

# Diagrama de fases

Diego J. Raposo

[djrs@poli.br](mailto:djrs@poli.br)

[diegoraposo.github.io](https://diegoraposo.github.io) (aulas)



# Cronograma

- Definições e conceitos **básicos** (fases + solubilidade + equilíbrios estável e metaestável);
- Regra das fases de **Gibbs**;
- **Diagramas** de fase em condições de equilíbrio estável;
  - Diagramas **unários** (pressão-temperatura);
  - Diagramas **binários** (pressão-composição ou temperatura-composição);
- Sistemas binários **isomorfos**:
  - Diagrama binário (temperatura-composição) – fases, composição e **regra da alavanca**;
  - Desenvolvimento de **microestrutura**;



# Definições e conceitos básicos

- **Constituinte:** espécie química definida;
- **Fase (F):** características físicas e químicas uniformes ao longo do material;
- **Mistura:** porção da matéria com mais de um constituinte ou mais de uma fase;
- **Componente (C):** constituinte de uma mistura cuja quantidade pode ser variada de maneira independente;
- **Soluto/solvente:** constituinte em menor/maior quantidade;



Componentes vs. Constituintes

# Definições e conceitos básicos

- **Sistema:**
  - Porção do espaço com uma ou mais substâncias (temperatura e composição definidas);
  - Mistura de certos componentes com temperatura definida mas composição variável.
- **Mistura homogênea (solução):** mais de um constituinte em uma única fase;
- **Mistura heterogênea:** um ou mais constituintes em diferentes fases no sistema.



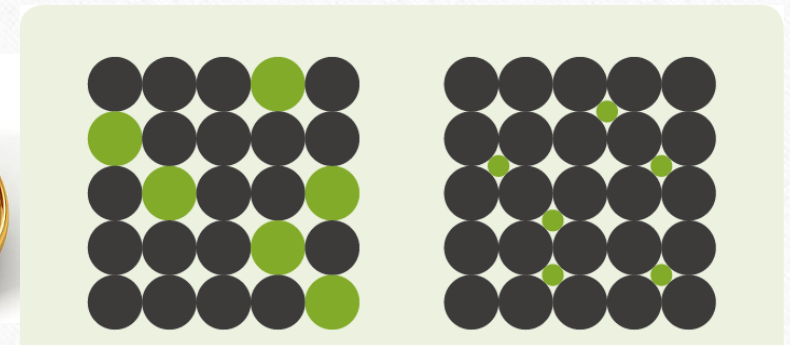
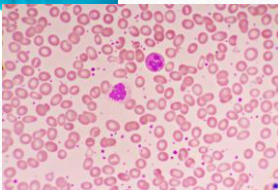
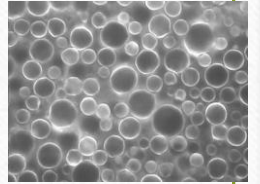
Aço carbono

Ferro fundido





# Exemplos de misturas



Ligas mono ou polifásica: depende do diagrama de fases

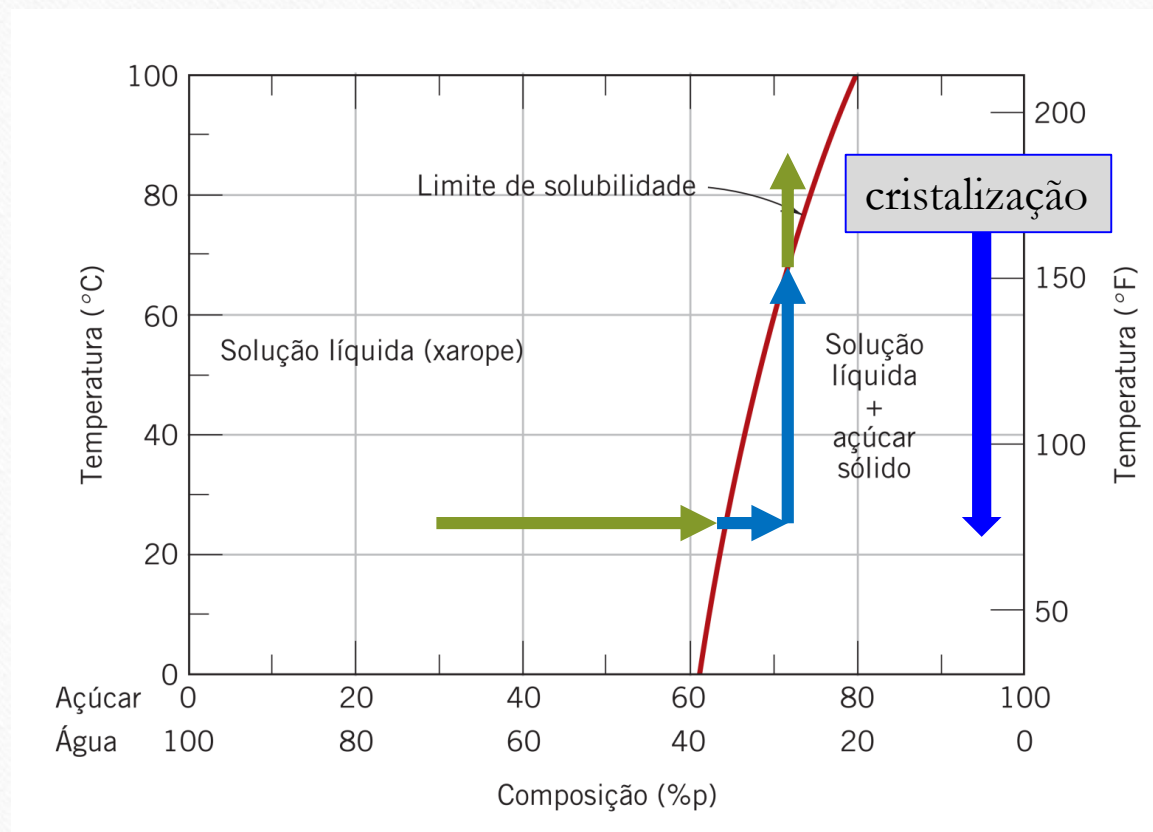
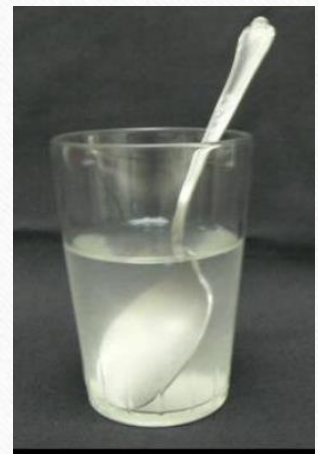
# Solubilidade e soluções em líquidos

- **Água e etanol:** completamente miscível/solúvel, miscível/solúvel em todas as proporções.
- **Água e *n*-octano:** completamente imiscível/insolúvel;
- **Água e açúcar:** miscível ( $p$ ,  $T$ ,  $c$ )
  - Solução (insaturada): diluída, concentrada;
  - Solução saturada;
  - Solução supersaturada;



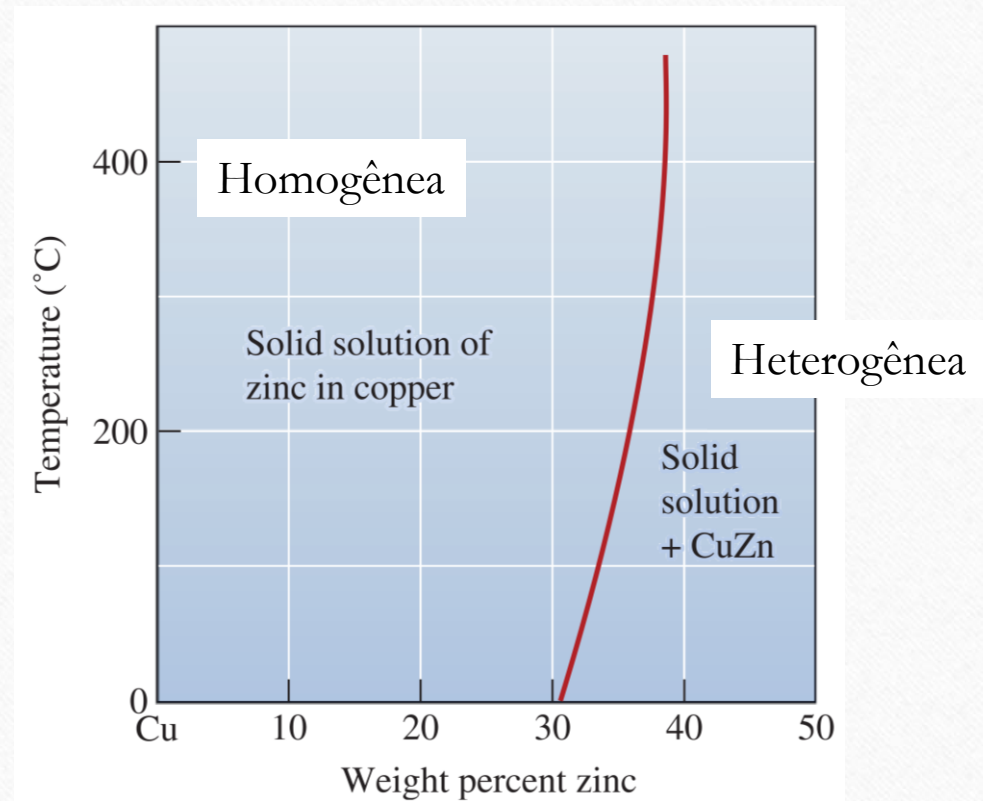


# Solubilidade e soluções em líquidos



# Soluções sólidas

- Metais + impurezas: soluções sólidas (misturas homogêneas) ou uma mistura heterogênea (com duas ou mais fases);
- Para saber quantas fases há em uma mistura e suas propriedades é preciso entender como interpretar o **diagrama de fases** no equilíbrio estável (mesmo quando desejamos propriedades que dependem de equilíbrios metaestáveis).



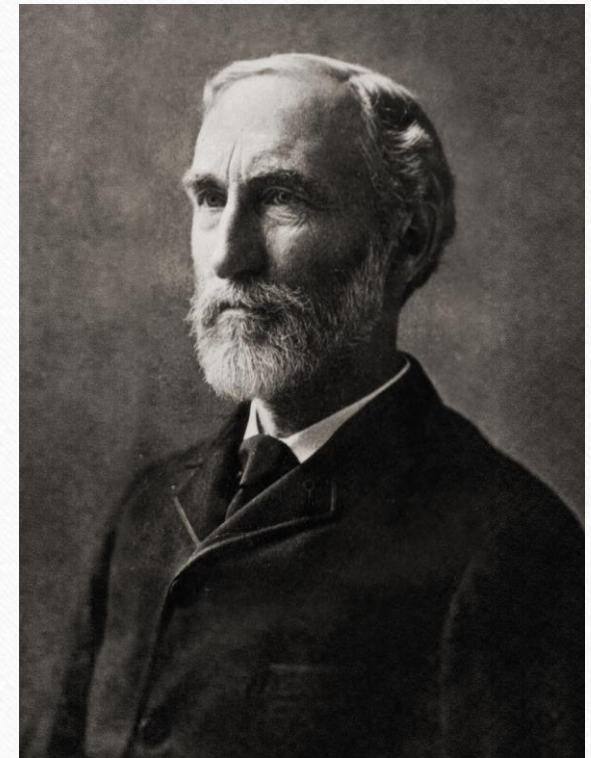


# Regra das fases de Gibbs

- Sistemas dependem da pressão (p), temperatura (T) e concentração (c) de seus componentes (composição). Quaisquer outras variáveis podem ser expressas como função delas;
- **Josiah Willard Gibbs** provou que o número de variáveis independentes que podem variar em um sistema,  $F$ , segue a relação:

$$F = C - P + 2$$

$$n^{\circ} \text{ de variáveis} = n^{\circ} \text{ de componentes} - n^{\circ} \text{ de fases} + 2$$



$$F = C - P + 2$$

Água pura



$$C = 1, P = 1$$

$$F = 2$$

$p$  e  $T$  variam  
 $c$  é uma função dessas duas

Quaisquer pontos fora das linhas:  
 $C = 1, P = 1, F = 2$  ( $p$  e  $T$  ind.)

