

DIAGRAMA DE FASES BINÁRIO

META

Estudar o Diagrama de Fases de uma solução binária formada por líquidos parcialmente miscíveis.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

neste experimento, nos estudaremos o processo pelo qual uma solução binária muda de uma única e homogênea fase para duas fases. Para isso, investigaremos a formação de duas fases imiscíveis de água e fenol através da variação da temperatura do sistema. A transição de um sistema de uma única fase para uma de duas fases passa por um estágio intermediário no qual a solução dispersa fortemente a luz (opalescência da mistura).

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer sobre propriedades parciais molares e frações molares.



(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

Como observado na aula passada, o sistema água/etanol são totalmente miscíveis entre si, ou seja, independente da fração molar de cada componente na solução, a mistura se apresentará sempre homogênea (se misturam em qualquer proporção). No entanto, sistemas totalmente miscíveis dependem muito da natureza dos solventes presentes, como por exemplo, a polaridade das espécies. Mas, a miscibilidade é influenciada pela temperatura, o que nos faz buscar condições onde podemos ter sistemas miscíveis, ou não, segundo a nossa necessidade.

Dependendo das condições de concentração e temperatura, uma mistura binária de dois líquidos pode apresentar formando uma única fase homogênea ou formando duas fases com concentrações distintas, com uma interface separando-as. Este fenômeno denomina separação de fases ou também transição de fase líquido-líquido.

O comportamento destes sistemas em equilíbrio se estuda por meio de gráficos que se conhecem como diagramas de fases, o qual mostra uma curva de coexistência das fases, que separa a região onde o sistema se apresenta em uma única fase da região em que o sistema apresenta duas fases. Adiante abordaremos o tópico com mais profundidade.

Nesta prática serão enfocados os sistemas líquidos parcialmente miscíveis. Estes sistemas formam soluções cujo comportamento se afasta bastante do ideal. As considerações matemáticas destes sistemas serão deixadas de lado e apenas a descrição de resultados experimentais será interpretada pela regra das fases.



(Fonte: www.osamorais.com.br).

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Sempre que se misturam dois componentes líquidos podem ocorrer dois casos extremos:

- a) Ambos os líquidos são completamente miscíveis entre si, ou seja, podem ser misturados em quaisquer proporções. Por exemplo, o sistema água e etanol, ou tolueno ao benzeno; a mistura se mantém em uma única fase (monofásica) independente da quantidade do segundo componente adicionado.
- b) Os líquidos são imiscíveis entre, ou seja, não se misturam em sua totalidade. Um exemplo é a mistura de água com pentano que resulta na formação de duas camadas líquidas separadas; uma delas, a de água, contém apenas traços de pentano, enquanto que a outra, do pentano, contém traços de água dissolvida.

Entre estes dois casos extremos podemos encontrar pares de líquidos que são parcialmente miscíveis, ou seja, apresentam solubilidade parcial, comportando-se como miscíveis em determinadas proporções e imiscíveis em outras. Como exemplo pode se citado o sistema água e fenol. Inicialmente, pequenas quantidades de fenol se dissolve na água, resultando uma mistura monofásica; entretanto, num determinado instante a água torna-se saturada, e com a posterior adição de fenol obtém duas camadas líquidas distintas, uma rica em água, a outra rica em fenol.

O DIAGRAMA DE FASES

Vimos que sempre que se misturam quantidades arbitrárias de etanol e água em um funil de separação a temperatura ambiente, se obtém um sistema de uma só fase líquida. Mas quando se misturam quantidades similares de n-butanol e água a temperatura ambiente, se obtém um sistema formado por duas fases líquidas: uma delas é a água com uma pequena quantidade de n-butanol e a outra é o n-butanol com uma pequena quantidade de água dissolvida. Estes dois líquidos são parcialmente miscíveis, o que significa que cada um se dissolve em outro até alcançar um limite máximo.

Quando se mantém a pressão constante, a forma mais comum do diagrama de fases líquido-líquido, para uma mistura arbitrária de dois líquidos A e B, em função da variação da temperatura com a fração molar de um dos componentes da mistura está mostrado na Figura 1:

