

## Unidade II

### Diagramas de fase

Nesta unidade estudaremos como podemos obter informações sobre as transformações físicas que ocorrem quando misturas contendo uma ou mais substâncias são submetidas às variações de temperatura, pressão e composição. Notem que falamos de misturas e não de reações entre os componentes do sistema. As informações podem ser a solubilidade do sistema, as identificações de quais fases coexistem em uma dada condição de pressão, temperatura e composição do sistema. Veremos exemplos de sistemas com um, dois e três componentes. A representação gráfica destas variáveis fornece os diagramas de fases. A utilidade destes diagramas é enorme em indústrias de formulações de cosméticos, na fabricação de materiais em meios cerâmicos, poliméricos e metálicos.

## Aula 3

### Sistemas com um componente

#### Objetivos

Ao final dessa aula você deverá ser capaz de:

- definir fases, componentes e graus de liberdade;
- determinar as variáveis necessárias para descrever um sistema;
- analisar diagramas de fases de sistemas com um componente;
- obter informações sobre as transformações físicas a partir dessas análises.

#### Introdução

Três conceitos são muito importantes para a compreensão dos diagramas de fase. Precisamos saber identificar e quantificar o número de fases, o de componentes, e o grau de liberdade do sistema.

**Fase** é a parte do sistema de composição e propriedades físicas uniformes. Esta definição inclui os estados físicos da matéria : líquido, gasoso ou sólido.

Assim, dizemos que o sistema contendo água líquida e sólida apresenta duas fases e que uma mistura de gases ou de líquidos totalmente miscíveis contem uma única fase. Já quando se trata de uma mistura de óleo e água podemos ver que os dois líquidos não se misturam. Neste caso, apesar de estarem no mesmo estado físico, as duas partes possuem composição e propriedades distintas, portanto dizemos que esse sistema apresenta duas fases líquidas. Ao termo fase daremos o símbolo **P**.

**Componentes** são aqueles constituintes independentes que estão presentes no sistema.

Em alguns casos, pode ser difícil distinguir quantos componentes existem no sistema, podendo o número de constituintes não ser o mesmo de componentes. Um constituinte é toda espécie química (íon, molécula) existente no sistema, enquanto o componente é uma espécie química independente. Por exemplo, seja um sistema no qual se estuda a decomposição do carbonato de lítio. Como nessa reação teremos como produto o óxido de lítio e o gás carbônico, podemos afirmar que nesse sistema haverá três constituintes, mas apenas dois componentes uma vez que se dois constituintes forem explicitados o terceiro não é independente e pode ser determinado a partir dos outros dois através de cálculos estequiométricos. Entretanto, neste capítulo não trataremos de sistemas nos quais ocorrem reações químicas e sim apenas misturas e, portanto o número de componentes e de constituintes será o mesmo. A letra **C** será usada para simbolizar o número de componentes.

**Variância ou graus de liberdade**, em Termodinâmica, representa o número mínimo de variáveis intensivas que deve ser informado para que um dado sistema em equilíbrio esteja definido.

**Lembre:**

Propriedades ou variáveis intensivas são aquelas que não dependem do tamanho do sistema, tais como, temperatura, pressão e volume molar.

O grau de liberdade, **F**, de um sistema contendo **C** componentes e **P** fases em equilíbrio pode ser calculado a partir da relação:

$$F = C - P + 2 \quad (3.1)$$

conhecida como a regra das fases.

**Dedução da equação 3.1**

Para obtermos a equação 3.1, devemos estabelecer o número máximo de variáveis intensivas que precisamos para descrever um sistema contendo **C** componentes em **P** fases e em seguida escrever o número de equações que relacionam essas variáveis.

## a) Número total de variáveis

Sabemos que as possíveis variáveis são a temperatura, pressão e as variáveis de composição de cada fase (para cada fase devemos especificar a fração molar de cada componente, isto é, **C** frações molares para cada fase e **PC** frações molares para descrever as **P** fases). Portanto,

$$\text{número total de variáveis intensivas} = PC + 2$$

onde **PC** é o número de variáveis relacionadas à composição das fases e o número 2 corresponde a temperatura e pressão.

## b) Número total de equações que relacionam as variáveis

Sabemos que para cada fase há uma relação entre as frações molares dos vários componentes:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_C = 1,$$

logo, para as **P** fases, existem **P** equações desse tipo.

Além disso, a condição de equilíbrio implica que o potencial químico de cada componente tem de ser o mesmo em todas as fases, isto é, para cada componente **i** existe um conjunto de **P - 1** equações:

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta) = \mu_i(\gamma) = \dots = \mu_i(P),$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e **P** indicam as diferentes fases presentes.

Se para cada componente temos **P-1** equações relacionando os potenciais químicos nas diferentes fases, para **C** componentes temos **C(P-1)** equações desse tipo. Portanto,

$$\text{número total de equações que relacionam as variáveis} = P + C(P-1)$$

## c) Número total de variáveis independentes.

A variância do sistema é obtida subtraindo-se o número total de equações que relacionam as variáveis do número total de variáveis:

$$F = PC + 2 - P - C(P-1)$$

$$F = C - P + 2$$

### Sistema de um componente

#### *Variância e grau de liberdade*

Para um sistema constituído de um único componente ( $C=1$ ), como por exemplo, a água pura, o grau de liberdade será igual a  $F = 3 - P$  e, portanto precisaremos de duas variáveis para a descrição de um sistema com 1 fase, uma variável para um sistema com 2 fases em equilíbrio e nenhuma para a condição de existência de 3 fases.

#### **Atividade 3. 1**

Utilizando a regra das fases, obtenha o número de variáveis intensivas que devem ser fornecidas para descrever o sistema contendo: 1 componente, 2 componentes e 3 componentes.

#### *Potencial Químico*

Sabemos que a tendência de uma substância mudar de estado físico é medida pelo potencial químico. O potencial químico de uma substância pura depende da temperatura e pressão. A uma dada temperatura e pressão, uma fase predomina quando o potencial químico da substância nessa fase é a menor entre as demais fases. O equilíbrio entre duas fases se estabelece quando a substância tiver o mesmo potencial químico em ambas fases.

Por exemplo, a temperaturas baixas e altas pressões, a fase sólida de uma substância possui potencial químico menor que as demais fases. Se aumentarmos a temperatura, podemos atingir as condições nas quais o potencial químico da água líquida é menor e observaremos uma transição de fase.

#### *Diagrama de fases*

A representação gráfica das condições nas quais as transformações físicas ocorrem resulta no diagrama de fases. Vamos iniciar o nosso estudo dessas representações usando o diagrama de fases da água, Figura 3.1. Observe que cada ponto do diagrama representa um estado do sistema, que é determinado pelos respectivos valores da temperatura e da pressão

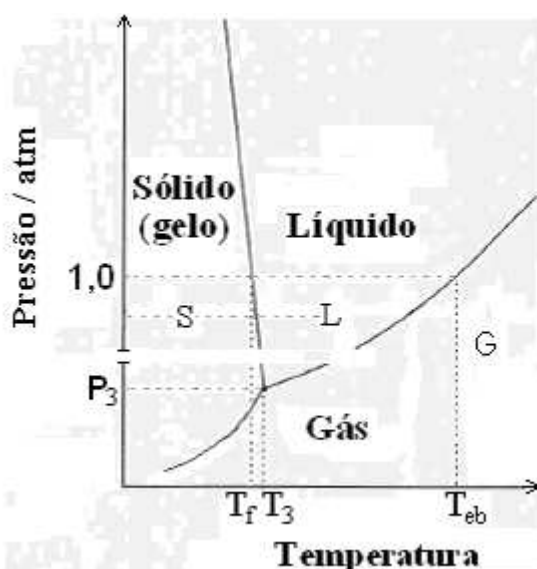


Figura 3. 1– Diagrama de fases simplificado da água

### Leitura complementar

Estudos realizados a pressões muito elevadas mostraram que o gelo pode apresentar diferentes estruturas cristalinas. A forma hexagonal já abordada em disciplinas anteriores corresponde ao gelo comumente conhecido. As demais estruturas, conhecidas como gelo II, III, V, VI e VII, são estáveis apenas em altas pressões. Portanto, além das três fases representadas na figura 3.1, poderíamos incluir as regiões correspondentes às demais formas do gelo. Porém, optamos por representar apenas as fases presentes a pressões ordinárias.

A interpretação do diagrama se faz inicialmente identificando:

- as regiões ou áreas distintas;
- as linhas que separam estas áreas e
- os pontos característicos do diagrama.

Podemos distinguir três grandes áreas que devem corresponder aos três estados físicos da água: sólido, líquido e gasoso. A experiência mostra que a altas pressões e baixas temperaturas a água se encontra na fase sólida, a baixas pressões e altas temperaturas, se encontra na fase gasosa e na região intermediária a fase estável é a líquida. Baseado nessas considerações, identificamos as regiões no diagrama de fases da água apresentado na figura 3.1.

Passamos agora para a identificação das linhas do diagrama. A linha limite entre água líquida e gelo representa um equilíbrio entre essas duas fases. Raciocínio análogo pode ser feito para as demais linhas. Portanto, um sistema envolvendo um equilíbrio entre duas fases é representado no diagrama por um ponto sobre a linha limite entre as respectivas regiões.

Finalmente, falta identificar o que representa o ponto de interseção das 3 linhas do diagrama. Esse ponto, ponto triplo, representa o equilíbrio entre as

3 fases. Nesse caso a regra das fases nos diz que nenhuma variável é necessária e, de fato, sabemos exatamente onde ele se localiza. O sistema é invariante, isto é, somente quando a temperatura for igual a  $0,0098^{\circ}\text{C}$  e a pressão igual a  $0,0060\text{ atm}$  ( $4,58\text{ Torr}$ ), encontraremos água nos três estados físicos em equilíbrio. O ponto triplo é característico de cada substância e não podemos alterá-lo.

Após identificarmos os elementos do diagrama, devemos aprender a analisá-lo de modo a obter as informações que necessitamos.

Suponha agora que tenhamos o ponto S na região de sólidos. Se um colega precisasse marcar este ponto S exatamente onde o colamos, quais seriam as informações necessárias para que ele fosse colocado com sucesso?

A resposta é o valor da pressão e o da temperatura referente ao ponto. Logo, como havíamos previsto pela regra das fases, precisamos de 2 variáveis intensivas  $p$  e  $T$ , para definirmos o sistema no ponto S. De forma análoga chegaríamos ao mesmo resultado para outros pontos L e G situados nas regiões de líquido e gás.

Imagine agora que temos um sistema no qual o gelo está em equilíbrio com a água líquida. Como o número de fases,  $P$ , é igual a 2, a regra das fases nos diz que precisamos de apenas uma variável para descrever e localizar qualquer ponto sobre a linha que representa o equilíbrio entre a fase sólida e a líquida. Por exemplo, se a pressão é  $1,0\text{ atm}$ , podemos verificar no gráfico que esse equilíbrio ocorre quando a temperatura é igual a  $0,0^{\circ}\text{C}$ , que é a temperatura de fusão normal da água. Observe que o ponto ( $T_f = 0,0^{\circ}\text{C}$ ;  $1,0\text{ atm}$ ) corresponde a um ponto da linha limite entre gelo e água líquida, isto é, à curva de equilíbrio sólido-líquido. Observe que se diminuirmos a pressão a temperatura de fusão também irá diminuir de forma definida, conforme descrito pela curva de equilíbrio sólido – líquido, confirmando que apenas uma variável é independente ( $F=1$ ).

**Atividade 3. 2**

1. Tente completar o quadro 3.1 com as informações solicitadas para os sistemas compostos de uma substância pura.

**Quadro 3. 1 – Fases e graus de liberdade de uma substância pura**

Sistema	Número de fases	Graus de liberdade $F = C - P + 2$	Variáveis intensivas independentes
Região de líquido	1	2	T e p
Região de sólido			
Região de gás			
Equilíbrio L-G			
Equilíbrio G- S			
Equilíbrio S-L	2	1	T ou p
Equilíbrio S-L-G			

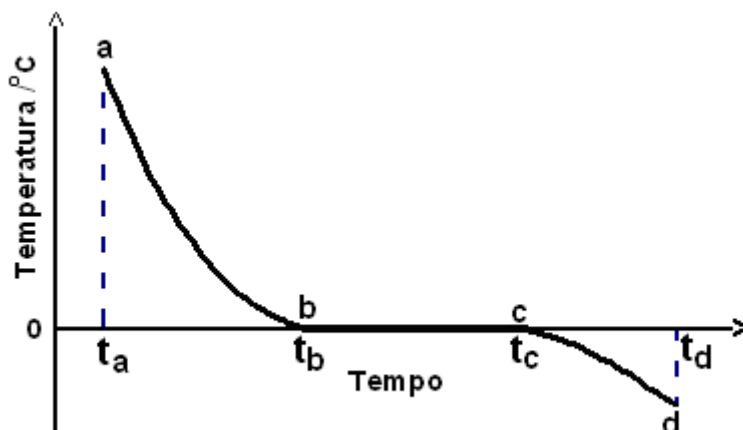
2. Analise a figura 3.1 e responda as questões abaixo.

- Qual é a fase estável da água a 1,5 atm e 100°C?
- No ponto triplo quais são as fases em equilíbrio? Quais são os valores da pressão e da temperatura correspondente a esse ponto?
- Marque no gráfico a temperatura de ebulição quando aquecemos o sistema representado pelo ponto L, a pressão constante.

3. Experimentalmente verificamos que a água em Belo Horizonte ferve a 97°C, enquanto a beira mar ela ferve a 100°C. Baseado no diagrama, justifique essa observação.

*Construção do diagrama de fases – análise térmica*

Uma maneira experimental de se obter dados para a construção de diagramas de fases é através de curvas de análise térmica nas quais se registra a temperatura de resfriamento de uma amostra em função do tempo a uma dada pressão. A curva fornece informações sobre as transformações que observamos quando passamos, por exemplo, de um ponto **L** ao ponto **S** situados sobre uma reta horizontal (isobárica) do diagrama de fases. Uma curva típica é dada na figura 3.2.



**Figura 3. 2 – Curva de resfriamento da água inicialmente no estado líquido a pressão constante**

Inicialmente, a temperatura decresce até atingir o patamar . Neste patamar ocorre o equilíbrio sólido-líquido e a temperatura permanece constante. Apenas após o congelamento total da água a temperatura volta a decrescer.

Conforme previsto pela regra das fases , quadro 3.2, o sistema é invariante quando apresenta duas fases em equilíbrio, logo a temperatura não varia se a pressão já foi fixada. Portanto, só observamos a variação da temperatura quando apenas uma fase está presente.

**Quadro 3. 2 – Graus de liberdade relativos à curva de resfriamento da água representada na figura 3.2.**

Intervalo de tempo	Graus de liberdade* $F' = C - P + 1$	Variáveis intensivas independentes
$t_a$ a $t_b$	1	T
$t_b$ a $t_c$	0	-
$t_c$ a $t_d$	1	T

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (pressão) já foi fixada.

### Auto-avaliação

A figura 3.3 representa o diagrama de fases do dióxido de carbono. Analise-o e responda os itens a seguir.

- Identifique as fases presentes em cada região.
- Dê a variância e indique as variáveis intensivas necessárias para descrever o sistema contendo dióxido de carbono líquido e sólido em equilíbrio.
- No ponto triplo quais são as fases em equilíbrio? Quais são os valores da pressão e da temperatura correspondente a esse ponto?
- A  $25^{\circ}\text{C}$  e  $1,0\text{ atm}$ , qual é a fase estável?



- e) Qual é a temperatura na qual se tem o  $\text{CO}_2(\text{s})$  em equilíbrio com o  $\text{CO}_2(\text{g})$ , a 1,0 atm?
- f) O gelo seco ao ser aquecido na pressão atmosférica transforma-se em gás sem passar pelo estado líquido (sublimação). Sabendo-se que o gelo seco é o gás carbônico solidificado, justifique a sublimação observada nesse caso.
- g) Qual é a menor pressão necessária para se observar o  $\text{CO}_2$  líquido?
- h) Na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , qual é a pressão de vapor de dióxido de carbono em um cilindro contendo  $\text{CO}_2(\text{g})$  em equilíbrio com o  $\text{CO}_2(\ell)$ ?
- i) O que é ponto crítico (reveja o seu livro de Físico-Química I)? Qual é o valor da temperatura e da pressão correspondente a este ponto?

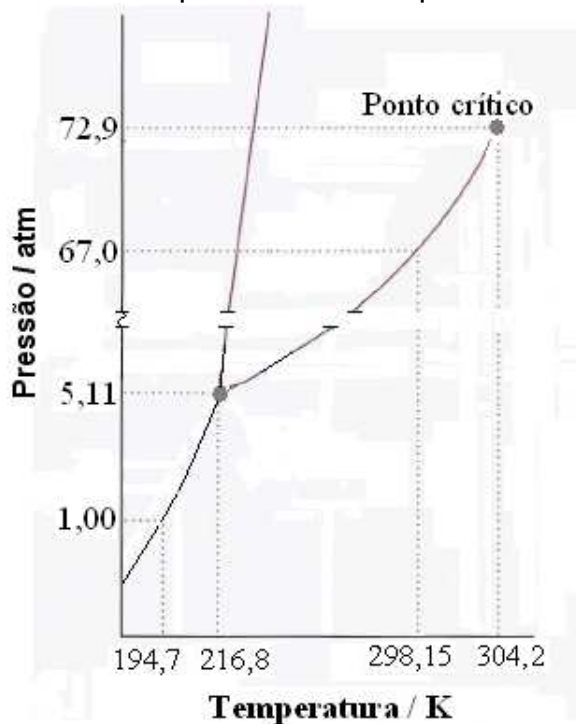


Figura 3. 3 - Diagrama de fases do dióxido de carbono<sup>□</sup>

**Anote**

Observe a inclinação da linha de equilíbrio sólido-líquido para a direita na figura 3.3, típica de quase todas as substâncias, o que indica que quando a pressão aumenta a temperatura de fusão do dióxido de carbono também aumenta. Porém, no diagrama da água, a curva correspondente é inclinada para a esquerda. Esse comportamento anômalo da água se justifica pelo fato da densidade do gelo ser menor do que da água líquida, diferentemente do que se observa normalmente para as outras substâncias.

## Aula 4

### Sistemas com dois componentes: equilíbrios entre as fases líquida e gasosa

#### Objetivos

Ao final dessa aula você deverá ser capaz de:

- determinar as variáveis necessárias para descrever um sistema com dois componentes;
- construir e analisar diagramas de fases de sistemas com dois componentes;
- determinar as concentrações das fases líquidas e gasosas em equilíbrio;
- definir azeótropo;
- calcular as quantidades das fases em equilíbrio;
- definir e descrever uma destilação fracionada;
- obter informações sobre as transformações físicas de sistemas de dois componentes a partir dos diagramas de fases envolvendo equilíbrio entre líquido e vapor.