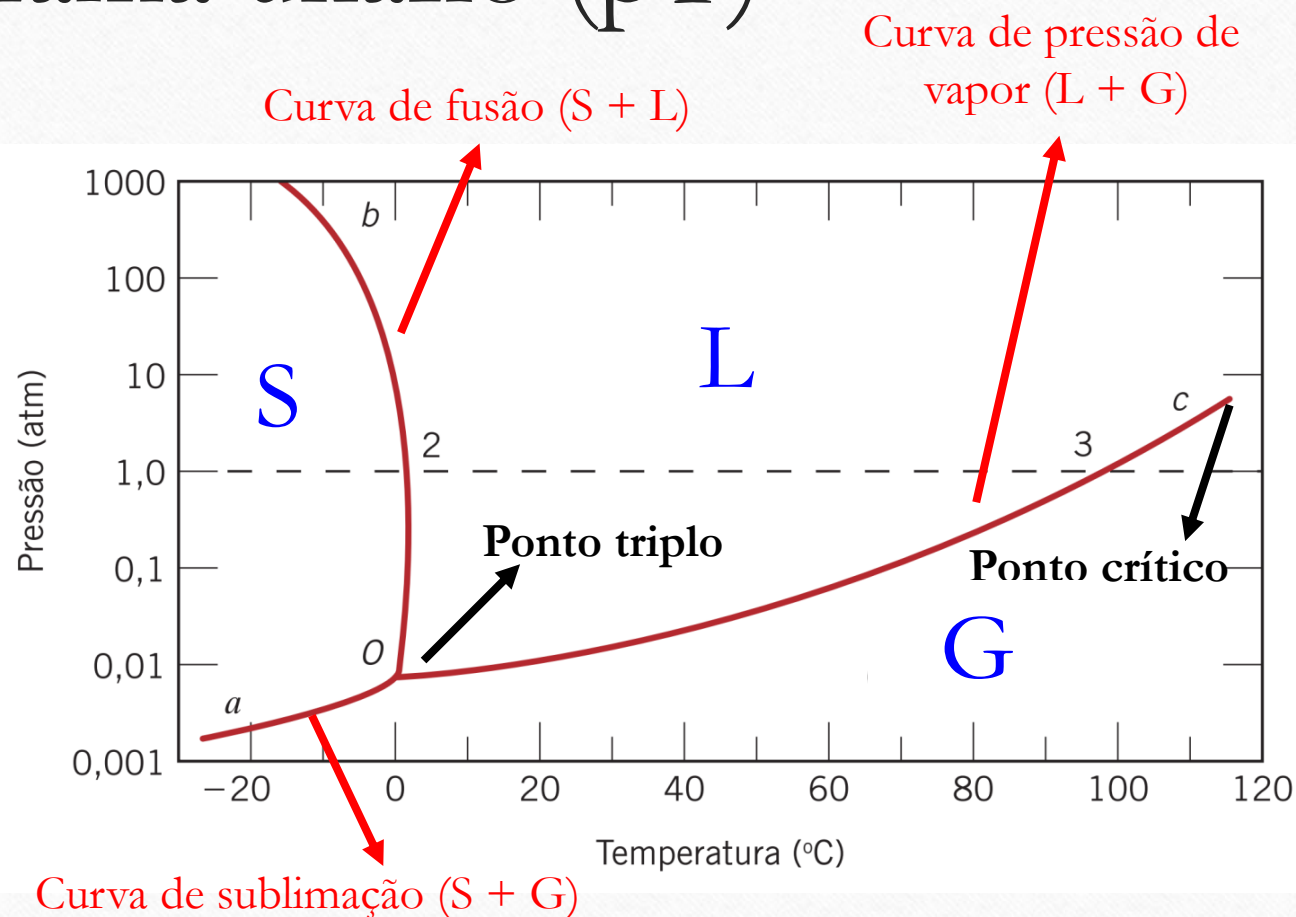
Curvas de coexistência:

$$C = 1, P = 2, F = 1 \text{ (} p \text{ ou } T \text{)}$$

**Ponto triplo:**

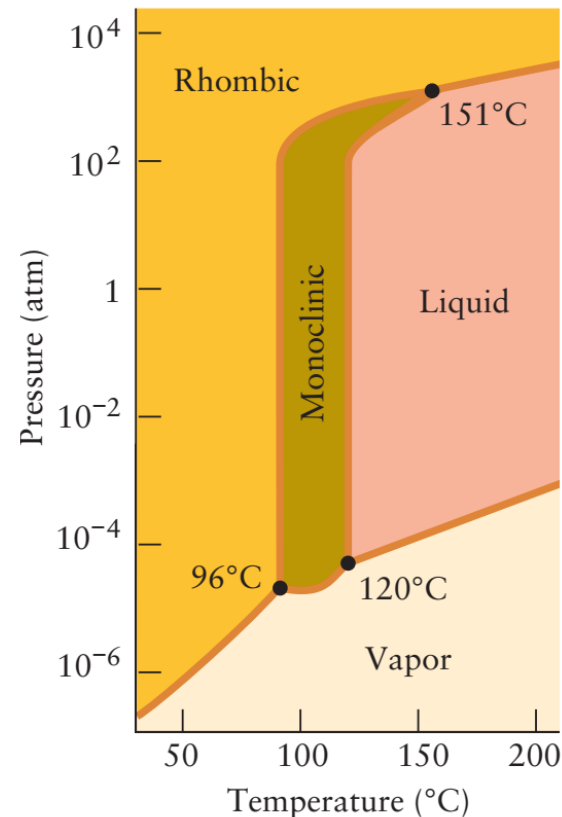
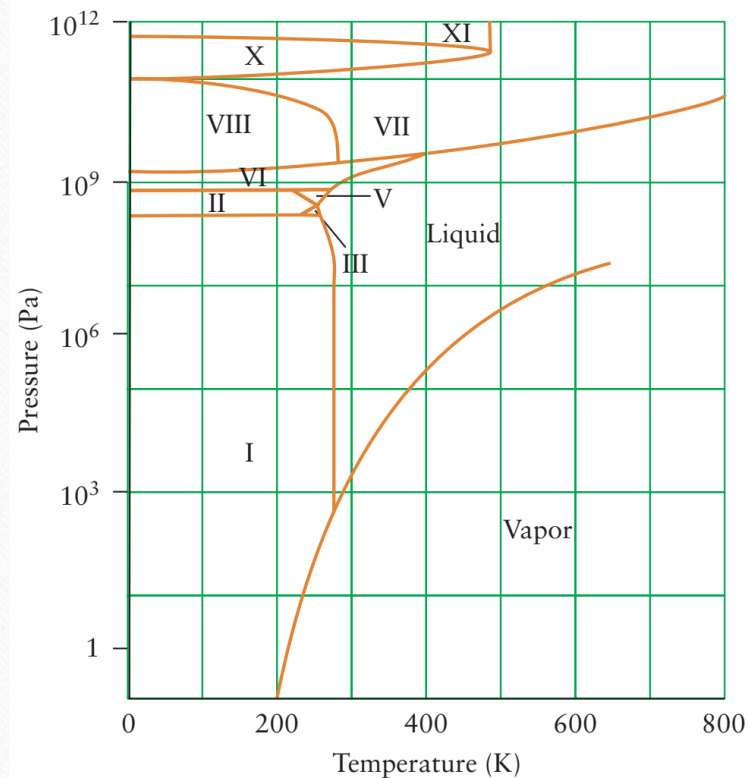
$$C = 1, P = 3, F = 0 \text{ (} p \text{ e } T \text{ fixos)}$$

## Diagrama unário (pT) ou pressão-temperatura





# Diagrama unário (pT)



Para componente puro ( $C = 1$ ),  $F$  pode ser no máximo 3. Embora possam haver mais de 3 fases diferentes no diagrama pT, *não há um ponto com mais de três fases coexistindo!*

# Diagramas binários

Apenas esse nos interessa,  
pois desejamos variar a  
composição para melhorar  
material

- Mistura binária:  $C = 2$ ;
- Misturas heterogêneas:
  - Açúcar + água:

$$c_S = \frac{n_S}{V} \quad c_A = \frac{n_A}{V}$$

$c_i$ : concentração molar de  $i$  (mol/L)

$n_i$ : quantidade de  $i$  (mol)

$V$ : volume total da solução (L)

Escala de conc. boa para quando soluto é apenas parcialmente miscível no solvente

## Solução insaturada



$$C = 2, P = 1$$

$$F = 3$$

Pode variar  $p$ ,  $T$

ou  $c$  de um dos componentes

**Ex.:** se fixa  $c_S$ ,  $c_A$  é determinado

## Solução saturada



$$C = 2, P = 2$$

$$F = 2$$

Pode variar *apenas dois*:

$p$  e  $T$  (pois  $c$  é fixo)



# Diagramas binários

- Misturas homogêneas (soluções):

- Benzeno + tolueno:

$$C = 2, P = 1 \rightarrow F = 3$$

$p$ ,  $T$  e  $x_E$  (ou  $x_A$ ) variam

$$x_E = \frac{n_E}{n_E + n_A}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_E + n_A}$$

$x_i$ : fração molar de  $i$  (*adimensional*)

$n_i$ : quantidade de  $i$  (mol)

Escala de concentração boa para quando soluto é totalmente miscível no solvente

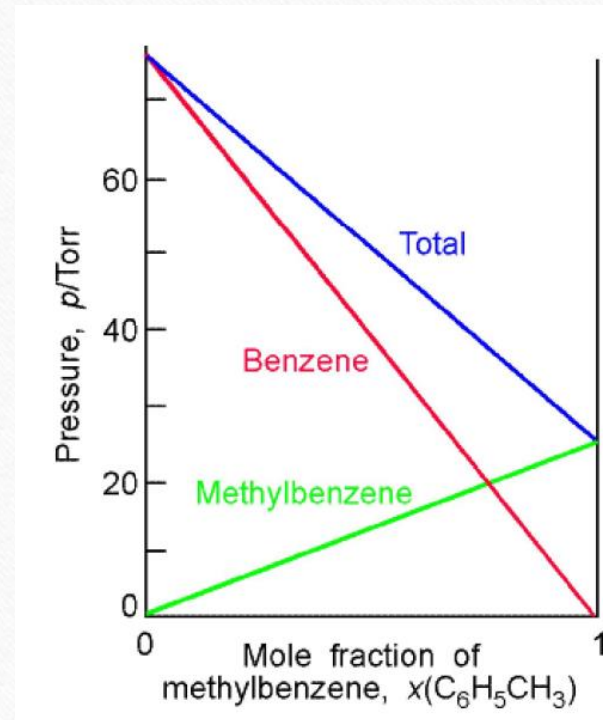


Diagrama  
pressão-composição

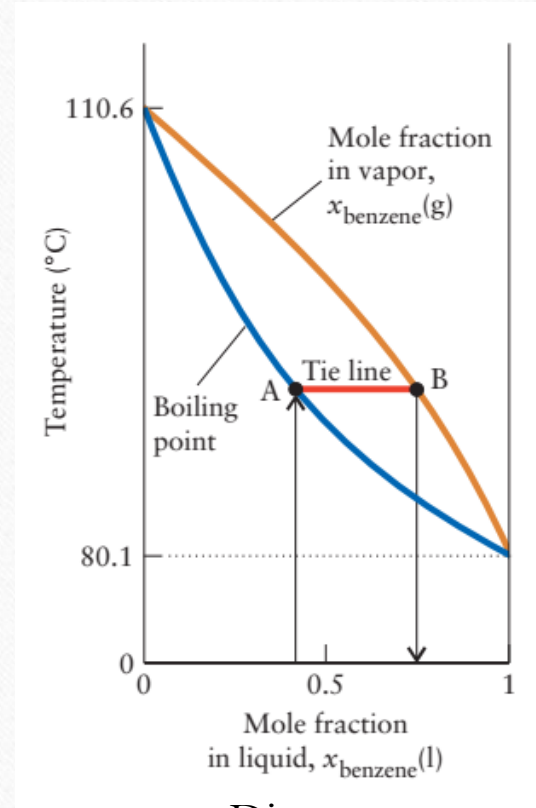
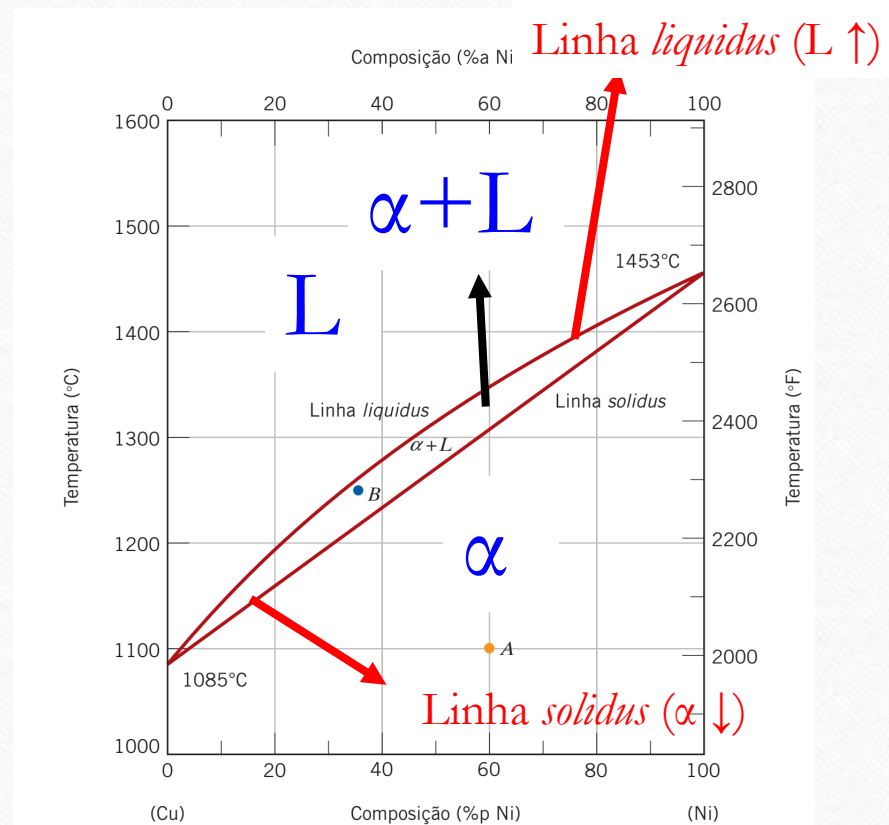


