

Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 28 – Equilíbrios físicos – mudança de fase

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5^o edição, editora Bookman

Capítulo 9

Brown, Química: uma ciência central, 13^o edição

Capítulo 11

FINALMENTE O EQUILÍBRIO...!

- Na natureza, as reações químicas e as transformações físicas tendem sempre ao equilíbrio
- Um sistema em equilíbrio é aquele que não tem nenhuma tendência termodinâmica de mudar o seu estado



$$\Delta G = 0$$

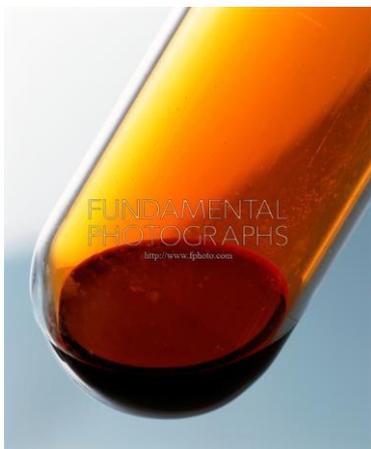
A energia livre do processo direto é exatamente igual à energia livre do processo reverso, de modo que a variação de energia livre do processo global é nula

- Não há uma tendência maior nem para o processo (ou reação) direto nem para o processo (ou reação) reverso
- Quando uma reação química progride até que a mistura reacional atinja uma certa composição – a composição do equilíbrio – é como se ela parasse de ocorrer...

Um sistema em equilíbrio só muda seu estado se houver uma perturbação externa.

O EQUILÍBRIO DINÂMICO

- O equilíbrio dinâmico é uma condição onde os processos direto e reverso tem **EXATAMENTE A MESMA VELOCIDADE**
- Isso significa que, microscopicamente a reação de ida acontece tanto quanto a de volta. Porém, um observador externo não pode observar nenhuma mudança no sistema!



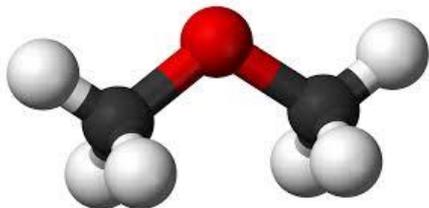
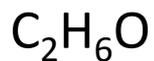
Amostra de Br₂(l)
em equilíbrio com
seu vapor



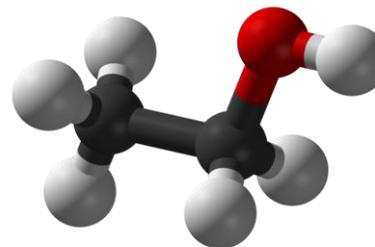
A observação do sistema nos diz que o mesmo é estático...porém, em nível molecular (**numa determinada condição de T e P**) moléculas do líquido estão passando para fase gasosa o tempo inteiro. E moléculas da fase gasosa estão se condensando o tempo inteiro. Como essas mudanças físicas ocorrem com a mesma velocidade, aparentemente o sistema não está sofrendo nenhuma mudança.

MUDANÇA DE FASE

- Por que alguns líquidos são voláteis e outros não?



Éter dimetílico; ponto de ebulição **35°C**



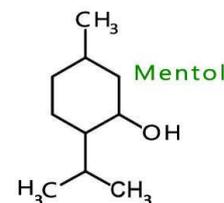
Etanol; ponto de ebulição **78°C**

- Sólidos podem ser voláteis?

GELO SECO



SUBLIMAÇÃO

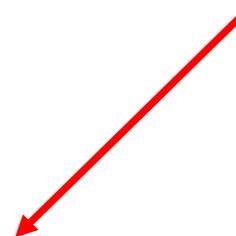


- Por que os sólidos, geralmente, são menos voláteis do que os líquidos?

