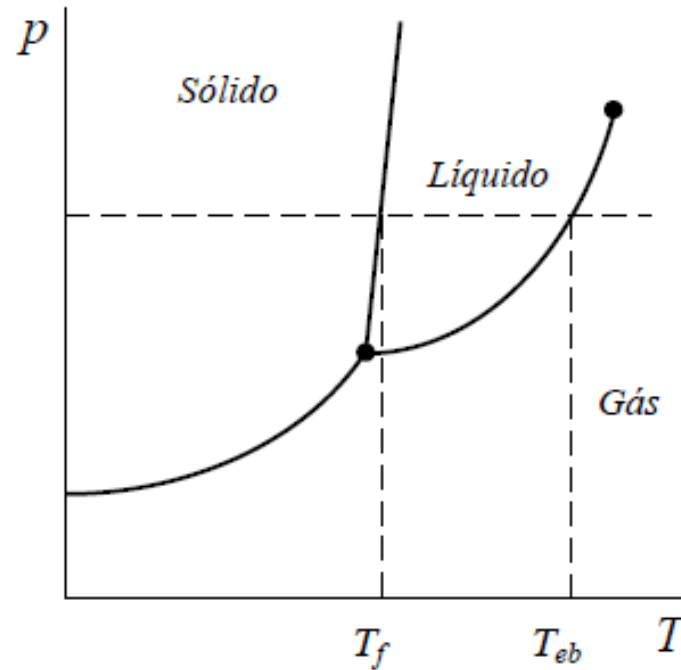


Capítulo 3 – Equilíbrio de Fases – Parte 1



· Diagrama de fase para uma substância simples

Prof^a Dr^a Marivone Nunho Sousa

Equilíbrio de Fases

1. CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO

“O potencial químico de cada constituinte deve possuir o mesmo valor em todos os pontos do sistema (para sistema em equilíbrio)”

Se uma substância estiver presente em várias fases, seu potencial químico deve ter o mesmo valor em todas as fases.

Exemplo: $\text{água}(g) = \text{água}(l) \quad (\mu_{\text{água}})_v = (\mu_{\text{água}})_l$

Se o sistema for constituído por apenas um componente: $\mu = G/n$. Dividindo a equação fundamental $[dG = -SdT + VdP]$ por n :

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

Onde:

$$\text{Entropia molar: } -\bar{S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad (2a)$$

$$\text{Volume molar: } \bar{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \quad (2b)$$

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

Para as três fases de uma substância temos:

De acordo com o Terceiro Princípio da Termodinâmica, a entropia de uma substância é sempre positiva. Assim, na equação (2a), $(\partial\mu/\partial T)_p$ é sempre negativa. O gráfico de μ em função de T , a pressão constante, é uma curva de coeficiente angular negativo.

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

$$\bar{S}_{\text{gás}} \gg \bar{S}_{\text{líquido}} > \bar{S}_{\text{sólido}} \quad (4)$$

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

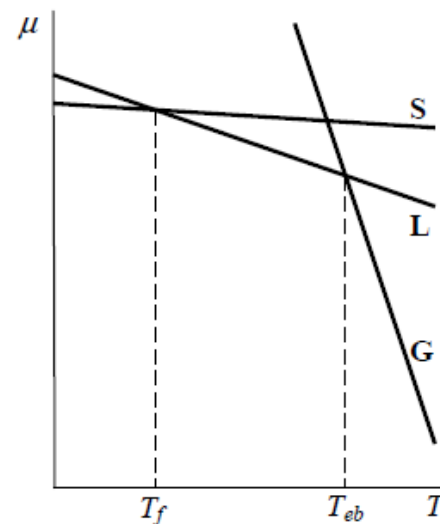


Figura 1 - μ em função de T a pressão constante

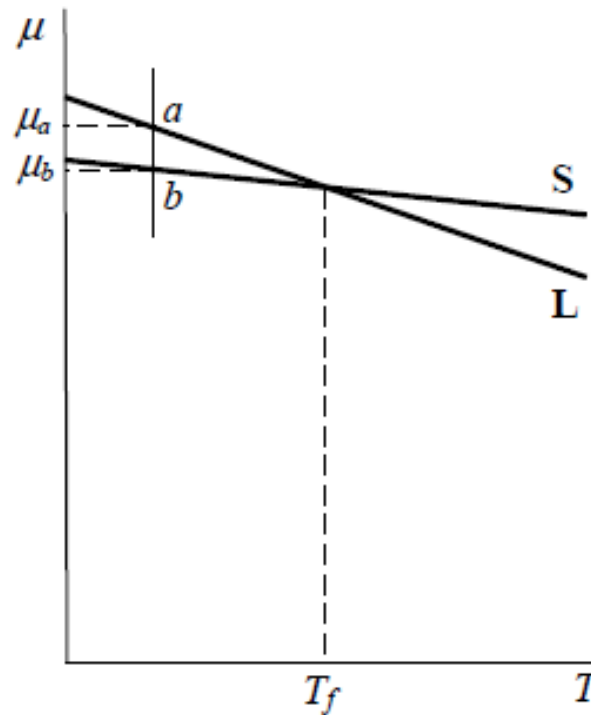


Figura 2 - μ em função de T a pressão constante

Na Figura 2, se o líquido estivesse presente em um sistema numa temperatura inferior a T_f , o potencial químico do líquido teria valor μ_a maior que o potencial químico do sólido μ_b e o líquido se congelaria espontaneamente a essa temperatura pois isso acarretaria a diminuição da energia de Gibbs.