Diagrama  
temperatura-composição

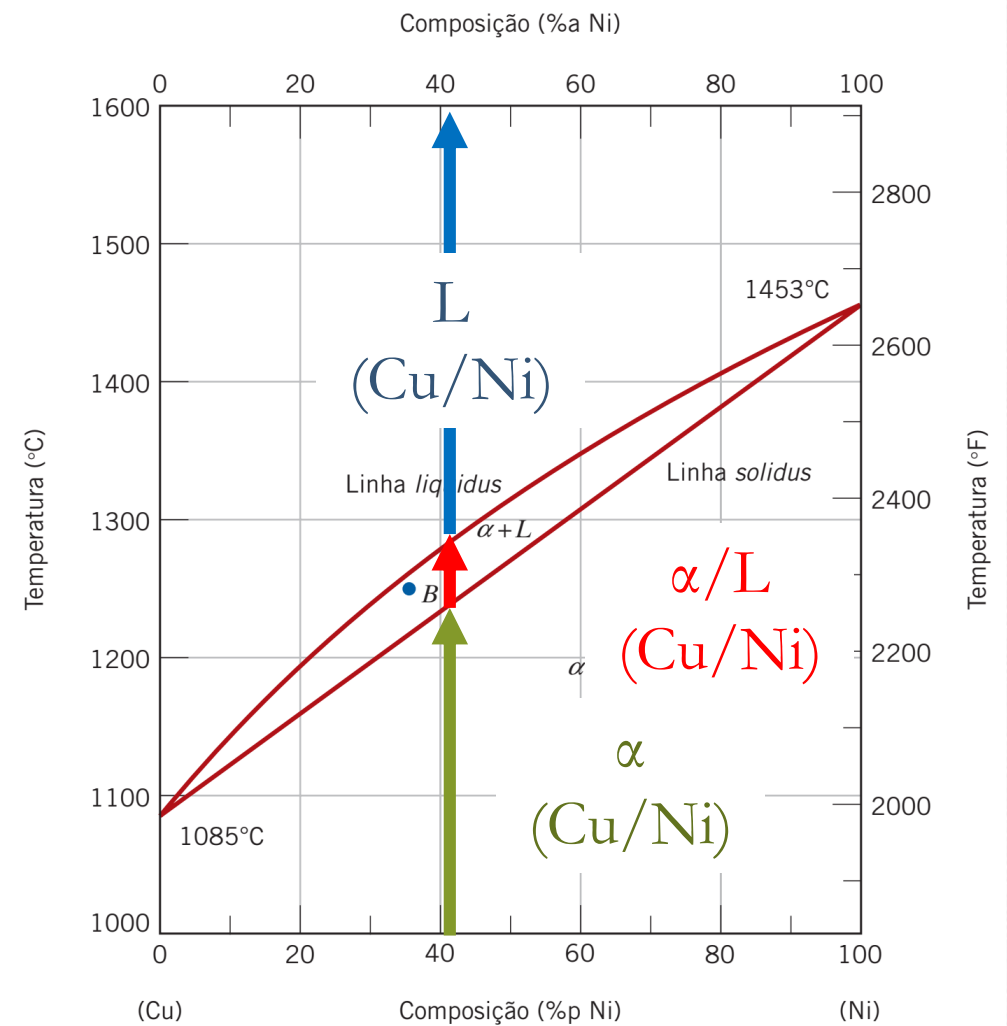
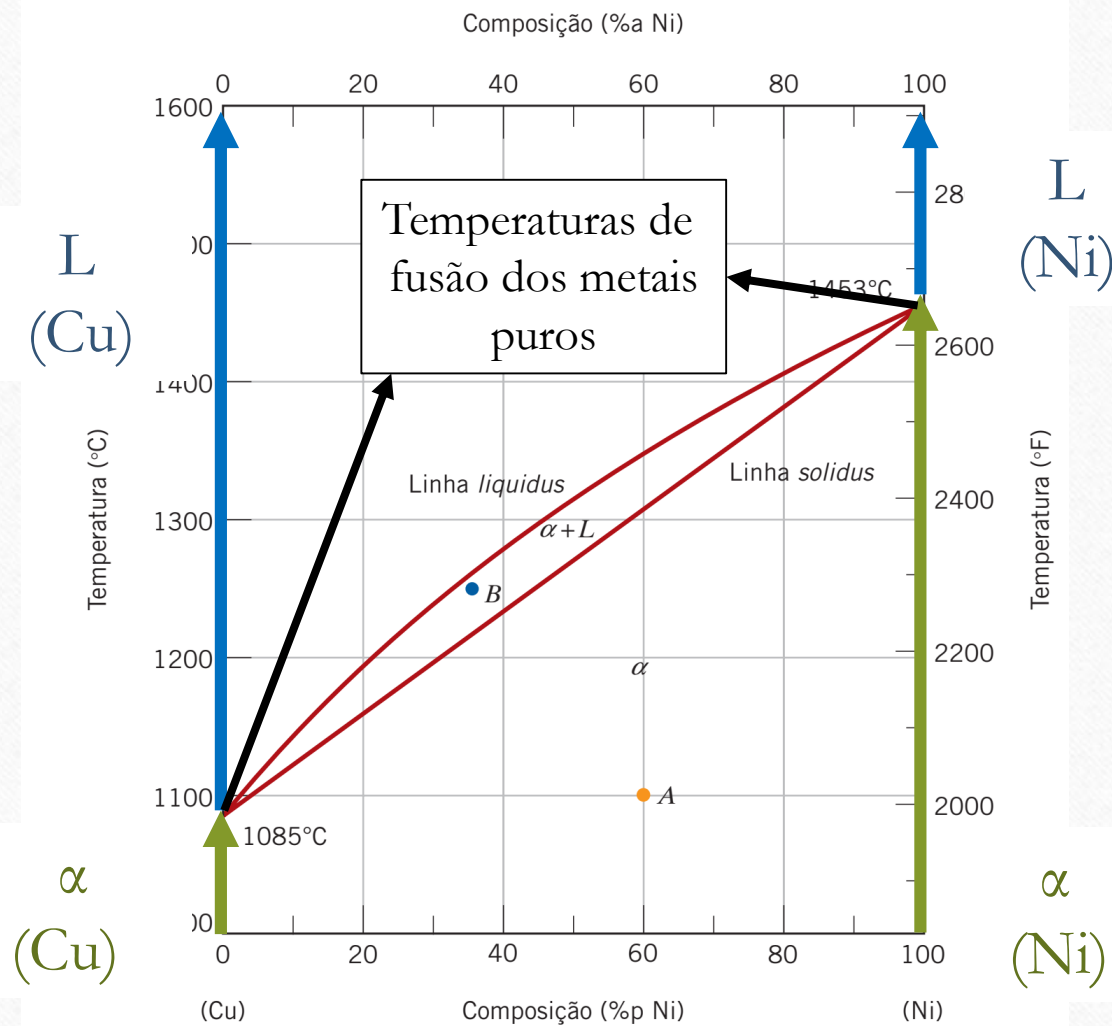
# Diagramas binários de ligas isomorfas

- Sistema Ni + Cu;



**Sistema isomorfo:**  
componentes  
completamente  
solúveis entre si  
tanto na fase **sólida**  
quanto na **líquida**

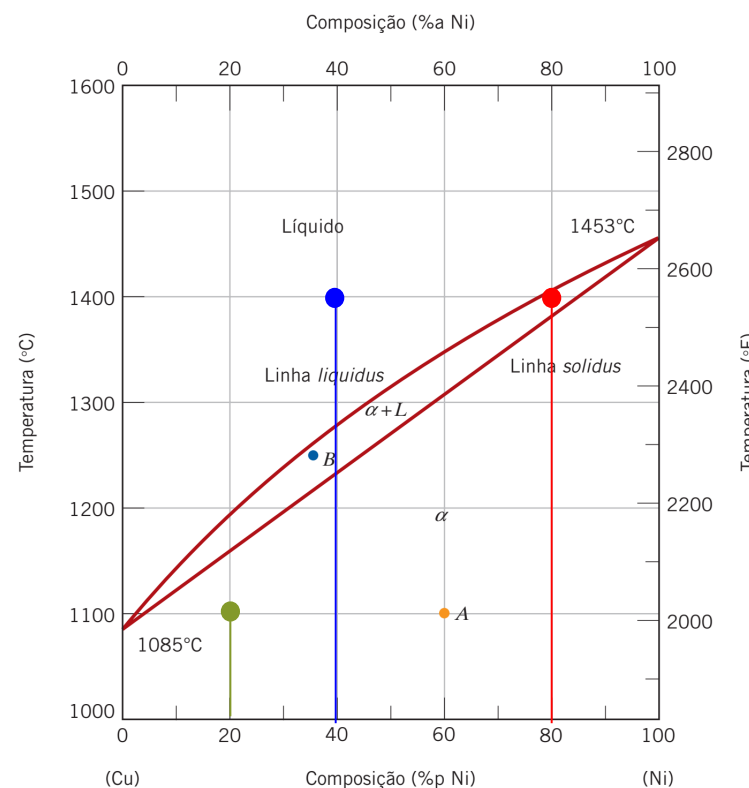




# Informações do diagrama

- Especificando um ponto no diagrama de temperatura-composição, podemos dizer com relação a liga:
  - Quais e quantas fases;
  - Quanto de cada componente;
  - Quanto de cada fase;

[Observe que enquanto que o número de componentes em diagramas binários é fixo e igual a dois, o número de fases pode exceder esse valor]



Cu/Ni: 80/20  
 $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$   
**1 fase:  $\alpha$**

Cu/Ni: 60/40  
 $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$   
**1 fase: L**

Cu/Ni: 20/80  
 $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$   
**2 fases:  $\alpha/L$**



## PERGUNTAS E PROBLEMAS

### Limite de Solubilidade

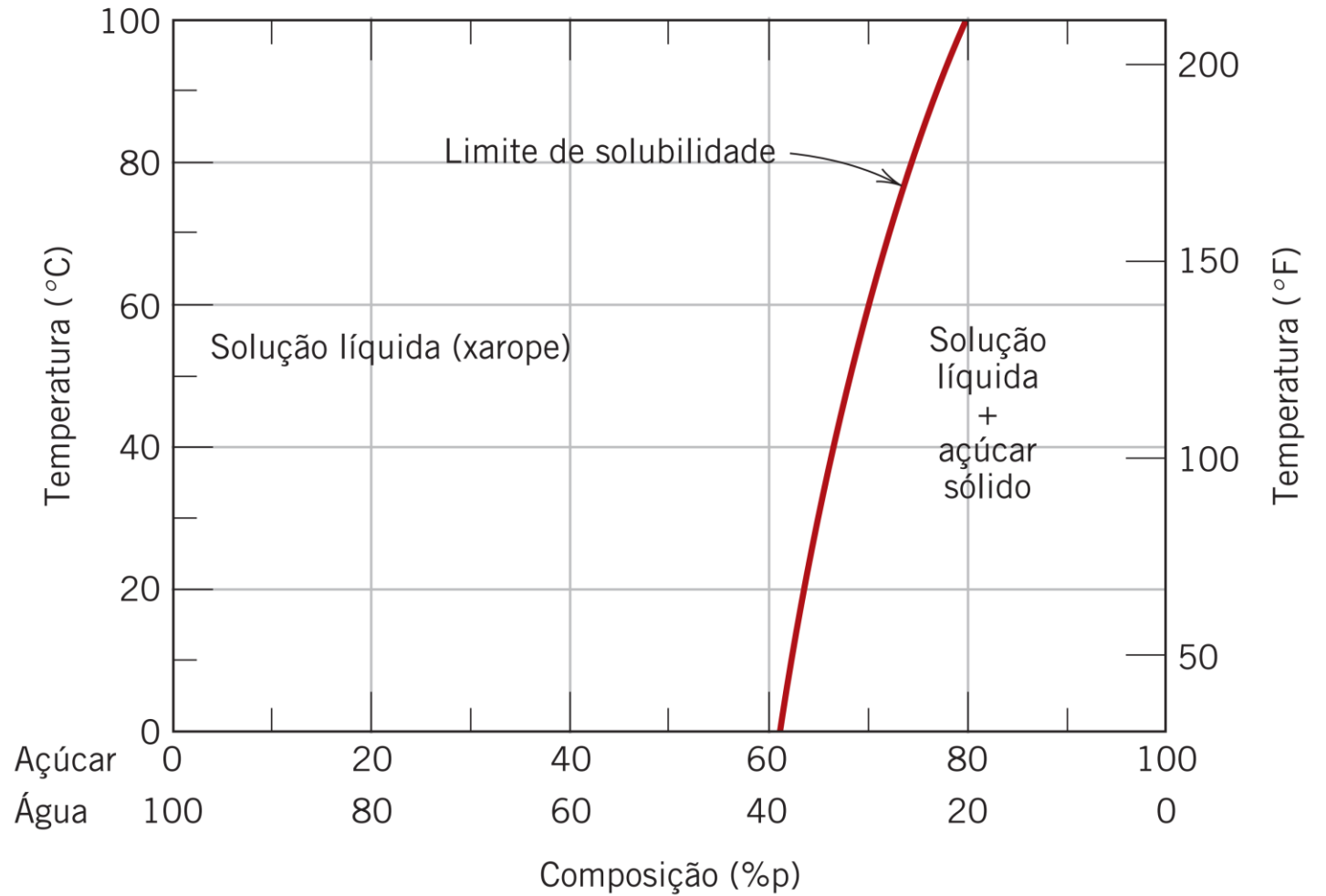
**9.1** Considere o diagrama de fases açúcar-água da Figura 9.1.

**(a)** Que quantidade de açúcar dissolverá em 1000 g de água a 80°C (176°F)?

**(b)** Se a solução líquida saturada da parte (a) for resfriada até 20°C (68°F), parte do açúcar precipitará como um sólido. Qual será a composição da solução líquida saturada (em %p açúcar) a 20°C?