#### Sistemas com dois componentes

A regra das fases para sistemas com dois componentes,  $C = 2$ , nos fornece  $F = 4 - P$ . Isto significa que, se tivermos uma única fase, o sistema terá  $F = 2 - 1 + 2$ , ou seja, 3 variáveis intensivas ( $T$ ,  $p$  e composição) a serem definidas. Teríamos que usar, além dos eixos  $x$  e  $y$ , um eixo  $z$  para representarmos estas três variáveis. Trabalhar em gráficos tridimensionais pode ser pouco prático. O melhor seria podermos representar as variáveis em um gráfico bidimensional. Isto é possível se fixarmos uma das três variáveis intensivas e trabalharmos com as duas restantes. Existem duas representações mais usuais: uma na qual trabalhamos com temperatura fixa e variamos a pressão e a fração molar (ou outra variável de composição) e uma segunda, na qual mantemos a pressão constante e variamos a temperatura e a composição do sistema.

#### Equilíbrios entre líquido e vapor: soluções ideais

Antes de começarmos a análise dos diagramas para esses sistemas, vamos estudar o que a Lei de Raoult prevê para uma solução binária em que ambos os componentes são voláteis.

Para um sistema binário, constituído de líquidos A e B podemos escrever:

$$x_A + x_B = 1$$

**Anote**

Durante o estudo do equilíbrio líquido-vapor, iremos utilizar  $Z_i$  para indicar a fração molar do componente  $i$  no sistema,  $x_i$  para a fração molar de  $i$  na solução líquida e  $y_i$  para indicar a fração molar de  $i$  no vapor.

Portanto, para um sistema binário, constituído pelos componentes A e B, poderemos escrever que:

$$Z_A + Z_B = 1$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A + y_B = 1$$

A lei de Raoult para soluções ideais fornece as pressões parciais de vapor de A,  $p_A$ , e de B,  $p_B$ :

$$p_A = x_A p_A^* \quad (4.1)$$

e  $p_B = x_B p_B^*$

onde  $x_A$  é a fração molar de A na solução e  $p_A^*$  é a pressão de vapor de A puro.

Sabemos que pressão total de vapor do sistema,  $p$ , é a soma de das pressões parciais  $p_A$  e  $p_B$  e que  $1 = x_A + x_B$ , por isso podemos escrever

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + (1 - x_B) p_B^*$$

ou

$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \quad (4.2)$$

Podemos observar que a equação 4.2 corresponde a equação de uma reta, isto é, ela nos mostra que a pressão total de vapor de uma solução binária ideal varia linearmente com a composição da solução, quando essa é expressa em fração molar de um dos componentes.

Para sabermos a composição do vapor em equilíbrio com a solução, devemos usar a lei de Dalton que relaciona a fração molar de um gás com a pressão parcial do mesmo numa mistura gasosa, isto é, podemos escrever

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad (4.3)$$

Substituindo nessa igualdade os valores de  $p_A$  e  $p$  dados pelas equações 4.1 e 4.2. obtemos:

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad (4.4)$$

Essa expressão mostra a relação entre a fração molar de A no vapor e a fração molar de A no líquido. Utilizando essa expressão podemos conhecer a

concentração do vapor em equilíbrio com o líquido, se a concentração da solução for conhecida.

A partir das equações 4.2 e 4.4 podemos deduzir a expressão que relaciona a pressão do sistema à fração molar de um dos componentes na fase gasosa,  $y_A$ . Para isso, resolvemos a equação 4.4 para  $x_A$ :

$$x_A = \frac{y_A P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} \quad (4.5)$$

e usamos o resultado para substituir  $x_A$  na equação 4.2 e obtemos

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} \quad (4.6)$$

#### Atividade 4. 1

A pressão de vapor do benzeno a 300 K é 130,01 Torr e a do tolueno é 32,06 Torr <sup>[1]</sup>. Responda as questões abaixo, considerando que essas duas substâncias formam soluções aproximadamente ideais.

- Suponha que uma solução a 300 K contenha tolueno e benzeno equimolares e que o sistema esteja fechado. Calcule a composição do vapor em equilíbrio com esta solução.
- Compare as concentrações da solução e do vapor no sistema do item a. Como você explica o fato da concentração de um dos componentes ser maior no vapor do que na solução?
- Complete o quadro abaixo.

#### Quadro 4. 1– Composições e pressões dos vapores em equilíbrio com soluções de benzeno e tolueno a 300 K

$x_{\text{benzeno}}$	$y_{\text{benzeno}}$	$p$ / Torr
0,00		
0,20		
0,40		
0,60		
0,80		
1,00		

- Usando os dados do quadro 4.1 e um papel milimetrado, represente em um único gráfico as duas curvas correspondentes à variação da pressão de vapor da solução em função da fração molar de benzeno i) na solução e ii) no vapor. (Não se esqueça de indicar na legenda qual é a linha do líquido e qual é a do vapor.)
- Identifique as regiões do diagrama.
- Complete o quadro 4.2 com as informações solicitadas para o sistema benzeno e tolueno

**Quadro 4. 2– Fases e graus de liberdade\* do sistema benzeno e tolueno a 300 K**

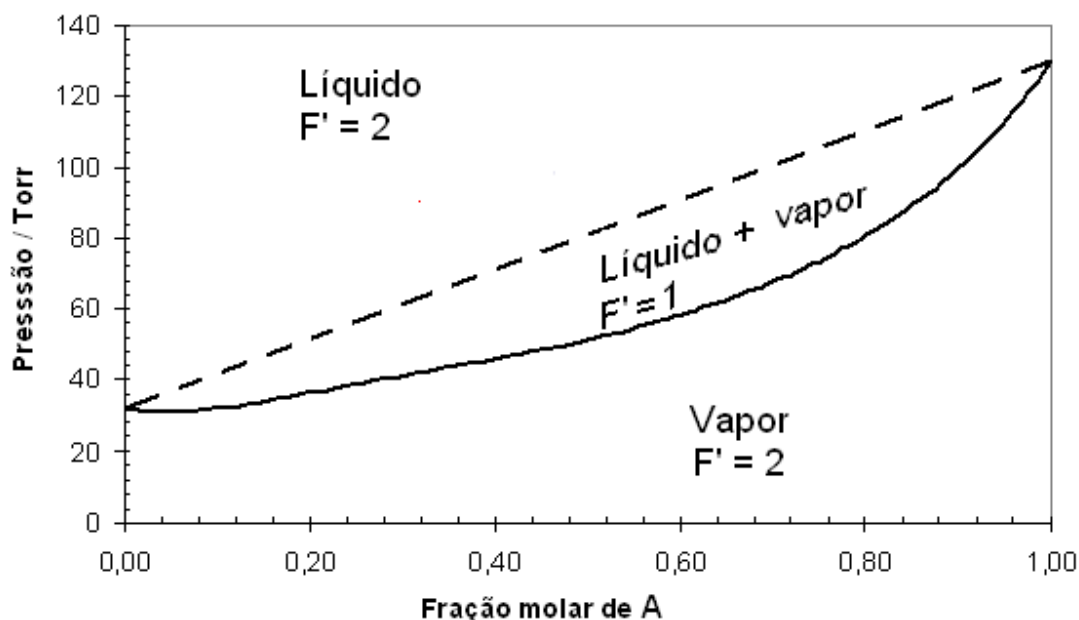
Sistema	Número de fases	Graus de liberdade $F' = C - P + 1$	Variáveis intensivas necessárias
Região de líquido	1		
Região de gás			
Equilíbrio L-G			

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (temperatura) já foi fixada.

### Diagramas de pressão de vapor – composição

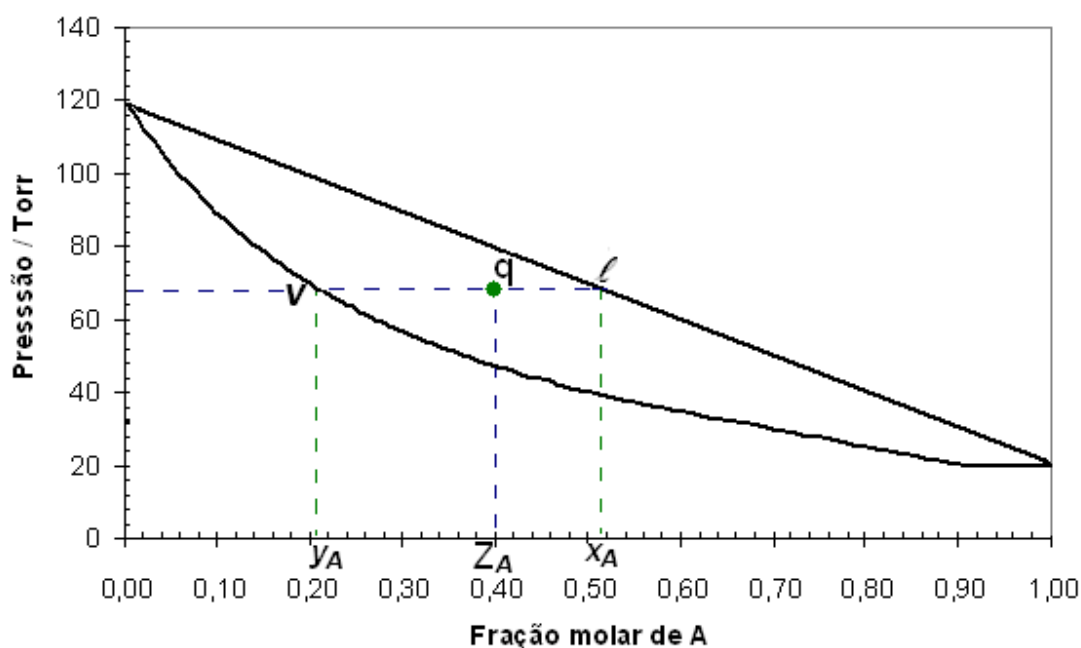
Os diagramas deste tipo apresentam valores de pressão de vapor em função da composição para sistemas binários, para uma dada temperatura.

Na atividade 4.1, você deve ter obtido um diagrama como o da figura 4.1, na qual a equação que descreve a linha do líquido, que é chamada de “liquidus”, é a expressão da reta obtida através da lei de Raoult, equação 4.2, enquanto a curva do vapor é dada pela equação 4.6. Além disso, você deve ter concluído que a fase líquida irá prevalecer na parte superior do diagrama, pois a temperatura constante e altas pressões essa fase é a mais estável. Na parte inferior do diagrama temos a fase vapor e na região intermediária temos as duas fases em equilíbrio.



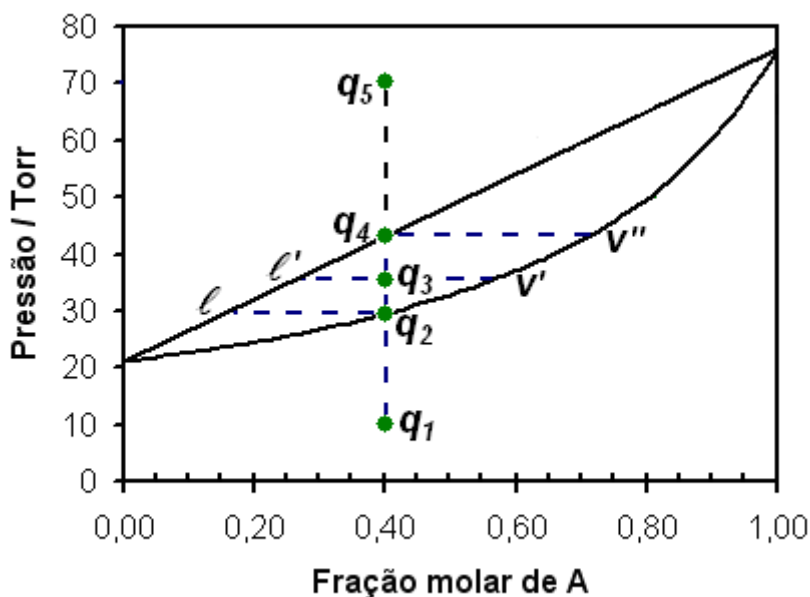
**Figura 4. 1– Diagrama de fases de uma solução binária em termos da pressão em função da composição a temperatura constante, onde — — — — — representa a linha do líquido e ————— a do vapor.**

Como o diagrama de fases da figura 4.1 representa o equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante, um sistema situado na região do vapor possui dois graus de liberdade e, portanto a pressão e a composição do vapor,  $y_A$ , devem ser informadas para definir o ponto. Um sistema situado na região de líquido também deve ser caracterizado pelas duas variáveis  $p$  e composição,  $x_A$ . Sistemas localizados entre as linhas de líquido e vapor possuem as duas fases em equilíbrio. O grau de liberdade é 1 e portanto basta a pressão ou a composição de uma das fases ( $x_A$  ou  $y_A$ ) para definir o sistema.



**Figura 4. 2– Diagrama de fases de uma solução binária ideal: equilíbrio líquido – vapor, no qual o líquido A é menos volátil que B**

Note que no eixo das concentrações, podemos ler tanto a concentração do sistema ( $Z_A$ ) quanto as concentrações da fase líquida ( $x_A$ ) e da fase gasosa ( $y_A$ ). Por exemplo, um sistema contendo 0,60 mol de A e 0,40 mol de B, submetido à pressão de 80 Torr, está representado pelo ponto  $q$  ( $Z_A = 0,40$ ,  $p = 80$  Torr) na figura 4.2. Observamos que esse sistema deve apresentar as duas fases em equilíbrio. Para obtermos as composições das fases presentes nesse sistema, devemos traçar uma reta horizontal que passa por esse ponto. As interseções dessa reta com as curvas do líquido e do gás, pontos  $l$  e  $v$ , representam as fases líquida e gasosa, respectivamente. Portanto, basta ler na abscissa os respectivos valores da fração molar de A desses dois pontos, para sabermos as concentrações tanto da solução,  $x_A$ , quanto a do vapor,  $y_A$ .



**Figura 4. 3 – Diagrama de fases de uma solução binária no qual representamos pela isopleta  $q_1q_5$  a variação da pressão do sistema  $Z_A = 0,40$  a temperatura constante**

**Anote:**

*Linha de amarração* é o segmento de reta que liga os dois pontos que representam as fases em equilíbrio, por exemplo, a linha  $\overline{l''v'}$  na figura 4.3

*Isopleta* é a linha que une os pontos nos quais uma grandeza é constante, no caso da figura 4.3 é a linha que une os pontos que representam os sistemas com composição constante ( $Z_A = 0,40$ ).

Vamos agora utilizar o diagrama de fases de uma solução binária para descrevermos as transformações que ocorrem quando variamos a pressão do sistema. Consideremos um sistema gasoso cuja fração molar de A é igual a 0,40 e que está submetido a uma pressão 10 Torr, em um recipiente fechado. Esse sistema inicial é representado na figura 4.3, pelo ponto  $q_1$ . Suponha que iremos aumentar gradativamente a pressão até o ponto  $q_2$ . Neste ponto, veremos aparecer a primeira gota de líquido. Se quisermos conhecer a composição desta gota, devemos traçar uma reta paralela ao eixo de composição ligando o ponto  $q_2$  à linha de líquido. A interseção dessas duas linhas, o ponto  $l$ , fornece a composição do líquido formado,  $x_A = 0,15$ . Note que o líquido formado apresenta uma maior concentração do componente B, menos volátil, do que a fase gasosa.

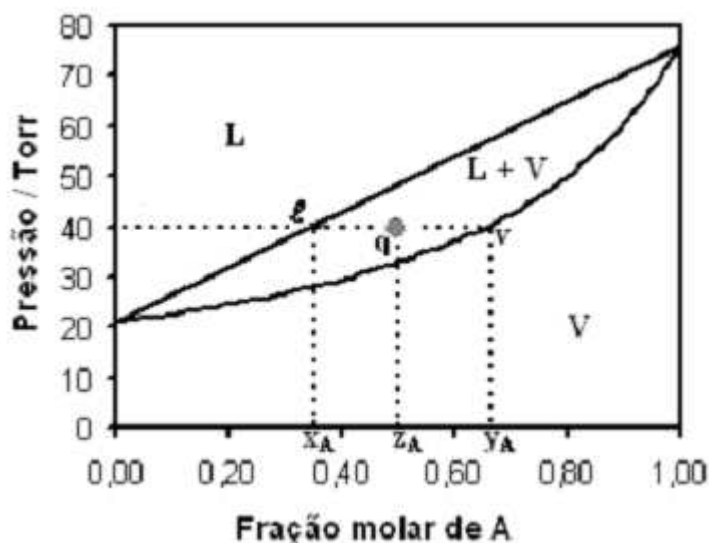
Se continuarmos a aumentar a pressão, mais líquido irá formar e tanto a composição do líquido quanto do gás irá variar, por exemplo, no ponto  $q_3$  a pressão é 35 Torr e a composição do líquido é dado por  $l'$  ( $x_A = 0,22$ ) e a composição do vapor é dado por  $v'$  ( $y_A = 0,58$ ). Em  $q_4$ , teremos os últimos

traços de vapor,  $y_A = 0,72$  em equilíbrio com a solução,  $x_A = 0,40$ . A pressões maiores todo o sistema estará na fase líquida.

### Quantidades relativas das fases: regra da alavanca

Vimos que um sistema binário a temperatura constante que apresenta duas fases em equilíbrio é univariante ( $F' = 1$ ), ou seja, há apenas uma variável independente. Portanto, se fixarmos a pressão, as composições das duas fases estarão definidas e serão dadas pelos pontos das respectivas curvas que correspondem à pressão dada. Mesmo que alteremos a concentração do sistema,  $z_A$ , as concentrações das duas fases em equilíbrio não irá se alterar se a pressão não for alterada. O que deve mudar nesse caso são as quantidades relativas das fases.

Como exemplo, considere o sistema contendo duas fases em equilíbrio submetido à pressão de 40 Torr representado na figura 4.4. A composição da fase líquida é dada pelo ponto  $\ell$  ( $x_A$ ) e a composição da fase gasosa, por  $v$  ( $y_A$ ). Se adicionarmos mais composto A ao sistema,  $z_A$  aumentará, porém as composições das fases não se alterarão. O que irá aumentar será a quantidade de gás no sistema, o que será representado pela diminuição da distância do ponto  $q$  à curva do gás.



**Figura 4. 4** - A regra da alavanca aplicada a um sistema contendo duas fases em equilíbrio

A proporção entre as quantidades de matéria (mol) das duas fases podem ser calculadas medindo-se as distâncias entre os pontos  $\ell$  e  $q$  ( $\overline{\ell q}$ ) e entre  $q$  e  $v$  ( $\overline{qv}$ ) e, em seguida, aplicando-se a regra da alavanca:

$$n_{(\ell)}(\overline{\ell q}) = n_{(v)}(\overline{qv}) \quad (4. 7)$$



**Dedução da regra da alavanca**

Definindo  $n$ ,  $n_{(\ell)}$  e  $n_{(v)}$  como as quantidades de matéria no sistema, na fase líquida e na fase gasosa, respectivamente, podemos escrever

$$n = n_{(\ell)} + n_{(v)} \quad (4.10)$$

De modo análogo, podemos também escrever para o componente A:

$$n_A = n_{A(\ell)} + n_{A(v)}, \quad (4.10)$$

onde  $n_A$ ,  $n_{A(\ell)}$  e  $n_{A(v)}$  são as quantidades de matéria de A no sistema, na fase líquida e na fase gasosa, respectivamente.