3. VARIAÇÃO DAS CURVAS $\mu = f(T)$ COM A PRESSÃO

Da Equação (2b), $\bar{V} = (\partial\mu/\partial p)_T$, que pode ser escrita como $d\mu = \bar{V}dp$, se a pressão diminui, dp é negativo, $\bar{V}$ é positivo e $d\mu$ diminui. O potencial químico decresce proporcionalmente ao volume da fase.

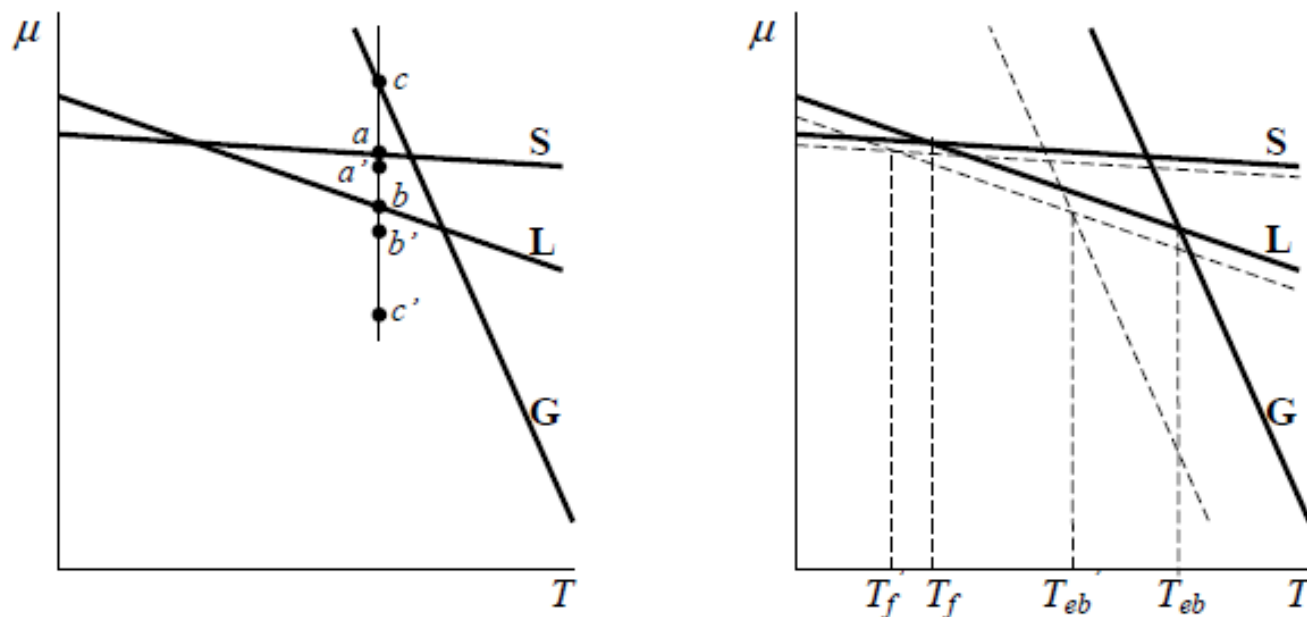


Figura 3 – Efeito da pressão nos pontos de fusão e ebulição. As linhas contínuas correspondem a uma pressão alta e as linhas tracejadas correspondem a uma pressão baixa

Quando a pressão diminui o potencial químico também diminui:

- ✓ Sólidos e líquidos: pequena variação de volume
- ✓ Gases: grande variação de volume (logo, maior variação de μ)

Conclui-se que:

- ✓ Quando varia a pressão, alteram-se as temperaturas de fusão e de ebulição de uma substância.
- ✓ A temperatura de ebulição é muito maior que a temperatura de fusão.
- ✓ Se a pressão for reduzida a um valor suficientemente baixo de forma que a temperatura de ebulição se torne menor que a temperatura de fusão, o líquido não possui estabilidade e ocorre a sublimação do sólido.

