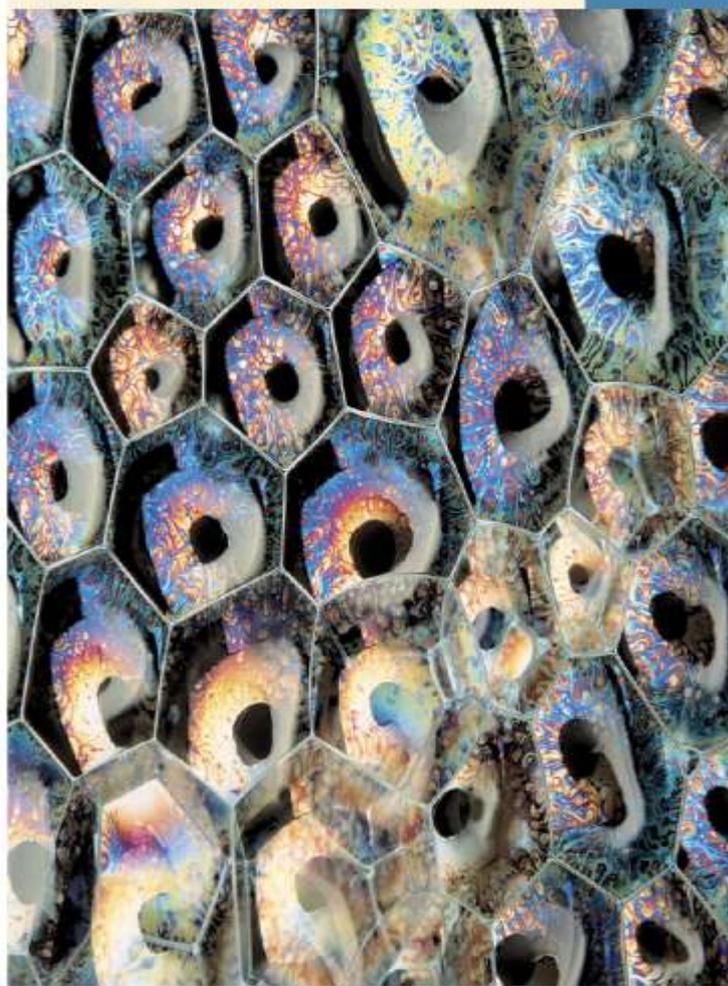


# QUÍMICA GERAL

## Líquidos e Sólidos



As moléculas da maioria dos gases são tão amplamente separadas em temperaturas e pressões normais de tal forma que elas não interagem umas com as outras de forma significativa. As propriedades físicas dos gases são razoavelmente bem descritas pelas relações simples no Capítulo 12. Em líquidos e sólidos, as chamadas fases condensadas, as partículas estão próximas e interagem fortemente. Embora as propriedades de líquidos e sólidos possam ser descritas, eles não podem ser adequadamente explicados por relações matemáticas simples.

## 13-1 DESCRIÇÃO CINÉTICO-MOLECULAR DE LÍQUIDOS E SÓLIDOS

Vimos na aula anterior que a energia cinética média de uma coleção de moléculas de gás diminui à medida que a temperatura diminui. Quando uma amostra de gás é resfriada e comprimida, o movimento rápido e aleatório das moléculas gasosas diminui. As moléculas se aproximam e as atrações intermoleculares aumentam. Eventualmente, essas atrações intermoleculares crescentes superam as energias cinéticas reduzidas.

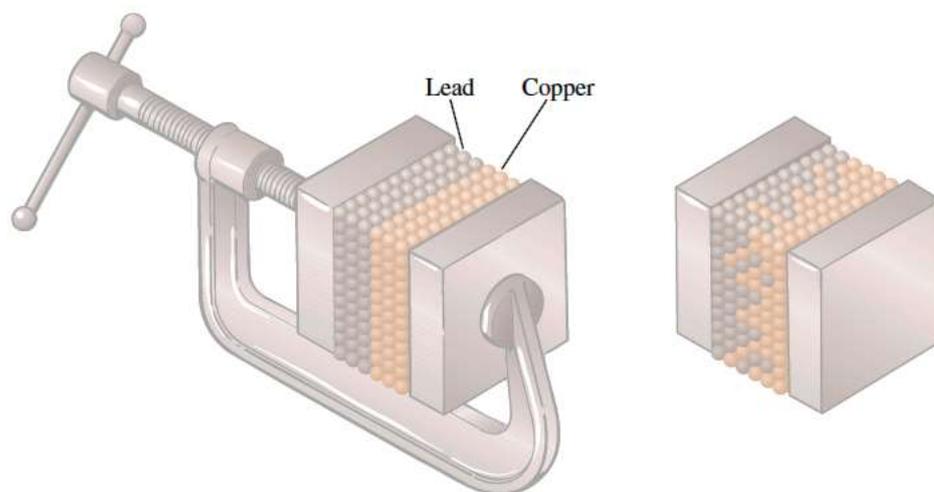
Neste ponto ocorre a condensação (liquefação). As temperaturas e pressões necessárias para a condensação variam de gás para gás, porque diferentes tipos de moléculas têm diferentes forças atrativas.

No estado líquido, as forças de atração entre as partículas são grandes o suficiente para que ocorra o agrupamento. As partículas estão tão próximas umas das outras que muito pouco do volume ocupado por um líquido é espaço vazio. Como resultado, é muito difícil comprimir um líquido. Partículas em líquidos têm energia de movimento suficiente para superar parcialmente as forças atrativas entre elas. Elas são capazes de deslizar umas sobre as outras de modo que os líquidos assumam a forma de seus recipientes até o volume do líquido.

Os líquidos difundem-se em outros líquidos com os quais são miscíveis. Por exemplo, quando uma gota de corante alimentar vermelho é adicionada a um copo de água, a água fica vermelha por toda parte após a difusão estar completa. A taxa de difusão natural é lenta em temperaturas normais. Como as separações médias entre partículas em líquidos são muito menores do que aquelas em gases, as densidades dos líquidos são muito maiores do que as densidades dos gases.

O resfriamento de um líquido reduz sua energia cinética molecular e faz com que suas moléculas fiquem ainda mais lentas. Se a temperatura for suficientemente baixada, em pressões normais, interações atrativas fortes, porém de curto alcance, superam as energias cinéticas reduzidas das moléculas para causar a solidificação. A temperatura necessária para a cristalização a uma dada pressão depende da natureza das interações de curto alcance entre as partículas e é característica de cada substância.

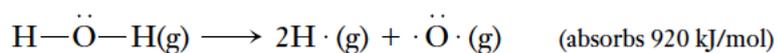
A maioria dos sólidos tem arranjos ordenados de partículas com uma faixa muito restrita de movimento. Partículas no estado sólido não podem se mover livremente umas sobre as outras, então elas apenas vibram sobre posições fixas. Consequentemente, os sólidos têm formas e volumes definidos. Como as partículas estão tão próximas umas das outras, os sólidos são quase incompressíveis e são muito mais densos em relação aos gases. Partículas sólidas não se difundem facilmente em outros sólidos. No entanto, a análise de dois blocos de sólidos diferentes, como cobre e chumbo, que foram pressionados juntos por um período de anos mostra que cada bloco contém alguns átomos do outro elemento. Isso demonstra que os sólidos se difundem, mas muito lentamente (Figura 13-2).



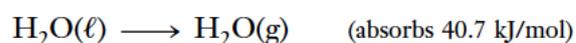
## 13-2 ATRAÇÕES INTERMOLECULARES E MUDANÇAS DE FASE

Vimos (aula anterior) como a presença de fortes forças atrativas entre moléculas de gás podem fazer com que o comportamento do gás se torne não ideal quando as moléculas se aproximam umas das outras. Em líquidos e sólidos, as moléculas estão muito mais próximas do que nos gases. Como resultado, propriedades de líquidos, como ponto de ebulição, pressão de vapor, viscosidade e calor de vaporização, dependem marcadamente da intensidade das forças atrativas intermoleculares. Essas forças também estão diretamente relacionadas às propriedades dos sólidos, como ponto de fusão e calor de fusão. Vamos prefaciar nosso estudo dessas fases condensadas com uma discussão sobre os tipos de forças atrativas que podem existir entre moléculas e íons.

As *forças intermoleculares* referem-se às forças entre partículas individuais (átomos, moléculas, íons) de uma substância. Essas forças são bastante fracas em relação às forças intramoleculares, ou seja, ligações covalentes e iônicas dentro de compostos. Por exemplo, 920 kJ de energia são necessários para decompor um mol de vapor de água em átomos de H e O. Isso reflete a força de forças intramoleculares (ligações covalentes).



Apenas 40,7 kJ são necessários para converter um mol de água líquida em vapor a 100°C.



Isso reflete a intensidade das forças intermoleculares de atração entre a água moléculas, principalmente as ligações de hidrogênio.

Se não fosse a existência de atrações intermoleculares, fases condensadas (líquidos e sólidos) não poderiam existir. Estas são as forças que mantêm as partículas próximas umas das outras em líquidos e sólidos. Como veremos, os efeitos dessas atrações nos pontos de fusão de sólidos são paralelos aos pontos de ebulição dos líquidos. Pontos de ebulição elevados estão associados a compostos com fortes atrações intermoleculares. Consideremos os efeitos da tipos gerais de forças que existem entre espécies iônicas, covalentes e monoatômicas.

### Interações íon-íon

De acordo com a Lei de Coulomb, a força de atração entre dois íons de cargas opostas é diretamente proporcional às cargas dos íons,  $q^+$  e  $q^-$ , e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre eles,  $d$ .

$$F \propto \frac{q^+q^-}{d^2}$$

A energia tem as unidades de força x distância,  $F \times d$ , então a energia de atração entre dois íons com cargas opostas é diretamente proporcional às cargas dos íons e inversamente proporcional à distância de separação.

$$E \propto \frac{q^+q^-}{d}$$

Compostos iônicos como NaCl, CaBr<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> existem como arranjos estendidos de íons no estado sólido. Os íons de cargas opostas nesses arranjos estão bastante próximos. Como resultado dessas pequenas distâncias,  $d$ , as energias de atração nesses sólidos são substanciais. A maioria das ligações iônicas é forte e, como resultado, a maioria dos compostos iônicos tem pontos de fusão relativamente altos (Tabela 13-2). Em temperaturas suficientemente altas, os sólidos iônicos derretem à medida que a energia térmica adicionada supera a energia potencial associada à atração de íons de cargas opostas. Os íons no líquido resultante são livres para se movimentar, o que explica a excelente condutividade elétrica de compostos iônicos fundidos.

Para a maioria das substâncias, o líquido é menos denso que o sólido, mas H<sub>2</sub>O é uma das raras exceções. A fusão de um sólido quase sempre produz maior separações médias entre as partículas. Isso significa que as forças (e energias) de atração entre os íons em um líquido iônico são menores do que no estado sólido porque a  $d$  média é maior na substância fundida. No entanto, essas energias de atração ainda são muito maiores em magnitude do que as energias de atração entre espécies neutras (moléculas ou átomos).

