

# EQUILÍBRIO ENTRE FASES CONDENSADAS

(Capítulo 15 - Físico-Química - G. Castellan)

## 1. Equilíbrio entre Fases Líquidas

Numa solução ideal:  $\mu_A - \mu_A^0 = R.T.\ln x_A$

“Isto implica que sempre podemos adicionar A na solução ideal com decréscimo da energia de Gibbs,

consequentemente, substâncias que formam soluções ideais são completamente miscíveis entre si”.

E quando temos uma solução parcialmente miscível ?

Consideremos um sistema no equilíbrio consistindo em duas camadas líquidas distintas: duas fases líquidas

- uma é o líquido A (puro)
- uma solução saturada de A no líquido B.

Termodinamicamente, o equilíbrio significa  $\mu_A - \mu_A^0 = 0$

assim, temos que o comportamento de soluções formadas por líquidos parcialmente miscíveis se afasta bastante do ideal, como se pode ver na Figura 15.1.

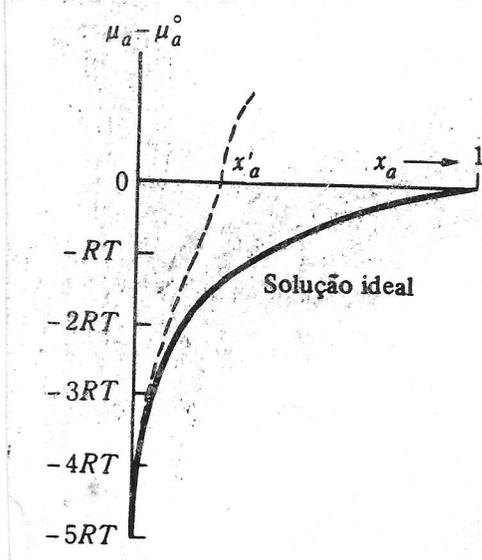


Fig. 15.1 Potencial químico numa solução não-ideal.

Alguns exemplos de sistemas onde a solubilidade varia com a temperatura e composição da solução são mostrados na Figura 15.2:

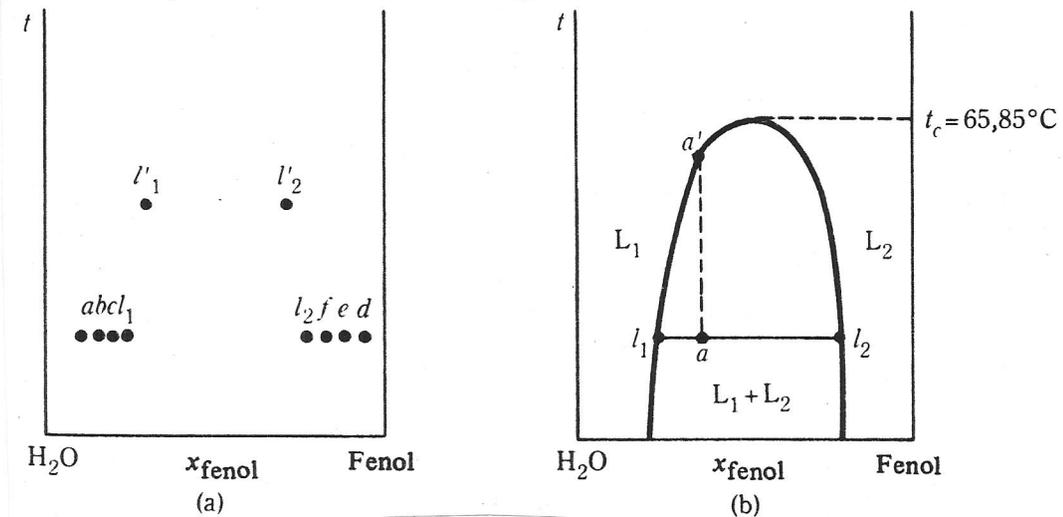


Fig. 15.2. Sistema água-fenol.