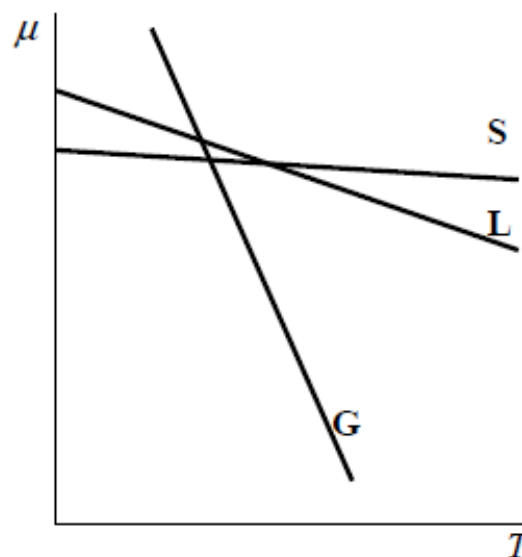


Figura 4 – μ em função de T para uma substância que sublima

A pressão abaixo da qual ocorre sublimação pode ser determinada pela equação conhecida como

Regra de Trouton:

Equação obtida com
dados experimentais

$$\ln p = -10,8 \left(\frac{T_{eb} - T_f}{T_f} \right)$$

Equação de Trouton (5)

[P] = atm e [T] = K

4. A EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

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

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

Se a pressão variar: $p \Rightarrow p + dp$, a temperatura de equilíbrio muda: $T \Rightarrow T + dT$ e cada potencial químico muda: $\mu \Rightarrow \mu + d\mu$.

Então, no estado $T + dT$ e $p + dp$, no equilíbrio:

$$\mu_{\alpha}(T, p) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T, p) + d\mu_{\beta} \quad (7)$$

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (8)$$

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

$$\begin{aligned} d\mu_{\alpha} &= -\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dP & \text{e} & & d\mu_{\beta} &= -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dP \\ -\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dP &= -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dP \end{aligned} \quad (9)$$

Se a transformação for $\alpha \rightarrow \beta$ então:

$$\Delta S = \bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha} \quad \text{e} \quad \Delta V = \bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}$$

Equação de
Clapeyron

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{ou} \quad (10)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (11)$$

Essa equação permite esquematizar o diagrama da pressão de equilíbrio em função da temperatura para qualquer transformação de fase.

5. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Aplicando a equação de Clapeyron à transformação sólido $\rightarrow$ líquido, temos:

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

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

Na temperatura de equilíbrio, a transformação é reversível, $\Delta G = 0. = \Delta H_{\text{fusão}} - T \Delta S_{\text{fusão}}$

Assim: $\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus}/T$.

A transformação de sólido para líquido envolve absorção de calor, logo ΔH_{fus} é sempre positivo, então:

ΔS_{fus} é positivo para todas as substâncias

A quantidade $\Delta V_{\text{fusão}}$ pode ser tanto positiva quando negativa, conforme a densidade do sólido seja maior ou menor que a do líquido:

ΔV_{fus} é positivo para a maioria das substâncias

ΔV_{fus} é negativo para algumas substâncias (exemplo: água)

Ordinariamente, essas grandezas apresentam os seguintes valores:

$$\Delta S_{fus} = 8 \text{ a } 25 \text{ J/(K.mol)}$$

$$\Delta V_{fus} = \pm(1 \text{ a } 10) \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Como exemplo, suponha que $\Delta S_{fusão} = 16 \text{ J/(K.mol)}$ e $\Delta V_{fusão} = \pm 4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Teremos:

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

Inversamente, $dT/dp = \pm 0,02 \text{ K/atm}$. Este valor mostra que uma variação de 1 atm na pressão causa uma alteração de alguns centésimos de Kelvin no ponto de fusão. O coeficiente angular é elevado e a curva é quase vertical. Se dp/dT for positivo, a representação gráfica é a seguinte:

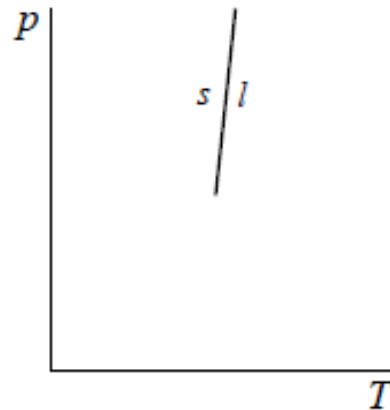


Figura 5 – Linha de equilíbrio Sólido-Líquido

6. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-GÁS

Aplicando a equação de Clapeyron à transformação líquido $\rightarrow$ gás, temos:

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gás}} - \bar{S}_{\text{líquido}} = \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gás}} - \bar{V}_{\text{líquido}} = \Delta V_{\text{vap}}$$

ΔS_{vap} é positivo para todas as substâncias

ΔV_{vap} é positivo para todas as substâncias

dp/dT é positivo para todas as substâncias

Ordinariamente, essas grandezas apresentam os seguintes valores:

$$\Delta S_{\text{vap}} \approx 90 \text{ J/(K.mol)}$$

$$\Delta V_{\text{vap}} = +20.000 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

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

A linha representativa do equilíbrio líquido-gás possui, sempre, um coeficiente angular positivo. Entretanto, ΔV depende fortemente da T e p , visto que o volume do gás depende de T e p . A inclinação da curva líquido-gás é menor que a inclinação da curva sólido-líquido.

