

13. Diagramas de fases de misturas

Como vimos, quando tratamos de substâncias puras, um diagrama de fases mostra qual fase mais estável nas condições experimentais que interessa considerar. Os diagramas de fases mais úteis para misturas são do tipo temperatura-composição ($T-x$) e aplicam-se, essencialmente, aos equilíbrios líquido-vapor (misturas de líquidos voláteis), líquido-líquido (misturas de líquidos parcialmente miscíveis) e sólido-líquido (misturas de sólidos e líquidos). Tal como até agora serão ilustrados para misturas binárias.

13.1. Diagramas líquido-vapor para misturas de líquidos voláteis

A Figura 24.1 mostra um diagrama de fases típico de uma mistura binária de dois líquidos voláteis A e B. Este tipo de diagrama é essencial para entender a destilação fracionada, que é uma técnica amplamente utilizada na indústria e no laboratório. O diagrama indica que uma mistura cuja fração molar do componente A é x_{A1} , entra em ebulição à temperatura T_1 (ponto a). A essa mesma temperatura (ponto a') o vapor está em equilíbrio com o líquido, sendo também constituído por dois componentes. Mas, tal como seria de esperar, é mais rico do que o líquido no componente mais volátil, A, ao qual corresponde a menor temperatura de ebulição, ou seja, $T_b(A) < T_b(B)$. Isso está refletido no diagrama uma vez que a fração molar de A no vapor (x_{A2}) é maior do que no líquido (x_{A1}).

Os diagramas deste tipo são determinados experimentalmente usando uma montagem semelhante à da Figura 24.2. Uma dada mistura líquida de composição conhecida é levada à ebulição. A temperatura de ebulição é registada quando as leituras nos termómetros que contactam com o líquido e o vapor se tornam idênticas, sinalizando que o sistema atingiu o equilíbrio. Nessa altura o vapor condensado é recolhido para análise. Repetindo a experiência para uma série de misturas diferentes é possível traçar a curva amarela da Figura 24.1, representando o ponto de ebulição da mistura em função da composição e a curva verde que dá a composição do vapor). A linha que une os pontos a e a' é denominada **tie line**.

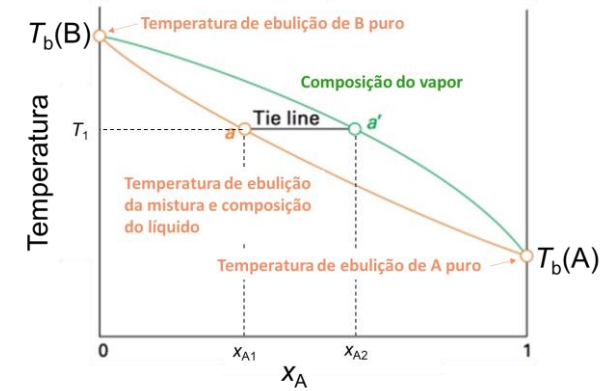


Figura 24.1. Um diagrama temperatura-composição típico para uma mistura binária de líquidos voláteis

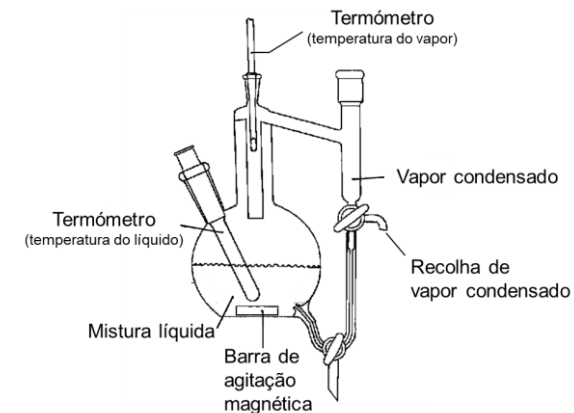


Figura 24.2. Montagem para obtenção de um diagrama temperatura-composição de uma mistura binária de líquidos voláteis. A igualdade de temperatura nos dois termómetros permite assegurar que o líquido e o vapor estão em equilíbrio