$l_1$  ... ponto em que se atinge a solubilidade limite após a adição de várias porções de A ao B puro,

$l_2$  ... ponto em que se atinge a solubilidade limite após a adição de várias porções de B ao A puro,

região entre  $l_1$  e  $l_2$  ... coexistem duas camadas líquidas, *soluções conjugadas*

- camada  $l_1$ : uma solução saturada de A em B
- camada  $l_2$ : uma solução saturada de B em A

O que significam os valores de  $P_1$  e  $P_2$  ?

Resposta: - Com o aumento da temperatura a solubilidade cresce, logo os valores se alteram, até quando as curvas se encontram na **temperatura consoluta superior,  $t_c$** , ou **temperatura crítica de solução**.

Figura 15.2(b): Sistema água-fenol, temos  $t_c = 65,85^\circ\text{C}$

$t > t_c$  = sistema completamente miscível,

$t < t_c$  = três regiões: duas monofásicas ( $L_1$  e  $L_2$ )  
 uma bifásica ( $L_1 + L_2$ ), onde a massa relativa das duas camadas é dada pela Regra da Alavanca

$$\frac{\text{moles de } l_1}{\text{moles de } l_2} = \frac{(\bar{a}l_2)}{(\bar{a}l_1)}$$

São conhecidos também sistemas onde a solubilidade decresce com o aumento de temperatura, ver Figura 15.3(a),

no sistema trietilamina-água observa-se uma **temperatura consoluta inferior**,  $t_c$  é igual a  $18,5^\circ\text{C}$ .

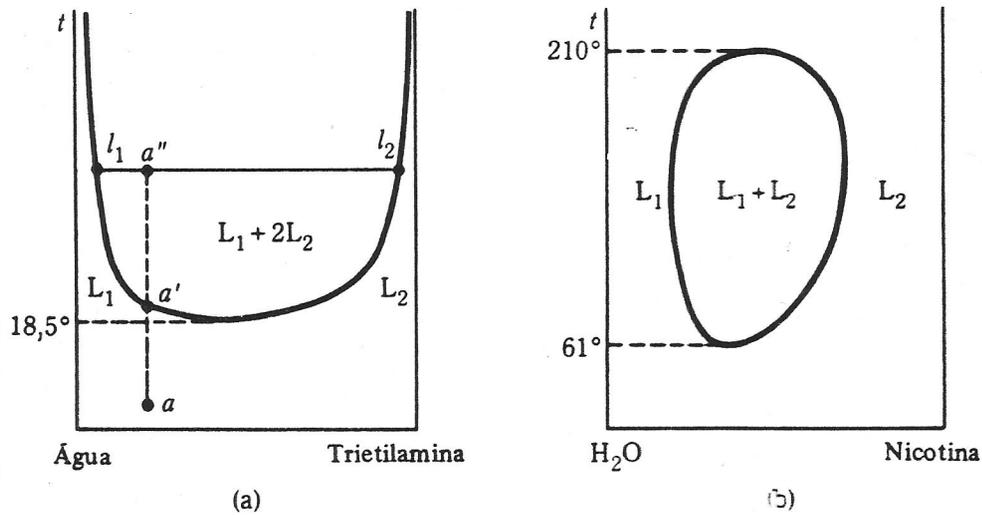


Fig. 15.3 (a) Temperatura consoluta inferior. (b) Temperaturas consolutas inferior e superior.

Figura 15.3 (b) - diagrama do sistema nicotina-água, apresenta ambas temperaturas consolutas, a superior e a inferior:

temperatura consoluta superior =  $210^\circ\text{C}$  e temperatura consoluta inferior =  $61^\circ\text{C}$

### REGRA DAS FASES

É uma regra simples para sabermos quantas variáveis independentes são necessárias para descrever um sistema:

$$F = C - P + 2$$

F ... n° total de variáveis independentes

C ... n° de componentes

P ... n° de fases presentes

2 ... temperatura e pressão variáveis (caso, uma delas seja constante a equação diminui um grau de liberdade, ou seja,  $F = C - P + 1$ )

assim, um sistema a  $P = \text{cte.}$

$$F = C - P + 1$$

se  $C = 2$

$$F = 3 - P$$

se  $P = 2$

$$F = 1$$

*significa que além da P necessita-se apenas de uma variável para descrever o sistema.*