**(c)** Que quantidade do açúcar sólido sairá da solução no resfriamento até 20°C?

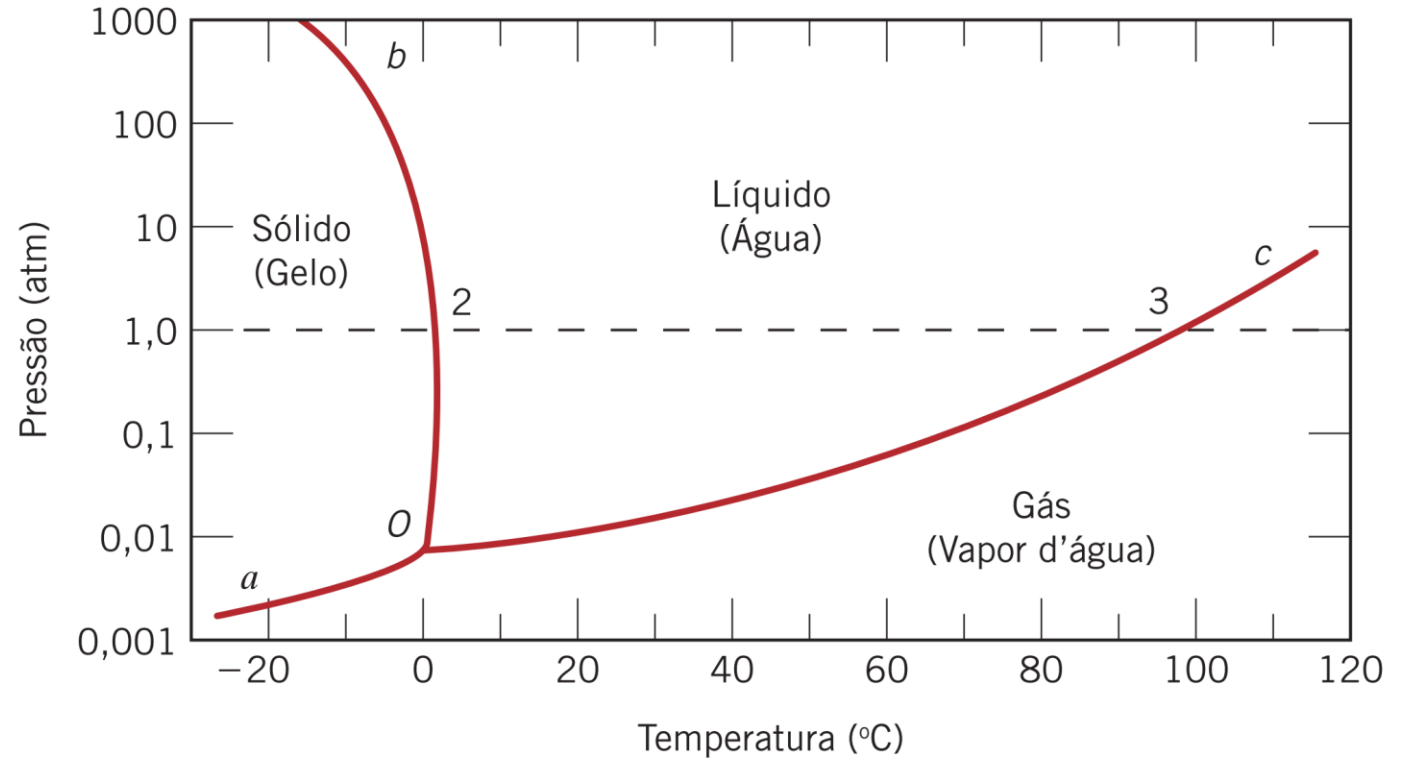
- 9.1** (a)  $m_S = 2846$  g;  
(b)  $C_L = 64$  %p açúcar;  
(c)  $m_S = 1068$  g



**Diagramas de Fases de Um Componente (ou Unários)**

**9.5** Considere uma amostra de gelo a  $-15^{\circ}\text{C}$  e 10 atm de pressão. Usando a Figura 9.2, que mostra o diagrama de fases pressão-temperatura para  $\text{H}_2\text{O}$ , determine a pressão à qual a amostra deve ser elevada ou reduzida para fazer com que ela **(a)** se funde e **(b)** se sublime.

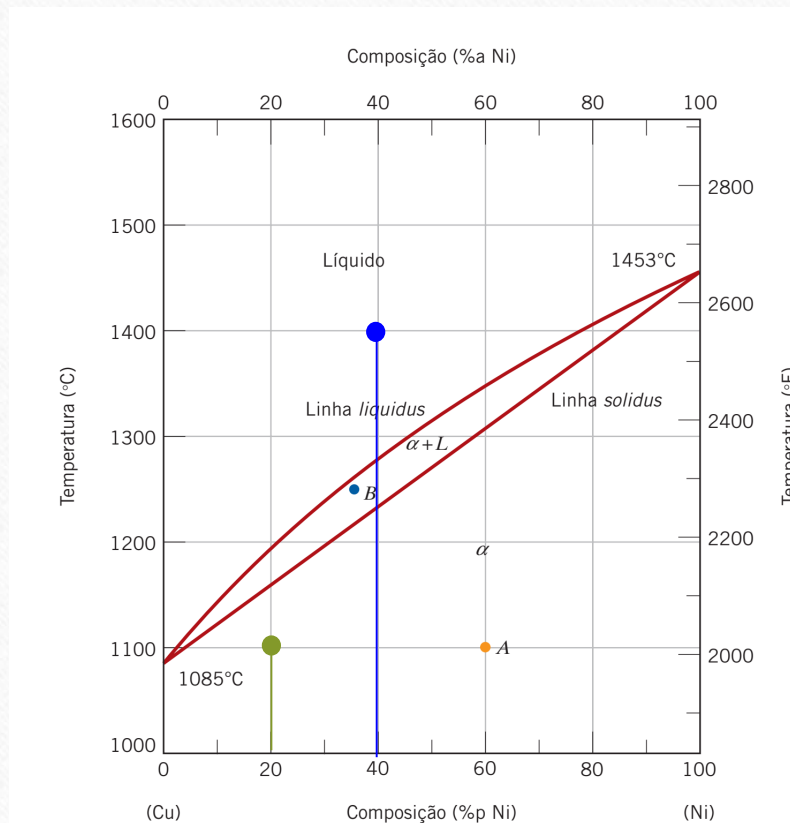
**9.5 (b)** A pressão deve ser reduzida para aproximadamente 0,003 atm





# Quanto de cada componente (Cu/Ni)

- Regiões com 1 fase:
  - Posição da liga no diagrama;



Cu/Ni: 80/20  
T = 1100 °C  
1 fase: α  
80% de Cu  
20% de Ni

Cu/Ni: 60/40  
T = 1400 °C  
1 fase: L  
60% de Cu  
40% de Ni

# Quanto de cada componente (Cu/Ni)

- Regiões com múltiplas fases:

- Interseção da linha de amarração com as linhas *liquidus* e *solidus*.

Cu/Ni: 65/35

$T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

2 fases:  $\alpha$ /L

Em L:

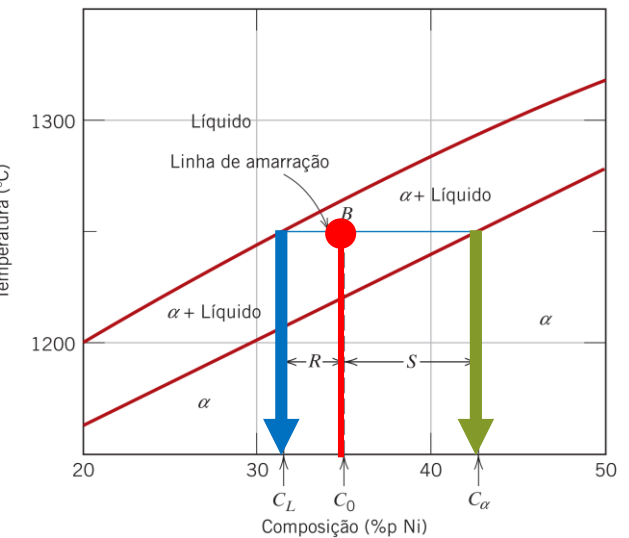
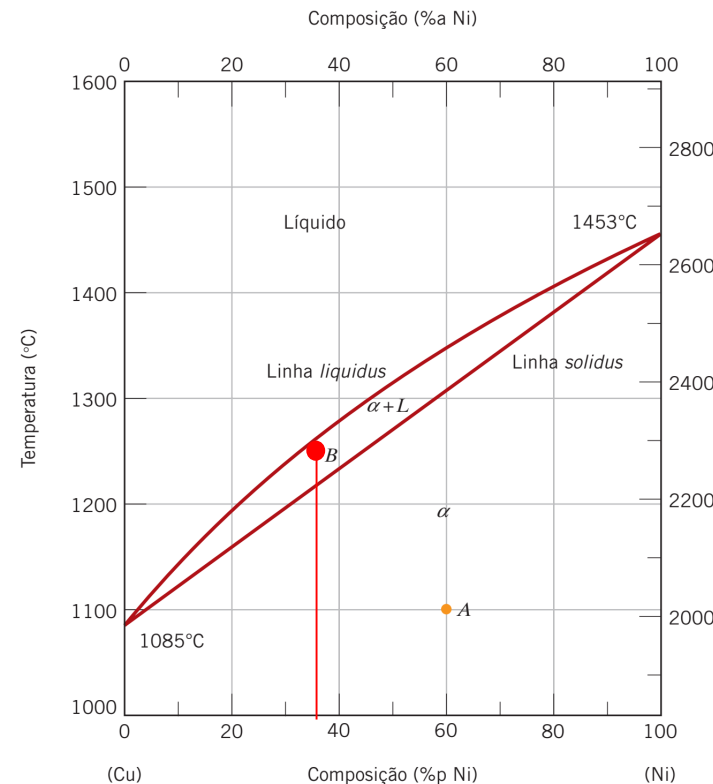
31,5% de Ni

68,5% de Cu

Em  $\alpha$ :

42,5% de Ni

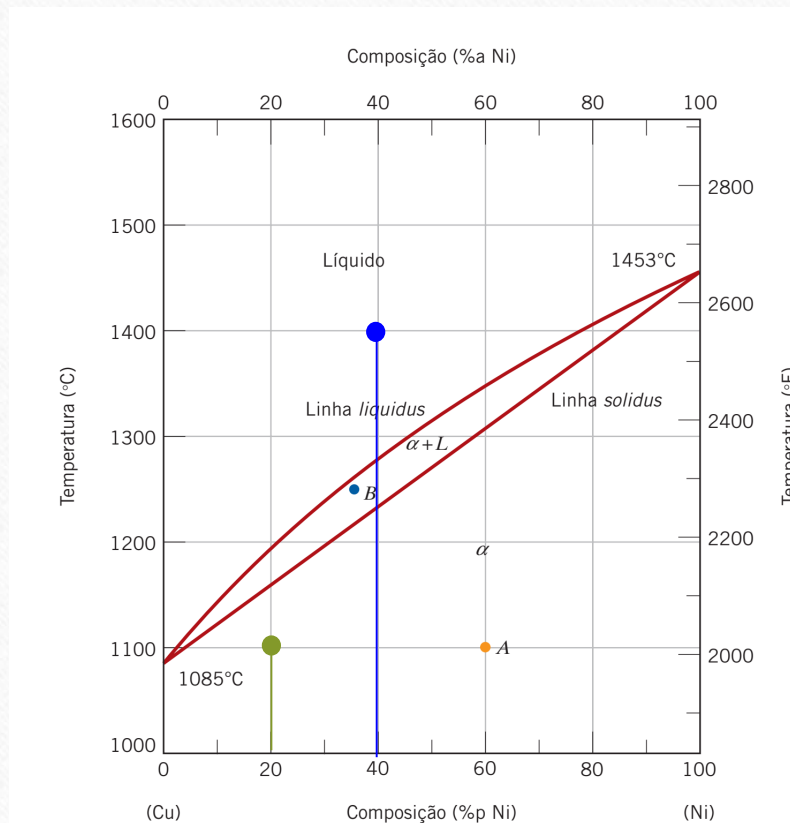
57,5% de Cu





# Quanto de cada fase ( $\alpha$ /L)

- Regiões com 1 fase:
  - Posição da liga no diagrama;



Cu/Ni: 80/20  
T = 1100 °C  
1 fase:  $\alpha$   
80% de Cu  
20% de Ni  
100% de  $\alpha$

Cu/Ni: 60/40  
T = 1400 °C  
1 fase: L  
60% de Cu  
40% de Ni  
100% de L

# Quanto de cada fase ( $\alpha/L$ )

- Regiões com múltiplas fases:

- Regra da alavanca.

$$W_{\alpha} = \frac{C_0 - C_L}{C_{\alpha} - C_L}$$

$$W_L = \frac{C_{\alpha} - C_0}{C_{\alpha} - C_L}$$

Cu/Ni: 65/35

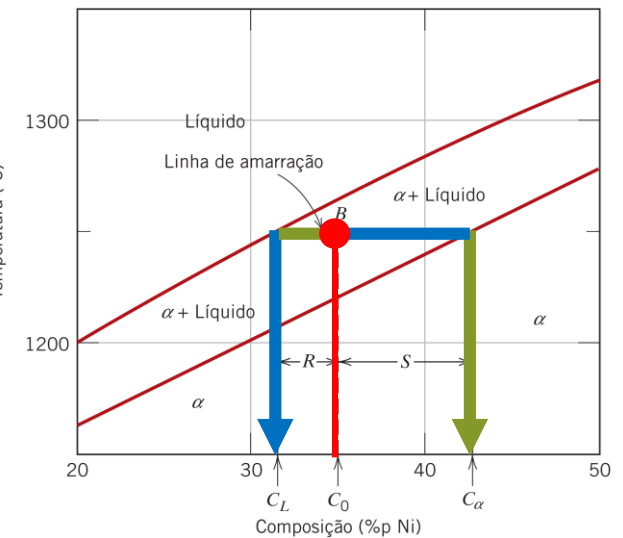
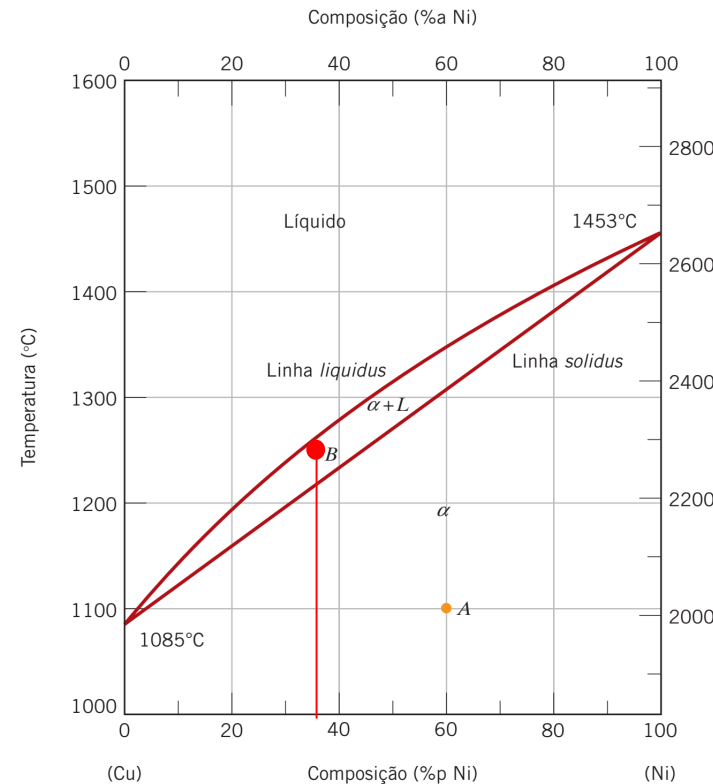
T = 1250 °C

2 fases:  $\alpha/L$

Percentual por  
Massa da liga  
(incluindo Cu e Ni)

$$W_L = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

$$W_{\alpha} = \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$





# Deduza a regra da alavanca

---

- Definições;
- Etapa 1 (conservação da massa total);
- Etapa 2 (conservação da massa de um componente em fases distintas);
- Etapa 3 (combinação para resultado final).

