

EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS SIMPLES A REGRA DAS FASES

1. CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO

“O potencial químico de cada constituinte deve possuir o mesmo valor em todos os pontos do sistema (para sistema em equilíbrio)”

Se uma substância estiver presente em várias fases, seu potencial químico deve ter o mesmo valor em todas as fases.

Exemplo: $\text{água}(g) = \text{água}(l) \quad (\mu_{\text{água}})_v = (\mu_{\text{água}})_l$

Se o sistema for constituído por apenas um componente: $\mu = G/n$. Dividindo a equação fundamental $[dG = -SdT + VdP]$ por n :

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \quad (1)$$

Onde:

$$\text{Entropia molar: } -\bar{S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad (2a)$$

$$\text{Volume molar: } \bar{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \quad (2b)$$

As derivadas que aparecem nas equações (2a) e (2b) dão os coeficientes angulares das curvas de μ em função de T e μ em função de p , respectivamente.

2. ESTABILIDADE DAS FASES FORMADAS POR UMA SUBSTÂNCIA PURA – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Para as três fases de uma substância temos:

De acordo com o Terceiro Princípio da Termodinâmica, a entropia de uma substância é sempre positiva. Assim, na equação (2a), $(\partial \mu / \partial T)_p$ é sempre negativa. O gráfico de μ em função de T , a pressão constante, é uma curva de coeficiente angular negativo.

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{sólido}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{sólido}} \quad \left(\frac{\partial \mu_{\text{líquido}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{líquido}} \quad \left(\frac{\partial \mu_{\text{gás}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{gás}} \quad (3)$$

$$\bar{S}_{\text{gás}} \gg \bar{S}_{\text{líquido}} > \bar{S}_{\text{sólido}} \quad (4)$$

“A fase que apresenta o potencial químico mais baixo é a mais estável”

Representando em um gráfico, mostrado a seguir, a reta S para o estado sólido apresenta inclinação ligeiramente negativa, a reta L para o estado líquido possui coeficiente angular ligeiramente

mais negativo e a curva G, para o estado gasoso, apresenta coeficiente angular com grande valor negativo.

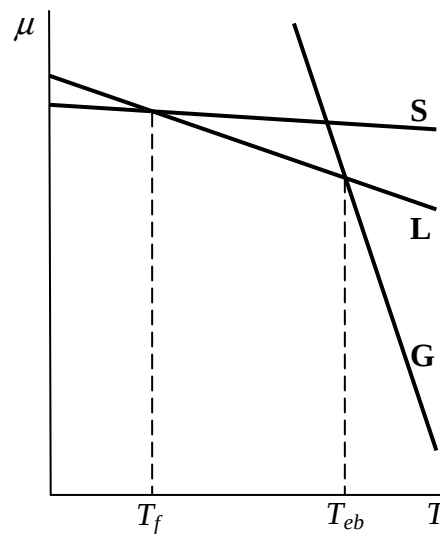


Figura 1 - μ em função de T a pressão constante

Na Figura 1, na interseção entre as curvas S e L, $\mu_{sólido} = \mu_{líquido}$ e há equilíbrio entre as fases sólido e líquido. A temperatura neste ponto é a temperatura de fusão.

Da mesma forma, gás e líquido existem em equilíbrio nas condições indicadas pelo ponto de interseção entre as curvas G e L, na temperatura de ebulição.

Para temperaturas inferiores a T_f , a fase que apresenta menor valor de μ é a fase sólida, que é a mais estável. Entre T_f e T_{eb} a fase que apresenta menor potencial químico e que é a mais estável é a fase líquida. Para temperaturas superiores a T_{eb} a fase gasosa é a mais estável.

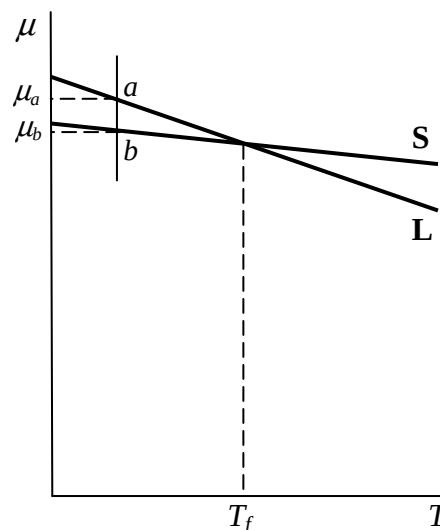


Figura 2 - μ em função de T a pressão constante

Na Figura 2, se o líquido estivesse presente em um sistema numa temperatura inferior a T_f , o potencial químico do líquido teria valor μ_a maior que o potencial químico do sólido μ_b e o líquido se congelaria espontaneamente a essa temperatura pois isso acarretaria a diminuição da energia de Gibbs.

