UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DIAGRAMAS DE TEMPERATURA-COMPOSIÇÃO PARA SISTEMAS IMISCÍVEIS

ÍCARO DE JESUS CHIQUETTO DA SILVA

NICOLE DA MOTA MARTINS PINHEIRO

PEDRO FILIPPE CAMILO DE SOUZA LOPES

RAFAEL MANARA FORATO

WILLIAM MOZART HENRICHS

TRABALHO DE FÍSICO-QUÍMICA

11/2018

Índice **Pg**

INTRODUÇÃO.....02

ANÁLISE DO DIAGRAMA DE TEMPERATURA-COMPOSIÇÃO PARA UMA MISTURA IMISCÍVEL DE BENZENO E ÁGUA.....04

REFERÊNCIAS.....08

INTRODUÇÃO

Diagramas de fase são gráficos que representam como as fases de uma substância pura, ou uma mistura, variam conforme a temperatura, a pressão e a composição do sistema. No caso de interesse, serão analisados os diagramas de fase para misturas, em que somente a temperatura e a composição são analisadas, mantendo a pressão fixa. Dessa forma, somente uma variação na temperatura ou na composição é capaz de alterar as fases da mistura.

Mesmo nesse tipo de gráfico a lei de Raoult pode ser aplicada, assim a pressão de vapor da mistura é dada pela seguinte equação:

$$P_T = P_A + P_B \qquad \text{, com } P_A = x_A P_A^* \text{ e } P_B = x_B P_B^*$$

onde P_a e P_b representam as pressões de vapor de A e de B, respectivamente, e x_A e x_B são as frações molares de A e de B líquidos, respectivamente, ambos na mistura analisada.

Contudo, a composição da fase gasosa não é igual à composição da fase líquida, já que depende da volatilidade de cada componente. Portanto, a composição da fase gasosa é expressa pela fórmula:

$$y_A = P_A/P_T \qquad \text{e} \qquad y_B = P_B/P_T$$

onde y_A e y_B são as frações molares de A e de B no gás, respectivamente.

A leitura de um diagrama de fases temperatura-composição funciona do mesmo modo que para os diagramas de pressão de vapor. As únicas diferenças são que a curva de ebulição não é uma reta em muitos casos e a fase gasosa se localiza acima da curva de condensação, enquanto a fase líquida se situa abaixo da linha de ebulição, como pode ser visto na Figura 1. Dessa forma, utilizando a Figura 1 como base, para determinada mistura contendo x_i, quando aumentamos a temperatura do ponto 0, até que atinja T_1, no ponto 1, a composição da fase líquida é dada por $x_{i,1}$ e a composição do gás é dada por $y_{i,1}$. Elevando a temperatura até T_2, a composição do líquido se modifica para $x_{i,2}$ e a do gás para $y_{i,2}$. Essa situação continua, até atingir T_3, onde a fase líquida some quase completamente, e a composição do gás não mais se altera, retornando à composição original do líquido, já que $x_{i,1} = y_{i,3}$.

