

QUANTIDADES PARCIAIS MOLARES

META

Determinar o volume molar parcial de uma mistura binária de água/etanol pela medida de diferentes composições da mistura.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

ver que na preparação de misturas de dois ou mais componentes o volume final da solução não necessariamente é a simples soma dos volumes parciais de cada componente. E que esse comportamento é facilmente observável no estudo de um conceito muito importante em termodinâmica que é o volume molar parcial dos componentes de uma mistura.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer os conceitos básicos da termodinâmica e sua primeira lei.



(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

A maioria dos processos químicos envolve soluções, o que nos faz lidar com misturas de diferentes substâncias mesmo misturas o qual os componentes não reajam entre si. Por isso o tratamento termodinâmico de mistura é de máxima importância na compreensão desses sistemas. Compreensão.

Na descrição de uma mistura é mais vantagem expressá-la pela razão do número de mols de cada componente em relação ao número total de mols. Então, uma mistura binária formada por duas espécies A e B, a solução terá n_A mols de uma substância A e n_B mols de uma substância B, A relação entre o número de mol de um gás e o número total de mol da mistura é conhecida por fração molar. A *fração molar* da substância A o qual designaremos como x_A é escrita como:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, n_T = n_A + n_B \quad (\text{Eq.1})$$

Da mesma forma podemos escrever a fração molar para a substância B como x_B :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{Eq.2})$$

A fração molar é uma relação entre um valor parcial e um valor total; por isso, a soma das frações molares será sempre igual à unidade. Dessa maneira:

$$x_A + x_B = 1 \quad (\text{Eq.3})$$

Podemos generalizar as afirmações acima para uma solução contendo N componentes, o que nos leva a:

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (\text{Eq.4})$$

A descrição da fração molar nos será extremamente útil durante a realização dos cálculos em nosso experimento e na descrição das grandezas parciais molares.

Exemplo: A partir de uma mistura de 2 mol de água e 1,5 mol de Metanol, determine:

– O número total de mols da mistura (n_T).

A partir da Eq. 1, temos que:

$n_T = n_{\text{água}} + n_{\text{MeOH}}$, onde $n_{\text{água}}$ é número de mols de água e n_{MeOH} número de mols de metanol.

Substituindo os valores, temos:

$$n_T = 2 \text{ mol} + 1,5 \text{ mol} = 3,5 \text{ mol}$$

– A fração molar de água $x_{\text{água}}$;

A partir da Eq. 2 podemos calcular a fração molar de água:

$$x_{\text{água}} = \frac{n_{\text{água}}}{n_T} = \frac{2 \text{ mol}}{3,5 \text{ mol}} = 0,57$$

– A fração molar de metanol x_{MeOH} ;

Da mesma maneira que fizemos para calcular $x_{\text{água}}$, utilizamos a Eq.2 para calcular x_{MeOH} :

$$x_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}}}{n_T} = \frac{1,5 \text{ mol}}{3,5 \text{ mol}} = 0,43$$

Lembre-se que $x_{\text{água}} + x_{\text{MeOH}} = 1$,

Auto-Teste: A partir de uma mistura de 3,0 mols de água e 3,4 mols de etanol determine:

- O número total de mols da mistura (n_T);
- A fração molar de água ($x_{\text{água}}$);
- A fração molar de metanol (x_{EtOH});

Resp: 6,4 mols; 0,47; 0,53

VOLUME PARCIAL MOLAR (\bar{V})

De maneira geral, podemos dizer que uma grandeza parcial molar é a contribuição (por mol) que uma substância faz a uma propriedade total da mistura. A grandeza parcial molar que melhor ilustra esse conceito é a o **volume parcial molar** de uma substância. Temos que ter em mente que apesar de 1 mol de uma substância, quando pura, ter o seu volume característico, 1 mol dessa mesma substância quando parte de uma mistura com outra substância pode contribuir diferentemente para o volume total da mistura. A princípio isso pode parecer estranho; pois como pode uma substância que ocupa um dado volume quando misturada a outra pode resultar numa contribuição diferente ao volume total da mistura? Temos que levar em conta que a moléculas interagem de modo distinto quando estão na sua forma pura e nas misturas.

Volumes parciais molares são grandezas muito apropriadas para tratamento de misturas reais, incluindo soluções, o qual os volumes dos componentes iniciais não se comportam de maneira linear a contribuição ao volume final.

