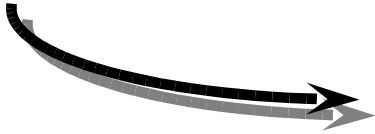


1. Conceitos fundamentais

Constituição e Diagramas de Fases

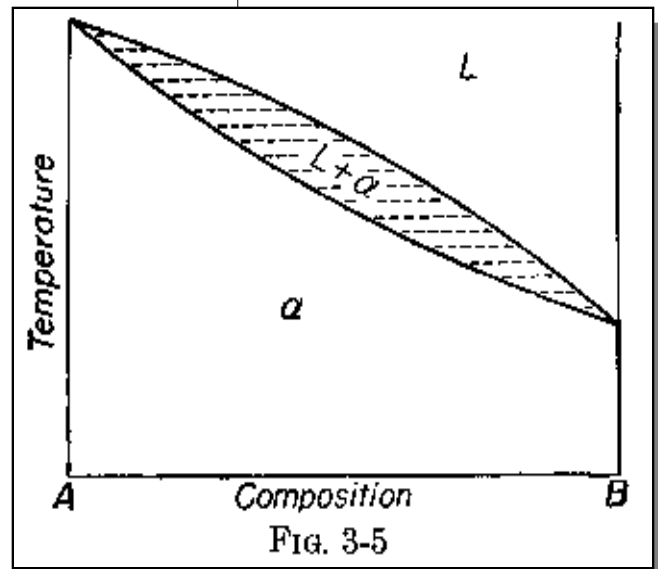
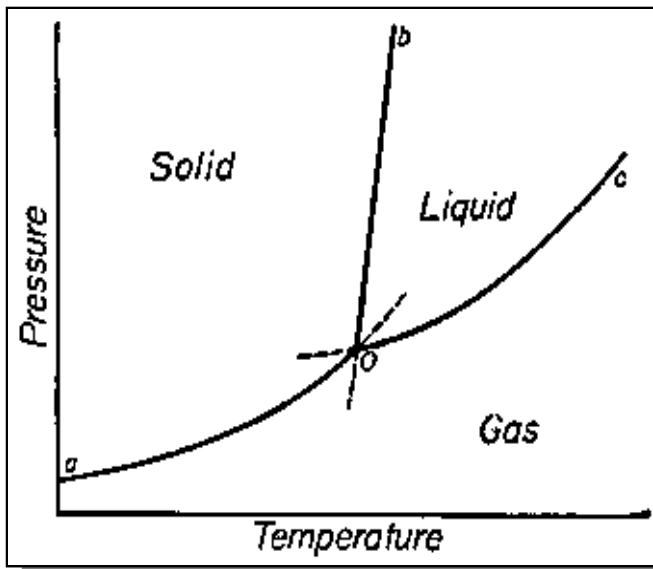
DIAGRAMA



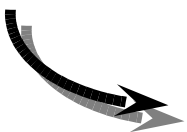
Variáveis termodinâmicas

- Pressão
- Temperatura
- Composição

FASE

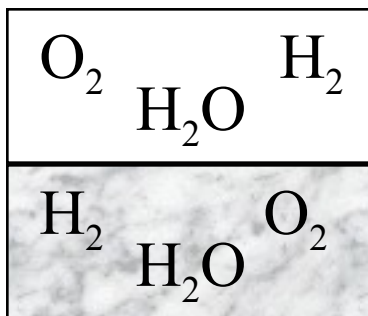
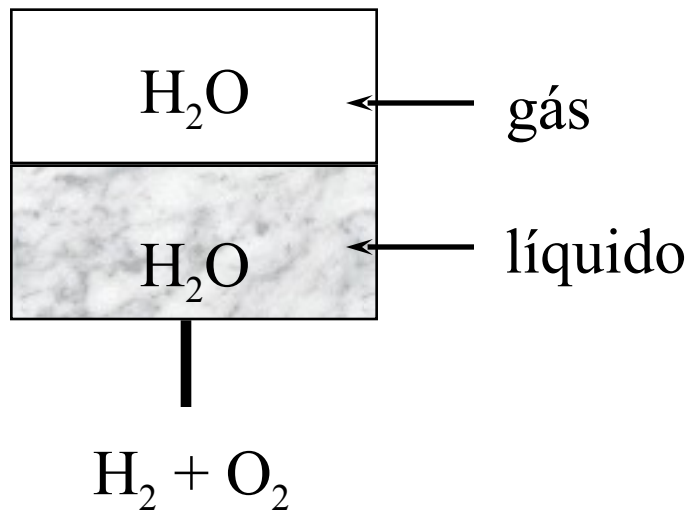


CONSTITUIÇÃO

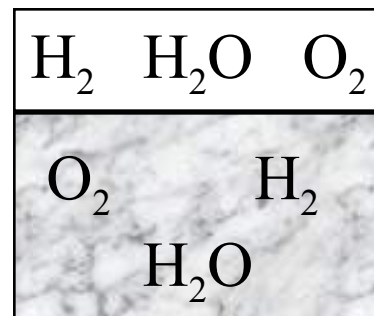


- Calor específico, entalpia, entropia
- Energia livre
- EQUILÍBRIO
(tempo?!? materiais na engenharia?!?)

COMPONENTE ($\neq$ ELEMENTO?)



- baixa T
- 2 elementos
 - 3 componentes



- alta T
- 2 elementos
 - 2 componentes

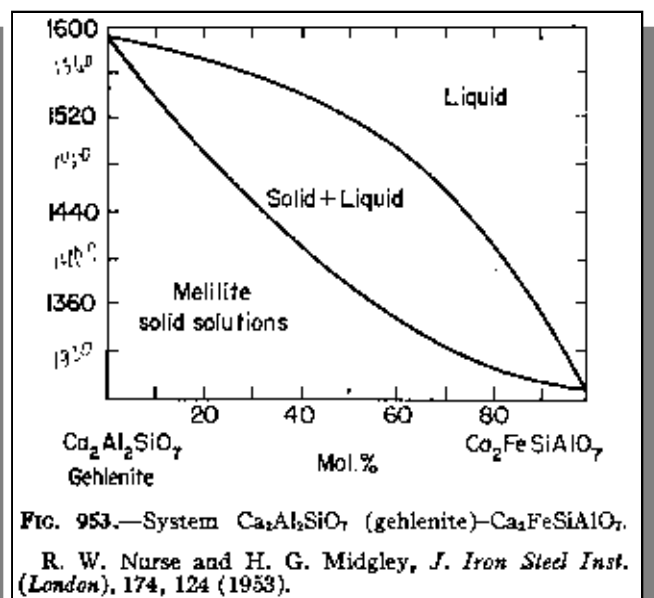
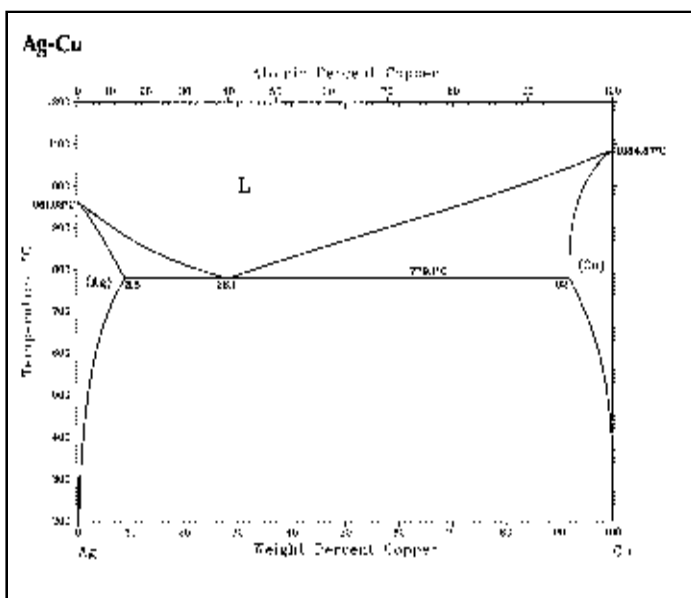
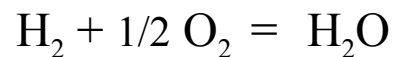


