

CAPÍTULO 2 - 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”

ex.: $\text{água(g)} = \text{água(l)}$ $(\mu_{\text{água}})_l = (\mu_{\text{água}})_v$

Se o sistema é constituído por um só componente, $\mu = G/n$

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

Relembrando

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (2 \text{ a,b})$$

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

Para as três fases de uma substância temos

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

$$\bar{S}_{\text{gás}} \gg \bar{S}_{\text{líq.}} > \bar{S}_{\text{sólido}}$$

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

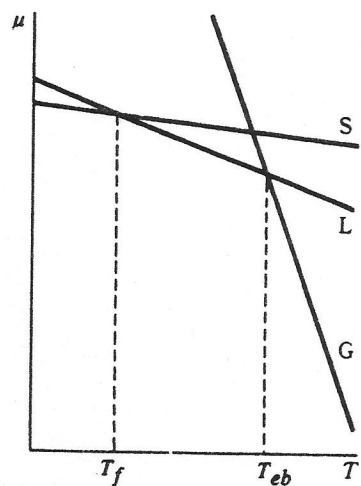


Fig. 1 μ contra T , a pressão constante.

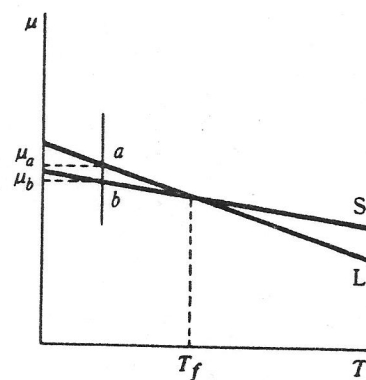


Fig. 2 μ contra T , a pressão constante.

3 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

$$d\mu = \bar{V} dP \quad (4)$$

Quando a pressão diminui $\equiv \mu$ diminui

“O potencial químico decresce proporcionalmente ao volume da fase”

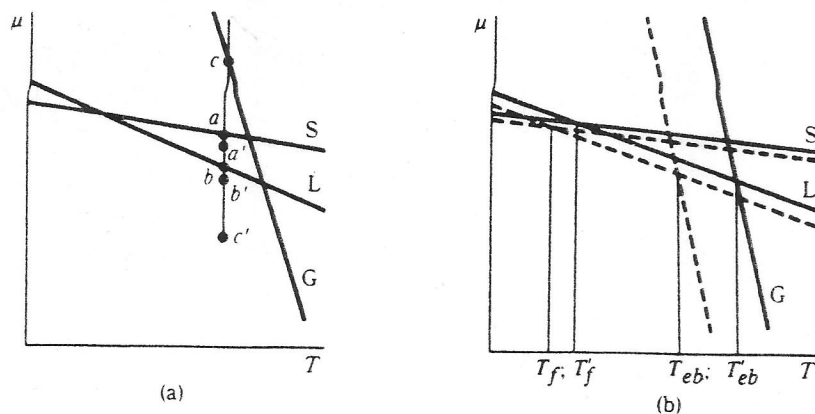


Fig. 3 Efeito da pressão nos pontos de fusão e ebulição. As linhas contínuas correspondem a uma pressão alta e as tracejadas a uma pressão baixa.

Quando a pressão diminui o potencial químico também diminui:

- sólidos e líquidos: pequena variação de volume
- gases: grande variação de volume (logo, > variação do μ)

CONCLUSÕES:

1- A ΔP altera a $T_{\text{fusão}}$ e a $T_{\text{ebulição}}$ de uma substância

2- A $\Delta T_{\text{ebulição}}$ é muito maior que a $\Delta T_{\text{fusão}}$

3- Se a pressão for reduzida a um valor suficientemente baixo ($T_{\text{ebulição}} < T_{\text{fusão}}$) o líquido não possuirá estabilidade em T nenhuma e então verifica-se a **SUBLIMAÇÃO** do sólido.

4- A $P(\text{atm})$ abaixo da qual se observa a **SUBLIMAÇÃO** pode ser avaliada:

$$\ln P = -10,8 \left(\frac{T_{\text{eb}} - T_f}{T_f} \right) \quad \text{REGRA DE TROUTON}$$

Evidentemente existe uma pressão na qual as três curvas se interceptam a uma mesma temperatura. Esta pressão e temperatura definem o *ponto triplo*; todas as três fases coexistem em equilíbrio no ponto triplo.

