

EQUILIBRIO DE FASES

Condições de Equilíbrio material sistema fechado com ϕ fases e k componentes

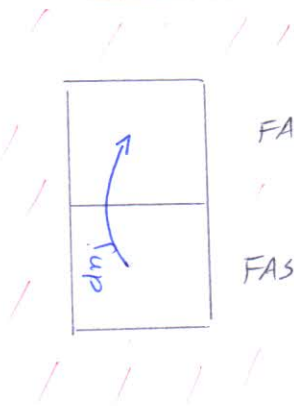
somente trabalho hidrostático (sem trabalho útil)

$$\sum_{\phi} \sum_i^k \mu_i^{\phi} dn_i^{\phi} = 0$$

VÁLIDO PARA QUALQUER VARIACÃO INFINITESIMAL DO Nº DE MOLS n_i^{ϕ}

CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO
OU
PROCESSO REVERSÍVEL

SISTEMA BIFÁSICO (2 FASES)



$$\mu_j^{(1)} dn_j^{(1)} + \mu_j^{(2)} dn_j^{(2)} = 0$$

CONSERVAÇÃO MASSA:

$$- dn_j^{(1)} = dn_j^{(2)} = dn_j$$

ASSIM

$$-\mu_j^{(1)} dn_j + \mu_j^{(2)} dn_j = 0$$

ou

$$(\mu_j^{(2)} - \mu_j^{(1)}) dn_j = 0 \quad \text{mas} \quad dn_j \neq 0$$

A CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASE

$$\mu_j^{(1)} \equiv \mu_j^{(2)}$$

SISTEMA FECHADO EM EQUILÍBRIO
TÉRMICO E MECÂNICO

" NO EQUILÍBRIO O POTENCIAL QUÍMICO DE CADA ESPÉCIE
É O MESMO EM CADA FASE DO SISTEMA "

ANÁLISE DA EVOLUÇÃO AO EQUILÍBRIO DE
FASES (COM EQUILÍBRIO TÉRMICO E MECÂNICO)

dn_j mols da subst j ESCOAM DA FASE 1 PARA
A FASE 2 AINDA FURA DO EQUILÍBRIO EM
PROCESSO IRREVERSÍVEL

$$(dG)_{T,P} < 0$$

ou

$$\sum_{\phi} \sum_i \mu_i^{\phi} dn_i^{\phi} < 0$$

APLICANDO PARA DUAS FASES $(\mu_j^{(2)} - \mu_j^{(1)}) dn_j < 0$
REGRA

$$(\mu_j^{(2)} - \mu_j^{(1)}) < 0 \quad \text{ou} \quad \mu_j^{(1)} > \mu_j^{(2)}$$

" A SUBSTANCIA (j) FLUI ESPONTANEAMENTE DA FASE
COM POTENCIAL QUÍMICO μ_j MAIOR PARA A FASE DE
 μ_j MENOR "

O fluxo "liquido" irá continuar até que o potencial químico da subst j seja o mesmo em todas as fases (condições de equilíbrio)

$\Delta \mu_j$ é a FORÇA MOTRIZ PARA O FLUXO DE UMA ESPÉCIE DE UMA FASE PARA A OUTRA "

$\Delta \mu_j$: "momenta" espécies químicas

ΔP : "momenta" / more VOLUMES

ΔT : "momenta" / more / transfere CALOR

PARA O POTENCIAL QUÍMICO VALE

$$\left(\frac{\partial \mu_j^\phi}{\partial x_j} \right)_{T, P, n_i \neq j} > 0$$

EQUILÍBRIO ENTRE FASES DE UM SISTEMA PURO
(SISTEMA DE UM ÚNICO COMPONENTE)

Neste caso $\mu = \mu(T, P)$ não depende da composição (sistema puro)

