líquida binária de componentes voláteis. A equação 7 pode ser utilizada para calcular diretamente as composições relativas ao longo dos sucessivos pratos da coluna de destilação (não se esquecendo que p_B^0/p_C^0 pode variar, pois T varia). Além disso, a aproximação qualitativa aqui descrita permite que se preveja aproximadamente como a composição da fase vapor irá mudando com a composição da fase líquida para os sucessivos equilíbrios líquido/vapor ao longo da coluna.

A equação 7 pode ser rearranjada de modo a permitir expressar quantitativamente a regra comum: "a fase vapor de uma mistura líquida binária ideal, a uma dada temperatura, é sempre relativamente mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida", isto é:

$$\left(\frac{y_B/y_C}{x_B/x_C}\right) = \frac{p_B^0}{p_C^0} \quad (8)$$

Ressalte-se, finalmente, que em pesquisa recentemente concluída por um dos autores deste trabalho (D.R.H.) constatou-se que alunos do 3º ano do 2º Grau, ao tomarem contato simultaneamente com as equações 1 e 7 (através de um texto sobre misturas líquidas binárias ideais), demonstraram uma preferência significativa pelo uso da equação 7. Constatou-se, também, que esta propicia com muito maior intensidade a correta resolução de problemas (tanto numéricos como conceituais/qualitativos) na ausência da fórmula expressa matematicamente; em outras palavras, constatou-se que a equação 7 causa menor dependência no seu uso do que a equação 1. Oportunamente, tais resultados deverão ser relatados de modo detalhado.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se aos anônimos assessores, especialmente ao Assessor nº 2, os comentários que contribuíram para que o trabalho fosse reescrito de uma perspectiva mais adequada, e correta.

REFERÊNCIAS

- ¹ Castellan, G.; "Fundamentos de Físico-Química"; trad. de C.M.P. dos Santos e R.B. Farias; Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro (1986); p. 318.
- ² Guerasimov, Ya.; Dreving, V.; Eriomin, E.; Kiselev, A.; Lebedev, V.; Panchenkov, G.; Shliguin, A.; "Curso de Química Física"; trad. de G.E. Guerrero; Mir; Moscou (1977); Vol. 1, p. 193.
- ³ Atkins, P.W.; "Physical Chemistry", 2ª ed.; Freeman; S. Francisco (1982); p. 238.

- ⁴ Macedo, H.; Luiz, A.M.; "Problemas de Termodinâmica Básica: Física e Química", Edgard Blücher; São Paulo (1976); p. 212.
- ⁵ Macedo, H.; "Físico-Química I", Guanabara Dois; Rio de Janeiro (1981); p. 378-379.
- ⁶ Alberty, R.A.; Farrington, D.; "Physical Chemistry", 5ª ed., Wiley; Nova Iorque (1979); p. 103.
- ⁷ Laidler, K.J.; Meiser, J.H.; "Physical Chemistry", Benjamin/Cummings; Menlo Park (1982); p. 218.
- ⁸ Whiffen, D.H. (Ed.); "IUPAC's Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", Pergamon; Oxford (1979).
- ⁹ Silva, R.R. da; Rocha-Filho, R.C.; Tunes, E. Tolentino, M.; *Ci. e Cult.* (1986) 38, 2028.
- ¹⁰ Mahan, B.H.; "Química: um curso universitário"; trad. de E. Giesbrecht et al.; Edgard Blücher; São Paulo (1972).
- ¹¹ O'Connor, R.; "Fundamentos de Química"; trad. de E. Tfouni; Harper & Row; São Paulo (1977).
- ¹² Bueno, W.A.; Leone, F.A.; Degrève, L.; Boodts, J.F.C.; "Química Geral", McGraw-Hill; São Paulo (1978).
- ¹³ Masterton, W.L.; Slowinski, E.J.; "Química Geral Superior", 4ª ed.; trad. de D.C. Dias Neto e A.F. Rodrigues; Interamericana; Rio de Janeiro (1978).
- ¹⁴ Quagliano, J.V.; Vallarino, L.M.; "Química", 3ª ed.; trad. de A. Espínola; Guanabara Dois; Rio de Janeiro (1979).
- ¹⁵ Russel, J.B.; "Química Geral"; trad. de G. Vicentini et al.; McGraw-Hill; São Paulo (1982).
- ¹⁶ Brady, J.E.; Humiston, G.E.; "Química Geral", 2ª ed.; trad. de C.M.P. dos Santos e R.B. Faria; Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro (1986).
- ¹⁷ Bailar Jr., J.C.; Moeller, T.; Kleinberg, J.; Guss, C.O.; Castellion, M.E.; Metz, C.; "Chemistry", Academic Press; Nova Iorque (1978).
- ¹⁸ Brescia, F.; Mehlman, S.; Pellegrini, F.C.; Stambler, S.; "Chemistry: a modern introduction", W.B. Saunders; Filadélfia (1978).
- ¹⁹ Ebbing, D.D.; "General Chemistry", Houghton Mifflin; Boston (1984).
- ²⁰ McQuarrie, D.A.; Rock, P.A.; "General Chemistry", W.H. Freeman; Nova Iorque (1984).
- ²¹ Hartwig, D.R.; Folgueras-Domínguez, S.; *Quim. Nova* (1985) 8, 116.
- ²² Berry, R.S.; Rice, S.A.; Ross, J.; "Physical Chemistry", Wiley; Nova Iorque (1980); Cap. 25.
- ²³ Kovac, J.; *J. Chem. Educ.* (1985) 62, 1090.
- ²⁴ INMETRO — Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; "Regulamentação metrológica e quadro geral de unidades de medida", 3ª ed., INMETRO; Xerém-RJ (1985).
- ²⁵ Vichi, E.J.S.; Chagas, A.P.; Gushiken, Y.; *Quim. Nova* (1987) 10, 39.
- ²⁶ Ref. 15, p. 366.