

Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Físico Química

VAPOR-LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM

(VLLE)

Guilherme Muniz Carita Lopes

Ligia Stama

Mariana Pinheiro da Rosa

Nathalia Stadler

Thalita da Silva Fernandes Bezerra

São Paulo

2018

Introdução

O estudo de diagramas de fases é de grande importância dentro da área da termodinâmica, sendo fundamental em diversos processos industriais como na fabricação de materiais poliméricos e metálicos, em produtos cerâmicos e também cosméticos. Isso se deve ao fato que a partir dos diagramas de fases torna-se possível entender as mudanças físicas que ocorrem quando misturas são submetidas a variações de temperatura, pressão e composição.

Há diversos tipos de diagramas de fases, os quais apresentam graus de complexidade distintos em detrimento da quantidade de fases, componentes, substâncias e variáveis analisadas. Nesse trabalho, é pretendido abordar alguns conceitos básicos e a representação gráfica, através de diagramas, do equilíbrio entre líquidos parcialmente miscíveis e vapor - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor. Assim, com auxílio de referências bibliográficas, além do programa *Wolfram Demonstration Projects*, será demonstrado as principais peculiaridades desse tipo de diagrama de fase, através de situações específicas de temperatura e fração molar das componentes.

Diagrama de fases: Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

De maneira geral, esse tipo de diagrama, é analisado para líquidos parcialmente miscíveis, sendo assim, um caso específico de um diagrama de fase Líquido-Vapor, uma vez que os líquidos não formam uma solução, havendo a presença de uma mistura. Geralmente líquidos parcialmente miscíveis formam azeótropos de mínimos na curva de temperatura de ebulição-composição, ou seja, são misturas de duas ou mais substâncias que quando submetidas a determinada composição possuem um ponto de ebulição constante e fixo menor do que o previsto. Em especial, no caso analisado, há formação de azeótropo heterogêneo, isto é, o vapor formado possui a mesma composição que as fases líquidas em equilíbrio.

Há dois casos principais de diagramas de fase Líquido-Líquido-Vapor para líquidos parcialmente miscíveis, o primeiro caso (Figura 1), os dois líquidos se solubilizam antes do início da ebulição, permitindo a análise independente dos diagramas Líquido-Líquido e Líquido-Vapor. Já o segundo caso (Figura 2), o qual é o demonstrado no trabalho com auxílio da simulação do Wolfram, a ebulição inicia antes da solubilização dos líquidos estar completada.