FIG. 953.—System $Ca_2Al_2SiO_7$ (gehlenite)– $Ca_2FeSiAlO_7$.
R. W. Nurse and H. G. Midgley, *J. Iron Steel Inst. (London)*, 174, 124 (1953).

Fase

é qualquer porção homogênea de um sistema.

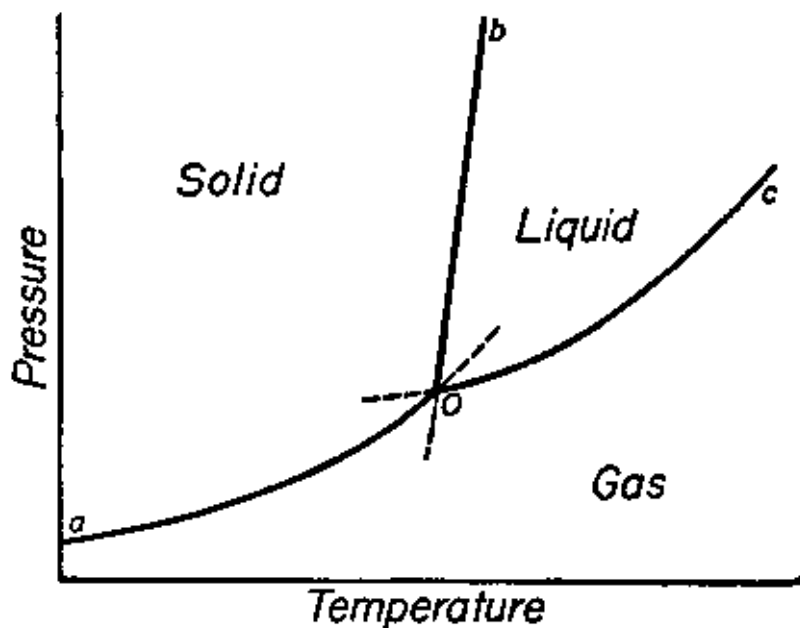
Diferentes porções homogêneas à mesma temperatura, pressão e composição como gotas ou grãos, são consideradas como a mesma fase.

Componente

o número de componentes de um sistema é o menor número de variáveis constituintes independentes através das quais a composição de cada fase envolvida no equilíbrio pode ser expressa.

2. Estabilidade das fases formadas por uma substância pura

SISTEMAS UNÁRIOS



1 componente $\longrightarrow$ Variáveis: P e T

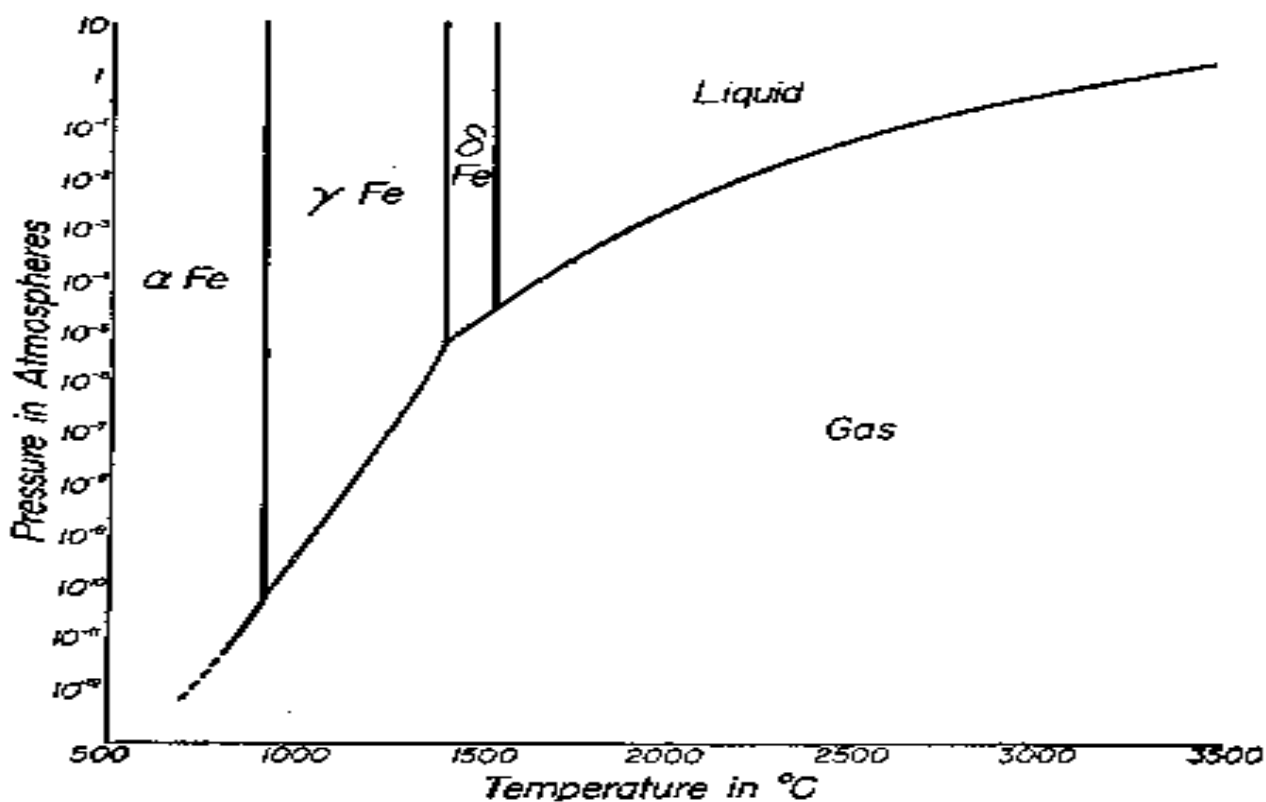


FIG. 2-4. Estimated pressure-temperature diagram of iron.

