

## Diagrama de Fases de Misturas Binárias

### Equilíbrio Líquido-Vapor

Vamos estudar o caso de uma solução ideal formada pela mistura de dois líquidos voláteis, A e B. Mantendo-se a temperatura do sistema constante, parte da mistura líquida vai evaporar, até que o estado de equilíbrio seja alcançado. Como a mistura é ideal, ambos os componentes seguem a Lei de Raoult, em qualquer composição, e as pressões parciais ( $P_i$ ) de A e B podem ser calculadas a partir da composição da fase líquida (frações molares,  $x_i$ ) e das pressões de vapor dos componentes puros ( $P_i^*$ ):

$$P_A = x_A P_A^* \quad P_B = x_B P_B^* \quad x_A + x_B = 1$$

Assim, a pressão total ( $P$ ) é dada por:

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* = x_A P_A^* + (1-x_A) P_B^* = x_A P_A^* + P_B^* - x_A P_B^*$$

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

Ou seja, a pressão total, a temperatura constante, varia linearmente com a composição. Fazendo o gráfico da pressão total em função da composição da fase líquida, expressa como fração molar de A, temos uma reta, de coeficiente angular  $P_A^* - P_B^*$  e coeficiente linear  $P_B^*$ , como mostrado na Figura 1 (em azul).

As composições do líquido e do vapor em equilíbrio não coincidem. O vapor é sempre mais rico no componente mais volátil, enquanto que a fase líquida é mais rica no componente menos volátil. No exemplo mostrado na Figura 1, podemos observar que o componente mais volátil é o A, pois este tem pressão de vapor ( $P_A^*$ , pressão correspondente a  $x_A = 1$ , ou seja, A puro) mais elevada que a de B ( $P_B^*$ , pressão correspondente a  $x_A = 0$ , ou seja, B puro). Vamos então calcular a composição da fase vapor, expressa em termos das frações molares ( $y_i$ ).

**Observação:** embora não seja uma norma oficial, é muito comum, em textos de Físico-Química sobre equilíbrio de fases, o uso da letra  $x$  para designar a fração molar na fase líquida e da letra  $y$  para a fração molar na fase gasosa.

Podemos expressar as frações molares na fase gasosa ( $y_i$ ) como:

$$y_A = P_A/P \quad \text{e} \quad y_B = P_B/P$$

Sabemos que:

$$P_A = x_A P_A^*$$
$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

Substituindo, na expressão de  $y_A$ , o valor de  $P_A$  dado pela Lei de Raoult e a equação deduzida anteriormente para a pressão total  $P$ , temos:

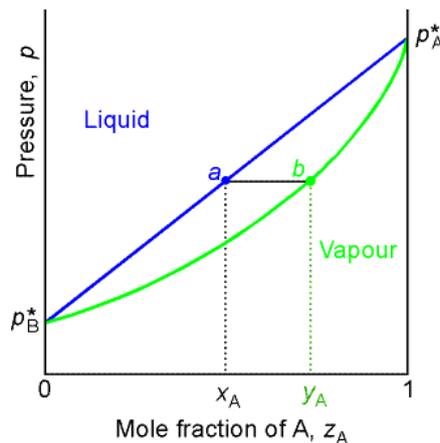
$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A} \quad e \quad y_B = 1 - y_A$$

A pressão total se relaciona com a composição da fase vapor conforme a seguinte equação, obtida a partir das equações apresentadas anteriormente (a dedução não está sendo apresentada no momento, apenas o resultado final):

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)y_A}$$

A curva correspondente a esta equação está representada (em verde) na Figura 1, em conjunto com a reta que representa a variação da pressão com a composição da fase líquida (em azul). Este é o diagrama de fases de uma mistura binária ideal, que representa, de forma gráfica, as propriedades das fases que estão em equilíbrio.

**Figura 1** – Diagrama de fases de Pressão × Composição, a temperatura constante, para uma mistura binária ideal



Vamos resumir a interpretação do diagrama de fases do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária, quando temos a pressão total em função da composição, a temperatura constante.

Para saber quantas fases estão presentes quando o sistema estiver em equilíbrio, é preciso traçar duas linhas: a **isopleta** e a **linha de amarração**.

A **isopleta** é uma linha vertical traçada na posição que corresponde à composição global do sistema.

O que entendemos por composição global? Em termos de fração molar, é a razão entre o número total de moles de um componente no sistema (somando o que há dele nas fases líquida e vapor) e o número total de moles de todos os componentes (somando tudo o que há de cada componente, em ambas as fases). Usando a letra **z** para designar a fração molar global:

$$z_A = \frac{n_{A,total}}{n_{total}} = \frac{n_{A,líquido} + n_{A,vapor}}{n_{A,líquido} + n_{A,vapor} + n_{B,líquido} + n_{B,vapor}} \quad e \quad z_B = 1 - z_A$$