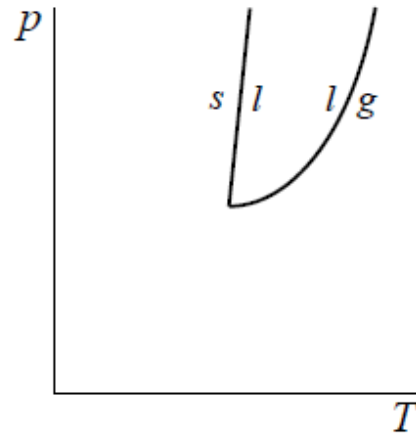


Figura 6 – Linhas de equilíbrio Sólido-Líquido e Líquido-Gás

Na Figura 6, a linha l-g é o lugar geométrico dos valores de pressão e temperatura em que o líquido e o gás coexistem em equilíbrio. Os pontos imediatamente à esquerda de l-g estão abaixo do ponto de ebulição e representam, assim, as condições em que o líquido é estável. Os pontos à direita de l-g representam as condições nas quais o gás é estável.

A interseção das curvas s-l e l-g correspondem à temperatura e pressão em que o sólido, líquido e gás coexistem, todos, em equilíbrio → **ponto triplo**.

7. EQUILÍBRIO SÓLIDO-GÁS

Aplicando a equação de Clapeyron à transformação sólido $\rightarrow$ gás, temos:

$$\Delta S = \bar{S}_{gás} - \bar{S}_{sólido} = \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{gás} - \bar{V}_{sólido} = \Delta V_{sub}$$

ΔS_{vap} é positivo para todas as substâncias

ΔV_{vap} é positivo para todas as substâncias

dp/dT é positivo para todas as substâncias

A inclinação da curva s-g é mais pronunciada no ponto triplo que a curva l-g. No ponto triplo,

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$$

Como ΔH_{sub} é maior que ΔH_{vap} , a inclinação da curva s-g é mais pronunciada que a inclinação da curva l-g.

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

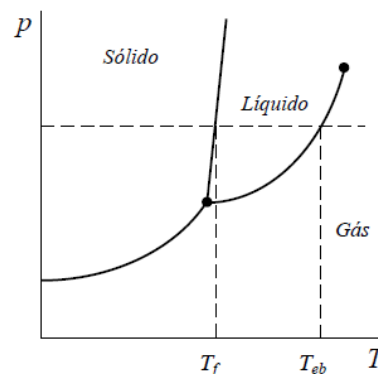


Figura 7 – Diagrama de fase para uma substância simples

8. DIAGRAMA DE FASE

O Diagrama de Fase do CO₂

Gases leves (O₂, H₂, He, N₂) tem comportamento próximo do ideal = não são liquefeitos a Ambiente.

T_{crítica} é aquela acima da qual o gás não pode ser liquefeito

T_c (O₂) = -118°C

T_c (H₂) = -240°C

T_c (He) = -267,8°C

Cilindro cheio de gases leves a

$P_{\text{máx}} < P_{\text{ruptura do cilindro}}$

Ex.: cilindro Tipo T (7 a 10 m³)