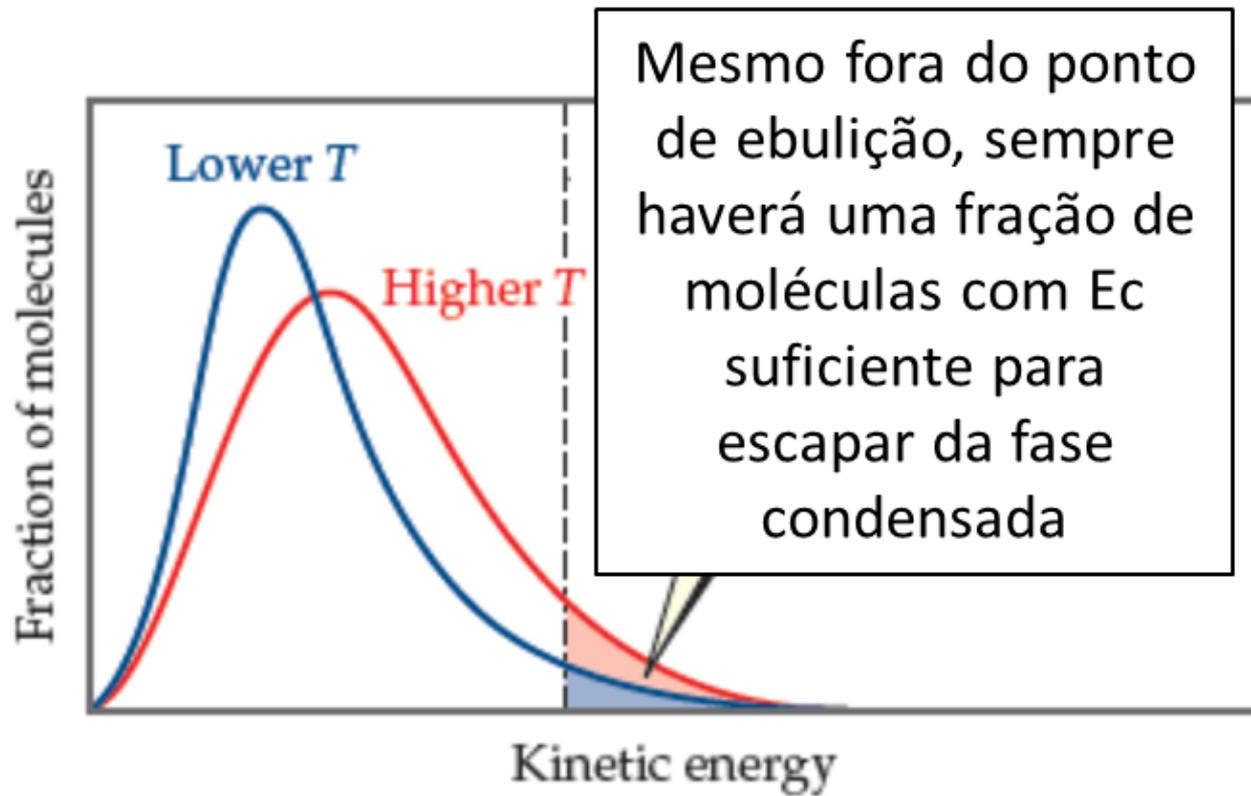
MUDANÇA DE FASE

* Para que uma mudança de fase possa ocorrer é necessário que as moléculas em uma determinada fase **VENÇAM as forças intermoleculares** ou ligações químicas que mantem aquela fase coesa!!!

* A sublimação (equilíbrio entre sólido e seu vapor em uma dada condição de P e T) é um fenômeno **menos comum** que a evaporação pois é necessário mais energia para vencer as interações que mantem a integridade dos sólidos do que dos líquidos



Precisam ter energia cinética suficiente, e isso pode ser verificado pela distribuição de E_{cin} em uma dada temperatura

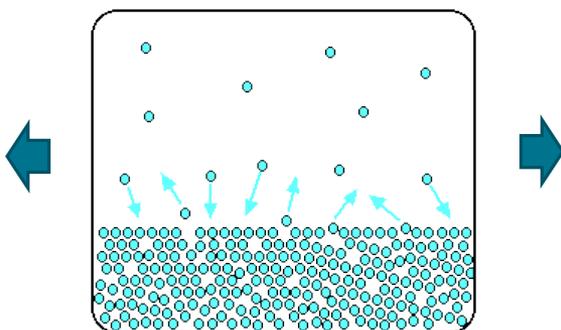


MUDANÇA DE FASE

- Qualquer substância pode existir em diferentes fases, em função das condições de pressão e temperatura
- As fases “comuns” são o sólido, líquido e o gás. Porém, uma mesma substância pode ocorrer em diferentes fases sólidas (como enxofre, o carbono ou a **água....**).
- São conhecidas poucas substâncias com mais de uma fase líquida (água, silício, CO₂, ...)
- Toda substância muda de uma fase a outra em determinada condição de P e T .
- Em todos os valores (P , T) em que uma **mudança de fase** pode ocorrer, **as duas fases estão em equilíbrio dinâmico**

EVAPORAÇÃO DE UM LÍQUIDO

- Um certo número de moléculas tem energia cinética suficiente para escapar das forças intermoleculares do líquido
- O mesmo número de moléculas na fase gasosa se condensa
- O fenômeno de ida e de volta acontece na mesma velocidade



- A entropia do universo não se altera numa mudança de fase
- O que é ganho numa direção é perdido na outra, portanto $\Delta S = 0$

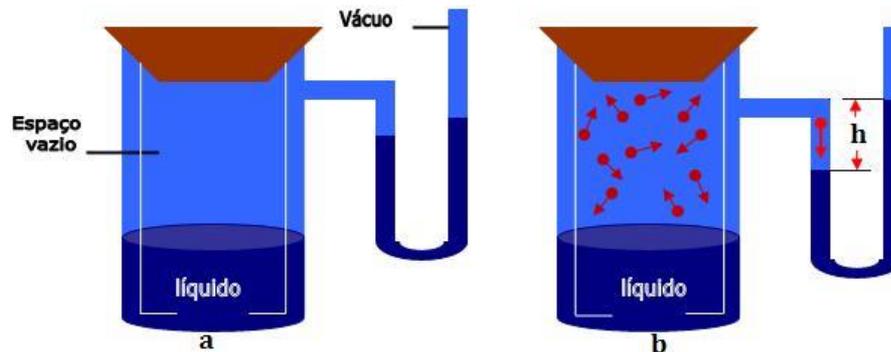
Pressão de vapor

- Qual a diferença entre ebulição (mudança de fase) e evaporação de um líquido em condições ambientes?



Ou: o que é evaporação?

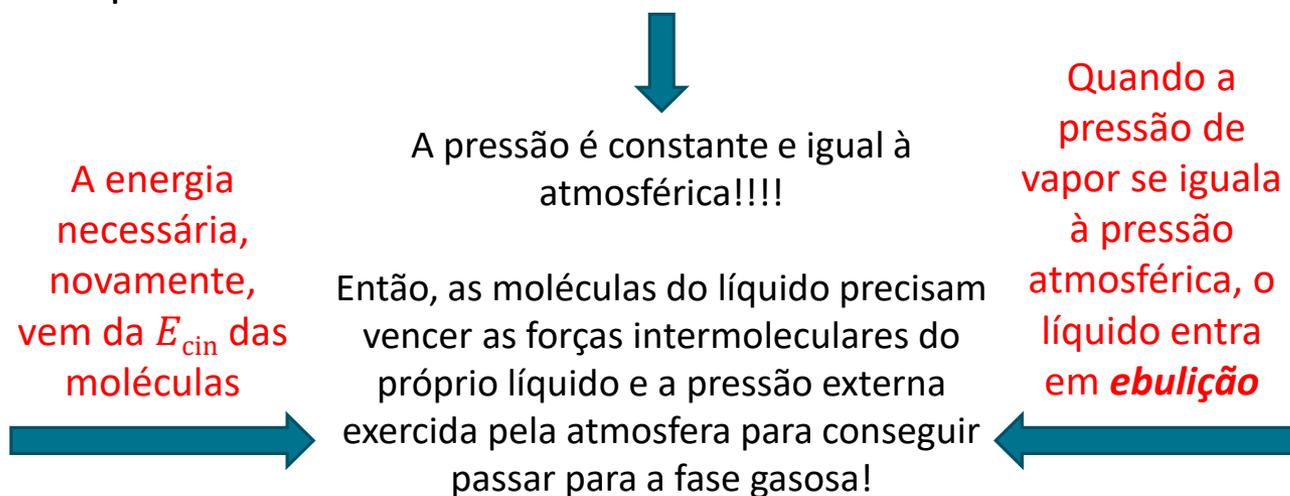
Diferentes fases de uma substância estão em equilíbrio dinâmico em cada condição de P e T