A) Mudança de estado ao longo de um aumento de temperatura

Examinemos agora a sequência de acontecimentos que ocorrem à medida que uma mistura líquida, com composição e temperatura dadas pelo ponto a_0 , é aquecida até à temperatura correspondente ao ponto a_4 (Figura 24.3) Inicialmente, a mistura existe apenas no estado líquido mantendo-se nesse estado até que o ponto a_0 é atingido. A esta temperatura o sistema passa a ser constituído por uma fase líquida de composição l_1 , em equilíbrio com os primeiros vestígios de vapor de composição v_1 . Com vimos, este vapor é mais rico no componente mais volátil (neste caso A). Continuando o aquecimento atinge-se o ponto a_2 . Neste caso, o sistema passa a ser constituído por uma mistura líquida de composição l_2 , em equilíbrio com uma mistura gasosa de composição v_2 . Atingido o ponto a_3 o sistema é quase inteiramente gasoso, existindo apenas traços de líquido com composição l_3 . Para qualquer ponto acima de a_3 , como o ponto a_4 , toda a mistura está no estado gasoso, e a sua composição é necessariamente igual à da mistura líquida original. A Figura 24.3 mostra ainda que, ao longo do aquecimento a composição do líquido desloca-se continuamente ao longo da sequência l_1, l_2, l_3 evoluindo a composição do vapor segundo v_1, v_2, v_3 . As quantidades relativas em moles de fase líquida e vapor existentes na zona de equilíbrio líquido-vapor (L+V na Figura 24.3) são dadas pela regra da alavanca, ilustrada na Figura 24.4.

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{x_A'' - x_A}{x_A - x_A'} \quad (24.1)$$

onde n_L é a quantidade total de fase líquida que possui composição x_A' e n_V a quantidade tota de vapor cuja com composição x_A'' . A demonstração da regra da alavanca é apresentada mais adiante, a propósito da discussão diagramas de fase líquido-líquido.

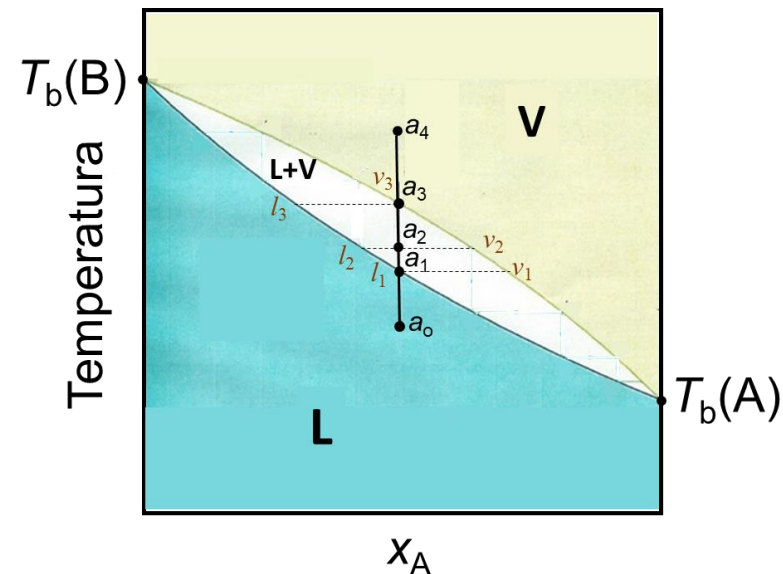


Figura 24.3. Representação da sequência de eventos associada ao aquecimento de uma msitura de líquidos voláteis num diagrama temperatura-composição. L representa a zona onde apenas existe mistura líquida; V corresponde a zona do vapor; e L+V indica a zona em que o sistema é constituído pela mistura líquida em equilíbrio com o seu vapor.