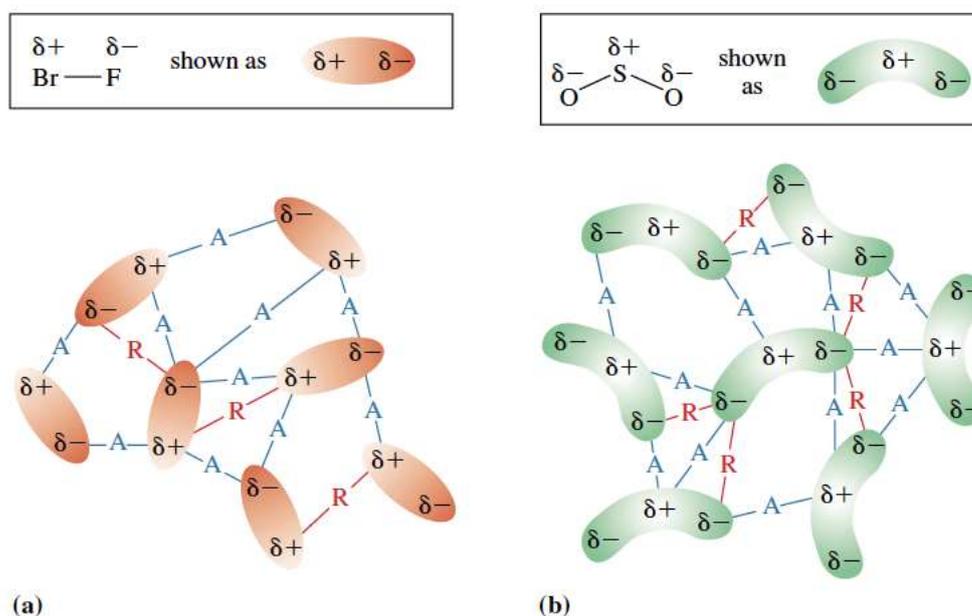
O produto  $q^+q^-$  aumenta à medida que as cargas dos íons aumentam. Substâncias iônicas contendo íons de carga múltipla, como íons Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup> e S<sup>2-</sup>, geralmente têm maior ponto de fusão e maior ponto de ebulição do que compostos iônicos contendo apenas íons de carga simples, como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, e Cl<sup>-</sup>. Para uma série de íons de cargas semelhantes, a maior aproximação de íons menores resulta em forças atrativas interiônicas mais fortes e pontos de fusão mais altos (compare NaF, NaCl e NaBr na Tabela 13-2).

<b>TABLE 13-2</b> <i>Melting Points of Some Ionic Compounds</i>					
Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)
NaF	993	CaF <sub>2</sub>	1423	MgO	2800
NaCl	801	Na <sub>2</sub> S	1180	CaO	2580
NaBr	747	K <sub>2</sub> S	840	BaO	1923
KCl	770				

## Interações Dipolo-Dipolo

As interações dipolo-dipolo permanentes ocorrem entre moléculas covalentes polares por causa da atração dos átomos de uma molécula para os átomos de outra molécula.

As forças eletrostáticas entre dois íons diminuem pelo fator  $1/d^2$  conforme sua separação,  $d$ , aumenta. Mas as forças dipolo-dipolo variam como  $1/d^4$ . Por causa da maior potência de  $d$  no denominador,  $1/d^4$  diminui com o aumento de  $d$  muito mais rapidamente do que  $1/d^2$ . Como resultado, as forças dipolares são efetivas apenas em distâncias muito curtas. Além disso, para forças dipolo-dipolo,  $q^+$  e  $q^-$  representam apenas "cargas parciais", assim essas forças são mais fracas do que as forças íon-íon. As energias médias de interação dipolo-dipolo são de aproximadamente 4 kJ por mol de ligações. Elas são muito mais fracas do que as ligações iônicas e covalentes, que têm energias típicas de cerca de 400 kJ por mol de ligações. Substâncias nas quais interações permanentes dipolo-dipolo afetam suas propriedades físicas incluem fluoreto de bromo, BrF e enxofre dióxido, SO<sub>2</sub>. As interações dipolo-dipolo são ilustradas na Figura 13-3.



**Figura 13-3** - Interações dipolo-dipolo entre moléculas polares. (a) Fluoreto de bromo, BrF. (b) Dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>. Cada molécula polar é hachurada com regiões de maior densidade de carga negativa ( $\delta^-$ ) mais escura e regiões de maior densidade de carga positiva ( $\delta^+$ ) mais clara. As forças atrativas são mostradas como -A-, e forças repulsivas são mostrados como -R-. As moléculas tendem a se organizar para maximizar atrações trazendo regiões de carga oposta próximas e minimizar as repulsões separando regiões de carga semelhante.

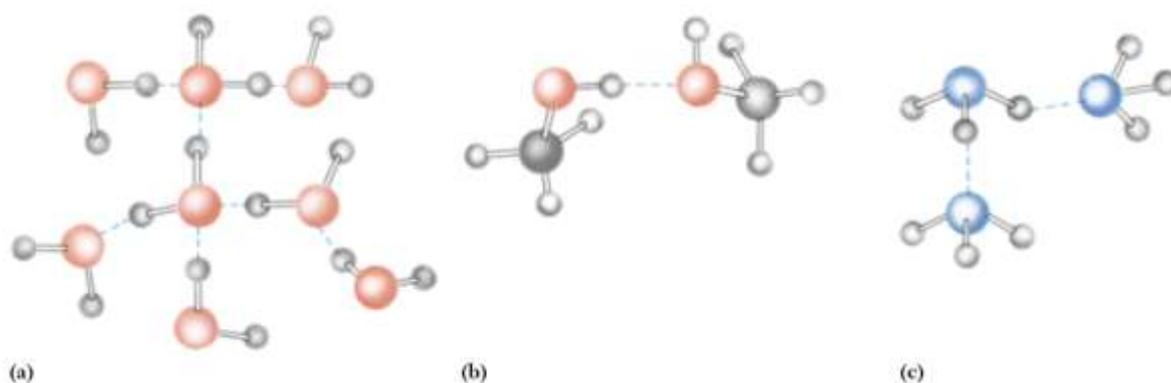
Todas as interações dipolo-dipolo, incluindo ligações de hidrogênio (discutidas na próxima seção), são um pouco direcionais. Um aumento na temperatura causa um aumento na translação, rotação, e movimento vibracional das moléculas. Isso produz orientações mais aleatórias de moléculas em relação umas às outras. Conseqüentemente, as interações dipolo-dipolo tornam-se menos importante à medida que a temperatura aumenta. Todos esses fatores fazem compostos com apenas interações dipolo-dipolo mais voláteis do que compostos iônicos.

## Ligação de hidrogênio

As ligações de hidrogênio são um caso especial de interação dipolo-dipolo muito forte. Elas não são realmente ligações químicas no sentido formal.

Fortes ligações de hidrogênio ocorrem entre moléculas covalentes polares contendo H e um dos três elementos pequenos e altamente eletronegativos – F, O ou N.

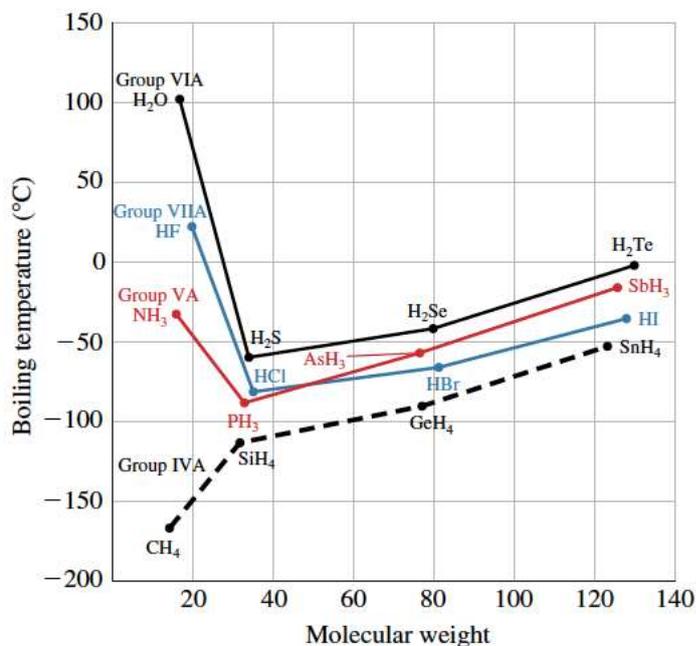
Como as interações dipolo-dipolo comuns, as ligações de hidrogênio resultam das atrações entre átomos  $\delta^+$  de uma molécula, neste caso átomos de H, e os átomos  $\delta^-$  de outra molécula. Os tamanhos pequenos dos átomos de F, O e N, combinados com suas altas eletronegatividades, concentram os elétrons dessas moléculas em torno desses átomos  $\delta^-$ . Isto resulta em que um átomo de H ligado a um desses elementos altamente eletronegativos se torne bastante positivo. O átomo  $\delta^+$  de H é atraído por um par de elétrons isolados de um átomo de F, O ou N, diferente do átomo ao qual o H está ligado covalentemente (Figura 13-4). A molécula que contém a ligação de hidrogênio do átomo H  $\delta^+$  é muitas vezes referida como o doador da ligação de hidrogênio; o átomo  $\delta^-$  para o qual o H é atraído é chamado de acceptor de ligação de hidrogênio.



**Figura 13-4** - Ligação de hidrogênio (indicado por linhas tracejadas) em (a) água,  $H_2O$ ; (b) álcool metílico,  $CH_3OH$ ; e (c) amônia,  $NH_3$ . A ligação de hidrogênio é um caso especial de interação dipolar muito forte.

Recentemente, estudos cuidadosos de absorção de luz e propriedades magnéticas em solução e dos arranjos de moléculas em sólidos levaram à conclusão de que o mesmo tipo de atração ocorre (embora mais fracamente) quando H está ligado ao carbono. Em alguns casos existem "ligações de hidrogênio" C-H...O muito fracas. Observações semelhantes sugerem a existência de ligações de hidrogênio fracas a átomos de cloro, como O-H...Cl. No entanto, a maioria dos químicos geralmente restringem o uso do termo "ligação de hidrogênio" para compostos em que H é covalentemente ligado a F, O ou N, e faremos o mesmo ao longo deste curso.

As energias típicas das ligações de hidrogênio estão na faixa de 15 a 20 kJ/mol, que é de quatro a cinco vezes maior que as energias de outras interações dipolo-dipolo. Como resultado, as ligações de hidrogênio exercem uma influência considerável nas propriedades das substâncias. Ligações de hidrogênio são responsáveis pelos pontos de fusão e ebulição excepcionalmente altos de compostos como água, álcool metílico e amônia em comparação com outros compostos de peso e geometria molecular semelhantes (Figura 13-5). Ligações de hidrogênio entre subunidades de aminoácidos são muito importantes no estabelecimento das estruturas tridimensionais das proteínas.



**Figura 13-5** - Pontos de ebulição de alguns hidretos em função do peso molecular. Os pontos de ebulição excepcionalmente altos de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HF}$  em comparação com os de outros hidretos dos mesmos grupos são devidos a ligações de hidrogênio. A diferença de eletronegatividade entre H e C é pequeno e não há pares não compartilhados em C; assim,  $\text{CH}_4$  não está ligado a hidrogênio. O aumento do peso molecular corresponde ao aumento do número de elétrons; isso faz com que as nuvens de elétrons são mais fáceis de deformar e causam forças de dispersão aumentadas, justificando o aumento nos pontos de ebulição para os membros não ligados a hidrogênio de cada série.