Em função do equilíbrio que se estabelece entre o líquido e seu vapor, **esse vapor irá exercer uma pressão sobre a superfície do líquido!** Essa é a **pressão de vapor**

Pressão de vapor e volatilidade

- Para um líquido evaporar, vimos que ele precisa vencer as forças intermoleculares que mantem a fase líquida condensada.
- Quanto **maiores** forem essa **forças intermoleculares**, **maior** será a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) do processo, **menor** será sua **pressão de vapor** e **menos volátil** será o líquido
- O que acontece em um **sistema aberto**?

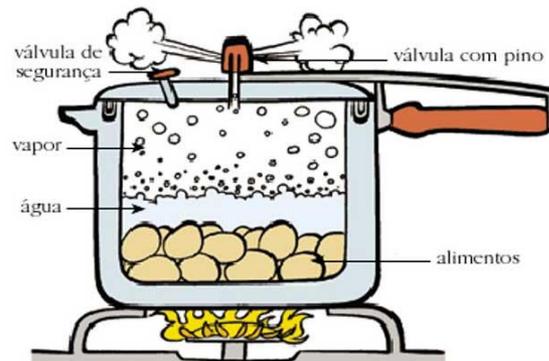


Água pura	
Temperatura (°C)	Pressão máxima de vapor (mmHg)
0	4,6
10	9,2
20	17,5
30	31,8
40	55,3
50	92,5
60	149,4
70	233,7
80	355,1
90	525,8
100	760,0
110	1.074,6
120	1.489,1

Pressão de vapor, volatilidade e ebulição

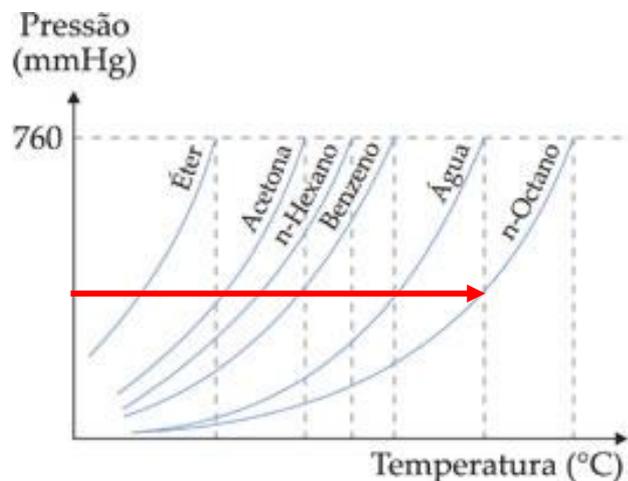
- portanto, a **ebulição** é uma mudança de fase que se dá em uma determinada temperatura em que a **pressão de vapor do líquido se iguala à pressão atmosférica (ou pressão externa)**
- A T_b , **temperatura de ebulição normal** é a temperatura em que um líquido ferve quando a pressão externa é 1 atm

Como funciona uma panela de pressão?



substância	Pressão de vapor em 25°C (Torr)
Benzeno	94,6
Etanol	58,9
Mercúrio	0,0017
Metanol	122,7
Água	23,8

Variação da pressão de vapor com a temperatura



- Quanto maior a temperatura, maior a pressão de vapor de um líquido
- Quanto maiores as forças intermoleculares, maior a energia necessária para alcançar um determinado valor de pressão de vapor

Equação de Clausius–Clapeyron

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

- Termo positivo, pois o processo é endotérmico
- Se T_1 for maior que T_2 , o termo entre parênteses também é positivo
- A relação logarítmica também será positiva, então $P_1 > P_2$!!!!

Estabelece a dependência quantitativa da pressão de vapor de um líquido com a temperatura

Congelamento e fusão

- Vimos então que as **DUAS** variáveis que influenciam as mudanças de fase são ***temperatura e pressão***
- Portanto, também são as variáveis que influenciam a fusão e o congelamento



Para fundir um sólido é preciso vencer as forças intermoleculares ou as ligações químicas que mantem o retículo do sólido.

- A temperatura de fusão normal de um sólido, T_f , é seu PF em 1 atm
- O PF de um sólido é igual ao ponto de congelamento do líquido
- Nas condições de **(P, T)** em que ocorrem a mudança de fase, ***sólido e líquido estão em equilíbrio.***

Pressão, temperatura e diagrama de fases

- Estamos muito acostumados a pensar em PF e PE em termos apenas de temperatura. Isso pode sugerir que temperatura é a única variável que importa...
- mas só pensamos assim pois os **PF e PE** com que trabalhamos são os valores de temperatura em que a mudança de fase ocorre em ***pressão constante e igual a 1 atm***
- A pressão também é variável que determina a condição de equilíbrio entre duas fases
- **Portanto é sempre um par ordenado (P, T) que determina as condições para uma mudança de fase**
- Isso significa também que uma mudança de fase ocorre em várias condições diferentes, desde que as forças que matem a coesão de uma das fases sejam superadas!!!