3. VARIAÇÃO DAS CURVAS $\mu = f(T)$ COM A PRESSÃO

Da Equação (2b), $\bar{V} = (\partial\mu/\partial p)_T$, que pode ser escrita como $d\mu = \bar{V}dp$, se a pressão diminui, dp é negativo, $\bar{V}$ é positivo e $d\mu$ diminui. O potencial químico decresce proporcionalmente ao volume da fase.

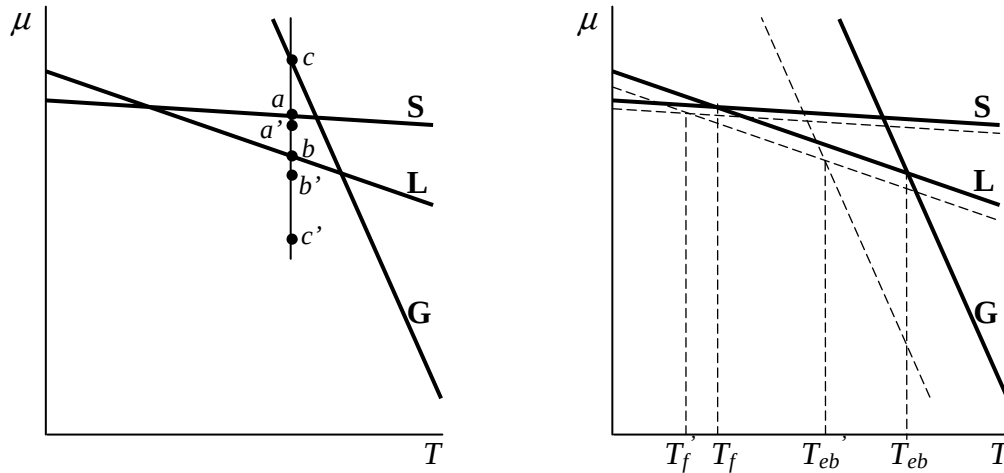


Figura 3 – Efeito da pressão nos pontos de fusão e ebulição. As linhas contínuas correspondem a uma pressão alta e as linhas tracejadas correspondem a uma pressão baixa

Quando a pressão diminui o potencial químico também diminui:

- ✓ Sólidos e líquidos: pequena variação de volume
- ✓ Gases: grande variação de volume (logo, maior variação de μ)

Conclui-se que:

- ✓ Quando varia a pressão, alteram-se as temperaturas de fusão e de ebulição de uma substância.
- ✓ A temperatura de ebulição é muito maior que a temperatura de fusão.
- ✓ Se a pressão for reduzida a um valor suficientemente baixo de forma que a temperatura de ebulição se torne menor que a temperatura de fusão, o líquido não possuirá estabilidade e ocorre a sublimação do sólido.

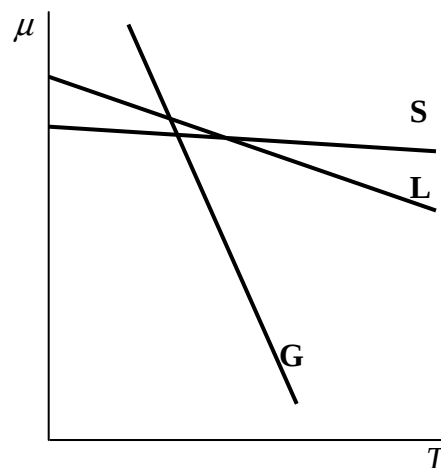


Figura 4 – μ em função de T para uma substância que sublima

A pressão abaixo da qual ocorre sublimação pode ser determinada pela equação conhecida como Regra de Trouton:

$$\ln p = -10,8 \left(\frac{T_{eb} - T_f}{T_f} \right) \quad (5)$$

4. A EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

Para duas fases α e β de uma substância pura, a condição de equilíbrio é:

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \quad (6)$$

Se a pressão variar: $p \Rightarrow p + dp$, a temperatura de equilíbrio muda: $T \Rightarrow T + dT$ e cada potencial químico muda: $\mu \Rightarrow \mu + d\mu$.