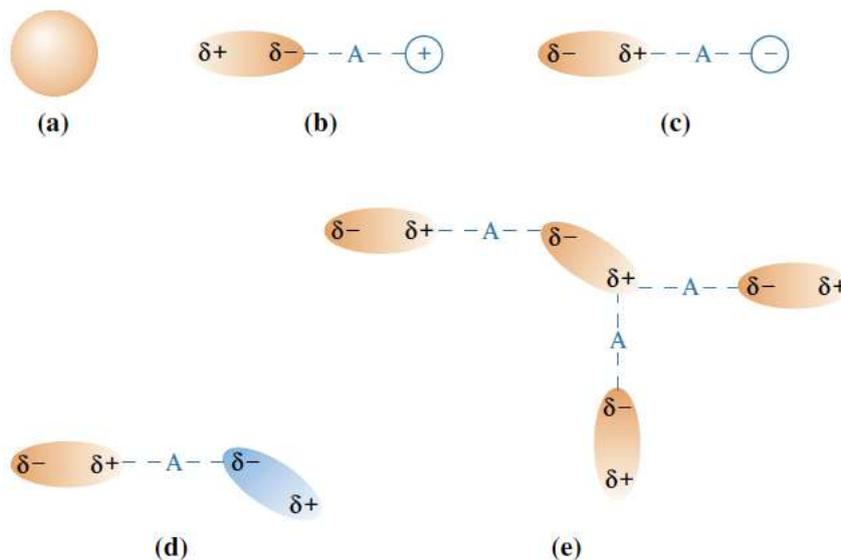
## Forças de dispersão

As forças de dispersão são forças atrativas fracas que são importantes apenas em casos em que as distâncias são extremamente curtas, pois estas forças variam como  $1/d^7$ . Elas estão presentes entre todos os tipos de moléculas nas fases condensadas, mas são fracas para moléculas pequenas. As forças de dispersão são o único tipo de forças intermoleculares presentes entre substâncias apolares simétricas como  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$  e espécies monoatômicas como os gases nobres. Sem forças de dispersão, tais substâncias não poderiam condensar para formar líquidos ou solidificar para formar sólidos. A condensação de algumas substâncias ocorre apenas em temperaturas muito baixas e/ou pressões elevadas.

As forças de dispersão resultam da atração do núcleo carregado positivamente de um átomo na nuvem eletrônica de um átomo em moléculas próximas. Isso induz dipolos temporários em átomos ou moléculas vizinhas. À medida que as nuvens de elétrons se tornam maiores e mais difusas, elas são atraídas menos fortemente por seus próprios núcleos (carregados positivamente). Assim, são mais facilmente distorcida, ou polarizada, por núcleos adjacentes.

A polarizabilidade aumenta com o aumento do número de elétrons e, portanto, com tamanhos crescentes de moléculas. Portanto, as forças de dispersão são geralmente mais fortes para moléculas que têm mais elétrons ou são maiores.

As forças de dispersão estão representadas na Figura 13-6. Eles existem em todas as substâncias. A Figura 13-5 mostra que compostos covalentes polares com ligação de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ) fervem a temperaturas mais altas do que compostos polares análogos sem ligação de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PH}_3$ ). Compostos simétricos, não polares ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ) de pesos moleculares compatíveis fervem em temperaturas mais baixas.



**Figura 13-6** - Uma ilustração de como um dipolo temporário pode ser induzido em um átomo. (a) Um átomo de argônio isolado, com distribuição de carga esférica (sem dipolo). (b) Quando um cátion se aproxima do átomo de argônio, a porção externa da nuvem eletrônica é fracamente atraída pela carga positiva do íon. Isso induz um dipolo temporário fraco no átomo de argônio. (c) Um dipolo temporário também pode ser induzido se o átomo de argônio se aproximar de um ânion. (d) A aproximação de uma molécula com um dipolo permanente (por exemplo, HF) também poderia temporariamente polarizar o átomo de argônio. (e) Mesmo em argônio puro, a aproximação de um átomo de argônio a outro resulta na formação de dipolos temporários em ambos os átomos à medida que a nuvem eletrônica de cada átomo é atraída pelo núcleo do outro átomo ou é repelida pela nuvem eletrônica do outro átomo. Os dipolos temporários resultantes causam atrações fracas entre os átomos de argônio. Moléculas são ainda mais facilmente polarizadas do que átomos isolados.

Na ausência de ligações de hidrogênio, os pontos de ebulição de substâncias análogas ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ) aumentam regularmente com o aumento do número de elétrons e tamanho molecular (peso molecular). Isto é devido ao aumento da eficácia das forças de dispersão de atração nas moléculas maiores e ocorre mesmo no caso de algumas moléculas covalentes polares. A eficácia crescente de forças de dispersão, por exemplo, é responsável pelo aumento dos pontos de ebulição nas sequências  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$  e  $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ , que envolvem moléculas covalentes. As diferenças de eletronegatividades entre o hidrogênio e outros não-metais diminuem nessas sequências, e as forças de dispersão crescentes anulam as forças dipolo-dipolo permanentes que diminuem. As interações dipolo-dipolo permanentes, portanto, têm muito pouco efeito sobre a tendência do ponto de ebulição desses compostos.

Vamos comparar as magnitudes das várias contribuições para a energia total das interações em algumas moléculas simples. A Tabela 13-3 mostra os momentos de dipolo permanente e as contribuições de energia para cinco moléculas simples.

**TABLE 13-3** *Approximate Contributions to the Total Energy of Interaction Between Molecules, in kJ/mol*

Molecule	Permanent Dipole Moment (D)	Permanent Dipole-Dipole Energy	Dispersion Energy	Total Energy	Molar Heat of Vaporization (kJ/mol)
Ar	0	0	8.5	8.5	6.7
CO	0.1	≈0	8.7	8.7	8.0
HCl	1.03	3.3	17.8	21	16.2
NH <sub>3</sub>	1.47	13*	16.3	29	27.4
H <sub>2</sub> O	1.85	36*	10.9	47	40.7

\*Hydrogen-bonded.

A contribuição das forças de dispersão é substancial em todos os casos. A energia dipolo-dipolo permanente é maior para substâncias nas quais ocorre a ligação de hidrogênio. As variações dessas energias totais estão intimamente relacionadas com os calores molares de vaporização. Como veremos na adiante, o calor de vaporização mede a quantidade de energia necessária para superar as forças atrativas que mantêm as moléculas juntas em um líquido.

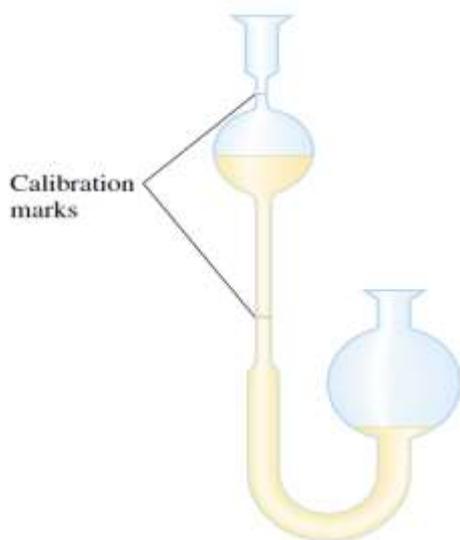
As propriedades de um líquido ou de um sólido são muitas vezes o resultado de muitas forças. As propriedades de um composto iônico são determinadas principalmente pelas interações íon-íon muito fortes, mesmo que outras forças também possam estar presentes. Em um composto covalente polar que contém ligações N-H, O-H ou F-H, uma forte ligação de hidrogênio é geralmente a força mais forte presente. Se a ligação de hidrogênio estiver ausente em um composto covalente polar, as forças de dispersão são provavelmente as forças mais importantes. Em um composto covalente ligeiramente polar ou apolar ou um não-metal monoatômico, as forças de dispersão, embora fracas, ainda são as forças mais fortes presentes, então eles determinam as forças. Para moléculas grandes, mesmo as forças de dispersão muito fracas podem totalizar até uma força interativa considerável.

## O ESTADO LÍQUIDO

Descreveremos brevemente várias propriedades do estado líquido. Essas propriedades variam marcadamente entre vários líquidos, dependendo da natureza e das forças de atração entre as partículas (átomos, moléculas, íons) que compõem o líquido.

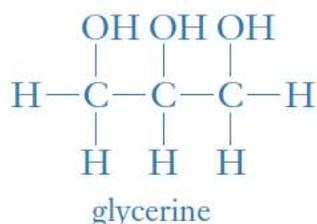
### 13-3 VISCOSIDADE

A viscosidade é a resistência ao fluxo de um líquido. O mel tem uma alta viscosidade à temperatura ambiente e a gasolina que flui livremente tem uma viscosidade baixa. A viscosidade de um líquido pode ser medida com um viscosímetro como o da Figura 13-7.

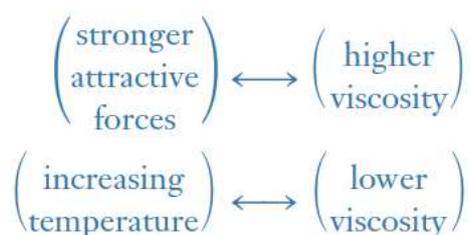


**Figura 13-7** - O viscosímetro de Ostwald, um dispositivo usado para medir a viscosidade de líquidos. O tempo que leva para um volume conhecido de um líquido para fluir através de um pequeno gargalo de tamanho conhecido é medido. Líquidos com baixa viscosidade fluir rapidamente.

Para um líquido fluir, as moléculas devem ser capazes de deslizar umas sobre as outras. Em geral, quanto mais fortes as forças intermoleculares de atração, mais viscoso é o líquido. Substâncias que têm uma grande capacidade de formar ligações de hidrogênio, especialmente envolvendo vários sítios de ligação de hidrogênio por molécula, como glicerina, geralmente têm viscosidades altas.

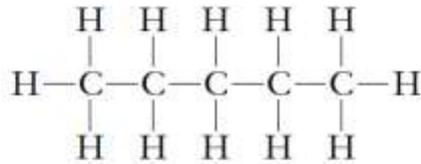


Viscosity = 945 centipoise at 25°C

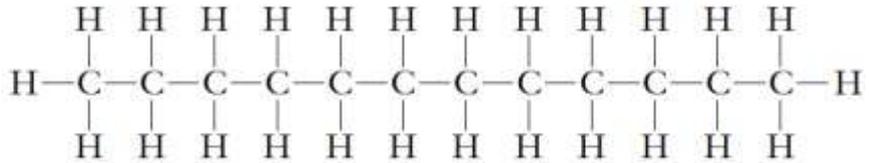


Aumentar o tamanho e a área de superfície das moléculas geralmente resulta em aumento da viscosidade, devido às forças de dispersão aumentadas. Por exemplo, o hidrocarboneto de cadeia curta pentano (um líquido de fluxo livre à temperatura ambiente) é menos viscoso do que o dodecano (um líquido oleoso à temperatura ambiente). Quanto mais longas as moléculas são, mais elas podem ficar “enroscados” uns com os outros, e mais difícil é para eles fluir.

pentane,  $C_5H_{12}$   
viscosity = 0.215  
centipoise at  $25^\circ C$



dodecane,  $C_{12}H_{26}$   
viscosity = 1.38  
centipoise at  $25^\circ C$



À medida que a temperatura aumenta e as moléculas se movem mais rapidamente, suas energias cinéticas são mais capazes de superar as atrações intermoleculares. Assim, a viscosidade diminui com aumento da temperatura, desde que não ocorram alterações na composição.