Pela definição da fração molar, sabemos que o número de moles de A, no sistema ou em uma fase, é igual ao produto da respectiva fração molar de A pelo número de mol total do sistema ou da fase. Fazendo-se essas substituições na equação 4.9, temos:

$$nZ_A = n_{(\ell)}x_A + n_{(v)}y_A \quad (4.10)$$

Multiplicando a equação 4.8 por  $Z_A$  e subtraindo-a da equação 4.10 temos que

$$0 = n_{(\ell)}x_A + n_{(v)}y_A - n_{(\ell)}Z_A - n_{(v)}Z_A$$

Logo,

$$n_{(\ell)}Z_A - n_{(\ell)}x_A = n_{(v)}y_A - n_{(v)}Z_A$$

ou seja

$$n_{(\ell)}(\bar{\ell}q) = n_{(v)}(\bar{q}v) \quad \text{Regra da alavanca}$$

**Anote**

A regra da alavanca pode ser aplicada a qualquer sistema contendo duas fases em equilíbrio. Além disso, as quantidades relativas podem ser expressas em mol, massa ou volume, dependendo das grandezas utilizadas para exprimir as concentrações. Por exemplo, um diagrama no qual é representado o equilíbrio entre duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  e as concentrações estão expressas em porcentagem em massa, a aplicação da regra da alavanca irá fornecer as massas relativas das duas fases.

**Diagrama de fases de temperatura - composição**

Você já deve ter observado que na prática é mais fácil trabalhar mantendo a pressão constante e variar a temperatura. Por isso, é muito importante saber interpretar também os diagramas de temperatura - composição. Para construirmos o diagrama de fases relativo ao equilíbrio líquido e vapor, devemos fixar a pressão e determinar a temperatura e a composição do vapor em equilíbrio com uma solução de composição conhecida. Repetindo o processo para diferentes composições do líquido podemos construir o diagrama de fases temperatura-composição para o equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário .

**Atividade 4. 2**

Na tabela 4.1, apresentamos as temperaturas de ebulição de um sistema binário A e B e as respectivas frações molares de A na fase líquida ,  $x_A$ , e no vapor,  $y_A$ ,

**Tabela 4. 1 – Temperatura de ebulição e composições das fases de um sistema binário, A e B, a pressão constante**

$x_A$	$y_A$	Temperatura / °C
0,00	0,00	110
0,20	0,42	102
0,40	0,64	95
0,60	0,8	88
0,80	0,92	84
1,00	1,00	80

- Usando os dados dessa tabela e um papel milimetrado, represente em um único gráfico as duas curvas correspondentes à variação da temperatura em função da fração molar de benzeno i) na solução e ii) no vapor. (Não se esqueça de indicar na legenda qual é a linha do líquido e qual é a do vapor.)
- Identifique as regiões do diagrama.
- Identifique qual é o líquido mais volátil. Justifique.
- Complete o quadro 4.3 com as informações solicitadas para um sistema binário:

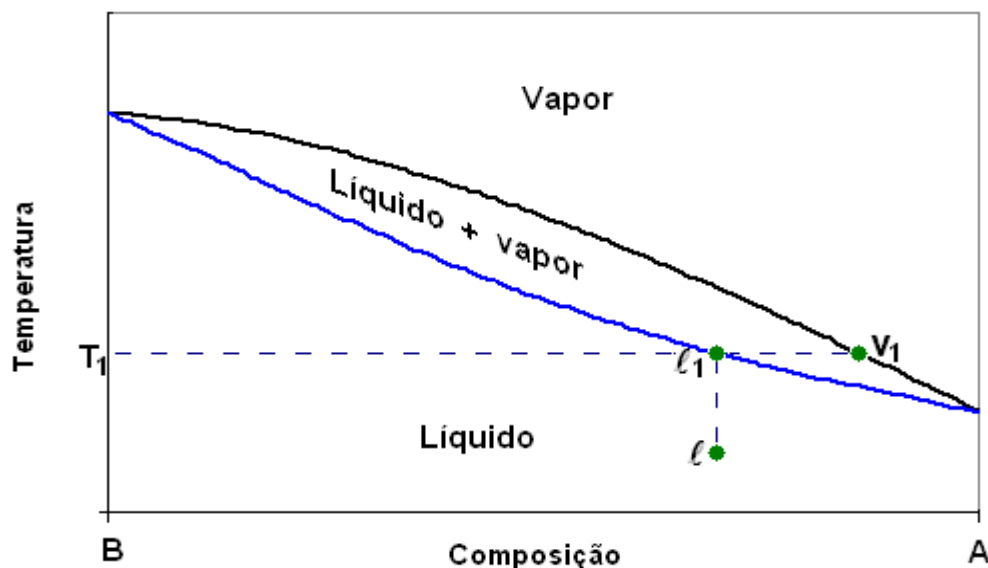
**Quadro 4. 3 – Fases e graus de liberdade\* de uma mistura binária a pressão constante**

Sistema	Número de fases	Graus de liberdade $F' = C - P + 1$	Variáveis intensivas
Região de líquido	1		
Região de vapor			
Equilíbrio L-V			

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (pressão) já foi fixada.

Na atividade 4.2, você deve ter obtido um diagrama como o da figura 4.5. Sabemos que o líquido deve ser mais estável a baixas temperaturas e o vapor a temperaturas mais altas. Portanto, podemos escrever que:

- a região inferior do gráfico corresponde à mistura na fase líquida;
- a área superior corresponde à região do vapor;
- a região entre as duas curvas corresponde ao sistema bifásico, isto é, representa os estados nos quais o líquido e vapor coexistem em equilíbrio;
- a curva inferior descreve a composição da fase líquida em equilíbrio com o vapor;
- a curva superior descreve a composição do vapor em equilíbrio com o líquido.



**Figura 4. 5 - Diagrama de fases líquido-vapor de um sistema binário, a pressão constante, no qual A é o líquido mais volátil**

Ao aquecermos uma solução  $l$ , observamos que a ebulição inicia quando a temperatura do sistema atinge a temperatura  $T_1$ . Nesta temperatura, a composição do vapor que está em equilíbrio com a solução  $l_1$  é dada por  $v_1$ . Observe que o primeiro traço de vapor formado é mais rico no componente A, mais volátil, que a solução original.

Na região bifásica, o sistema é univariante, isto é,  $F' = 1$  e a temperatura continua a aumentar e mais vapor vai sendo formado. Tanto a composição do vapor quanto da solução irão também variar de acordo com as respectivas curvas. Para cada temperatura, podemos obter as composições das duas fases através do gráfico.

#### Anote

Dizemos que uma fase é mais rica em um dado componente, quando este é o componente majoritário (maior concentração). Portanto, no sistema representado na figura 4.6, a fase líquida é mais rica em B ( $x_B = 0,8$ ) e o vapor também é mais rico em B ( $y_B = 0,7$ ), que é a substância menos volátil.

Porém, quando dizemos que o vapor é mais rico em A que a solução, estamos comparando as concentrações de A nas duas fases, ou seja,  $y_A > x_A$ .

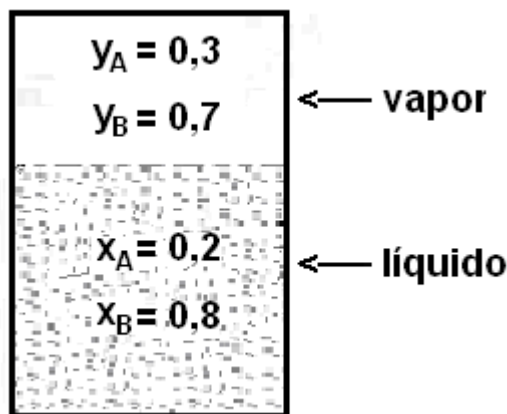


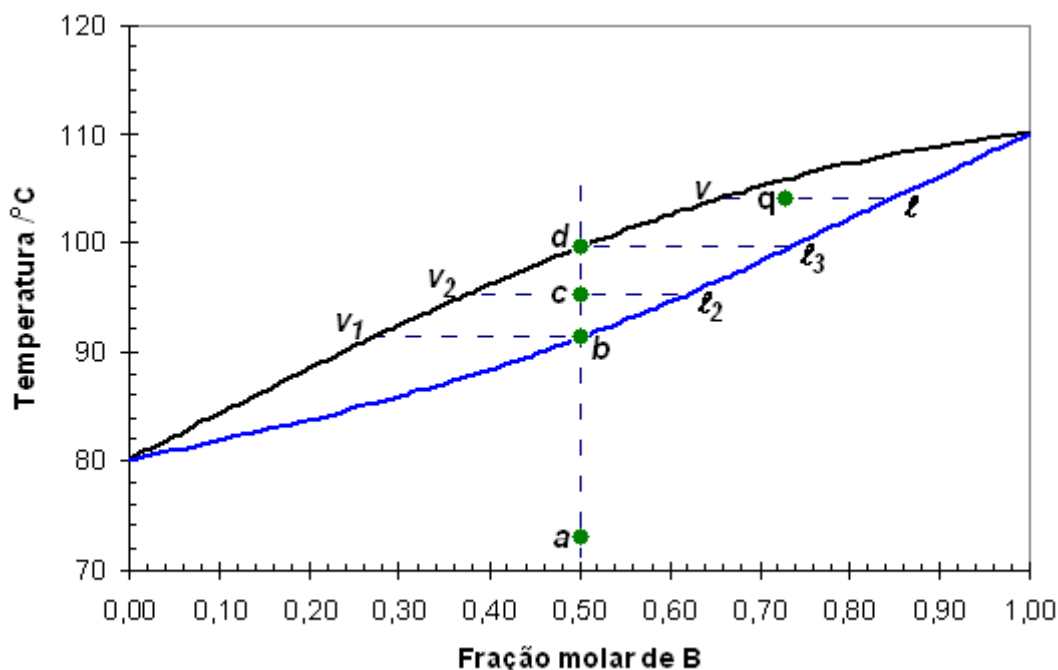
Figura 4.6 – Representação de um sistema contendo duas fases em equilíbrio, sendo A o líquido mais volátil

#### Exercício resolvido 4.1.

Com o auxílio do diagrama dado na figura 4.6, responda às questões dadas a seguir.

1. Qual é o ponto de ebulição normal do líquido A? E do líquido B?
2. Qual é o líquido mais volátil?
3. Quais são as composições das fases presentes no sistema representado pelo ponto q?
4. Qual é a quantidade relativa das fases presentes no sistema representadas pelo ponto q?
5. Qual é o número de variáveis necessárias para descrever um sistema na região bifásica? Qual(is) deve(m) ser essa(s) variável(is)?
6. Quais são as variáveis necessárias para descrever um sistema binário na região do vapor?
7. a) Se aquecermos uma solução contendo 1,0 mol de A e 1,0 mol de B em um sistema fechado em qual temperatura começa a ebulição? b) Qual será a composição do primeiro vapor formado? c) Qual será a composição da solução, quando 1,0 mol da mistura estiver na fase gasosa? E qual é a composição do vapor? d) Qual será a composição do último traço da mistura líquida? e) Indique a temperatura correspondente ao final da ebulição. f) Qual é a composição do vapor final?
8. Esboce a curva de resfriamento, temperatura em função do tempo, de a) do líquido B puro e b) da solução **a**

## Exercício resolvido 4.1 (cont.)



**Figura 4. 7 – Diagrama de fases líquido-vapor para um sistema binário A e B a 1,0 atm**

## Resolução

1. O ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura de ebulição do líquido a 1 atm. Portanto, para o líquido A, corresponde à temperatura em que as duas curvas encontram-se com o eixo y ( $x_A = 1$  ou  $x_B = 0$ ): 80°C. O ponto de ebulição do líquido B, corresponde ao ponto da curva no qual  $x_B = 1$ , ou seja a 110 °C.
2. O líquido mais volátil é o A, porque possui o menor ponto de ebulição.
3. No ponto q temos o líquido com  $x_B = 0,85$  e o vapor com  $y_B = 0,66$ .
4. Medimos com o auxílio de uma régua as distâncias  $\overline{vq}$  e  $\overline{ql}$  e aplicamos a regra da alavanca:

$$n_{(l)}(\overline{ql}) = n_{(v)}(\overline{vq}) \quad \text{logo}$$

$$\frac{n_{(l)}}{n_{(v)}} = \frac{(\overline{vq})}{(\overline{ql})} = 0,6$$

Portanto, podemos concluir que a quantidade de matéria (mol) na fase líquida é igual a 0,6 vezes a quantidade de matéria (mol) do vapor. Essa conclusão confirma o que já estudamos, isto é, a fase predominante será sempre a que está mais próxima do ponto que representa o sistema.

## Resolução (cont.)

5. O número de variáveis é dado pela variância ou grau de liberdade:

$$F = C - P + 2.$$

Porém, a pressão já foi fixada (1,0 atm), logo a variância do sistema passa a ser dada por  $F' = C - P + 1$ . Como o sistema possui 2 componentes ( $C=2$ ) e duas fases ( $P=2$ ), o grau de liberdade  $F'$  é igual a 1. Portanto, se especificarmos uma variável, as demais estarão definidas. Essa variável pode ser a temperatura ou a composição do líquido ou a composição do vapor.

6. Nesse caso, temos apenas uma fase ( $P = 1$ ) e o grau de liberdade  $F'$  é igual a 2. Precisamos especificar a temperatura e a composição do vapor para descrever o sistema.

7. a) Como o sistema é fechado a composição do sistema não varia, por isso devemos traçar a isopleta ( $\overline{ad}$ ) que representa os sistemas nos quais a fração molar de B é igual a 0,5. A temperatura na qual a ebulição começa será dada pelo ponto b, ou seja, 92°C.

b) A composição do primeiro vapor formada será dada pelo ponto  $v_1$ , ou seja,  $y_B = 0,27$ .

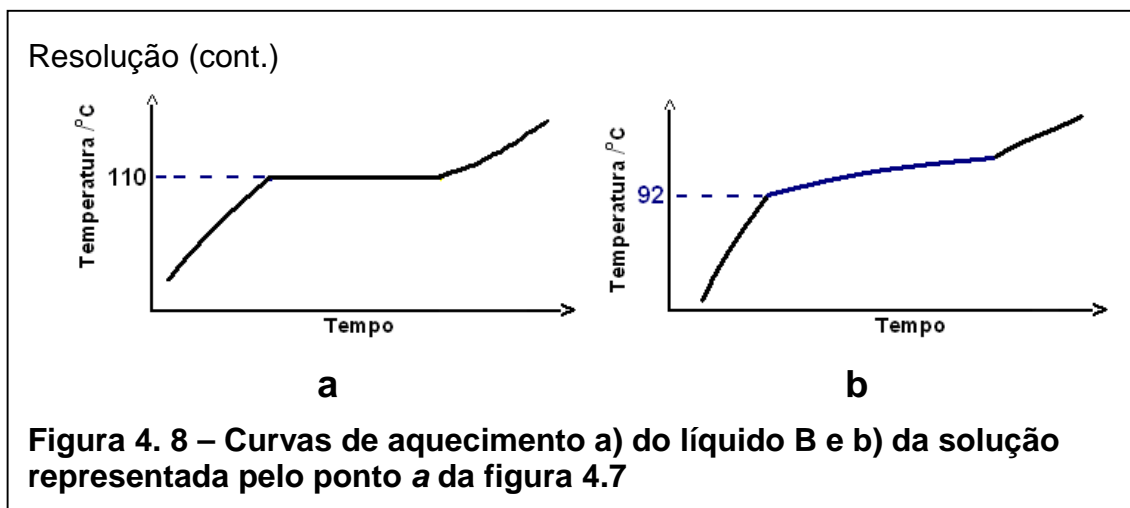
c) Como na mistura temos no total 2,0 mol, logo temos 1,0 mol na fase líquida e 1,0 mol no vapor, o ponto c além de estar sobre a isopleta e na região de duas fases, as distâncias  $\overline{v_2c}$  e  $\overline{c\ell_2}$  devem ser iguais, conforme a regra da alavanca. Considerando isto marcamos o ponto c e lemos a composição referente a solução  $\ell_2$ :  $x_B = 0,62$ . A composição do vapor será dada pelo ponto  $v_2$ :  $y_B = 0,38$ .

d) À medida que a temperatura aumenta o líquido vai vaporizando até que sistema atinge o ponto d sobre a curva do vapor, onde o sistema está quase todo na fase de vapor restando apenas traços do líquido. Se traçarmos a linha de amarração que passa por d, obtemos o ponto  $\ell_3$ , portanto  $x_B = 0,74$ .

e) 100°C, pois é a temperatura correspondente ao ponto b.

f) No final da ebulição, o vapor formado possui a mesma composição da solução original, pois ela foi completamente vaporizada ( $y_B = 0,50$ ).

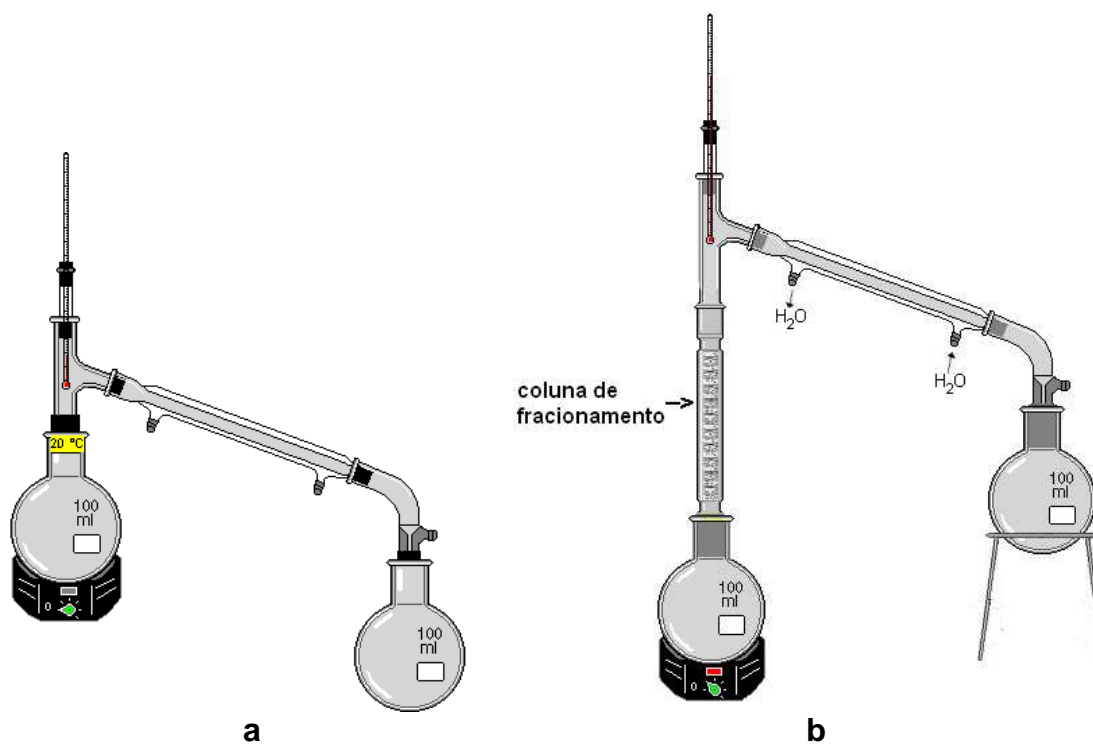
8. Para esboçarmos as curvas, devemos considerar que: a) a temperatura permanece constante durante a ebulição (patamar) do líquido B puro; b) quando a ebulição da solução inicia a temperatura continua a variar, porém a taxa de aquecimento diminui, pois o processo de vaporização é endotérmico.