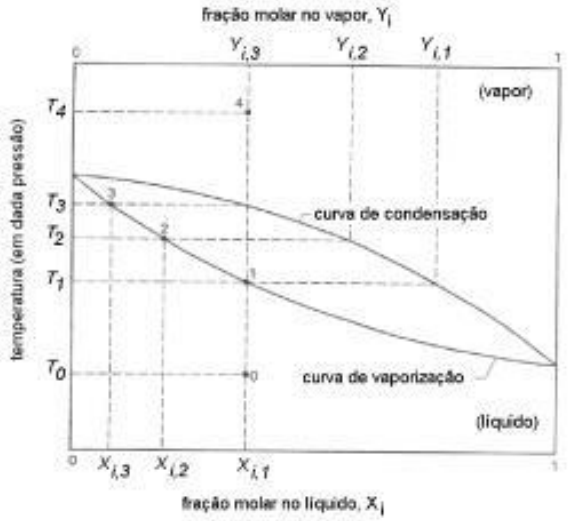


Figura 1. Diagrama geral de temperatura-composição

Uma das aplicações mais úteis desses diagramas é a análise e compreensão da destilação de uma mistura, principalmente a destilação fracionada. Nela ocorre separação entre dois componentes voláteis, logo são realizadas diversas etapas de evaporação e condensação da mistura, a fim de obter um líquido ou gás praticamente puro. Contudo existem fatores que impedem a destilação completa de uma mistura, como os azeótropos, pontos em que as composições da fase líquida e da fase gasosa são iguais, impedindo separar os componentes até a pureza seguindo esses métodos. Azeótropos podem ser de mínimo, quando a curva de condensação atinge a de ebulição; ou de máximo, quando a curva de ebulição atinge a de condensação.

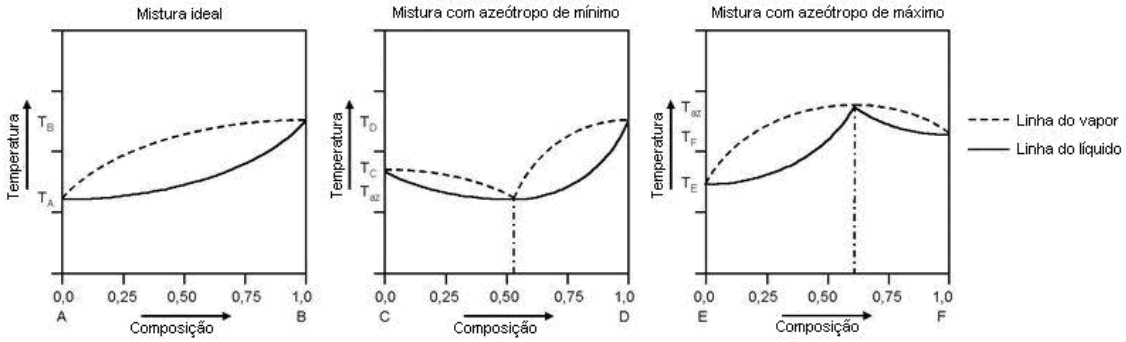


Figura 2. Representação esquemática de azeótropo de máximo de azeótropo de mínimo

Outra aplicação importante está na destilação de dois líquidos imiscíveis. Ao contrário do que o nome indica, líquidos imiscíveis na realidade são miscíveis em pouquíssimas quantidades, isto é, existe uma pequena fração de A dissolvida em B e existe uma pequena fração de B dissolvida em A. Essa mistura em pequenas quantidades também segue a lei de Raoult, portanto a pressão de vapor da mistura é

maior que a pressão de vapor dos componentes isolados, logo, se a temperatura for elevada, a mistura entra em ebulição antes dos componentes isolados. Um exemplo que deixa isso bem evidente é a mistura anilina e água, onde a temperatura de ebulição da anilina pura é 184ºC, mas na mistura ela cai pra 98,4ºC, graças à maior pressão de vapor da água. Além disso, como a fração dissolvida é pequena, a ebulição dela provoca uma vigorosa agitação em A e em B, garantindo que sempre ocorra mistura entre ambos e que a solução sempre esteja saturada. Esse fundamento permite a destilação a vapor, essencial para a separação de compostos orgânicos insolúveis. A grande desvantagem desse método é que a destilação é proporcional à pressão de vapor dos componentes puros, portanto, se o componente de interesse for pouco volátil, é difícil obtê-lo.

ANÁLISE DO DIAGRAMA DE TEMPERATURA-COMPOSIÇÃO PARA UMA MISTURA DE BENZENO E ÁGUA

O diagrama de fases utilizado como exemplo é o gráfico da mistura de benzeno e água, b e w, respectivamente, que compreende uma solução imiscível, segundo o modelo ilustrado pela Figura 3.