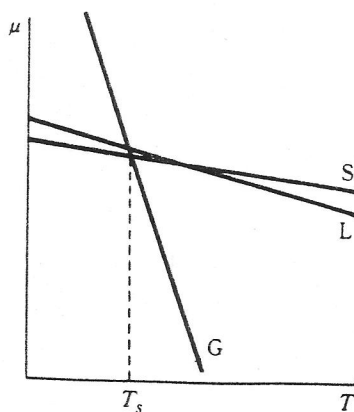


Fig. 12.4 μ contra T para uma substância que sublima.

4 - A EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

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

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) \quad (5)$$

se a P variar: $P \Rightarrow P + dP$
e a T de equilíbrio: $T \Rightarrow T + dT$

$$\mu_{\alpha}(T, p) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T, p) + d\mu_{\beta} \quad (6)$$

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}. \quad (7)$$

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

$$d\mu_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dp \quad d\mu_{\beta} = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dp.$$

$$-\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dp = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dp. \quad (8)$$

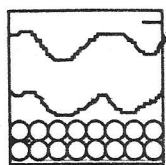
Se a transformação for $\alpha \rightarrow \beta$, então $\Delta S = \bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}$ e $\Delta V = \bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}$,
forma

Eq. de Clapeyron $\Rightarrow \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$

(9)

(10)

5 - EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO



S → L

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

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

Na fusão temos um equilíbrio entre duas fases:

portanto $\Delta G = 0$, assim $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T$

como $\Delta H_f > 0$ (necessita de calor) $\Rightarrow \Delta S_f > 0$

$\Delta \bar{V}_f > 0$ para a maioria das substâncias

mas para algumas como a água $\Delta \bar{V}_f < 0$ ($\bar{V}_{\text{sol}} > \bar{V}_{\text{liq}}$)

Da equação de Clapeyron:

Estas grandezas ordinariamente apresentam os seguintes valores

$$\Delta S_{\text{fus}} = 8 \text{ a } 25 \text{ J/(K mol)} \quad \Delta V_{\text{fus}} = \pm (1 \text{ a } 10) \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Exemplificando, admitamos que $\Delta S_{\text{fus}} = 16 \text{ J/(K mol)}$ e $\Delta V_{\text{fus}} = \pm 4 \text{ cm}^3/\text{mol}$; a linha de equilíbrio sólido-líquido terá, dessa forma,

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

Inversamente, $dT/dp = \pm 0,02 \text{ K/atm}$.

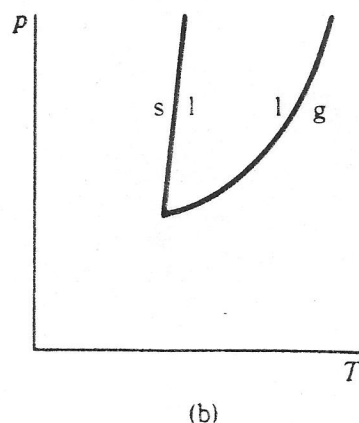
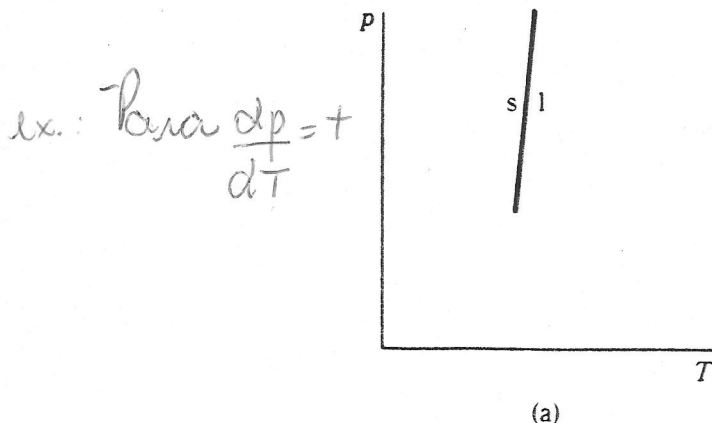


Fig.5 Linhas de equilíbrio. (a) Sólido-líquido. (b) Líquido-vapor.