Para um sistema binário composto por componentes A e B, o volume parcial molar do componente A é dado por:

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \quad (\text{Eq.5})$$

Sendo V o volume total, n_A o número de mols de A. O volume parcial de A é então a variação do volume por mol de A adicionado quando uma quantidade infinitesimal de A é adicionado a solução a pressão e temperatura constantes.

O volume total de solução binária é determinado pela adição de quantidades de cada componente:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (\text{Eq.6})$$

Sendo \bar{V}_A e \bar{V}_B os volumes parciais molares de A e B, respectivamente.

O volume total de uma solução molar ($n_T=1$) pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\bar{V} = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B \quad (\text{Eq.7})$$

Onde x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B.

É possível então determinar o volume parcial molar de componentes de uma mistura e então determinar o volume total molar da solução (Eq.6) ou qualquer quantidade presente na solução (Eq.7).

MEDIDA DA DENSIDADE DE UMA SOLUÇÃO

O picnômetro (do grego *puknos* que significa densidade) é um instrumento de precisão para medir volume constituído de duas partes: um frasco e uma tampa. Esse instrumento é construído de maneira que seu volume não varie e utilizado para medir a densidade das soluções.

O frasco possui uma abertura na parte superior para a introdução de líquidos ou sólidos o qual pode ser fechado por uma tampa esmerilhada, provida de um orifício capilar longitudinal, o qual permite eliminar o excesso de líquido presente no seu interior, sendo assim possível medir o volume de maneira exata. Veja Figura 1.

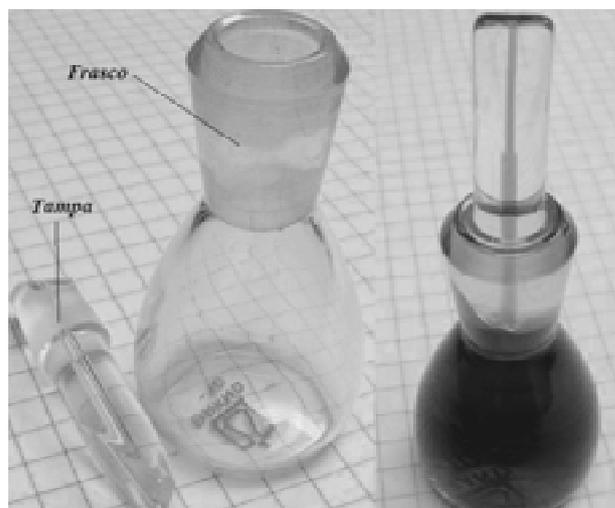


Figura 1: Picnômetros cheio e vazio.

Por possuir um volume exato, é possível com o auxílio de uma balança analítica determinar a densidade \tilde{n} de um líquido, a partir da equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq.8})$$

Sendo \tilde{n} a razão entre a massa m do líquido por seu volume V .

Lembre-se que a densidade é uma característica física fundamental de qualquer amostra de matéria, com valores específicos para cada substância.

As densidades dos líquidos sofrem influência da temperatura, como se pode ver na Figura 2 o gráfico da variação de densidade em função da temperatura para a água. No entanto, neste experimento desconsideraremos esse efeito para facilitar na hora dos cálculos, além do que durante o experimento consideraremos que não haja grandes variações de temperatura.

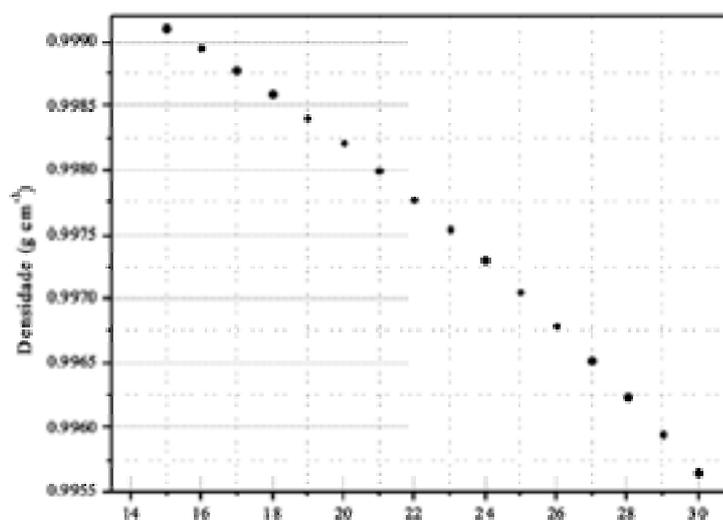


Figura 2: Densidade da água em diferentes temperaturas.