## 2. DESTILAÇÃO DE LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS E IMISCÍVEIS

Uma nova situação será vista agora, Figura 15.4(a), onde aparecem também as curvas líquido-vapor:

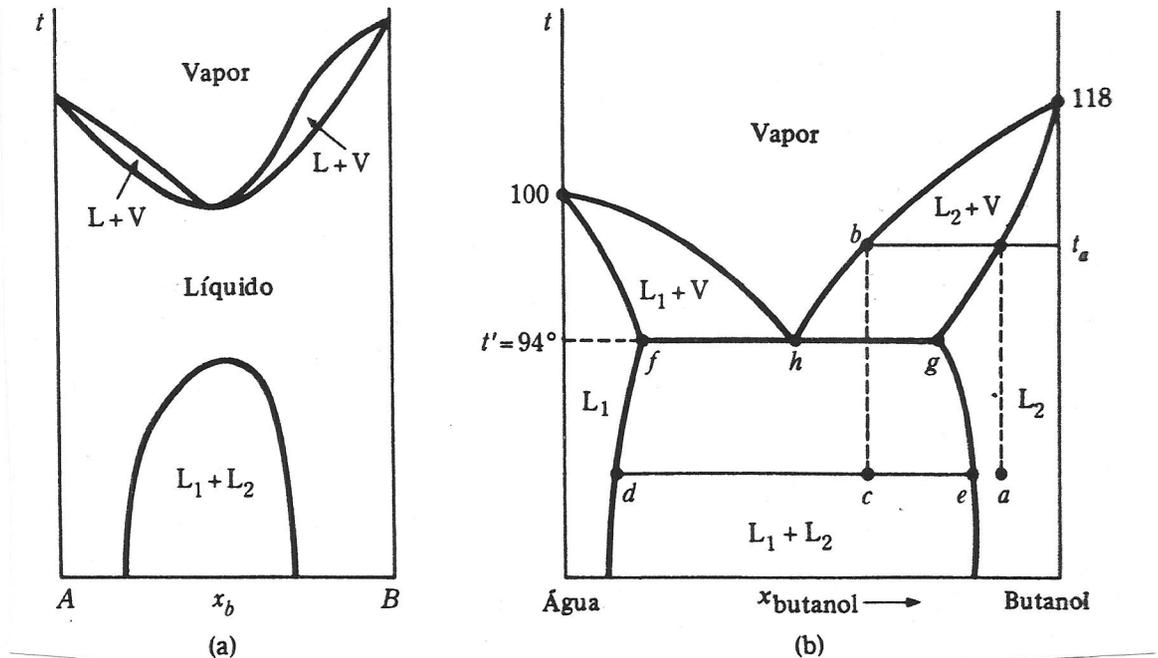


Fig. 15.4 Destilação de líquidos parcialmente miscíveis.

Vejamos a figura 15.4 (b) : sistema água - n-butanol sob 1 atm

Seja, "a" um líquido homogêneo, se sua temperatura for aumentada:

- forma-se vapor de composição "b" na temperatura  $t_a$
- se o vapor é resfriado até o ponto "c", o condensado se distribuirá em 2 fases, duas camadas líquidas de composição "d" e "e".

Quando se aumenta a temperatura do sistema formado pelos dois líquidos de composição total "c" as composições das soluções conjugadas variam ligeiramente.

À temperatura  $t'$  as soluções conjugadas têm as composições "f" e "g" e aparece o vapor de composição "h".

**Regra das Fases:**  $F = 3 - P$  ( $P = n^\circ$  de fases presentes, igual a 3)  
 assim  $F = 0$  significa que o sistema é invariante

"Enquanto presentes as três fases, suas composições e T mantêm-se fixas"

## A DESTILAÇÃO SUBSTÂNCIAS IMISCÍVEIS

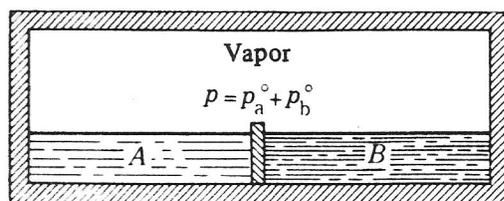


Fig. 15.5 Líquidos imiscíveis em equilíbrio com vapor.