6 - EQUILÍBRIO ENTRE FASES CONDENSADAS E GÁS

a - LÍQUIDO-GÁS



A aplicação da equação de Clapeyron à transformação líquido $\rightarrow$ gás nos fornece

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gás}} - \bar{S}_{\text{líq.}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \quad \text{é} + \quad (\text{todas as substâncias}),$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gás}} - \bar{V}_{\text{líq.}} \quad \text{é} + \quad (\text{todas as substâncias}),$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{é} + \quad (\text{todas as substâncias})$$

A linha representativa do equilíbrio líquido-gás possui, sempre, um coeficiente angular positivo. A T e p ordinárias

$$\Delta S \approx +90 \text{ J/K mol} \quad \Delta V \approx +20,000 \text{ cm}^3 = 0,02 \text{ m}^3.$$

Entretanto, ΔV depende fortemente de T e p , visto que $V_{\text{gás}}$ depende fortemente de T e p . A inclinação da curva líquido-gás é pequena comparada à inclinação da curva sólido-líquido:

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

b- SÓLIDO-GÁS



Para a transformação sólido $\rightarrow$ gás, temos

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gás}} - \bar{S}_{\text{sólido}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T} \quad \text{é} + \quad (\text{todas as substâncias}),$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gás}} - \bar{V}_{\text{sólido}} \quad \text{é} + \quad (\text{todas as substâncias}),$$

e a equação de Clapeyron fica

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{é} + \quad (\text{todas as substâncias}).$$

A inclinação da curva s-g é mais pronunciada no ponto triplo do que a da curva l-g. No ponto triplo, $\Delta H_{\text{sub.}} = \Delta H_{\text{fus.}} + \Delta H_{\text{vap.}}$. Então,

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

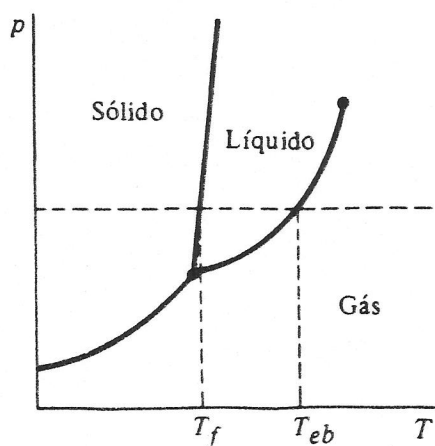


Fig. 6 Diagrama de fase para uma substância simples.

7 - DIAGRAMA DE FASE

O Diagrama de Fase do CO_2

O diagrama para o dióxido de carbono aparece esquematizado na Fig. 7. A linha sólido-líquido inclina-se ligeiramente para a direita, pois $\bar{V}_{\text{liq.}} > \bar{V}_{\text{sól.}}$. Notemos que o CO_2 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 CO_2 líquido. Os cilindros comerciais de CO_2 contêm comumente líquido e gás em equilíbrio; a pressão no cilindro está em torno de 67 atm a 25°C .

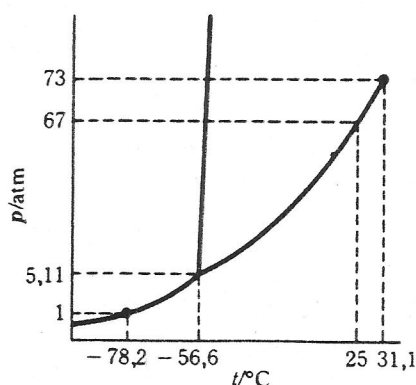


Fig. 7 Diagrama de fase para o CO_2 .

O Diagrama de Fases da Água

A Fig. 8 é o diagrama de fase da água sob pressões moderadas. A linha sólido-líquido inclina-se, ligeiramente, à esquerda, visto que $\bar{V}_{\text{liq.}} < \bar{V}_{\text{sól.}}$. O ponto triplo encontra-se a $0,01^\circ\text{C}$ e 611 Pa. O ponto de congelação normal da água é $0,0002^\circ\text{C}$.

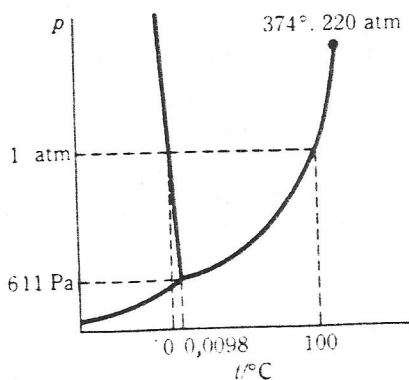


Fig. 8 Diagrama de fase para a água.

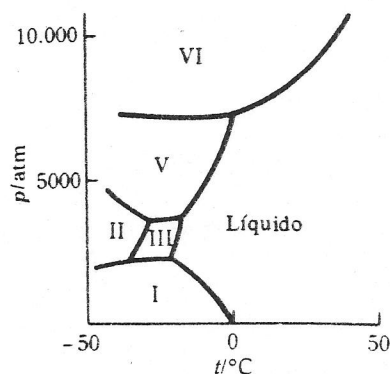


Fig. 9 Diagrama de fase para a água a pressões altas. (Baseado na *International Critical Tables of Numerical Data*, com permissão da National Academy of Sciences.)