Figura 1 - Líquidos solubilizados antes do início da ebulição

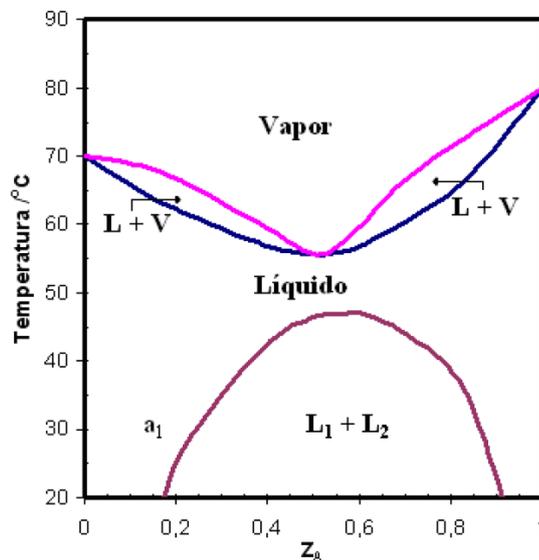


Figura 2 - Líquidos parcialmente solubilizados no início da ebulição

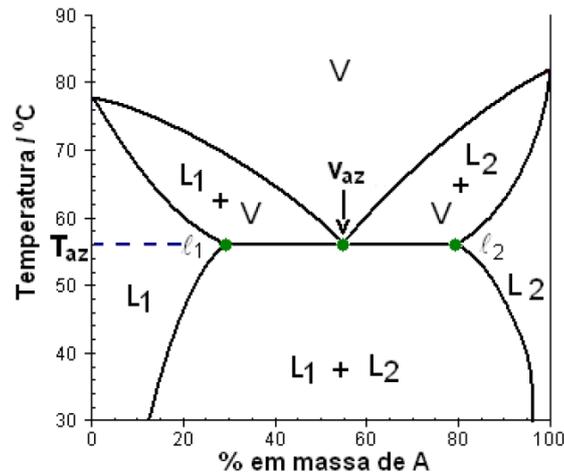


Tabela 1 – Fases em equilíbrio e variância referente ao sistema da figura 2

Região	Número de fases	Fases presentes	variância* $F' = C - P + 1$	Variáveis
L ₁	1	Solução de A em B (solvente B)	2	T e composição
L ₁ + L ₂	2	Solução saturada de A em B e solução saturada de B em A	1	T ou composição da solução L ₁ ou da solução L ₂
L ₂	1	Solução de B em A	2	T e composição
V	1	Vapor	2	T e composição
L ₁ + V	2	Solução saturada de A em B e vapor	1	T ou composição da solução L ₁ ou do vapor
L ₂ + V	2	Solução saturada de B em A e vapor	1	T ou composição da solução L ₂ ou do vapor
Reta ℓ ₁ ℓ 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.

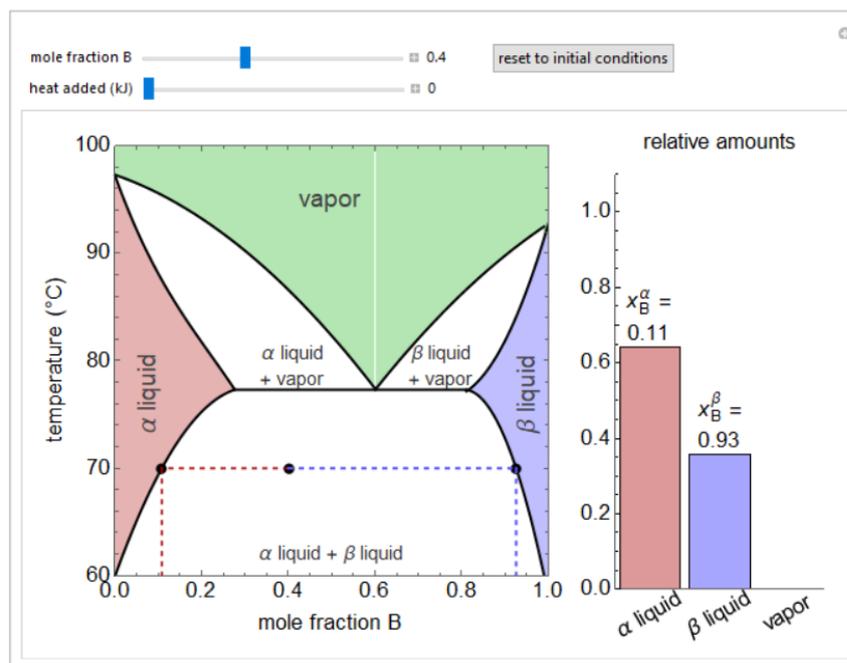
Como citado anteriormente, a simulação utilizando o Wolfram representa o segundo caso (Figura 2). De acordo, com a descrição encontrada na plataforma *Wolfram Demonstrations Project*, a demonstração a ser utilizada (Figura 3), exibe o equilíbrio de fases para um sistema binário de dois líquidos parcialmente miscíveis A e B. Devido os líquidos serem parcialmente miscíveis, se encontra presente no diagrama equilíbrio vapor-líquido, equilíbrio líquido-líquido e também equilíbrio vapor-líquido-líquido. É possível fornecer

energia, assim como modificar as frações molares das componentes A e B nos líquidos alfa e beta.

O aumento de energia ocasiona uma mudança na temperatura do sistema exceto quando a temperatura corresponde a 77°C que é quando as componentes estão em equilíbrio. Nessa temperatura um dos líquidos deve evaporar totalmente (ou condensar caso fosse removido energia) antes do aumento da temperatura. A quantidade de energia adicionada serve para ilustrar o comportamento do sistema e mostrar que a 77°C as três fases existem. A quantidade relativa de cada fase é determinada pela regra da alavanca e é mostrado no gráfico de barra. A quantidade molar de B em cada fase também está disponível no gráfico de barra, para as fases presentes.