Exemplo: Uma solução foi preparada pela mistura de 36 mL água e 23 mL de Etanol.

Considerando a massa molar $MM_{\text{água}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade da água $\rho_{\text{EtOH}} = 0,997 \text{ g mL}^{-1}$ e do etanol $MM_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$: $\rho_{\text{água}} = 0,789 \text{ g mL}^{-1}$; determine:

– O número total de mols da mistura (n_T)

A partir da Eq. 1, vemos que é necessário encontrar o número de mols de cada componente, dessa forma, para a água:

$$n_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{MM_{\text{água}}};$$

E para o etanol:

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{m_{\text{EtOH}}}{MM_{\text{EtOH}}}$$

No entanto não dispomos da massa de cada componente da mistura, mas temos os valores de suas densidades. Assim, utilizando da Eq.8, reescrevemos as equações para o número de mols de água e etanol da seguinte maneira:

$$n_{\text{água}} = \frac{\rho_{\text{água}} \cdot V_{\text{água}}}{MM_{\text{água}}} \text{ e } n_{\text{EtOH}} = \frac{\rho_{\text{EtOH}} \cdot V_{\text{EtOH}}}{MM_{\text{EtOH}}},$$

Substituindo os valores de cada termo encontramos o número de mols de água e etanol como 1,99 mol e 0,39 mol, respectivamente. Para calcular o número de mols da mistura:

$n_T = n_{\text{água}} + n_{\text{EtOH}}$, onde é número de mols de água e n_{MeOH} número de mols de metanol.

Assim $n_T = 2,38$

– A fração molar de água $x_{\text{água}}$;

A partir da Eq. 2 podemos calcular a fração molar de água:

$$x_{\text{água}} = \frac{n_{\text{água}}}{n_T} = \frac{1,99 \text{ mol}}{2,38 \text{ mol}} = 0,84$$

– A fração molar de metanol x_{MeOH} ;

Da mesma maneira que fizemos para calcular $x_{\text{água}}$, utilizamos a Eq.2 para calcular x_{MeOH} :

$$x_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}}}{n_T} = \frac{0,39 \text{ mol}}{2,38 \text{ mol}} = 0,16$$

Lembre-se que $x_{\text{água}} + x_{\text{MeOH}} = 1$,

Auto-Teste Uma solução foi preparada pela mistura de 12 mL água e 42 mL de Etanol. Determine:

– O número total de mols da mistura (n_T);

- A fração molar de água ($X_{\text{água}}$);
 - A fração molar de metanol (X_{EtOH});
- Resp: 1,38 mols; 0,48; 0,52

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Equipamentos e Reagentes exigidos
- Picnômetro
- Balança analítica
- Termômetro
- Água destilada
- Etanol (ou qualquer outro solvente orgânico)

CALIBRAÇÃO DO VOLUME DO PICNÔMETRO

Para a calibração do picnômetro inicialmente este deve estar limpo e seco. É importante que as tampas não sejam trocadas de frasco, pois cada um possui sua tampa específica. Pese o conjunto (frasco + tampa) numa balança analítica e anote a massa.

Agora, preencha-o completamente com água destilada (Verifique a temperatura da água, pois com esse valor será utilizado para encontrar a densidade). Tape o frasco com sua tampa. Note que a água presente no interior do frasco ocupará completamente o tubo capilar presente na tampa, deixando que o excesso de água escoe para fora do picnômetro. Isso nos garante que o líquido ocupará exatamente o volume mesmo. Seque o exterior do picnômetro, inclusive as reentrâncias da boca do frasco, com papel toalha para evitar que qualquer quantidade extra de líquido influencie na massa do sistema. Assegure-se que a tampa esteja firmemente atada ao frasco. Pese o sistema (picnômetro + água) e anote em seu caderno.

Para melhor organizar seus dados tome como exemplo a Tabela 3.

Repita o procedimento por pelo menos mais duas vezes e utilize o valor médio como volume do picnômetro. Após cada medida limpe e seque o picnômetro com o auxílio de acetona.