O Diagrama de Fase do Enxofre

A Fig. 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 rômboico que, quando aquecido lentamente, se transforma em enxofre monoclinico sólido a 95,4°C

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

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

$$\text{a } 119^\circ\text{C}; \quad \mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{líq.}} = \mu_{\text{gás}},$$

$$\text{a } 151^\circ\text{C}; \quad \mu_{\text{ro}} = \mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{líq.}}$$

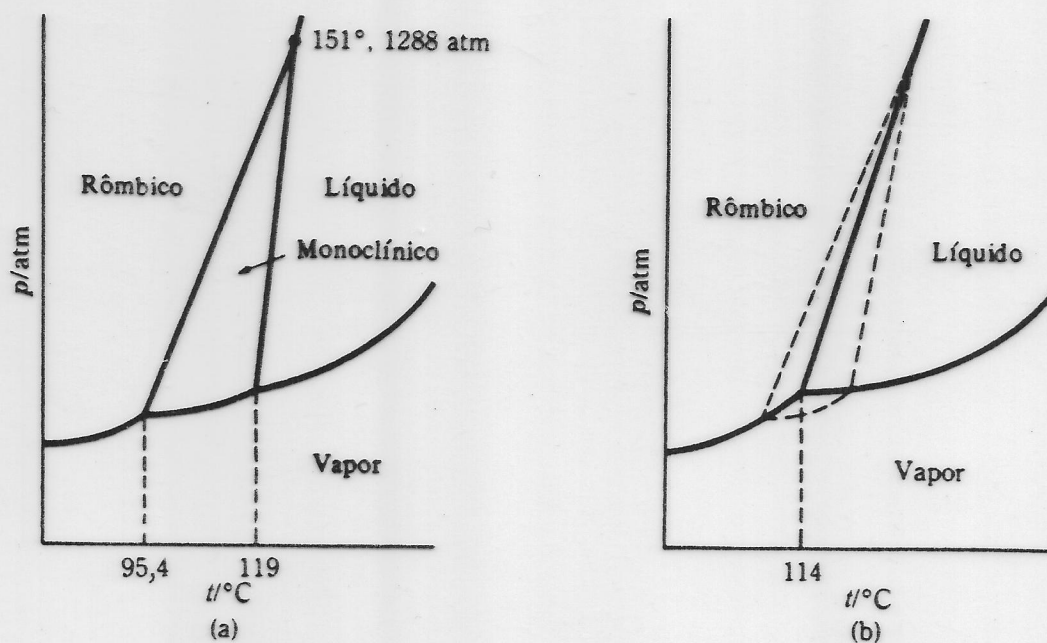


Fig. 10 Diagrama de fase para o enxofre.

A INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

1 Equilíbrio Sólido-Líquido

Neste caso a equação de Clapeyron fica

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

Então

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

Se ΔH_{fus} e ΔV_{fus} forem aproximadamente independentes de T e p , a integração levará a

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \ln \frac{T'_f}{T_f}, \quad (11)$$

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

$$\Delta p = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \frac{\Delta T}{T_m}, \quad (12)$$

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

2 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

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (13)$$

que é conhecida por equação de Clausius-Clapeyron. Esta 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

$$\int_{p_0}^p d \ln p = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT,$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0}, \quad (14)$$

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

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad \log_{10} p = \frac{\Delta H}{2,303RT_0} - \frac{\Delta H}{2,303RT}. \quad (15)$$

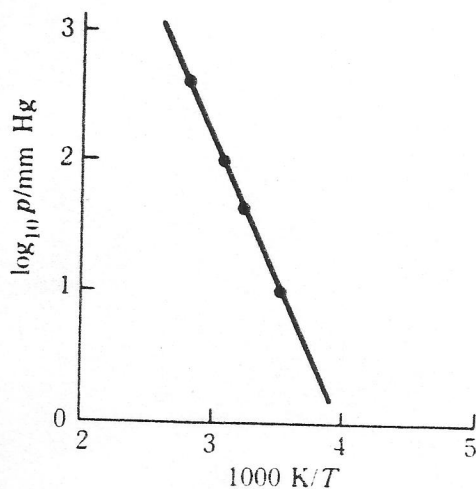


Fig. 12.11 $\log_{10} p/(\text{mmHg})$ contra $1/T$ para a água.