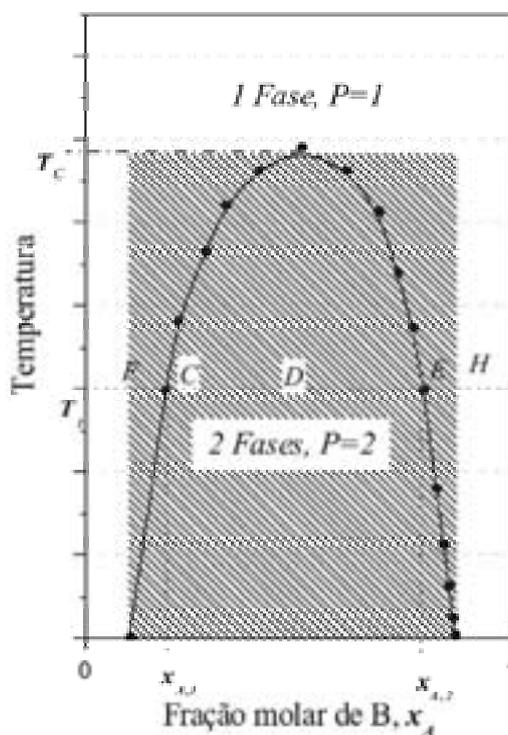


Figura 1: Diagrama de fases para uma mistura entre dois componentes líquidos A e B.

Podemos interpretar o diagrama da seguinte maneira. Suponhamos que partimos do líquido B puro ($x_A=0$, ou $x_B=1$) e gradualmente se adiciona o líquido A, mantendo a temperatura constante em um valor T_1 , representado no gráfico pelo ponto **F**. Se adicionamos o líquido A em B, a fração molar de A (x_A) aumenta, e o líquido A se dissolverá em B até um estágio onde começará haver a separação dos componentes em duas fases. Neste ponto (**C**) o sistema alcança a solubilidade máxima do líquido A em B a T_1 . Entre os pontos **F** e **C** existe apenas uma fase: uma solução diluída de solvente A em B. Ao adicionar mais A se origina um sistema bifásico que se mantém entre x_{A_1} e x_{A_2} . No entanto, a quantidade de uma fase aumenta com o dispêndio de outra, e assim A se apresenta em quantidade tão superior a B que A pode agora dissolvê-lo, e o sistema reverte a uma única fase (**E**). No ponto E existe exatamente a quantidade da A necessária para permitir que todo B se dissolva em A. A adição de mais A simplesmente dilui a solução, mantendo uma única fase (**H**, $x_A=1$ ou $x_B=0$).

Vale a pena ressaltar é que no intervalo entre **C** e **E** ao aumentar a temperatura, a zona de imiscibilidade líquido-líquido diminui até que se anula ao alcançar a temperatura crítica da solução (T_c). Acima de T_c os dois líquidos são totalmente miscíveis. Para alguns pares de líquidos como a água e trietilamina uma diminuição da temperatura conduz a uma maior miscibilidade.

De um modo geral, podemos então obter algumas importantes informações a partir dos diagramas de fases como conhecer que fases estão presentes em diferentes composições e temperaturas sobre condições de lento esfriamento. Esta técnica nos permite estudar o sistema em condições de equilíbrio.

A REGRA DAS FASES DE GIBBS

Os chamados “Diagramas de Fases” representam inicialmente uma expressão gráfica da “Regra das Fases”, que permite calcular o número de fases que podem coexistir em equilíbrio em qualquer sistema, e sua expressão matemática é dada por:

$$F = C - P + 2 \quad (\text{Eq.1})$$

Sendo **C** o número de componentes do sistema, **P** o número de fases presentes em equilíbrio e **F** o número de graus de liberdade do sistema (variáveis: pressão, temperatura, composição)

Em 1875 J. Willaid Gibbs relacionou três variáveis: fases (**P**), componentes (**C**) e graus de liberdade (**F**) para sistemas com multicomponentes em equilíbrio.

Vamos interpretar melhor a Eq. 1. Nessa expressão, o número de componentes, C , em um sistema é o número mínimo de espécies independentes necessário para definir a composição de todas as fases presentes no sistema. A definição é fácil de aplicar quando as espécies presentes num sistema não reagem, pois simplesmente contamos o número total de espécies químicas presentes. Por exemplo, a água pura é um sistema de apenas um componente ($C = 1$) e uma mistura de etanol e água é um sistema de dois componentes ($C = 2$). O número de graus de liberdade, F , de um sistema, é o número de variáveis intensivas (como pressão, temperatura ou frações molares) que podem variar independentemente sem perturbar o número de fases em equilíbrio.

Por exemplo, para um sistema com um componente, como a água pura, fixamos $C = 1$, e a regra das fases se reduz a $F = 3 - P$. Quando uma só fase está presente, $F = 2$, o que implica que pressão e temperatura podem variar independentemente. Em outras palavras um sistema com uma única fase é representado por uma região num diagrama de fase. Quando duas fases estão em equilíbrio, $F = 1$, indicando que a pressão não pode variar livremente se nos fixamos a temperatura. Isso quer dizer que o equilíbrio de duas fases é representado por uma curva em um diagrama de fases¹. Quando 3 fases estão em equilíbrio, $F = 0$, e o equilíbrio das três fases é representado por um ponto.

Lembrem-se que uma curva em um gráfico mostra como o valor de uma variável muda quando o valor da outra variável é alterado.