A pressão de vapor total é:  $p = p_A^o + p_B^o$

as frações molares no vapor são:  $y_A = \frac{p_A^o}{p}$        $y_B = \frac{p_B^o}{p}$

se  $n_A$  e  $n_B$  são os números de moles de A e B no vapor, então,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^o/p}{p_B^o/p} = \frac{p_A^o}{p_B^o}$$

As massas de A e B são  $w_A = n_A M_A$  e  $w_B = n_B M_B$

de modo que

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A p_A^o}{M_B p_B^o}$$

**Exemplo: sistema anilina- água a 98,4°C**

a 98,4°C,  $p_{\text{anilina}}^o = 42 \text{ mm Hg}$  e  $p_{\text{água}}^o = 718 \text{ mmHg}$

Sob 1 atm de pressão, a pressão total do sistema é

$$p = 42 + 718$$

$$p = 760 \text{ mmHg,} \quad \text{logo ferve a } 98,4^\circ\text{C}$$

A massa de anilina que destila para cada 100g de água evaporada é

$$w_A = 100 \text{ g} \frac{(94 \text{ g/mol})(42 \text{ mmHg})}{(18 \text{ g/mol})(718 \text{ mmHg})} \approx 31 \text{ g}$$

### 3 - EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO: O DIAGRAMA EUTÉTICO SIMPLES

Para uma solução líquida ideal em equilíbrio com um sólido puro A, a variação do ponto de solidificação com  $x_A$ , é dada pela equação

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{fus,A}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0A}} \right)$$

Na Figura 15.6 (a) está representada essa função. Assim, se a solução de A e B é ideal a mesma lei vale para a substância B, ver Figura 15.6 (b):

$$\ln x_B = -\frac{\Delta H_{fus,B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0B}} \right)$$

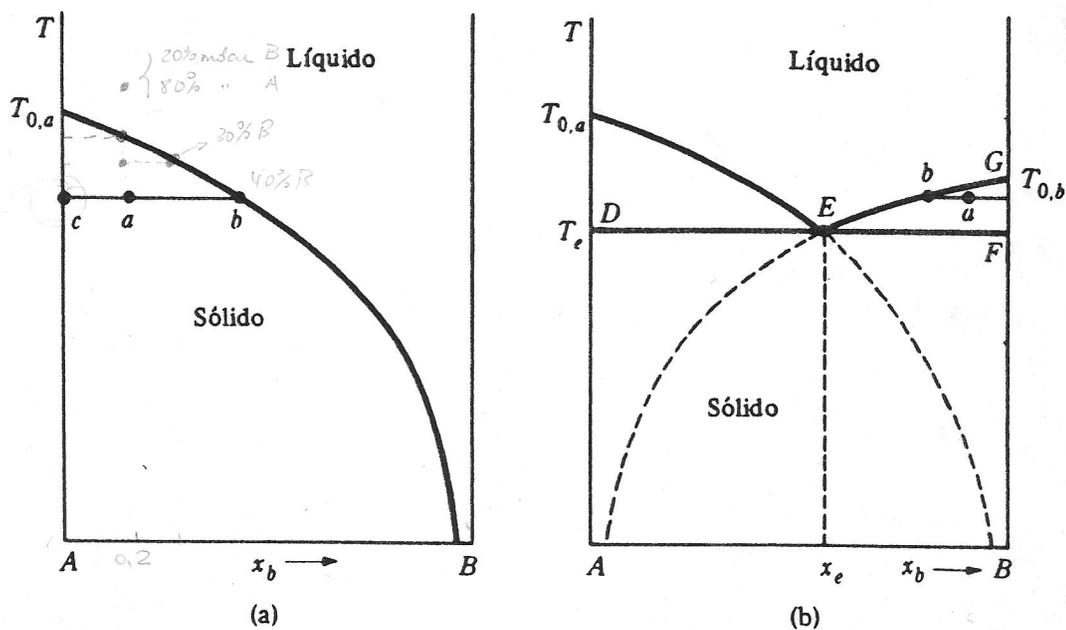


Fig. 15.6 Equilíbrio sólido-líquido em um sistema de dois componentes.