Então, no estado $T + dT$ e $p + dp$, no equilíbrio:

$$\mu_\alpha(T, p) + d\mu_\alpha = \mu_\beta(T, p) + d\mu_\beta \quad (7)$$

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \quad (8)$$

Explicitando cada $d\mu$ em termos de dp e dT mediante a equação fundamental:

$$\begin{aligned} d\mu_\alpha &= -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP \quad \text{e} \quad d\mu_\beta = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP \\ -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP &= -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP \end{aligned} \quad (9)$$

Se a transformação for $\alpha \rightarrow \beta$ então:

$$\Delta S = \bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha \quad \text{e} \quad \Delta V = \bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha$$

Equação de Clapeyron	$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{ou}$ $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$	(10)
		(11)

A equação de Clapeyron mostra a dependência da temperatura de equilíbrio com a pressão, pois a posição do ponto de interseção das retas representativas das duas fases depende da pressão ou a variação da temperatura de equilíbrio com a temperatura.

Essa equação permite esquematizar o diagrama da pressão de equilíbrio em função da temperatura para qualquer transformação de fase.

5. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Aplicando a equação de Clapeyron à transformação sólido $\rightarrow$ líquido, temos:

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{líquido}} - \bar{S}_{\text{sólido}} = \Delta S_{fus}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{líquido}} - \bar{V}_{\text{sólido}} = \Delta V_{fus}$$

Na temperatura de equilíbrio, a transformação é reversível, $\Delta G = 0$.

Assim: $\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus}/T$.

A transformação de sólido para líquido envolve absorção de calor, logo ΔH_{fus} é sempre positivo, então:

ΔS_{fus} é positivo para todas as substâncias

A quantidade $\Delta V_{fusão}$ pode ser tanto positiva quando negativa, conforme a densidade do sólido seja maior ou menor que a do líquido:

$$\Delta V_{fus} \text{ é positivo para a maioria das substâncias}$$

$$\Delta V_{fus} \text{ é negativo para algumas substâncias (exemplo: água)}$$

Ordinariamente, essas grandezas apresentam os seguintes valores:

$$\Delta S_{fus} = 8 \text{ a } 25 \text{ J/(K.mol)}$$

$$\Delta V_{fus} = \pm(1 \text{ a } 10) \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Como exemplo, suponha que $\Delta S_{fusão} = 16 \text{ J/(K.mol)}$ e $\Delta V_{fusão} = \pm 4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Teremos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{16 \text{ J/(K.mol)}}{\pm 4(10^{-6}) \text{ m}^3/\text{mol}} = \pm 4(10^6) \text{ Pa/K} = \pm 40 \text{ atm/K}$$

Inversamente, $dT/dp = \pm 0,02 \text{ K/atm}$. Este valor mostra que uma variação de 1 atm na pressão causa uma alteração de alguns centésimos de Kelvin no ponto de fusão. O coeficiente angular é elevado e a curva é quase vertical. Se dp/dT for positivo, a representação gráfica é a seguinte:

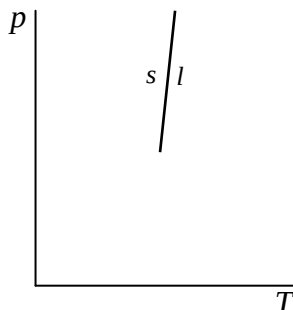


Figura 5 – Linha de equilíbrio Sólido-Líquido

6. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-GÁS

Aplicando a equação de Clapeyron à transformação líquido $\rightarrow$ gás, temos:

$$\Delta S = \bar{S}_{gás} - \bar{S}_{líquido} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{gás} - \bar{V}_{líquido} = \Delta V_{vap}$$

$$\Delta S_{vap} \text{ é positivo para todas as substâncias}$$

$$\Delta V_{vap} \text{ é positivo para todas as substâncias}$$

$$dp/dT \text{ é positivo para todas as substâncias}$$

Ordinariamente, essas grandezas apresentam os seguintes valores:

$$\Delta S_{vap} \approx 90 \text{ J/(K.mol)}$$

$$\Delta V_{fusão} = +20.000 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{90 \text{ J/(K.mol)}}{0,02 \text{ m}^3/\text{mol}} = 4000 \text{ Pa/K} = 0,04 \text{ atm/K}$$

A linha representativa do equilíbrio líquido-gás possui, sempre, um coeficiente angular positivo. Entretanto, ΔV depende fortemente da T e p , visto que o volume do gás depende de T e p . A inclinação da curva líquido-gás é menor que a inclinação da curva sólido-líquido.