### Destilação das soluções

Provavelmente nas aulas práticas de orgânica vocês utilizaram a destilação para separar os componentes de uma mistura. Definimos o tipo de destilação a ser feita a partir das propriedades dos componentes da solução. Assim, usamos a destilação simples, figura 4.9 a, na qual o vapor é condensado e recolhido, quando queremos separar um líquido volátil de um soluto não-volátil.

Essa destilação não serve para separar dois líquidos voláteis, pois o vapor contém ambos componentes, como mostrado nas figuras 4.6 e 4.7. Nesse caso, usamos a destilação fracionada, figuras 4.9 b e 4.8, na qual vários ciclos de ebulição e condensação se repetem sucessivamente.



**Figura 4. 9- Esquemas de montagens usadas em laboratório: a) destilação simples e b) destilação fracionada.**

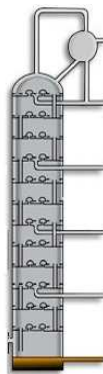


Figura 4. 10 – Esquema de uma coluna de fracionamento industrial

Como mostrado na figura 4.11, quando aquecemos uma solução representada pelo ponto  $a$ , a ebulição começa quando a temperatura do líquido atinge  $T_1$ . Observe que nesse ponto o líquido possui a mesma composição inicial, porém a composição do vapor formado  $v_1$  possui uma maior concentração do líquido mais volátil. Se esse vapor for recolhido e condensado até a temperatura  $T_2$ , teremos o líquido  $l_2$  em equilíbrio com o vapor  $v_2$ , muito mais rico em A do que o vapor anterior  $v_1$ . Se repetirmos sucessivamente os ciclos evaporação e condensação, teremos no final do processo um destilado (vapor condensado resultante) contendo o líquido mais volátil A quase puro.

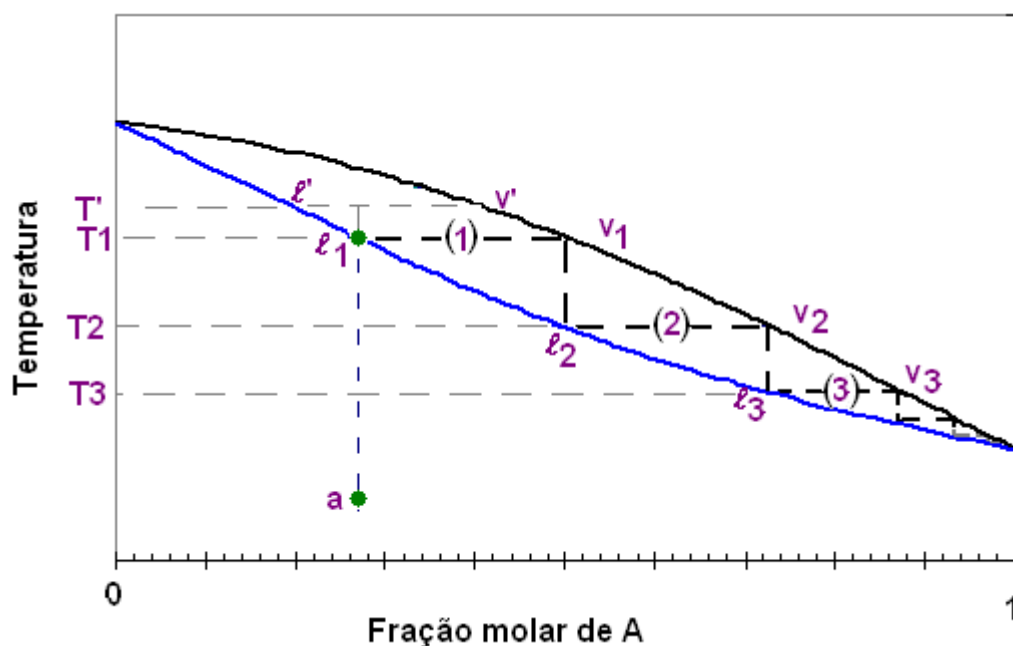


Figura 4. 11 – O diagrama ilustrando os sucessivos ciclos de evaporação e condensação que ocorrem numa destilação fracionada, onde os números (1), (2) e (3) indicam os três primeiros pratos teóricos

Se continuarmos a aquecer o líquido residual  $l_1$  esse vai ficando cada vez mais rico no componente menos volátil à medida que a destilação ocorre. Para entender isso, observe que se aquecermos o resíduo representado por  $l_1$  até a temperatura  $T'$ , o resíduo  $l'$  será mais rico no componente menos volátil B



do que  $l_1$ . Portanto, no final da destilação podemos obter no destilado o líquido mais volátil, A, e no resíduo o componente menos volátil, B.

Na prática usamos a coluna de fracionamento, figuras 4.10b e 4.11. Devido ao aquecimento do recipiente com o líquido na parte inferior da montagem, existe um gradiente de temperatura, sendo o topo da coluna mais frio que a sua parte inferior. O vapor ao ascender na coluna é resfriado e parcialmente condensado, ficando cada vez mais rico no componente mais volátil. Enquanto isso, o líquido vai ficando cada vez mais rico no componente menos volátil. Portanto, a destilação fracionada é o resultado dos sucessivos ciclos de vaporização e condensação.

A eficiência de uma coluna de fracionamento é determinada pelo número de pratos teóricos, isto é, do número de ciclos necessários para se obter a separação entre os componentes da mistura. O número de pratos teóricos de uma coluna depende da sua geometria, de como ela foi feita e do tipo de enchimento.

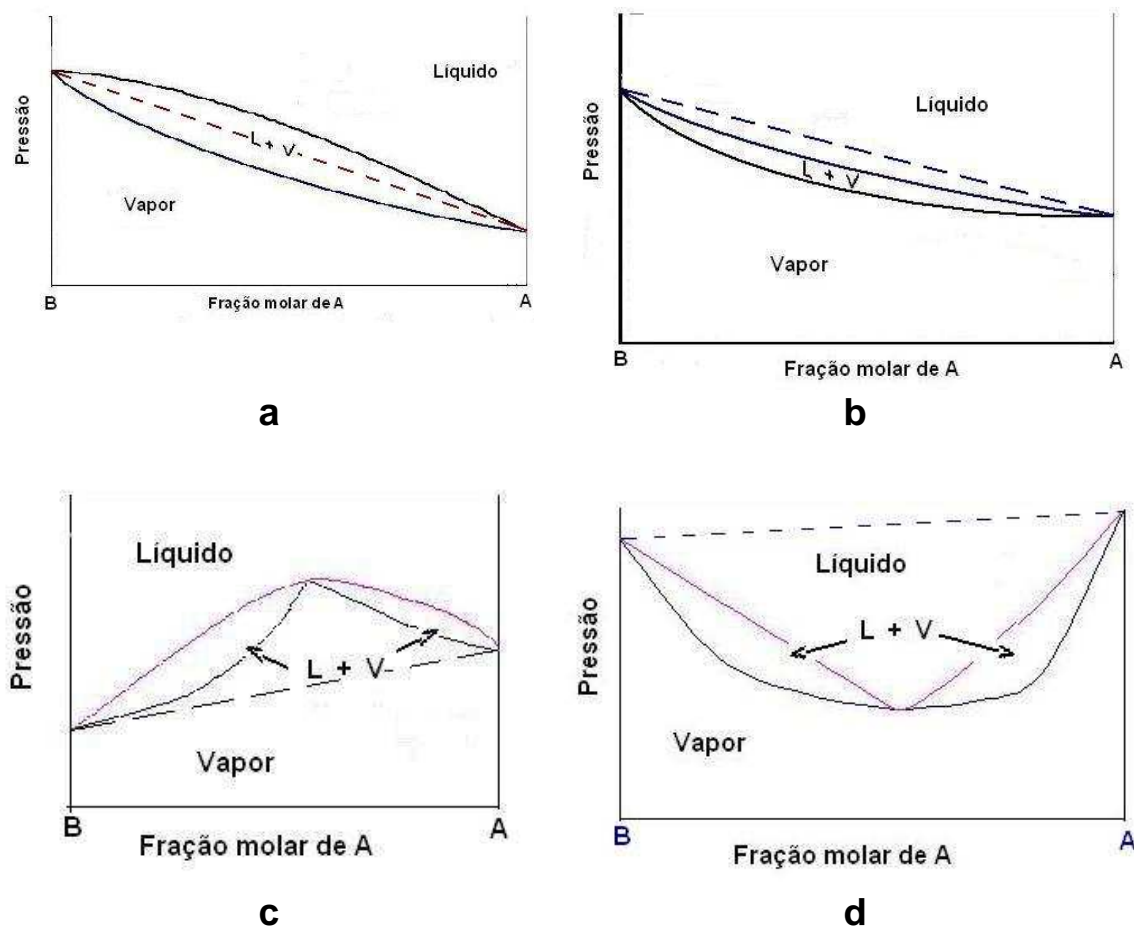
Apesar das colunas de fracionamento não serem perfeitamente eficientes, devemos considerar que a coluna a ser escolhida depende da diferença entre os pontos de ebulição dos componentes e o grau de pureza desejado. Quando a diferença entre as pressões de vapor dos componentes é muito grande, podemos usar uma coluna com poucos pratos, mas à medida que essa diferença diminui o número de pratos teóricos deve aumentar.

## **Soluções reais. Azeótropos**

### *Diagrama de fases de pressão em função da composição*

Durante o estudo das soluções ideais vimos que a maioria delas não se comporta idealmente, isto é, não segue a lei de Raoult. Portanto, os diagramas pressão-composição ou temperatura-composição para essas soluções diferem dos diagramas apresentados para as soluções ideais.

Os desvios da lei de Raoult podem ser negativos ou positivos, pequenos ou grandes, dependendo do sistema em estudo. Veja alguns exemplos abaixo, onde mostramos a reta dada pela lei de Raoult pontilhada para melhor ilustrar a nossa discussão.



**Figura 4. 12 – Diagramas de fases da pressão em função da composição para sistemas que apresentam a) pequeno desvio positivo b) pequeno desvio negativo c) grande desvio positivo e d) grande desvio negativo da lei de Raoult, onde a linha tracejada representa a pressões previstas pela lei de Raoult**

Nas figuras 4.12 a e b observamos que as soluções representadas apresentam pequenos desvios da Lei de Raoult. Os diagramas são parecidos com os das soluções ideais, mas a linha do líquido não é mais representada por uma reta.

Já nas figuras 4.12 c e d, as soluções apresentam grandes desvios da idealidade e o diagrama é bem diferente dos apresentados anteriormente. Nesses podemos observar que tanto a curva do líquido quanto a do vapor apresentam um máximo ou um mínimo e se encontram nesse ponto, isto é, as composições da fase líquida e da fase gasosa são iguais ( $x_A = y_a$ ). A mistura correspondente a esse máximo ou mínimo é denominada mistura azeotrópica ou azeótropo.

#### *Diagramas de temperatura – composição.*

Os diagramas de temperatura - composição das soluções que apresentam pequenos desvios da lei de Raoult possuem o mesmo formato dos diagramas já estudados. Os componentes dessas misturas podem ser separados por destilação fracionada como descrito anteriormente.

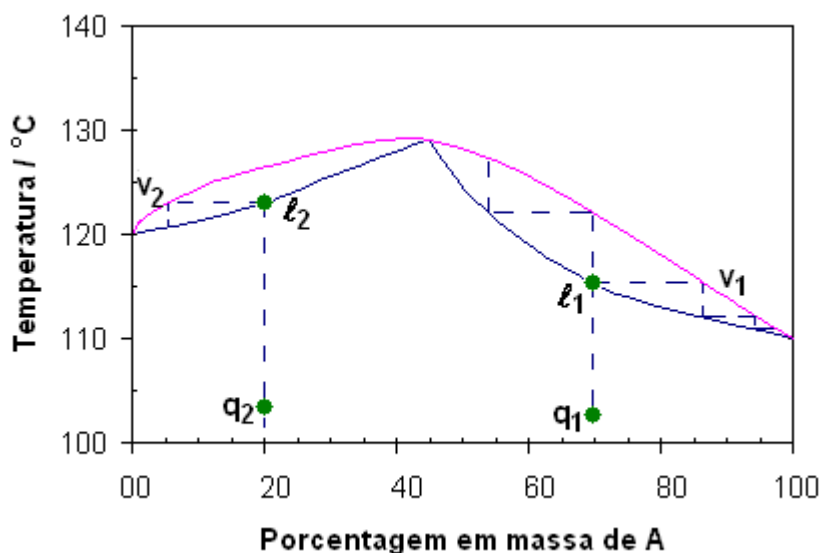
Porém, se os desvios são grandes a ponto de produzir um mínimo ou máximo na curva de pressão de vapor, as curvas de temperatura de ebulição dessas soluções irão apresentar um máximo ou um mínimo, respectivamente. Portanto, um sistema que apresenta um mínimo no diagrama de pressão – composição irá apresentar um azeótropo de ponto de ebulição máximo e vice-versa. Veremos que os componentes dessas misturas não podem ser separados completamente por destilação fracionada.

Como um azeótropo é uma solução cuja composição não varia durante a ebulição ( $x_A = y_A$ ), a temperatura de ebulição também não varia, o que a difere das demais soluções. Porém, é importante lembrar que, além do ponto de ebulição, a composição do azeótropo também depende da pressão, como exemplificado na tabela 4.2. A variação da composição do azeótropo com a pressão mostra que esse não é um composto puro, apesar da temperatura não variar durante a ebulição, a uma dada pressão.

**Tabela 4. 2 – Efeito da pressão sobre a composição do azeótropo formado pela solução aquosa de ácido clorídrico <sup>[1]</sup>**

Pressão / Torr	Composição	Temperatura / °C
500	20,916	97,578
700	20,360	106,424
760	20,222	108,584
800	20,155	110,007

Vamos agora analisar o diagrama da temperatura em função da composição para um sistema que apresenta um ponto de ebulição máximo como apresentado na figura 4.13.



**Figura 4. 13- Diagrama de fases, a pressão constante, de uma mistura binária que apresenta um azeótropo de ponto de ebulição máximo**

Começamos identificando as regiões, linhas e pontos característicos do diagrama :

- a) a região superior (altas temperaturas) corresponde à fase gasosa;
- b) a região inferior (baixas temperaturas) corresponde à fase líquida;
- c) as regiões intermediárias correspondem aos sistemas bifásicos, isto é, representam os estados nos quais o líquido e o vapor coexistem em equilíbrio;
- d) a curva superior descreve a composição do vapor em equilíbrio com o líquido;
- e) a curva inferior descreve a composição do líquido em equilíbrio com o vapor;
- f) o ponto M corresponde ao sistema no qual as concentrações das duas fases em equilíbrio são iguais, isto é, à ebulição do azeótropo.

Suponha agora uma solução representada pelo ponto  $q_1$  da figura 4.11 é aquecida até a temperatura  $T_1$ . Observe que nessa temperatura a ebulição começa e o vapor formado  $v_1$  é mais rico em A do que a solução original. Se esse vapor for resfriado e parcialmente condensado, a concentração de A no vapor ficará cada vez maior. Após sucessivos ciclos de evaporação e condensação poderemos obter o líquido A quase puro. Porém, à medida que A é retirado da solução, essa fica mais rica em B e sua temperatura de ebulição aumenta, como exemplificado pelo ponto  $l_2$ . Se continuarmos a aquecer o resíduo a composição da solução tende para o azeótropo. Após atingir a composição azeotrópica, a destilação não irá mais contribuir para a separação dos constituintes da mistura, pois o vapor possui a mesma composição da solução. Portanto, para uma mistura representada pelo ponto  $q_1$ , a destilação fracionada pode resultar apenas na separação parcial de A, que é obtido no destilado, pois o resíduo será constituído do azeótropo.

Por outro lado, o fracionamento de um sistema representado pelo ponto  $q_2$  irá resultar na separação parcial de B como destilado e na formação do azeótropo como resíduo.

### Auto-avaliação

1. Na figura 4.14, encontra-se o diagrama de fases do sistema etanol-benzeno a 760 Torr.
  - a) Para cada região, indique a(s) fase(s) presente(s) e as variáveis necessárias para descrever o sistema.
  - b) Se uma solução de etanol-benzeno cuja concentração é  $x_{\text{benzeno}} = 0,80$  for aquecida qual deve ser a composição dos primeiros traços de vapor que se formam?
  - c) Se a solução do item anterior for aquecida em um sistema fechado, qual deve ser a composição das últimas gotas de líquido?
  - d) Esboce uma curva de aquecimento da solução dada nos itens b e c. Indique no seu desenho a temperatura ou faixa da temperatura de ebulição. Justifique o esboço traçado.
  - e) Dê a composição do azeótropo.
  - f) Estime a temperatura de ebulição do azeótropo. Esboce a curva de aquecimento da mistura azeotrópica
  - g) Se uma solução de etanol-benzeno, com  $x_{\text{benzeno}} = 0,20$ , for aquecida em um sistema fechado até a temperatura de  $72^\circ\text{C}$ , qual deve ser a

- composição do vapor em equilíbrio com o líquido. E a composição do líquido?
- h) Se o vapor do item anterior for recolhido e resfriado até  $70^{\circ}\text{C}$ , qual deve ser a composição do vapor em equilíbrio com o líquido?
- i) Se uma solução de etanol-benzeno cuja concentração é  $x_{\text{benzeno}} = 0,20$  for submetida a uma destilação fracionada de alta eficiência, qual será a composição do destilado? E a do resíduo?
- j) Dê as composições e as quantidades relativas das fases presentes a  $70^{\circ}\text{C}$ , num sistema contendo 1,0 mol de etanol e 4,0 mol de benzeno.

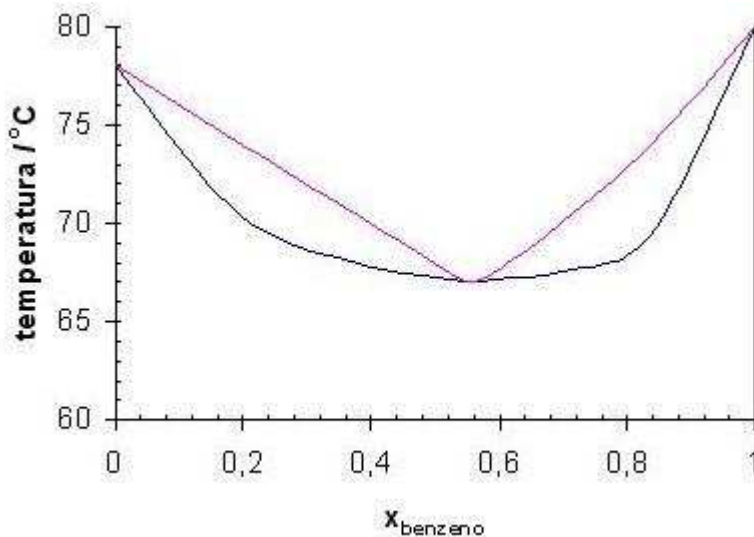


Figura 4. 14 - Diagrama de fases do sistema etanol-benzeno a 760 Torr <sup>[1]</sup>

## Aula 5

### Equilíbrios entre fases líquidas

#### Objetivos

Ao final dessa aula você deverá ser capaz de:

- definir líquidos miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis,
- construir e analisar diagramas de fases de sistemas envolvendo equilíbrio entre duas fases líquidas e vapor;
- definir e descrever uma destilação por arraste de vapor;
- descrever uma destilação fracionada envolvendo sistemas com duas fases líquidas.
- obter informações sobre as transformações físicas de sistemas de dois componentes a partir dos diagramas de fases envolvendo equilíbrio entre duas fases líquidas e vapor.