2. Estabilidade das fases formadas por uma substância pura

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow (\div n) \Rightarrow d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp$$

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -\bar{S} \quad \text{e} \quad \left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = \bar{V}$$

O gráfico de μ em função de T a p constante

$$\left(\frac{d\mu_S}{dT}\right)_p = -\bar{S}_S; \quad \left(\frac{d\mu_L}{dT}\right)_p = -\bar{S}_L; \quad \left(\frac{d\mu_G}{dT}\right)_p = -\bar{S}_G$$

$$\bar{S}_G \gg \bar{S}_L > \bar{S}_S$$

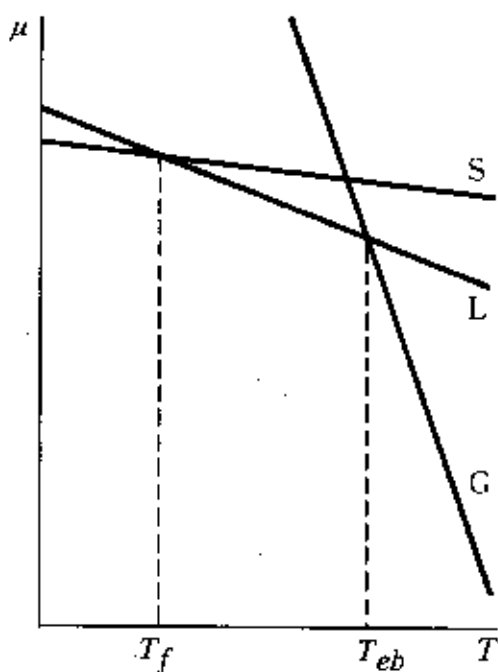


Fig. 12.1 μ contra T , a pressão constante.

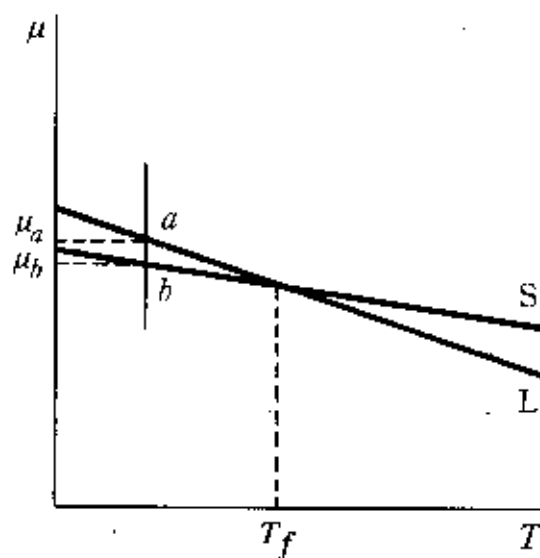


Fig. 12.2 μ contra T , a pressão constante.

A fase com menor G é a mais estável.

Condições de equilíbrio: $\mu_S = \mu_L$ e $\mu_L = \mu_G$

3. Variação das curvas $\mu=\mu(T)$ com a pressão

$$\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = \bar{V}$$

$$\bar{V}_G \gg \bar{V}_L \approx \bar{V}_S$$

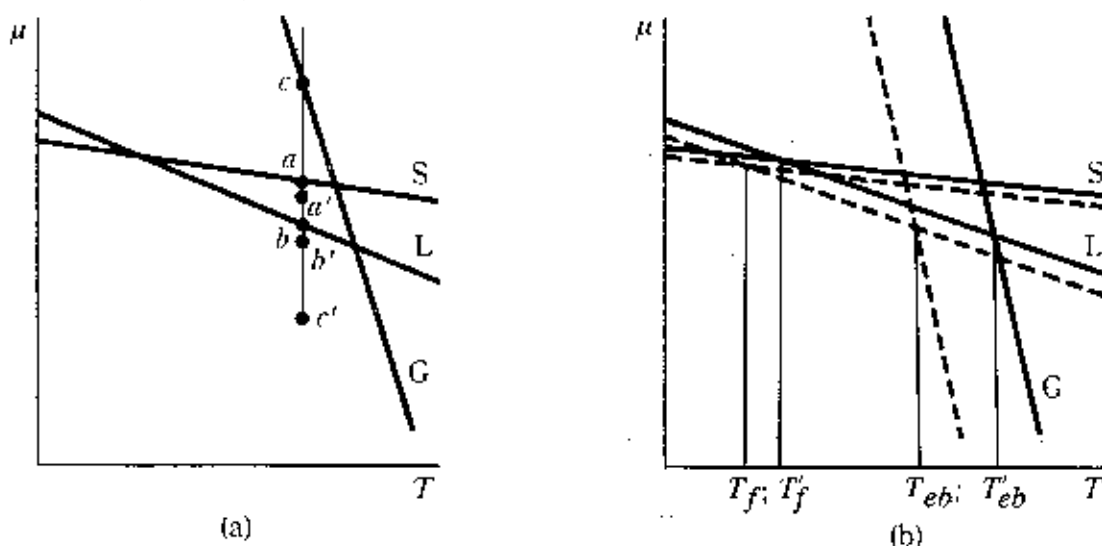
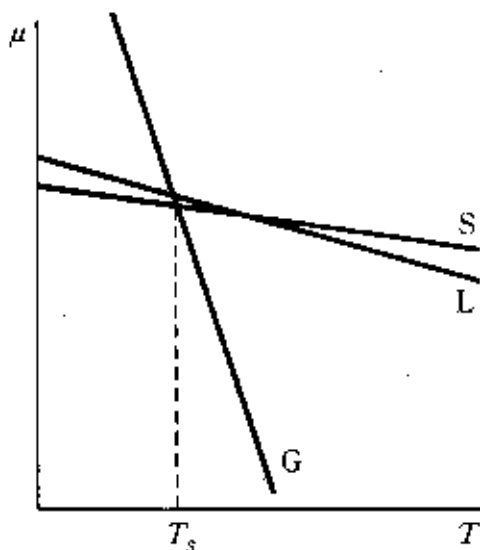


Fig. 12.3 Efeito da pressão nos pontos de fusão e ebulição. As linhas contínuas correspondem a uma pressão alta e as tracejadas a uma pressão baixa.

Ponto triplo: $\mu_S = \mu_L = \mu_G$



Metal	As	Ba	Ca	Cu	Fe	Pb
T (°C)	814	704	850	1083	1535	327
P (atm)	36	1.10^{-3}	1.10^{-4}	8.10^{-7}	5.10^{-5}	1.10^{-7}
Metal	Mn	Hg	Ni	Pt	Ag	Zn
T (°C)	1240	-38,87	1455	1773	960	419
P (atm)	1.10^{-3}	1.10^{-9}	1.10^{-4}	1.10^{-6}	1.10^{-4}	5.10^{-2}

4. A equação de Clapeyron

A condição de equilíbrio entre duas fases, α e β , formadas por uma substância pura é

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p). \quad (12.5)$$

O conhecimento das formas analíticas das funções μ_{α} e μ_{β} permitiria, pelo menos em princípio, a resolução da Eq. (12.5) para

$$T = f(p) \quad \text{ou} \quad p = g(T). \quad (12.6a, b)$$

A Eq. (12.6a) exprime o fato, já ilustrado na Fig. 12.3(b), de que a temperatura de equilíbrio depende da pressão.