Figura 3 – Diagrama de fases encontrado no *Wolfram Demonstrations Project*

Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium (VLLE)



A imagem mostra o diagrama de fases nas suas condições iniciais, estabelecida pelos criadores da simulação.

A região rosa, no lado esquerdo, corresponde a região em que o líquido alfa é enriquecido na componente A, e ao lado direito, a região roxa, corresponde a região em que o líquido beta é rico em componente B. A região intermediária inferior, corresponde a região

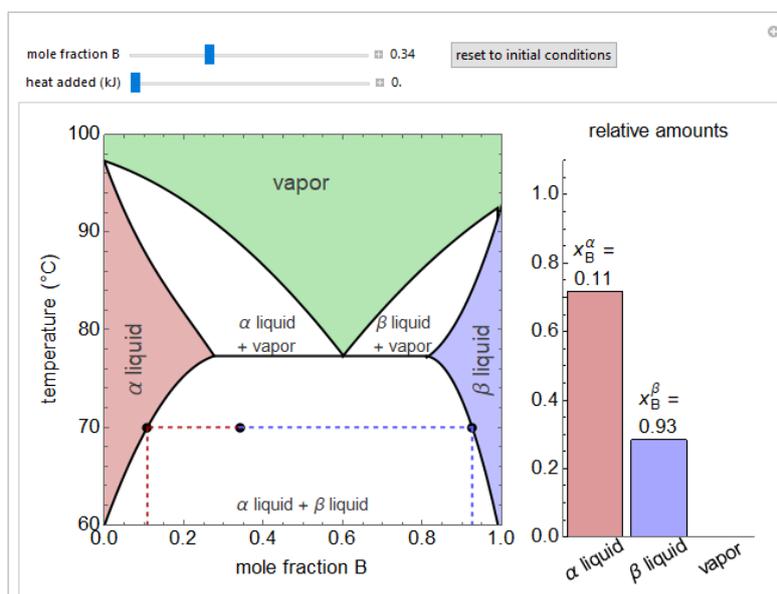
em que coexistem os líquidos alfa e beta, como duas fases distintas, e o ponto preto corresponde a mistura das duas fases. Além disso, as barras, localizadas a direita do gráfico, representam a quantidade em que cada líquido se faz presente na mistura e os números presentes em cima da barra correspondem ao percentual do componente B que está dissolvido em cada um dos líquidos.

Pela regra de fases, o número de graus de liberdade é igual a $2 + \text{número de componentes} - \text{número de fases}$, no diagrama: $F = 2 + 2 - 3 = 1$. Assim teríamos um grau de liberdade o qual já é “ocupado” porque a pressão nesse diagrama é fixa, então não há graus de liberdade para um sistema de três fases, e as três fases existem em apenas uma temperatura (ao longo da linha preta escura). Ainda, acima da linha onde são encontradas as 3 fases, há duas regiões brancas, as quais representam a coexistência do líquido alfa com o vapor, a direita, e a coexistência do líquido beta com o vapor, a esquerda.

