

## **Outline**

### 9. Equilíbrio de múltiplas fases densas

#### 9.1. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

##### 9.1.1. Formulação teórica

##### 9.1.2. Equilíbrio e estabilidade

##### 9.1.3. Cálculo do equilíbrio líquido-líquido

#### 9.2. Equilíbrio osmótico

#### 9.3. Equilíbrio sólido-líquido

##### 9.3.1. Abaixamento do ponto de fusão em soluções diluídas

## **9. Equilíbrio de múltiplas fases densas**

### **9.1. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)**

Em algumas circunstâncias, o desvio positivo da idealidade em uma mistura líquida pode ser tão grande que duas fases líquidas se separam: as interações na mistura são muito desfavoráveis comparadas àquelas que ocorrem nos líquidos puros.

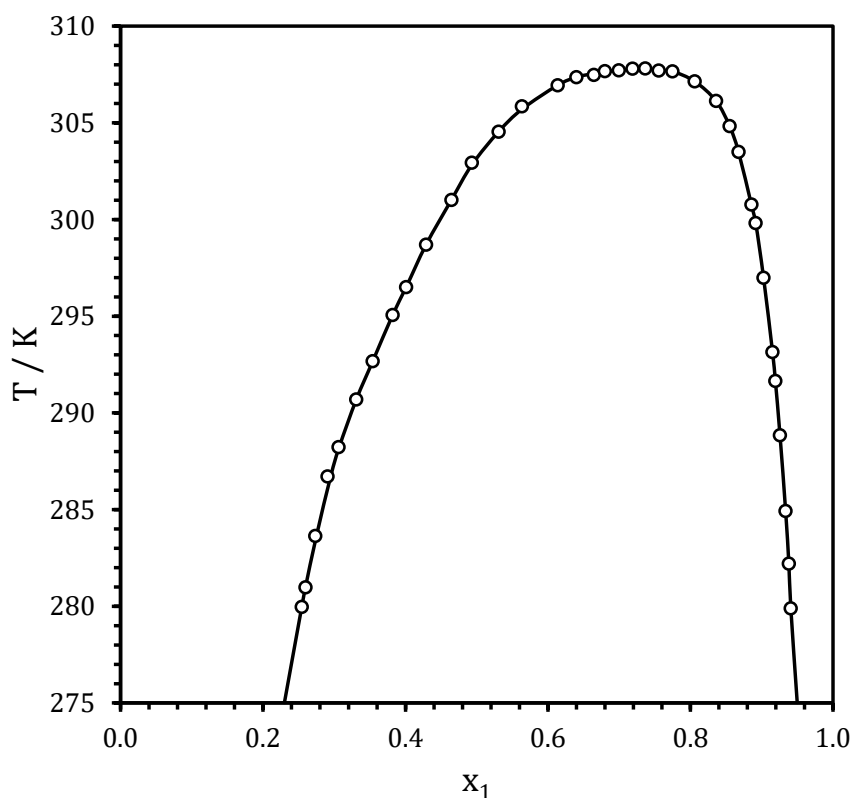
Consideremos, como um exemplo (embora haja outros mecanismos envolvidos), a (clássica) mistura óleo e água. De um lado, no óleo puro, há moléculas apolares que interagem muito fracamente entre si; de outro, na água pura, há moléculas fortemente unidas por meio de ligações de hidrogênio. Ao misturá-los, notamos tendências opostas: entropicamente, a mistura completa seria favorecida, pois o número de estados microscópicos compatíveis com esse estado macroscópico é maior; entretanto, o custo energético dessa mistura completa seria muito grande – muitas ligações de hidrogênio deveriam se romper, sem que houvesse a correspondente formação de novas ligações. Por essa razão, a quantidade de moléculas do óleo que se dissolvem na água é muito pequena, bem como é pequena a quantidade de moléculas da água que se dissolvem no óleo: tem-se um equilíbrio

de duas fases líquidas.

A descrição do equilíbrio líquido-líquido envolve algumas sutilezas que não estão presentes no equilíbrio líquido-vapor.

Consideremos como exemplo de estudo um sistema binário. Como temos dois compostos em duas fases, o número de graus de liberdade do sistema seria igual a 2. A pressão não tem grande influência no cálculo do ELL em condições ordinárias – experimentos (e operações industriais) em que ocorre este tipo de equilíbrio são normalmente conduzidos em pressão atmosférica. Resta, portanto apenas uma variável a determinar: há efetivamente apenas um grau de liberdade. Dessa maneira, a uma dada temperatura, a composição das fases em equilíbrio em um sistema binário já estará determinada com a própria definição da temperatura.

A Figura 9-1 seguinte apresenta o diagrama de fases experimental para o sistema etanol (1) e tetradecano (2). A parte *interna* entre os pontos de equilíbrio mostra justamente a região em que ocorre separação de fases. Fases líquidas cujas composições estejam sobre a curva à mesma temperatura estão em equilíbrio naquela temperatura. A parte *externa* à curva corresponde à região monofásica – se uma mistura está nessa região, há apenas uma fase em equilíbrio. Nessa circunstância, há três graus de liberdade, sendo possível portanto estabelecer a pressão (atmosférica), a temperatura e a composição.



**Figura 9-1.** Diagrama de fases do equilíbrio líquido-líquido para a mistura etanol (1) e tetradecano (2). Dados experimentais: Matsuda, H., Oshi, K., *Fluid Phase Equilibr.*, 224, 31-37, 2004. Linha contínua para ajudar a visualização.

### 9.1.1. Formulação teórica

O equilíbrio líquido-líquido acontece quando a energia de Gibbs de duas fases líquidas separadas é menor do que a energia de Gibbs de uma única fase líquida. Em termos matemáticos, denominando-se *I* e *II* as duas fases líquidas em questão, a condição necessária para haver o ELL seria que:

$$\underline{G}^I[T, P, \mathbf{n}^I] + \underline{G}^{II}[T, P, \mathbf{n}^{II}] < \underline{G}[T, P, \mathbf{n}] \quad (9-1)$$

em que a restrição do balanço de massa implica que:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^I + \mathbf{n}^{II} \quad (9-2)$$

Considerando-se que o valor da energia de Gibbs seja dado por:

$$\underline{G}[T, P, \mathbf{n}] = \Delta_{mis} \underline{G}[T, P, \mathbf{n}] + \sum_{j=1}^c n_j \mu_j[T, P] \quad (9-3)$$

Note-se que se supõe válida a convenção simétrica; de todo modo, caso a

convenção assimétrica seja utilizada, as conclusões serão semelhantes.