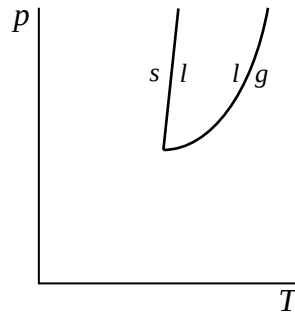


Figura 6 – Linhas de equilíbrio Sólido-Líquido e Líquido-Gás

Na Figura 6, a linha l-g é o lugar geométrico dos valores de pressão e temperatura em que o líquido e o gás coexistem em equilíbrio. Os pontos imediatamente à esquerda de l-g estão abaixo do ponto de ebulição e representam, assim, as condições em que o líquido é estável. Os pontos à direita de l-g representam as condições nas quais o gás é estável.

A interseção das curvas s-l e l-g correspondem à temperatura e pressão em que o sólido, líquido e gás coexistem, todos, em equilíbrio → **ponto triplo**.

7. EQUILÍBRIO SÓLIDO-GÁS

Aplicando a equação de Clapeyron à transformação sólido → gás, temos:

$$\Delta S = \bar{S}_{gás} - \bar{S}_{sólido} = \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{gás} - \bar{V}_{sólido} = \Delta V_{sub}$$

ΔS_{vap} é positivo para todas as substâncias ΔV_{vap} é positivo para todas as substâncias dp/dT é positivo para todas as substâncias
--

A inclinação da curva s-g é mais pronunciada no ponto triplo que a curva l-g. No ponto triplo,

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$$

Como ΔH_{sub} é maior que ΔH_{vap} , a inclinação da curva s-g é mais pronunciada que a inclinação da curva l-g.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V} \quad \text{e} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{\Delta H_{sub}}{T\Delta V}$$

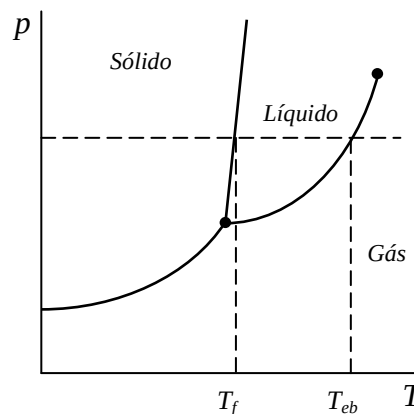


Figura 7 – Diagrama de fase para uma substância simples

8. DIAGRAMA DE FASE

O Diagrama de Fase do CO₂

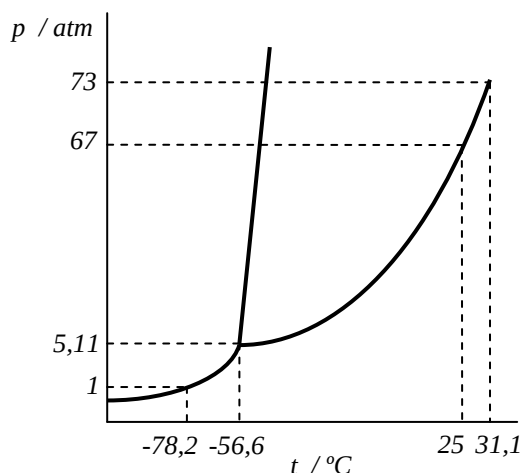
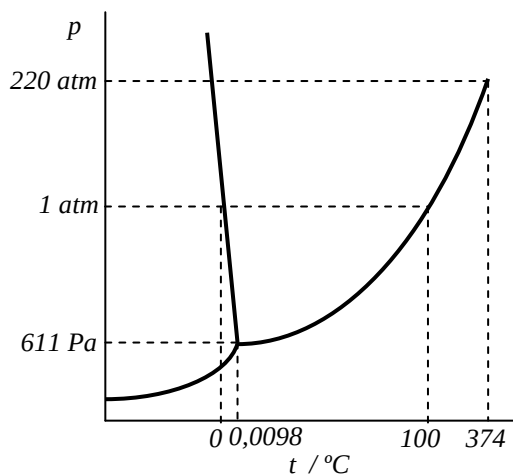