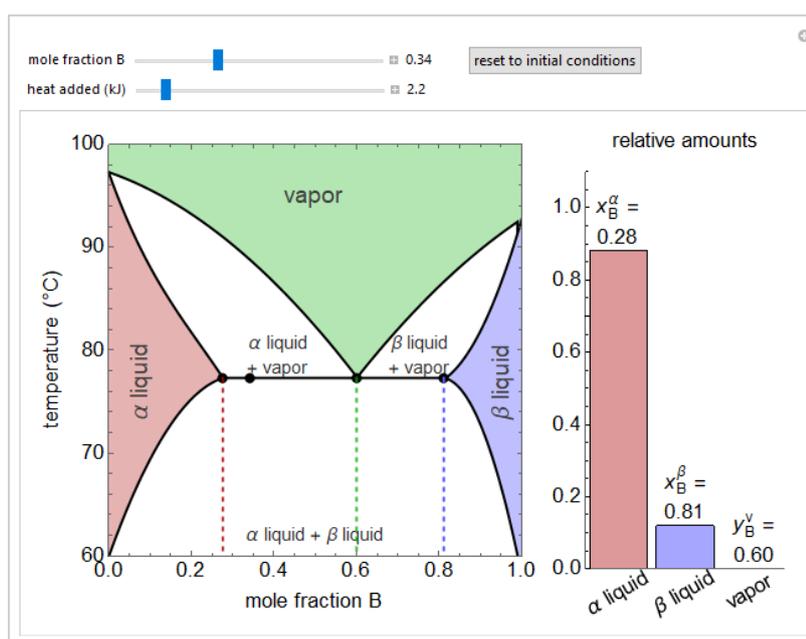
A questão é o que acontece em um sistema binário como esse quando adiciona-se calor ao sistema, elevando a temperatura? Quais fases são possíveis verificar até estar tudo na fase de vapor? E como isso se relaciona a fração molar?

1. Processo em que a fração molar é fixada e ocorre a variação no aumento do calor

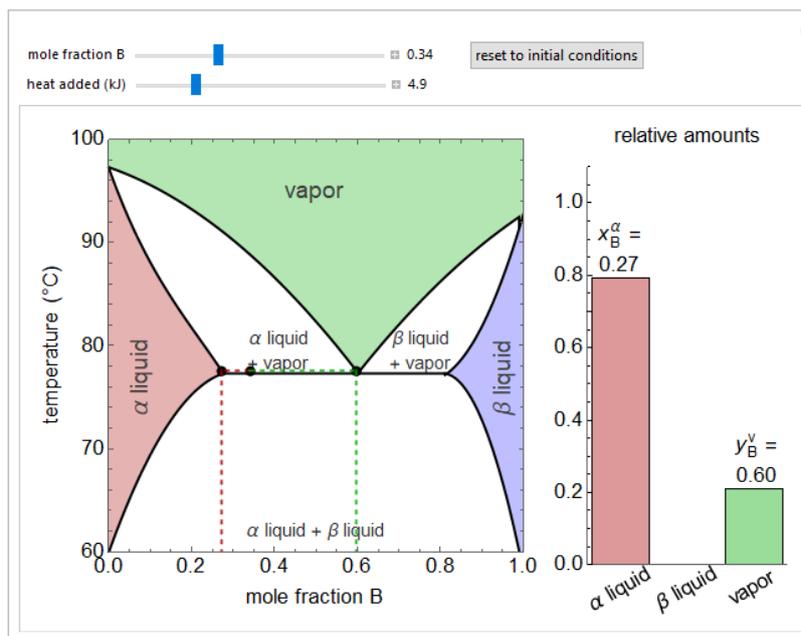
1.1 Fração molar de B fixada em 0,34



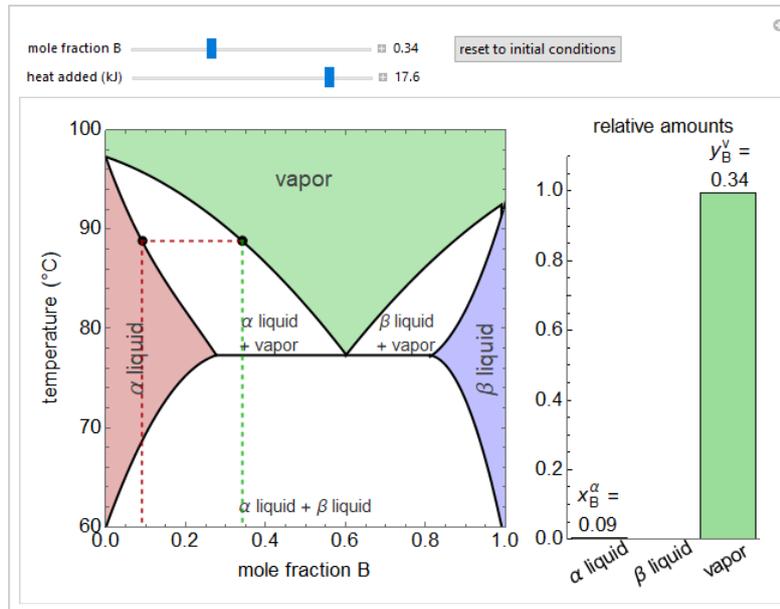
Em uma situação inicial como esta, é possível observar que em uma temperatura de aproximadamente 70°C e uma fração molar de B = 0,34, a mistura dos líquidos corresponde a aproximadamente 0,72 do líquido alfa, com cerca de 11% de B em sua composição (devido a miscibilidade parcial dos líquidos), e aproximadamente 0,28 do líquido beta, com cerca de 93% de B em sua composição. Tais proporções podem ser obtidas a partir da regra da alavanca.