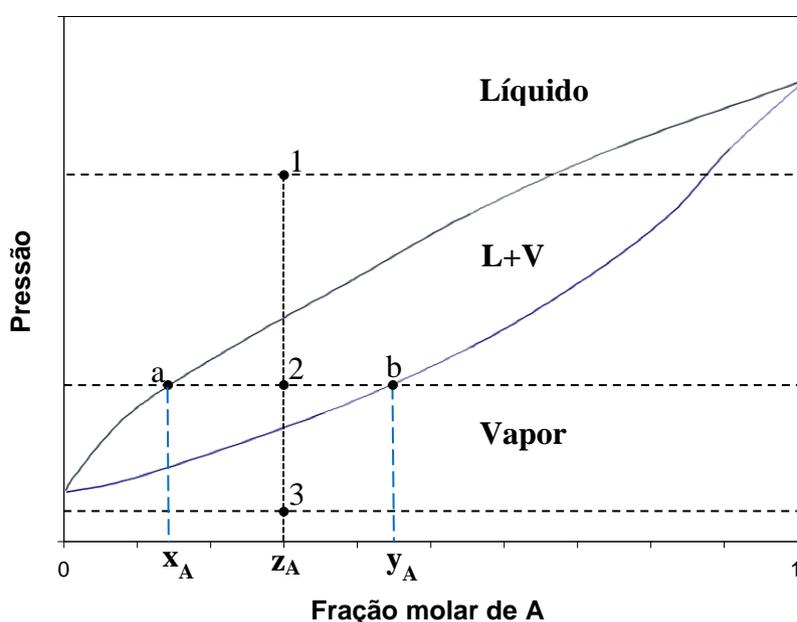
A **linha de amarração** é uma reta horizontal, correspondente à pressão total do sistema.

O traçado destas linhas está exemplificado na Figura 2. Para uma dada composição global, dependendo da pressão total do sistema, temos três possibilidades:

Se o ponto correspondente à composição global do sistema e uma determinada pressão, ou seja, a interseção entre a isopleta e a linha de amarração, estiver localizado na região acima das duas curvas de equilíbrio (ponto **1**, na Figura 2), temos uma única fase presente, a líquida.

Se este ponto estiver na região abaixo das duas curvas (ponto **3**), teremos também uma única fase, só que de vapor.

**Figura 2** – Interpretação de um diagrama de fases de Pressão  $\times$  Composição, a temperatura constante, para uma mistura binária



Se o ponto cair na região entre as duas curvas (ponto **2**), haverá duas fases em equilíbrio, uma de líquido e outra de vapor, cada uma com uma composição diferente.

Podemos determinar, através do diagrama de fases, a composição de cada uma destas fases em equilíbrio. A interseção da linha de amarração com a curva de equilíbrio superior (ponto **a**, na Figura 2) vai fornecer a composição da fase líquida ( $x_A$ ), enquanto que a interseção da linha de amarração com a curva de equilíbrio inferior (ponto **b**) dá a composição da fase vapor ( $y_A$ ).

Podemos constatar que, como esperado, a fase vapor é mais rica em A, componente mais volátil, que a fase líquida em equilíbrio ( $y_A > x_A$ ), ou que a mistura original ( $y_A > z_A$ ). Este efeito é a base da separação dos componentes de uma mistura de substâncias voláteis por destilação.

### Diagrama de fases Temperatura $\times$ Composição

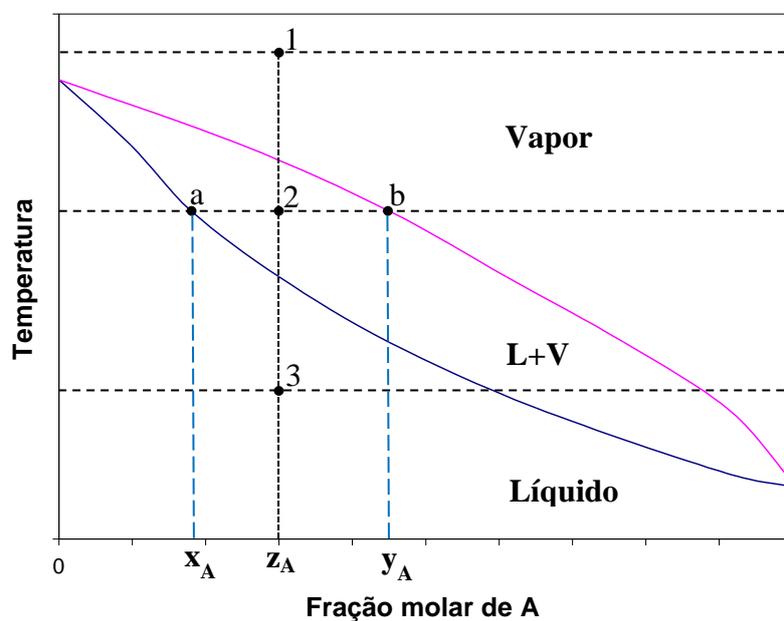
Outra maneira muito usual de representar o equilíbrio de fases de misturas binárias é fazer o gráfico da temperatura em função da composição, a uma dada pressão constante (Figura 3). A

interpretação do gráfico é muito parecida com o que foi descrito anteriormente.

