

Capítulo 3 – Equilíbrio de Fases

3.1- Equilíbrio e estabilidade

3.2- Equilíbrio líquido-líquido (soluções conjugadas)

3.3- Equilíbrio líquido-líquido-vapor (destilação de líquidos parcialmente miscíveis)

3.4- Equilíbrio sólido-líquido (Fusão)

3.5- Equilíbrio sólido-vapor (Sublimação)

3.6- Equilíbrio líquido-vapor (Vaporização)

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

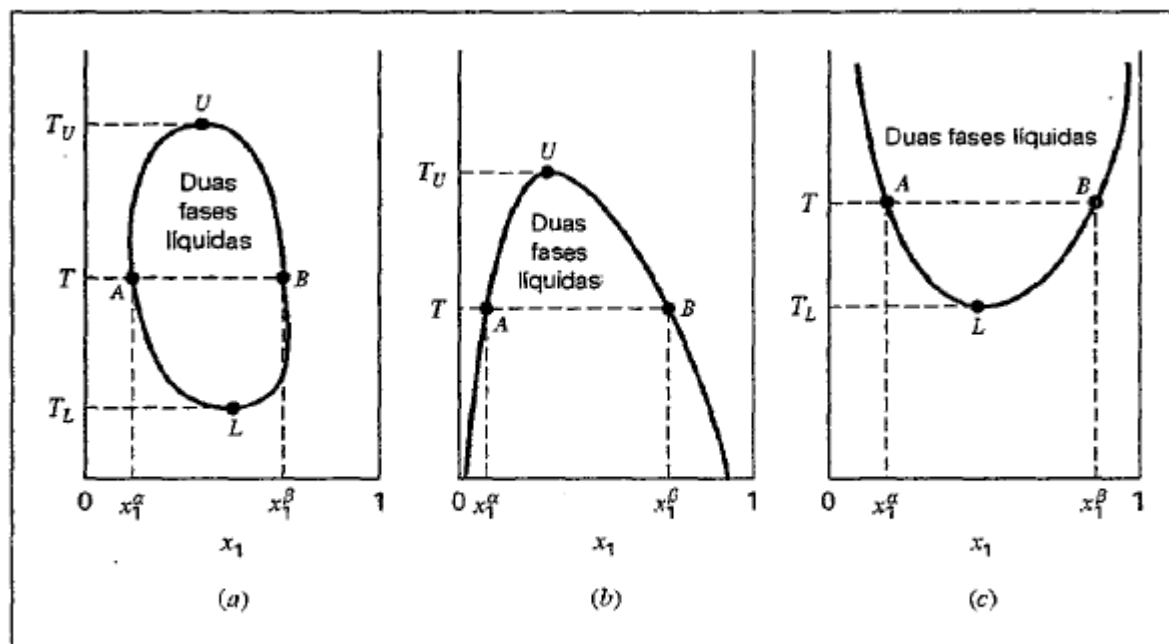
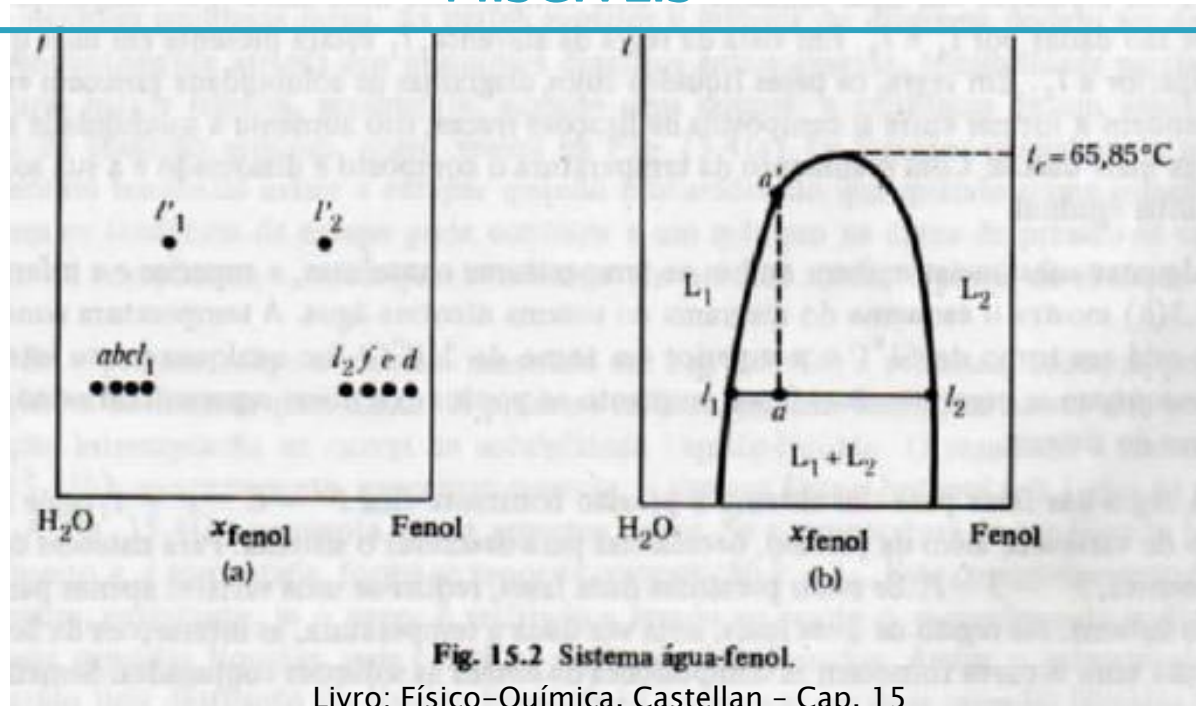