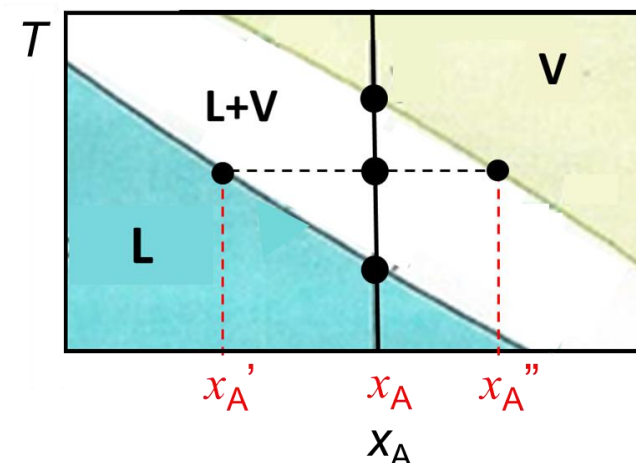


Figura 24.4. Ilustração da regra da alavanca

B) Destilação fracionada

A destilação fracionada de uma mistura de líquidos voláteis, é um processo de separação que pode ser realizado com uma montagem como a representada na Figura 24.5. As mudanças que ocorrem durante o processo de destilação podem ser entendidas com base no diagrama da Figura 24.6. Consideremos uma mistura de composição x_{A1} , que se encontra inicialmente a uma temperatura T_o , inferior ao seu ponto de ebulição (ponto a_o). Quando esta mistura é aquecida entra em ebulição à temperatura T_1 (ponto a_1). O vapor correspondente (ponto a'_1) tem composição x_{A2} , mais rica no componente mais volátil (neste caso A). Se este vapor for condensado origina, por isso, um líquido com composição mais rica no componente A do que o líquido inicial. Se este condensado for em seguida aquecido entrará em ebulição à temperatura T_2 (ponto a_2) originando um vapor da composição a'_2 . O líquido resultante da sua condensação é ainda mais rico no componente A do que a fração anterior. O ciclo pode ser repetido até que o vapor condensado seja essencialmente constituído pelo componente A puro.