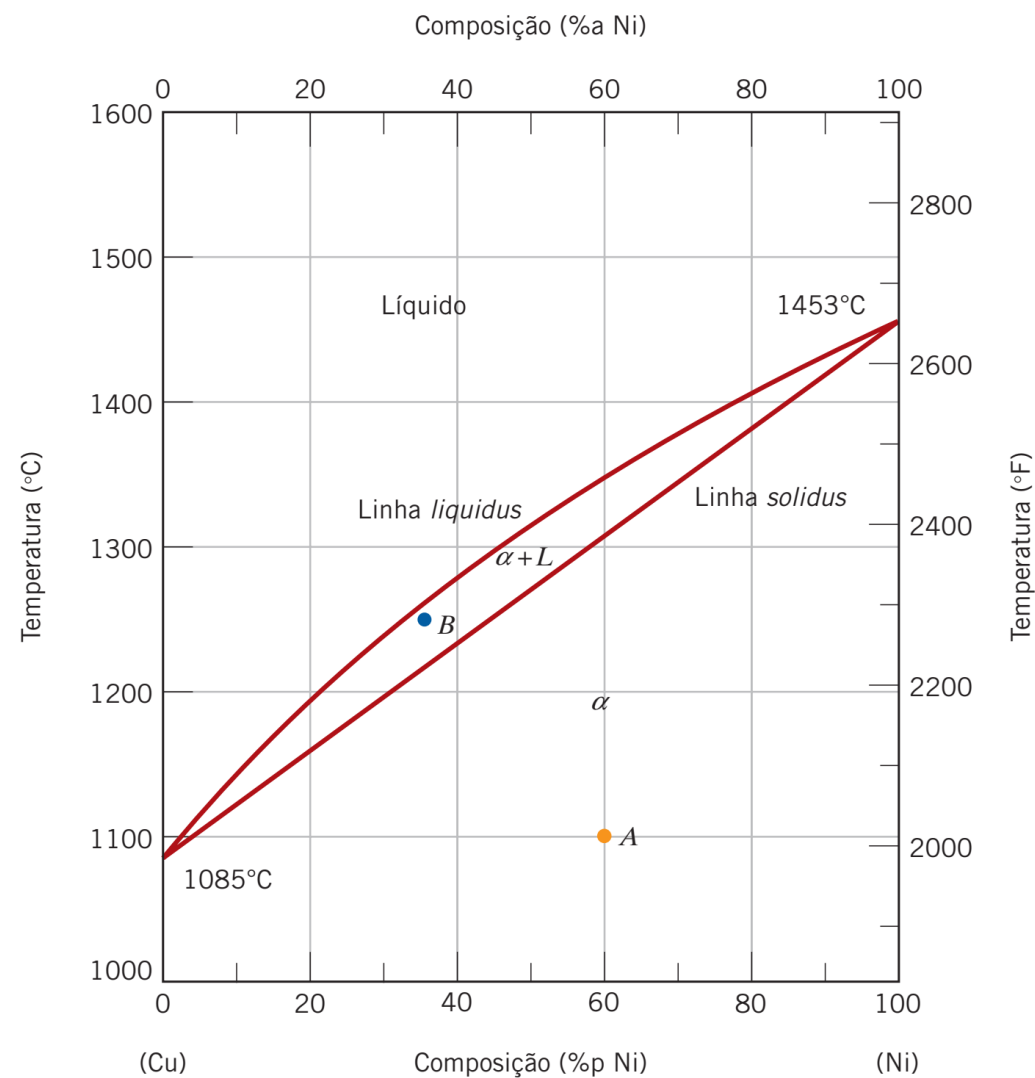


**Verificação de Conceitos 9.3** Uma liga cobre-níquel com composição de 70 %p Ni-30 %p Cu é aquecida lentamente a partir de uma temperatura de 1300°C (2370°F).

- (a) Em qual temperatura se forma a primeira fração da fase líquida?
- (b) Qual é a composição dessa fase líquida?
- (c) Em qual temperatura ocorre a fusão completa da liga?
- (d) Qual é a composição da última fração de sólido antes da fusão completa?

**Verificação de Conceitos 9.4** É possível haver uma liga cobre-níquel que, no equilíbrio, consista em uma fase  $\alpha$  com composição de 37 %p Ni-63 %p Cu e também uma fase líquida com composição de 20 %p Ni-80 %p Cu? Se for possível, qual será a temperatura aproximada da liga? Se não for possível, explique por quê.

[A resposta está disponível no site da LTC Editora.]





# Frações volumétricas

- Podem ser obtidas a partir da análise da microestrutura;
- As propriedades de uma liga multifásica podem ser obtidas em função das frações volumétricas.

$$V_{\alpha} = \frac{v_{\alpha}}{v_{\alpha} + v_{\beta}}$$

$$V_{\beta} = \frac{v_{\beta}}{v_{\alpha} + v_{\beta}}$$

$$V_{\alpha} = \frac{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}$$

$$V_{\beta} = \frac{\frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}$$

$$W_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}\rho_{\alpha}}{V_{\alpha}\rho_{\alpha} + V_{\beta}\rho_{\beta}}$$

$$W_{\beta} = \frac{V_{\beta}\rho_{\beta}}{V_{\alpha}\rho_{\alpha} + V_{\beta}\rho_{\beta}}$$

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{C_i}{\rho_i} + \frac{C_j}{\rho_j}}$$

Relações entre frações mássicas e frações volumétricas (em termos de densidade média)

# Dedução de equações volumétricas

---

- Volumes das fases;
- Fração de cada fase;
- Densidade média da fase.



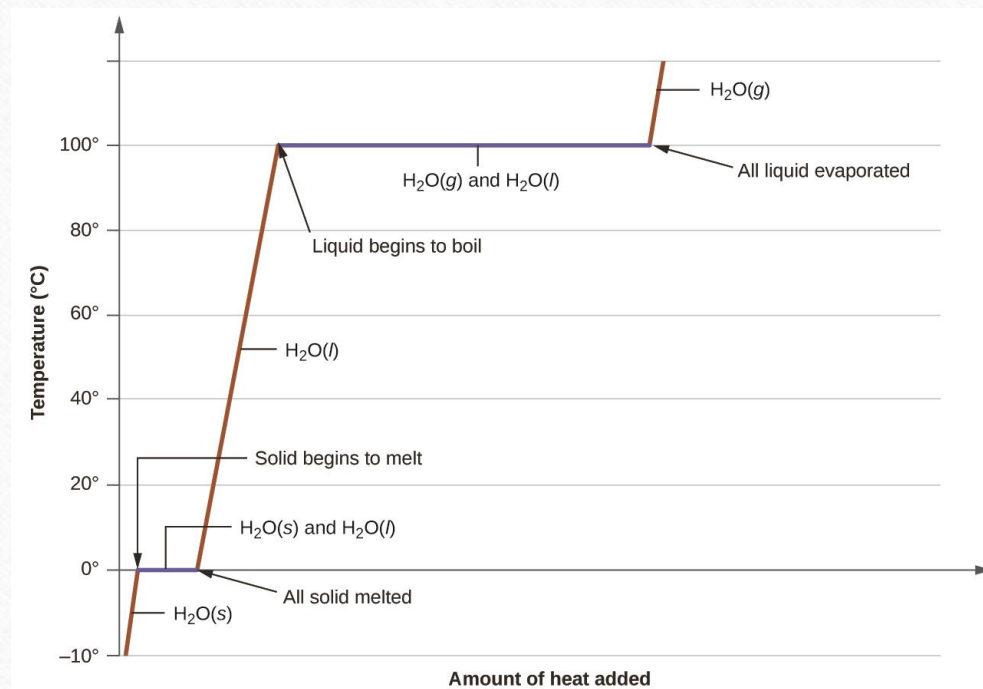
# Microestrutura de ligas isotrópicas

---

- Antes, uma revisão sobre curvas de aquecimento/resfriamento;

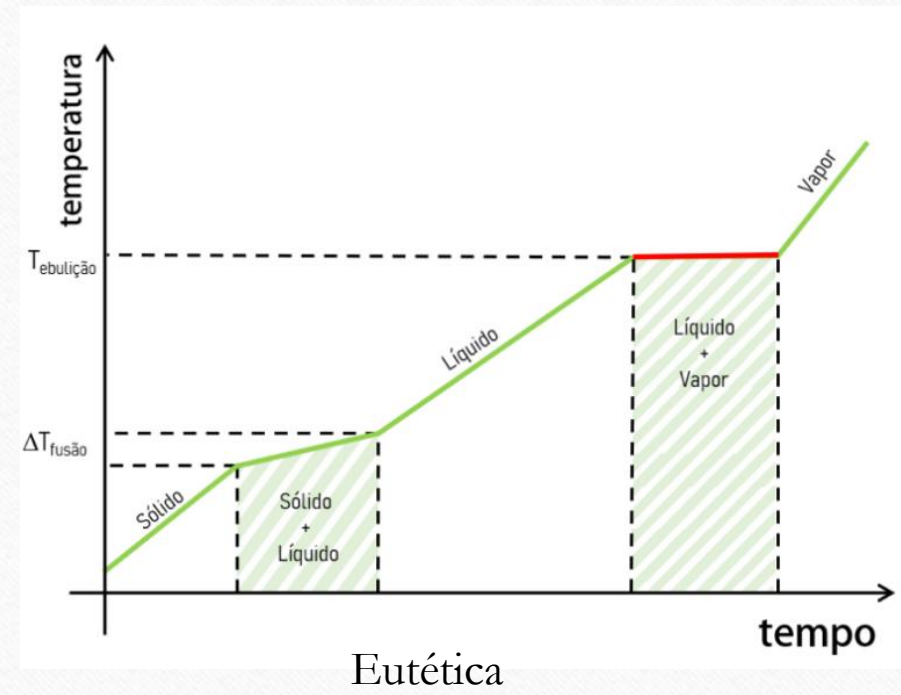
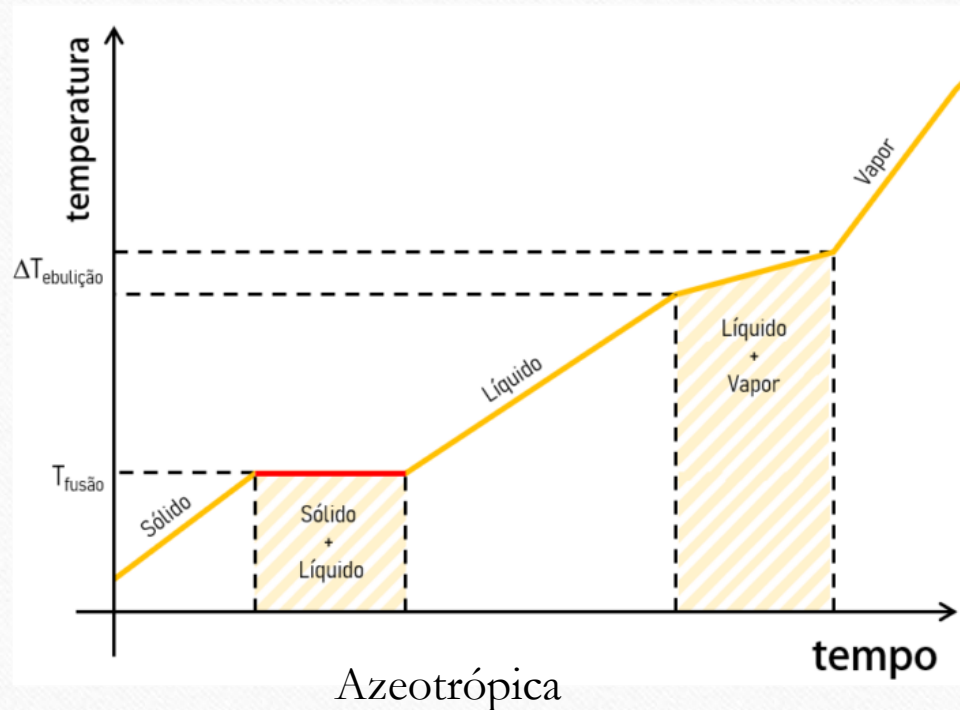
# Curvas de aquecimento: substâncias puras

- Curvas de aquecimento e resfriamento: transições entre fases dos materiais pela variação de temperatura do sistema com o aquecimento;
- Em substâncias puras, temperaturas de transição se mantêm constantes enquanto uma fase se transforma na outra (enquanto coexistem).