Figura 14.13 Três tipos de diagramas de solubilidade líquido/líquido a pressão constante.
Livro Introdução a Termodinâmica Química – Smith & Van Ness, 7ª ed., – Cap. 14

Em condições de pressão constante, ou quando os efeitos da pressão são desprezíveis, o ELL binário é representado de forma conveniente em um *diagrama de solubilidade*, um gráfico de T vs. x_1 . A Figura 14.13 mostra diagramas de solubilidade binários de três tipos. O primeiro, Figura 14.13(a), mostra curvas (*curvas binodais*) que definem uma “ilha”. Elas representam as composições de fases coexistentes: a curva UAL para a fase α (rica na espécie 2) e a curva UBL para a fase β (rica na espécie 1). As composições de equilíbrio x_1^α e x_1^β em uma T particular são definidas pelas interseções de uma *linha de amarração* horizontal com as curvas binodais. A temperatura T_L é uma *temperatura consoluta inferior*, ou uma *temperatura crítica inferior da solução* (TCIS); a temperatura T_U é uma *temperatura consoluta superior*, ou uma *temperatura crítica superior da solução* (TCSS). Em temperaturas entre T_L e T_U , o ELL é possível; para $T < T_L$ e $T > T_U$ obtém-se uma única fase líquida em toda a faixa de composições. Os pontos consolutos são estados limites do equilíbrio bifásico nos quais todas as propriedades das duas fases em equilíbrio são idênticas.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL) – LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS



Livro: Físico-Química, Castellan – Cap. 15

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

$$\frac{\text{moles de } l_1}{\text{moles de } l_2} = \frac{(\overline{al}_2)}{(\overline{al}_1)}$$

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 $18,5^\circ\text{C}$.