Com a adição de calor, nessa mesma fração molar, há um aumento da temperatura, até que seja atingida a temperatura em que há o equilíbrio das três fases (líquido alfa, líquido beta e vapor). A partir de então começa a aparecer a fase vapor e, neste caso, devido ao ponto estar mais a esquerda do gráfico (região onde há menor fração molar de B e, conseqüentemente, maior fração molar de A), observa-se um grande predomínio do líquido alfa em relação ao beta. Posteriormente a esse momento, com o aumento do calor, não há aumento da temperatura, até que todo o líquido beta tenha evaporada.

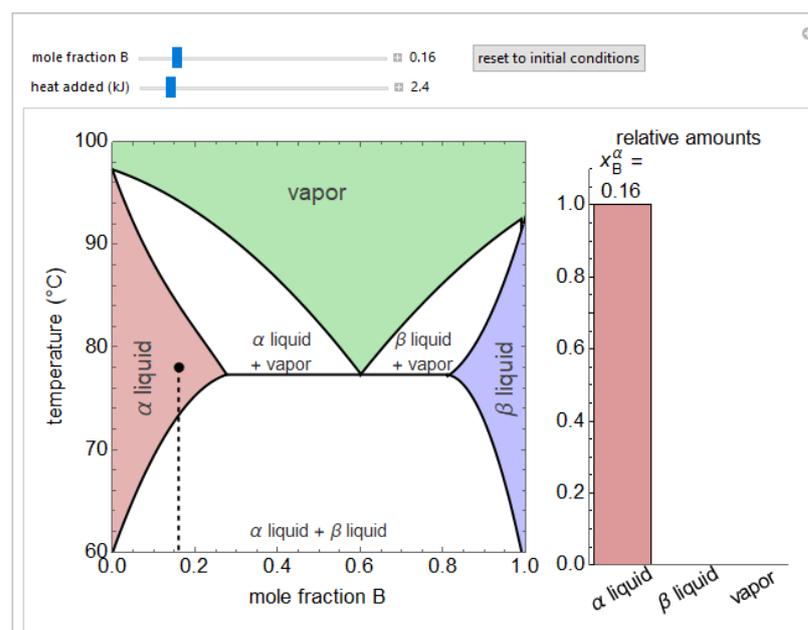


Quando todo o líquido beta evapora, a temperatura volta a aumentar, passando para a fase do diagrama na qual há coexistência do líquido alfa, com, de acordo com o exemplo acima, 27% da composição sendo B, e do vapor, nesse caso, com cerca de 60% de B em sua composição (percebe-se o predomínio de B, uma vez que o líquido beta, rico nesse componente, entrou primeiro em ebulição). Isso ocorre, pois, o ponto analisado está em uma região rica no componente A. Além disso, ao aumentar a quantidade de calor é possível notar, também que a quantidade relativa de B no vapor vai diminuindo, uma vez que o líquido alfa (enriquecido em A) está evaporando, aumentando a quantidade do componente A no vapor.