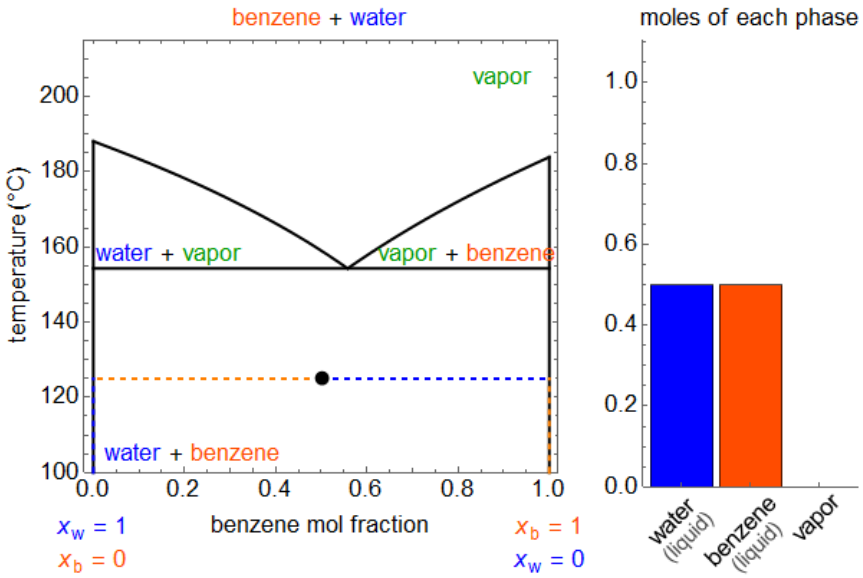


Figura 3. Diagrama de temperatura-composição para uma mistura de benzeno e água

Para esse modelo existem três análises possíveis: 1, onde $x_b < 0,56$; 2, onde $x_b > 0,56$; e 3, onde $x_b = 0,56$. $x_b = 0,56$ é utilizado como critério, já que nesta concentração de benzeno ocorre o azeótropo de mínimo dessa mistura.

Em 1, com o diagrama representado pela Figura 4, utilizando $x_{b,0} = 0,2$ e T_0, o aumento progressivo da temperatura até T_1 gera a primeira bolha de gás, com composição dada pelo ponto de azeótropo de mínimo, com $y_b = y_{b,1}$. Elevando a temperatura até T_2, a composição será $y_b = y_{b,2}$. Quando atingir T_3, todo o líquido terá evaporado e a composição da mistura líquida original será novamente obtida, com $y_b = 0,2$.