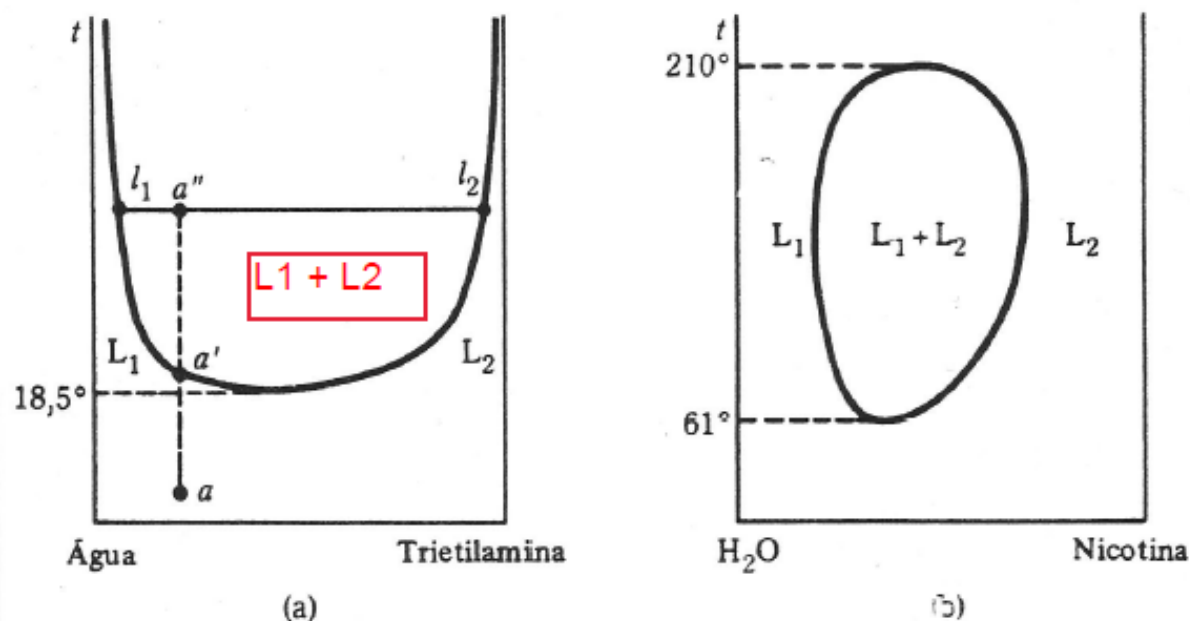


Fig. 15.3 (a) Temperatura consoluta inferior. (b) Temperaturas consolutas inferior e superior.

DESTILAÇÃO DE LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

fig 15.4 (b): “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”.

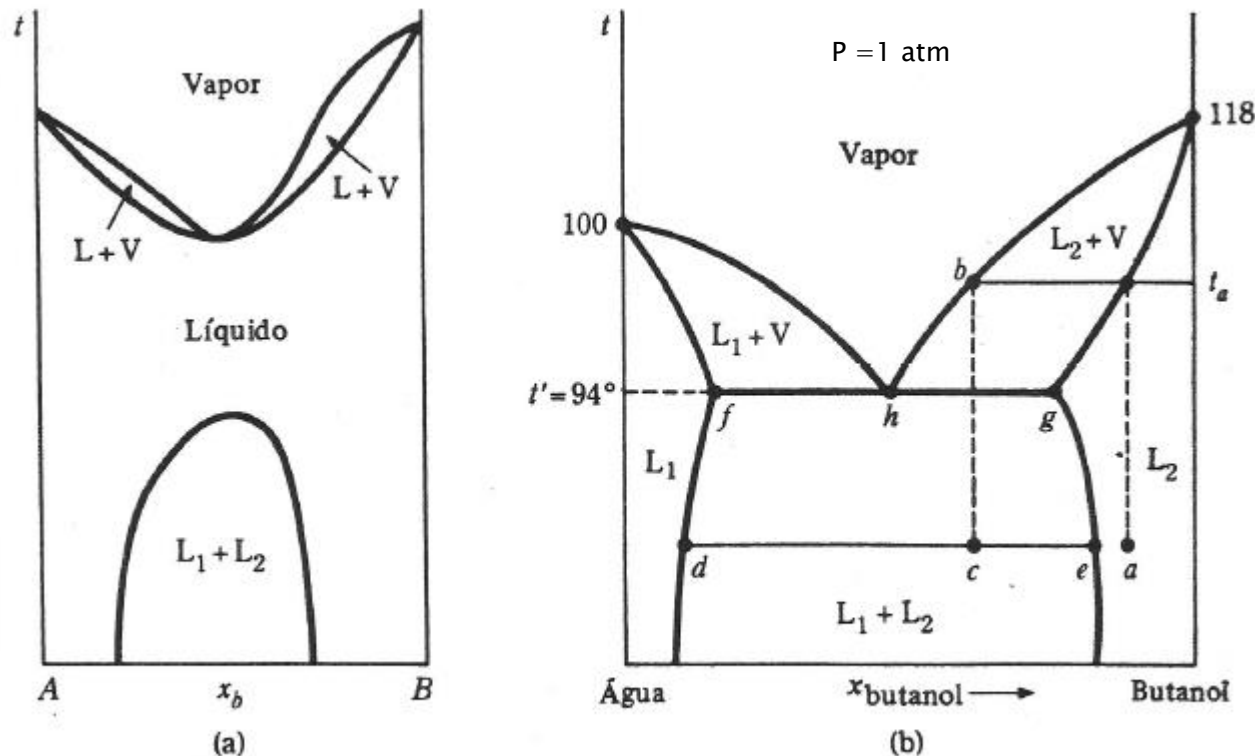


Fig. 15.4 Destilação de líquidos parcialmente miscíveis.