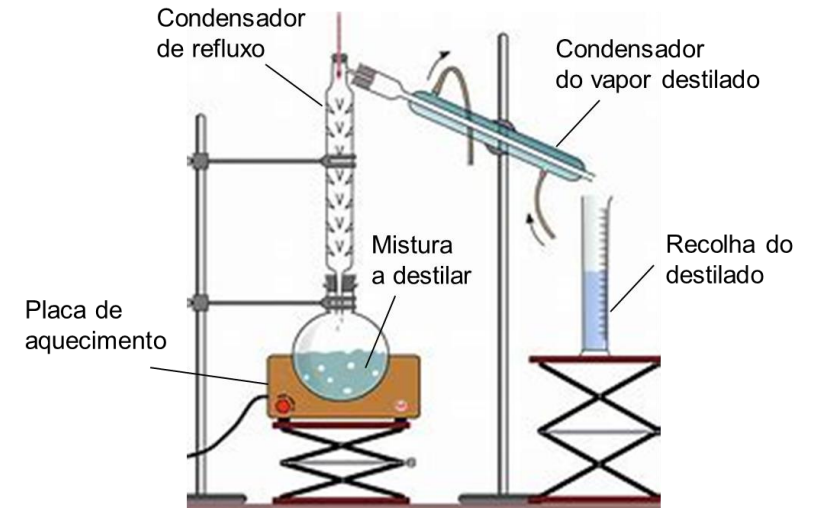


Figura 24.5. Montagem de destilação fracionada típica

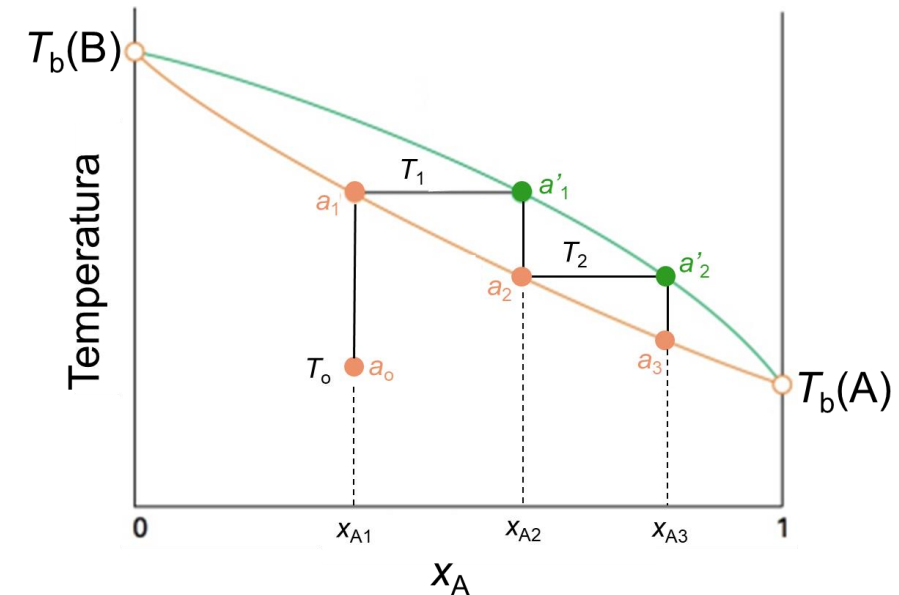


Figura 24.6. Representação do processo de destilação fracionada por uma série de etapas num diagrama temperatura-composição.

C) Sistemas azeotrópicos

Nem sempre as misturas líquidas binárias apresentem diagramas temperatura-composição semelhantes ao ilustrado na Figura 24.1. São exemplos disso os sistemas ditos azeotrópicos, cujos diagramas temperatura-composição apresentam um máximo (azeótropo positivo) ou, um mínimo (azeótropo negativo), na curva de ebulição (Figura 24.7). O primeiro comportamento (Figura 24.7a) corresponde a um desvio negativo à lei de Raoult e resulta do facto de interações favoráveis entre as moléculas dos dois componentes reduzirem a pressão de vapor da mistura abaixo do valor correspondente a uma solução ideal A. São exemplo de sistemas desse tipo as misturas triclorometano/propanona e ácido nítrico/água. O comportamento da (Figura 24.7b) indica que as interações (A, B) são desfavoráveis e, portanto, que a mistura é mais volátil do que o esperado com base na lei de Raoult. Os exemplos deste tipo incluem os sistemas dioxano/água e etanol/água.

A existência de um máximo ou mínimo num diagrama temperatura-composição tem consequências importantes em termos de destilação fracionada, pois conforme se pode deduzir da Figura 24.7, uma mistura com composição azeotrópica não pode ser separada por destilação.

Consideremos, em primeiro lugar, o caso ilustrado na Figura 24.7a:

- Uma mistura de composição a_1 (à direita do máximo) é aquecida à ebulição.
- A temperatura de ebulição é atingida no ponto a_2 , e seu vapor (de composição a'_2) é mais rico no componente mais volátil A.
- Se esse vapor for removido, o líquido restante fica mais rico no componente B e a sua composição do desloca-se para a_3 .
- Levando esta nova mistura à ebulição, obtém-se um vapor de composição a'_3 , sendo de notar que as composições a_3 e a'_3 são mais semelhantes do que as do par original (os pontos a_3 e a'_3 estão mais próximos do que os pontos a_2 e a'_2).

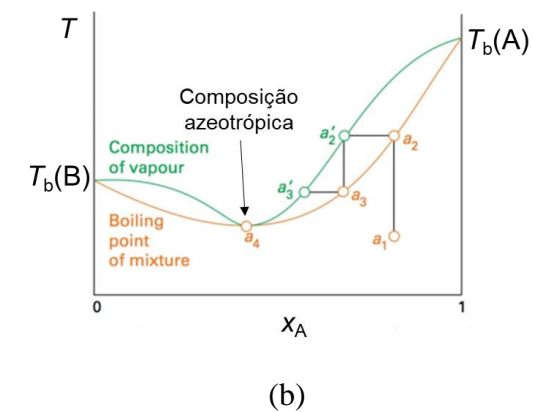
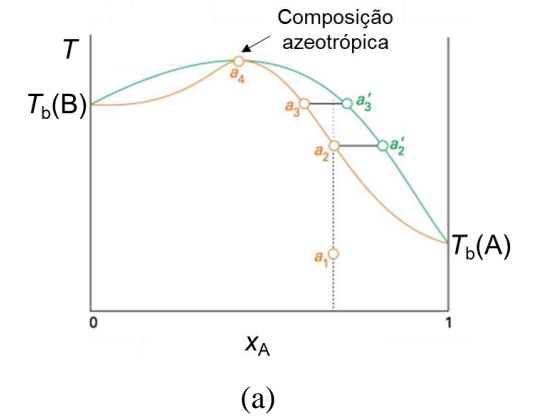


Figura 24.7. Diagramas temperatura-composição para (a) azeótropo positivo e (b) azeótropo negativo.