Na ausência deste conhecimento detalhado das funções μ_{α} e μ_{β} , é possível obter um valor para a derivada da temperatura relativamente à pressão. Consideremos o equilíbrio entre duas fases α e β sob a pressão p ; a temperatura de equilíbrio é T . Então, a T e p , temos

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p). \quad (12.7)$$

Se a pressão variar para $p + dp$, a temperatura de equilíbrio passa a ser $T + dT$ e o valor de cada μ muda para $\mu + d\mu$. Por conseguinte, a $T + dT$ e $p + dp$, a condição de equilíbrio é

$$\mu_{\alpha}(T, p) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T, p) + d\mu_{\beta}. \quad (12.8)$$

Subtraindo a Eq. (12.7) da Eq. (12.8), obtemos

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}. \quad (12.9)$$

Explicitando cada $d\mu$ em termos de dp e dT mediante a equação fundamental, Eq. (12.1):

$$d\mu_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dp \quad d\mu_{\beta} = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dp. \quad (12.10)$$

Introduzindo a Eq. (12.10) na Eq. (12.9), obtemos

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

Recompondo,

$$(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}) dT = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}) dp. \quad (12.11)$$

Se a transformação for $\alpha \rightarrow \beta$, então $\Delta\bar{S} = \bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}$ e $\Delta\bar{V} = \bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}$, ficando a Eq. (12.11) na forma

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{S}} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}. \quad (12.12a, b)$$

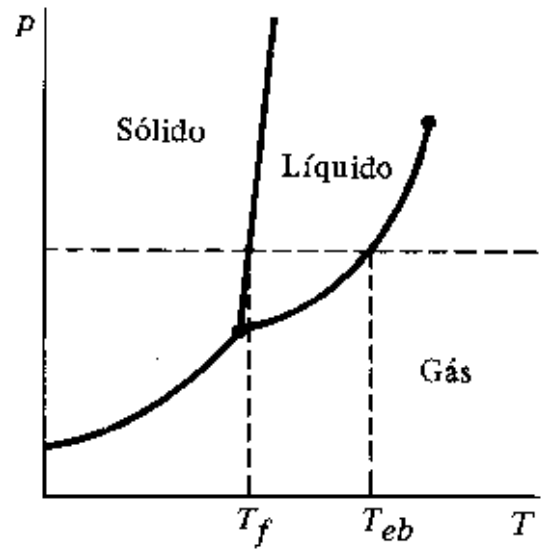
Qualquer das Eqs. (12.12) é chamada de equação de Clapeyron.

A equação de Clapeyron apresenta interesse fundamental ao se discutir o equilíbrio entre duas fases de uma substância pura. Notemos que o primeiro membro da equação é uma derivada ordinária e não parcial. A razão disto é esclarecida pelas Eqs. (12.6).

A Fig. 12.3(b) mostra que as temperaturas de equilíbrio dependem da pressão, pois a posição do ponto de interseção depende da pressão. A equação de Clapeyron mostra a dependência quantitativa da temperatura de equilíbrio com a pressão, Eq. (12.12a), ou a variação na pressão de equilíbrio com a temperatura, Eq. (12.12b). Essa equação permite esquematizar o diagrama da pressão de equilíbrio em função da temperatura para qualquer transformação de fase.

4. A equação de Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$



O equilíbrio sólido - líquido

ΔS_{fus} é + (8 a 25 J/K mol) e ΔV_{fus} é + ou - (± 1 a ± 10 cm³/mol)

para $\Delta S_{fus} = 16$ J/K mol e $\Delta V_{fus} = \pm 4$ cm³/mol

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{s-l} = \pm 40 \text{ atm/K} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{dT}{dp} \right)_{s-l} = \pm 0,02 \text{ K/atm}$$

O equilíbrio líquido - gás

ΔS_{vap} é + ($\approx + 90$ J/K mol) e ΔV_{vap} é + (≈ 20000 cm³/mol)

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{l-g} \approx 0,04 \text{ atm/K}$$

O equilíbrio sólido - gás

$$\Delta S_{sub} \text{ é + e } \Delta V_{sub} \text{ é +} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{sub}}{\Delta V_{sub}}$$

No ponto tríplice, $\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$.

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

5. O diagrama de fases

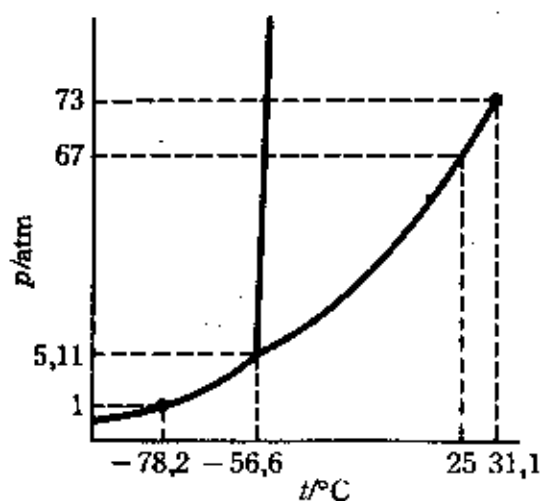


Fig. 12.7 Diagrama de fase para o CO_2 .

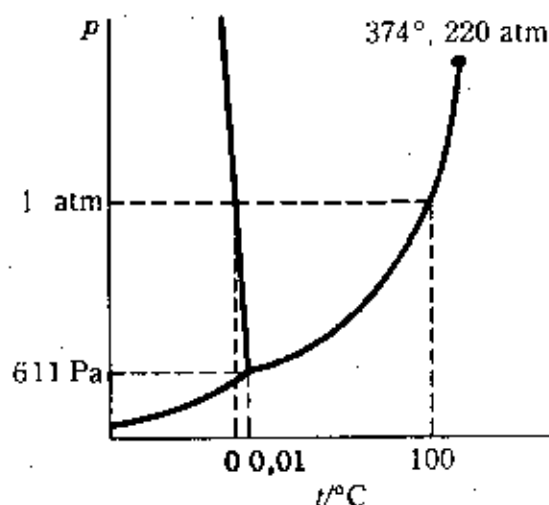
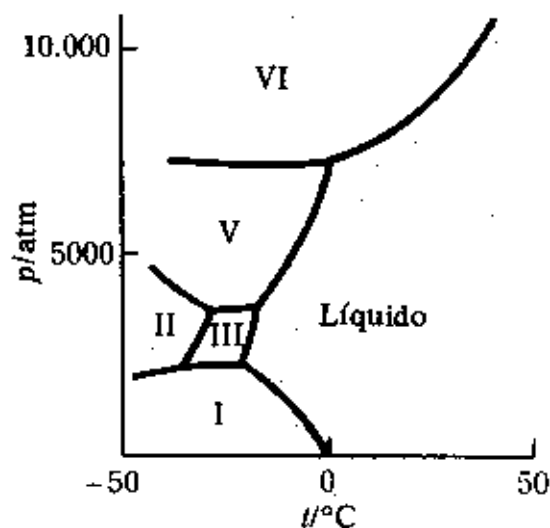


Fig. 12.8 Diagrama de fase para a água.



sciences)
 permission of National Academy of
 Sciences, Tables of Numerical Data, com
 pressures and (based on international
 Fig. 12.10 Diagrama de fase para o enxofre.