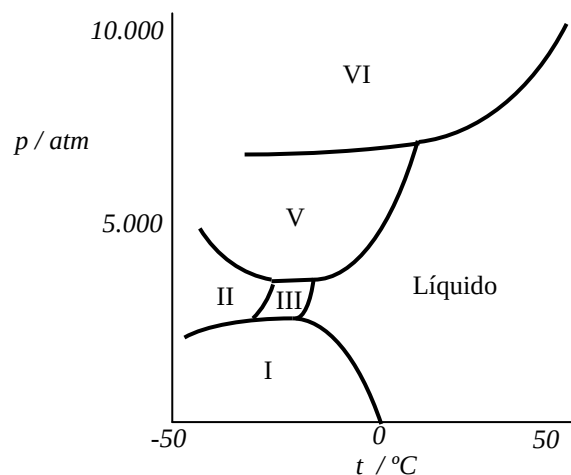
Figura 8 – Diagrama de fase para o CO₂

A linha sólido-líquido inclina-se ligeiramente para a direita, pois $\bar{V}_{líq} > \bar{V}_{sól}$. Nota-se que CO₂ líquido não é estável a pressões inferiores a 5 atm. Por esta razão, o “gelo seco” permanece seco sob as pressões atmosféricas ordinárias. Quando se confina o dióxido de carbono sob pressão em um cilindro a 25°C, o diagrama mostra que, a 67 atm, forma-se CO₂ líquido. Os cilindros comerciais de CO₂ contêm comumente líquido e gás em equilíbrio; a pressão no cilindro está em torno de 67 atm a 25°C.

O Diagrama de Fase da Água



(a)



(b)

Figura 9 – (a) Diagrama de fase da Água; (b) Diagrama de fase para a água a pressões altas

A Figura 9 (a) mostra o diagrama de fase da água a pressões moderadas. A linha sólido-líquido inclina-se, ligeiramente, à esquerda, visto que $\bar{V}_{líq} < \bar{V}_{sól}$. O ponto triplo encontra-se a 0,01°C e 611 Pa. O ponto de congelamento normal da água é 0,0002°C.

O Diagrama de Fase do Enxofre

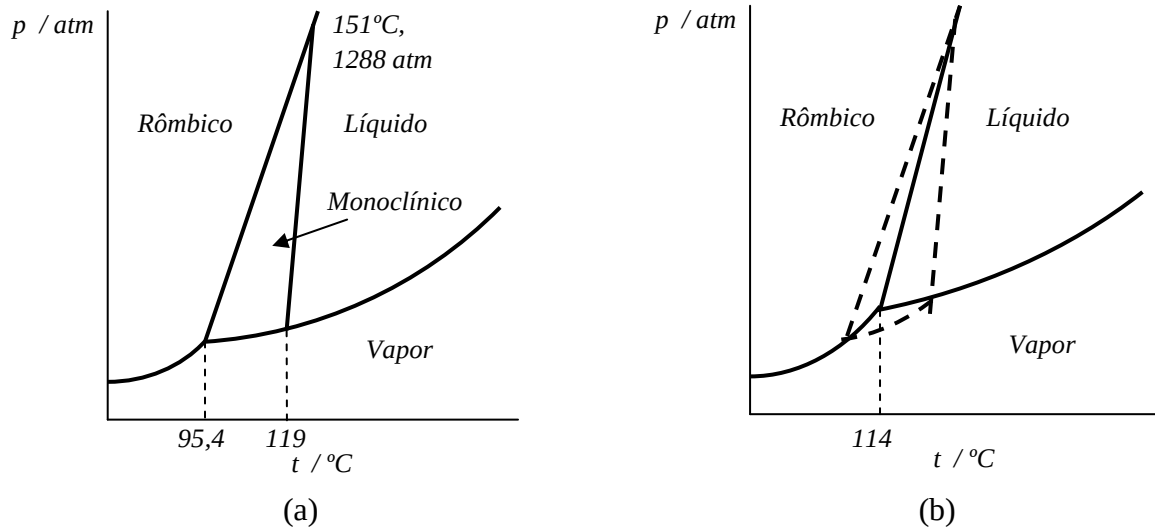


Figura 10 – Diagramas de fase para o enxofre

A Figura 10 mostra dois diagramas de fase para o enxofre. A forma estável do enxofre em temperaturas ordinárias e sob 1 atm de pressão é o enxofre rômbico que, quando aquecido lentamente, se transforma em enxofre monoclinico sólido a 95,4°C.