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{G}{n}\right)$$

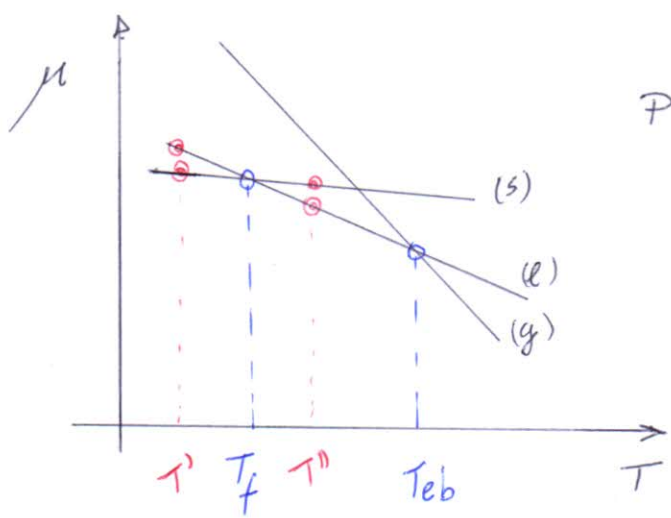
$$d\mu = d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

Assim: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}$; $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$; $\bar{S} e \bar{V} > 0$

"O potencial químico de uma substância diminui com a temperatura e aumenta com a pressão"

Relativo as fases (sólido (s); líquido (l) e gasosa) podemos colocar:

$$\bar{S}^{(g)} \gg \bar{S}^{(l)} > \bar{S}^{(s)} \quad ; \quad \bar{V}^{(g)} \gg \bar{V}^{(l)} \approx \bar{V}^{(s)}$$



P = const (1 atm)

em T' $\mu_l > \mu_s$

processo espontâneo



em T'' $\mu_s > \mu_l$



NA TRANSIÇÃO DE FASE SUBST. PURA

Usando $G = H - TS$

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$$

ou $\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S} = \Delta\mu$ (entre fases)

As quantidades $\Delta\bar{H}$ e $\Delta\bar{S}$ são sempre positivas na fusão, vaporização e sublimação.



$$T = 273,15 \quad T\Delta\bar{S} = \Delta\bar{H} \Rightarrow \Delta\bar{G} = 0 \text{ ou } \Delta\mu = 0$$

(processo em equilíbrio)

$$T > 273,15 \quad T\Delta\bar{S} > \Delta\bar{H} \quad \Delta\bar{G} < 0 \quad \text{ou} \quad \Delta\mu < 0$$

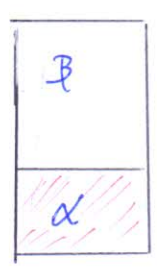


$$T < 273,15 \quad T\Delta\bar{S} < \Delta\bar{H} \quad \Delta\bar{G} > 0 \quad \text{ou} \quad \Delta\mu > 0$$



EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

Considere o equilíbrio de uma substância pura entre suas duas fases α e β a T e P constante.



SISTEMA FECHADO $n_T = \text{const.}$

condições de equilíbrio

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) \text{ ou}$$

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

Mas $d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$

Assim

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

$$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dP$$

$$\Delta \bar{S}_{mf}$$

$$\Delta \bar{V}_{mf}$$

mf: mudança de fase. $\alpha \rightarrow \beta$

concluindo

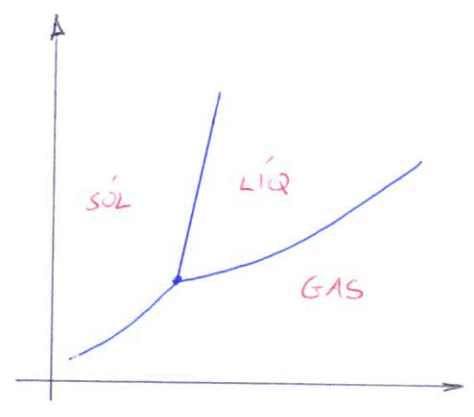
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}_{mf}}{\Delta \bar{V}_{mf}}$$

EQ. CLAPEYRON: Descreve o equilíbrio entre duas fases de uma subst. pura.