Essa situação ocorre até que todo o líquido alfa tenha passado para o estado de vapor, devido o aumento contínuo da temperatura, não havendo mudanças de fase, nem mudança no percentual de B no vapor. Processo análogo ocorre a direita do ponto em que a região de vapor toca a linha de coexistência tripla, porém com o líquido alfa sendo o primeiro a passar completamente para o estado de vapor.

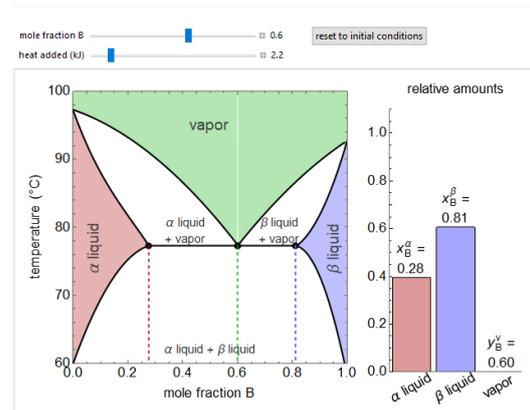
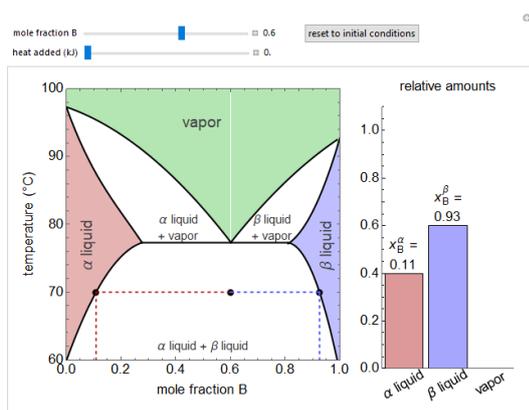
1.2 Fração molar de B fixada em 0,16

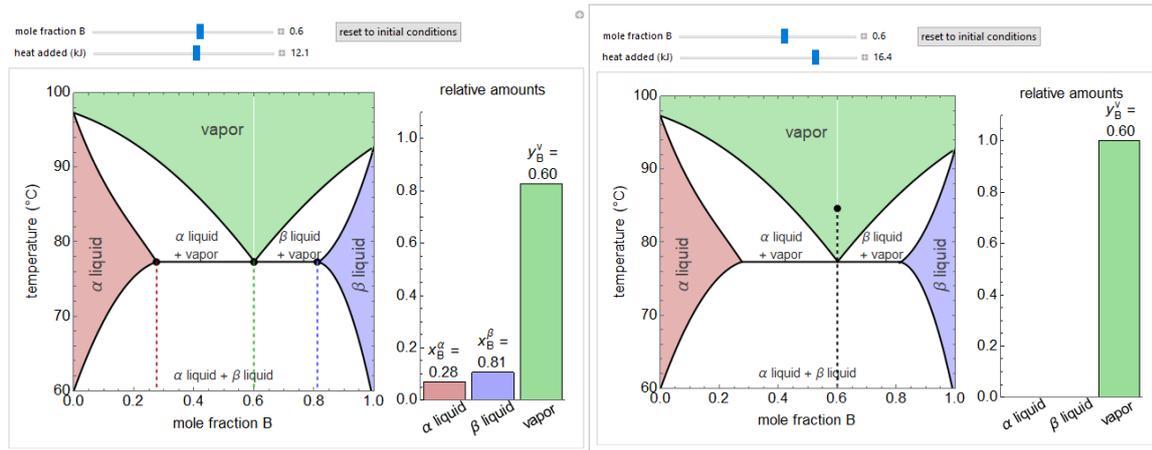


Para a situação ilustrada na imagem a cima, sendo a fração molar de B de 0,16, quando não há calor adicionado, os líquidos alfa e beta comportam-se como líquidos imiscíveis. Entretanto, à medida que a temperatura é elevada, há maior miscibilidade de alfa e beta, uma vez que o aumento de temperatura faz com que a quantidade de líquido beta presente nessa parte do diagrama seja dissolvido em alfa, fazendo com que entremos numa fase rica no líquido alfa (já que estamos numa região na qual a fração de A é grande). O aumento contínuo da temperatura leva a coexistência do líquido ocorre a direita do diagrama, rica em líquido beta.