Diagrama de fases

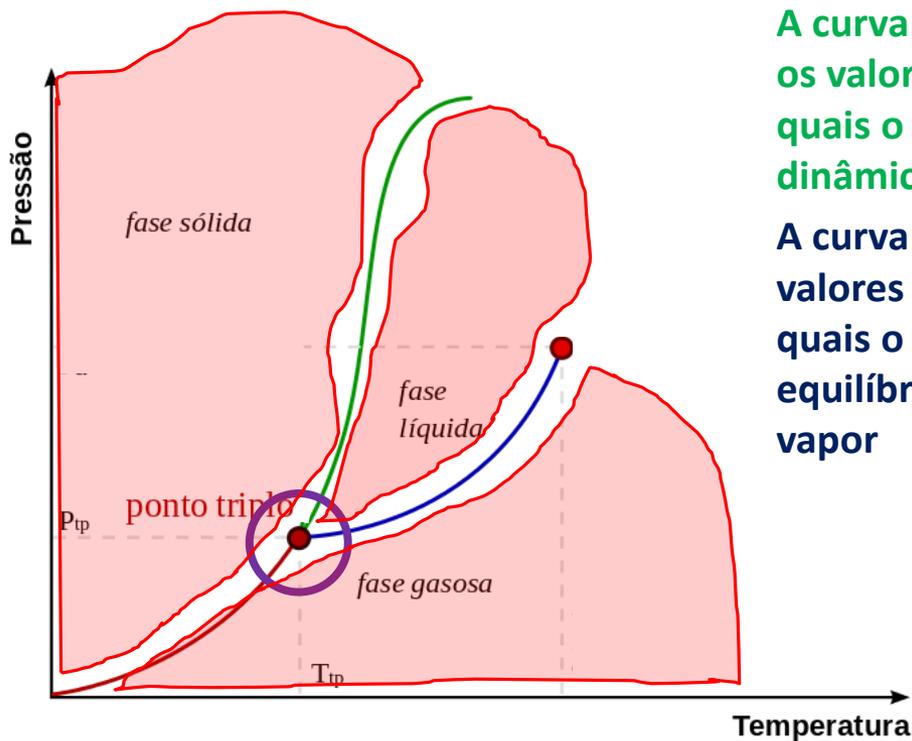
Um gráfico de P vs T que mostra quais as fases mais estáveis de uma determinada substância em diferentes valores de pressão e temperatura

CARACTERÍSTICAS

Valores de (P, T) em que a fase sólida é a fase mais estável

Valores de (P, T) em que a fase líquida é a fase mais estável

Valores de (P, T) em que a fase gasosa é a fase mais estável



A curva vermelha me mostra todos os valores do par (P, T) para os quais o sólido está em equilíbrio dinâmico com seu vapor

A curva verde me mostra todos os valores do par (P, T) para os quais o sólido está em equilíbrio dinâmico com seu líquido

A curva azul me mostra todos os valores do par (P, T) para os quais o líquido está em equilíbrio dinâmico com seu vapor

O chamado **PONTO TRIPLO (PT)** é um valor de (P, T) característico de cada substância química no qual as três fases estão em equilíbrio!!!