Desse modo, a desigualdade anterior pode ser escrita:

$$\Delta_{mis}G^I[T, P, \mathbf{n}^I] + \Delta_{mis}G^{II}[T, P, \mathbf{n}^{II}] < \Delta_{mis}G[T, P, \mathbf{n}] \quad (9-4)$$

Essa desigualdade é bastante interessante, pois ela ajuda a quebrar um pouco a concepção errônea de que um processo é espontâneo se a variação de energia de Gibbs for negativa. Na verdade, isso é uma condição necessária, mas não suficiente – a condição suficiente é, *ausentes restrições cinéticas*, a variação de energia de Gibbs seja a mais negativa entre todos os processos compatíveis.

Tomando-se por base 1 mol de mistura inicial, ou seja:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_c = 1 \quad (9-5)$$

e chamando-se de  $\psi$  à fração da mistura original que compõe a fase I, temos:

$$\psi\Delta_{mis}G^I[T, P, \mathbf{x}^I] + (1 - \psi)\Delta_{mis}G^{II}[T, P, \mathbf{x}^{II}] < \Delta_{mis}G[T, P, \mathbf{x}] \quad (9-6)$$

Matematicamente, isso quer dizer que o equilíbrio líquido-líquido ocorre sempre que a curva de  $\Delta_{mis}G$  apresentar regiões côncavas.

O critério de equilíbrio de fases, aplicado ao ELL, implica que, além da óbvia igualdade de temperatura e pressão, tenha-se:

$$\hat{\mu}_i^I[T, P, \mathbf{x}^I] = \hat{\mu}_i^{II}[T, P, \mathbf{x}^{II}], i = 1, \dots, c \quad (9-7)$$

Como, pela definição de atividade:

$$\hat{\mu}_i[T, P, \mathbf{x}] = \mu_i[T, P] + RT \ln a_i \quad (9-8)$$

pode-se escrever como critério de equilíbrio líquido-líquido:

$$a_i^I[T, P, \mathbf{x}^I] = a_i^{II}[T, P, \mathbf{x}^{II}], i = 1, \dots, c \quad (9-9)$$

A ocorrência de separação de duas fases líquidas está ligada a desvios positivos significativos da lei de Raoult.

**Exemplo 9-1.** Seja o sistema formado por etanol (1) e tetradecano (2). A não-idealidade de fase líquida para essa mistura pode ser dada por:

$$\frac{G^{EX}}{RT} = \frac{Ax_1x_2}{x_1 + Bx_2} \quad (9-10)$$

que resulta para os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_1 = \frac{ABx_2^2}{(x_1 + Bx_2)^2} \quad (9-11)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{Ax_1^2}{(x_1 + Bx_2)^2} \quad (9-12)$$

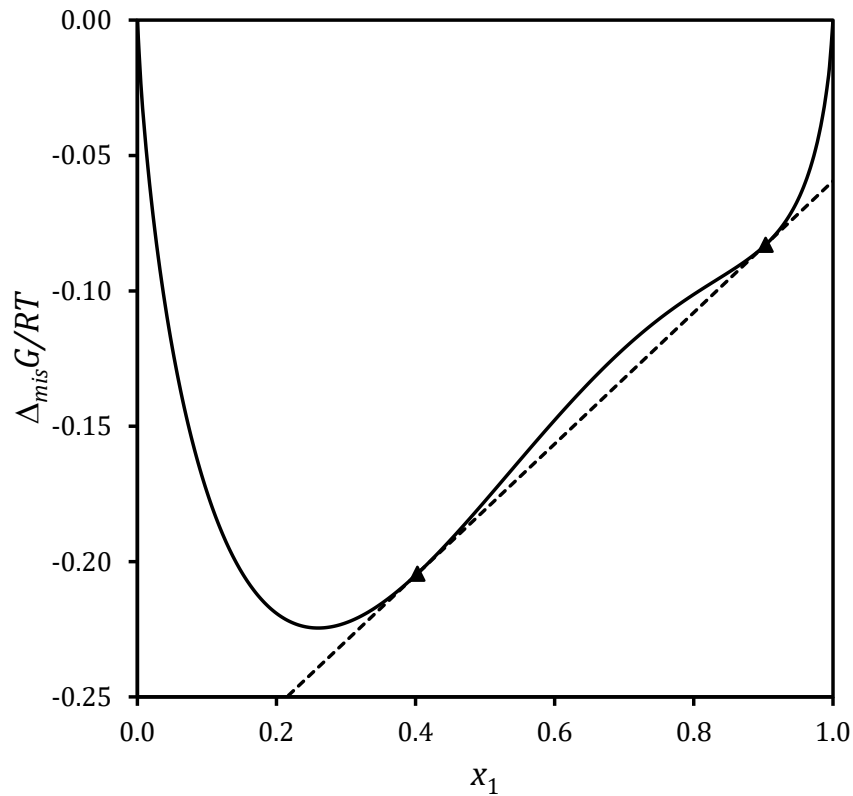
Na temperatura de 296,5 K, tem-se  $A = 2,8994$  e  $B = 1,8118$ .

Faça os gráficos de  $a_1$  e  $a_2$  em função de  $x_1$ , e de  $\Delta_{mis}G$  em função de  $x_1$ . Estime o melhor que puder as composições das fases líquidas em equilíbrio. Caso uma mistura líquida fosse feita com 6,0 mol de etanol e 4,0 mol de tetradecano, quais as quantidades de fases formadas?