- Se esse vapor for removido, o líquido restante fica ainda mais rico no componente B e a sua composição do desloca-se para a_4 .
- Mas agora a composição do líquido e do vapor tornam-se idênticas.
- Nesta fase, a evaporação ocorre sem mudança de composição sendo impossível separar os dois componentes porque o vapor condensado retém a composição do líquido original.

Diz-se então que a mistura forma um **azeótropo**. O termo foi proposto em 1911 pelo químico inglês John Wade a partir das palavras Gregas ζέειν (ferver) e τρόπος (mudança) e do prefixo de negação α - (não), para originar o significado global “ferver sem modificação”. Um exemplo de azeótropo positivo é o sistema ácido clorídrico/água, em que a mistura azeotrópica corresponde a 80% de água (em massa) e pode ser mantida inalterada em ebulição a 108.6 °C.

O sistema mostrado de Figura 24.7b também é azeotrópico, mas de caráter diferente. Consideremos, neste caso que a mistura corresponde inicialmente à composição a_1 .

- A mistura entra em ebulição a_2 , originando um vapor de composição a'_2 .
- Este vapor condensa na coluna para dar um líquido de composição a_3 .
- Esse líquido atinge o equilíbrio com um vapor de composição a'_3 .

A continuação do fracionamento, desloca o vapor até composição azeotrópica em a_4 . Mas, uma vez atingido esse ponto, o vapor e o líquido mantêm a mesma composição e é impossível continuar a enriquecer o líquido no componente B. Um exemplo de azeótropo negativo é a mistura etanol/água (4% de água em massa) cuja temperatura de ebulição é 78 °C.

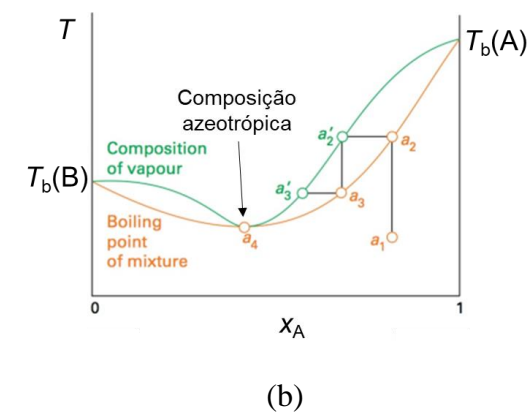
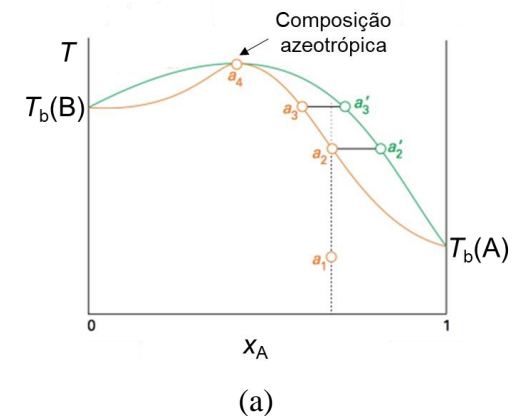


Figura 24.7. Diagramas temperatura-composição para (a) azeótropo positivo e (b) azeótropo negativo.

13.2. Diagramas líquido-líquido

Líquidos parcialmente miscíveis são aqueles que não se misturam em todas as proporções. A Figura 24.8 mostra um diagrama temperatura-composição típico para uma mistura binária deste tipo. A linha parabolóide marca a separação entre as zonas do diagrama em que o sistema é bifásico e monofásico.

Diagramas como o da Figura 24.8 podem ser obtidos experimentalmente usando uma montagem semelhante à da Figura 24.9. Consideremos que o recipiente contém inicialmente uma mistura líquida com composição e temperatura correspondentes ao ponto a_0 da Figura 24.8. Nestas condições os dois componentes não são completamente miscíveis e, assim que a mistura é colocada em agitação, as duas fases inicialmente separadas são dispersas, observando-se turvação. A temperatura é, em seguida aumentada até se observar o desaparecimento da turbidez, indicando que o sistema passou a ser monofásico (completamente miscível). Isto acontece à temperatura correspondente ao ponto a_1 . Repetindo a experiência para uma série de misturas diferentes é possível traçar a curva da Figura 24.8, que, como atrás mencionado marca a fronteira entre as zonas bifásica e monofásica.

