

Pressão de Vapor

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1	A pressão de vapor	1
1.1	A origem da pressão de vapor	1
1.2	A volatilidade e as forças intermoleculares	1
1.3	A variação da pressão de vapor com a temperatura	2
1.4	A ebulição	3
2	As misturas binárias	4

1 A pressão de vapor

Uma substância pode existir em diferentes fases, isto é, diferentes formas físicas. As fases de uma substância incluem as formas sólido, líquido e gás. Elas também incluem as diferentes formas de sólido, como as fases diamante e grafita do carbono. Em apenas um caso – o do hélio – existem duas formas líquido da mesma substância. A conversão de uma substância de uma fase em outra, como a fusão do gelo, a vaporização da água ou a conversão da grafita em diamante, é chamada de **transição de fase**.

1.1 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 (os traços de vapor de mercúrio presente são desprezíveis). 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 água líquida presente. 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 (Tabela 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. 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

TABELA 1 Valores de pressão de vapor em 25 °C

Substância	P _{vap} /Torr
metanol	120
benzeno	95
etanol	59
tolueno	30
água	24
mercúrio	$1,7 \times 10^{-3}$

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.

1.2 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 dimetil-éter e etanol, cujas fórmulas moleculares são iguais, C₂H₆O. Como esses compostos têm o mesmo número de elétrons, espera-se que eles tenham interações de London semelhantes e, portanto, pressões de vapor semelhantes. Porém, 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 295 K é 6,6 kPa, enquanto o valor para o dimetil-éter é 538 kPa. Como resultado dessas diferenças, o etanol é um líquido na temperatura e pressão normais e o dimetil-éter é um gás.

PONTO PARA PENSAR

Por que o mercúrio tem pressão de vapor tão baixa na temperatura normal?

EXEMPLO 1 Comparação da pressão de vapor de dois líquidos

Compare a pressão de vapor dos pares de líquidos.

- Tetrabromometano, CBr_4 , e tetracolorometano, CCl_4 .
- Acetaldeído, CH_3CHO , e propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Etapa 1. Compare as forças intermoleculares.

O tetrabromometano e o tetracolorometano ligam-se predominantemente por interações dipolo induzido-dipolo induzido na fase líquida. Entretanto, o tetrabromometano é mais pesado e, por isso, possui menor pressão de vapor.

Etapa 2. Compare as forças intermoleculares.

O acetaldeído liga-se predominantemente por ligações dipolo-dipolo na fase líquida, enquanto o propano liga-se por ligações dipolo induzido-dipolo induzido, mais fracas. Assim, o propano possui maior pressão de vapor.

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

1.3 A variação da pressão de vapor com 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. A Figura 1 mostra como a pressão de vapor de alguns líquidos varia com a temperatura.

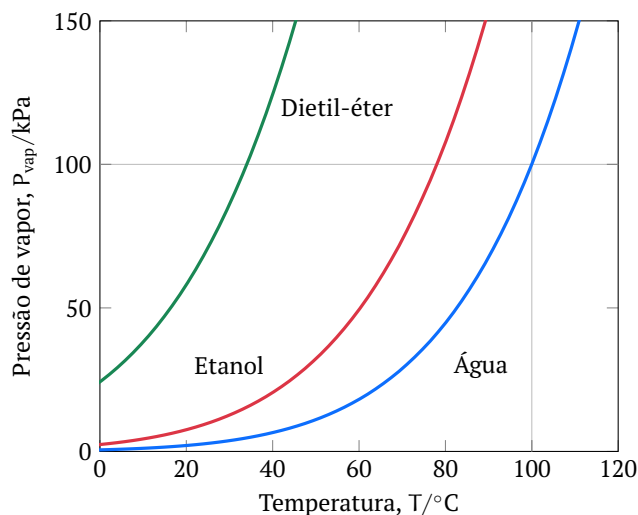


FIGURA 1 A pressão de vapor dos líquidos aumenta rapidamente com a temperatura, como se pode ver nos casos do dietiléter (verde), etanol (vermelho), e água (azul). O ponto de ebulição normal é a temperatura em que a pressão de vapor é 1 atm (101,325 kPa). Observe que a curva do etanol, que tem entalpia de vaporização maior do que o benzeno, aumenta mais rapidamente do que a do benzeno, como predito pela equação de Clausius-Clapeyron (Equação 1).

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. Por exemplo, o ponto em 80°C e $0,47\text{ atm}$ no diagrama de fases da água está na linha que limita as fases líquido e vapor (Figura 2), logo, sabemos que a pressão de vapor da água líquida em 80°C é $0,47\text{ atm}$. Da mesma forma, a linha que limita as fases sólido-vapor mostra como a pressão de vapor do sólido varia com a temperatura.