**Resolução:** Com a expressão da energia de Gibbs excedente, podemos fazer um diagrama de  $\Delta_{mis}G/RT$ , lembrando que esse valor é calculado a partir de:

$$\frac{\Delta_{mis}G}{RT} = \frac{\Delta_{mis}^{MI}G}{RT} + \frac{G^{EX}}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{Ax_1x_2}{x_1 + Bx_2} \quad (9-13)$$

A partir do diagrama de  $\Delta_{mis}G$ , observamos que existe uma região em que a energia de Gibbs das duas fases separadas é menor do que a energia de Gibbs de uma única fase. Neste diagrama está apresentada a dupla tangente, ou seja, a única reta que tangencia dois pontos da curva simultaneamente (os pontos de tangência são indicados por triângulos). Em qualquer composição entre esses dois pontos, a energia de Gibbs das fases separadas é *menor* do que a energia de Gibbs de uma única fase. Desse modo, os pontos de tangência correspondem à composição das fases líquidas em equilíbrio.



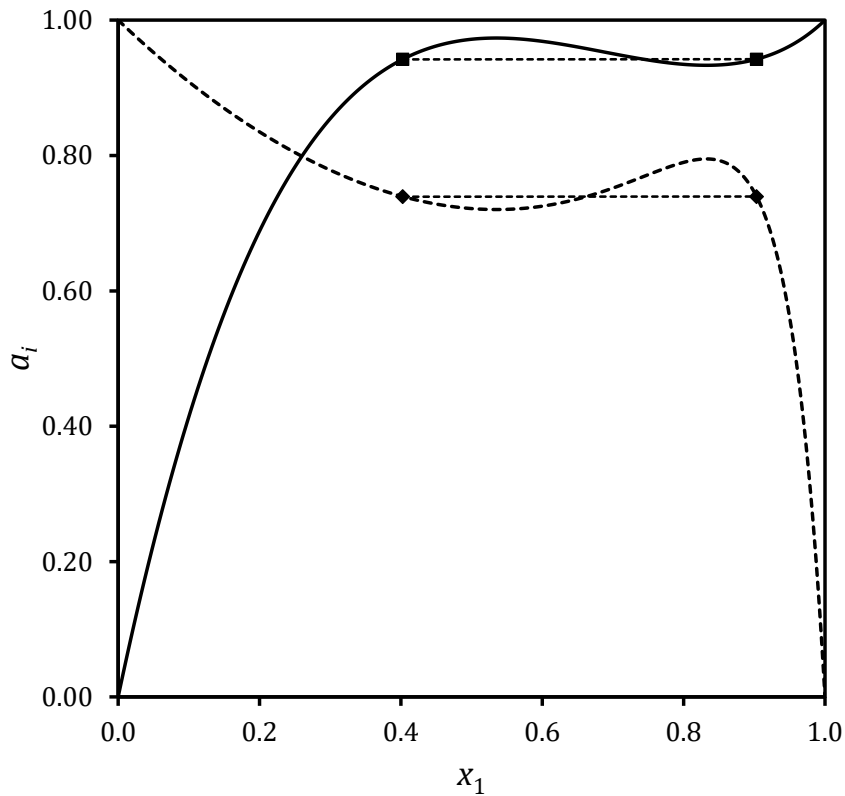
**Figura 9-2.** Diagrama de  $\Delta_{mis}G$  em função da composição para o sistema etanol (1) e tetradecano (2) a 296,5 K.

No diagrama de atividade em função da composição estão apresentadas as duas composições de equilíbrio (quadrados para o composto 1, losangos para o composto 2). Nota-se que elas correspondem à situação em que as atividades são iguais simultaneamente – o que é a condição de equilíbrio:

$$a_1^I[T, P, x_1^I] = a_1^{II}[T, P, x_1^{II}] \quad (9-14)$$

$$a_2^I[T, P, x_1^I] = a_2^{II}[T, P, x_1^{II}] \quad (9-15)$$

A condição de equilíbrio corresponde a  $x_1^I = 0,4026$  e  $x_1^{II} = 0,9032$ . Em nenhum outro conjunto de composições a igualdade simultânea de atividades acontece.



**Figura 9-3.** Diagrama de  $a_i$  em função da composição para o sistema etanol (1) e tetradecano (2) a 296,5 K. Linha contínua: atividade do etanol; linha tracejada: atividade do tetradecano. Símbolos: composições de equilíbrio.

Fazendo o balanço de massa para a mistura considerada, com  $z_1 = 0,6$ .

$$\psi = \frac{z_1 - x_1^{II}}{x_1^I - x_1^{II}} = \frac{0,6 - 0,9032}{0,4026 - 0,9032} = 0,6057 \quad (9-16)$$

em que  $z_1$  é a composição inicial da mistura. Note-se que a energia de Gibbs das duas fases separadas pode ser calculada por:

$$\frac{\Delta_{mis}G}{RT} = \psi \frac{\Delta_{mis}G[x_1^I]}{RT} + (1 - \psi) \frac{\Delta_{mis}G[x_1^{II}]}{RT} \quad (9-17)$$

Observando-se que

$$\frac{\Delta_{mis}G[x_1^I]}{RT} = -0,2045 \quad (9-18)$$

$$\frac{\Delta_{mis}G[x_1^{II}]}{RT} = -0,0830 \quad (9-19)$$

tem-se:

$$\frac{\Delta_{mis}G}{RT} = 0,6057(-0,2045) + (1 - 0,6057)(-0,083) = -0,1565 \quad (9-20)$$

Observemos que, caso a fase líquida fosse única, teríamos:

$$\frac{\Delta_{mis}G[z_1]}{RT} = -0,1477 > -0,1565 \quad (9-21)$$

Portanto, as fases separadas têm uma energia de Gibbs *menor* que a fase única, embora a fase única tenha energia de Gibbs *menor* que os componentes separados. Essa é um exemplo interessante para ilustrar a falácia de que um processo é espontâneo somente por ter uma variação da energia de Gibbs negativa, como discutido anteriormente.

Deve-se notar que, para que o diagrama de fases fosse descrito pela mesma equação, seria necessário que os parâmetros *A* e *B* fossem função da temperatura.

### 9.1.2. Equilíbrio e estabilidade

A condição de estabilidade para uma mistura diz que:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \geq 0 \quad (9-22)$$

Ou seja, o potencial químico de um composto deve aumentar quando a quantidade daquele composto na mistura aumenta, mantendo-se iguais todas as outras quantidades, temperatura e pressão.