Josiah Willard Gibbs (11 de fevereiro de 1839 – 28 de abril de 1903) físico e matemático norte-americano nasceu em New Haven, Connecticut. Considerado um dos maiores cientistas americanos de todos os tempos. Deixou muito das fundações teóricas da termodinâmica assim como de toda a Física-Química. Como matemático desenvolveu a análise vetorial. Trabalhou a maioria de sua vida na universidade de Yale, onde inclusive foi o primeiro PhD Americano em engenharia (1863). Em 1901 recebeu o maior prêmio oferecido pela comunidade científica internacional, concedido a apenas um cientista a cada ano: a Medalha de Copley da Real Sociedade de Londres, pela sua contribuição ao “primeiro a aplicar a segunda lei da termodinâmica em discussões sobre as relações entre energia química, elétrica e térmica na produção de trabalho”.



Foto de J.W. Gibbs. (Fonte: <http://ronispc.chem.mcgill.ca>).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTOS E REAGENTES EXIGIDOS

- Termômetro de 0 a 100 °C;
- 7 tubos de Ensaio com capacidade para 50 mL
- 2 Pipetas de 5 mL
- Fenol P.A.;
- Água destilada
- Placa de aquecimento
- Béquer 500 mL.

Cuidado: O Fenol é corrosivo e irritante das membranas mucosas. Potencialmente fatal se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Causa queimaduras severas e afeta o sistema nervoso central, fígado e rins. Também é extremamente tóxico para animais como os gatos. Substância pode provocar a longo prazo câncer de diversos tipos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Prepare as misturas de água/fenol listadas na tabela 1 para os 7 tubos de ensaio.

Tabela 1: massa de cada componente presente na mistura de água fenol.

Mistura	Massa de fenol (g)	Massa de água (g)
1	1,00	9,00
2	2,00	8,00
3	3,00	7,00
4	4,00	6,00
5	5,00	5,00
6	6,00	4,00
7	7,00	3,00

Para isso pese as respectivas massas de fenol (de maneira aproximada, não perca muito tempo com essa etapa,) nos tubos de ensaio e anote o valor correto observado na balança analítica. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta, adicione a quantidade de água estipulada para cada mistura. Não se esqueça de etiquetar os tubos de ensaio para não se confundir com as quantidades de água/etanol presente em cada um. Feche os tubos de ensaio com uma rolha e agite moderadamente a mistura. Observe que nos tubos fases distintas aparecerão.

Prepare um banho térmico preenchendo um béquer de 500 mL com água e deposite o conjunto sobre uma placa de aquecimento. Coloque todos os tubos de ensaio dentro do banho e aqueça o mesmo até que todas as soluções se mostrem transparentes (provavelmente a partir de 75 °C). Desligue a placa de aquecimento, o que resultará no abaixamento gradual da temperatura do banho. Anote as temperaturas no qual a turbidez (opalescência) de cada tubo começar a aparecer. Este é a temperatura onde ocorre a separação das fases. Repita o procedimento por pelo menos mais duas vezes para garantir a veracidade das temperaturas.

CÁLCULOS

DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE CADA COMPONENTE

Assim como fizemos na aula anterior para determinar a fração molar da mistura água/etanol, o mesmo deve ser feito aqui. Utilize a Tabela 2 para melhor dispor os diversos valores.

Tabela 2: números de mols de água e fenol presente em cada mistura e suas respectivas frações molares.

Mistura	Número de mols de fenol (mol)	Número de mols de água (mols)	Fração molar de fenol	Fração molar de água.
1			0.021	
2		0.444		
3				
4				
5				0.839
6	0.064			
7				

Observe que na Tabela 2, há espaços reservados para inserir os valores dos números de mols de cada componente, uma vez que para a determinação das frações molares serão necessários esses valores. Veja aula anterior.

CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE LÍQUIDO-LÍQUIDO

Com os valores de fração molar dos componentes e das temperaturas de mudança de fase de cada mistura, desenhe o diagrama de fases para a mistura Água/Fenol *vs.* a fração molar de um dos componentes. Utilize a Figura 3 para construir o gráfico. Mas antes, para auxiliar na construção, anote os valores de temperatura e fração molar na Tabela 3:

Tabela 3: Valores de temperatura e fração molar para cada mistura.