### 13-4 TENSÃO SUPERFICIAL

Moléculas abaixo da superfície de um líquido são influenciadas por atrações intermoleculares de todas as direções. Os que estão na superfície são atraídos apenas para o interior (Figura 13-8); essas atrações puxam a camada superficial em direção ao centro. A situação mais estável é aquela em que a área superficial é mínima. Para um dado volume, uma esfera tem a menor área superficial, de modo que as gotas de líquido tendem a assumir formas esféricas. A tensão superficial é uma medida das forças internas que devem ser superadas para expandir a área de superfície de um líquido.

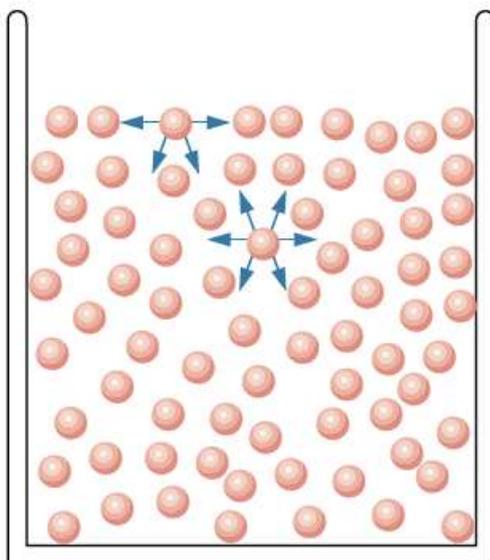


Figura 13-8 - Visão a nível molecular das forças atrativas experimentadas por moléculas em e abaixo da superfície de um líquido.

### 13-5 AÇÃO CAPILAR

Todas as forças que mantêm um líquido unido são chamadas de forças coesivas. As forças de atração entre um líquido e outra superfície são forças adesivas. As cargas parciais positivas nos

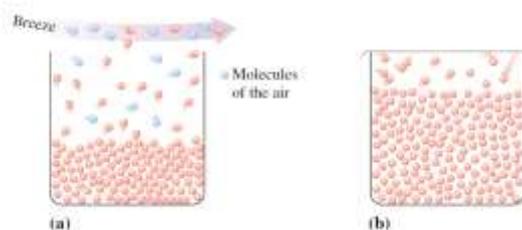
átomos de H da água ligam-se fortemente às cargas negativas parciais nos átomos de oxigênio na superfície do vidro. Como resultado, a água adere ao vidro, ou diz-se que vidro é molhado. À medida que a água sobe pela lateral do tubo de vidro, sua área favorável de contato com o vidro aumenta. A superfície da água, seu menisco, tem formato côncavo (Figura 13-9). Por outro lado, o mercúrio não molha o vidro porque suas forças coesivas (devido às forças de dispersão) são muito mais fortes do que sua atração pelo vidro. Assim, seu menisco é convexo. A ação capilar ocorre quando uma extremidade de um tubo capilar, um tubo de vidro com pequeno furo (diâmetro interno), é imerso em um líquido. Se as forças adesivas excederem as forças de coesão, o líquido sobe pelas laterais do tubo até que um equilíbrio seja alcançado entre as forças adesivas e o peso do líquido. Quanto menor o furo, mais alto o líquido sobe. A ação capilar ajuda as raízes das plantas a absorver água e nutrientes dissolvidos do solo e transmiti-los pelos caules. As raízes, como o vidro, exibem fortes forças adesivas para a água. A pressão osmótica (Seção 14-15) também desempenha um papel importante nesse process



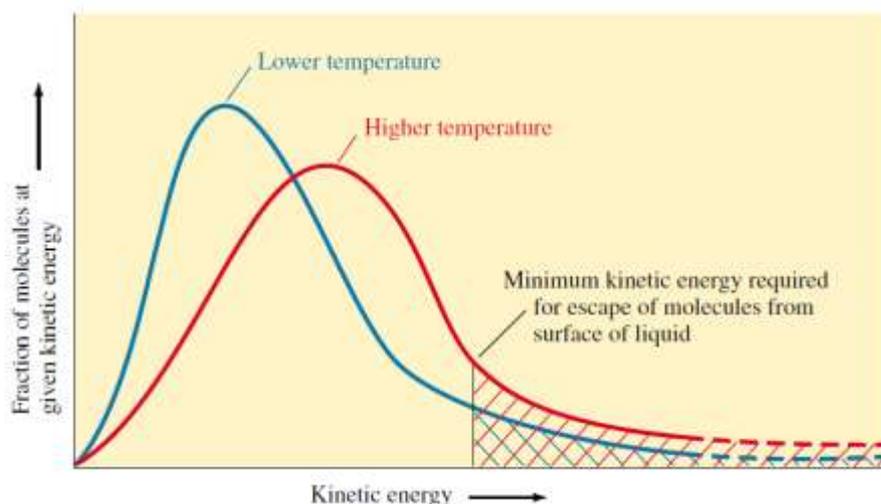
Figura 13-9 - O menisco, como observado em tubos de vidro com água e com mercúrio.

## 13-6 EVAPORAÇÃO

A evaporação, ou vaporização, é o processo pelo qual as moléculas na superfície de um líquido se soltam e entram na fase gasosa (Figura 13-10).



A energia cinética de moléculas nos líquidos depende da temperatura da mesma forma que nos gases. A distribuição de energias cinéticas entre moléculas líquidas em duas temperaturas diferentes é mostrada na Figura 13-11. Para romper a superfície, as moléculas devem possuir pelo menos alguma energia cinética mínima.

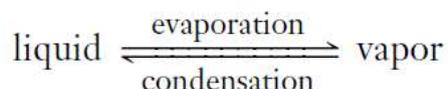


**Figura 13-11** - Distribuição de energias cinéticas das moléculas em um líquido em diferentes temperaturas. No quanto menor a temperatura, menor fração das moléculas tem a energia necessária para escapar do líquido, então a evaporação é mais lenta e a pressão de vapor de equilíbrio (Seção 13-7) é menor.

A Figura 13-11 mostra que em uma temperatura mais alta, uma fração maior de moléculas possui pelo menos essa energia mínima. A taxa de evaporação aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Apenas as moléculas de maior energia podem escapar da fase líquida. A energia cinética molecular média das moléculas que permanecem no estado líquido é assim reduzida, resultando em uma temperatura mais baixa no líquido. O líquido seria então mais frio do que o seu ambiente, de modo que absorve calor do ambiente. O resfriamento do seu corpo por evaporação na transpiração é um exemplo familiar do resfriamento do ambiente por evaporação de um líquido. Isso é chamado de “resfriamento por evaporação”.

Uma molécula no vapor pode atingir a superfície do líquido e ser capturada lá. Esse processo, o inverso da evaporação, é chamado de condensação. Como a evaporação ocorre em um recipiente fechado, o volume de líquido diminui e o número de moléculas de gás acima da superfície aumenta. Como mais moléculas da fase gasosa podem colidir com a superfície, a taxa de condensação aumenta. O sistema composto pelas moléculas de líquido e gás da mesma substância eventualmente atinge um equilíbrio dinâmico no qual a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação no recipiente fechado.



As duas taxas opostas não são zero, mas são iguais entre si - assim chamamos isso de equilíbrio “dinâmico”, em vez de “estático”. Embora a evaporação e a condensação estejam ocorrendo continuamente, nenhuma mudança líquida ocorre porque as taxas são iguais.

No entanto, se o recipiente fosse deixado aberto ao ar, esse equilíbrio não poderia ser alcançado. As moléculas se difundiriam e leves correntes de ar também varreriam algumas moléculas de gás longe da superfície do líquido. Isso permitiria que mais evaporação ocorresse para substituir as moléculas de vapor perdidas. Consequentemente, um líquido pode eventualmente evaporar completamente se for deixado descoberto. Esta situação ilustra o **Princípio de LeChatelier**:

Um sistema em equilíbrio, ou mudando para o equilíbrio, responde de maneira a aliviar ou “desfazer” qualquer estresse colocado sobre ele.

Neste exemplo, o estresse é a remoção de moléculas na fase de vapor. A resposta é a evaporação contínua do líquido.

### 13-7 PRESSÃO DE VAPOR

As moléculas de vapor não podem escapar quando a vaporização de um líquido ocorre em um recipiente fechado. À medida que mais moléculas saem do líquido, mais moléculas gasosas colidem com as paredes do recipiente, entre si e com a superfície do líquido, de modo que ocorre mais condensação.

Isto é o fenômeno responsável pela formação de gotículas líquidas que aderem às laterais do recipiente acima de uma superfície líquida e para o eventual estabelecimento de equilíbrio entre líquido e vapor.

A pressão parcial das moléculas de vapor acima da superfície de um líquido em equilíbrio a uma dada temperatura é a pressão de vapor (vp) do líquido a essa temperatura. Como a taxa de evaporação aumenta com o aumento da temperatura, as pressões de vapor de líquidos sempre aumentam à medida que a temperatura aumenta.

**TABLE 13-4** Vapor Pressures (in torr) of Some Liquids

	0°C	25°C	50°C	75°C	100°C	125°C
water	4.6	23.8	92.5	300	760	1741
benzene	27.1	94.4	271	644	1360	
methyl alcohol	29.7	122	404	1126		
diethyl ether	185	470	1325	2680	4859	

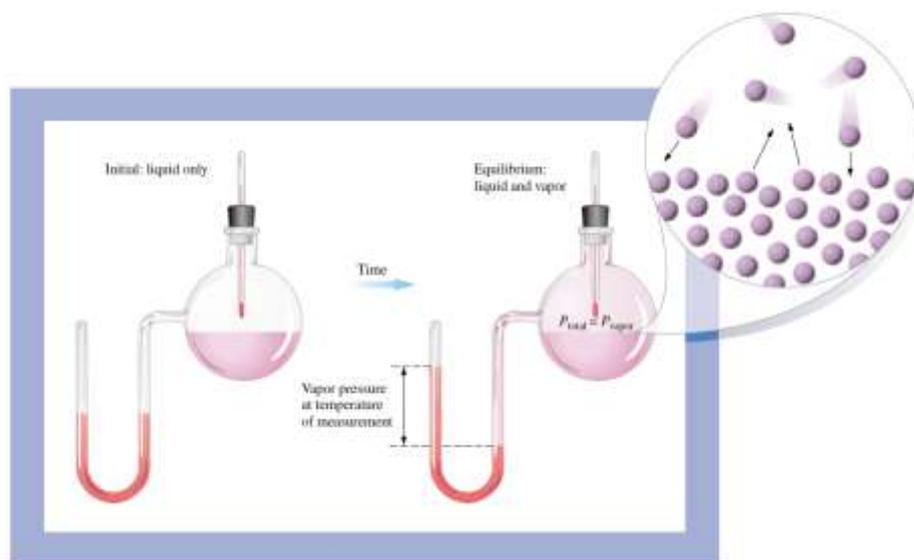
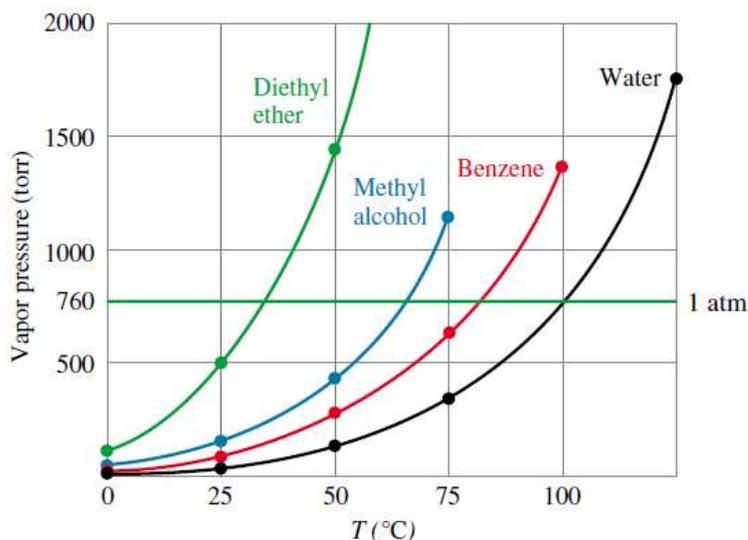


Figura 13-12 Uma representação de a medição da pressão de vapor de um líquido a uma dada temperatura. O recipiente é evacuado antes o líquido é adicionado. No instante o líquido é adicionado ao recipiente, não há moléculas no gás fase, então a pressão é zero. Algum do líquido então vaporiza até equilíbrio é estabelecido. A diferença nas alturas do mercúrio coluna é uma medida do vapor pressão do líquido naquela temperatura.