#### Introdução

Nas aulas anteriores, abordamos apenas os sistemas nos quais os líquidos sempre formam uma solução, qualquer que seja a proporção que os misturemos, isto é, os líquidos são totalmente miscíveis. Porém, você sabe que alguns líquidos não são mutuamente solúveis, isto é, são imiscíveis como é o caso da anilina e da água. Por outro lado, quando misturamos dois líquidos parcialmente miscíveis, como acetato de etila e água, fenol e água, observamos que quando um deles está em pequena quantidade (soluto) eles formam um sistema homogêneo, mas quando aumentamos a concentração do soluto, o sistema passa a apresentar duas fases líquidas. Por isso, iremos abordar nessa aula, o equilíbrio líquido-líquido.

#### Líquidos imiscíveis

Imaginemos um sistema contendo dois líquidos imiscíveis A e B. No equilíbrio, observamos duas camadas líquidas distintas: uma camada formada por A e traços de B e outra contendo B e traços de A. Por isso podemos considerar que a pressão de vapor total do sistema  $P_T$  é igual à soma das pressões de vapor dos líquidos puros  $P_A^*$  e  $P_B^*$ , isto é,

$$P_T = P_A^* + P_B^* \quad (5.1)$$

Se aumentarmos a temperatura do sistema, as pressões de vapor também aumentam. Quando a pressão de vapor total do sistema for igual à pressão atmosférica, o sistema entra em ebulição. Os componentes das duas

soluções saturadas passam para a fase de vapor, a temperaturas inferiores às temperaturas de ebulição dos líquidos puros.

Devido à agitação da ebulição cada líquido se mantém saturado no outro componente. Esse processo é a base da destilação por arraste de vapor, no qual um líquido insolúvel em água, pode ser destilado a temperaturas inferiores à sua temperatura de ebulição normal.

### Anote

Nesse caso, o destilado será formado pelos dois componentes A e B, porém, como são imiscíveis, eles podem ser separados por decantação.

Por exemplo, a anilina, cujo ponto de ebulição normal é 184 °C pode ser destilada por arraste de vapor a 98,4°C, a 760 Torr (=1,00 atm). Nessa temperatura, a pressão de vapor da água é aproximadamente 718 Torr e a da anilina é 42 Torr<sup>[1]</sup>.

Considerando a expressão 5.1 e fazendo A= anilina e B= água podemos verificar que nessa temperatura a soma das pressões de vapor da água e da anilina será igual a 1,0 atm:

$$P_T = P_{anilina}^* + P_{água}^* = 42 + 718 = 760 \text{ Torr}$$

o que justifica a destilação da anilina nessa temperatura.

### Exercício resolvido 5.1

Considere que uma amostra de anilina foi destilada por arraste de vapor. Estime a relação entre as massas de anilina e água contidas no destilado.

Dados:  $P_{anilina}^* = 42 \text{ Torr}$ ,  $P_{água}^* = 718 \text{ Torr}$ ,  
 $M_{anilina} = 94 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{água} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ .

Para estimar as quantidades de cada componente no destilado podemos considerar a Lei de Dalton,

$$y_{anilina} = \frac{P_{anilina}^*}{P_T}$$

$$y_{água} = \frac{P_{água}^*}{P_T}$$

Dividindo as duas expressões temos

$$\frac{y_{anilina}}{y_{água}} = \frac{P_{anilina}^*}{P_{água}^*}$$

$$\text{Logo } \frac{n_{anilina}}{n_{água}} = \frac{P_{anilina}^*}{P_{água}^*}$$

Como  $n_{anilina} = \frac{m_{anilina}}{M_{anilina}}$  e  $n_{água} = \frac{m_{água}}{M_{água}}$ , onde  $m_{anilina}$  e  $m_{água}$  são as massas de anilina e de água no destilado e  $M_{anilina}$  e  $M_{água}$  as respectivas massas molares, temos

$$\frac{m_{\text{anilina}}}{M_{\text{anilina}}} \times \frac{M_{\text{água}}}{n_{\text{água}}} = \frac{P_{\text{anilina}}^*}{P_{\text{água}}^*}$$

Substituindo pelos valores dados, temos

$$m_{\text{anilina}} = 0,31m_{\text{água}}$$

ou seja, para cada 100 g de água destilada obtemos 31 g de anilina.

### Líquidos parcialmente miscíveis

Vamos começar construindo um gráfico representando a solubilidade mútua do fenol e água. Para fazer a atividade 5.1, você precisará de uma folha de papel milimetrado.



**Atividade 5. 1**

Para determinar a solubilidade mútua do fenol e água em diferentes temperaturas, preparamos 13 misturas contendo essas substâncias, cujas concentrações estão apresentadas na tabela 5.1. Aquecemos essas misturas, à pressão ambiente, até que ficassem homogêneas (1 fase). Em seguida, durante o resfriamento, registramos as temperaturas nas quais elas começavam a ficar turvas.

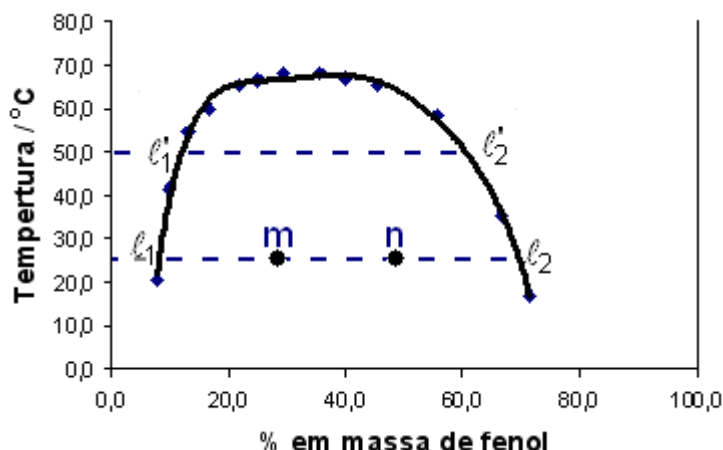
**Tabela 5. 1-** Temperaturas de turvamento das misturas fenol-água, à pressão ambiente

Solução n <sup>o</sup>	% em massa de fenol	Temperatura / °C
1	7,8	20,5
2	10,0	41,5
3	13,2	54,5
4	16,7	60,0
5	21,7	65,5
6	25,0	66,5
7	29,4	68,0
8	35,7	68,0
9	40,0	67,0
10	45,5	65,5
11	55,6	58,5
12	66,7	35,5
13	71,4	17,0

- Com os dados dessa tabela construa um gráfico da temperatura de solubilidade em função da porcentagem em massa de fenol.
- Identifique as regiões do gráfico (1 fase líquida ou 2 fases líquidas).
- Qual é o número de variáveis necessárias para descrever um sistema na região bifásica? Qual(is) deve(m) ser essa(s) variável(is)?
- Estime qual é a temperatura máxima na qual pode-se observar a formação de duas fases no sistema fenol e água
- Dê a solubilidade de fenol em água a 25°C.
- Dê a solubilidade de água em fenol a 25°C.
- Dê a solubilidade de água em fenol a 60°C.
- Estime as quantidades relativas das duas fases em equilíbrio em um sistema contendo 50% em massa de fenol a 25°C.
- Faça um desenho representando de 100 mL do sistema do item anterior, em uma proveta, sabendo-se que a solução rica em fenol possui densidade ligeiramente maior que a rica em água. Considere que a relação entre as massas das duas fases é aproximadamente igual à relação entre os volumes.

Na atividade anterior, o gráfico obtido deve ser semelhante ao apresentado na figura 5.1. De acordo com o enunciado, a região acima da curva representa o sistema constituído de uma única fase. Já na região abaixo

da curva, o sistema apresenta duas fases, uma na qual o solvente (componente majoritário) é a água e outra na qual o solvente é o fenol.



**Figura 5. 1– Diagrama da temperatura de solubilidade mútua em função da composição do sistema fenol e água**

A 25°C, as solubilidades mútuas fornecidas pelo gráfico indicam as concentrações das duas soluções saturadas em equilíbrio nessa temperatura, isto é, podemos afirmar que  $l_1$  e  $l_2$  indicam as concentrações das duas fases em equilíbrio para qualquer mistura heterogênea contendo fenol e água a essa temperatura. O que pode ser diferente de um sistema para outro são as quantidades relativas das duas fases. Por exemplo, os sistemas representados pelos pontos m e n apresentam as duas fases líquidas  $l_1$  e  $l_2$  em equilíbrio. A diferença entre eles é que no sistema m a quantidade da fase  $l_1$  é maior que a de  $l_2$ , e o inverso ocorre no sistema n. Observe que a composição das misturas está expressa em % em massa, portanto a aplicação da regra da alavanca resultará na relação entre as massas das duas fases. Assim, para o sistema m, a massa da fase  $l_1$  é o dobro da massa de  $l_2$ .

Imagine agora que adicionamos um pouco de fenol num erlemeyer contendo água a 25°C. Inicialmente todo o fenol irá dissolver na água e o sistema é monofásico. Para descrever o sistema resultante, devemos fornecer tanto a temperatura (25°C) quanto a composição. Se adicionarmos mais fenol, atingiremos um ponto,  $l_1$ , no qual o fenol não mais se dissolve na água (solução de A saturada por B). O sistema agora é constituído de duas fases líquidas:  $l_1$  (solução saturada de fenol em água) e  $l_2$  (solução saturada de água em fenol). Os pontos  $l_1$  e  $l_2$  fornecem as solubilidades, a 25°C, de fenol em água e de água em fenol, respectivamente.

Se compararmos as concentrações das duas fases a diferentes temperaturas, por exemplo, 25°C e 50°C, concluímos que a solubilidade mútua de fenol e água aumenta quando aumentamos a temperatura. Através do diagrama, observamos que há uma temperatura a partir da qual esses dois componentes são miscíveis em qualquer concentração. Essa temperatura,  $T_{cs}$ , é denominada temperatura crítica superior de solubilidade ou temperatura consoluta superior.

Para outros sistemas, como exemplificado na figura 5.2, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura e esses apresentam uma temperatura

$T_{ci}$  abaixo da qual os dois componentes são sempre miscíveis. Essa temperatura é denominada temperatura crítica inferior de solubilidade ou temperatura consoluta.

São conhecidos também líquidos que apresentam ambas temperaturas consolutas, tanto a superior quanto a inferior, como ilustrado na figura 5.3.

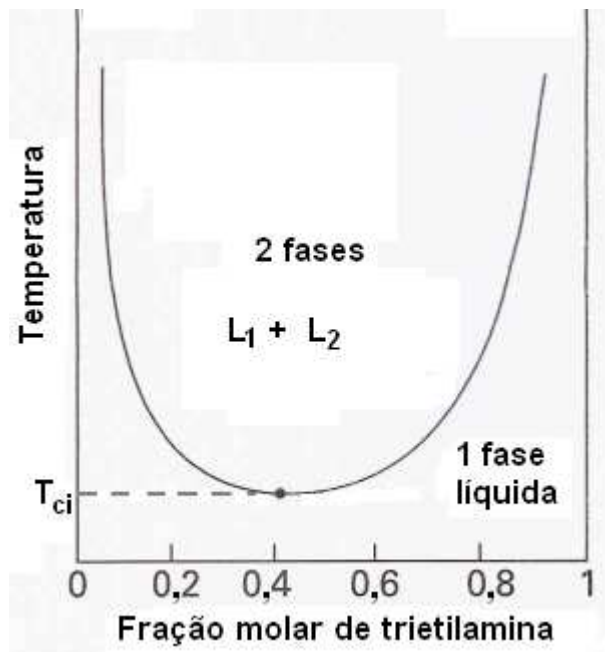


Figura 5. 2 – Diagrama da temperatura de solubilidade mútua em função da composição do sistema trietilamina e água <sup>[1]</sup>

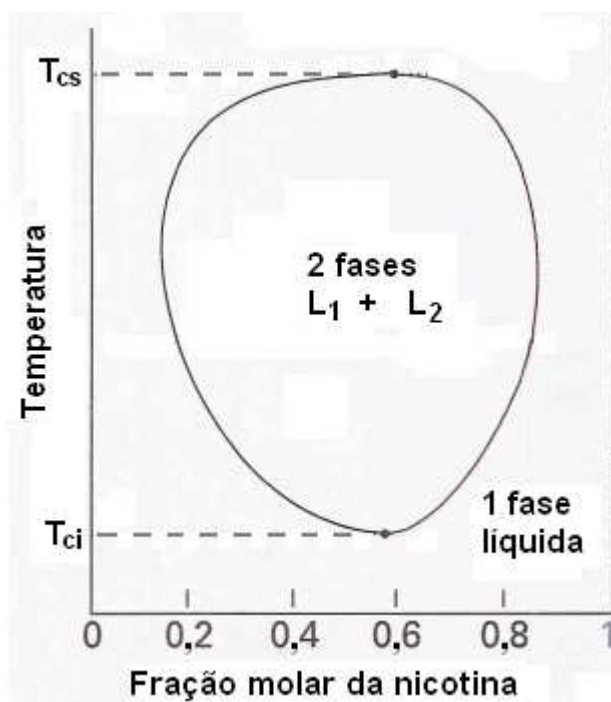


Figura 5. 3 — Diagrama da temperatura de solubilidade mútua em função da composição do sistema nicotina e água <sup>[1]</sup>

### A destilação de líquidos parcialmente miscíveis

No diagrama de fases da figura 5.1, não observamos a formação de vapor. Porém, se aumentarmos a faixa de temperatura ou se fizermos as medidas em pressões mais baixas poderia haver também a formação de vapor. Geralmente, os líquidos parcialmente miscíveis formam azeótropos de mínimo na curva de temperatura de ebulição-composição.

Dois tipos de diagramas envolvendo o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo dois líquidos parcialmente miscíveis podem ser observados, como ilustrado nas figuras 5.4 e 5.5.

Vamos começar pelo diagrama mais simples, que representa um sistema no qual os dois líquidos se solubilizam antes da ocorrência da ebulição, figura 5.4. Nesse caso, os equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor podem ser analisados de forma independente, de modo análogo ao que já fizemos para cada um deles.

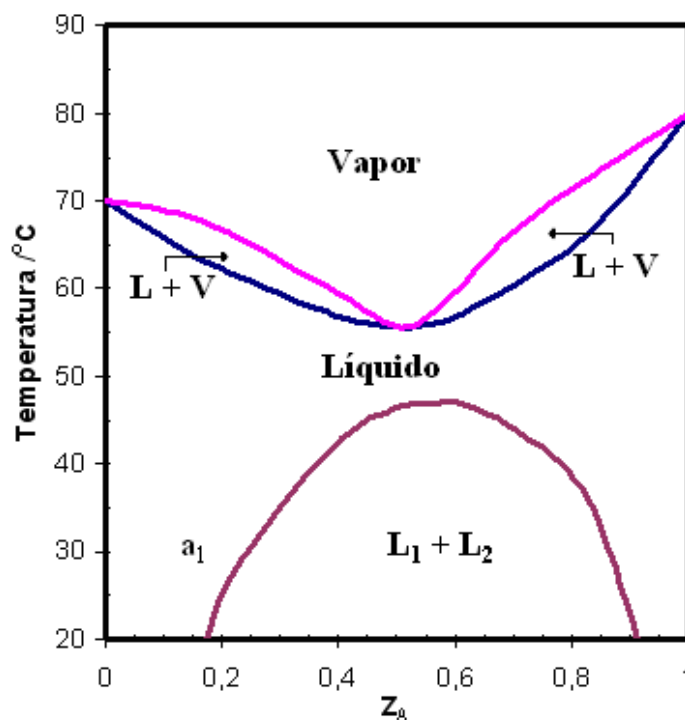


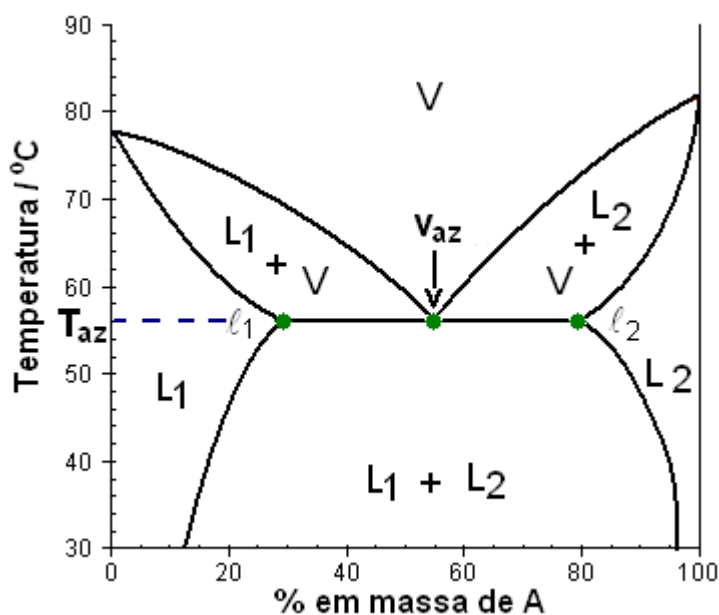
Figura 5. 4 – Diagrama de fases líquido - vapor para um sistema no qual os dois líquidos A e B se solubilizam antes da ocorrência da ebulição.

**Atividade 5. 2**

Para o sistema representado na Figura 5.4, responda o que se pede nos itens abaixo.

- Dê a composição e a temperatura de ebulição do azeótropo.
- Dê a temperatura crítica de solubilidade dos líquidos A e B
- Dê as composições e as quantidades relativas das fases presentes num sistema contendo 0,3 mol de A e 0,7 de B, a 30°C.
- Descreva as transformações que ocorrem no sistema do item b, quando ele é aquecido de 30°C até 80°C, em um sistema fechado a pressão constante.
- O que se obtém no destilado e no resíduo, quando um sistema representado por  $a_1$  é submetido a uma destilação de alta eficiência?
- Quantas e quais são as fases presentes no destilado obtido no item anterior, se esse for resfriado até 30°C.

No segundo caso, a ebulição começa antes dos dois líquidos se solubilizarem totalmente, figura 5.5.