Mistura	Fração molar de fenol	Fração molar de água.	Temperatura (°C)
1	0.021		
2			
3			
4			
5		0.839	
6			
7			

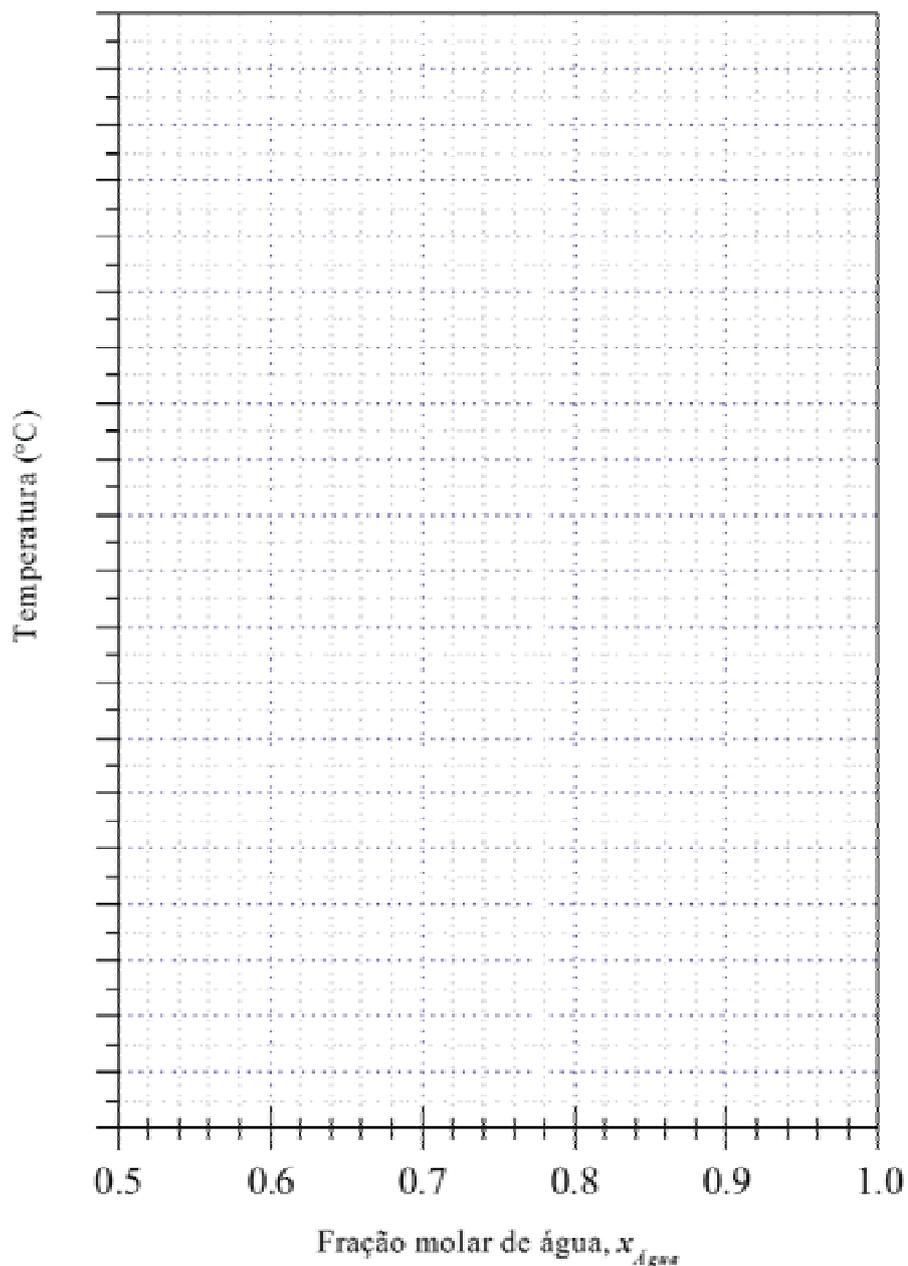


Figura 3: Diagrama –líquido-líquido de Temperatura vs. composição para a mistura água/fenol.

A partir da Figura 3, encontre a temperatura crítica da solução água/fenol e compare com a literatura. Discuta esse valor em relação ao seu experimento e possíveis falhas efetuadas pelos experimentadores.

CONCLUSÃO

A partir do estudo e construção de diagramas de fases líquido-líquido de substâncias parcialmente imiscíveis é possível determinar em que região de temperatura se encontrará fases homogêneas ou heterogêneas formada por essa mistura. Essas informações são de vital importância para diversas áreas de engenharia.



RESUMO

Nesta aula vimos que líquidos parcialmente miscíveis são líquidos que não se misturam em todas as proporções. O exemplo utilizado foi o sistema água/fenol. Ademais, vimos que a miscibilidade entre os dois componentes varia com a temperatura a composição das duas fases. Dessa maneira, utilizamos dessas variáveis para construir um diagrama de fases de temperatura *vs.* composição da mistura para mostrar a composição do sistema a cada temperatura. Com isso foi possível determinar a Temperatura crítica da solução.



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos os conceitos básicos de eletroquímica, e como a partir dele poderemos construir uma célula eletroquímica.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 1979
- BALL, D. W. **Físico Química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 2003