Líquidos facilmente vaporizados são chamados de líquidos voláteis, e eles têm pressões de vapor relativamente altas. O líquido mais volátil na Tabela 13-4 é o éter dietílico. A água é a menos volátil. As pressões de vapor podem ser medidas com manômetros (Figura 13-12).

Forças coesivas mais fortes tendem a manter as moléculas no estado líquido. No álcool metílico as moléculas estão fortemente ligadas por ligações de hidrogênio, enquanto as moléculas de éter dietílico não, então o álcool metílico tem uma pressão de vapor mais baixa do que o éter dietílico. A muito forte ligação de hidrogênio na água é responsável por sua pressão de vapor incomumente baixa (ver Tabela 13-4). As forças de dispersão geralmente aumentam com o aumento do tamanho molecular, de modo que as substâncias compostas de moléculas maiores têm pressões de vapor mais baixas.



**Figura 13-13** - Gráficos de pressões de vapor dos líquidos na Tabela 13-4. O ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual a uma atmosfera. Pontos de ebulição normais são: água, 100°C; benzeno, 80,1°C; álcool metílico, 65,0°C; e dietil éter, 34,6°C. Observe que o aumento da pressão de vapor não é linear com a temperatura.

Podemos entender a ordem das pressões de vapor dos quatro líquidos citados na Tabela 13-4 e Figura 13-13 considerando os pontos fortes de suas atrações intermoleculares. A água tem a pressão de vapor mais baixa (forças coesivas mais fortes) porque cada molécula tem dois átomos de hidrogênio para atuar como doadores de ligações de hidrogênio e cada molécula pode aceitar ligações de hidrogênio de duas outras moléculas. O álcool metílico tem apenas um potencial doador de ligação de hidrogênio, então suas forças coesivas médias são mais fracas do que as da água e sua pressão de vapor é maior. No benzeno e no éter dietílico, os átomos de hidrogênio são todos ligados ao carbono, portanto, ligações de hidrogênio fortes não são possíveis. Os elétrons podem se mover facilmente em toda a deslocalização dos orbitais de ligação do benzeno, de modo que o benzeno é bastante polarizável e exibe forças de dispersão significativas. Além disso, os átomos de hidrogênio do benzeno são mais positivos do que a maioria dos hidrogênios que estão ligados ao carbono. Os átomos de H do benzeno são atraídos para os átomos ricos em elétrons das regiões de ligação de moléculas próximas. O acúmulo dessas forças dá ao benzeno forças coesivas bastante fortes, resultando em uma pressão de vapor mais baixa do que poderíamos esperar para um hidrocarboneto. A molécula de éter dietílico é apenas ligeiramente polar, resultando em forças dipolo-dipolo fracas e uma alta pressão de vapor.

## 13-8 PONTOS DE EBULIÇÃO E DESTILAÇÃO

Quando a energia térmica é adicionada a um líquido, aumenta a energia cinética das moléculas e a temperatura do líquido aumenta. Aquecer um líquido sempre aumenta sua pressão de vapor. Quando um líquido é aquecido a uma temperatura suficientemente alta sob uma determinada pressão (geralmente atmosférica), bolhas de vapor começam a se formar abaixo da superfície. Se a pressão de vapor dentro das bolhas é menor do que a pressão aplicada na superfície do líquido, as bolhas colapsam assim que se formam. Se a temperatura aumentar suficientemente, a pressão de vapor é alta o suficiente para que as bolhas possam persistir, subir à superfície e estourar, liberando o vapor no ar. Este processo é chamado de ebulição e é diferente da evaporação. O ponto de ebulição de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual à pressão externa. O ponto de ebulição normal é a temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido é igual a exatamente uma atmosfera (760 torr). A pressão de vapor da água é 760 torr a 100°C, seu ponto de ebulição normal. À medida que a energia térmica é adicionada a um líquido puro no seu ponto de ebulição, a temperatura permanece constante, porque a energia é usada para superar as forças coesivas no líquido para formar vapor.

Se a pressão aplicada for inferior a 760 torr, digamos no topo de uma montanha, a água ferve abaixo de 100°C. As reações químicas envolvidas no cozimento dos alimentos ocorrem mais lentamente na temperatura mais baixa, por isso leva mais tempo para cozinhar alimentos em água fervente em altitudes elevadas do que ao nível do mar. Uma panela de pressão cozinha os alimentos rapidamente porque a água ferve em temperaturas mais altas sob pressões crescentes. A temperatura mais alta da água fervente acelera a taxa de cozimento.

Diferentes líquidos têm diferentes forças coesivas, então eles têm diferentes pressões de vapor e fervem em diferentes temperaturas. Uma mistura de líquidos com pontos de ebulição suficientemente diferentes pode frequentemente ser separada em seus componentes por destilação. Neste processo a mistura é aquecida lentamente até que a temperatura atinja o ponto em que o líquido mais volátil ferve. Se este componente for um líquido em condições normais, é subsequentemente recondensado em uma coluna de condensação resfriada a água (Figura 13-14) e coletado como um destilado.

Após a adição de calor suficiente para vaporizar todo o líquido mais volátil, a temperatura sobe novamente lentamente até que o ponto de ebulição da próxima substância seja atingido, e o processo continua. Quaisquer substâncias não voláteis dissolvidas no líquido não ferve, mas permanece no frasco de destilação. A água impura pode ser purificada e separada de suas impurezas por destilação. Compostos com pontos de ebulição semelhantes, especialmente aqueles que interagem fortemente entre si, não são efetivamente separados por destilação simples, mas requerem uma modificação chamada destilação fracionada (Seção 14-10).



**Figura 13-14** - Uma configuração de laboratório para destilação. Durante a destilação de um líquido impuro, substâncias não voláteis permanecem no frasco de destilação. O líquido é vaporizado e condensado antes de ser coletada no frasco receptor. Se alguma das substâncias são inflamáveis, usar uma chama aberta seria perigosa; nesse caso, outra fonte de calor, como um aquecedor elétrico, deve ser usada.

## 13-9 TRANSFERÊNCIA DE CALOR ENVOLVENDO LÍQUIDOS

Calor deve ser adicionado a um líquido para aumentar sua temperatura (Seção 1-13). O calor específico (J/g °C) ou capacidade calorífica molar (J/mol °C) de um líquido é a quantidade de calor que deve ser adicionado à massa declarada de líquido para aumentar sua temperatura em um grau Celsius. Se calor é adicionado a um líquido sob pressão constante, a temperatura aumenta até seu ponto de ebulição ser atingido. Então a temperatura permanece constante até que calor suficiente tenha sido adicionado para ferver todo o líquido. O calor molar (ou entalpia) de vaporização ( $H_{\text{vap}}$ ) de um líquido é a quantidade de calor que deve ser adicionada a um mol do líquido em sua ebulição ponto para convertê-lo em vapor sem mudança de temperatura. Os calores de vaporização também podem ser expressos como energia por grama. Por exemplo, o calor de vaporização da água em seu ponto de ebulição é 40,7 kJ/mol, ou  $2,26 \times 10^3$  J/g.

$$\frac{? \text{ J}}{\text{g}} = \frac{40.7 \text{ kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ J}}{\text{kJ}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.0 \text{ g}} = 2.26 \times 10^3 \text{ J/g}$$

Como muitas outras propriedades dos líquidos, os calores de vaporização refletem as forças de interação intermoleculares. Os calores de vaporização geralmente aumentam com os pontos de ebulição e as forças aumentam e as pressões de vapor diminuem. A Tabela 13-5 ilustra este ponto.

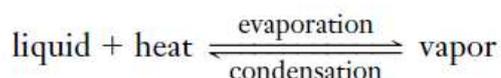
**TABLE 13-5** *Heats of Vaporization, Boiling Points, and Vapor Pressures of Some Common Liquids*

Liquid	Vapor Pressure (torr at 20°C)	Boiling Point at 1 atm (°C)	Heat of Vaporization at Boiling Point	
			J/g	kJ/mol
water, H <sub>2</sub> O	17.5	100.	2260	40.7
ethyl alcohol, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	43.9	78.3	855	39.3
benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	74.6	80.1	395	30.8
diethyl ether, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	442.	34.6	351	26.0
carbon tetrachloride, CCl <sub>4</sub>	85.6	76.8	213	32.8
ethylene glycol, CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	0.1	197.3	984	58.9

Os altos valores de calores de vaporização da água, etilenoglicol e álcool etílico são devidos principalmente às fortes interações de ligação de hidrogênio nesses líquidos (veja a Seção 13-2). O valor muito alto para a água a torna muito eficaz como agente refrigerante e, na forma de vapor, como fonte de calor.

Os líquidos podem evaporar mesmo abaixo de seus pontos de ebulição. A água na transpiração é um agente refrigerante eficaz para nossos corpos. Cada grama de água que evapora absorve 2,41 kJ de calor do corpo. Sentimo-nos ainda mais frescos com a brisa porque a transpiração ocorre mais rapidamente, assim o calor é removido mais rapidamente.

A condensação é o inverso da evaporação. A quantidade de calor que deve ser removida de um vapor para condensá-lo (sem mudança de temperatura) é chamado de calor de condensação.



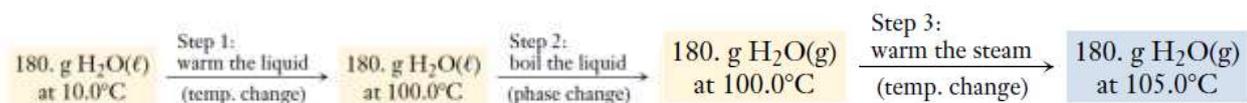
O calor de condensação de um líquido é igual em magnitude ao calor de vaporização. Ele é liberado pelo vapor durante a condensação. Como 2,26 kJ devem ser absorvidos para vaporizar um grama de água a 100°C, a mesma quantidade de calor deve ser liberada para o ambiente quando um grama de vapor a 100°C condensa para formar água líquida a 100°C. Em radiadores aquecidos a vapor, o vapor condensa e libera 2,26 kJ de calor por grama quando suas moléculas colidem com as paredes mais frias do radiador e condensam lá. As paredes metálicas conduzem bem o calor. Eles transferem o calor para o ar em contato com as paredes externas do radiador. Os calores de condensação e vaporização de líquidos que não possuem ligações de hidrogênio, como o benzeno, têm magnitudes menores do que os de líquidos com ligações de hidrogênio (ver Tabela 13-5). Eles são, portanto, muito menos eficazes como agentes de aquecimento e resfriamento.