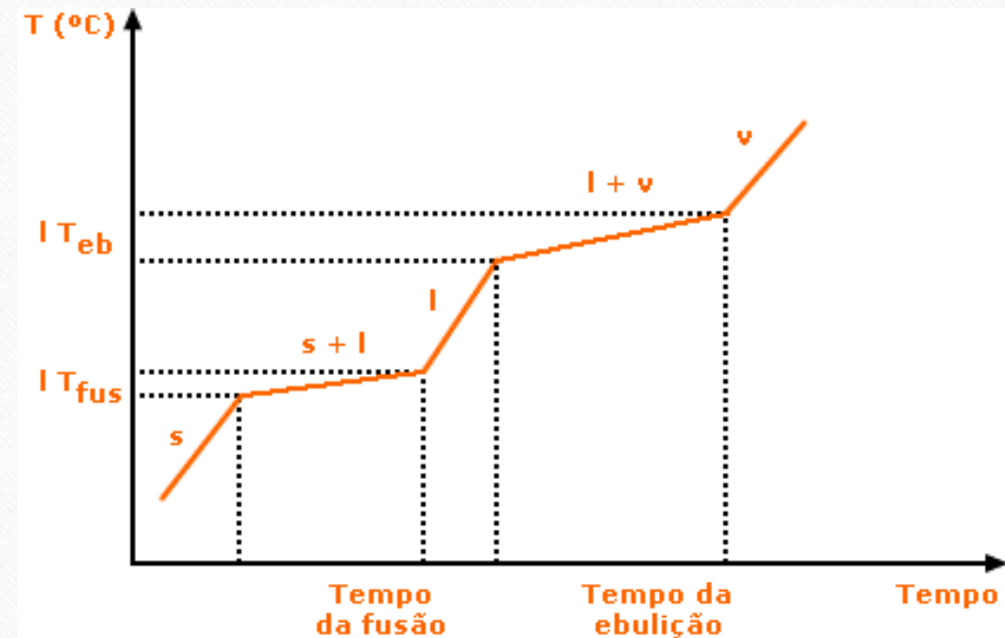


# Curvas de aquecimento: misturas



# Curvas de aquecimento: misturas

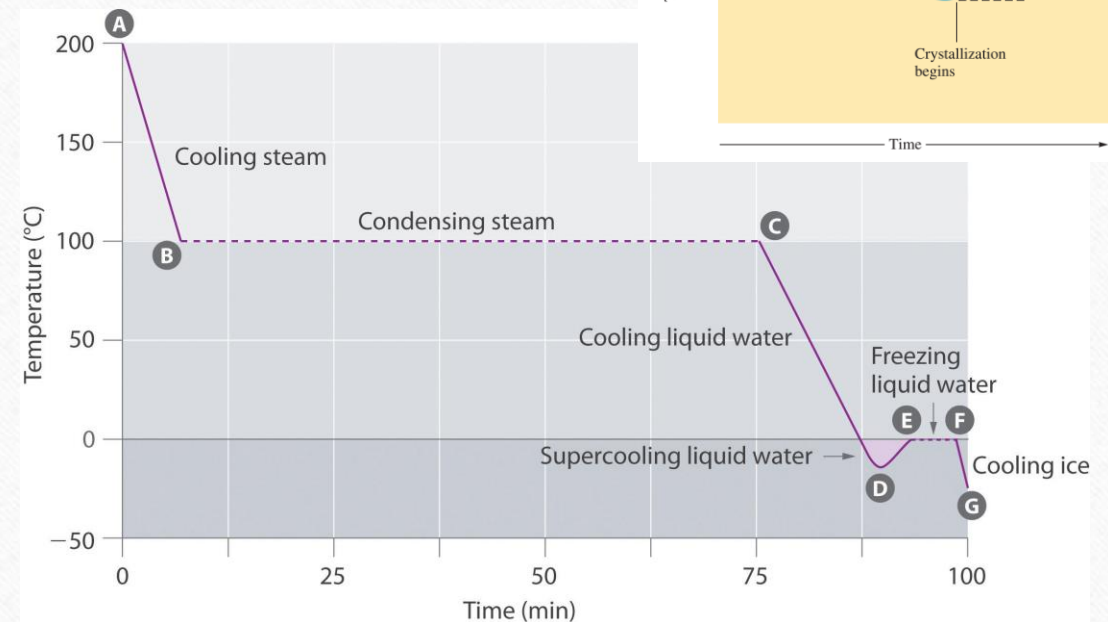
- Misturas comuns possuem curvas de aquecimento mais complicadas.





# Curvas de resfriamento

- Similar às curvas de aquecimento, mas com decréscimo na temperatura e a presença de líquido super-resfriado.



# Líquidos super-aquecidos?

---

A liquid can also be **superheated**, or raised to temperatures above its boiling point, especially if it is heated rapidly. Superheating can occur because bubble formation in the interior of the liquid requires that many high-energy molecules gather in the same vicinity. This may not happen at the boiling point, especially if the liquid is heated rapidly. If the liquid becomes superheated, the vapor pressure in the liquid is greater than the atmospheric pressure. Once a bubble does form, since its internal pressure is greater than that of the atmosphere, it can burst before rising to the surface, blowing the surrounding liquid out of the container. This phenomenon is called *bumping* and has ruined many experiments. It can be avoided by adding boiling chips to the flask containing the liquid. Boiling chips are bits of porous ceramic material containing trapped air that escapes on heating, forming tiny bubbles that act as “starters” for vapor bubble formation. These starter bubbles allow a smooth onset of boiling as the boiling point is reached.

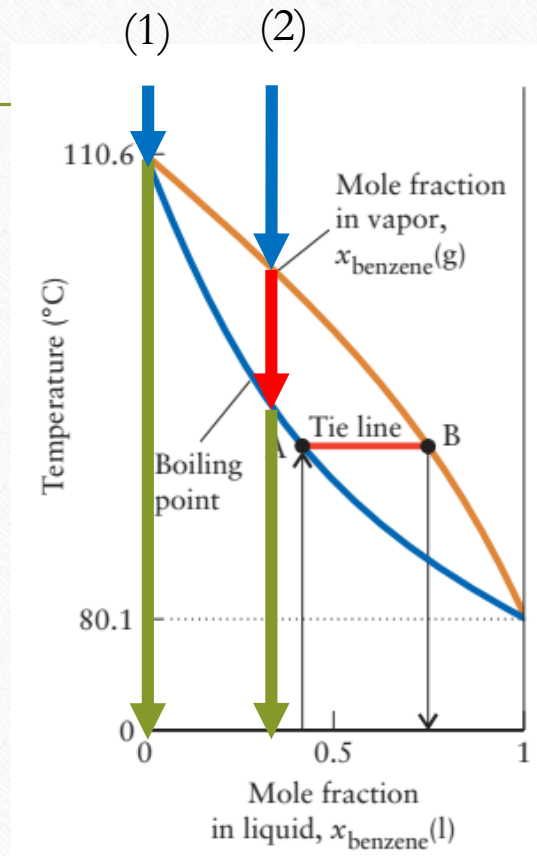
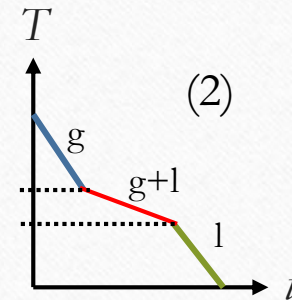
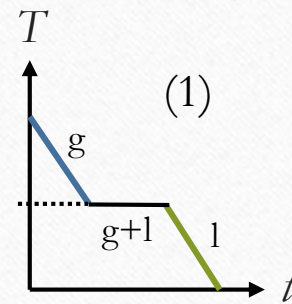
Zumdal



# Razão para as curvas

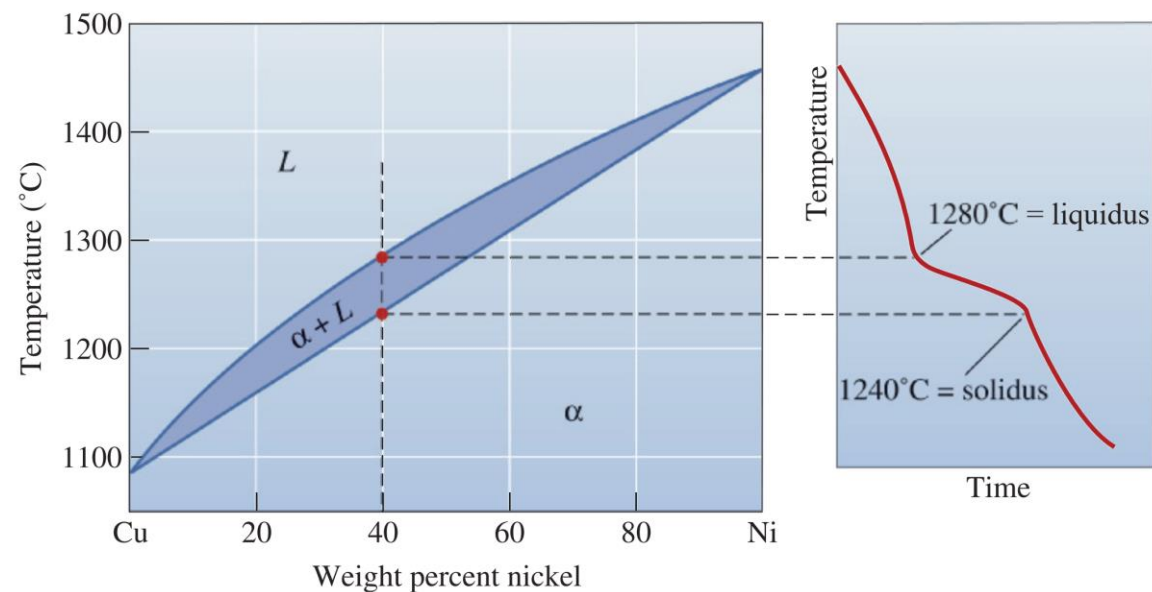
- O aquecimento ou resfriamento gradativo são:

- Caracterizados por uma temperatura de transição em substâncias puras;
- Caracterizados por duas temperaturas de transição em misturas binárias (frações de componentes nas fases mudam).



# Razão para as curvas

- Também ocorre em ligas isotrópicas;
- O componente que funde em uma temperatura mais alta solidifica primeiro, e a solidificação ocorre por completo quando o com menor ponto de fusão funde por completo também.



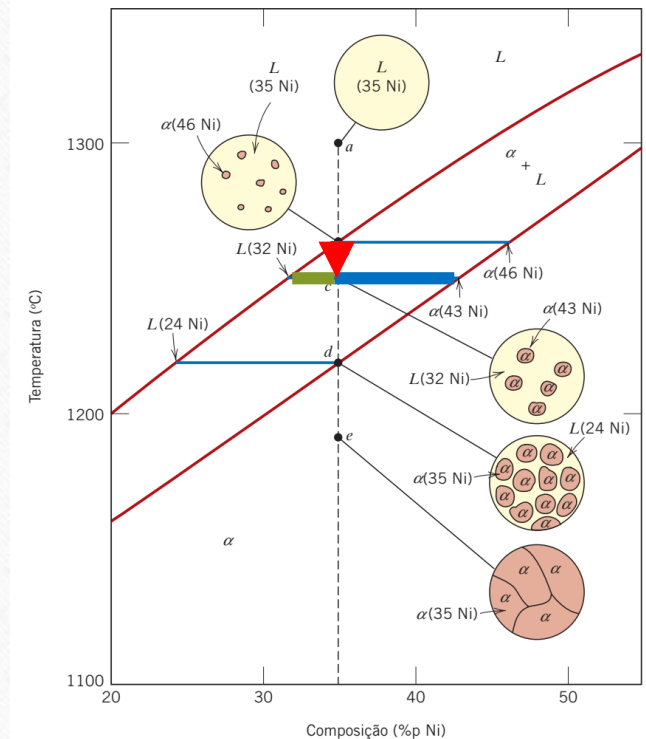
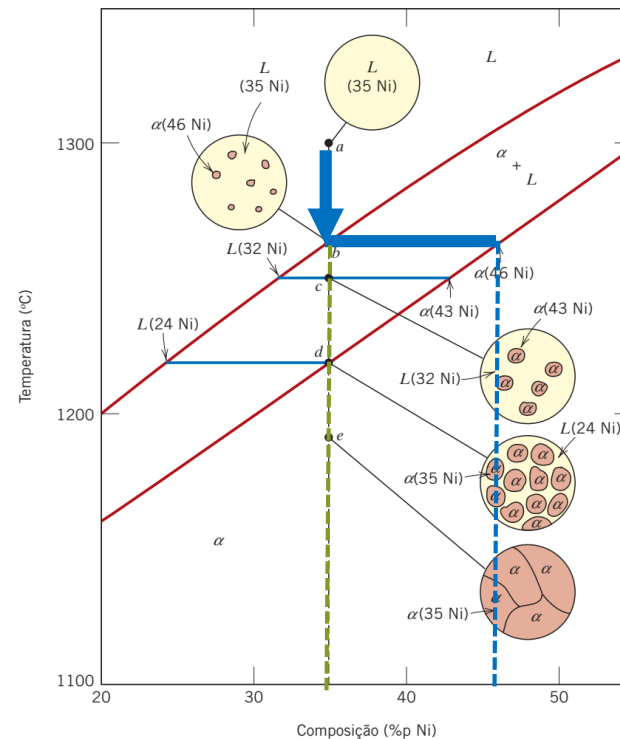


# Microestrutura de ligas isomorfas

- Resfriamento:
  - Em condições de equilíbrio;
  - Fora das condições de equilíbrio.

$PF(Ni) > PF(Cu) \rightarrow$  Níquel funde primeiro, em um sólido  $\alpha$  com 46% de Ni (na fase líquida, Ni está em 35%). Tamanho da barra: muito pouco  $S$

Essa fração diminui na fase sólida  $\alpha$  para 43% de Ni (a entrada de Cu na fase sólida também). 32% na fase líquida. Barras: Muito L e pouco  $\alpha$

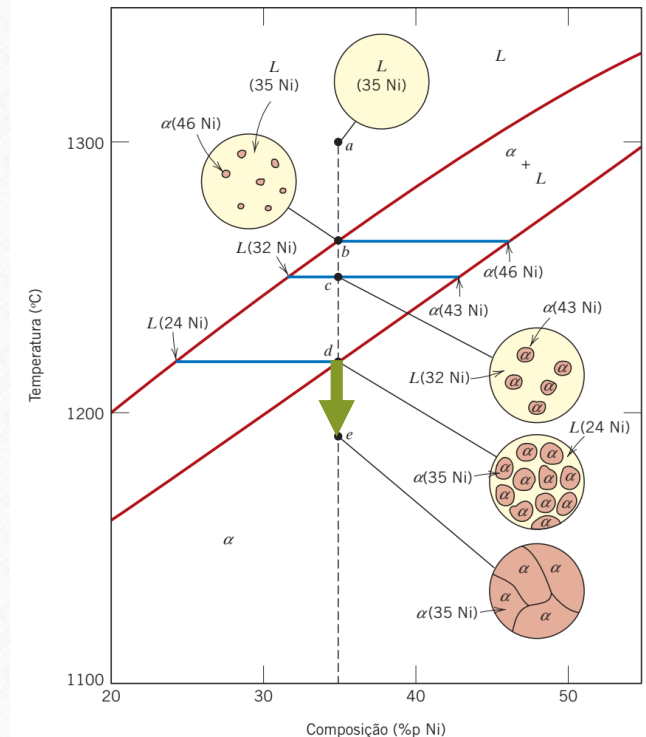
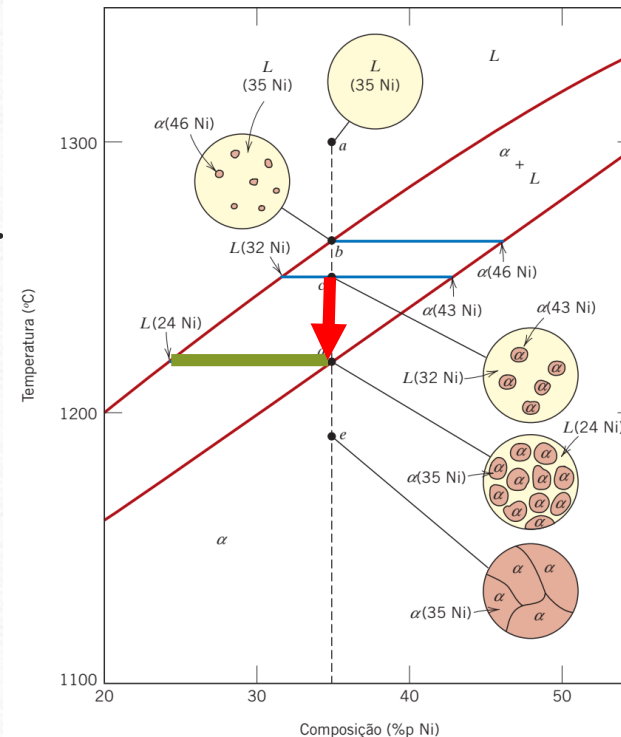


# Microestrutura de ligas isomorfas

- Resfriamento:
  - Em condições de equilíbrio;
  - Fora das condições de equilíbrio.