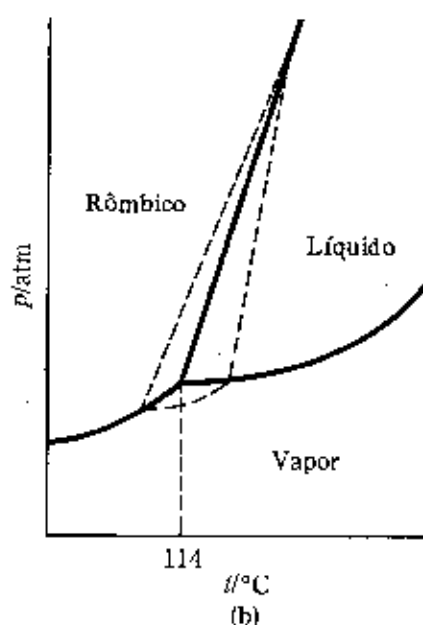
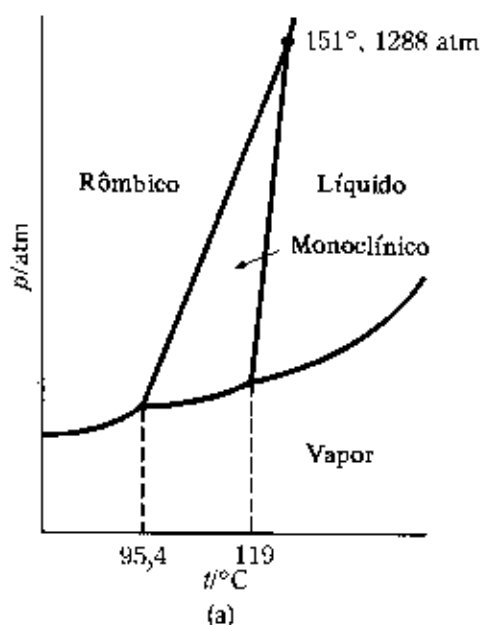


Fig. 12.10 Diagrama de fase para o enxofre.

6. A integração da equação de Clapeyron

$$\frac{q_L}{q_b} = \frac{\nabla \kappa^{l^{ng}}}{\nabla \kappa^{l^{ng}}}.$$

Neste caso a equação de Clapeyron fica

Então

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

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

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \frac{T'_f}{T_f}, \quad (12.15)$$

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:

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

assim, a Eq. (12.15) torna-se

$$\Delta p = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \frac{\Delta T}{T_m}, \quad (12.16)$$

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

6. A integração da equação de Clapeyron

12.6.2 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

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (12.17)$$

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

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

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0}, \quad (12.18)$$

onde p_0 é a pressão de vapor a T_0 e p é a pressão de vapor a T . (Na Sec. 5.4, esta equação foi deduzida de uma maneira diferente.) Quando $p_0 = 1$ atm, T_0 é o ponto de ebulição normal do líquido (ou ponto de sublimação normal do sólido). Então,

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad \log_{10} p = \frac{\Delta H}{2,303RT_0} - \frac{\Delta H}{2,303RT}. \quad (12.19)$$

De acordo com a Eq. (12.19), se $\ln p$ ou $\log_{10} p$ for colocado em função de $1/T$, obteremos uma reta de coeficiente angular igual a $-\Delta H/R$ ou $-\Delta H/2,303R$. A interseção em $1/T = 0$ fornece um valor de $\Delta H/RT_0$. Assim, do coeficiente angular e da interseção com o eixo das ordenadas podemos calcular ΔH e T_0 . Muitas vezes, os calores de vaporização e sublimação são determinados mediante medidas da pressão de vapor da substância em função da temperatura. A Fig. 12.11 mostra o gráfico de $\log_{10} p$ em função de $1/T$ para a água e a Fig. 12.12 para o CO_2 sólido (gelo seco).

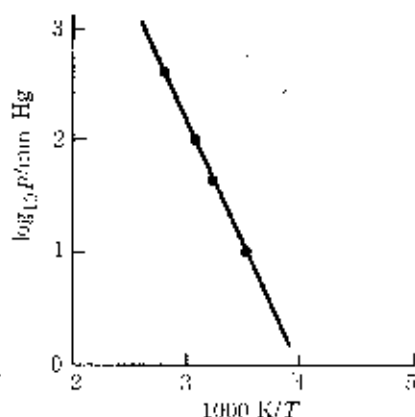


Fig. 12.11 $\log_{10} p/(\text{mmHg})$ contra $1/T$ para a água.

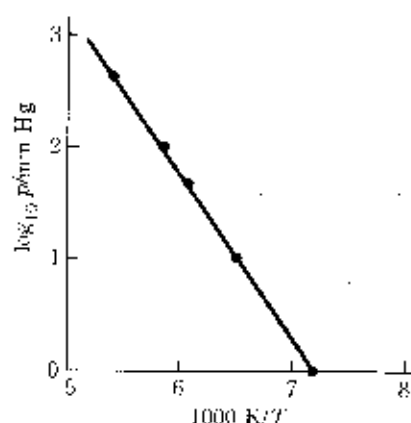


Fig. 12.12 $\log_{10} p/(\text{mmHg})$ contra $1/T$ para o CO_2 sólido.

7. Efeito da pressão sobre a pressão de vapor

Na discussão precedente do equilíbrio líquido-vapor admitimos, implicitamente, que as duas fases estavam sob a mesma pressão p . Se, de alguma maneira, for possível manter o líquido sob a pressão P e o vapor sob a pressão p , a pressão do vapor dependerá de P . Suponhamos que o líquido esteja no recipiente da Fig. 12.13. No espaço acima do líquido, o vapor está confinado juntamente com um outro gás insolúvel no líquido. A pressão de vapor p mais a pressão do outro gás somam P , que é a pressão total exercida sobre o líquido. A condição de equilíbrio usual é

$$\mu_{\text{vap}}(T, p) = \mu_{\text{liq}}(T, P). \quad (12.20)$$

A temperatura constante essa equação implica que $p = f(P)$. Para descobrir a funcionalidade, derivamos a Eq. (12.20) respectivamente a P , tendo T constante

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{vap}}}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{\text{liq}}}{\partial P}\right)_T.$$

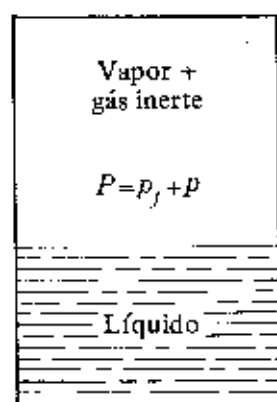


Fig. 12.13

Usando a equação fundamental, Eq. (12.2b), vem que

$$\bar{V}_{\text{vap}} \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_{\text{liq}} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_{\text{liq}}}{\bar{V}_{\text{vap}}}. \quad (12.21)$$