### EXEMPLO 13-1 Calor de Vaporização

Calcule a quantidade de calor, em joules, necessária para converter 180 gramas de água a 10,0°C em vapor a 105,0°C.

Plano

A quantidade total de calor absorvida é a soma das quantidades necessárias para (1) aquecer o líquido água de 10,0°C a 100,0°C, (2) converter a água líquida em vapor a 100,0°C e (3) aquecer o vapor de 100,0°C a 105,0°C.



As etapas 1 e 3 envolvem os calores específicos da água e do vapor, 4,18 J/g °C e 2,03 J/g °C, respectivamente, enquanto a etapa 2 envolve o calor de vaporização da água (2,26x10<sup>3</sup> J/g).

Solução:

$$1. \quad ? \text{ J} = 180. \text{ g} \times \frac{4.18 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times (100.0^\circ\text{C} - 10.0^\circ\text{C}) = 6.77 \times 10^4 \text{ J} = 0.677 \times 10^5 \text{ J}$$

$$2. \quad ? \text{ J} = 180. \text{ g} \times \frac{2.26 \times 10^3 \text{ J}}{\text{g}} = 4.07 \times 10^5 \text{ J}$$

$$3. \quad ? \text{ J} = 180. \text{ g} \times \frac{2.03 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times (105.0^\circ\text{C} - 100.0^\circ\text{C}) = 1.8 \times 10^3 \text{ J} = 0.018 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\text{Total amount of heat absorbed} = 4.76 \times 10^5 \text{ J}$$

A destilação não é uma maneira econômica de purificar grandes quantidades de água para uso público. O alto calor de vaporização da água torna muito caro vaporizar grandes volumes de água.

### EXEMPLO 13-2 Calor de Vaporização

Compare a quantidade de “resfriamento” experimentada por um indivíduo que bebe 400,0 mL de gelo (0,0°C) com a quantidade de “resfriamento” experimentada por um indivíduo que “sua” 400 mL de água. Suponha que o suor seja essencialmente água pura e que todo ele se evapore. A densidade da água é muito próxima de 1,00 g/mL a 0,0°C e 37,0°C, temperatura corporal média. O calor de vaporização da água é 2,41 kJ/g a 37,0°C.

Plano

No caso de beber água gelada, o corpo é resfriado pela quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 400, mL (400, g) de água de 0,0°C a 37,0°C. A quantidade de calor perdida pela transpiração é igual à quantidade de calor necessária para vaporizar 400, g de água a 37,0°C.

Solução

Aumentar a temperatura de 400, g de água de 0,0°C para 37,0°C requer

$$\underline{q} \text{ J} = (400. \text{ g})(4.18 \text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C})(37.0^{\circ}\text{C}) = 6.19 \times 10^4 \text{ J, or } 61.9 \text{ kJ}$$

A evaporação (ou seja, "suando") 400, mL de água a 37°C requer

$$\underline{q} \text{ J} = (400. \text{ g})(2.41 \times 10^3 \text{ J/g}) = 9.64 \times 10^5 \text{ J, or } 964 \text{ kJ}$$

Assim, vemos que “suar” 400,0 mL de água remove 964 kJ de calor do corpo, enquanto beber 400 mL de água gelada esfria em apenas 61,9 kJ. Dito de outra forma, suar remove (964/61,9) 15,6 vezes mais calor do que beber água gelada!

---

## A Equação Clausius-Clapeyron

Vimos (Figura 13-13) que a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura. Vamos discutir agora a expressão quantitativa dessa relação.

Quando a temperatura de um líquido é alterada de  $T_1$  para  $T_2$ , a pressão de vapor do líquido muda de  $P_1$  para  $P_2$ . Essas mudanças estão relacionadas ao calor molar de vaporização,  $H_{\text{vap}}$ , para o líquido pela equação de Clausius-Clapeyron.

$$\ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Embora  $H_{\text{vap}}$  mude um pouco com a temperatura, geralmente é adequado usar o valor tabulado no ponto de ebulição normal do líquido, a menos que valores mais precisos estejam disponíveis. As unidades de  $R$  devem ser consistentes com as de  $H_{\text{vap}}$ .

---

### EXEMPLO 13-3 Pressão de Vapor versus Temperatura

O ponto de ebulição normal do etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , é 78,3°C, e seu calor molar de vaporização é 39,3 kJ/mol. Qual seria a pressão de vapor, em torr, do etanol a 50,0°C?

Plano

O ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor é 760 torr, então designamos isso como uma das condições (subscrito 1). Queremos encontrar a pressão de vapor em outra temperatura (subscrito 2), e conhecemos o calor molar de vaporização. Usamos a equação de Clausius-Clapeyron para resolver  $P_2$ .

Solução:

$$\begin{array}{lll} P_1 = 760 \text{ torr} & \text{at} & T_1 = 78.3^\circ\text{C} + 273.2 = 351.5 \text{ K} \\ P_2 = ? & \text{at} & T_2 = 50.0^\circ\text{C} + 273.2 = 323.2 \text{ K} \\ \Delta H_{\text{vap}} = 39.3 \text{ kJ/mol} & \text{or} & 3.93 \times 10^4 \text{ J/mol} \end{array}$$

We solve for  $P_2$ .

$$\ln\left(\frac{P_2}{760 \text{ torr}}\right) = \frac{3.93 \times 10^4 \text{ J/mol}}{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)} \left(\frac{1}{351.5 \text{ K}} - \frac{1}{323.2 \text{ K}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{760 \text{ torr}}\right) = -1.18 \quad \text{so} \quad \left(\frac{P_2}{760 \text{ torr}}\right) = e^{-1.18} = 0.307$$

$$P_2 = 0.307(760 \text{ torr}) = 233 \text{ torr} \quad (\text{lower vapor pressure at lower temperature})$$

---

### EXEMPLO 13-4 Pontos de ebulição versus forças intermoleculares

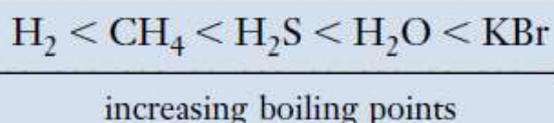
Preveja a ordem crescente dos pontos de ebulição para o seguinte:  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2$ ;  $\text{KBr}$ .

Plano

Analisamos a polaridade e o tamanho de cada substância para determinar os tipos de forças intermoleculares presentes. Em geral, quanto mais fortes as forças intermoleculares, maior é o ponto de ebulição da substância.

Solução:

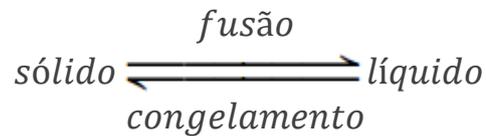
$\text{KBr}$  é iônico, então ferve na temperatura mais alta. A água exibe ligações de hidrogênio e ferve na próxima temperatura mais alta. O sulfeto de hidrogênio é a única outra substância covalente polar na lista, então ferve abaixo de  $\text{H}_2\text{O}$ , mas acima das outras duas substâncias. Ambos  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  são moléculas não polar. A molécula  $\text{CH}_4$  maior é mais facilmente polarizada do que a molécula  $\text{H}_2$  muito pequena, então as forças de dispersão são mais fortes em  $\text{CH}_4$ . Assim,  $\text{CH}_4$  entra em ebulição a uma temperatura mais alta que  $\text{H}_2$ .



## O ESTADO SÓLIDO

### 13-10 PONTO DE FUSÃO

O **ponto de fusão (ponto de congelamento)** de uma substância é a temperatura na qual seu sólido e fases líquidas coexistem em equilíbrio.

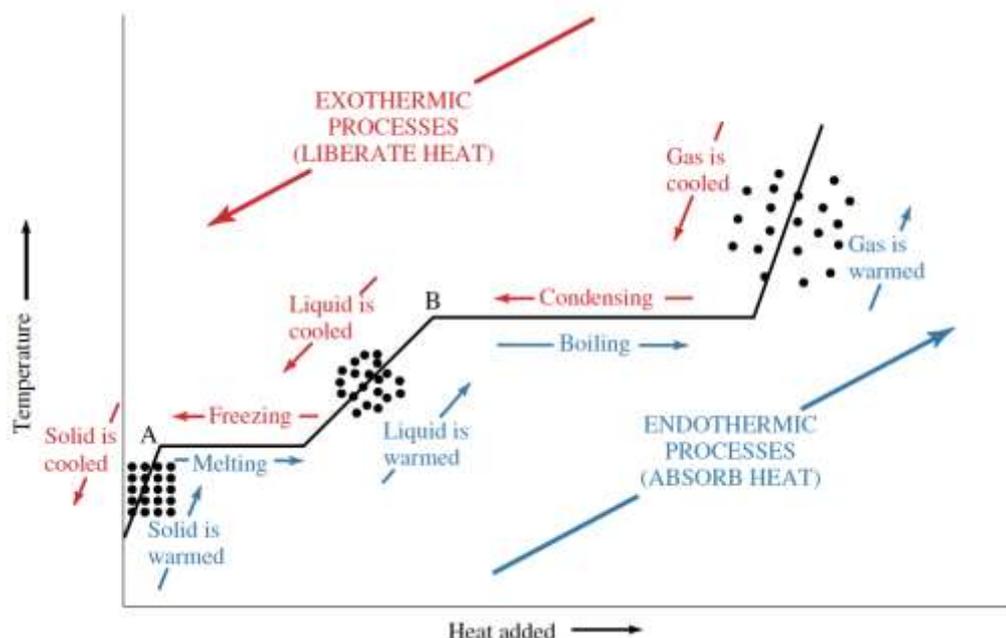


O ponto de fusão de um sólido é o mesmo que o ponto de congelamento de seu líquido. É a temperatura na qual a taxa de fusão de um sólido é a mesma que a taxa de congelamento de seu líquido sob uma determinada pressão aplicada.

O **ponto de fusão normal** de uma substância é o seu ponto de fusão a uma pressão atmosférica. Mudanças na pressão têm efeitos muito pequenos nos pontos de fusão; eles têm grandes efeitos nos pontos de ebulição.

### 13-11 TRANSFERÊNCIA DE CALOR ENVOLVENDO SÓLIDOS

Quando o calor é adicionado a um sólido abaixo de seu ponto de fusão, sua temperatura aumenta. Depois que uma quantidade suficiente de calor foi adicionada para trazer o sólido ao seu ponto de fusão, é necessário calor adicional para converter o sólido em líquido. Durante este processo de fusão, a temperatura permanece constante no ponto de fusão até que toda a substância tenha derretido. Após o término da fusão, a adição contínua de calor resulta em um aumento na temperatura do líquido, até que o ponto de ebulição é atingido. Isso é ilustrado graficamente nos três primeiros segmentos de a curva de aquecimento na Figura 13-15..