*A quantidade relativa de Ni na fase sólida diminui até 35%, mas ainda um pouco líquido (tamanho da barra), com 24% de Ni.*

*Apenas a fase sólida, 100% de  $\alpha$ , resta, com uma composição de 35% em massa de Ni, como antes na fase líquida, mas agora na fase sólida.*



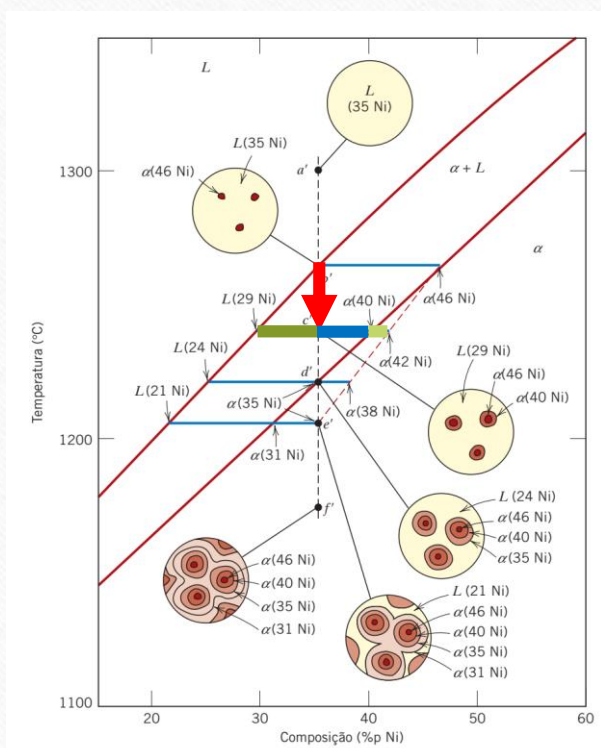
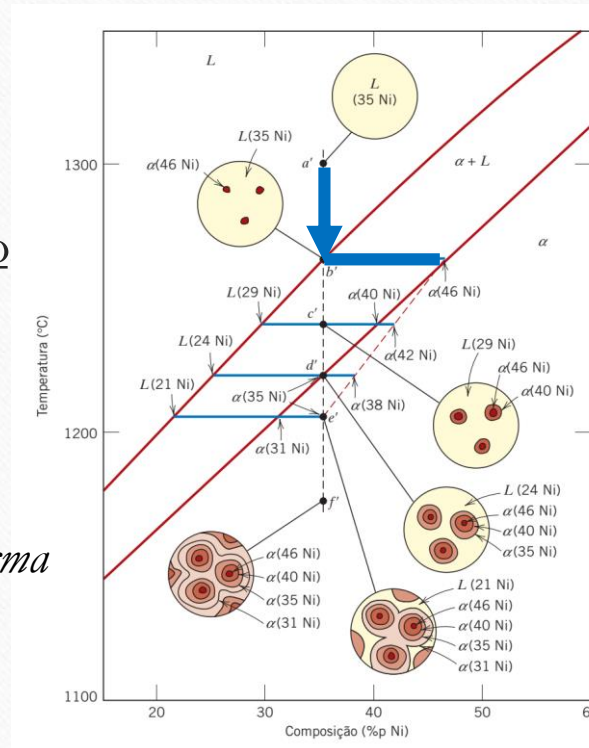


# Microestrutura de ligas isomorfas

- Resfriamento:
  - Em condições de equilíbrio;
  - Fora das condições de equilíbrio

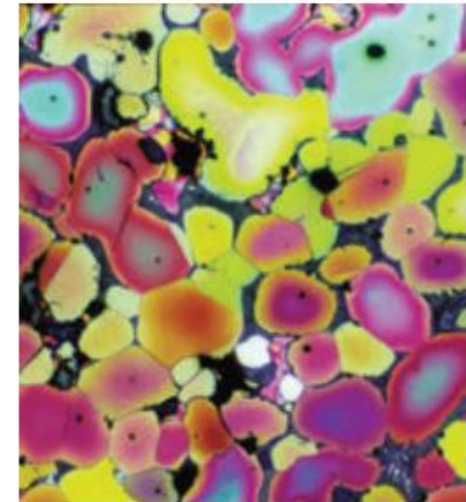
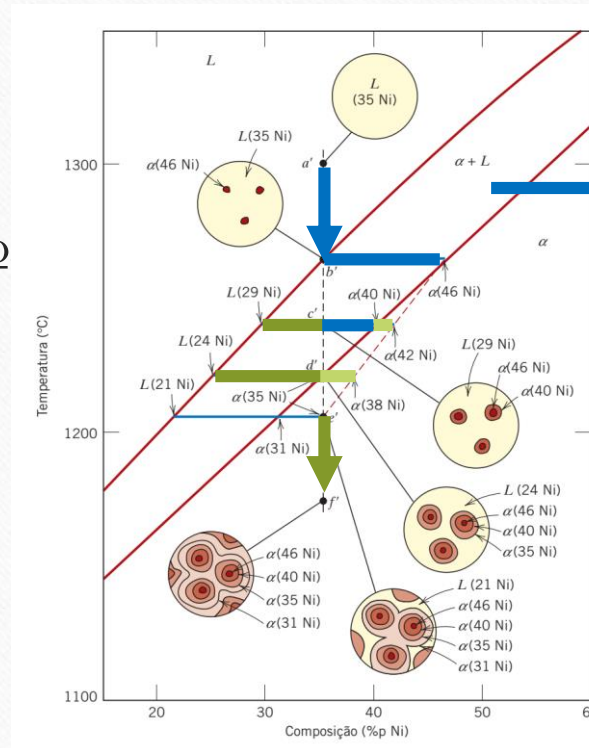
*Formam-se os primeiros cristais de fase  $\alpha$  a partir do líquido, com 35% de Ni inicialmente*

*Não há tempo para a troca de Ni entre as duas fases. Então, uma liga com a nova composição de 40% se forma ao redor da anterior. A composição média na fase é indicada como uma linha tracejada (média volumétrica de 35% e 40%)*



# Microestrutura de ligas isomorfas

- Resfriamento:
  - Em condições de equilíbrio;
  - Fora das condições de equilíbrio



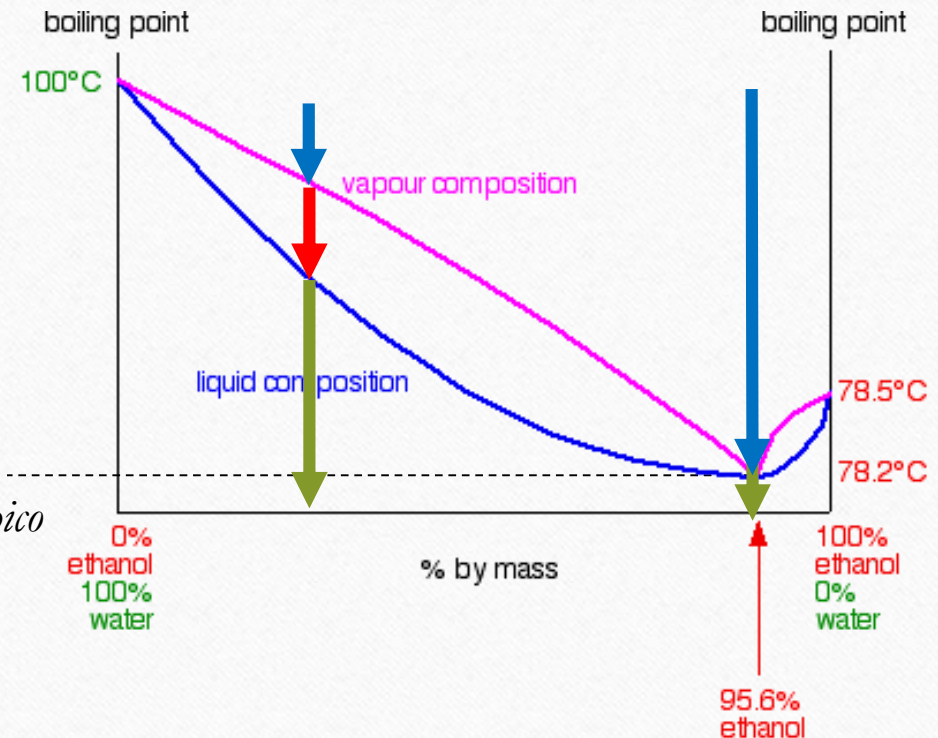


# Temperaturas azeotrópicas (gás-líquido)

- Misturas binárias de líquidos com temperaturas azeotrópicas;
  - Temperatura mínima (não pode separa por destilação);
  - Temperatura máxima (pode).

*Temperatura de  
mínimo azeotrópico*

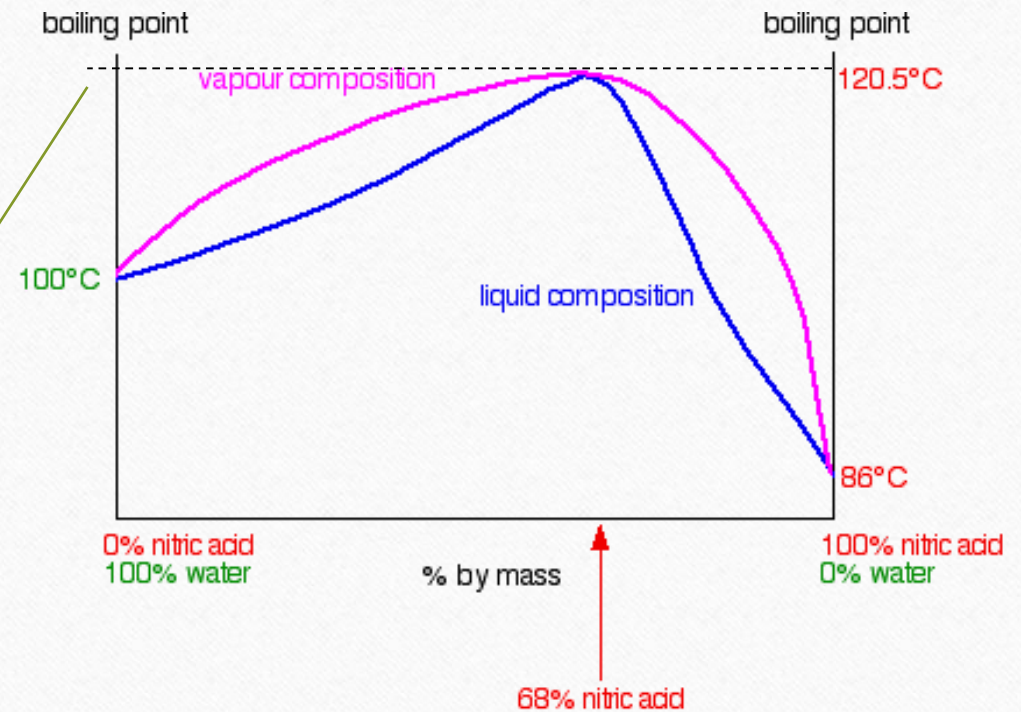
*Composição se comporta como substância pura em  
curvas de aquecimento*



# Temperaturas azeotrópicas (gás-líquido)

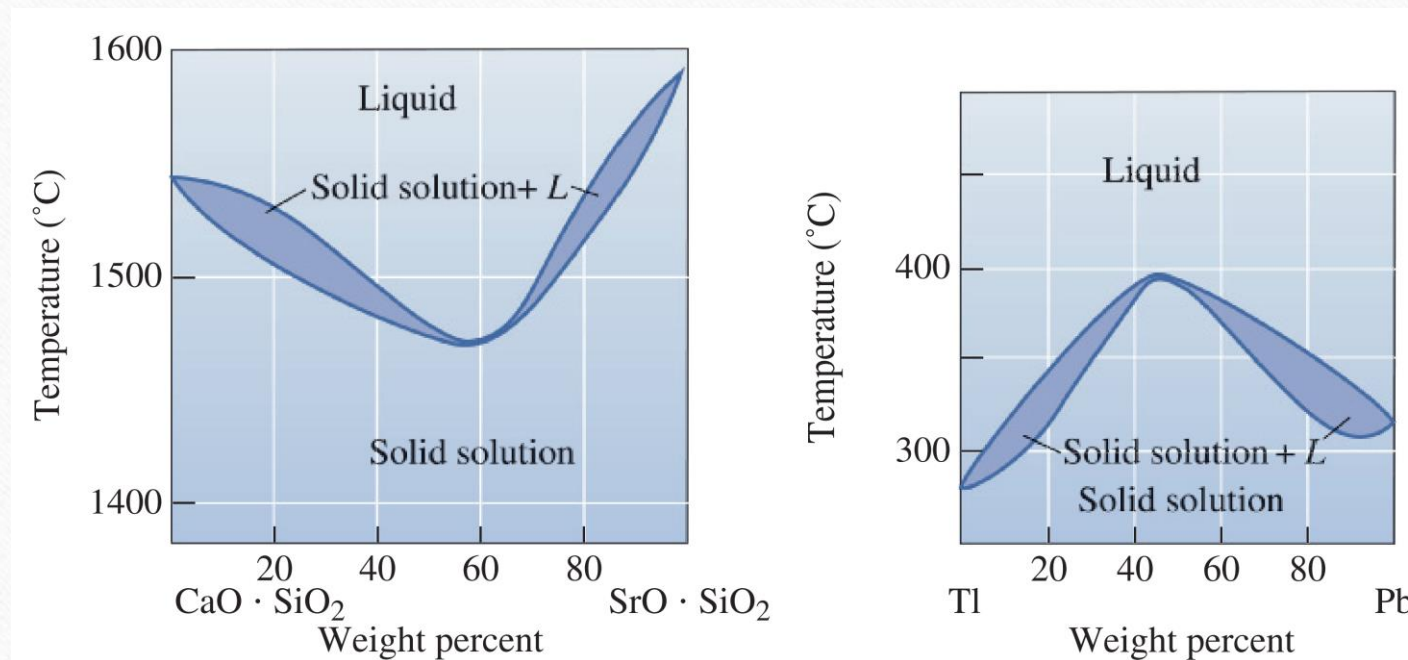
- Misturas binárias de líquidos com temperaturas azeotrópicas;
  - Temperatura mínima (não pode separa por destilação);
  - Temperatura máxima (pode).