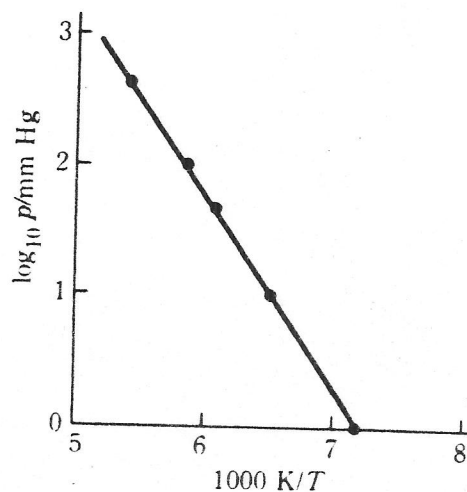


Fig. 12.12 $\log_{10} p/(\text{mmHg})$ contra $1/T$ para o CO_2 sólido.

PROBLEMAS

- 12.1 O gelo seco tem uma pressão de vapor de 1 atm a $-72,2^{\circ}\text{C}$ e 2 atm a $-69,1^{\circ}\text{C}$. Calcule o ΔH de sublimação para o gelo seco.
- 12.2 A pressão de vapor do bromo líquido, a $9,3^{\circ}\text{C}$, é 100 torr. Se o calor de vaporização é 30.910 J/mol , calcule o ponto de ebulição do bromo.
- 12.3 A pressão de vapor do éter dietílico é 100 torr a $-11,5^{\circ}\text{C}$ e 400 torr a $17,9^{\circ}\text{C}$. Calcule
- o calor de vaporização;
 - o ponto de ebulição normal e o ponto de ebulição numa cidade onde a pressão barométrica seja de 620 torr;
 - a entropia de vaporização no ponto de ebulição;
 - o ΔG° de vaporização a 25°C .
- 12.4 O calor de vaporização da água é 40.670 J/mol no seu ponto de ebulição normal, 100°C . Numa cidade onde a pressão barométrica é de 620 torr,
- qual o ponto de ebulição da água?
 - Qual é o ponto de ebulição sob uma pressão de 3 atm?
- 12.5 A 25°C , $\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228,589 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237,178 \text{ kJ/mol}$. Qual a pressão de vapor da água a $298,15 \text{ K}$?
- 12.6 As pressões de vapor do sódio líquido são

p/Torr	1	10	100
$t/^{\circ}\text{C}$	439	549	701

A partir destes dados determine, graficamente, o ponto de ebulição, o calor de vaporização e a entropia de vaporização no ponto de ebulição para o sódio líquido.

- 12.7 O naftaleno, C_{10}H_8 , funde a $80,0^{\circ}\text{C}$. Se a pressão de vapor do líquido é 10 torr a $85,8^{\circ}\text{C}$ e 40 torr a $119,3^{\circ}\text{C}$ e a do sólido é 1 torr a $52,6^{\circ}\text{C}$, calcule
- ΔH_{vap} do líquido, o ponto de ebulição e ΔS_{vap} em T_{eb} ,
 - a pressão de vapor no ponto de fusão.
 - Admitindo que as temperaturas do ponto de fusão e do ponto triplo sejam as mesmas, calcule ΔH_{sub} do sólido e ΔH_{fus} ;
 - Qual deve ser a temperatura para que a pressão de vapor do sólido seja inferior a 10^{-5} torr?
- 12.8 O iodo ferve a $183,0^{\circ}\text{C}$ e a sua pressão de vapor, a $116,5^{\circ}\text{C}$, é de 100 torr. Se $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ} = 15,65 \text{ kJ/mol}$ e a pressão de vapor do sólido é 1 torr a $38,7^{\circ}\text{C}$, calcule
- a temperatura e a pressão no ponto triplo;
 - $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$;
 - $\Delta G_f^{\circ}(\text{I}_2, \text{g})$ a $298,15 \text{ K}$.
- 12.9 Para o amoníaco nós temos

$t/^{\circ}\text{C}$	4,7	25,7	50,1	78,9
p/atm	5	10	20	40

Faça um gráfico ou um ajuste por mínimos quadrados dos dados de $\ln p$ contra $1/T$ a fim de obter ΔH_{vap} e o ponto de ebulição normal.