No gráfico de atividade em função da composição em um sistema binário, como mostrado, isso significa que a atividade sempre aumentará com o aumento da fração do composto a que se refere. Por isso, o ponto de composição intermediária em que a atividade é igual é simplesmente uma solução matemática, mas não física.

Em outros termos, relacionando o potencial químico à energia de Gibbs de mistura:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_{mis}G}{\partial n_i^2}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \geq 0 \quad (9-23)$$

Deve-se lembrar que os limites de estabilidade não correspondem às composições das fases em equilíbrio – da mesma forma que ocorria no caso do equilíbrio líquido-vapor.



### 9.1.3. Cálculo do equilíbrio líquido-líquido

Como a maioria dos cálculos em Termodinâmica, o cálculo do equilíbrio líquido-líquido tem de ser feito de maneira iterativa. Pela própria estrutura do cálculo – considerando a pouca influência da pressão na atividade dos componentes – um problema do tipo “qual a composição de uma fase líquida em equilíbrio com uma fase líquida de composição determinada a uma certa temperatura” simplesmente não tem sentido.

Duas questões devem ser respondidas em um cálculo de equilíbrio líquido-líquido. Inicialmente, dada uma mistura com uma certa composição a uma temperatura determinada, deve-se verificar se haverá separação de fases; caso a resposta seja positiva, deve-se determinar qual será sua composição. Isso corresponde a uma variante do problema do cálculo *flash* isotérmico, de modo que em seu cálculo pode ser usado um algoritmo semelhante – incluindo uma versão da equação de Rachford-Rice. O problema, nesse caso, é que o valor do coeficiente de distribuição de um composto entre as duas fases é necessariamente função da composição de cada fase, o que torna o cálculo iterativo. O cálculo também é iterativo caso se utilize o critério de igualdade de atividades: em um caso mais geral, considera-se uma composição inicial (alimentação), estima-se uma composição de uma fase, calcula-se a composição da outra fase pelo balanço de massa, e verifica-se a igualdade das atividades a estimativa da composição até que o critério de equilíbrio seja satisfeito.

Finalmente, uma situação possível de ser encontrada, na prática, é aquela em que a pressão é suficientemente baixa, ou a temperatura suficientemente alta, para que haja também a formação de uma fase vapor em equilíbrio. A situação exata em que as três fases estão em equilíbrio é conhecida por ELLV. Consideremos, novamente, uma mistura binária. A regra de fases de Gibbs estipula que, nesse caso:

$$L = c - \pi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (9-24)$$

Ou seja, a uma dada temperatura só existe uma situação em que coexistem duas fases líquidas e uma fase vapor em equilíbrio. Para pressões maiores que a pressão do ELLV, ocorre somente o equilíbrio líquido-líquido, ao passo que em pressões menores, ocorre somente o equilíbrio líquido-vapor. O ELLV corresponde à situação em que um sistema em ELL atinge sua pressão de bolha. Como a

fugacidade de cada componente será igual nas duas fases líquidas, ambas terão a mesma pressão de bolha.

## 9.2. Equilíbrio osmótico

Denomina-se osmose à passagem de um solvente por uma membrana impermeável ao soluto, mas permeável ao solvente. O termo *equilíbrio osmótico* corresponde às condições em que uma solução está em equilíbrio com o solvente puro, sendo ambas as fases líquidas separadas por uma membrana. Trata-se, desse modo, de um equilíbrio líquido-líquido em que a separação de fases é induzida pela presença de uma membrana semi-permeável. Essa situação está esquematizada na Figura seguinte.

<b>Solvente (1) puro</b> <i>Temperatura T</i> <i>Pressão P</i>	<b>Solvente (1) + soluto (2)</b> <i>Concentração <math>x_2</math></i> <i>Temperatura T</i> <i>Pressão <math>P + \Pi</math></i>
--	---

**Figura 9-4.** Célula de equilíbrio osmótico.

As condições de equilíbrio são a igualdade do potencial químico do solvente e a igualdade das temperaturas. *Não se pode invocar o critério de igualdade de pressões*, uma vez que as fases são separadas por uma membrana estática (imóvel). Uma análise preliminar permite inferir que a pressão no compartimento que contém a mistura deve ser maior: em uma mesma condição de temperatura e pressão, o potencial químico do solvente é necessariamente maior no solvente puro que na mistura, e para equilibrar o sistema, uma pressão maior seria requerida no compartimento da mistura. O termo “*pressão osmótica*”, simbolizado pela letra  $\Pi$ , representa justamente o acréscimo de pressão necessário para se atingir o equilíbrio.

Desse modo, se o solvente puro está a uma pressão  $P$ , e a célula com a solução estará a uma pressão  $P + \Pi$ . A condição de equilíbrio para o solvente pode ser escrita:

$$f_1^L[T, P] = \hat{f}_1^L[T, P + \Pi, \mathbf{x}] \quad (9-25)$$

Usando a definição de atividade para o membro direito, considerando como referência o solvente puro em pressão  $P + \Pi$ :

$$f_1^L[T, P] = a_1 f_1^L[T, P + \Pi] \quad (9-26)$$

Extraindo logaritmos e lembrando a relação entre fugacidade e potencial químico:

$$\ln a_1 = -\frac{\mu_1[T, P + \Pi] - \mu_1[T, P]}{RT} = -\frac{1}{RT} \int_P^{P+\Pi} V_1 dP \quad (9-27)$$

Considerando que o volume do solvente líquido seja insensível à pressão:

$$\ln a_1 = -\frac{\Pi V_1}{RT} \Rightarrow \Pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 \quad (9-28)$$

Para concentrações baixas do soluto,  $a_1 \cong x_1$ . Eventualmente, a mesma aproximação do logaritmo pela série de Taylor (feita na análise da elevação da temperatura de saturação pela adição de um soluto não-volátil, seção 8.3.1) pode ser feita ( $\ln a_1 \cong x_1 - 1$ ), resultando em:

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} x_2 \quad (9-29)$$

Nesse limite, a pressão osmótica também seria uma propriedade coligativa, por depender somente do número de moléculas dissolvidas, e não de sua natureza.