P = 150 atm a 200 atm

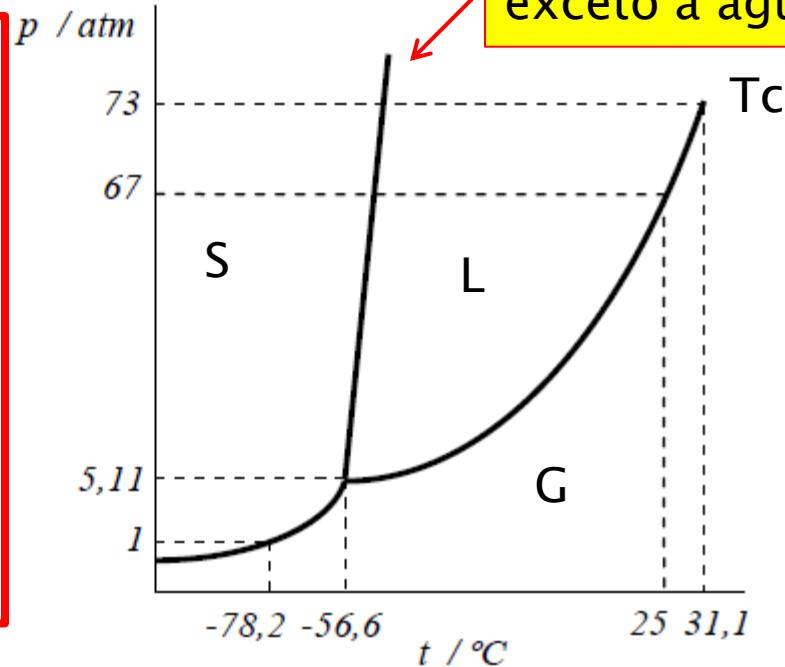


Figura 8 – Diagrama de fase para o CO₂

A linha sólido-líquido inclina-se ligeiramente para a direita, pois $\bar{V}_{\text{líq}} > \bar{V}_{\text{sól}}$. Nota-se que CO₂ líquido não é estável a pressões inferiores a 5 atm. Por esta razão, o “gelo seco” permanece seco sob as pressões atmosféricas ordinárias. Quando se confina o dióxido de carbono sob pressão em um cilindro a 25°C, o diagrama mostra que, a 67 atm, forma-se CO₂ líquido. Os cilindros comerciais de CO₂ contêm comumente líquido e gás em equilíbrio; a pressão no cilindro está em torno de 67 atm a 25°C.



Fonte: <https://safetyassessoria.com.br/cores-de-seguranca-em-cilindros-de-gases/>

Gás incolor, altamente oxidante e comprimido a altas pressões. Jamais permita contato de qualquer tipo de combustível diretamente com Oxigênio puro ou em equipamento associado. Acelera vigorosamente a combustão.

FISPOQ: P-4638

Nº ONU: 1072

NÚMERO DE RISCO: 1

GÁS NÃO-INFLAMÁVEL, NÃO-TÓXICO E OXIDANTE

Grau	Pureza Mínima	Impurezas (ppm)						Tipo de Conexão	Regulador de Pressão
		THC ⁽¹⁾	O ₂	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO		
6.0	99,9999%	< 0,02		< 0,5	< 0,1			WM 3 / ABNT 218-1	1 estágio – LUS (pág. 53) 2 estágios – LUD (pág. 53)
4.0 LaserAssist ⁽²⁾	99,99%	< 60		< 5	< 20			WM 3 / ABNT 218-1	1 estágio – LFS (pág. 51) 2 estágios – LFD (pág. 51)
4.0 Analítico ⁽²⁾	99,99%			< 3	< 20			WM 3 / ABNT 218-1	1 estágio – LFS (pág. 51) 2 estágios – LFD (pág. 51)
2.8 Analítico	99,8%	< 0,5						WM 3 / ABNT 218-1	1 estágio – LFS (pág. 51) 2 estágios – LFD (pág. 51)
2.8	99,8%			< 5				WM 3 / ABNT 218-1	1 estágio – LFS (pág. 51) 2 estágios – LFD (pág. 51)
Oxigênio Aviação ⁽³⁾	99,8%			< 5		< 5		WM 3 / ABNT 218-1	–

⁽¹⁾ THC (Total Hydrocarbon Content) – Conteúdo Total de Hidrocarbonetos.

⁽²⁾ Para os graus 4.0 LaserAssist e 4.0 Analítico: Ar < 20 ppm.

⁽³⁾ Para o grau Oxigênio Aviação, as impurezas descritas, a seguir, também são controladas: CH₄ < 20; C₂H₂ < 0,1; C₂H₄ < 0,2; C₂H₆ < 3,0; N₂O < 2,0; Halogenados Compostos; Refrigerantes e Solventes Similares < 2,0; Outros Solventes < 0,2; e Outros Compostos < 0,2. Esta especificação excede a especificação do produto Tipo I da norma MIL PRF 27210, versão H.

Disponibilidade de Cilindros para o Grau 6.0

Tipo de Cilindro	Conteúdo (m ³)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)
T	9,5	185	77,9

Dióxido de Carbono CO_2

Gás incolor, inodoro, liquefeito a altas pressões e ligeiramente ácido. Conhecido também como anidrido carbônico ou gás carbônico. Acondicionado na forma liquefeita, a sua pressão de vapor é de 58,3 kgf/cm² a 21 °C. O Limite de Tolerância (LT) do produto é de 3900 ppm.

FISPQ: P-4574

Nº ONU: 1013

NÚMERO DE RISCO: 1

GÁS NÃO-INFLAMÁVEL E NÃO-TÓXICO

Grau	Pureza Mínima	Impurezas (ppm)						Tipo de Conexão	Regulador de Pressão
		THC ⁽¹⁾	O ₂	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO		
5.0 ⁽²⁾	99,999%	< 0,5	< 2	< 1	< 5			WM 4 / ABNT 209-1	Sob consulta
LaserStar High Performance	Sob consulta	< 1	< 2	< 1				WM 4 / ABNT 209-1	LDS-CO ₂ /N ₂ O-120 (pág. 52)
4.0	99,99%							WM 4 / ABNT 209-1	LDS-CO ₂ /N ₂ O-120 (pág. 52)
2.8	99,8%							WM 4 / ABNT 209-1	LDS-CO ₂ /N ₂ O-120 (pág. 52)
USP ⁽²⁾	99,8%			< 200			< 10	WM 4 / ABNT 209-1	LDS-CO ₂ /N ₂ O-120 (pág. 52)

⁽¹⁾ THC (Total Hydrocarbon Content) – Conteúdo Total de Hidrocarbonetos.