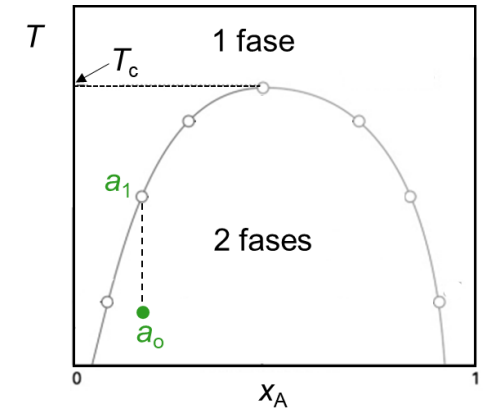


Figura 24.8. Diagrama temperatura-composição típico de uma mistura de líquidos parcialmente miscíveis.

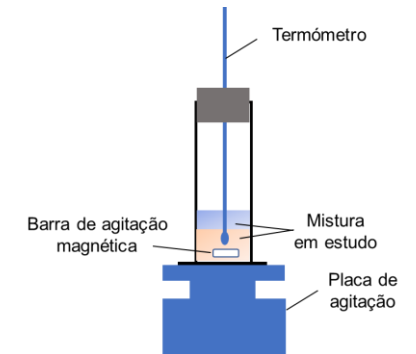


Figura 24.9. Montagem para obtenção de um diagrama temperatura-composição de uma mistura binária de líquidos parcialmente miscíveis.

É também possível analisar o comportamento de uma mistura de líquidos parcialmente miscíveis à medida que a sua composição vai variando, a temperatura constante. Consideremos o sistema hexano/nitrobenzeno, cujo diagrama está representado na Figura 24.10.

Suponhamos que inicialmente existe apenas hexano (hx) puro à temperatura T' ($x_N = 0$). Adicionando nitrobenzeno (N) o sistema permanecerá monofásico até ao ponto a' . A partir daí a amostra passa a ser constituída por duas fases em equilíbrio uma com a outra: a fase mais abundante com a composição do ponto a' é constituída por hexano saturado com nitrobenzeno; a menos abundante representada pelo ponto a'' é composta por uma pequena quantidade de nitrobenzeno saturado com hexano. Tal como no caso do equilíbrio líquido-vapor, também aqui a linha que une os pontos a e a' é denominada **tie line**. As abundâncias relativas das duas fases são dadas pela **regra da alavanca**, já referida a propósito do diagrama de equilíbrio líquido-vapor e deduzida no parágrafo seguinte:

$$\frac{\text{Quantidade da fase com composição } a'}{\text{Quantidade da fase com composição } a''} = \frac{l'}{l''}$$

Continuando a adicionar nitrobenzeno a composição global da mistura move-se para a direita no diagrama de fases, mas as composições das duas fases em equilíbrio permanecem iguais a a' e a'' . No entanto, nesse processo, a quantidade da fase a'' vai aumentando à custa da diminuição da fase a' , de acordo com a regra da alavanca. Quando a composição global da mistura atinge o ponto a'' , a quantidade de nitrobenzeno presente é suficiente para dissolver todo o hexano, e o sistema torna-se novamente monofásico.

Aumentando posteriormente a temperatura verifica-se que os pontos a' e a'' se vão aproximando, até que a T_c convergem num ponto. A temperatura T_c designa-se por **temperatura crítica de miscibilidade superior** e corresponde à temperatura mais elevada a que a separação de fases pode ser observada. Acima de T_c os dois componentes são totalmente miscíveis. Em termos moleculares, a miscibilidade aumenta com o aumento de temperatura, porque a agitação térmica das moléculas promove a mistura dos dois componentes. Em termos termodinâmicos, esse aumento deve-se ao facto a energia de Gibbs de mistura ir diminuindo, tornando-se negativa acima de T_c , independentemente da composição.