Diagrama de fases – Ponto de fusão e de ebulição de uma substância

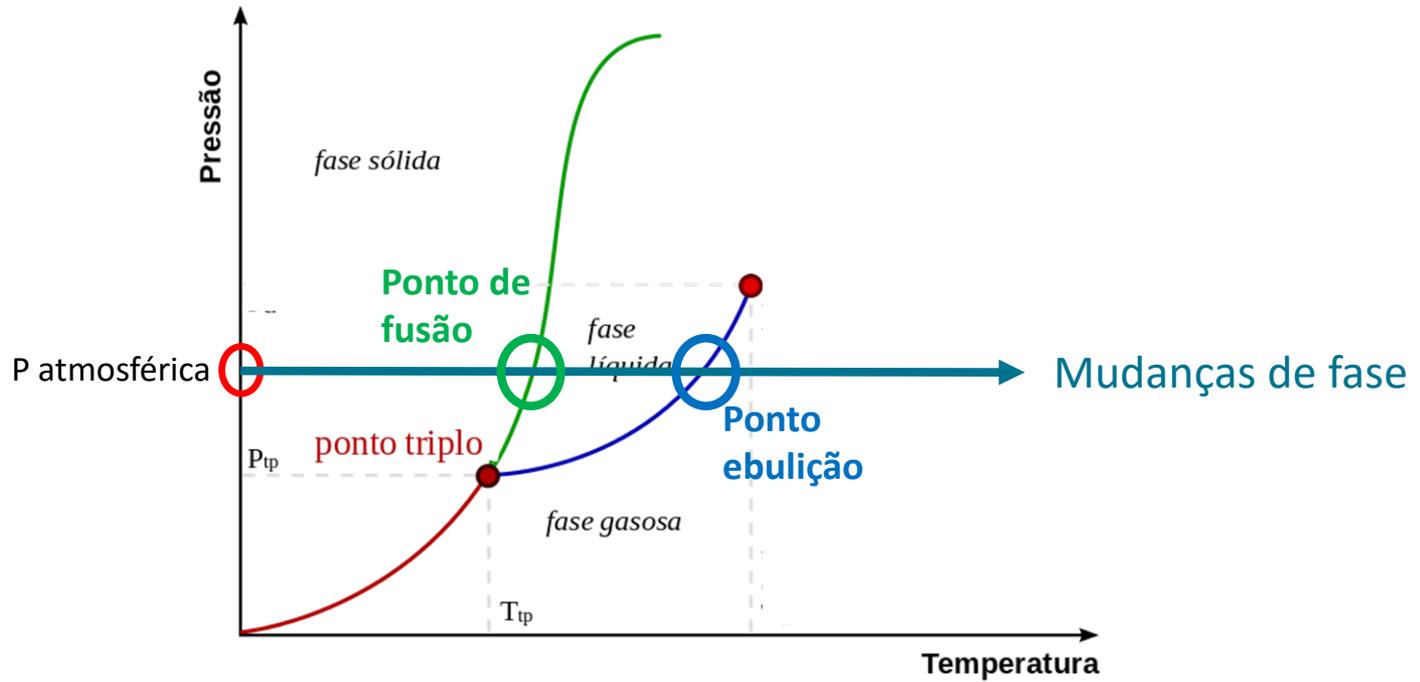
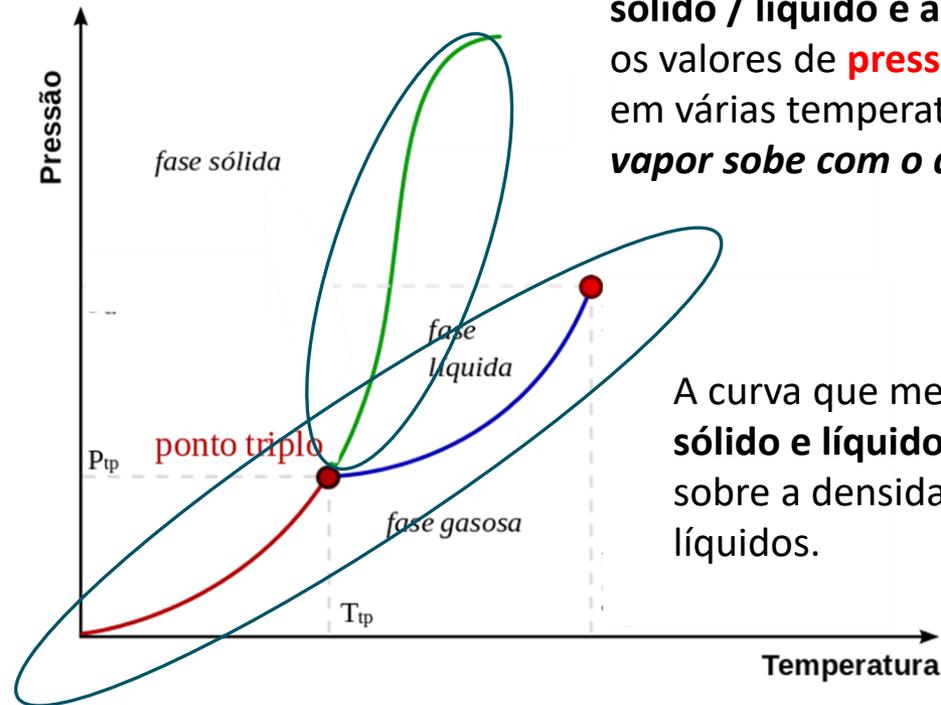


Diagrama de fases – Pressão de vapor e densidade



A curva que me mostra o **equilíbrio entre sólido / líquido e a fase gasosa** me fornece os valores de **pressão de vapor** do material em várias temperaturas. **A pressão de vapor sobe com o aumento da T**

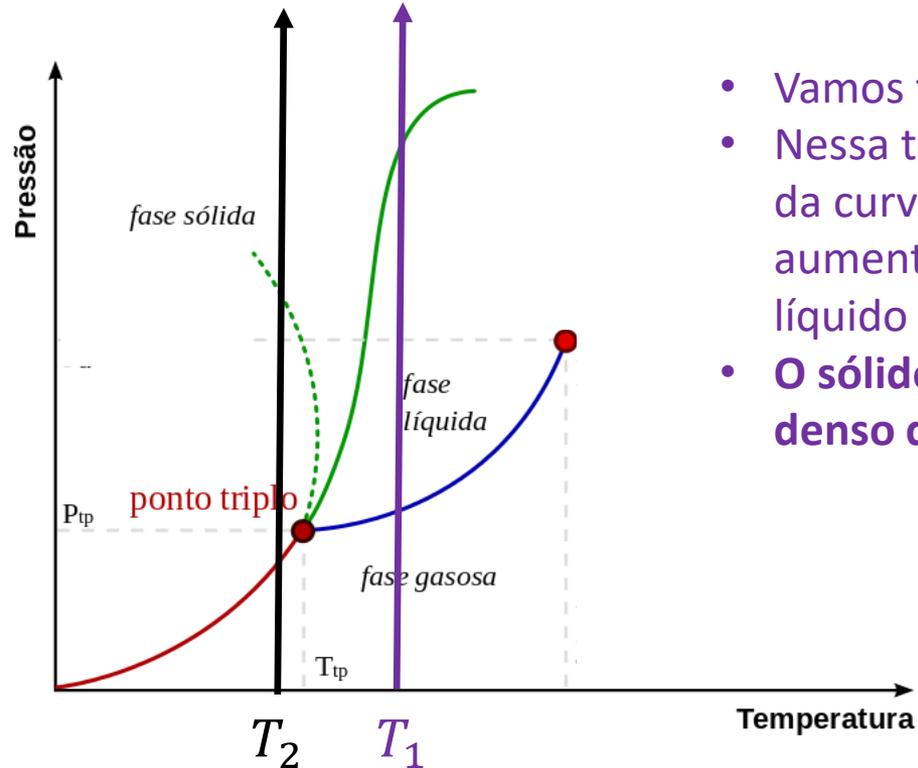
A curva que me mostra o **equilíbrio entre sólido e líquido** me fornece informações sobre a densidade relativa dos sólido e líquidos.

Diagrama de fases – Pressão de vapor e densidade

A curva que me mostra o **equilíbrio entre sólido e líquido** me fornece informações sobre a **densidade** relativa dos sólido e líquidos.