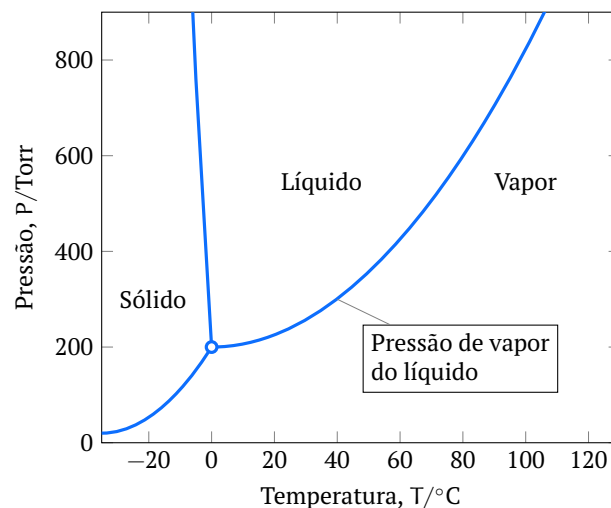


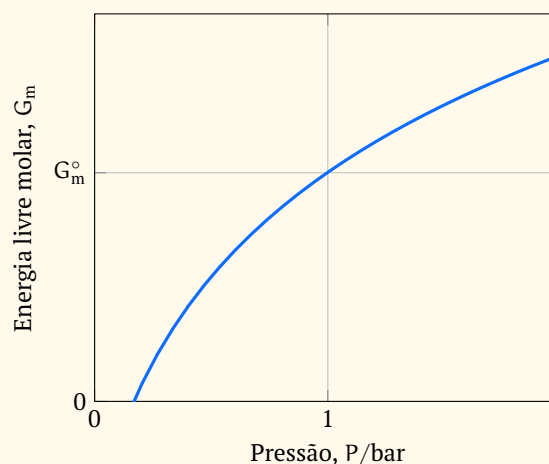
FIGURA 2 A linha limite líquido-vapor é um gráfico da pressão de vapor do líquido (neste caso, a água) em função da temperatura. O líquido e seu vapor estão em equilíbrio em cada ponto da curva.

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.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar a relação entre a pressão de vapor e a temperatura, note que, no equilíbrio, P é a pressão de vapor e $\Delta G_{\text{vap}} = 0$, logo:

$$G_{\text{líquido}} = G_{\text{vapor}}$$



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

ferentes:

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

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA? Quando $T_2 > T_1$, o termo entre parênteses é negativo. Logo, como existe um sinal negativo no membro direito e a entalpia de vaporização é positiva, este lado é positivo. Isso significa que $\ln(P_2/P_1)$ também é positivo, e que P_2 é maior do que P_1 . Em outras palavras, a equação diz que a pressão de vapor aumenta quando a temperatura aumenta. Como $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ ocorre no numerador, o aumento é maior para substâncias com alta entalpia de vaporização (interações intermoleculares fortes).

EXEMPLO 2 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 tetraclorometano em 25°C .

Etapa 1. Use a equação de Clausius-Clapeyron.

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

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

logo

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

Uma forma mais simples da Equação 1, normalmente usada para calcular a dependência da pressão de vapor com a temperatura, é obtida escrevendo-se $\ln(P_2/P_1) = \ln P_2 - \ln P_1$, e descartando o subscrito 2, quando ela se torna

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

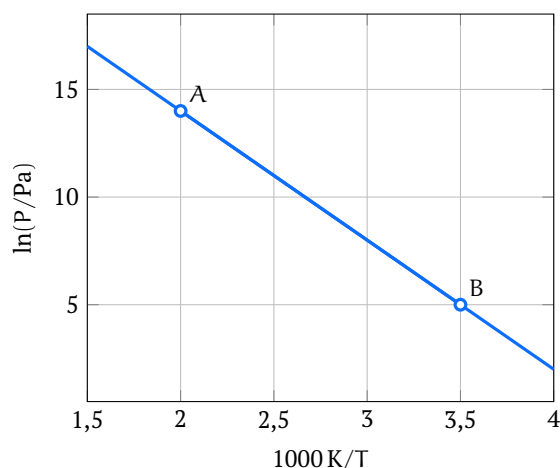
Esta expressão tem a forma

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

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

EXEMPLO 3 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:

$$\text{coef. angular} = \frac{14 - 5}{3,5 - 2,0} \times 1000 \text{ K} = -6 \times 10^3 \text{ K}$$

Etapa 2. Calcule a energia de ativação.

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

$$\Delta H_{\text{vap}} = -8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (-6 \times 10^3 \text{ K}) = \boxed{50 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

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.

1.4 A ebulição

Observe o que acontece quando um líquido é aquecido em um recipiente aberto à atmosfera – água aquecida em uma chaleira, por exemplo. Quando a temperatura alcança o ponto em que a pressão de vapor é igual à pressão atmosférica (por exemplo, quando a água é aquecida em 100°C e a pressão externa é 1 atm), 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 dos compostos na Figura XXXXX, trace uma linha horizontal em $P = 1 \text{ atm}$ (101,325 kPa) e observe a temperatura na qual a linha intercepta as curvas.

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.

EXEMPLO 4 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.

Dados

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

Etapas 1. Use a equação de Clausius-Clapeyron.

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

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

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.

2 As misturas binárias