⁽²⁾ Para o grau USP, as impurezas descritas, a seguir, também são controladas: NH₃ < 25 ppm; S_{TOTAL} < 5 ppm; NOx < 2,5 ppm e O₂ + N₂ < 1%.

⁽³⁾ Para o grau 5.0, a impureza descrita, a seguir, também é controlada: Halogenados < 0,1 ppm.

Disponibilidade de Cilindros para o Grau 5.0

Tipo de Cilindro ⁽¹⁾	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)
ALS	15,0	58,3	39,0

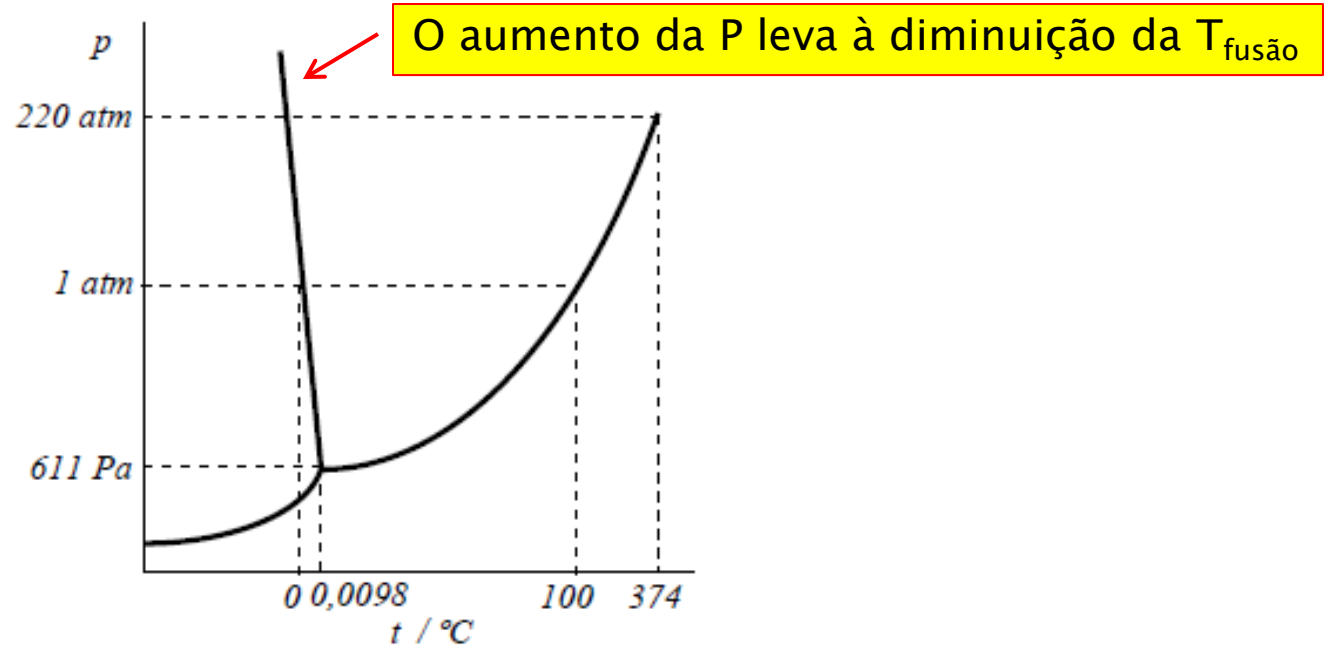
⁽¹⁾ Disponível com tubo pescador e pressurizado com Hélio.

Disponibilidade de Cilindros para os demais Graus

Tipo de Cilindro ⁽¹⁾	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)
T	33,0	58,3	101,0
G	4,5	58,3	16,5

⁽¹⁾ Disponível com tubo pescador.