Para as duas fases em EQUILÍBRIO ($dG = 0$)

$$\Delta \bar{G}_{mf} = \Delta \bar{H}_{mf} - T \Delta \bar{S}_{mf} = 0$$

Então
$$\Delta \bar{S}_{mf} = \frac{\Delta \bar{H}_{mf}}{T_{mf}}$$

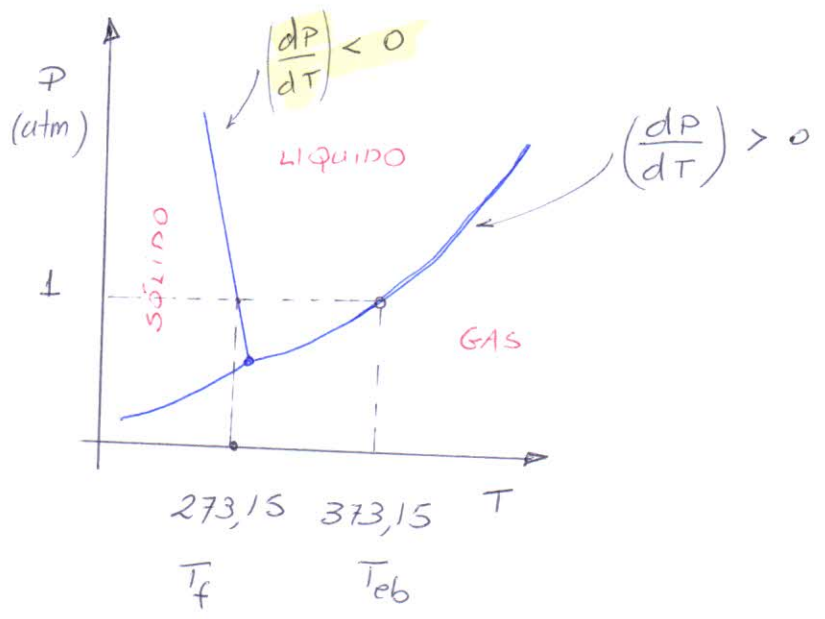


$$\left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_{mf}}{T_{mf} \cdot \Delta \bar{V}_{mf}}$$

B. P. E. Clapeyron (1834)

TAXA DE VARIACÃO DA PRESSÃO (P) A TEMPERATURA SOBRE A CURVA DE COEXISTÊNCIA DAS FASES

DIAGRAMA FASES ÁGUA



$$\Delta \bar{H}_{mf} \Rightarrow \Delta \bar{H}_{fusão}; \Delta \bar{H}_{vaporização}; \Delta \bar{H}_{sublimação} > 0$$

SINAL É CONTROLADO PELA VARIACÃO DE VOLUME

$$\Delta \bar{V}_{mf} \quad H_2O \text{ (FUSÃO)} \quad \bar{V}_{LÍQ} - \bar{V}_{SÓL} < 0$$

INTEGRAÇÃO DA EQ. DE CLAPEYRON

FASE CONDENSADA → GÁS
FL ≡ LIQ/SOL

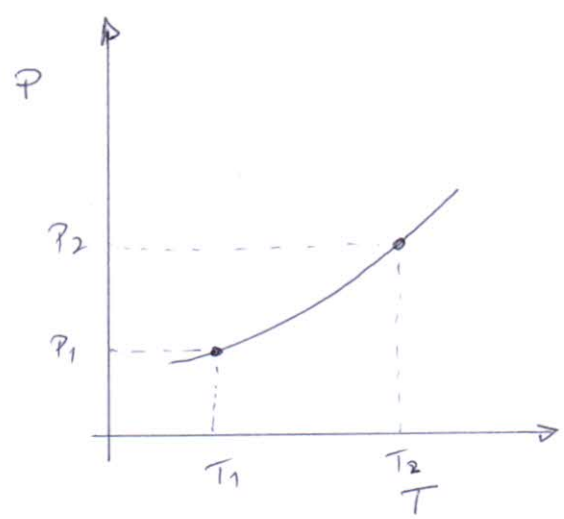
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{GÁS} - \bar{V}_{FL} \approx \bar{V}_{GÁS}$$

$$\bar{V}_{GÁS} = \frac{RT}{P}$$

Assim $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} P$ ou $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} dT$

integrando entre dois pontos (P_1, T_1) ; (P_2, T_2)



$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \bar{H}}{T^2} dT$$

Se $\Delta \bar{H}$ é CONSTANTE NO INTERVALO

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\left(\frac{\Delta \bar{H}}{R}\right) \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$P \approx P_0 e^{-\frac{\Delta \bar{H}}{RT}}$$

COMPORTAMENTO DA CURVA DE COEXISTÊNCIA DE FASE

P aumenta exponencialmente c/ a temperatura (1/T)