A equação de Gibbs, Eq. (12.21), mostra que a pressão de vapor aumenta com a pressão total sobre o líquido; a taxa de aumento é muito pequena, pois $\bar{V}_{\text{liq}}$ é bem menor do que $\bar{V}_{\text{vap}}$. Se o vapor se comporta idealmente, a Eq. (12.21) pode ser escrita

$$\frac{RT}{p} dp = \bar{V}_{\text{liq}} dP, \quad RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \bar{V}_{\text{liq}} \int_{p_0}^P dP,$$

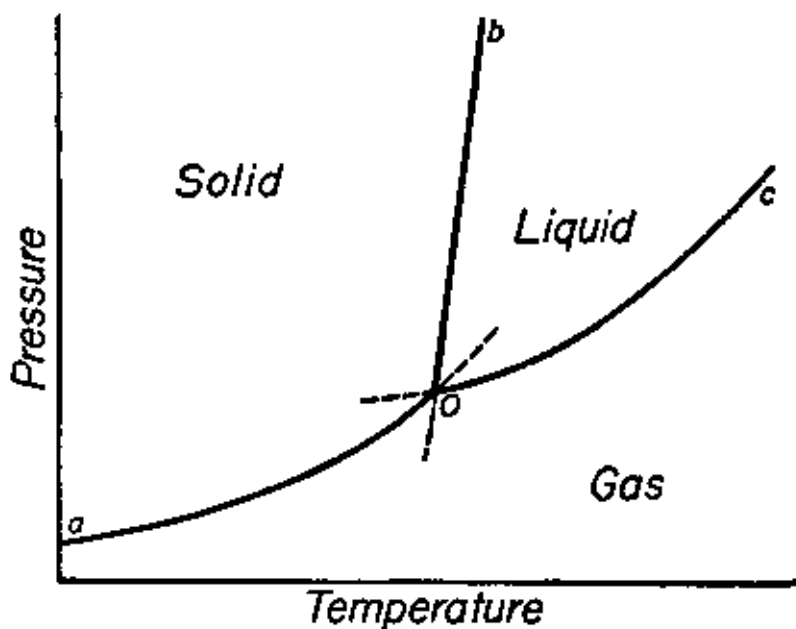
onde p é a pressão de vapor sob a pressão P e p_0 é a pressão de vapor quando o líquido e o vapor estão sob a mesma pressão p_0 , a pressão ortobárica. Assim,

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0}\right) = \bar{V}_{\text{liq}}(P - p_0). \quad (12.22)$$

Usaremos as Eqs. (12.21) e (12.22) ao discutirmos a pressão osmótica de uma solução.

8. A regra das fases

REGRA DAS FASES



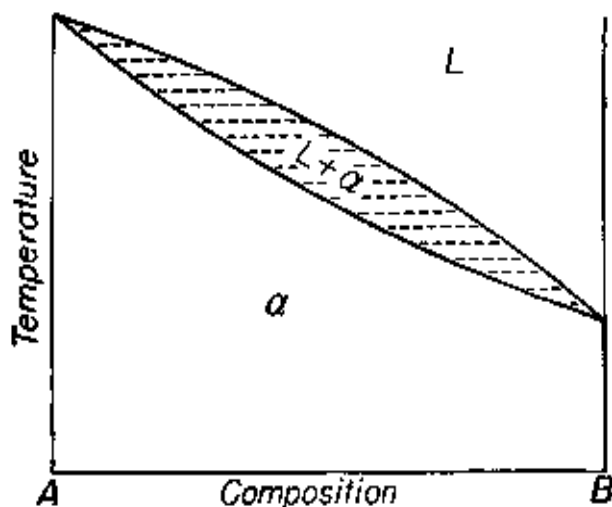
$$P + F = C + 2$$

$$(F = m - n)$$

P número de fases em equilíbrio (restrições)

F grau de liberdade

C número de componentes (+2 = variáveis independentes)



$$P + F = C + 1 \quad (P = \text{const.})$$

FIG. 3-5

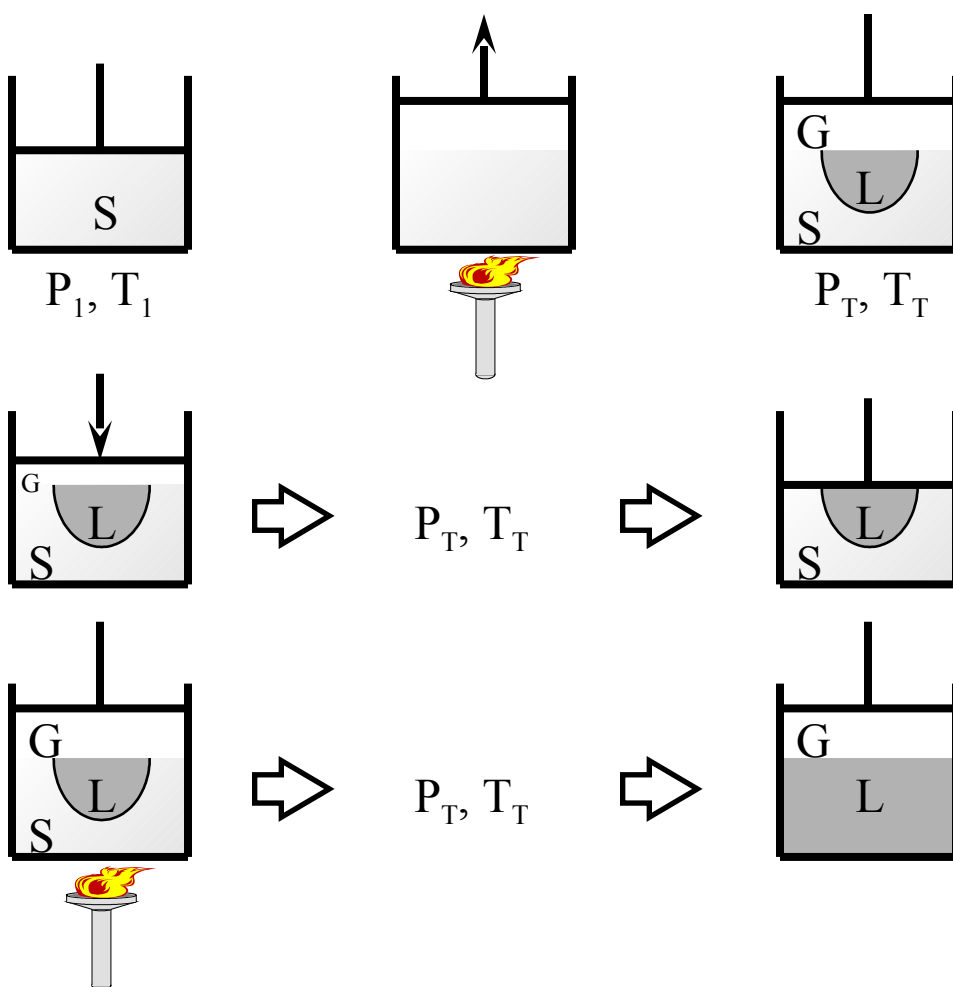
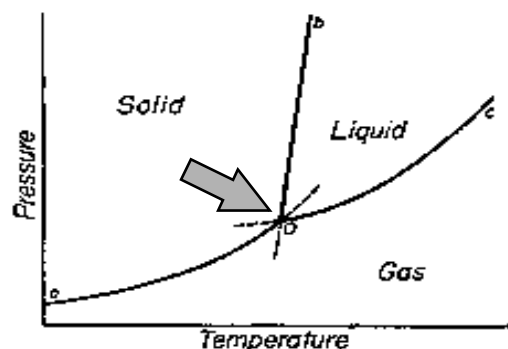
8.1 - Equilíbrio Invariante ($F = 0$)