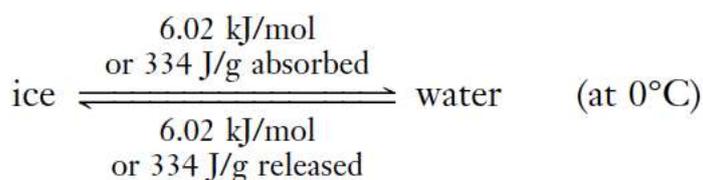


**Figura 13-15** - Uma curva de aquecimento típica a pressão constante. Quando a energia térmica é adicionada a um sólido abaixo de seu ponto de fusão, a temperatura do sólido aumenta até que seu ponto de fusão seja atingido (ponto A). Nesta região da curva, o declive é bastante acentuado devido aos baixos calores específicos de sólidos [por exemplo,

2,09 J/g °C para H<sub>2</sub>O(s)]. Se o sólido é aquecido no seu ponto de fusão ponto (A), sua temperatura permanece constante até que o sólido tenha fundido, porque o processo de fusão requer energia. O comprimento desta linha horizontal é proporcional ao calor de fusão da substância - quanto maior o calor de fusão, mais longa a linha. Quando todo o sólido derreteu, o aquecimento do líquido aumenta sua temperatura até que seu ponto de ebulição seja atingido (ponto B). O declive desta linha é menos acentuado do que o de aquecimento do sólido, porque o calor específico da fase líquida [por exemplo, 4,18 J/g °C para H<sub>2</sub>O(l)] é geralmente maior que o do sólido correspondente. Se o calor é adicionado ao líquido em seu ponto de ebulição (B), a energia calorífica adicionada é absorvida à medida que o líquido ferve. Esta linha horizontal é mais longa que a anterior, porque o calor de vaporização de uma substância é sempre maior que seu calor de fusão. Quando todo o líquido foi convertido em gás (vapor), a adição de mais calor aumenta a temperatura do gás. Este segmento da curva tem um declive acentuado devido ao o calor específico relativamente baixo da fase gasosa [por exemplo, 2,03 J/g °C para H<sub>2</sub>O(g)]. Cada passo no processo pode ser revertida removendo a mesma quantidade de calor.

O **calor molar** (ou **entalpia**) **de fusão** ( $\Delta H_{fus}$ ; kJ/mol) é a quantidade de calor necessária para derreter um mol de um sólido em seu ponto de fusão. Os calores de fusão também podem ser expressos por grama da substância. O calor de fusão depende das forças *intermoleculares* de atração no estado sólido. Essas forças “mantêm as moléculas juntas” como um sólido. Os calores de fusão são geralmente maiores para substâncias com pontos de fusão mais altos. Valores para alguns compostos comuns são mostrados na Tabela 13-7.

O **calor** (ou **entalpia**) **de solidificação** de um líquido é igual em magnitude ao calor de fusão. Representa a remoção de uma quantidade suficiente de calor de uma determinada quantidade (1 mol ou 1 g) de líquido para solidificar o líquido em seu ponto de congelamento. Para a água,



**TABLE 13-7** *Some Melting Points and Heats of Fusion*

Substance	Melting Point (°C)	Heat of Fusion	
		J/g	kJ/mol
methane, CH <sub>4</sub>	-182	58.6	0.92
ethyl alcohol, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-117	109	5.02
water, H <sub>2</sub> O	0	334	6.02
naphthalene, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80.2	147	18.8
silver nitrate, AgNO <sub>3</sub>	209	67.8	11.5
aluminum, Al	658	395	10.6
sodium chloride, NaCl	801	519	30.3

### EXEMPLO 13-5 Calor de Fusão

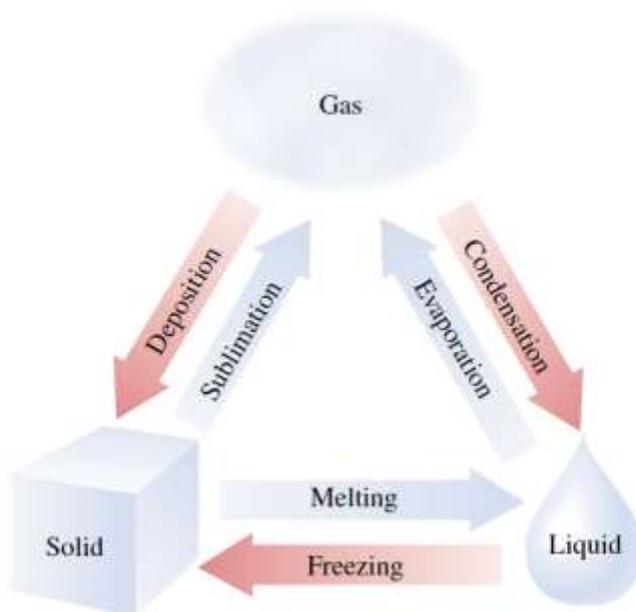
O calor molar de fusão,  $\Delta H_{fus}$ , do Na é 2,6 kJ/mol em seu ponto de fusão, 97,5°C. Quanto calor deve ser absorvido por 5,0 g de Na sólido a 97,5°C para derretê-lo?

Plano

A fusão ocorre a uma temperatura constante. O calor molar de fusão nos diz que cada mol de Na, 23 gramas, absorve 2,6 kJ de calor a 97,5°C durante o processo de fusão. Nós queremos saber a quantidade de calor que 5,0 gramas absorveriam. Usamos os fatores de unidade apropriados, construídos a partir do peso atômico e do  $\Delta H_{fus}$ , para encontrar a quantidade de calor absorvida.

Solução:

$$\underline{?} \text{ kJ} = 5.0 \text{ g Na} \times \frac{1 \text{ mol Na}}{23 \text{ g Na}} \times \frac{2.6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Na}} = 0.57 \text{ kJ}$$



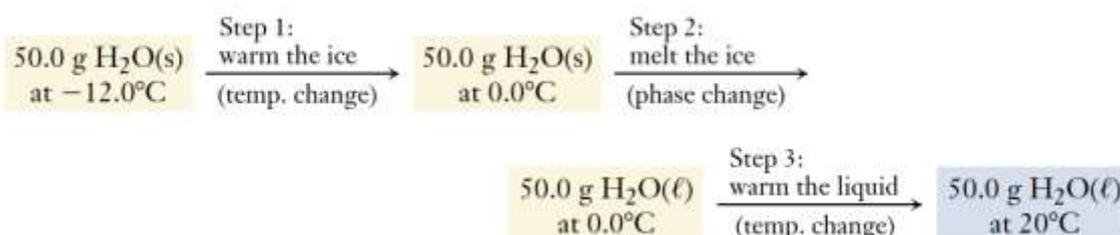
Transições entre os três estados da matéria. As transições mostradas em azul são endotérmicas (absorvem calor); os mostrados em vermelho são exotérmicos (liberam calor).

#### EXEMPLO 13-6 Calor de Fusão

Calcule a quantidade de calor que deve ser absorvida por 50,0 gramas de gelo a  $-12,0^\circ\text{C}$  para converter para água a  $20,0^\circ\text{C}$ .

Plano

Devemos determinar a quantidade de calor absorvida durante três etapas: (1) aquecer 50,0 g de gelo de  $-12,0^\circ\text{C}$  ao seu ponto de fusão,  $0,0^\circ\text{C}$  (usamos o calor específico do gelo,  $2,09 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ); (2) derretimento do gelo sem mudança de temperatura (usamos o calor de fusão do gelo a  $0,0^\circ\text{C}$ ,  $334 \text{ J/g}$ ; e (3) aquecer o líquido resultante de  $0,0^\circ\text{C}$  a  $20,0^\circ\text{C}$  (usamos o calor específico da água,  $4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ).



### Solution

$$1. 50.0 \text{ g} \times \frac{2.09 \text{ J}}{\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}} \times [0.0 - (-12.0)]^{\circ}\text{C} = 1.25 \times 10^3 \text{ J} = 0.125 \times 10^4 \text{ J}$$

$$2. 50.0 \text{ g} \times \frac{334 \text{ J}}{\text{g}} = 1.67 \times 10^4 \text{ J}$$

$$3. 50.0 \text{ g} \times \frac{4.18 \text{ J}}{\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}} \times (20.0 - 0.0)^{\circ}\text{C} = 4.18 \times 10^3 \text{ J} = 0.418 \times 10^4 \text{ J}$$

---

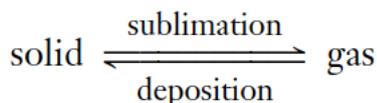
$$\text{Total amount of heat absorbed} = 2.21 \times 10^4 \text{ J} = 22.1 \text{ kJ}$$

Note que a maioria do calor foi absorvido na etapa 2, derretendo o gelo

---

## 13-12 SUBLIMAÇÃO E PRESSÃO DE VAPOR DE SÓLIDOS

Alguns sólidos, como iodo e dióxido de carbono, vaporizam à pressão atmosférica sem passar pelo estado líquido. Este processo é conhecido como sublimação. Sólidos têm pressões de vapor assim como os líquidos, mas geralmente têm pressões de vapor muito mais baixas. Sólidos com altas pressões de vapor sublimam facilmente. O odor característico de um sólido doméstico, para-diclorobenzeno (naftalina - repelente de traça), é devido à sublimação. O processo reverso, pelo qual um vapor solidifica sem passar pela fase líquida, é chamado deposição.



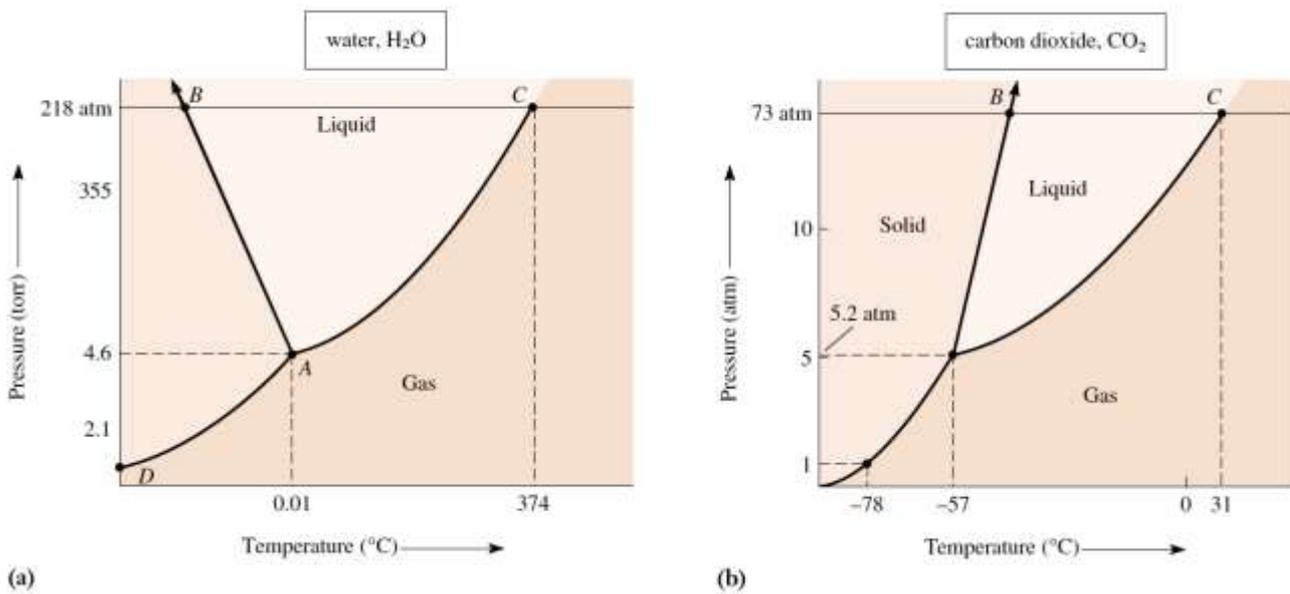
Alguns sólidos impuros podem ser purificados por sublimação e subsequente deposição do vapor (como um sólido) em uma superfície mais fria. A purificação de iodo por sublimação é ilustrada na Figura 13-16.