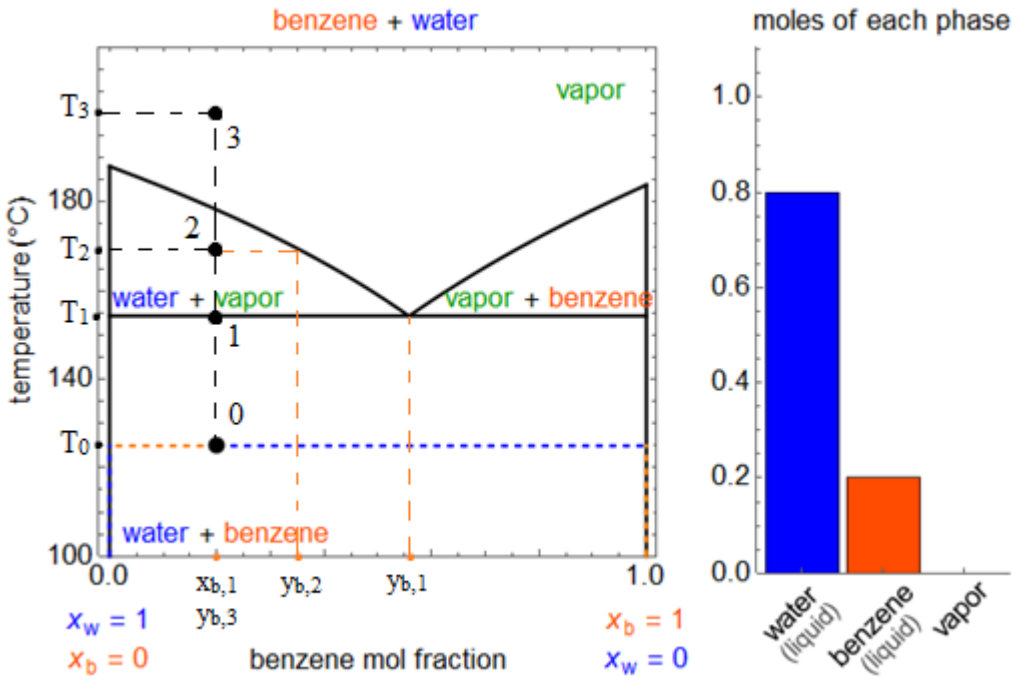


Figura 4. Diagrama representando o modelo 1

Em 2, diagrama representado pela figura 5, utilizando $x_{b,0} = 0,8$ e T_0, elevando a temperatura até T_1 ocorre a formação da primeira bolha de gás, com $y_b = y_{b,1}$. Ao atingir T_2, a composição do gás é $y_b = y_{b,2}$. Já em T_3 todo o líquido foi evaporado e a composição do gás se torna igual à composição do líquido original, com $y_{b,3} = 0,8$.

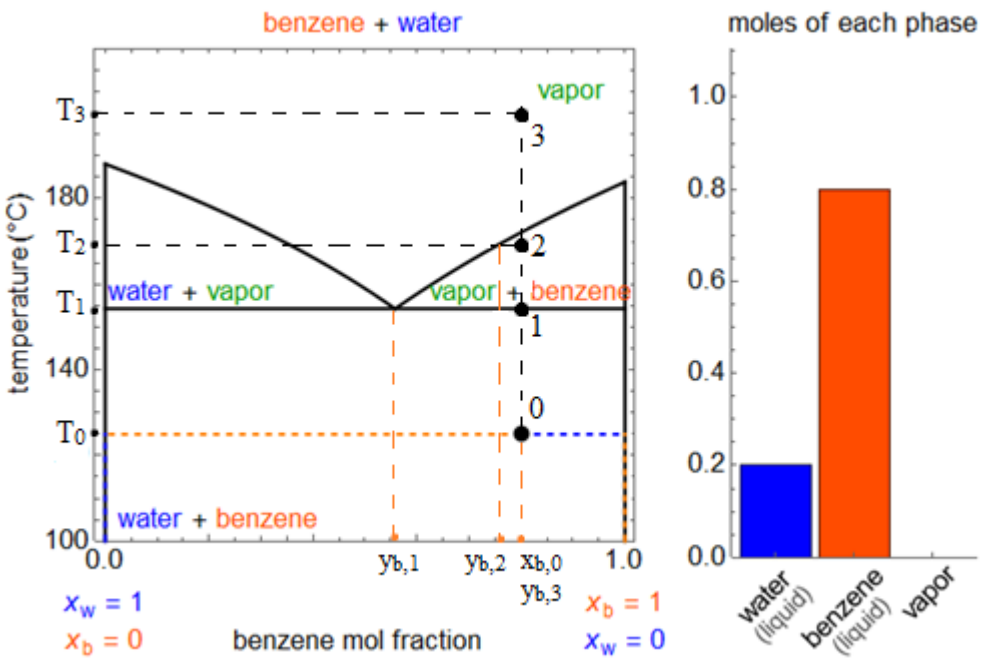


Figura 5. Diagrama representando o modelo 2

Em 3, diagrama representado na figura 6, com $x_{b,0}$ = 0,56 e T_0, elevar a temperatura até T_1 já evapora toda a fase líquida, gerando um gás de composição $y_{b,1}$ = 0,56.