A pressão osmótica é, em geral, elevada mesmo para concentrações muito pequenas de soluto – o que se poderia esperar, pois sabe-se que a influência da pressão nas propriedades de uma solução líquida, longe do ponto crítico, é pequena. Por ser uma propriedade de fácil mensuração, cujo efeito é muito pronunciado, ela é bastante utilizada na determinação de propriedades do soluto, como a massa molecular. Nesse caso, determinando-se  $\Pi$  e conhecendo-se a massa de soluto dissolvida, pode-se calcular  $x_2$  e, por extensão,  $M_2$ .

**Exemplo 9-2.** Uma das principais proteínas do sangue humano é a HSA (*human serum albumin*). Ela tem massa molar  $M = 66,5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Existe uma suspeita de que ela existe, em solução, parcialmente sob a forma de dímeros. Para verificar essa hipótese, mediu-se a pressão osmótica de uma solução contendo  $45,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  dessa proteína em água, obtendo-se o valor de  $\Pi = 954 \text{ Pa}$  em  $T = 298,15 \text{ K}$ . Para

interpretar esse dado, pede-se:

- calcule a pressão osmótica predita para essa solução,
- caso o valor seja diferente do observado experimentalmente, estime a extensão da dimerização (ou seja, a fração do número total de moléculas de HSA que estará na forma de dímeros).

Dados: massa específica da solução de HSA:  $1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; volume molar da água líquida:  $18,0 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; massa molar da água:  $18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Resolução.** Consideremos como base de cálculo um volume definido de solução, por exemplo,  $1,0 \text{ L}$ . Nesse caso, a massa de solução será igual a  $1050 \text{ g}$ , dos quais  $45 \text{ g}$  correspondem à HSA e  $1005 \text{ g}$  correspondem à água. Desse modo:

$$n_{HSA}^0 = 6,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_w = 55,833 \text{ mol}$$

$$x_{HSA} = 1,212 \cdot 10^{-5}$$

Calculando a pressão osmótica predita:

$$\begin{aligned} \Pi &= -\frac{RT}{V_w} \ln(1 - x_{HSA}) = -\frac{8,314 \times 298,15}{18 \cdot 10^{-6}} (-1,212 \cdot 10^{-5}) \\ &= 1669 \text{ Pa} \end{aligned} \quad (9-30)$$

Note que  $\ln(1 - x_{HSA}) \cong -x_{HSA}$ , como esperado. Desse modo, a pressão osmótica *predita* é maior do que a pressão osmótica *medida*. Portanto, o número de moléculas em solução é menor, o que é compatível com a dimerização. O valor “efetivo” da fração de proteína em solução será:

$$x'_{HSA} = \frac{\Pi V_w}{RT} = 6,927 \cdot 10^{-6} \quad (9-31)$$

Esse valor é na verdade a soma das frações de monômero e de dímero. Desse modo, para a mesma base de cálculo, teríamos um  $n'_{HSA}$  de:

$$n'_{HSA} = \frac{n_w x'_{HSA}}{1 - x'_{HSA}} = 3,868 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (9-32)$$

O número efetivo de moléculas em solução é igual à soma do número de monômeros e dímeros:

$$n'_{HSA} = n_{HSA} + n_{HSA_2} \quad (9-33)$$

Por outro lado, o número inicialmente dissolvido de moléculas é igual a:

$$n_{HSA}^0 = n_{HSA} + 2n_{HSA_2} \quad (9-34)$$

Desse modo, o total de dímeros será  $n_{HSA_2} = n_{HSA}^0 - n'_{HSA} = 2,899 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ , e a fração do número total de moléculas na forma de dímeros será dado por:

$$\chi = \frac{2n_{HSA_2}}{n_{HSA}^0} = 0,856 \quad (9-35)$$

### 9.3. Equilíbrio sólido-líquido

Outro equilíbrio importante em Engenharia Química é o equilíbrio sólido-líquido, a situação em que uma fase líquida está em equilíbrio com uma fase sólida.

A complexidade da descrição do equilíbrio sólido-líquido, em certo sentido, é muito maior do que dos outros equilíbrios, pelo fato de que a fase sólida pode assumir diversas formas. Uma substância pura pode existir em diferentes formas sólidas (é o que se chama de *polimorfismo*). Além disso, fases sólidas podem ser formadas por compostos diferentes daqueles que existem em fase líquida: por exemplo, uma solução de sulfato de cobre (que em fase líquida é efetivamente uma solução de íons  $Cu^{+2}$  e  $SO_4^{2-}$ ), pode estar em equilíbrio com uma fase sólida formada por sulfato de cobre penta-hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ).

Vamos considerar, para entender inicialmente os conceitos pertinentes, a situação em a fase líquida é formada por uma mistura de dois compostos, mas somente um composto – identificado inicialmente como (1) – forma a fase sólida.

Assim como no equilíbrio líquido-líquido, em condições ordinárias a pressão não é uma variável relevante na descrição de fases sólidas, razão por que é de praxe ignorá-la no estudo desse equilíbrio. Desse modo, nas equações a seguir a dependência das propriedades com a pressão não será apresentada explicitamente.

A primeira condição para que se estabeleça esse equilíbrio é que a temperatura seja *inferior* à temperatura de fusão do composto (1). Isso acontece porque, caso contrário, o composto não poderia existir puro em fase sólida – ele fundiria. Como a fase sólida é formada por um composto puro, sua fugacidade será dependente somente da temperatura. A condição de equilíbrio, nesse caso, se escreverá:

$$f_1^S[T] = \hat{f}_1^L[T, \mathbf{x}] \quad (9-36)$$

Não se impõem restrições ao potencial químico (ou à fugacidade) dos outros compostos em solução, pois eles estarão em somente uma fase. Esta equação acima em certo sentido subentende o conceito de solubilidade de um sólido: uma vez que o equilíbrio tenha sido estabelecido, a adição de um excesso de soluto não leva a um acréscimo em sua concentração, mas aumenta simplesmente a quantidade precipitada.