Aumento de pressão aumenta a densidade da matéria

- Em T_2 , se aumentarmos a pressão ao longo da curva verde-pontilhada, o sólido se liquefaz.
- **O líquido é, portanto, mais denso do que o sólido**



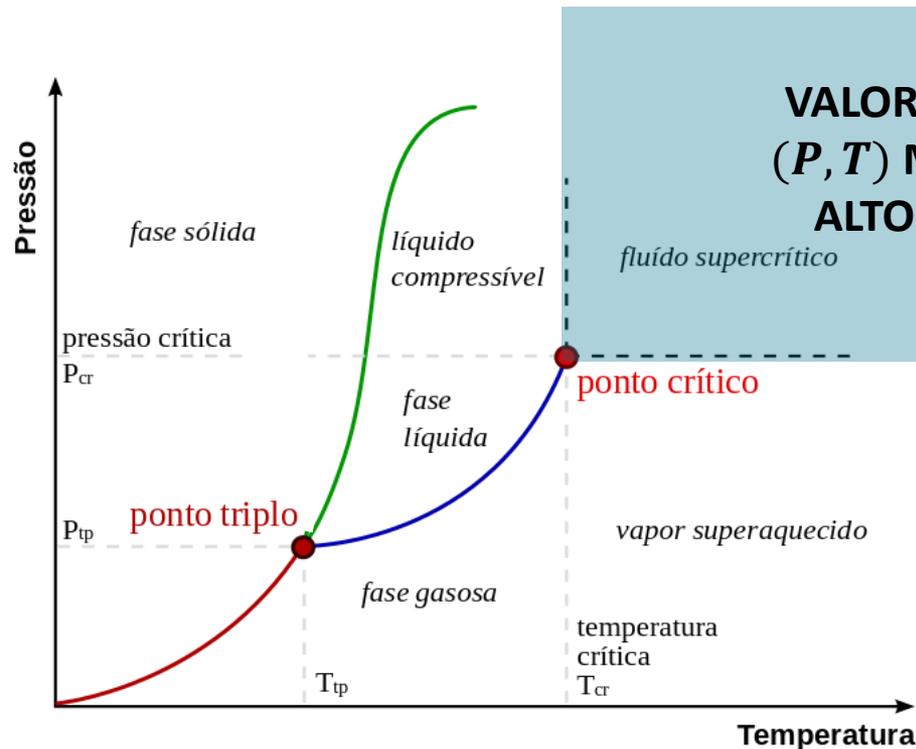
- Vamos fixar a temperatura T_1
- Nessa temperatura, ao longo da curva verde, se aumentarmos a pressão o líquido se solidificará.
- **O sólido é, portanto, mais denso do que o líquido**

Diagrama de fases

No ponto crítico atingimos um valor para (P, T) no qual passamos a chamar a fase da matéria de **fluido supercrítico**.

TEMOS UM LÍQUIDO COM ENERGIA CINÉTICA TÃO ALTA QUE JÁ SERIA POSSÍVEL ROMPER AS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

TEMOS UMA FASE COM ENERGIA CINÉTICA CARACTERÍSTICA DOS GASES E DENSIDADE CARACTERÍSTICA DOS LÍQUIDOS!!!!



VALORES DE (P, T) MUITO ALTOS!!!!

TEMOS UM GÁS COM DENSIDADE TÃO ALTA, QUE SERIA SUFICIENTE PARA ESTABELEÇER INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Fluido supercrítico

Deixa de haver a distinção entre fase líquida e gasosa. O material se comporta com propriedades de ambos.

Apresentam baixas viscosidades, alta fluidez, tensão superficial zero, capacidade de efusão mas também de solvatação

Utilizados como super solventes e “extratores”. Por exemplo: usados no processo de descafeinização do café.