Tabela 3: Valores da massa de água presente no picnômetro para cálculo de seu volume.

| | Massa do picnômetro seco (g) (M_{ps}) | Massa do picnômetro preenchido (g) ($M_{ps+água}$) | Massa de água ($M_{água}$) | Volume do picnômetro (mL) |
|---------------|--|---|------------------------------|---------------------------|
| Experimento 1 | | | | |
| Experimento 2 | | | | |
| Experimento 3 | | | | |

PREPARAÇÃO DAS MISTURAS (ÁGUA + ETANOL)

Prepare aproximadamente 100 mL de soluções de água e etanol nas seguintes proporções em volume: 80/20, 60/40, 50/50 e 20/80. Você pode se utilizar da bureta para medir o volume exato de cada componente na mistura. Armazene as mesmas em balões volumétricos de 100mL. Não se esqueça de etiquetar cada frasco com a respectiva composição. Deixe os balões por alguns minutos descansando para que atinja o equilíbrio da solução.

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS SOLUÇÕES

Do mesmo modo que foi feito para determinar o volume do picnômetro com água, agora repita o procedimento para as 4 soluções de água/etanol e também com álcool puro. Para um melhor resultado, antes de pesar picnômetro com a solução, enxágüe o seu interior com um pouco da solução de estudo. Não se esqueça de secá-los antes de pesar, pois isso pode acarretar desvios nos cálculos de densidade da solução.

Organize os valores em uma tabela, como a mostrada abaixo:

Tabela 4: Valores de massa da mistura de água/etanol em diferentes proporções.

| Solução (água/etanol) | Massa do picnômetro seco (g) (M_{pic}) | Massa do picnômetro preenchido (g) ($M_{pic+miz}$) | Massa da mistura (M_{miz}) |
|--------------------------|---|---|-----------------------------------|
| 80/20 | | | |
| 60/40 | | | |
| 50/50 | | | |
| 20/80 | | | |

CÁLCULOS

DETERMINAÇÃO DO VOLUME DO PICNÔMETRO

A partir dos dados inseridos na Tabela 3, calcule o volume exato do picnômetro usando a densidade da água na temperatura medida. Primeiramente precisamos encontrar a massa de água, para isso, subtraia a massa do picnômetro seco da massa do picnômetro preenchido:

$$M_{água} = M_{pic+água} - M_{pic} \quad (\text{Eq.9})$$

Com o valor da massa de água, podemos calcular o volume do picnômetro considerando a Eq 8, sendo a densidade da água na temperatura em que foi feito o experimento (Utilize a Figura 2 para encontrar a densidade adequada).

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CADA SOLUÇÃO

De maneira semelhante ao que fizemos para determinar o volume do picnômetro, aqui encontraremos as densidades das soluções preparadas. Com os valores da massa das soluções já calculadas e organizadas na Tabela 4, podemos com o uso da Eq.8 e o volume do picnômetro determinado no item anterior, determinar a densidade de cada solução. Escreva os valores determinado em uma tabela:

Tabela 5: Valores de densidade de cada solução.

| | Massa do picnômetro seco (g) (M_{pic}) | Massa do picnômetro preenchido (g) ($M_{pic+solu}$) | Massa de água (M_{agua}) | Volume do picnômetro (mL) |
|---------------|--|---|------------------------------|---------------------------|
| Experimento 1 | | | | |
| Experimento 2 | | | | |
| Experimento 3 | | | | |

Exemplo: Um picnômetro limpo, seco e vazio de massa 27.4201 g foi pesado em uma balança analítica. Quando preenchido por um líquido desconhecido seu valor foi de 39,2701 g. Quando preenchido com água destilada, seu peso foi de 37,4811. A temperatura do laboratório durante o experimento era de 23 °C. A partir dessas informações calcule a densidade do líquido desconhecido.

NOTA: Lembre-se que esses os valores aqui apresentados são apenas um exemplo, e os dados obtido durante seu experimento podem ser diferentes!!

Resolução: A partir dessas informações podemos colocá-las numa tabela para melhor visualização:

Tabela 1: Dados experimentais para calculo da densidade de um líquido desconhecido.

| Composição do Sistema | Massa (g) |
|---|-----------|
| Massa do Picnômetro seco e vazio (M_{pic}) | 27,4201 |
| Massa do picnômetro + líquido desconhecido ($M_{pic+desu}$) | 39,2701 |
| Massa do líquido desconhecido ($M_{desu} = M_{pic+desu} - M_{pic}$) | 11,8500 |
| Massa do picnômetro + água ($M_{pic+agua}$) | 37,4811 |
| Massa da água ($M_{desu} = M_{pic+agua} - M_{pic}$) | 10,0610 |