Para o estado de referência da fase líquida, escolhe-se o composto no estado de líquido puro na temperatura do sistema. Nesse caso, pode-se escrever a fugacidade do composto em solução como:

$$\hat{f}_1^L[T, \mathbf{x}] = a_1 f_1^L[T] \quad (9-37)$$

em que  $f_1^L[T]$  representa a fugacidade do composto puro em fase líquida. Esse estado é hipotético – ou, mais precisamente, pode corresponder a um estado metaestável, pois se a temperatura é inferior à temperatura de fusão, o estado de equilíbrio estável do composto (1) puro é a fase sólida. A relação de equilíbrio, então, se escreve:

$$f_1^S[T] = a_1 f_1^L[T] \Rightarrow a_1 = \frac{f_1^S[T]}{f_1^L[T]} \quad (9-38)$$

A razão das fugacidades pode ser obtida a partir de sua definição. Extraíndo logaritmos de ambos os membros:

$$\ln a_1 = \ln \frac{f_1^S[T]}{f_1^L[T]} = \frac{\mu_1^S[T] - \mu_1^L[T]}{RT} = -\frac{\Delta_{fus}G_1[T]}{RT} \quad (9-39)$$

Como calcular o valor de  $\Delta_{fus}G[T]$ ? Para fazê-lo, usamos a relação já conhecida que diz que:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (9-40)$$

que, aplicada a esse caso específico, torna-se:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_{fus}G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{fus}H}{T^2} \quad (9-41)$$

cuja integração, entre os limites da temperatura de fusão e a temperatura do sistema, fornecem:

$$\frac{\Delta_{fus}G[T]}{RT} - \frac{\Delta_{fus}G[T_f]}{RT} = - \int_{T_f}^T \frac{\Delta_{fus}H}{RT^2} dT \quad (9-42)$$

O valor de  $\Delta_{fus}G[T_f]$  é nulo, pois é a diferença entre os potenciais químicos no líquido e no sólido na temperatura de fusão – e a temperatura de fusão corresponde explicitamente à situação em esses potenciais químicos são iguais. Aplicando esta equação à relação de equilíbrio, temos:

$$\ln a_1 = \int_{T_{f_1}}^T \frac{\Delta_{fus}H_1}{RT^2} dT \quad (9-43)$$

Esta equação é exata, mas se pode (e deve) adotar algumas hipóteses simplificadoras, uma vez que não é possível medir o valor da entalpia de fusão como função da temperatura.

Uma aproximação possível é considerar o valor de  $\Delta_{fus}H_1$  é constante, igual ao valor medido na temperatura de fusão ( $T_{f_1}$ ). Nesse caso, a integração da equação leva diretamente a:

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta_{fus}H_1[T_{f_1}]}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_1}} \right) \quad (9-44)$$

Essa equação é razoável para situações em que a temperatura não seja muito distinta da temperatura de fusão. Espera-se que o valor de  $\Delta_{fus}H_1$  dependa da temperatura, mas essa dependência não é muito pronunciada.

Uma segunda hipótese, menos restritiva, é considerar o valor de  $\Delta_{fus}C_{P_1}$  é constante, igual ao valor medido na temperatura de fusão ( $T_{f_1}$ ). Nesse caso, teríamos:

$$\Delta_{fus}H_1[T] = \Delta_{fus}H_1[T_{f_1}] + \Delta_{fus}C_{P_1}[T_{f_1}](T - T_{f_1}) \quad (9-45)$$

cuja integração leva a:

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta_{fus}H_1[T_{f_1}]}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_1}} \right) + \frac{\Delta_{fus}C_{P_1}[T_{f_1}]}{R} \left( \frac{T_{f_1}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{f_1}}{T} \right) \quad (9-46)$$

Apesar de ser uma aproximação melhor, o segundo termo é normalmente muito pequeno, e é comumente desconsiderado em cálculos de equilíbrio, exceto em situações em que a diferença de composição seja muito grande.

Finalmente, em alguns casos é possível aproximar a atividade pela fração

molar, e desconsiderar o termo em  $\Delta_{fus}C_{P_1}[T_{f_1}]$ . Nesse caso, tem-se:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_{fus}H_1[T_{f_1}]}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_1}}\right) \quad (9-47)$$

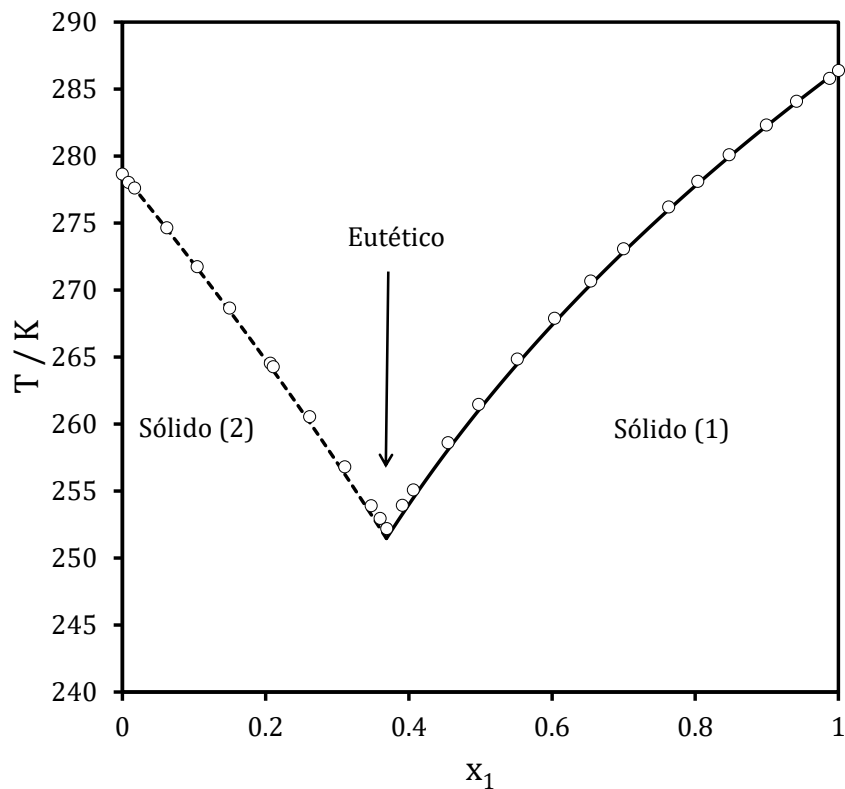
Essa expressão é conhecida usualmente como *solubilidade ideal*. Apesar de aproximada, ela fornece bons resultados para muitos sistemas. Além disso, ela permite inferir o comportamento geral do fenômeno.