- A mistura líquida de composição c quando aquecida varia as composições de L_1 e L_2 até os valores f e g quando a $T = 94^\circ\text{C}$ surge o vapor de composição h , nesta T o sistema é chamado invariante

Regra das Fases: $F = C - P + 1$

$$F = 2 - 3 + 1 = 0$$

“Enquanto presentes as 3 fases, suas composições e T não variam, permanecem fixas”

EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

O SISTEMA ANTIMÔNIO-CHUMBO

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

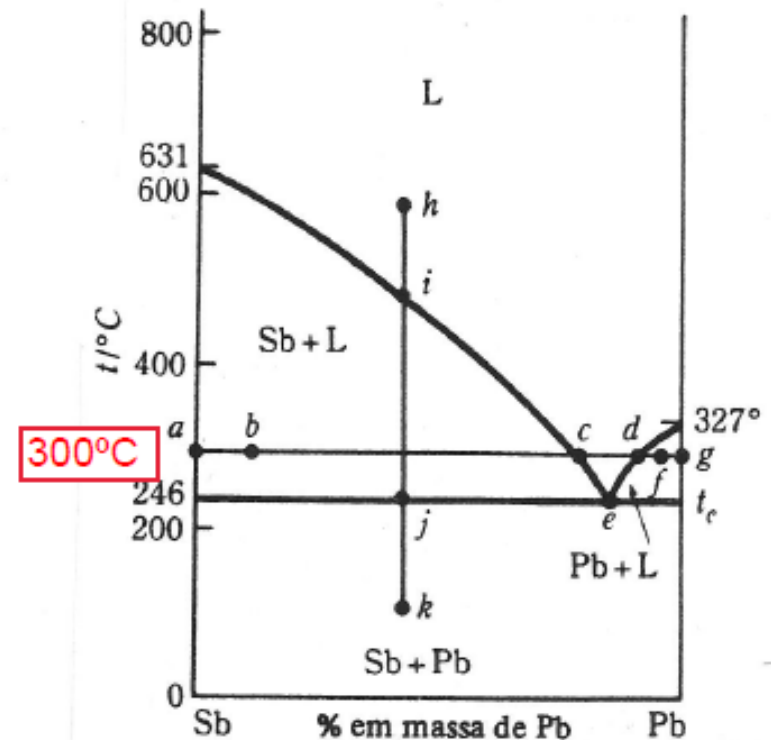


Fig. 15.7 O sistema antimônio-chumbo.

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

$$F = C - P + 1$$

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

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

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):