*Temperatura de  
máximo azeotrópico*





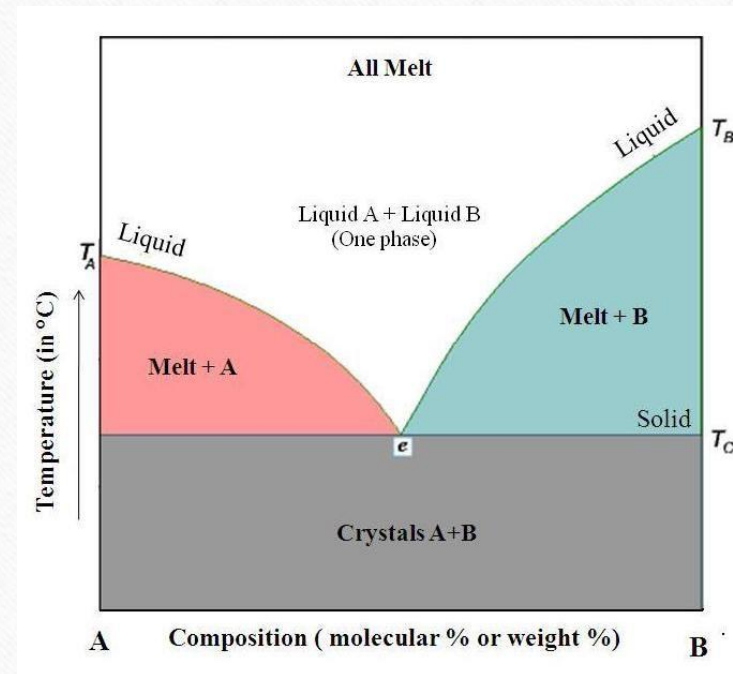
# Também ocorre em ligas isotrópicas



Em ligas isotrópicas existe apenas uma fase sólida (compartilhada pelos componentes) e apenas um sólido em equilíbrio com o líquido entre as linhas *solidus* e *liquidus*.

# Diagramas de ligas eutéticas

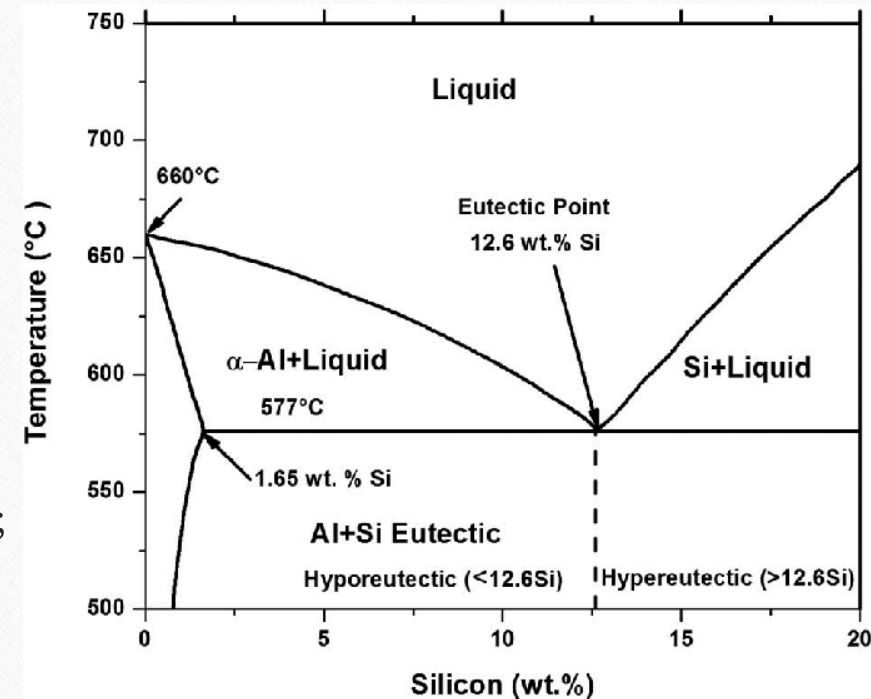
- Surgimento de misturas de fases sólidas:
  - Fase sólida é mistura de dois cristais, com regiões de mistura de cada um com o líquido (separados pela temperatura eutética);
  - Surgimento de uma faixa de composição-temperatura em que a fase sólida é devido apenas a um componente;
  - Surgimento de mais de mais de um sólido correspondente a um dos componentes puro;
  - Os diagramas podem ser mais complexos, na medida em que mais fases sólidas são possíveis.





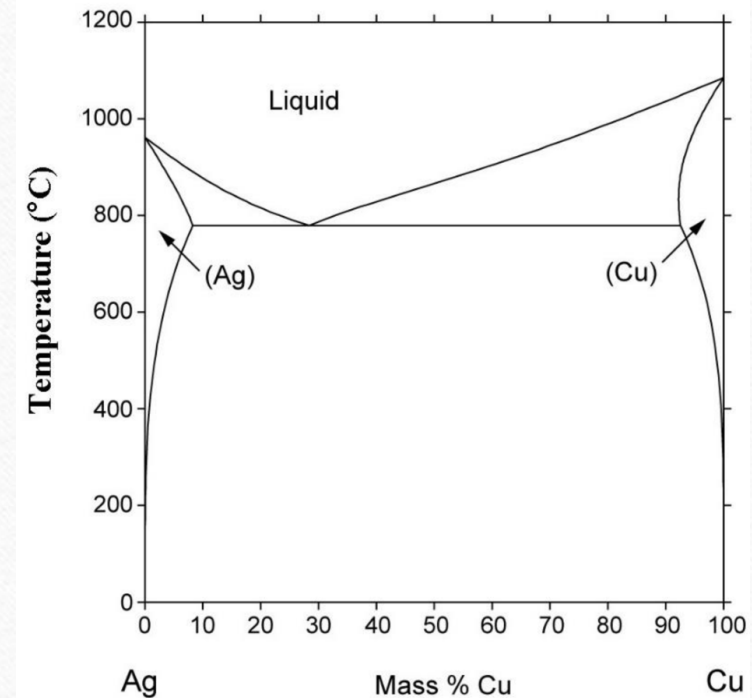
# Diagramas de ligas eutéticas

- Surgimento de misturas de fases sólidas:
  - Fase sólida é mistura de dois cristais, com regiões de mistura de cada um com o líquido (separados pela temperatura eutética);
  - Surgimento de uma faixa de composição-temperatura em que a fase sólida é devido apenas a um componente;
  - Surgimento de mais de mais de um sólido correspondente a um dos componentes puro;
  - Os diagramas podem ser mais complexos, na medida em que mais fases sólidas são possíveis.



# Diagramas de ligas eutéticas

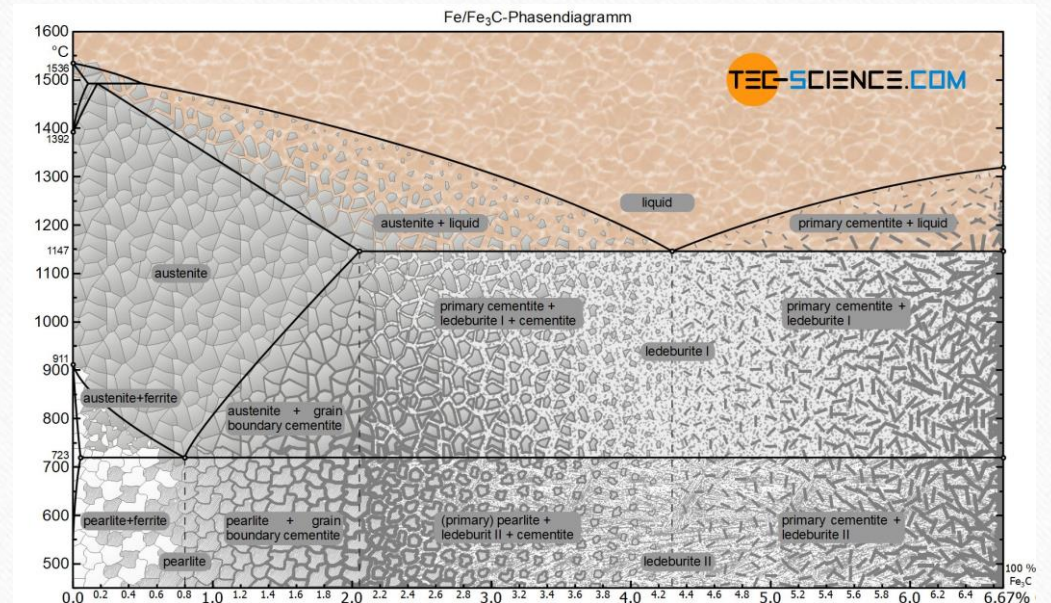
- Surgimento de misturas de fases sólidas:
  - Fase sólida é mistura de dois cristais, com regiões de mistura de cada um com o líquido (separados pela temperatura eutética);
  - Surgimento de uma faixa de composição-temperatura em que a fase sólida é devido apenas a um componente;
  - Surgimento de mais de mais de um sólido correspondente a um dos componentes puro;
  - Os diagramas podem ser mais complexos, na medida em que mais fases sólidas são possíveis.





# Diagramas de ligas eutéticas

- Surgimento de misturas de fases sólidas:
  - Fase sólida é mistura de dois cristais, com regiões de mistura de cada um com o líquido (separados pela temperatura eutética);
  - Surgimento de uma faixa de composição-temperatura em que a fase sólida é devido apenas a um componente;
  - Surgimento de mais de mais de um sólido correspondente a um dos componentes puro;
  - Os diagramas podem ser mais complexos, na medida em que mais fases sólidas são possíveis.



# Referências

---

- Ciência dos Materiais: Callister e Askeland;
- [https://chem.libretexts.org/Courses/Oregon Institute of Technology/OIT%3A CHE 202 -  
General Chemistry II/Unit 8%3A Solutions and Phase Changes/8.1%3A Heating Curves and Phase Changes](https://chem.libretexts.org/Courses/Oregon_Institute_of_Technology/OIT%3A_CHE_202_-_General_Chemistry_II/Unit_8%3A_Solutions_and_Phase_Changes/8.1%3A_Heating_Curves_and_Phase_Changes);
- <https://www.acs.org/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2014-2015/candymaking.html>;
- <https://foodcrumbles.com/rock-sugar-sugar-crystallization-bastognekoeken/>;
- <https://www.tec-science.com/material-science/iron-carbon-phase-diagram/determination-of-microstructure-and-phase-fractions/>;
- <https://www.differencebetween.com/difference-between-azeotropic-and-eutectic/>;



# Referências

- 
- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/DeVoes Thermodynamics and Chemistry/13%3A The Phase Rule and Phase Diagrams/13.02%3A Phase Diagrams- Binary Systems](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical%20and%20Theoretical%20Chemistry%20Textbook%20Maps/DeVoes%20Thermodynamics%20and%20Chemistry/13%3A%20The%20Phase%20Rule%20and%20Phase%20Diagrams/13.02%3A%20Phase%20Diagrams%20-%20Binary%20Systems);
  - [http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/liqsolns/regular solutions.html](http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/liqsolns/regular%20solutions.html);
  - [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/Supplemental Modules %28Physical and Theoretical Chemistry%29/Equilibria/Physical Equilibria/Fractional Distillation of Non-ideal Mixtures %28Azeotropes%29](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical%20and%20Theoretical%20Chemistry%20Textbook%20Maps/Supplemental%20Modules%20-%20Physical%20and%20Theoretical%20Chemistry%29/Equilibria/Physical%20Equilibria/Fractional%20Distillation%20of%20Non-ideal%20Mixtures%20-%20Azeotropes%29);
  - <https://www.abc.org.br/2021/12/02/desfazendo-o-paradoxo-dos-liquidos-super-resfriados/>;
  - [https://chem.libretexts.org/Courses/San Diego Miramar College/Chemistry 201%3A General Chemistry II \(Garces\)/01%3A Liquids Solids and Intermolecular Forces/1.07%3A Heating Curve for Water](https://chem.libretexts.org/Courses/San_Diego_Miramar_College/Chemistry_201%3A_General_Chemistry_II_(Garces)/01%3A_Liquids_Solids_and_Intermolecular_Forces/1.07%3A_Heating_Curve_for_Water).