Como o valor de  $\Delta_{fus}H_1$  é sempre positivo, e o valor de  $T$  é menor que  $T_{f_1}$ , vemos que a solubilidade (ou seja, o valor de  $x_1$ ) deve aumentar à medida em que  $T$  se aproxima de  $T_{f_1}$  e deve ser crescente com respeito à temperatura até esse limite.

Dois tipos de cálculo de equilíbrio sólido-líquido são comuns: o cálculo da temperatura de equilíbrio, dada uma certa composição da fase líquida, e o cálculo da composição da fase líquida (ou da solubilidade) em função da temperatura. Deve-se notar que as equações anteriores permitem justamente esse tipo de cálculo.

Uma observação importante é que se pode (e deve) considerar também a possibilidade de que o composto (2) forme a fase sólida – logicamente, em outras temperaturas. A junção das duas curvas de temperatura de equilíbrio em função de  $x_1$  permite construir o diagrama completo de equilíbrio sólido-líquido, como o mostrado na Figura seguinte. O ponto de mínimo na curva é conhecido por *ponto eutético*. Deve-se notar que a curva de solubilidade ideal *prevê* (pois nada foi ajustado) muito bem o comportamento experimental.





**Figura 9-5.** Equilíbrio sólido-líquido do sistema p-xileno (1) e benzeno (2). Dados experimentais: Goates, J. R., Ott, J. B., Moellmer, J. F., Farrell D. W., *J. Chem. Thermodyn.* 11, 709-711, 1979. Diagrama gerado usando a equação de solubilidade ideal.

O equilíbrio sempre se estabelece com a substância que tem a *maior* temperatura de equilíbrio para uma dada composição de fase líquida. Assim, à esquerda da composição do ponto eutético, há somente fenol no estado sólido; à sua direita, somente benzeno. No ponto eutético, coexistem três fases em equilíbrio: uma fase líquida e duas fases sólidas. Nessa situação, a regra das fases nos diz que há somente um grau de liberdade: é a pressão, que por hipótese não influencia as propriedades de fases líquida e sólidas. Por essa descrição, a precipitação conjunta de dois sólidos não produz uma “solução sólida,” mas cada sólido mantém sua individualidade, e pode ser considerado puro para efeito de cálculo de equilíbrio de fases. Existem algumas condições em que se produzem soluções sólidas, mas elas não serão tratadas nesse curso.

**Exemplo 9-3.** Trace o diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema formado por benzeno (1) e ciclo-hexano (2). Os seguintes dados estão disponíveis para esse sistema:

$$T_{f_1} = 278,7 \text{ K}$$

$$T_{f_2} = 279,8 \text{ K}$$

$$\Delta_{fus}H_1 = 9,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus}H_2 = 2,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{ABx_2^2}{(x_1 + Bx_2)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{Ax_1^2}{(x_1 + Bx_2)^2}$$

com  $A = 0,81$  e  $B = 0,88$ . Considere desprezível a contribuição de  $\Delta_{fus}C_{P_i}$  no cálculo. Considere que não haja miscibilidade em fase sólida.

**Resolução.** Nesse caso, trata-se simplesmente da aplicação direta da fórmula de equilíbrio:

$$\ln a_i = -\frac{\Delta_{fus}H_i[T_{f_i}]}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_i}} \right) \quad (9-48)$$

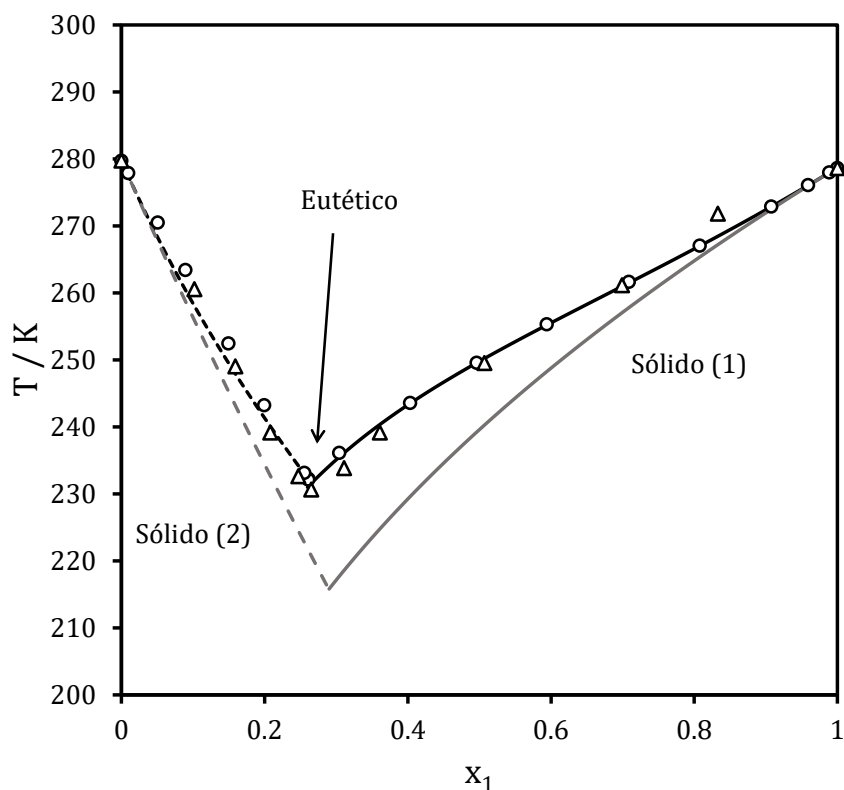
Para ilustração, os seguintes pontos são apresentados:

$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$a_1$	$a_2$	$T^{(1)} / \text{K}$	$T^{(2)} / \text{K}$	Sólido
0	2.510	1.000	0.000	1.000		279.8	(2)
0.10	2.066	1.010	0.207	0.909	203.2	258.4	(2)
0.20	1.748	1.040	0.350	0.832	223.4	241.4	(2)
0.30	1.516	1.091	0.455	0.764	235.1	226.7	(1)
0.40	1.347	1.162	0.539	0.697	243.3	213.1	(1)
0.50	1.223	1.258	0.612	0.629	249.8	199.5	(1)
0.60	1.134	1.380	0.680	0.552	255.5	184.6	(1)
0.70	1.071	1.533	0.750	0.460	261.0	167.1	(1)
0.80	1.030	1.723	0.824	0.345	266.6	145.4	(1)
0.90	1.007	1.958	0.907	0.196	272.4	115.8	(1)
1.00	1.000	2.248	1.000	0.000	278.7		(1)

Deve-se notar que é necessário calcular  $T^{(1)}$  (a temperatura em que o benzeno forma a fase sólida) e  $T^{(2)}$  (a temperatura em que o ciclo-hexano forma a fase sólida) para toda a faixa de composições; ao final, o equilíbrio vai se estabelecer, como dito anteriormente, com o composto que tiver a maior temperatura de equilíbrio.

O ponto eutético calculado para esse sistema é  $x_1 = 0,2655$ , que

corresponderia a uma temperatura de equilíbrio de  $T = 231,6\text{ K}$ . A forma do diagrama de equilíbrio é a seguinte:



**Figura 9-6.** Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para a mistura benzeno (1) e ciclo-hexano (2). Linhas contínuas: equilíbrio com benzeno sólido; linhas tracejadas: equilíbrio com ciclo-hexano sólido; linhas pretas: cálculo com modelo de coeficiente de atividade; linhas claras: cálculo com solubilidade ideal. Dados experimentais: circunferências: Ott J. B., Goates J. R., *J. Chem. Thermodyn.*, 15, 267-278, 1983; triângulos: Kravchenko V. M., Eremenko A. P., *Zh. Prikl. Khim.*, 23, 613-619, 1950.

Deve-se notar que, nesse caso específico, a equação da solubilidade ideal não permite uma descrição adequada do equilíbrio (linha cinza do diagrama). Isso pode parecer surpreendente, visto os compostos não aparentarem ser *tão* distintos assim – mas são efetivamente, pois trata-se de uma mistura de um alcano cíclico e um aromático.

A equação de solubilidade ideal funciona, para essa mistura, apenas em

condições muito próximas dos compostos puros ( $x_1 \rightarrow 0$  e  $x_1 \rightarrow 1$ ). Isso acontece porque, nessas condições, o coeficiente de atividade do composto predominante tende à unidade (convenção simétrica), como pode ser visto na Tabela correspondente. Isso torna possível uma aproximação comum, que é apresentada na seção seguinte.

### 9.3.1. Abaixamento do ponto de fusão em soluções diluídas

Consideremos o caso de uma solução diluída de um soluto (2) em um solvente (1). Nesse caso, como sabido (e sugerido pelo exemplo anterior), a equação da solubilidade ideal é uma boa aproximação, pois o solvente seguirá a lei de Raoult. Duas outras simplificações são comumente feitas nesse cálculo: pode-se aproximar o logaritmo por uma série de Taylor truncada no primeiro termo (como feito anteriormente nas seções 8.3.1 e 9.2):

$$\ln x_1 \cong x_1 - 1 = -x_2 \quad (9-49)$$

e aproximar a diferença dos inversos das temperaturas por:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_1}} = \frac{T_{f_1} - T}{TT_{f_1}} \cong \frac{T_{f_1} - T}{T_{f_1}^2} \quad (9-50)$$

também como feito na seção 8.3.1. Dessa maneira, pode-se escrever para a diferença de temperaturas de fusão do solvente puro e do solvente após a dissolução do soluto:

$$-x_2 = -\frac{\Delta_{fus}H_1[T_{f_1}]}{RT_{f_1}^2}(T_{f_1} - T) \Rightarrow \Delta T_{f_1} = -\frac{RT_{f_1}^2}{\Delta_{fus}H_1[T_{f_1}]}x_2 \quad (9-51)$$

em que  $\Delta T_{f_1} = T - T_{f_1}$ . Nos limites de validade dessa equação, é possível relacionar diretamente o abaixamento na temperatura de fusão de um solvente à fração molar do soluto. Esse abaixamento (dentro das hipóteses adotadas) não depende da natureza do soluto nem de suas interações com o solvente, constituindo também ele uma *propriedade coligativa*. O termo que multiplica  $x_2$  dá origem ao que se conhece por *constante crioscópica*.

## 9.4. Exercícios sugeridos

1. Uma determinada mistura líquida contém a mesma quantidade de o-xileno e p-xileno. Inicialmente à temperatura ambiente, resfria-se esta mistura até que se inicie

a formação de uma fase sólida.

a. Calcule a temperatura em que ocorre a formação de sólido e diga qual composto solidifica.

b. Se essa mistura for resfriada 10,0 K abaixo da temperatura calculada no item anterior, qual será a composição da fase líquida resultante? Qual será a quantidade de precipitado formado em relação à quantidade inicial da mistura?

Para o o-xileno, a temperatura de fusão é de 248,0 K e a entalpia de fusão é de  $13,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; para o p-xileno, a temperatura de fusão é de 286,5 K e a entalpia de fusão é de  $17,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Considere na resolução que a entalpia de fusão de ambos os compostos é constante, independente da temperatura.

2. Considere uma mistura contendo decano (1) e dodecano (2) em temperatura ambiente (298,15 K). A composição dessa mistura é  $x_1 = 0,6$ . Reduz-se a temperatura dessa mistura, formando-se uma fase sólida; ao final do resfriamento, em uma certa temperatura  $T$ , formaram-se 0,2 mol de fase sólida por mol de mistura inicial. Nessa circunstância, qual é o composto presente na fase sólida, e qual a temperatura  $T$  atingida pelo sistema?

$$T_{f_1} = 243,15 \text{ K}$$

$$\Delta_{fus}H_1 = 28,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_{f_2} = 263,55 \text{ K}$$

$$\Delta_{fus}H_2 = 36,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considere na resolução que a entalpia de fusão de ambos os compostos é constante, independente da temperatura.