- (a) curva é chamada de *liquidus*: - acima: estado líquido  
- abaixo: equilíbrio sólido A - solução
- (b) As duas curvas, dadas pelas equações, se interceptam em  $T_e$ .  
 $T_e$  ... temperatura *eutética* ( $x_e$  composição eutética)  
 $EF$  ... pontos onde há equilíbrio do sólido puro B + solução  $x_e$

*eutético: (grupo) facilmente fundível*

### 3.1 – O SISTEMA CHUMBO-ANTIMÔNIO

Temperatura eutética:

$T_e = 246^\circ\text{C}$

Composição eutética:

$x_e = 87\%$  em massa de Pb

OBS.: os valores experimentais concordam com os valores calculados pelas equações de variação do ponto de solidificação versus  $X_i$  logo:

o líquido é uma solução praticamente ideal

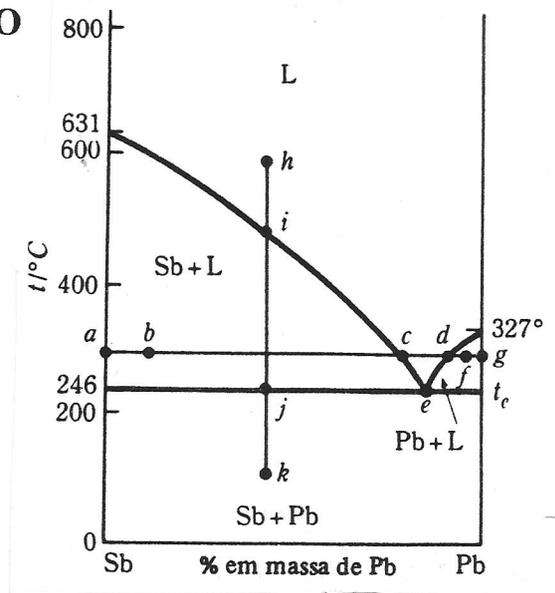


Fig. 15.7 O sistema antimônio-chumbo.

O que acontece ao longo da linha horizontal *abcdfg*, a  $300^\circ\text{C}$  ?

*a* ... Sb sólido puro

*b* ... com a adição de Pb sólido, é a região Sb + L, Sb sólido puro  $\Leftrightarrow$  líquido *c*

*c* ... ocorre quando já foi adicionado Pb suficiente para dissolver todo o Sb inicial, obtendo-se uma solução saturada de antimônio em chumbo

*d* ... a adição de mais Pb leva a obtenção de uma solução saturada de chumbo em antimônio

*f* ... Pb sólido puro  $\Leftrightarrow$  líquido *d*

NOTA: Se o ponto *f* fosse atingido pela adição de Sb ao Pb puro, todo o antimônio ter-se-ia fundido  $330^\circ\text{C}$  abaixo do seu ponto de fusão (PF =  $631^\circ\text{C}$ ) e dissolveria Pb suficiente para formar a solução *d*.

Linha *hijk* isopleta, linha de composição constante

*h* ... o sistema é completamente líquido

*i* ... com o resfriamento aparece Sb sólido, e o líquido saturado vai ficando cada vez mais rico em Pb, ao longo de *ice*.

*j* ... a composição da solução é a composição eutética *e*, também saturada em relação ao Pb, neste ponto inicia-se a precipitação do Pb.

$$P = cte.$$

$$F = C - P + 1$$

$$C = 2, \text{ se } P = 3$$

$$F = 3 - 3 = 0 \text{ "sistema invariante"}$$

Assim, a temperatura permanecerá constante até que desapareça uma das fases (líquida), as quantidades relativas das três fases variam. A quantidade de líquido diminui, enquanto as quantidades dos dois sólidos presentes aumentam.

Abaixo de  $246^\circ\text{C}$  existem apenas duas fases sólidas, Sb puro e Pb puro.