O Diagrama de Fase da Água

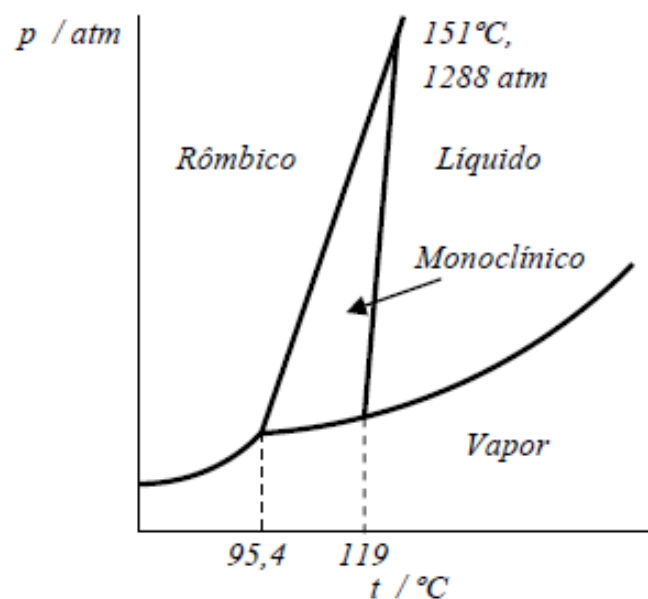


(a)

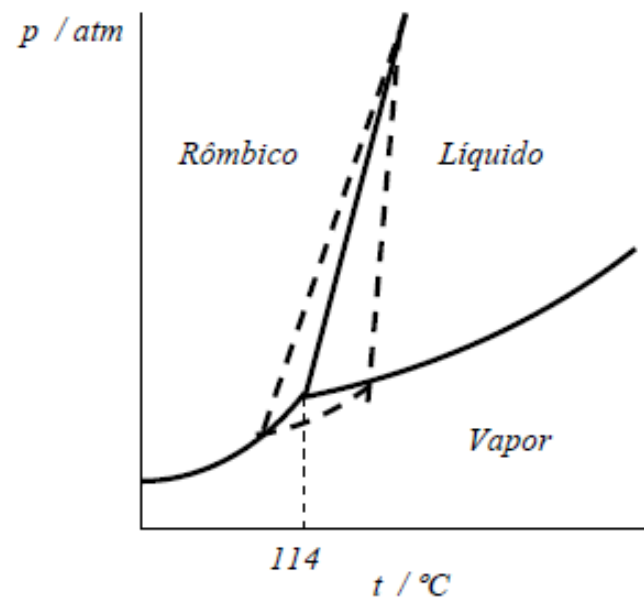
Figura 9 – (a) Diagrama de fase da Água;

A Figura 9 (a) mostra o diagrama de fase da água a pressões moderadas. A linha sólido-líquido inclina-se, ligeiramente, à esquerda, visto que $\bar{V}_{\text{liq}} < \bar{V}_{\text{sól}}$. O ponto triplo encontra-se a $0,01^\circ\text{C}$ e 611 Pa . O ponto de congelamento normal da água é $0,0002^\circ\text{C}$.

O Diagrama de Fase do Enxofre



(a)



(b)

Figura 10 – Diagramas de fase para o enxofre

A Figura 10 mostra dois diagramas de fase para o enxofre. A forma estável do enxofre em temperaturas ordinárias e sob 1 atm de pressão é o enxofre rômbico que, quando aquecido lentamente, se transforma em enxofre monoclinico sólido a $95,4^\circ\text{C}$.

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

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

$$\text{a } 119^\circ\text{C: } \mu_{mono} = \mu_{líq} = \mu_{gás}$$

$$\text{a } 151^\circ\text{C: } \mu_{ro} = \mu_{mono} = \mu_{líq}$$

9. A INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

Equilíbrio Sólido-Líquido

Nesse caso a equação de Clapeyron fica:

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

Então:

$$\begin{aligned} \int_{p_1}^{p_2} dp &= \int_{T_f}^{T'_f} \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \frac{dT}{T} \\ p_2 - p_1 &= \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \frac{T'_f}{T_f} \end{aligned} \quad (12)$$

Onde T'_f é o ponto de fusão sob a pressão p_2 e T_f é o ponto de fusão sob a pressão p_1 . Como $T'_f - T_f$ é geralmente muito pequeno, o logaritmo pode ser desenvolvido da seguinte forma:

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

Torna-se:

$$\boxed{\Delta p = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \frac{\Delta T}{T_m}} \quad \text{Reta de Fusão} \quad (13)$$

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

Equilíbrio de vaporização (L –G) e de sublimação (S–G)

Aqui Gás se refere ao vapor

Equilíbrio entre a Fase Condensada e o Gás

Para o equilíbrio entre uma fase condensada, sólida ou líquida, com o vapor, temos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_c)}$$

onde ΔH é o calor de vaporização molar do líquido ou o calor de sublimação do sólido e $\bar{V}_c$ é o volume molar do sólido ou do líquido. Na maioria dos casos, $\bar{V}_g - \bar{V}_c \approx \bar{V}_g$ e isto, admitindo-se que o gás seja ideal, equivale a RT/p . Dessa forma, a equação fica:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (14)$$

que é conhecida como Equação de Clausius-Clapeyron. Esta equação relaciona a pressão de vapor do líquido (ou sólido) com o calor de vaporização (ou sublimação) e a temperatura. Integrando entre dois limites, admitindo que ΔH seja independente da temperatura, obtém-se que:

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

Curvas de sublimação e vaporização

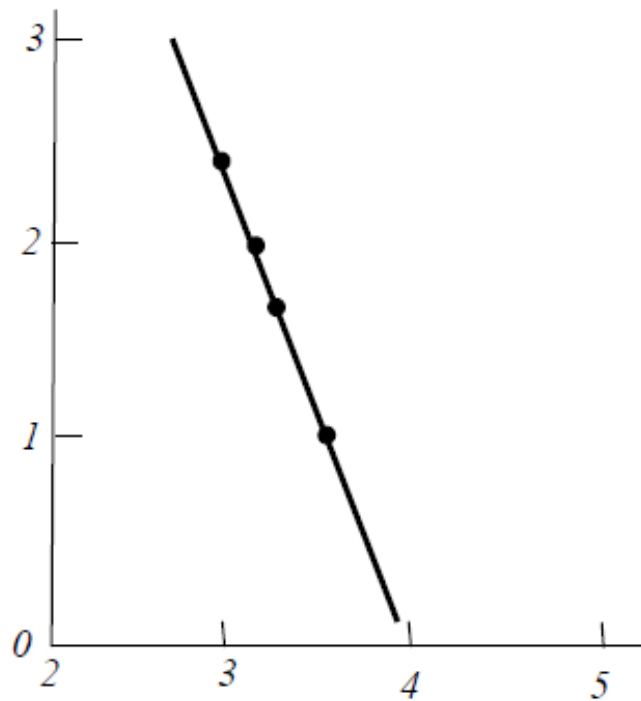
$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0} \quad (15)$$

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

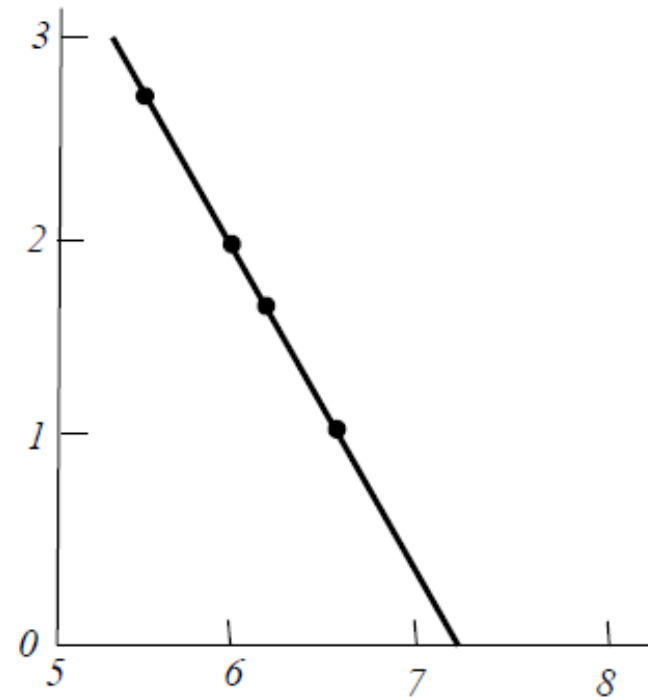
OBS.: ELV (curva L–G) usa calor de vaporização
ESV (curva S–G) usa o calor de sublimação

É também usada a equação em log na base 10:

$$\log_{10} p = \frac{\Delta H}{2,303RT_0} - \frac{\Delta H}{2,303RT} \quad (16)$$



(a)



(b)

Figura 11 – (a) $\log_{10} p$ / mmHg contra $1/T$ para água; (b) $\log_{10} p$ / mmHg contra $1/T$ para CO_2 sólido.

Lista 4 – EXERCÍCIOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Cap. 12– Castellan (página 294)

- 12.1 O gelo seco tem uma pressão de vapor de 1 atm a $-72,2^{\circ}\text{C}$ e 2 atm a $-69,1^{\circ}\text{C}$. Calcule o ΔH de sublimação para o gelo seco.
- 12.2 A pressão de vapor do bromo líquido, a $9,3^{\circ}\text{C}$, é 100 torr. Se o calor de vaporização é 30.910 J/mol , calcule o ponto de ebulição do bromo.
- 12.3 A pressão de vapor do éter dietílico é 100 torr a $-11,5^{\circ}\text{C}$ e 400 torr a $17,9^{\circ}\text{C}$. Calcule
- o calor de vaporização;
 - o ponto de ebulição normal e o ponto de ebulição numa cidade onde a pressão barométrica seja de 620 torr;
 - a entropia de vaporização no ponto de ebulição;
 - o ΔG° de vaporização a 25°C .