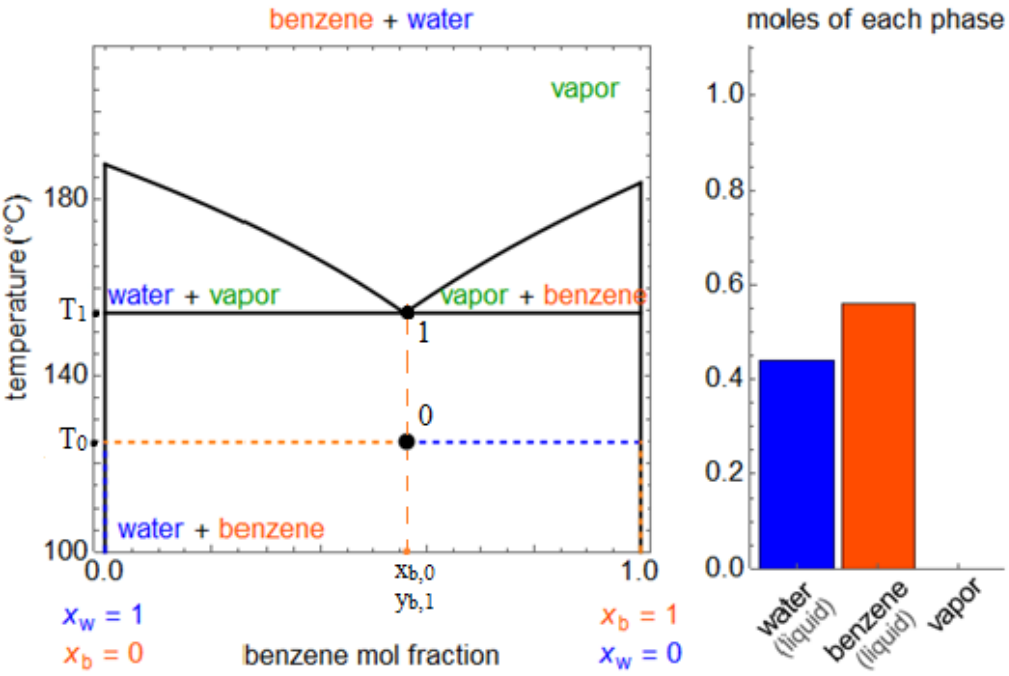


Figura 6. Diagrama representando o modelo 3

O detalhe mais relevante para a interpretação deste gráfico é que, quando a mistura atingir a curva de ebulição, as regiões de líquido + vapor podem se comportar de duas formas distintas. A primeira configuração gera uma região de água + vapor e a segunda cria uma área de benzeno + vapor. Água + vapor ocorre quando as concentrações de benzeno são menores do que a do ponto de azeótropo, assim a baixa concentração somada à alta volatilidade evaporam todo o benzeno e parte da água, antes de a temperatura subir. Já benzeno + vapor acontece quando a concentração de benzeno é mais alta que a do ponto de azeótropo, já que a alta concentração compensa a alta volatilidade, dessa forma a água evapora totalmente e o benzeno somente parcialmente, sem que a temperatura aumente.

REFERÊNCIAS

Atkins, P., de Paula, J. (2006). *Físico-Química*.

Acesso em 11 de novembro de 2018, https://www.ebah.com.br/content/ABAAAgpngAF/refrigeracao-climatizacao-1?part=9.

Acesso em 11 de novembro de 2018, https://leandromaiafernandes.wordpress.com/2010/01/04/azeotropos-2/

Acesso em 11 de novembro de 2018, http://demonstrations.wolfram.com/TemperatureCompositionDiagramForImmiscibleLiquids/

Acesso em 11 de novembro de 2018, https://www.youtube.com/watch?v=HzR3xUk-ejI

Acesso em 11 de novembro de 2018, http://www.everyscience.com/Chemistry/Physical/Mixtures/f.1270.php

Acesso em 11 de novembro de 2018, http://demonstrations.wolfram.com/TemperatureCompositionDiagramForImmiscibleLiquids/

Acesso em 11 de novembro de 2018, http://faculty.fiu.edu/~mebela/chm3410_chapter8.pdf

Acesso em 11 de novembro de 2018, http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/09/FQ_II_Diagramasdefase.pdf