1.3 Fração molar de B fixada em 0,6

Por último, ainda há o caso em que se aumenta a quantidade de calor, fixada a fração molar de B em 0,6, o momento de equilíbrio triplo é atingido no ponto de azeótropo mínimo, ou seja, a mistura dos dois líquidos, sobre a pressão constante, entram em ebulição na mesma temperatura, como se fossem um único líquido. Posterior a esse momento, com o aumento da temperatura, a mistura passa direto para a fase de vapor, não passando por uma região intermediária onde há a coexistência de um único líquido e vapor. Dessa forma é possível observar uma isopleta, que é uma linha que une dois pontos, nos quais a composição é constante. A sequência das quatro imagens a seguir expressam essa situação descrita acima.



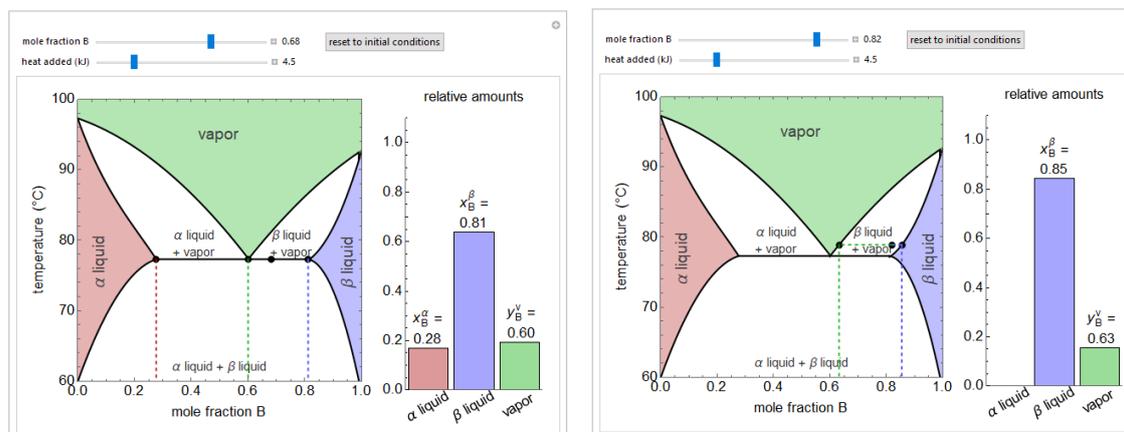


2. Processo em que o calor é fixado com variação da fração molar de B

2.1 Comportamento a baixo da reta de equilíbrio vapor-líquido-líquido

Nesse processo, é interessante notar que ao variar a fração molar em uma temperatura inferior à da reta de equilíbrio vapor-líquido-líquido, descreve-se um movimento de uma reta na direção do aumento ou diminuição da fração molar. Essa variação pode ocorrer da região, a esquerda do diagrama, rica em líquido alfa (pobre na componente B) para a região, a direita, rica em líquido beta, a medida em que se aumenta a fração molar de B e vice-versa.

2.2 Comportamento acima da reta de equilíbrio vapor-líquido-líquido



Nesse caso, é interessante notar que, fixado o calor em 4,5 KJ, correspondendo a temperatura de equilíbrio triplo, o aumento contínuo da fração molar resulta em uma

diminuição relativa da quantidade do líquido alfa, e visto que já se tem vapor no sistema, se entra na região de coexistência do líquido beta e vapor, sendo, portanto, descrito um comportamento curvo ao invés de um movimento reto e horizontalizado, como no exemplo acima. Vale ressaltar que a quantidade de vapor na região de beta líquido + vapor diminui, já que é um vapor de composição mais rica na componente A. A medida que aumentamos a fração molar de B, entramos, por fim, em uma região onde há predomínio do líquido beta no diagrama.

Referências Bibliográficas

ATKINS, Peter; De PAULA, Julio. **Físico Química vol 1**. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=REDjSS5AP1U>>. Acesso em 15 de novembro de 2018.