Para determinar a densidade do líquido, primeiro temos que calcular o volume do picnômetro. Pela diferença de massa entre o picnômetro vazio e ele preenchido por água, vemos que a massa de água presente em seu interior é de 10,0610 g a uma temperatura de 23 °C. Com auxílio do gráfico de densidade da água (Figura 2) em função da temperatura encontramos que a densidade da água a 23 °C é 0,99754 g mL⁻¹. De posse desses valores rearranjamos a Eq. 8 para calcular o volume do picnômetro:

$$V_{pic} = \frac{m_{água}}{\rho_{água}}$$

$$V_{pic} = \frac{10,0610 \text{ g}}{0,99754 \text{ g mL}^{-1}} = 10,0858 \text{ mL}$$

Agora que sabemos o volume do picnômetro V_{pic} e a massa do líquido desconhecido (calculado pela diferença de massa entre o picnômetro vazio e ele preenchido mesmo), podemos calcular a densidade do líquido desconhecido:

$$\rho_{desc} = \frac{m_{desc}}{V_{pic}}$$

$$\rho_{desc} = \frac{11,8500 \text{ g}}{10,0858 \text{ mL}} = 1,1749 \text{ g mL}^{-1}$$

DETERMINAÇÃO DO VOLUME MOLAR

Com os dados da fração molar e densidade de cada mistura podemos determinar o volume molar das soluções. Para isso precisamos calcular a massa molar média da mistura $MM_{média}$, utilizando para isso a Eq.15:

$$MM_{média} = x_{água} \cdot MM_{água} + x_{EtOH} \cdot MM_{EtOH} \quad (\text{Eq.15})$$

Que correlaciona a contribuição da massa molar de cada componente da mistura através da sua fração molar. Sendo $MM_{água} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ e $MM_{EtOH} = 46 \text{ g mol}^{-1}$.

Agora podemos finalmente determinar o volume molar a partir da Eq.16:

$$V_{molar} = \frac{MM_{EtOH}}{\rho} \quad (\text{Eq.16})$$

Organize todos os valores de volume molar e massa molar média como na Tabela 5:

Tabela 5: Massa molar média e Volume molar de misturas de água/etanol em diferentes razões.

| Solução (água/etanol) | Fração molar de água $x_{água}$ | Fração molar de etanol x_{EtOH} | Massa molar média $MM_{média}$ (g mol ⁻¹) | Volume molar V_{molar} (mL mol ⁻¹) |
|--------------------------|---------------------------------------|---|---|--|
| água | 1 | 0 | — | |
| 80/20 | | | | |
| 60/40 | | | | |
| 50/50 | | | | |
| 20/80 | | | | |
| etanol | 0 | 1 | — | |

GRÁFICO DO VOLUME MOLAR DA MISTURA VS. FRAÇÃO MOLAR DO COMPONENTE

Desenhe o gráfico de V_{molar} vs. x_{EtOH} . Utilize o espaço reservado na Figura 3 (logo abaixo) para construir o gráfico a partir dos dados presentes na tabela 5.

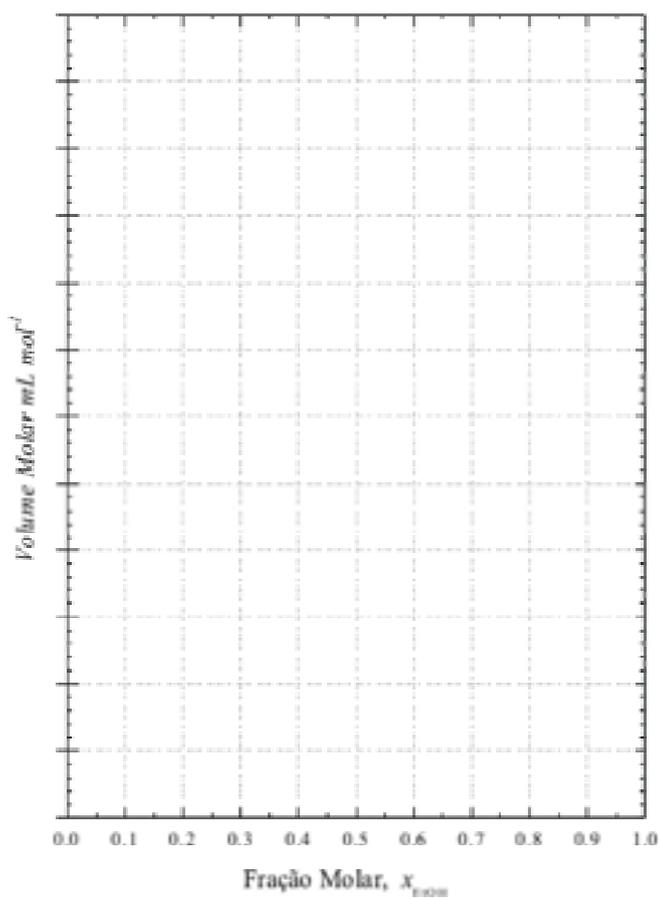


Figura 3: gráfico de V_{molar} vs. x_{EtOH} .