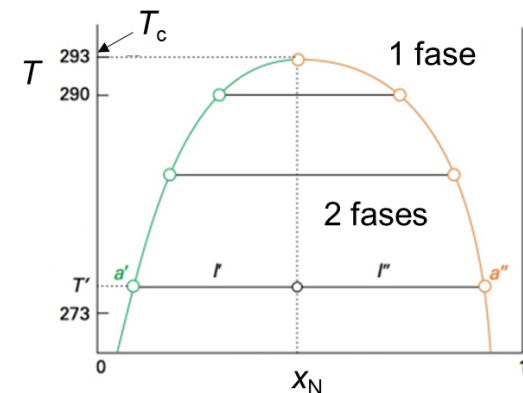


Figura 24.10. Diagrama temperatura-composição típico do sistema hexano (Hx)/nitrobenzeno (N).

Convém notar que o comportamento ilustrado nas Figuras 24.8 e 24.10 não é único. Alguns sistemas como, por exemplo trietilamina/água (Figura 24.11) apresentam uma **temperatura crítica de miscibilidade inferior**, abaixo da qual os componentes se misturam em todas as proporções e acima da qual se formam duas fases. Neste caso, os dois componentes são mais miscíveis a baixa temperatura, porque interatuam por ligação de hidrogénio formando um complexo. O aumento de temperatura conduz à dissociação desse complexo diminuindo a miscibilidade.

Há também sistemas, como nicotina/água, que possuem uma temperatura crítica de miscibilidade superior e outra inferior (figura 24.12). Neste caso a miscibilidade a baixa temperatura é também devida à formação de um complexo envolvendo uma ligação de hidrogénio entre a água e a nicotina. A miscibilidade diminui inicialmente com o aumento de temperatura devido à dissociação do complexo água-nicotina, observando-se então duas fases. Porém, volta a subir a temperaturas mais elevadas, pois o efeito da agitação térmica sobrepõe-se ao da dissociação do complexo.

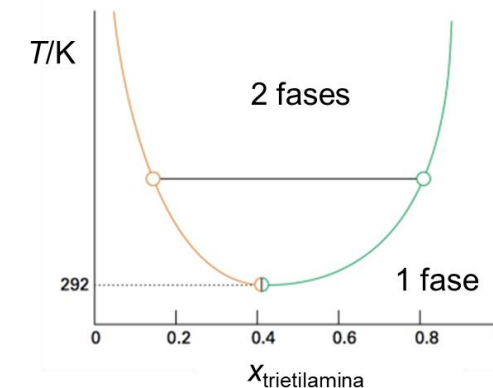


Figura 24.11. Diagrama temperatura-composição do sistema água/trietilamina.

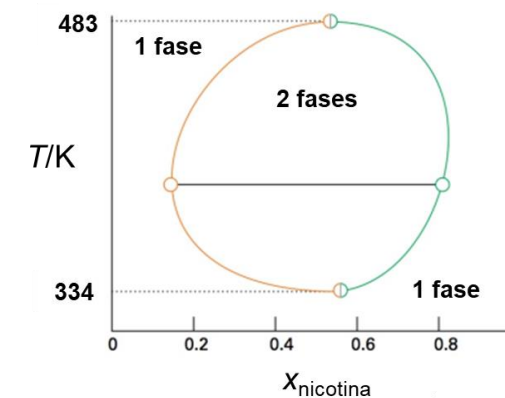


Figura 24.12. Diagrama temperatura-composição do sistema água/nicotina.

13.3. Regra da alavanca

A regra da alavanca foi mencionada tanto a propósito de diagramas de fase líquido-vapor como líquido-líquido. Na verdade aplica-se à zona bifásica de qualquer tipo de diagrama de fases $T-x$.

Consideremos a Figura 24.13 e seja:

- n o número total de moléculas na amostra.
- n' o número total de moléculas na fase α .
- n'' o número total de moléculas na fase β .

Então:

$$n = n' + n'' \quad (24.2)$$

Seja ainda

- x_A a fração molar total de A na amostra.
- x_A' a fração molar total de A na fase α .
- x_A'' a fração molar total de A na fase β .

Então:

$$n x_A = n' x_A' + n'' x_A'' \quad (24.3)$$

uma vez que o número total de moléculas A na amostra ($n x_A$) tem que ser igual à quantidade total de A distribuída pelas duas fases ($n' x_A' + n'' x_A''$).