Finalmente, o líquido se solidifica completamente e a temperatura dos dois sólidos misturados diminui ao longo de *jk*.

**PONTO EUTÉTICO** : a mistura eutética funde-se num PF mais baixo.

grego : facilmente fundível

microscopicamente: heterogêneo, é uma mistura e não um composto.

Ex.: Pb-Sb com um microscópio dá para ver os cristais de Pb e Sb

### 3.2. ANÁLISE TÉRMICA

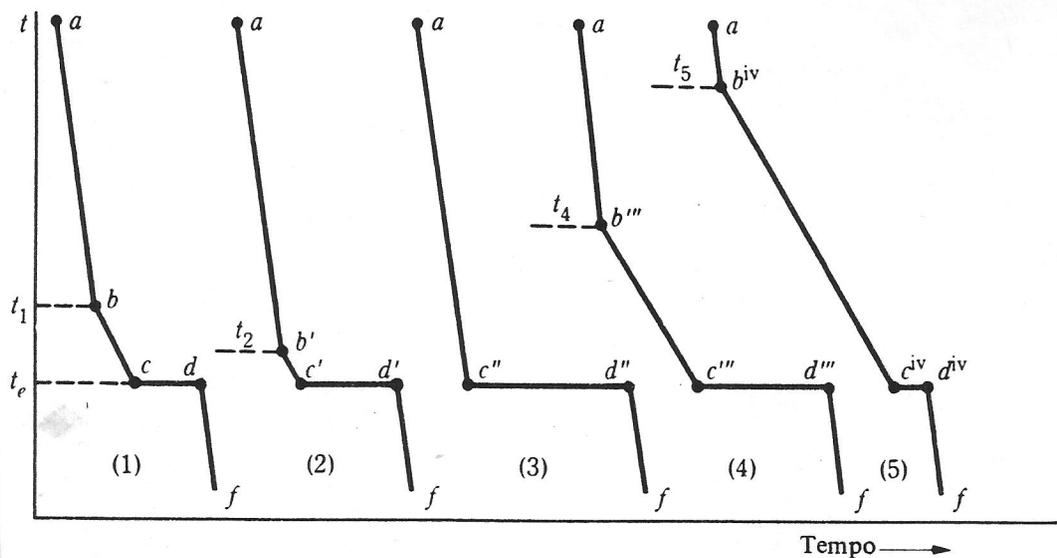


Fig. 15.8 Curvas de resfriamento.

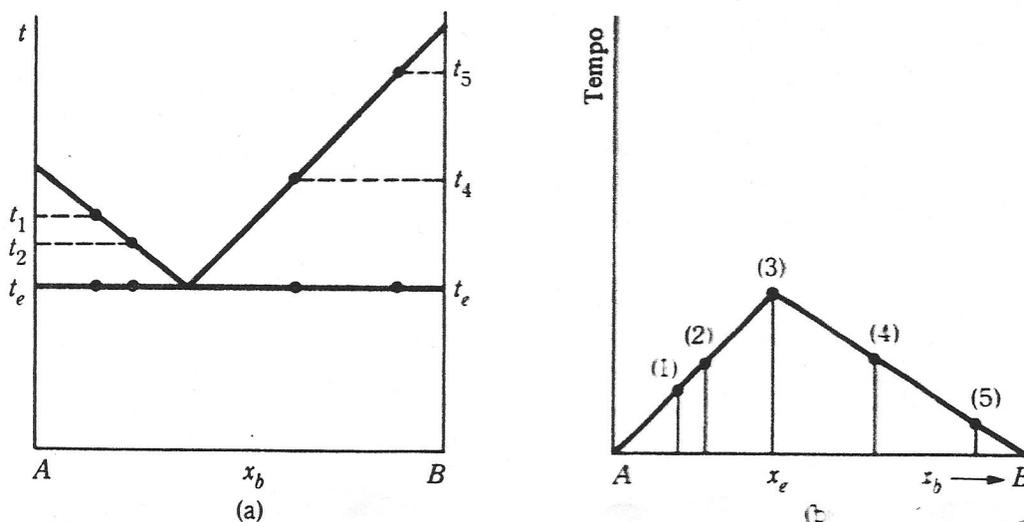


Fig. 15.9

# UTILIZAÇÃO DE MISTURAS EUTÉTICAS

- NaCl (sal grosso) ou CaCl<sub>2</sub> usados em países frios para fundir o gelo das ruas.