**Figura 13-16** - A sublimação pode ser usada para purificar sólidos voláteis. A alta pressão de vapor da substância sólida o faz sublimar quando aquecido. Cristais da substância purificada são formadas quando o vapor é depositado para formar o sólido na parte mais fria (superior) do aparelho. Iodo,  $I_2$ , sublima facilmente. O vapor  $I_2$  é roxo.

### 13-13 DIAGRAMAS DE FASE (P VERSUS T)

Discutimos as propriedades gerais das três fases da matéria. Agora podemos descrever diagramas de fase que mostram as relações pressão-temperatura de equilíbrio entre as diferentes fases de uma dada substância pura em um sistema fechado. Nossa discussão de diagramas de fase aplica-se apenas a sistemas fechados (por exemplo, uma amostra em um recipiente selado), no qual a matéria não escapa para o ambiente. Esta limitação é especialmente importante quando a fase de vapor está envolvida. A Figura 13-17 mostra uma parte dos diagramas de fase para água e dióxido de carbono. As curvas não são desenhadas em escala. A distorção permite para descrever as mudanças de estado em amplas faixas de pressão ou temperatura usando um diagrama.



**Figura 13-17** - Diagramas de fase (sem escala). (a) Diagrama para a água. Para água e para poucas outras substâncias para as quais o sólido é menos denso que o líquido, a linha de equilíbrio sólido-líquido (AB) tem inclinação negativa, ou seja, para cima e para a esquerda. (b) Diagrama para dióxido de carbono, uma substância para a qual o sólido é mais denso que o líquido. Observe que a linha de equilíbrio sólido-líquido tem inclinação positiva, ou seja, para cima e para a direita. Isso é verdade para a maioria substâncias.

A linha curva de A a C na Figura 13-17a é uma curva de pressão de vapor obtida experimentalmente medindo as pressões de vapor da água em várias temperaturas (Tabela 13-8). Os pontos ao longo desta curva representam as combinações de temperatura-pressão para as quais o líquido e gás (vapor) coexistem em equilíbrio. Nos pontos acima de AC, a forma estável da água é líquido; abaixo da curva, é vapor.

**TABLE 13-8** *Points on the Vapor Pressure Curve for Water*

temperature (°C)	-10	0	20	30	50	70	90	95	100	101
vapor pressure (torr)	2.1	4.6	17.5	31.8	92.5	234	526	634	760	788

A linha AB representa as condições de equilíbrio líquido-sólido. Vemos que tem uma inclinação negativa. A água é uma das poucas substâncias para as quais este é o caso. A inclinação negativa (para cima e para a esquerda) indica que aumentar a pressão suficientemente na superfície de gelo faz com que derreta. Isso ocorre porque o gelo é menos denso do que a água líquida nas

proximidades do equilíbrio líquido-sólido. A rede de ligações de hidrogênio no gelo é mais extensa do que na água líquida e requer uma maior separação das moléculas de  $H_2O$ . Isso faz o gelo flutuar em água líquida. Quase todos os outros sólidos são mais densos que seus líquidos; eles teriam inclinações positivas associadas à linha AB. A forma estável da água nos pontos à esquerda de AB é sólido (gelo). Assim, AB é chamado de curva de fusão.

Existe apenas um ponto, A, no qual todas as três fases de uma substância – sólida, líquida e gás - podem coexistir em equilíbrio. Isso é chamado de **ponto triplo**. Para a água ocorre em 4,6 torr e  $0,01^\circ C$ .

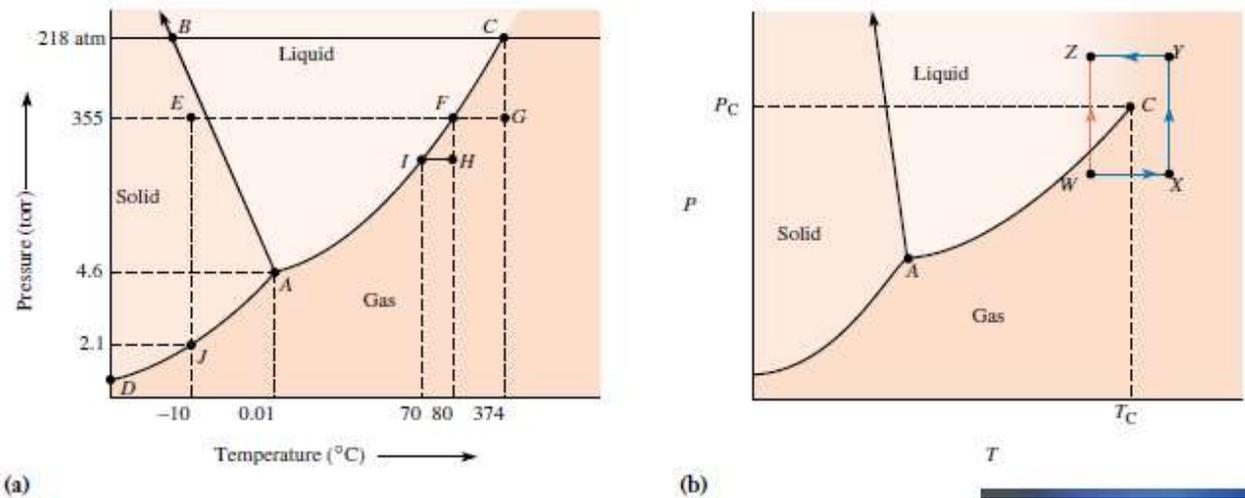
Em pressões abaixo da pressão do ponto triplo, a fase líquida não existe; em vez disso, a substância passa diretamente do sólido para o gasoso (sublima) ou ocorre o inverso (depósito de cristais do gás). Em pressões e temperaturas ao longo do AD, a *curva de sublimação*, sólido e vapor estão em equilíbrio.

Considere o  $CO_2$  (Figura 13-17b). O ponto triplo está em 5,2 atmosferas e  $-57^\circ C$ . Esta pressão está acima da pressão atmosférica normal, então o  $CO_2$  líquido não pode existir à pressão atmosférica. O gelo seco ( $CO_2$  sólido) sublima e não derrete à pressão atmosférica.

A **temperatura crítica** é a temperatura acima da qual um gás não pode ser liquefeito, isto é, a temperatura acima da qual o líquido e o gás não existem como fases distintas. Uma substância a uma temperatura acima de sua temperatura crítica é chamada de *fluido supercrítico*. A **pressão crítica** é a pressão necessária para liquefazer um gás (vapor) em sua temperatura crítica. A combinação de temperatura crítica e pressão crítica é chamada **ponto crítico** (C na Figura 13-17). Para  $H_2O$ , o ponto crítico é  $374^\circ C$  e 218 atmosferas; para o  $CO_2$ , está em  $31^\circ C$  e 73 atmosferas. Não existe tal limite superior para a linha sólido- líquida, como enfatizado pela ponta de seta no topo dessa linha.

Para ilustrar o uso de um diagrama de fases na determinação do estado físico ou estados de um sistema sob diferentes conjuntos de pressões e temperaturas, vamos considerar uma amostra de água no ponto E na Figura 13-18a ( $355$  torr e  $10^\circ C$ ). Neste ponto, toda a água está em na forma de gelo,  $H_2O(s)$ . Suponha que mantenhamos a pressão constante e aumentemos gradualmente a temperatura - em outras palavras, trace um caminho da esquerda para a direita ao longo de EG. Na temperatura em que EG intercepta AB, a curva de derretimento, parte do gelo derrete. Se nós parássemos aqui, o equilíbrio entre água sólida e líquida acabaria por ser estabelecido, e ambas as fases estariam presentes. Se adicionássemos mais calor, todo o sólido derreteria sem mudança de temperatura. Lembre-se de que todas as mudanças de fase de substâncias puras ocorrem em temperatura constante.

Uma vez que o sólido esteja completamente derretido, o calor adicional faz com que a temperatura suba. Eventualmente, no ponto F ( $355$  torr e  $80^\circ C$ ), parte do líquido começa a ferver;  $H_2O(l)$ , líquido e vapor,  $H_2O(g)$ , estão em equilíbrio. Adicionando mais calor a pressão constante vaporiza o resto da água sem mudança de temperatura. Adicionando ainda mais calor aquece o vapor (gás) de F para G. A vaporização completa também ocorreria se, no ponto F e antes de todo o líquido vaporizar, a temperatura ser mantida constante e a pressão ser diminuída para, digamos,  $234$  torr no ponto H. Se quiséssemos manter a pressão em  $234$  torr e condensar parte do vapor, seria necessário resfriar o vapor a  $70^\circ C$ , ponto I, que se encontra na curva da pressão de vapor, AC. Para expressar isso de outra forma, a pressão de vapor de água a  $70^\circ C$  é  $234$  torr.



**Figura 13-18** - Algumas interpretações de diagramas de fase. (a) O diagrama de fases da água. As relações de fase em vários pontos deste diagrama são descritas no texto. (b) Dois caminhos pelo qual um gás pode ser liquefeito. (1) Abaixo da temperatura crítica. Comprimindo a amostra à temperatura constante é representado pela linha vertical WZ. Onde esta linha cruza o curva de pressão de vapor AC, o gás se liquefaz; nesse conjunto de condições, duas fases distintas, gás e líquido, estão presentes em equilíbrio entre si. Essas duas fases têm diferentes propriedades, por exemplo, densidades diferentes. Aumentar ainda mais a pressão resulta em um amostra completamente líquida no ponto Z. (2) Acima da temperatura crítica. Suponha que nós em vez disso, primeiro aqueça o gás a pressão constante de W a X, uma temperatura acima de sua temperatura crítica. temperatura. Então, mantendo a temperatura constante, aumentamos a pressão até o ponto Y. Ao longo deste caminho, a amostra aumenta suavemente em densidade, sem transição acentuada entre fases. A partir de Y, diminuimos a temperatura até atingir o ponto final Z, onde a amostra é claramente um líquido.

Suponha que voltamos ao sólido no ponto E (355 torr e 10°C). Se agora mantivermos a temperatura em 10°C e reduzimos a pressão, nos movemos verticalmente para baixo ao longo de EJ. Em uma pressão de 2,1 torr chegamos à curva de sublimação, ponto em que o sólido passa diretamente à fase gasosa (sublima) até que todo o gelo tenha sublimado. Uma aplicação importante desse fenômeno está na liofilização dos alimentos. Neste processo, um alimento contendo água é resfriado abaixo do ponto de congelamento da água para formar gelo, que é então removido como vapor, diminuindo a pressão.

Vamos esclarecer a natureza das fases fluidas (líquido e gasoso) e do ponto crítico descrevendo duas maneiras diferentes em que um gás pode ser liquefeito. Uma amostra no ponto W no diagrama fase da Figura 13-18b está na fase de vapor (gás), abaixo de sua temperatura crítica.

Suponha que comprimimos a amostra em T constante do ponto W ao ponto Z. Podemos identificar uma pressão definida (a interseção da linha WZ com a curva de pressão de vapor AC) onde ocorre a transição de gás para líquido. Se contornarmos o ponto crítico pelo caminho WXYZ, no entanto, nenhuma transição tão nítida ocorre. Por este segundo caminho, a densidade e outras propriedades da amostra variam de maneira contínua; não há um ponto definido em que podemos dizer que a amostra muda de gás para líquido.