Para obter o volume molar parcial da água em para uma dada fração molar de etanol utiliza-se do método da tangente. Veja Figura 4 de um gráfico de V_{molar} vs. x_B , de uma mistura de dois componentes A e B.

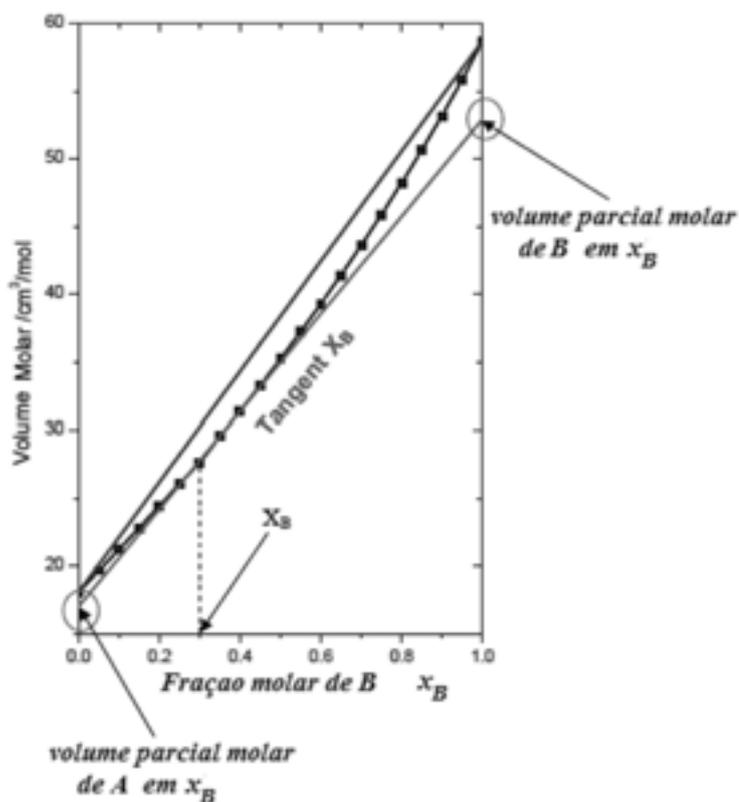


Figura 4: gráfico de V_{molar} vs. x_B para uma mistura binária.

O volume molar parcial do componente A (Água) em uma dada fração molar do solvente B (etanol) pode ser obtido da intersecção em $x_B = 0$ pela da reta tangente a um dado valor de x_B e o volume molar parcial do componente B pela intersecção em $x_B = 1$.

CONCLUSÃO

Nesta aula vimos que na preparação de misturas de dois ou mais componentes o volume final da solução não necessariamente é a simples soma dos volumes parciais de cada componente. E que esse comportamento é facilmente observável no estudo de um conceito muito importante em termodinâmica que é o volume molar parcial dos componentes de uma mistura. Que pode se estender para outras propriedades parciais molares

como o potencial químico, que será extremamente útil no estudo mais aprofundado da termodinâmica.

RESUMO

A aula começa desenvolvendo o conceito de fração molar de dois ou mais de componentes de uma mistura, o que nos proporciona uma ferramenta muito útil para os cálculos de volume molar. Em seguida, vimos todo o procedimento de preparação de soluções em diferentes proporções entre água e etanol para então com o auxílio do picnômetro calcular a densidade de cada solução. Esses valores foram utilizados na determinação do Volume Molar de cada solução, que foi usado para a construção de um gráfico que correlaciona Volume Molar com a fração molar de um dos componentes. Esse gráfico é especialmente importante, pois pelo uso da tangente em cada ponto da curva é possível determinar o volume molar parcial de cada componente para diferentes composições. .



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos o comportamento da miscibilidade de dois componentes parcialmente miscíveis em função da temperatura.



REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**, 1 ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro: Editora S.A., 1979.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**, 4 ed. São Paulo: Editora Blucher, 1995.
- BALL, D. W. **Físico Química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- KOTZ, J. C.; TREICHEL. **Químicas e Reações Químicas**. P. Jr, 3 ed, v. 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 2003..