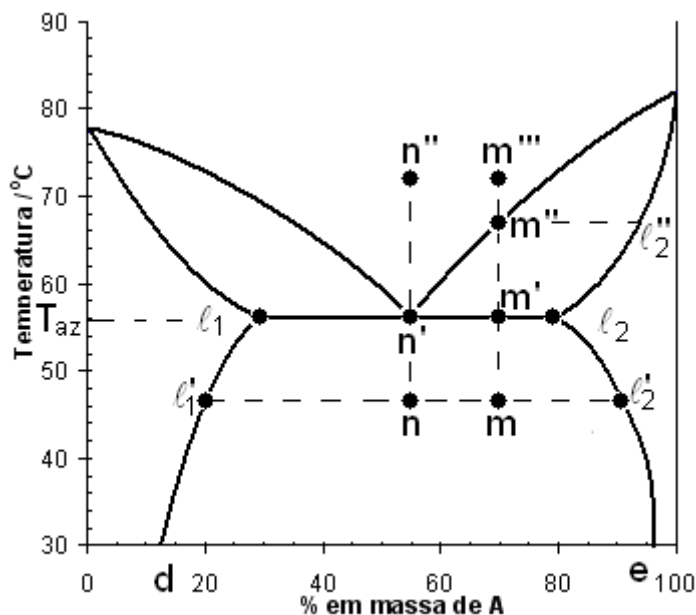
**Figura 5. 5 - Diagrama de fases de um sistema cuja ebulição começa antes dos dois líquidos A e B se solubilizarem totalmente, onde as fases estão identificadas: V = vapor; L<sub>1</sub> = solução rica em B e L<sub>2</sub> = solução rica em A**

Considerando o que aprendemos podemos identificar as regiões e linhas dadas na figura, assim como determinar as respectivas variâncias, quadro 5.1

**Quadro 5. 1 – Fases em equilíbrio e variância referente ao sistema da figura 5.5**

Região	Número de fases	Fases presentes	variância* $F' = C - P + 1$	Variáveis
L <sub>1</sub>	1	Solução de A em B (solvente B)	2	T e composição
L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	2	Solução saturada de A em B e solução saturada de B em A	1	T ou composição da solução L <sub>1</sub> ou da solução L <sub>2</sub>
L <sub>2</sub>	1	Solução de B em A	2	T e composição
V	1	Vapor	2	T e composição
L <sub>1</sub> + V	2	Solução saturada de A em B e vapor	1	T ou composição da solução L <sub>1</sub> ou do vapor
L <sub>2</sub> + V	2	Solução saturada de B em A e vapor	1	T ou composição da solução L <sub>2</sub> ou do vapor
Reta $l_1l_2$	3	Solução saturada de A em B ( $l_1$ ), e solução saturada de B em A ( $l_2$ ), e vapor ( $v_{az}$ )	0	—

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (pressão) já foi fixada.



**Figura 5. 6 - Diagrama de fases de um sistema cuja ebulição começa antes dos dois líquidos A e B se solubilizarem totalmente, no qual estão indicadas duas isopletrias:  $nn''$  e  $mm'''$ .**

Após identificarmos as áreas e as linhas do diagrama, podemos usá-lo para prever as transformações físicas que podem ocorrer no sistema. Para ilustrar isso, vamos considerar os pontos  $m$  e  $n$  dados na figura 5.6. Podemos verificar que ambos representam sistemas nos quais as duas soluções  $l_1'$  e  $l_2'$  estão em equilíbrio, porém em quantidades relativas diferentes.

Se aquecermos a mistura representada pelo ponto  $m$ , observamos que as concentrações das duas soluções conjugadas variam segundo as curvas  $l_1'l_1$  e  $l_2'l_2$ , respectivamente. Quando o sistema atinge a temperatura de ebulição do azeótropo,  $T_{az}$ , observamos a formação de vapor, com composição  $n'$ . Na temperatura  $T_{az}$  o sistema é invariante e a temperatura e a composição das fases permanecem constantes enquanto as três fases estiverem presentes. Como a concentração de B no vapor  $n'$  é maior do que no sistema, a fase líquida  $l_1$  vaporiza-se de preferência. Após o desaparecimento da camada  $l_1$ , a temperatura volta a aumentar e a vaporização da solução rica em A continua. A composição do vapor varia ao longo da curva  $n'm''$  e a da solução ao longo de  $l_2'l_2''$ . Em  $m''$ , os últimos traços do líquido, cuja composição é dada por  $l_2''$  desaparecem. A temperatura continua a subir e o sistema agora é composto apenas de vapor.

Já o sistema representado pelo ponto  $n$  apresenta um comportamento diferente durante o aquecimento, pois ele possui a composição do azeótropo. Sabemos que nesse caso a temperatura deve ficar constante durante a sua ebulição. Isso pode ser verificado através da análise do diagrama de fases, Como anteriormente, à medida que a temperatura aumenta as concentrações das duas soluções conjugadas variam segundo as curvas  $l_1'l_1$  e  $l_2'l_2$ . Na temperatura de ebulição do azeótropo, também observamos a formação de vapor com composição  $n'$  e o sistema é invariante enquanto as três fases

estiverem presentes. O diagrama de fases, figura 5.6, mostra que as concentrações de A e B no vapor  $n'$  são iguais à do sistema e que a temperatura só volta a aumentar após a vaporização total da mistura.

### Auto-avaliação

Responda as questões abaixo, considerando o diagrama dado na figura 5.5.

- a) Estime a composição e as quantidades relativas das fases presentes, em um sistema contendo 80% m/m de A a temperatura de 60°C.
- b) Estime a temperatura do sistema e as concentrações das fases presentes durante a ebulição do azeótropo
- c) Descreva o que se obtém no destilado e no resíduo, quando uma mistura contendo 80% m/m de A for submetida a uma destilação fracionada.
- d) Quais são as fases presentes, se o destilado obtido no item anterior for resfriado até atingir 30 °C.
- e) Descreva as transformações que ocorrem quando um sistema fechado e inicialmente a 40°C é aquecido até 90°C, sabendo-se que a concentração do sistema é i) 40% em massa de A, ii) 10 % em massa de A.



## Aula 6

### Equilíbrios entre fases sólidas e líquidas

#### Objetivos

Ao final dessa aula você deverá ser capaz de:

- construir e analisar curvas de resfriamento de sistemas líquidos;
- construir e analisar diagramas de fases de sistemas envolvendo equilíbrio entre fases sólidas e líquidas;
- definir mistura eutética;
- definir composto de fusão congruente e incongruente;
- obter informações sobre as transformações físicas de sistemas de dois componentes a partir dos diagramas de fases envolvendo equilíbrio entre fases sólidas e líquidas.

#### Curvas de resfriamento da mistura líquida

Consideremos uma mistura líquida de duas substâncias A e B, miscíveis na fase líquida e imiscíveis no estado sólido. Se colocarmos esta mistura numa temperatura suficientemente baixa, ela congelará. A figura 6.1 fornece duas curvas de resfriamento: a) para uma substância pura e b) para uma mistura binária.

Note que a curva de resfriamento da substância pura (figura 6.1a) é constituída de três regiões distintas. Inicialmente, a substância está no estado líquido, representado pelo ponto a. Com o passar do tempo, a temperatura vai diminuindo até que em b, a substância começa a solidificar. A temperatura fica constante até o congelamento total (intervalo  $t_b$  a  $t_c$ ). Em seguida, a temperatura volta a diminuir ( $t_c$  a  $t_d$ ) e corresponde ao resfriamento do sólido.

Sabemos que a temperatura varia durante o congelamento de uma mistura. Podemos verificar esse fato analisando a curva dada na figura 6.1b. No início, observamos apenas o resfriamento do líquido, até que, em b', um dos componentes, A, começa a solidificar. Esse processo altera a composição da solução e por isso a temperatura continua a diminuir. Porém, o resfriamento ocorre com uma taxa menor já que a solidificação é um processo exotérmico, o que justifica o ponto de inflexão b' na curva de resfriamento. De b' a c', à medida que a temperatura diminui mais composto A solidifica. Em c', a mistura possui uma composição característica de cada sistema na qual o componente B começa também a solidificar. O sistema passa a ser invariante ( $F' = 0$ ), pois há três fases em equilíbrio: a solução de A e B, o sólido A e o sólido B. Logo de c' a d', a temperatura permanece constante. A temperatura volta a diminuir somente após a completa solidificação. O intervalo d' - e' corresponde ao resfriamento dos dois sólidos.

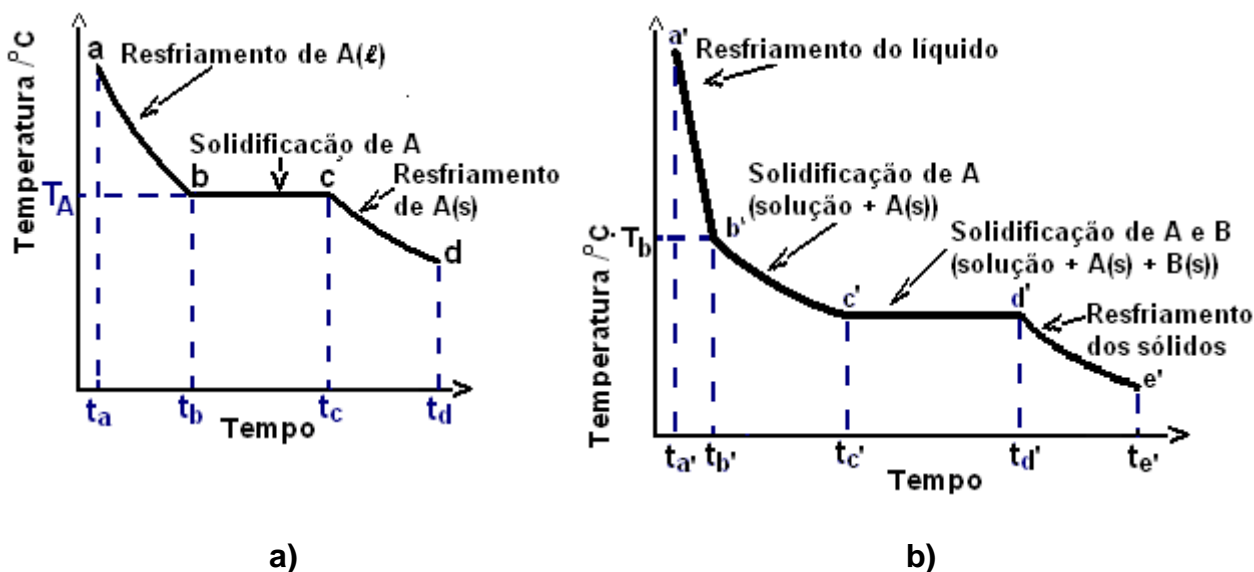


Figura 6. 1 – Curvas de resfriamento a) para uma substância pura A e b) para uma mistura de A e B.

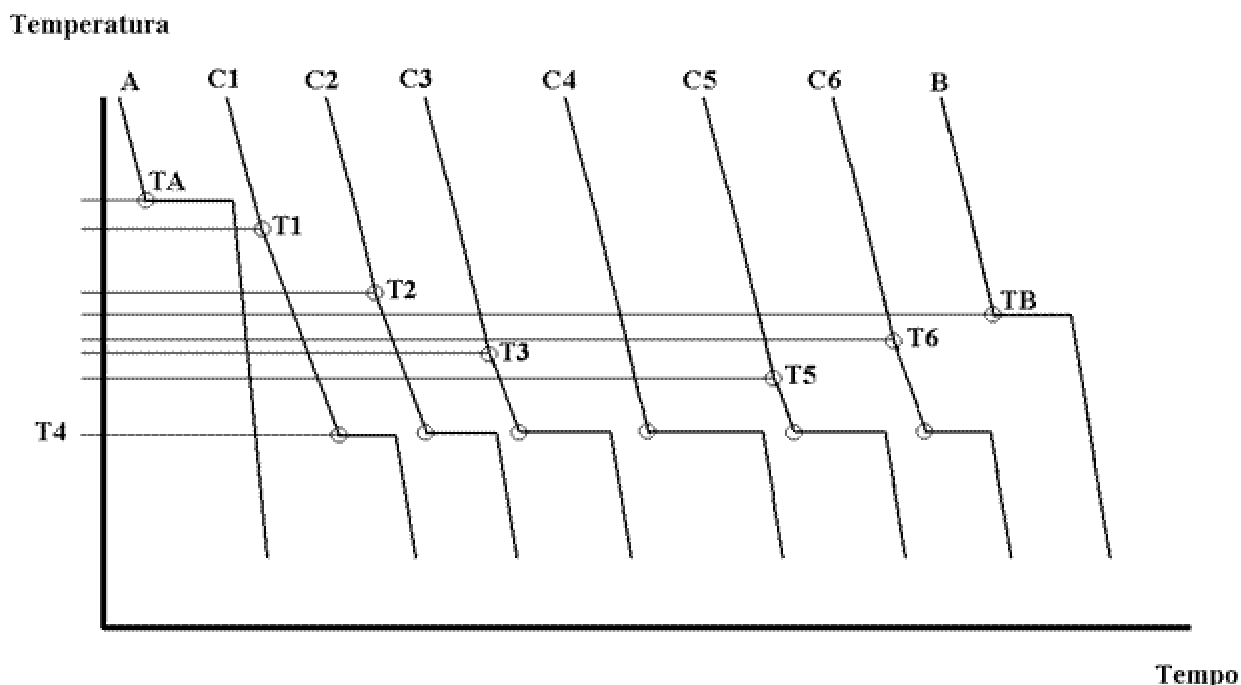
#### Você sabia?

1. Por que às vezes uma cerveja congela quando a retiramos do congelador? Porque a cerveja estava super-resfriada, isto é, estava no estado líquido numa temperatura abaixo do seu ponto de solidificação. Nessas condições, a fase líquida é termodinamicamente instável, porém, devido a fatores cinéticos, a mudança de fase não ocorre. Dizemos que a fase é metaestável. No caso da cerveja, como de muitos outros líquidos, qualquer perturbação pode provocar a rápida mudança de fase. O congelamento é um processo exotérmico e a temperatura aumenta. Assim, a cerveja retorna à sua temperatura de solidificação normal e pode congelar totalmente ou não, dependendo da temperatura em que estava no congelador.
2. O vidro é um líquido super-resfriado, ou seja, não é cristalino como os demais materiais abaixo do seu ponto de solidificação.

Para elaborar o diagrama de fases desse tipo de sistema é comum realizar um estudo das curvas de resfriamento de misturas das substâncias A e B em várias concentrações. A figura 6.2, representa, numa pressão definida, as curvas de resfriamentos das misturas em diferentes concentrações. As curvas A e B correspondem aos resfriamentos das substâncias puras A e B, respectivamente, e as curvas C1 a C6, ao resfriamento de misturas de diferentes concentrações de A e B.

As curvas A e B são características de substâncias puras, nas quais o líquido congela a temperatura constante, como representado pelos respectivos

patamares em TA e TB. Portanto, essas são as temperaturas de solidificação de A e B, respectivamente.



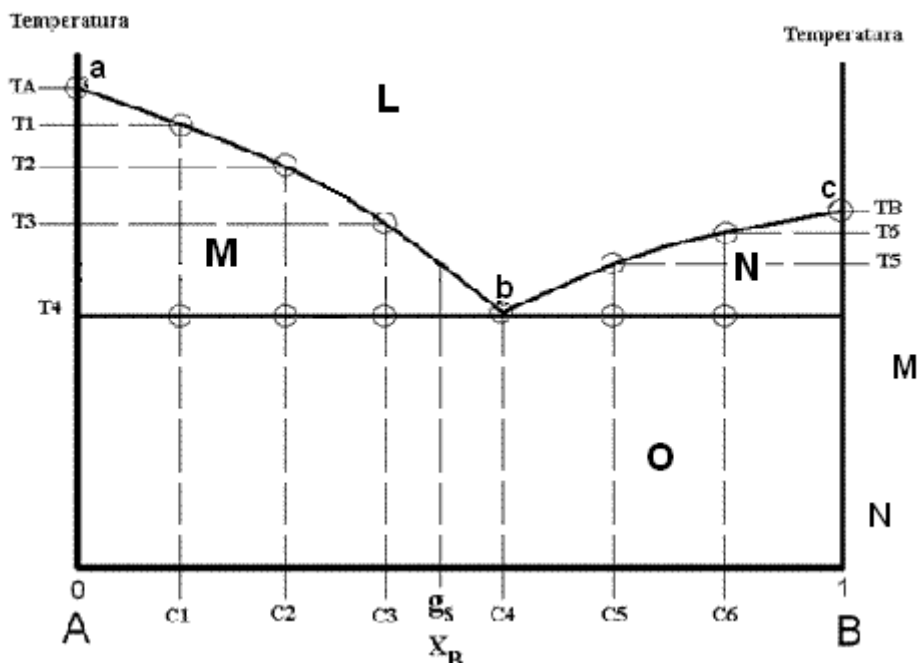
**Figura 6. 2: Curvas teóricas de resfriamentos para o sistema binário A - B, numa pressão constante. A concentração de B cresce de C1 a C6.**

Analisando a figura 6.2 podemos determinar:

- a partir dos patamares das curvas A e B, as temperaturas de solidificação das substâncias A e B, TA e TB respectivamente;
- a partir dos pontos de inflexão das curvas C1 a C3, as temperaturas T1, T2 e T3 de início de solidificação da substância A;
- a partir dos pontos de inflexão das curvas C5 e C6, as temperaturas T5 e T6 de início de solidificação da substância B;
- a partir dos patamares das curvas C1 a C6, a temperatura T4 que corresponde ao menor ponto de fusão entre todas as misturas das substâncias A e B. A mistura que solidifica na temperatura T4 é chamada mistura eutética, do grego “eutektos” que significa facilmente fundida. Na mistura eutética, A e B cristalizam simultaneamente a partir do líquido e a temperatura permanece constante ( $F' = 0$ ).

É importante destacar a curva de resfriamento da mistura eutética, que na figura 6.2 corresponde a C4. Observamos que ela apresenta a mesma forma das curvas obtidas para os compostos puros A e B, ou seja, a temperatura fica constante durante toda a solidificação dessa mistura (patamar). A temperatura volta a diminuir apenas após toda a solução ter solidificado.

O diagrama de fases sólido - líquido da mistura A e B, numa pressão constante, representado na figura 6.3, é obtido a partir dos dados de concentrações e temperaturas determinados na figura 6.2.



**Figura 6. 3 – Construção de um diagrama de fases sólidas e líquidas da mistura A e B numa pressão constante.**

Neste diagrama de fases é possível observar 4 regiões:  
 região L - presença de uma fase no estado líquido;  
 região M - presença de duas fases: o sólido A e uma fase líquida;  
 região N - presença de duas fases: o sólido B e uma fase líquida;  
 região O - presença de duas fases: o sólido A e o sólido B.

As linhas a-b e b-c são chamadas de liquidus e a linha horizontal d-e, da temperatura  $T_4$ , de solidus. A linha a-b fornece as composições do líquido em equilíbrio com o sólido A e a linha b-c representa o líquido em equilíbrio com o sólido B. A linha d-e representa o equilíbrio entre as três fases: A(s), B(s) e a mistura eutética

Podemos determinar o grau de liberdade do sistema em cada região a partir do cálculo da variância e assim expressar as variáveis necessárias à definição do sistema. No quadro 6.1 ilustramos este procedimento.

**Quadro 6. 1 - Variâncias e variáveis associadas ao diagrama de fase da figura 6.3.**

Região	Variância ( $F' = C - P + 1$ )	Variáveis necessárias para definir o sistema
L	2	Temperatura <b>e</b> composição do sistema
M	1	Temperatura <b>ou</b> composição da fase líquida.
N	1	Temperatura <b>ou</b> composição da fase líquida.
O	1	Temperatura
Liquidus a-b	1	Temperatura <b>ou</b> composição da fase líquida
Liquidus b-c	1	Temperatura <b>ou</b> composição da fase líquida
Solidus	0	—

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (pressão) já foi fixada.