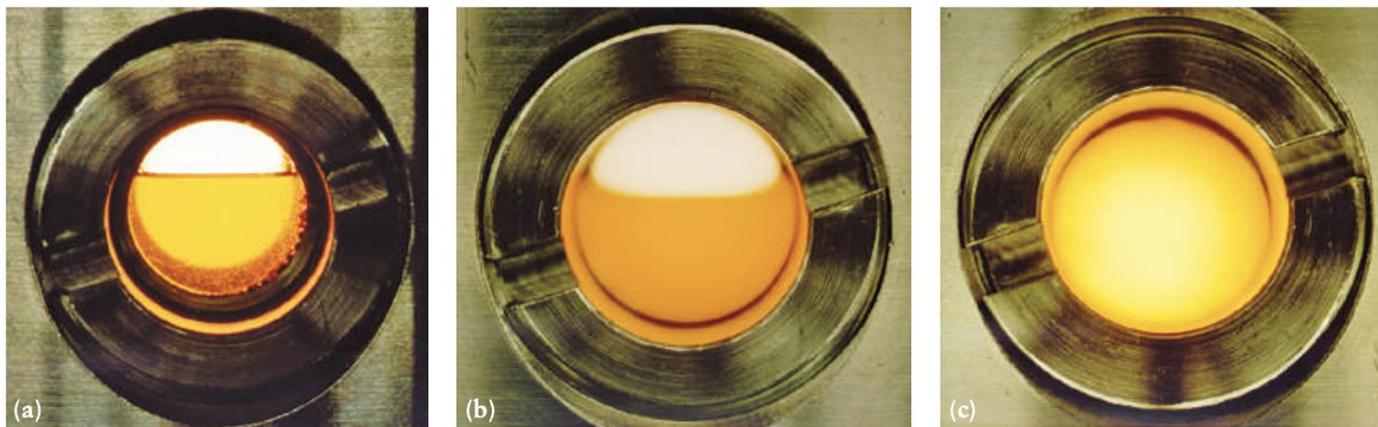
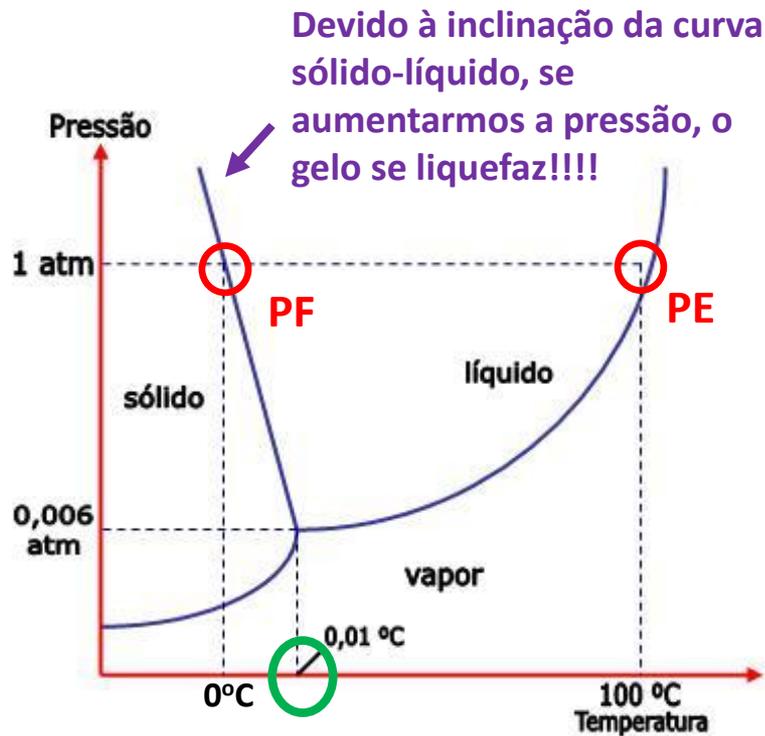
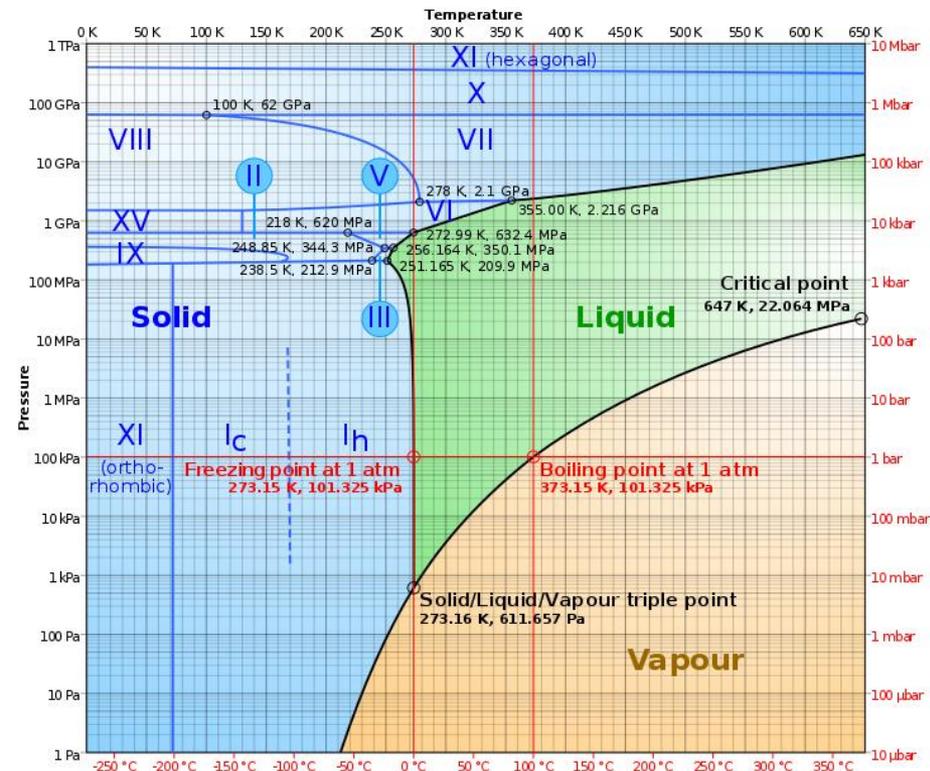


FIGURA 5B.9 (a) Em temperaturas baixas, as fases líquido e vapor do dióxido de carbono em um recipiente isolado e de volume constante são distintas. (b) Quando a temperatura aumenta, uma quantidade maior do líquido vaporiza. A densidade do líquido diminui e a do vapor aumenta. Próximo da temperatura crítica, T_c , as fases têm aproximadamente a mesma densidade. (c) Em temperaturas iguais e acima da temperatura crítica, uma única fase, o fluido supercrítico, preenche o recipiente. Nestas imagens, uma quantidade pequena de um composto de ródio foi adicionada para tornar as fases mais distintas. (Cortesia do Professor Walter Leitner, RWTH Aachen University, e do Dr. Nils Theyssen, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, Germany.)