- 12.10 a) Pela combinação da distribuição barométrica com a equação de Clausius-Clapeyron, deduza uma equação relacionando o ponto de ebulição de um líquido com a temperatura da atmosfera, T_a , e a altitude, h . Em (b) e (c) assuma $t_a = 20^\circ\text{C}$.
- b) Para a água, $t_{eb} = 100^\circ\text{C}$ a 1 atm e $\Delta H_{\text{vap}} = 40,670\text{ kJ/mol}$. Qual é o ponto de ebulição no topo do Monte Evans, onde $h = 4.346\text{ m}$?
- c) Para o éter dietílico, $t_{eb} = 34,6^\circ\text{C}$ a 1 atm e $\Delta H_{\text{vap}} = 29,86\text{ kJ/mol}$. Qual o seu ponto de ebulição no topo do Monte Evans?
- 12.11 a) A partir do ponto de ebulição T_{eb} de um líquido, admitindo que o líquido obedeça à regra de Trouton, calcule a pressão de vapor em qualquer temperatura T .
- b) O ponto de ebulição do éter dietílico é $34,6^\circ\text{C}$. Calcule a pressão de vapor a 25°C .
- 12.12 Para o enxofre, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 14,6\text{ J/K}$ por mol de S e, para o fósforo, $\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 22,5\text{ J/K}$ por mol de P. As fórmulas moleculares destas substâncias são S_8 e P_4 . Mostre que com o uso das fórmulas moleculares corretas, as entropias de vaporização teriam valores mais normais.
- 12.13 Deduza a Eq. (12.4).
- 12.14 Se o vapor for considerado um gás ideal, existirá uma relação simples entre a pressão de vapor p e a concentração $\bar{c}$ (moles/ m^3) no vapor. Considere um líquido em equilíbrio com o seu vapor. Deduza uma expressão que relacione $\bar{c}$ com a temperatura neste sistema.
- 12.15 Admitindo que o vapor é ideal e que ΔH_{vap} é independente da temperatura, calcule
- a concentração molar do vapor no ponto de ebulição T_{eb} do líquido.
 - Recorrendo aos resultados do Probl. 12.14, ache a expressão de T_H em termos de ΔH_{vap} e T_{eb} . A temperatura de Hildebrand, T_H , é a temperatura em que a concentração do vapor é $1/22,414\text{ mol/l}$.
 - A entropia de Hildebrand, $\Delta S_H = \Delta H_{\text{vap}}/T_H$, é razoavelmente constante para muitos líquidos normais. Se $\Delta S_H = 92,5\text{ J/K mol}$ mediante o resultado do item (b), calcule os valores de T_{eb} para vários valores de T_H . Construa o gráfico de T_H em função de T_{eb} . (Escolha os valores $T_H = 50, 100, 200, 300, 400\text{ K}$ para o cálculo de T_{eb} .)
 - Para os líquidos abaixo calcule ΔS_H e a entropia de Trouton, $\Delta S_T = \Delta H_{\text{vap}}/T_{eb}$. Note que ΔS_H é mais constante do que ΔS_T (Regra de Hildebrand).

Líquido	$\Delta H_{\text{vap}}/(\text{kJ/mol})$	T_{eb}/K
Argônio	6,519	87,29
Criptônio	9,029	119,93
Xenônio	12,640	165,1
Oxigênio	6,820	90,19
Metano	8,180	111,67
Dissulfeto de carbono	26,78	319,41

- 12.16 A densidade do diamante é $3,52\text{ g/cm}^3$ e a da grafita é $2,25\text{ g/cm}^3$. A 25°C a energia de Gibbs de formação do diamante, a partir da grafita, é $2,900\text{ kJ/mol}$. A 25°C , qual a pressão que deve ser aplicada para estabelecer o equilíbrio entre o diamante e a grafita?
- 12.17 A 1 atm de pressão o gelo funde a $273,15\text{ K}$. $\Delta H_{\text{fus}} = 6,009\text{ kJ/mol}$, densidade do gelo = $0,92\text{ g/cm}^3$, densidade do líquido = $1,00\text{ g/cm}^3$.
- $T = 272,8\text{ K} = -0,35^\circ\text{C}$
- Qual é o ponto de fusão do gelo a 50 atm de pressão?
 - A lâmina de um patim (de gelo) termina em forma de faca em cada lado do patim. Se a largura da borda das facas é $0,025\text{ mm}$ e o comprimento do patim em contato com o gelo é de 75 mm , calcule a pressão exercida sobre o gelo por um homem que pese 65 kg .
 - Qual é o ponto de fusão do gelo sob esta pressão?