Se agora consideramos a isopleta  $f-j$ , da figura 6.4, na qual pressão e composição do sistema são mantidas constantes durante o resfriamento do sistema  $f$ , podemos descrever quais são as transformações que acontecem neste sistema:

- entre  $f$  e  $g$ , o sistema é constituído de uma fase líquida contendo as substâncias A e B;
- na temperatura correspondente ao ponto  $g$ , a substância A inicia sua solidificação, existem traços de sólido A e uma fase líquida de mesma composição que o sistema  $f$  inicial;
- entre  $g$  e  $i$ , A continua solidificando e a composição do líquido varia de  $g$  a  $b$ .
- na temperatura eutética, ponto  $i$ , o componente B inicia também sua solidificação e temos 3 fases presentes: Sólido A, Sólido B e fase líquida de composição eutética (ponto  $i$ ). A temperatura permanece constante, enquanto existirem as três fases em equilíbrio, ou seja, até a solidificação total da mistura e
- entre  $i$  e  $j$ , os sólidos A e B estão sendo resfriados.

Porém, se considerarmos a isopleta  $b'-b$ , veremos um comportamento diferente do sistema anterior. No início, temos também apenas uma fase líquida contendo as substâncias A e B, porém com a composição da mistura eutética. Essa será resfriada até atingir a temperatura eutética, ponto  $b$ , quando a solidificação da solução começa. Como abaixo do ponto  $b$  só existem os dois sólidos, toda a solução será solidificada nessa temperatura, ou seja, tanto A e B é solidificado, a concentração da solução não varia, nem a temperatura. O sistema é invariante como previsto no quadro 6.1. Somente após a completa solidificação, a temperatura diminui, como já havíamos verificado ao analisarmos a curva de resfriamento de C4 da figura 6.3

As quantidades relativas das fases presentes num sistema representado por um ponto de uma das regiões bifásicas podem ser calculadas utilizando-se a regra da alavanca. Por exemplo, seja o sistema  $h$  da isopleta  $f-j$ , figura 6.4,

constituído do sólido A e do líquido  $h_s$ . Empregando a regra da alavanca, podemos determinar que:

$$\frac{\text{Quantidade de sólido}}{\text{Quantidade de líquido}} = \frac{r_s}{r_A}$$

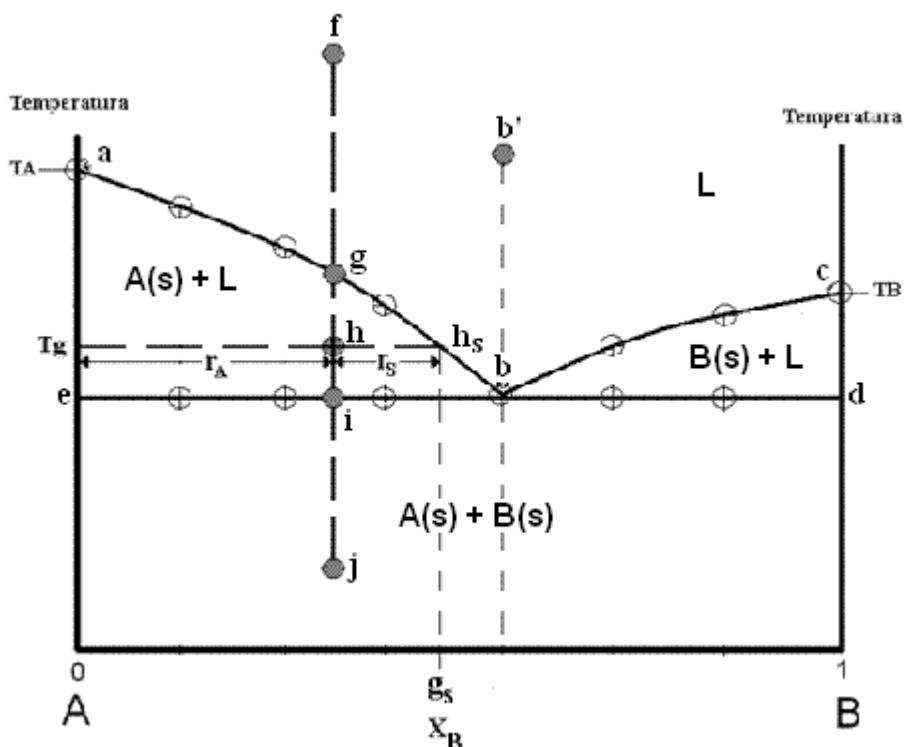
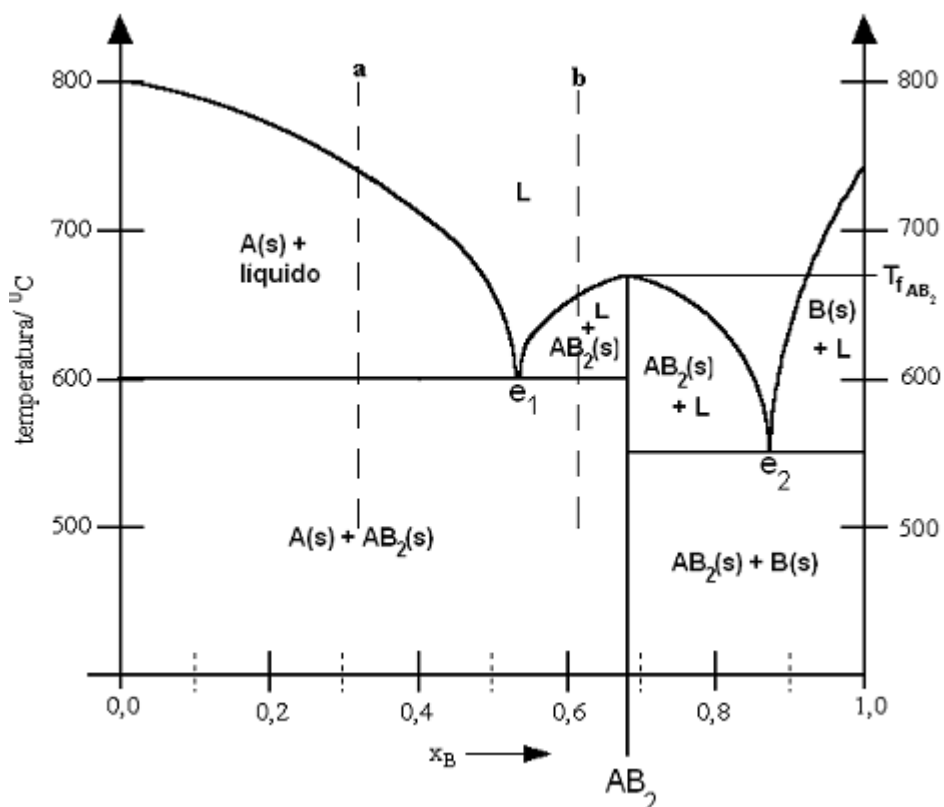


Figura 6. 4 - Diagrama de fases sólidas e líquidas da mistura A e B a pressão constante, onde A e B são miscíveis na fase líquida e completamente insolúveis um no outro na fase sólida.

### Formação de compostos

Durante o resfriamento de misturas binárias, pode haver formação de compostos, por exemplo, um sal hidratado ou um sal duplo. Estes compostos só existem no estado sólido e podem ser de fusão congruente ou de fusão incongruente. As figuras 6.5 e 6.6 mostram os diagramas de fases sólidas e líquidas para sistemas nos quais há formação desses tipos de compostos.



**Figura 6. 5 - Diagrama de fases sólidas e líquidas da mistura A e B, numa pressão constante, com formação de um composto de fusão congruente ( $AB_2$ ).**

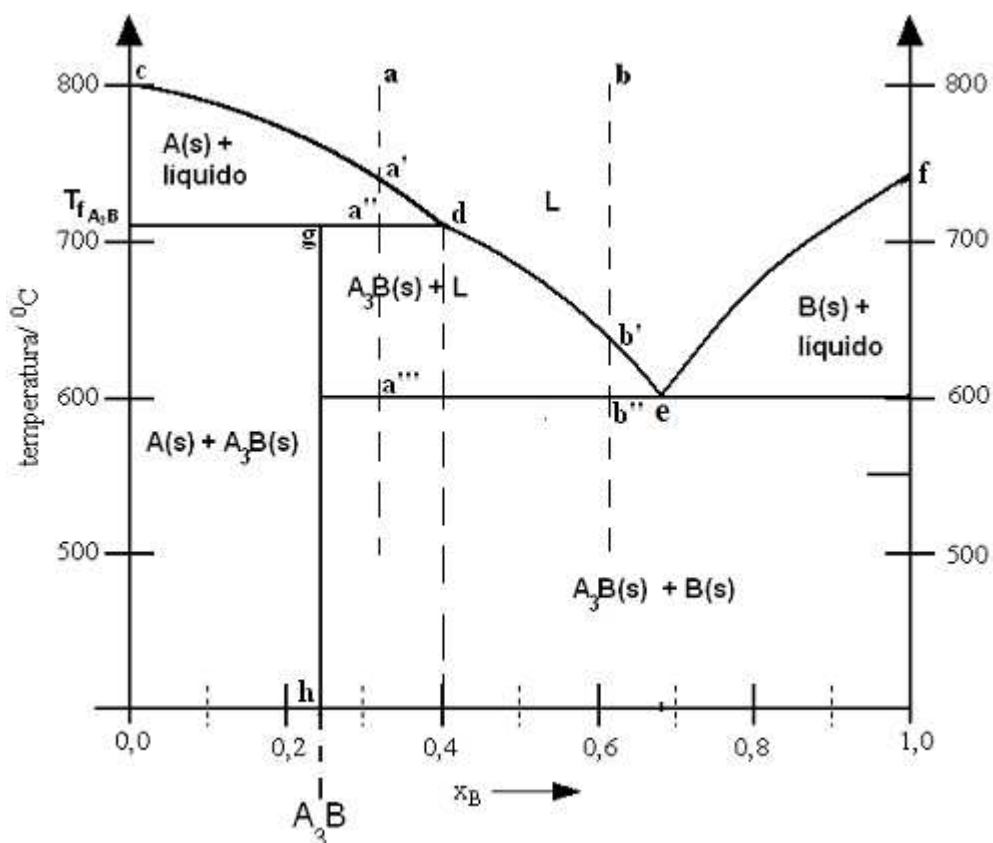
O composto de fórmula  $AB_2$  dado na figura 6.5 é chamado de composto de fusão congruente, porque na sua temperatura de fusão,  $T_{f_{AB_2}}$ , ele funde como uma substância pura  $AB_2(s) \xrightarrow{L}$ ,

O ponto de fusão de  $AB_2$  corresponde a um máximo na curva liquidus. Geralmente, um máximo no diagrama de fases sólido-líquido é um indício da formação de composto.

A análise do diagrama é feita de modo análogo ao do sistema anterior, pois ele pode ser considerado como a junção de dois diagramas eutéticos simples: um definido por A- $AB_2$  e outro para  $AB_2$ -B.

#### Atividade 6. 1

Descreva as transformações que ocorrem durante o resfriamento dos sistemas  $a$  e  $b$  da figura 6.5.



**Figura 6. 6 - Diagrama de fases sólidas e líquidas da mistura A e B, numa pressão constante, com formação de composto incongruente ( $A_3B$ ).**

O outro composto,  $A_3B$ , é chamado de composto de fusão incongruente, durante sua fusão ele forma uma solução líquida e o sólido A:  $A_3B(s) \rightleftharpoons L + A(s)$ .

Para facilitar a análise do sistema, indicamos na figura 6.6 as fases presentes em cada região. Além das regiões é importante identificar as fases em equilíbrio nos sistemas representados pelas linhas do diagrama:

- a linha  $c-d$  fornece as composições do líquido em equilíbrio com o sólido A
- a linha  $d-e$  representa o equilíbrio entre o líquido e o sólido  $A_3B$ ;
- a  $e-f$  representa o líquido em equilíbrio com o sólido B;
- a reta vertical  $g-h$  corresponde ao composto  $A_3B$ ;
- a reta  $i-d$  ao equilíbrio entre três fases - sólido  $A_3B$ , sólido A e a fase líquida de composição d ;
- a linha  $j-k$  corresponde ao equilíbrio entre o sólido  $A_3B$ , sólido B e o líquido com a composição eutética e.

Como fizemos anteriormente, podemos determinar o grau de liberdade do sistema em cada região a partir do cálculo da variância e assim expressar as variáveis necessárias à definição do sistema. No quadro 6.2 ilustramos este procedimento.



**Quadro 6. 2 - Variâncias e variáveis associadas ao diagrama de fase da figura 6.6.**

Região ou linha	Número de fases	Variância ( $F' = C - P + 1$ )	Variáveis necessárias para definir o sistema
L	1	2	Temperatura e composição do sistema
A(s) + L	2	1	Temperatura ou composição da fase líquida.
A <sub>3</sub> B(s) + L	2	1	Temperatura ou composição da fase líquida.
A(s) + A <sub>3</sub> B(s)	2	1	Temperatura
A <sub>3</sub> B(s) + L	2	1	Temperatura ou composição da fase líquida
AB <sub>2</sub> (s) + L	2	1	Temperatura ou composição da fase líquida
A <sub>3</sub> B(s) + AB <sub>2</sub> (s)	2	1	Temperatura
AB <sub>2</sub> (s) + L	2	1	Temperatura ou composição da fase líquida
B(s) + L	2	1	Temperatura ou composição da fase líquida
AB <sub>2</sub> (s) + B(s)	2	1	Temperatura
Reta m-n	3	0	—
Reta o-p	3	0	—
Reta q-r	3	0	—

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (pressão) já foi fixada.

Finalmente, podemos utilizar o diagrama para prever as transformações que ocorrem tanto durante o aquecimento quanto no resfriamento de sistemas dados pela figura 6.6.

Por exemplo, considerando a isopleta a-a"', podemos descrever as transformações que ocorrem durante o resfriamento do sistema a;

- entre a e a', o sistema é constituído de uma fase líquida contendo as substâncias A e B e ocorre apenas o resfriamento do líquido;
- na temperatura correspondente ao ponto a', a substância A inicia sua solidificação, existem traços de sólido A e uma fase líquida de mesma composição que o sistema a inicial;
- entre a' e a'', A continua solidificando e a composição do líquido varia de a' a d';
- em a'', o sistema atinge a temperatura de fusão do composto A<sub>3</sub>B, por isso esse composto começa a ser formado a partir de A(s) e do líquido:



Como há três fases em equilíbrio, o sistema é invariante e a temperatura permanece constante até que uma das fases seja totalmente consumida, nesse caso A(s), como mostrado pelo diagrama;

- entre a'' e a''', a temperatura volta a diminuir e mais sólido A<sub>3</sub>B(s) é formado e a concentração da fase líquida varia ao longo da linha d-e.
- na temperatura eutética, ponto a''', o componente B inicia também sua solidificação e temos 3 fases presentes: sólido A<sub>3</sub>B, sólido B e fase líquida de composição eutética (ponto e); a temperatura permanece constante, enquanto existirem as três fases em equilíbrio, ou seja, até a solidificação total da mistura e
- abaixo de a''' ocorre apenas o resfriamento dos sólidos A<sub>3</sub>B e B.

### Auto-avaliação

Considerando o diagrama dado na figura 6.7, responda as questões dadas a seguir.

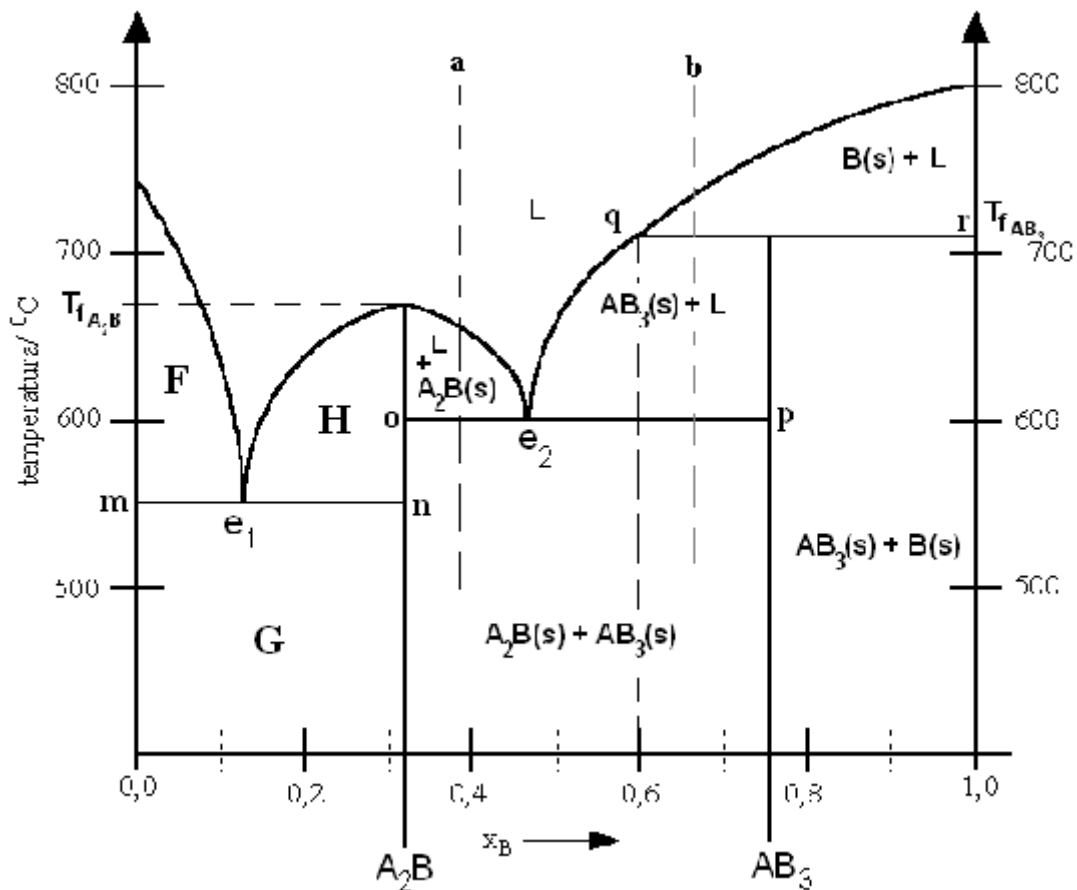


Figura 6. 7 - Diagrama de fases sólidas líquidas da mistura A e B, a pressão constante, com formação dos compostos A<sub>2</sub>B e AB<sub>3</sub>.

- Identifique as fases presentes nas regiões F, G e H.
- Complete o quadro 6.3 com os dados solicitados

Quadro 6. 3 - Variâncias e variáveis associadas ao diagrama de fase da figura 6.7.

Região ou linha	Variância ( $F' = C - P + 1$ )	Variáveis necessárias para definir o sistema
L		
F		
G		
H		
$A_2B(s) + L$		
$AB_3(s) + L$		
$A_2B(s) + AB_3(s)$		
$AB_3(s) + L$		
$B(s) + L$		
$AB_3(s) + B(s)$		
Reta m-n		
Reta o-p		
Reta q-r		

\*  $F' = F - 1$ , pois uma das variáveis (pressão) já foi fixada.