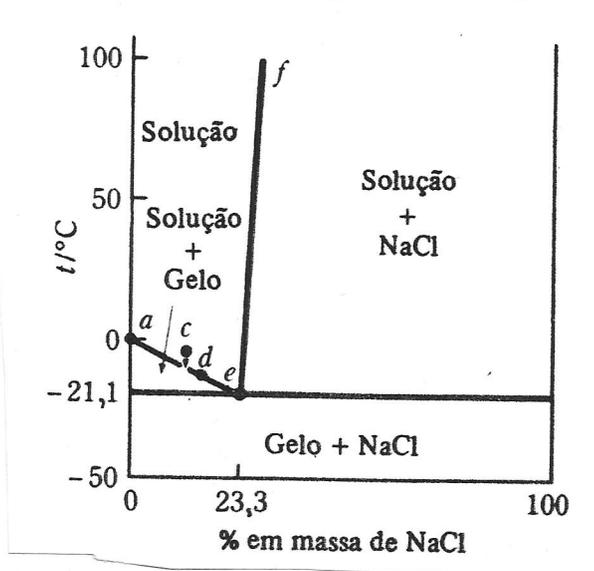


Fig. 15.10 Pontos de solidificação no sistema H<sub>2</sub>O-NaCl.

- gelo a 0°C + NaCl : deslocamento do ponto “a” até “e” ⇒ Te = -21,1°C
- em Te temos o equilíbrio: *gelo + sal sólido + solução saturada*

Tab. 15.1

Sal	Temperatura eutética, °C	Percentagem em massa de sal anidro no eutético
Cloreto de sódio	- 21,1	23,3
Brometo de sódio	- 28,0	40,3
Sulfato de sódio	- 1,1	3,84
Cloreto de potássio	- 10,7	19,7
Cloreto de amônio	- 15,4	19,7

Por permissão de A. Findlay, A. N. Campbell, N. O. Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, 9ª ed., Nova York: Dover Publications, Inc., 1951, pág. 141.

# 4 - DIAGRAMAS DOS PONTOS DE SOLIDIFICAÇÃO COM FORMAÇÃO DE COMPOSTOS

A Figura 15.11 é o diagrama "Ponto de solidificação - Composição" para o sistema em que um composto  $AB_2$  é formado.

- setas: é como se fossem juntados dois diagramas eutéticos simples.
- num diagrama composto temos dois eutéticos  $\left\{ \begin{array}{l} A-AB_2\text{-líquido} \\ AB_2-B\text{-líquido} \end{array} \right.$
- o ponto de fusão do composto é um máximo na curva. (P.F. congruente)
- o primeiro sólido que se deposita ao se resfriar um líquido de qualquer composição entre os dois eutéticos é o composto sólido ( $AB_2$ )

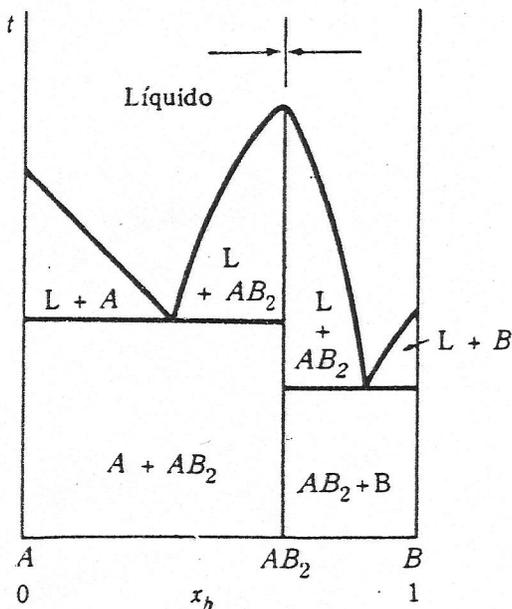


Fig. 15.11 Formação de composto.