Regra das fases

$$F = 0 \quad \text{e} \quad C = 1$$

$$P + 0 = 1 + 2$$

$$P = 3$$



Geral: a regra das fases não está relacionada com as quantidades das fases presentes ou com suas propriedades, mas somente com o número de fases presentes no equilíbrio e com suas composições, temperatura e pressão.

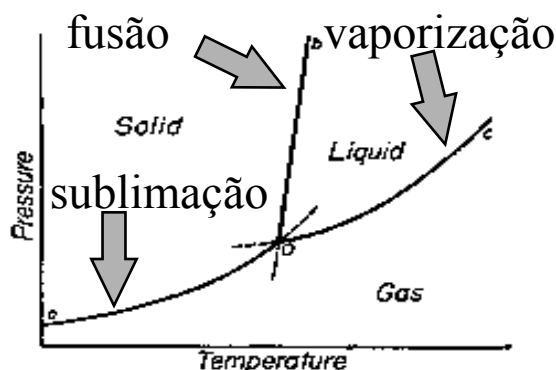
8.2 - Equilíbrio Univariante ($F = 1$)

Regra das fases

$$F = 1 \quad \text{e} \quad C = 1$$

$$P + 1 = 1 + 2$$

$$P = 2$$



Formas das curvas

Le Chatelier (qualitativo)

Quando uma ação é exercida sobre o sistema, este varia de forma a anular os efeitos desta ação.

Clapeyron (quantitativo)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T \Delta V_{tr}}$$

Equilíbrio univariante metaestável

Exemplo: subresfriamento do equilíbrio L+G

A extensão de uma curva de equilíbrio bifásico para além do equilíbrio trifásico que a limita ocorre para dentro do campo de estabilidade da terceira fase não presente no equilíbrio bifásico.

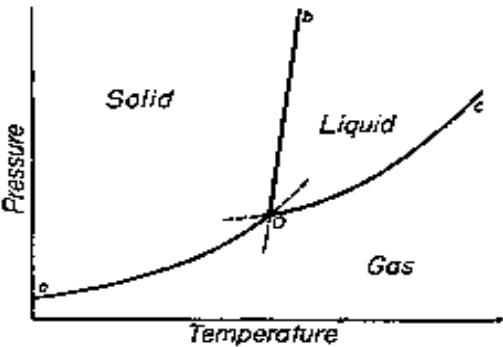
8.3 - Equilíbrio Bivariante ($F = 2$)

Regra das fases

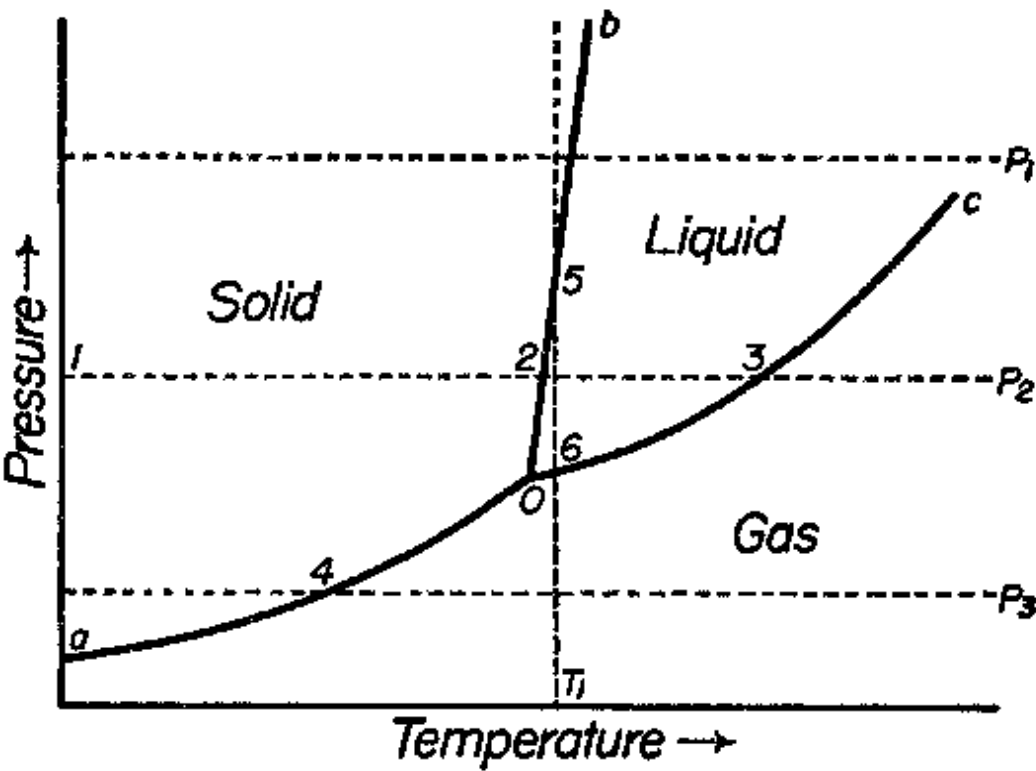
$$F = 2 \quad \text{e} \quad C = 1$$

$$P + 2 = 1 + 2$$

$$P = 1$$



9 - Interpretação de diagramas unários



Metal	As	Ba	Ca	Cu	Fe	Pb
T (°C)	814	704	850	1083	1535	327
P (atm)	36	1.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁷

Metal	Mn	Hg	Ni	Pt	Ag	Zn
T (°C)	1240	-38,87	1455	1773	960	419
P (atm)	1.10 ⁻³	1.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻²