Observando a Figura 3, podemos constatar que o componente A é o mais volátil, pois seu ponto de ebulição (temperatura correspondente a  $x_A = 1$ , ou seja, A puro) é inferior ao de B (temperatura correspondente a  $x_A = 0$ , ou seja, B puro).

Para determinar quantas fases estão presentes, começamos da mesma maneira, localizando a interseção entre a isopleta, traçada a partir da composição global do sistema ( $z_A$ ), e a linha de amarração, traçada na temperatura do sistema. Contudo, neste diagrama, a região acima das duas curvas de equilíbrio também corresponde à presença de uma única fase, só que de vapor (ponto 1, na Figura 3), enquanto que a região abaixo de ambas as curvas corresponde a uma única fase, líquida (ponto 3).

**Figura 3** – Interpretação de um diagrama de fases de Temperatura  $\times$  Composição, a pressão constante, para uma mistura binária



A região entre as curvas também representa a situação em que temos duas fases, líquida e vapor, em equilíbrio (ponto 2). De maneira semelhante, podemos determinar a composição de cada uma destas fases. A interseção da linha de amarração com a curva de equilíbrio inferior (ponto a) fornece a composição da fase líquida ( $x_A$ ), enquanto que a interseção da linha de amarração com a curva de equilíbrio superior (ponto b) dá a composição da fase vapor ( $y_A$ ).

### Regra da alavanca

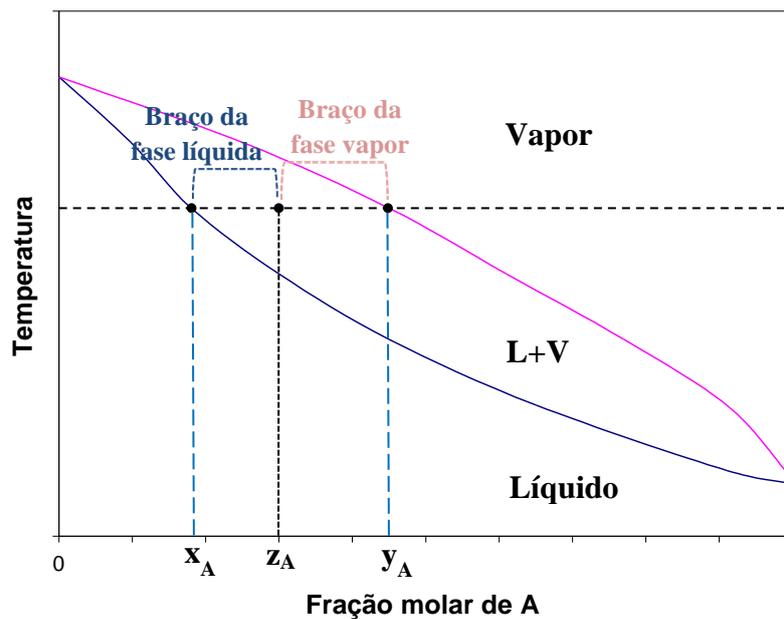
Outra informação importante que pode ser obtida a partir do diagrama de fases da mistura binária é a razão entre o número de moles total em cada uma das fases, líquida ( $n_L$ ) e vapor ( $n_V$ ). A expressão que correlaciona estas grandezas é conhecida como regra da alavanca, devido à semelhança com a regra da mecânica que descreve o equilíbrio de uma alavanca com pesos em suas

extremidades e um ponto de apoio intermediário. A alavanca estará equilibrada quando, de cada lado do ponto de apoio, o produto massa na extremidade  $\times$  comprimento do braço for o mesmo.

No diagrama de fases, o “ponto de apoio” é a interseção entre a isopleta e a linha de amarração e os “comprimentos dos braços” são as diferenças entre a composição global e as composições das fases líquida e vapor em equilíbrio, como indicado na Figura 4. Os “pesos nas extremidades” são os números de moles em cada uma das fases,  $n_L$  e  $n_V$ .

Usando como exemplo um diagrama de fases de Temperatura  $\times$  Composição, a pressão constante:

**Figura 4** – Ilustração de aplicação da regra da alavanca



A expressão da regra da alavanca é:

$$n_L(z_A - x_A) = n_V(y_A - z_A) \quad \therefore \quad \frac{n_L}{n_V} = \frac{(y_A - z_A)}{(z_A - x_A)}$$

Analisando a equação, observamos que a fase que tem o menor “braço” (diferença entre sua composição e a composição global do sistema) terá o maior número de moles e vice-versa (maior “braço” significa menor número de moles).

A partir desta expressão, também podemos, por exemplo, calcular qual foi a fração de uma mistura líquida que evaporou ( $n_V / n_{total}$ ) para que o sistema pudesse alcançar o equilíbrio:

$$\frac{n_V}{n_{total}} = \frac{n_V}{n_V + n_L} \times \frac{1/n_V}{1/n_V} = \frac{1}{1 + \frac{n_L}{n_V}} = \frac{1}{1 + \frac{(y_A - z_A)}{(z_A - x_A)}}$$