- c) Qual é o composto que apresenta fusão congruente? Justifique.
- d) Escreva a reação que ocorre durante a fusão de  $A_3B$ .
- e) Dê a temperatura de fusão do composto  $AB_2$ .
- f) Quais são as fases em equilíbrio em um sistema representado por um ponto sobre a reta m-n.
- g) Esboce a curva de resfriamento, do sistema *a* e indique as principais transformações
- h) Descreva as transformações que ocorrem quando se aquece o composto de fusão congruente.
- i) Descreva as transformações que ocorrem quando se aquece o composto de fusão incongruente.
- j) Descreva as transformações que ocorrem durante o resfriamento do sistema *b* até a temperatura atingir  $500^\circ\text{C}$

## Aula 7

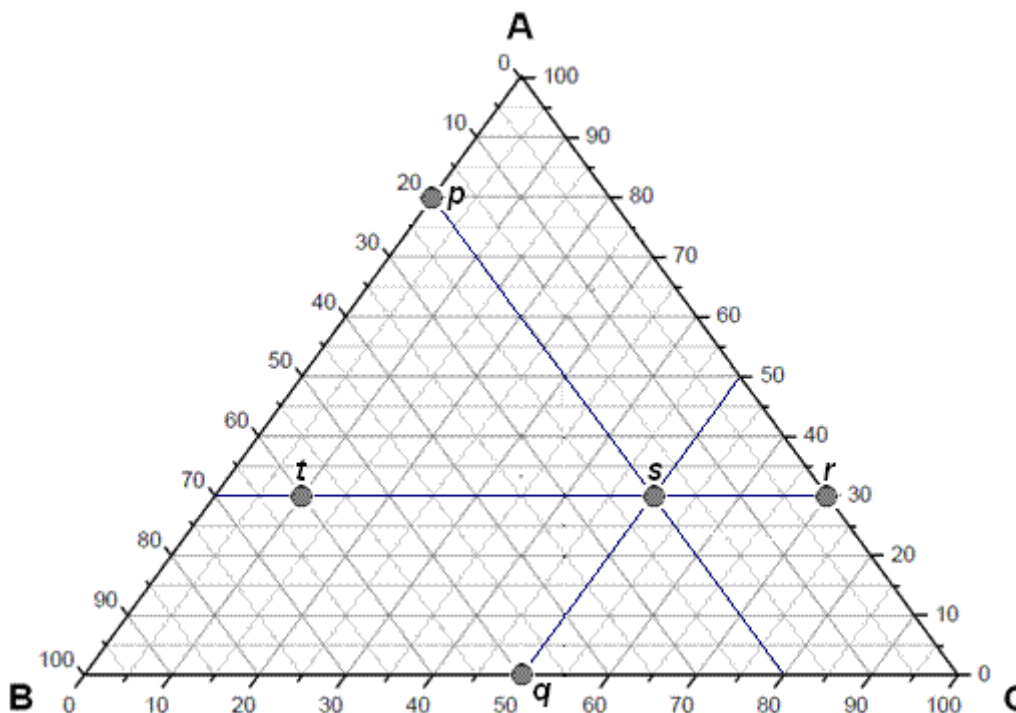
### Sistemas ternários

#### Objetivos

- construir e analisar diagramas de fases de sistemas ternários, empregando o método gráfico de Gibbs e Roozeboom
- obter informações sobre as transformações físicas de sistemas ternários a partir dos diagramas de fases.

#### Método gráfico de Gibbs e Roozeboom

Para representar um sistema ternário no plano é, habitualmente, empregado o método gráfico de Gibbs e Roozeboom que utiliza um triângulo equilátero. A figura 7.1 mostra o princípio do método para um sistema ternário constituído das substâncias A, B e C.



**Figura 7. 1 - Diagrama ternário associado ao método Gibbs e Roozeboom, onde as concentrações estão dadas em %**

Nos vértices são representadas as substâncias puras A, B e C. Nos lados A-B, B-C e C-A são representadas as misturas binárias AB, BC e CA respectivamente. Por exemplo:

- o ponto *p* representa o sistema AB contendo 80% de A (e 20% de B);
- o ponto *q* representa o sistema BC contendo 50% de B (e 50% de C);
- o ponto *r* representa o sistema AC contendo 30% de A (e 70% de B);

Qualquer ponto no interior do diagrama ternário é constituído por A, B e C. As concentrações de A, B, e C são fornecidas pelas paralelas ao lado oposto ao respectivo vértice. Assim,

- o ponto  $s$  representa o sistema contendo 30% de A, 20% B e 50% de C e
- o ponto  $t$  representa um sistema constituído de 30% de A, 20% de B e 50% de C .

**Atividade 7. 1**

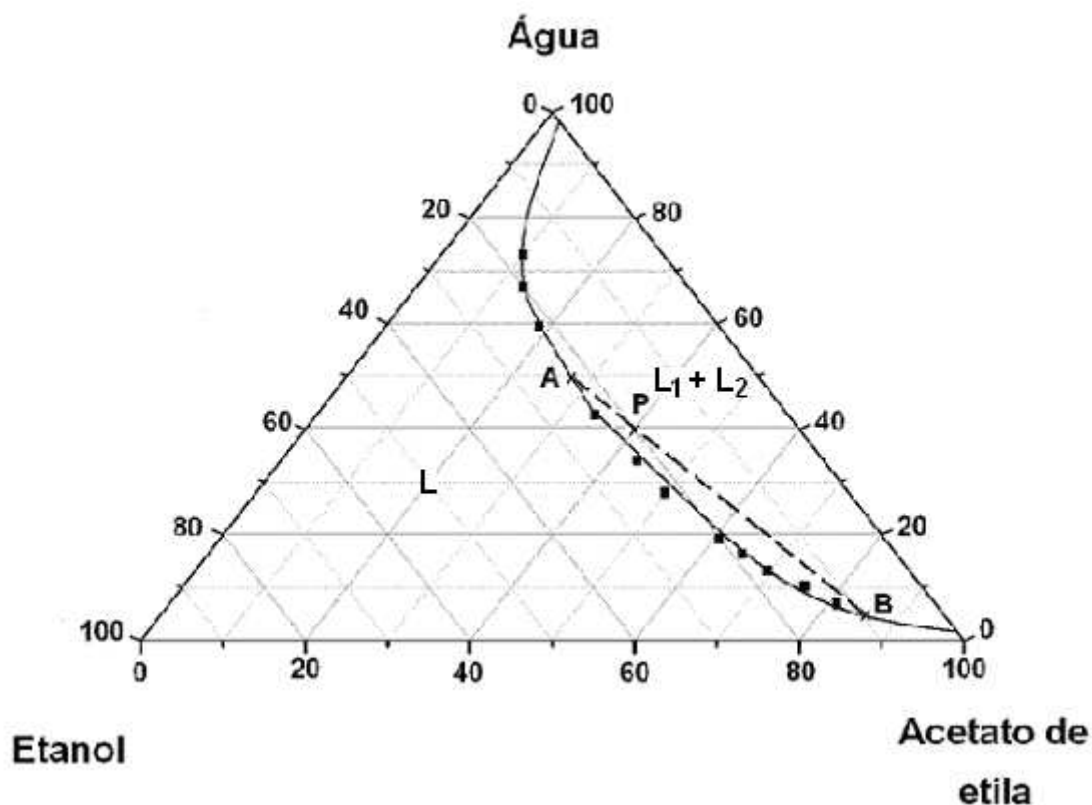
Representar no triângulo os sistemas  $S_1$  (20%A, 40%B) e  $S_2$  (65%C, 35%B).

Outra importante propriedade desse diagrama é que todos os pontos de uma reta que passa por um dos vértices do triângulo possuem os outros dois componentes na mesma razão. Usamos essa propriedade durante a análise do que ocorre quando adicionamos ou removemos apenas um componente sem alterar as quantidades dos outros dois componentes. Por exemplo, se quisermos saber qual é a mistura que obtemos quando retiramos todo o componente B do sistema  $s$  da figura 7.1, devemos traçar uma reta que passa pelo ponto  $s$  e pelo vértice B. A interseção dessa reta com o lado AC fornece a composição do sistema binário AC resultante: 37% de A (e 63% de C).

**Equilíbrio Líquido-Líquido**

Um sistema ternário simples, constituído pelo equilíbrio líquido-líquido etanol, água e acetato de etila, está representado no diagrama da figura 7.2. Na temperatura ambiente e na pressão atmosférica, a água e o acetato de etila são parcialmente miscíveis, mas cada um deles é completamente miscível no etanol e é possível obter misturas homogêneas pela adição de etanol às misturas de água e acetato de etila. A quantidade de etanol necessária para tornar as duas outras substâncias miscíveis é diferente para cada proporção destas. Adicionando-se à mistura água-acetato de etila uma pequena quantidade de etanol, essa se distribui entre as duas camadas de líquido e provoca uma redistribuição da água e do acetato de etila na fase rica em água e na fase rica em acetato de etila. Com a adição contínua de etanol, as solubilidades mútuas dessas substâncias aumentam até que forma uma única fase. Daí, em diante, apesar da adição de mais etanol, o sistema permanece homogêneo.

Com vários sistemas ternários de composição conhecida, obtidos adicionando-se etanol a misturas de várias proporções de água e acetato de etila até obter uma solução homogênea, constrói-se a curva de solubilidade desse sistema. A região L representa os sistemas constituídos de uma única fase e a região  $L_1+L_2$  representa os sistemas bifásicos.



**Figura 7. 2 - Diagrama de fases água-acetato de etila-etanol, a 25 °C e 698mmHg, onde as concentrações estão expressas em % em volume .**

É importante ressaltar que as linhas de amarração, que ligam as fases rica em água e rica em acetato de etila de um sistema bifásico, não são paralelas ao lado do triângulo que representa o sistema binário água - acetato de etila. Para ilustrar este comportamento, podemos considerar um sistema bifásico, representado no diagrama da figura 7.2 pelo ponto  $p$  de composição 20% em volume de etanol e 40% em volume de água. Este sistema bifásico é constituído por uma fase rica em água e em fase rica em acetato de etila, a determinação da composição de uma destas fases será obrigatoriamente realizada de forma experimental utilizando uma técnica de análise de composição. A composição da outra fase poderá então ser deduzida a partir da linha de amarração. Considerando que para o sistema  $p$ , um método de análise determinou que a fase rica em água contém aproximadamente 23% em volume de etanol, a partir deste resultado podemos marcar o ponto  $a$ , que corresponde à fase rica em água do sistema  $p$ . O ponto  $b$ , que corresponde à fase rica em acetato de etila poderá ser estimado a partir da interseção da reta (linha de amarração) que passa pelos pontos  $a$  e  $p$  com a curva de solubilidade do lado da fase rica em acetato de etila. A inclinação da linha de amarração mostra que o etanol passa preferencialmente para a fase rica em água.

**Atividade 7. 2**

Responda as questões dadas a seguir, considerando a figura 7.2.

- a) Estime as composições e a quantidade relativa das fases em equilíbrio no sistema *p*.

**Quadro 7. 1 – Fases e graus de liberdade\* de uma mistura ternária a temperatura e pressão constantes**

Região	Número de fases	Graus de liberdade $F' = C - P$	Variáveis intensivas

$F' = F - 2$ , pois duas variáveis (temperatura e pressão) já foram fixadas.

**Equilíbrio Líquido-Sólido – Sais com íon comum**

Outros sistemas ternários que possuem grande importância prática são os sistemas que contêm água e dois sais com um íon comum como o sistema  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $30^\circ\text{C}$  representado na figura 7.3.

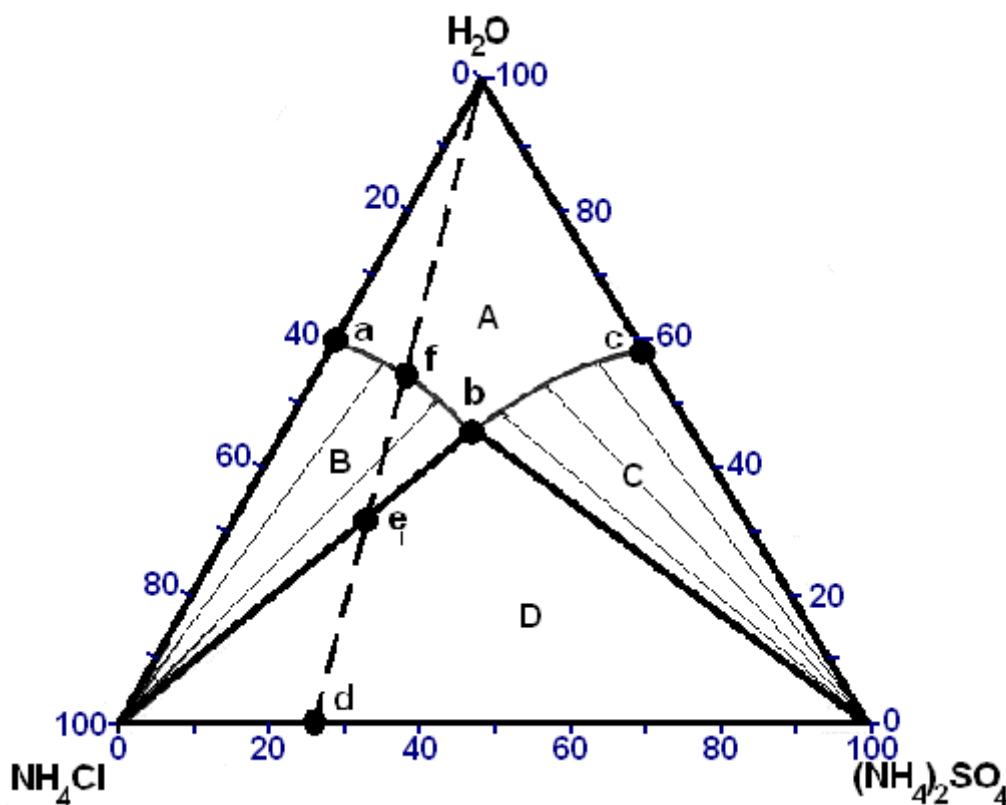


Figura 7. 3: Diagrama de fases para o sistema água – cloreto de amônio – sulfato de amônio. Efeito do íon comum <sup>[1]</sup>

No diagrama da figura 7.3, quatro regiões distintas são observadas:

- região A, sistema monofásico – constituído de uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;

- região B, sistema bifásico – fase sólida de sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e uma solução aquosa saturada com o sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , de composição que varia ao longo da linha  $ab$ ;
- região C, sistema bifásico - constituído da fase sólida de sal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e de uma solução aquosa saturada com o sal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , de composição que varia ao longo da linha  $bc$ .
- região D sistema trifásico – contendo a fase sólida de sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a fase sólida de sal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e uma solução aquosa saturada em ambos os sais e representada pelo ponto  $b$ .

A fim de descrever as mudanças sofridas por um sistema binário representado pelo ponto  $d$ , durante a adição de água, traçamos a reta que une o ponto ao vértice correspondente à água pura. Durante a adição de água o sistema irá se deslocar na linha tracejada entre o ponto  $d$  e o vértice da água:

- em  $d$  o sistema será bifásico constituído pelos dois sais;
- entre  $d$  e  $e$ , a água dissolverá parcialmente os dois sais formando a terceira fase  $b$ ;
- entre  $e$  e  $f$ , todo o sal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  foi dissolvido e o sistema será constituído pelo sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido em equilíbrio com uma solução aquosa dos dois sais;
- depois do ponto  $f$ , o sistema será monofásico (solução aquosa dos dois sais) até chegar próximo ao vértice da água (solução infinitamente diluída).

### Auto-avaliação

1. A figura 7.4 mostra o diagrama de fases do sistema constituído da água e de dois sais A e B, no qual o composto A forma um hidrato de composição C. Lembrando que o hidrato C, cuja fórmula é  $\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , só existe no estado sólido e que na região bifásica as linhas de amarração unem os pontos que representam as fases em equilíbrio, responda as questões dadas a seguir.



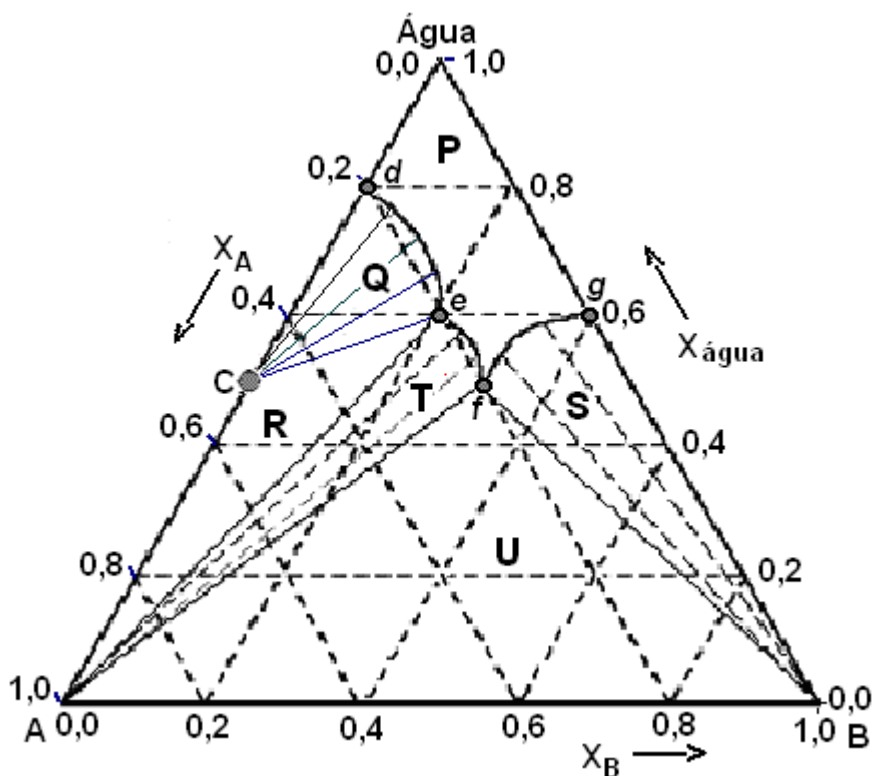


Figura 7. 4 – Diagrama de fases do sistema constituído da água e dois sais A e B, no qual o composto A forma um hidrato de composição C. As concentrações estão expressas em fração molar

a) Complete o quadro 7.2 com as informações solicitadas:

Quadro 7. 2 – Fases em equilíbrio e variância referente ao sistema da figura 5.5

Região	Número de fases	Fases presentes	variância $F' = C - P$	Variáveis intensivas
P	1	Solução aquosa dos sais A e B		
Q				
R	3	A(s) + C(s) + solução saturada e	0	—
S				
T				
U				

$F' = F - 2$ , pois duas variáveis (temperatura e pressão) já foram fixadas.

b) Determine o valor de n na fórmula do hidrato,  $A \cdot nH_2O$ .

- c) Qual é a solubilidade de B em água?
- d) Descreva as transformações que ocorrem durante a evaporação isotérmica da água de um sistema contendo 70% de água e 20% de B.
- e) Se toda solução do sistema representado por um ponto da região R for retirada por filtração, quais sólidos restarão?
- f) Determine a composição e as quantidades relativas das fases em equilíbrio em um sistema contendo 40% de água e 40% de A.