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

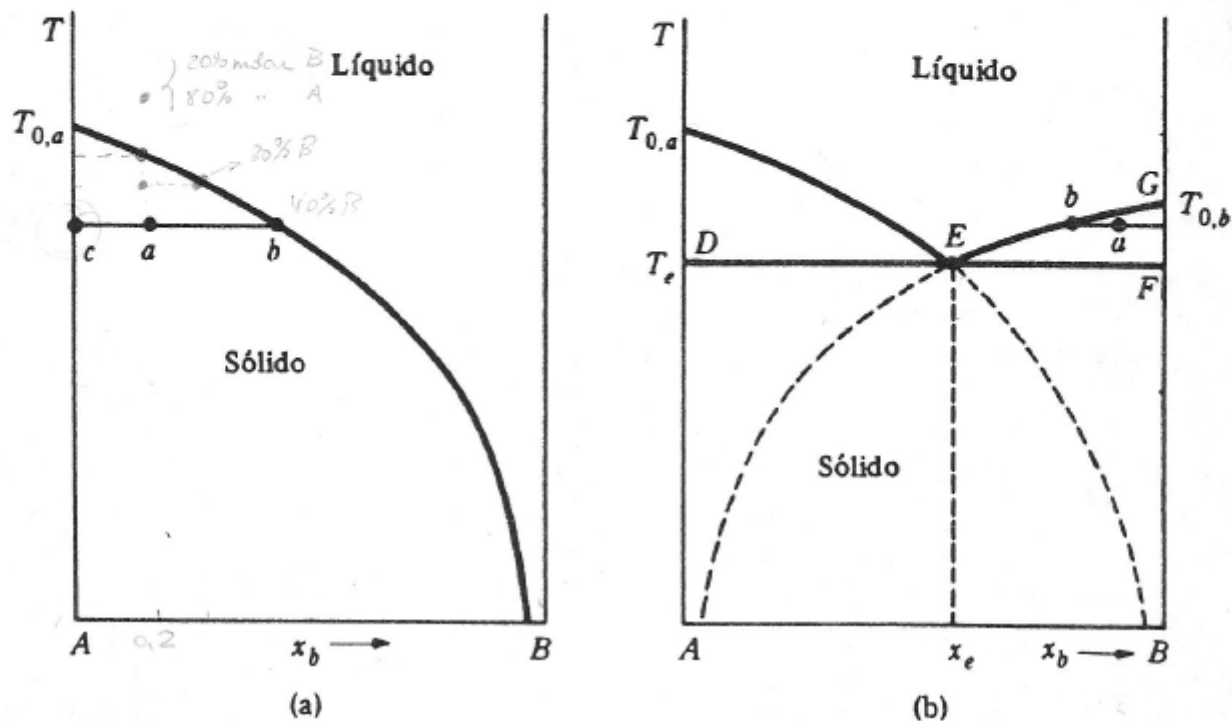


Fig. 15.6 – Equilíbrio sólido-líquido em um sistema com dois componentes.

MISCIBILIDADE NO ESTADO SÓLIDO

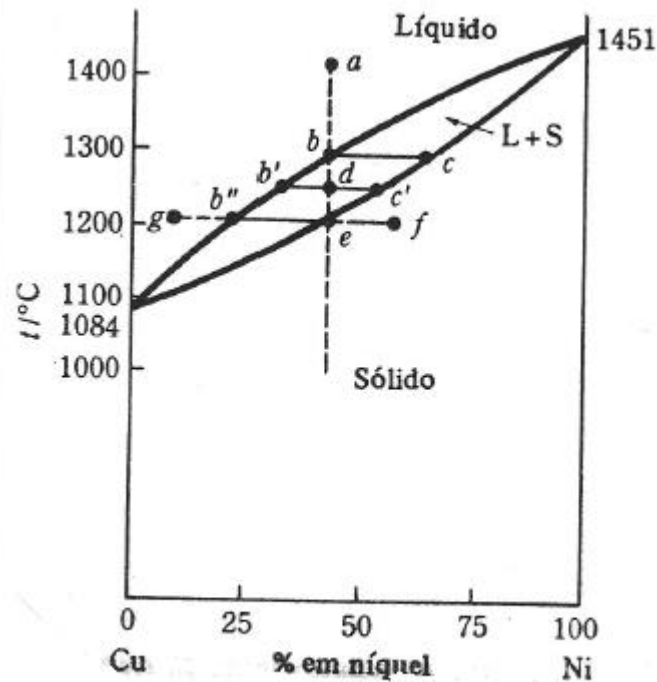


Fig. 15.16 O sistema cobre-níquel.

- equilíbrio líquido-sólido: em "d"

líquido de composição b' $\Leftrightarrow$ solução sólida de composição c'

**“Muitos sólidos são capazes de dissolver outros materiais formando
soluções sólidas”**

MISCIBILIDADE PARCIAL NO ESTADO SÓLIDO

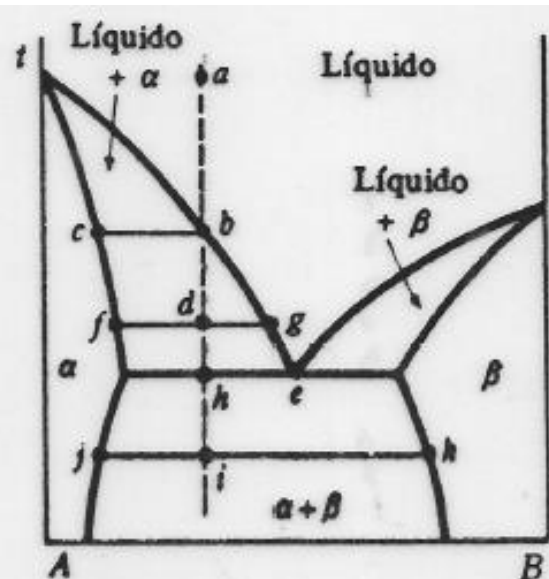


Fig. 15.17 Miscibilidade parcial no estado sólido.

“Duas substâncias que não são completamente miscíveis nem completamente imiscíveis no estado sólido, e apresentam portanto solubilidade mútua limitada”.

- região α : soluções sólidas de **B** em **A**
- região β : soluções sólidas de **A** em **B**
- região $\alpha + \beta$: duas fases coexistem em equilíbrio

- resfriando um líquido de composição “a”:
 - “b”: aparecem os 1^{os}. cristais da solução sólida α de composição “c”
 - “d”: equilíbrio as fases “f” e “g”
 - “h”: o líquido apresenta a composição eutética “e”, o sólido β aparece:

sistema invariante: $\alpha + \beta + \text{líquido “e”}$

- “i”: coexistem duas soluções sólidas: α de composição “j” e β de composição “k”