Diagrama de fases – O CASO DA ÁGUA



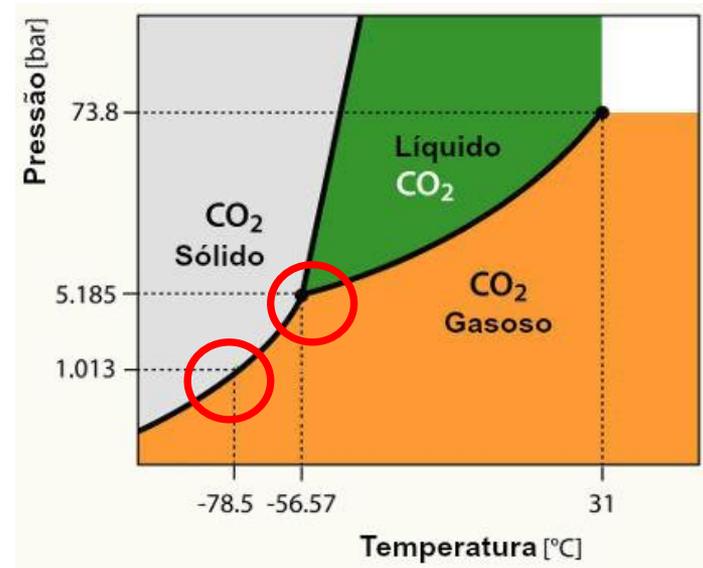
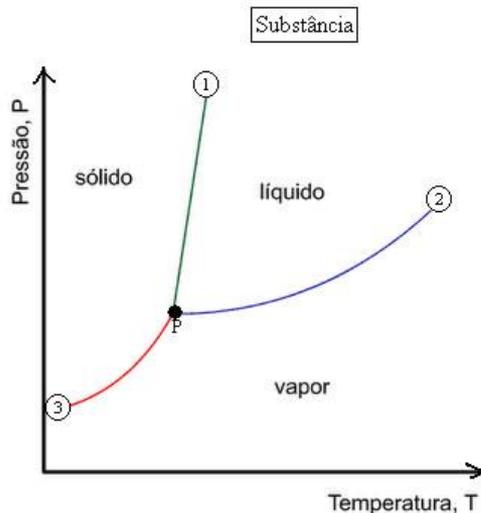
Á água produz mais de dez fases sólidas diferentes em valores de pressão muito altos



O ponto triplo da água é o parâmetro experimental que define a escala Kelvin de temperatura *há exatos 273,16 K entre o zero absoluto e o ponto triplo da água! ** Em 2018, um kelvin foi redefinido em termos de constantes fundamentais.

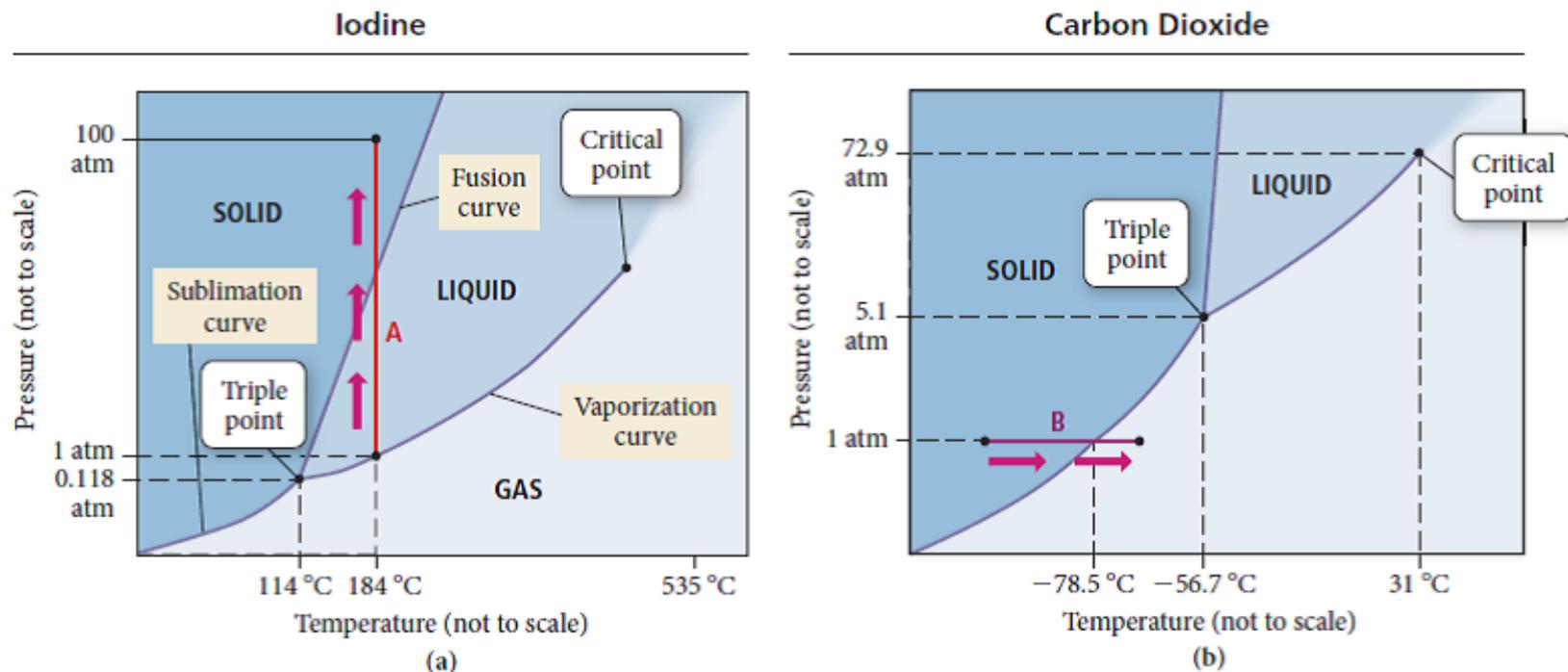
Diagrama de fases – sublimação

Vamos ver se entenderam....explique, usando um diagrama de fases, quando você observa no laboratório um sólido sublimar, ou seja, quando (ou por que) um sólido passa para a fase gasosa SEM passar pela fase líquida no laboratório.



Sublimação é o processo de mudança de fase que ocorre em condições de pressão e temperatura ABAIXO do ponto triplo do material. Dito de outra forma: o par (P, T) é menor do que os valores do ponto triplo

Lição de casa...de posse do diagrama de fases do Iodo, responda: o I_2 sublima em condições ambientes?



▲ FIGURE 11.39 Phase Diagrams for Other Substances (a) Iodine, (b) Carbon dioxide.