Na Figura 10 (a) existem três pontos triplos. As condições de equilíbrio são:

$$\text{a } 95,4^\circ\text{C: } \mu_{ro} = \mu_{mono} = \mu_{gás}$$

$$\text{a } 119^\circ\text{C: } \mu_{mono} = \mu_{líq} = \mu_{gás}$$

$$\text{a } 151^\circ\text{C: } \mu_{ro} = \mu_{mono} = \mu_{líq}$$

9. A INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

Equilíbrio Sólido-Líquido

Nesse caso a equação de Clapeyron fica:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}}$$

Então:

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_f}^{T'_f} \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \frac{T'_f}{T_f} \quad (12)$$

Onde T'_f é o ponto de fusão sob a pressão p_2 e T_f é o ponto de fusão sob a pressão p_1 . Como $T'_f - T_f$ é geralmente muito pequeno, o logaritmo pode ser desenvolvido da seguinte forma:

$$\ln \left(\frac{T'_f}{T_f} \right) = \ln \left(\frac{T_f + T'_f - T_f}{T_f} \right) = \ln \left(1 + \frac{T'_f - T_f}{T_f} \right) \approx \frac{T'_f - T_f}{T_f}$$

Torna-se:

$$\Delta p = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \frac{\Delta T}{T_m} \quad (13)$$

Onde ΔT é o aumento do ponto de fusão correspondente ao aumento de pressão Δp .

Equilíbrio entre a Fase Condensada e o Gás

Para o equilíbrio entre uma fase condensada, sólida ou líquida, com o vapor, temos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_c)}$$

onde ΔH é o calor de vaporização molar do líquido ou o calor de sublimação do sólido e $\bar{V}_c$ é o volume molar do sólido ou do líquido. Na maioria dos casos, $\bar{V}_g - \bar{V}_c \approx \bar{V}_g$ e isto, admitindo-se que o gás seja ideal, equivale a RT/p . Dessa forma, a equação fica:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (14)$$

que é conhecida como Equação de Clausius-Clapeyron. Esta equação relaciona a pressão de vapor do líquido (ou sólido) com o calor de vaporização (ou sublimação) e a temperatura. Integrando entre dois limites, admitindo que ΔH seja independente da temperatura, obtém-se que:

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^p d \ln p &= \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \\ \ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0} \end{aligned} \quad (15)$$

onde p_0 é a pressão de vapor a T_0 e p é a pressão de vapor a T .

$$\begin{aligned} \ln p &= \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT} \\ \log_{10} p &= \frac{\Delta H}{2,303RT_0} - \frac{\Delta H}{2,303RT} \end{aligned} \quad (16)$$

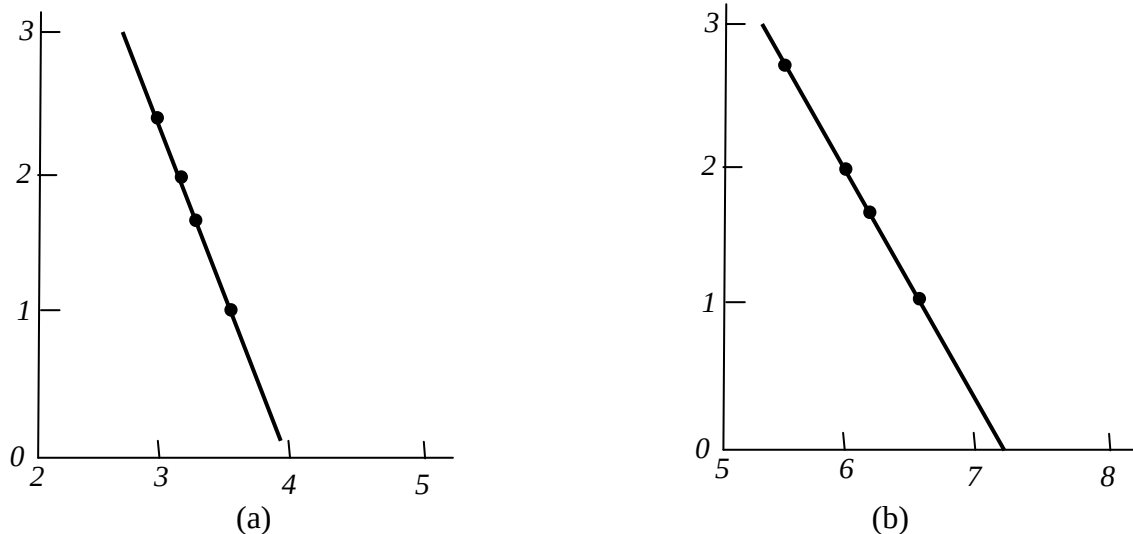


Figura 11 – (a) $\log_{10} p / \text{mmHg}$ contra $1/T$ para água; (b) $\log_{10} p / \text{mmHg}$ contra $1/T$ para CO_2 sólido.