10 - Alotrophia

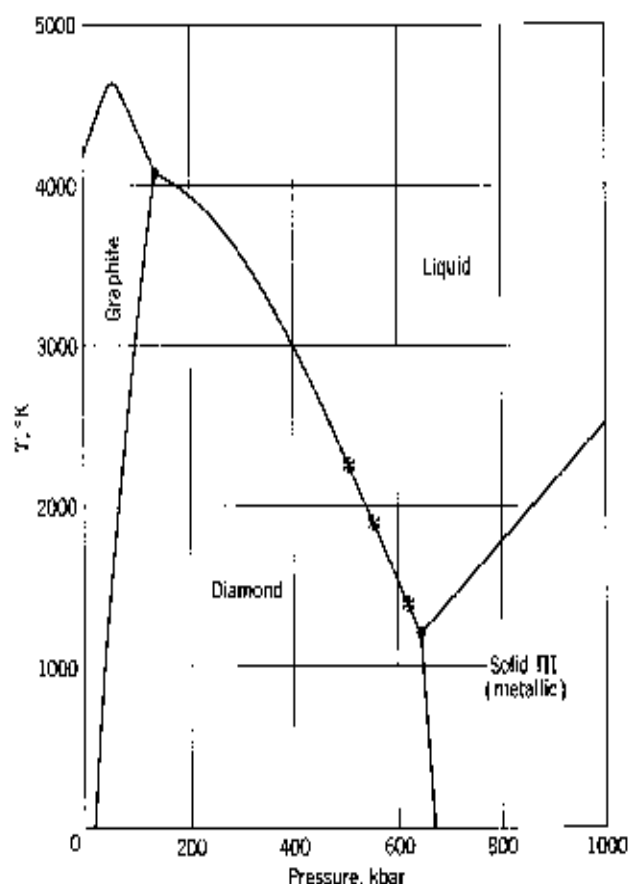
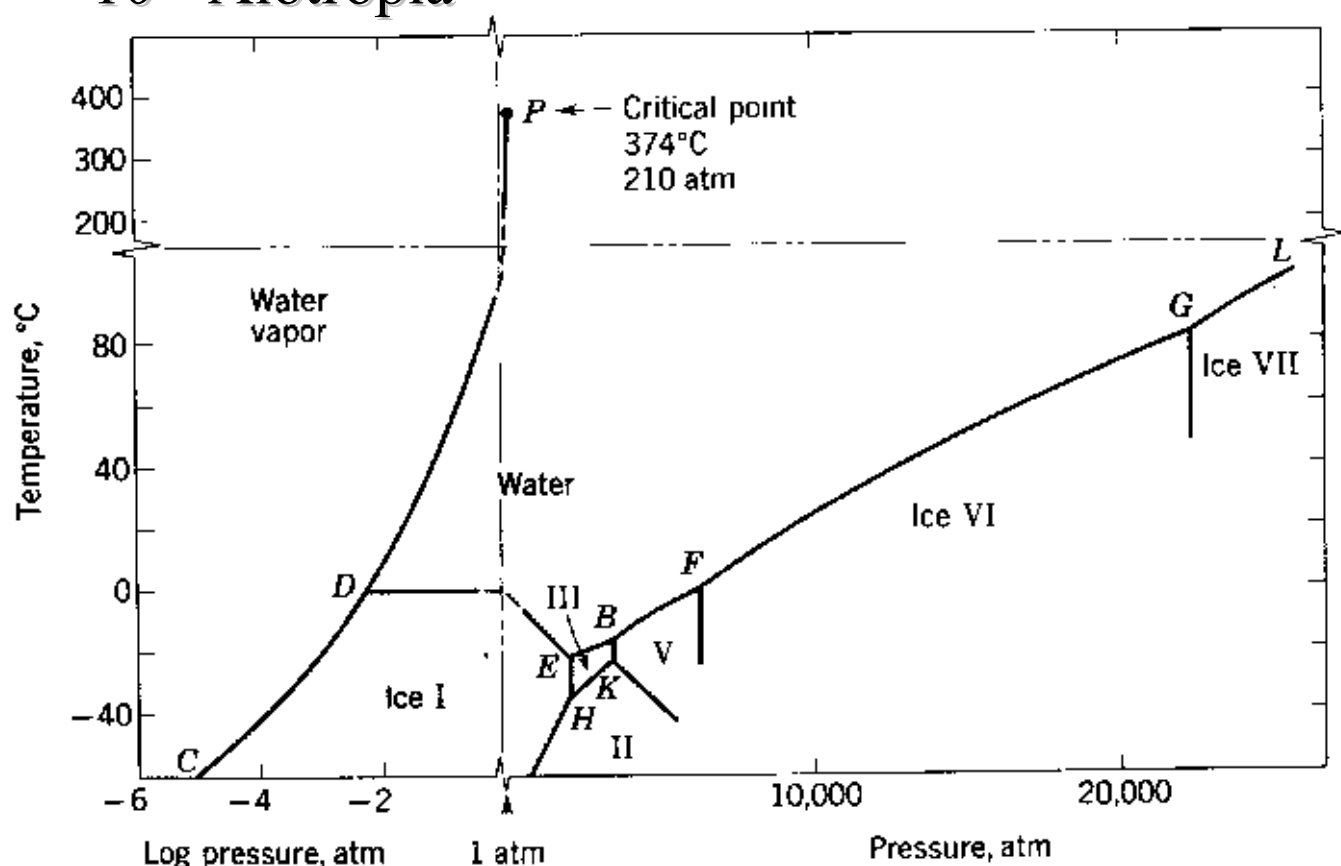


Fig. 3.11 The carbon equilibrium T-P diagram.
(From Suits.^{8,9})

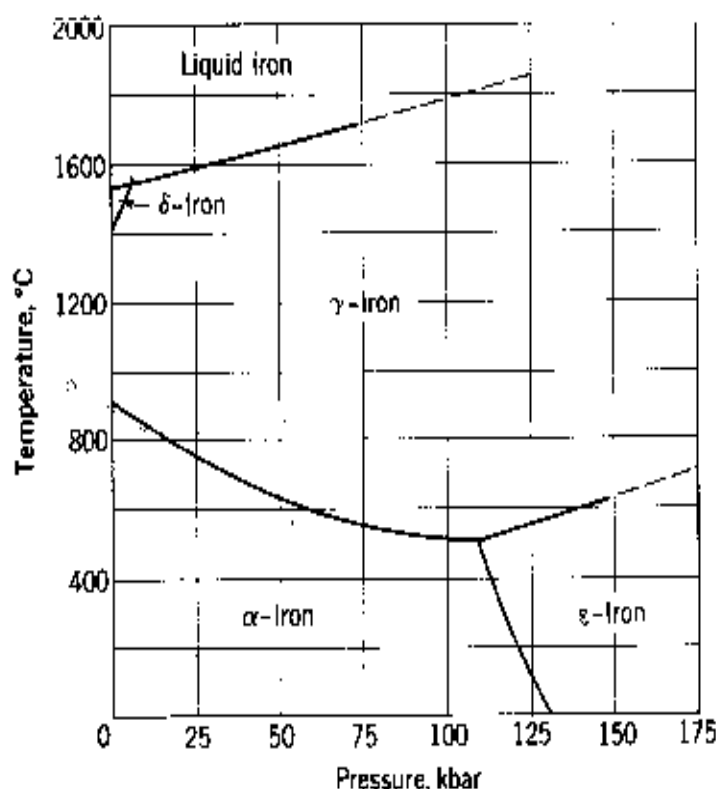


Fig. 3.5 The iron T-P equilibrium phase diagram.
(From Takahashi and Bussett, *The Composition of the Earth's Interior*. Copyright © 1965 by Scientific American, Inc. All rights reserved.)