Multiplicando a equação (24.2) por x_A vem:

$$n x_A = n' x_A + n'' x_A \quad (24.4)$$

igualando (24.3) e (24.4) obtém-se:

$$n' x_A' + n'' x_A'' = n' x_A + n'' x_A \quad (24.5)$$

e rearranjando (24.5) conclui-se que:

$$n' \underbrace{(x_A - x_A')}_{l'} = n'' \underbrace{(x_A'' - x_A)}_{l''} \quad (24.6)$$

$$n' l' = n'' l''$$

$$\frac{n'}{n''} = \frac{l''}{l'} \quad (24.7)$$

ou seja:

$$\frac{\text{Quantidade da fase com composição } a'}{\text{Quantidade da fase com composição } a''} = \frac{l''}{l'}$$

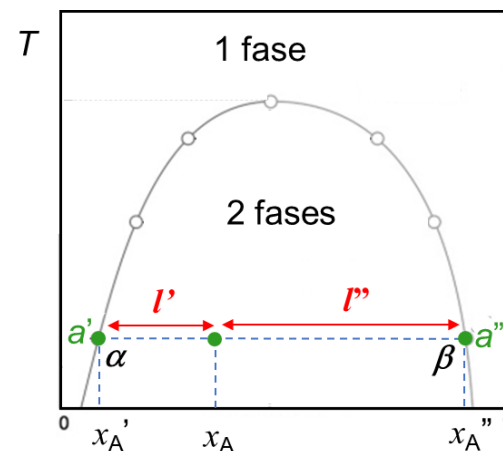


Figura 24.10. Regra da alavanca

13.4. Diagramas sólido-líquido

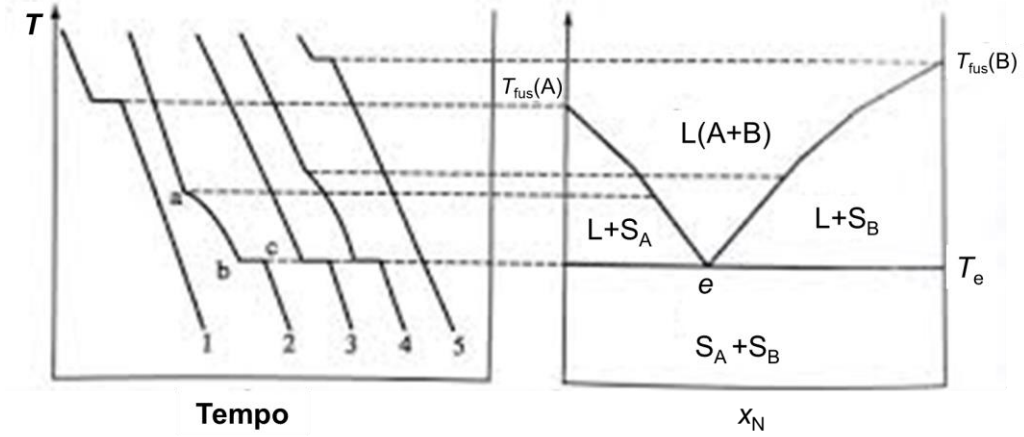


Figura 24.11. (a) curvas de arrefecimento e sua relação com (b) um diagrama de fases sólido-líquido. O ponto e designa-se por ponto eutético.

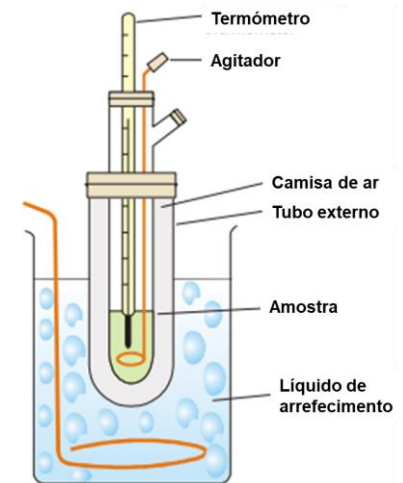


Figura 24.12. Sistema para determinação de diagramas de fases sólido-líquido.

