

Química-Física I

Aula 18-19

- **Equilíbrio de fases para substâncias puras**



10. Equilíbrio de Fases para Substâncias Puras

10.1 Condição de estabilidade para equilíbrio entre fases

A energia de Gibbs molar, $G_m = G/n$, é uma propriedade intensiva, que depende da fase da substância. Por exemplo, à mesma temperatura e pressão, G_m é, em geral diferente para a água líquida e para o vapor de água. Quando uma dada quantidade de substância n muda da fase 1 (por exemplo, líquido), com energia de Gibbs molar $G_m(1)$, para a fase 2 (para exemplo, vapor), com energia Gibbs molar $G_m(2)$, a variação de energia de Gibbs correspondente é:

$$\Delta G = nG_m(2) - nG_m(1) = n[G_m(2) - G_m(1)] \quad (10.1)$$

$$= n[\mu(2) - \mu(1)] \quad (10.2)$$

Isto significa que, a transformação $1 \rightarrow 2$ será espontânea ($\Delta G < 0$) se $\mu(2) < \mu(1)$. Conclui-se, assim, que uma substância tem tendência a evoluir espontaneamente para a fase que apresenta menor potencial químico. Assim, por exemplo, se se tratar de uma transição entre um sólido e um líquido

$$\mu(s) < \mu(l) \Rightarrow \text{tendência para cristalizar espontaneamente}$$

$$\mu(s) > \mu(l) \Rightarrow \text{tendência para fundir espontaneamente}$$

$$s \rightarrow l$$

$$\mu(l) - \mu(s)]$$

10.2 Variação do potencial químico com temperatura e a pressão e domínios de estabilidade de fases

Como vimos a variação do potencial químico com a temperatura e com a pressão é dada pela equação (9.41):

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (9.41)$$

Com base nesta equação é possível analisar as consequências de variações de temperatura e pressão sobre os domínios em que as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura são estáveis.

10.2.1 Temperatura

O efeito da temperatura pode ser analisado admitindo que p é constante na equação (9.41).

Nesse caso:

$$\frac{d\mu}{dT} = -S_m \quad (10.3)$$

A equação (10.3) mostra que o declive da curva que dá a variação de μ com T é igual a $-S_m$. Desse modo, tal como ilustrado na Figura 17.1:

- Os declives das curvas para sólido, líquido e gás são todos negativos, pois a entropia toma valores positivos e o declive é igual a $-S_m$.
- A ordem dos valores dos declives é $(g) > (l) > (s)$ porque $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$.
- A T_{fus} , $\mu(s) = \mu(l)$ e a T_b , $\mu(l) = \mu(g)$

A esses valores de temperatura coexistem duas fases: $s = l$ e $l = g$

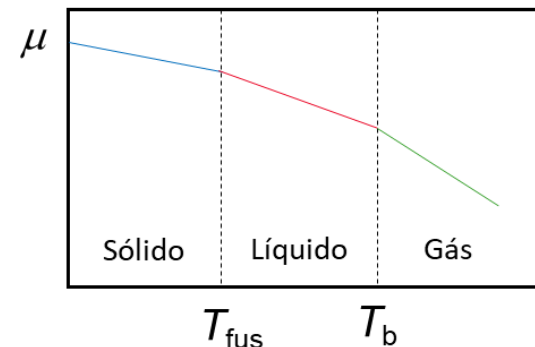


Figura 17.1. Variação do potencial químico com a temperatura

10.2.2 Pressão

Admitindo que T é constante resulta da equação (9.41) :

$$\frac{d\mu}{dp} = V_m \quad (10.4)$$

A equação (10.4) mostra que: De esse modo, tal como ilustrado na Figura 17.2, em que $p_2 > p_1$:

- μ aumenta com p uma vez que o volume molar, V_m , é uma quantidade positiva.
- Para o mesmo incremento de p , o aumento de μ segue a ordem (g) > (l) > (s), uma vez que $V_m(\text{g}) > V_m(\text{l}) > V_m(\text{s})$. Por isso, na Figura 17.2a a distância entre as linhas preta e encarnada vai aumentando progressivamente de sólido para líquido e para gás.
- Por esta razão, conforme ilustrado na Figura 17.2a um aumento de pressão conduz geralmente a um aumento das temperaturas de fusão, T_{fus} , e ebulição, T_b . Para além disso, o aumento de T_b é maior do que o aumento de T_{fus} .
- No caso da água, como $V_m(\text{s}) > V_m(\text{l})$, o aumento de μ com a pressão é menor para o líquido do que para o sólido. Por essa razão, conforme ilustrado na Figura 17.2b a distância entre as linhas preta e encarnada diminui do sólido para o líquido, aumentando depois do líquido para o gás. Assim, no caso da água, um aumento de pressão conduz a uma diminuição da temperatura de fusão, T_{fus} , e a um aumento da temperatura de ebulição, T_b .

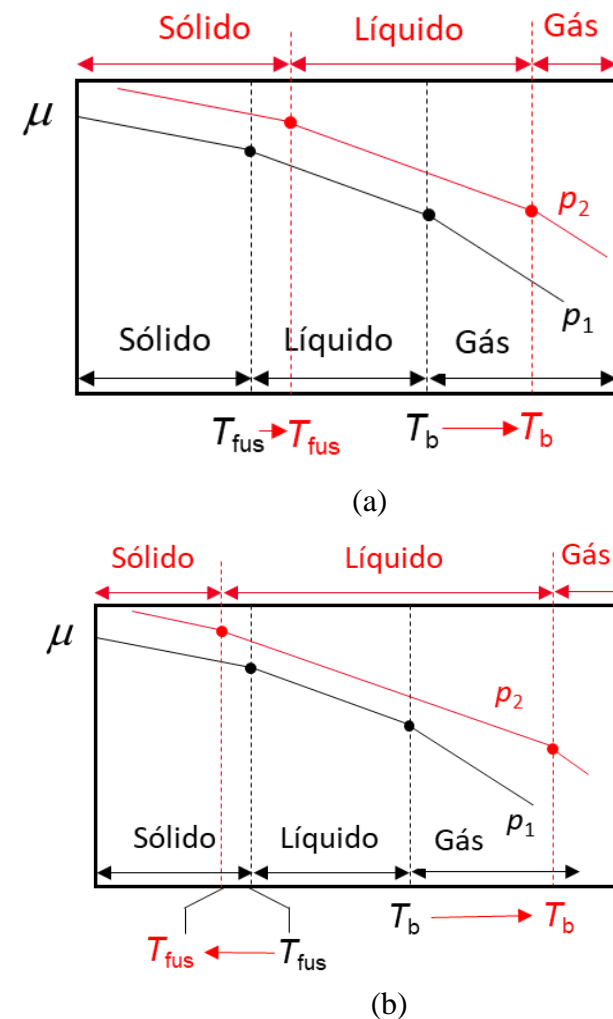


Figura 17.2. Variação do potencial químico com a pressão, sendo que: $p_2 > p_1$: (a) comportamento típico da generalidade das substâncias e (b) caso da água.

10.3 Potencial químico de substâncias puras: os modelos de sólido incompressível, líquido incompressível e gás perfeito.

As variações de potencial químico condicionam a espontaneidade de transformações e a posição de estados de equilíbrio. Como vimos a evolução espontânea de um sistema em direção a um estado de equilíbrio ocorre no sentido correspondente a uma diminuição de potencial químico. Muitos processos que interessam Química e Bioquímica ocorrerem a temperatura constante. Nessas condições, quantidades como a pressão ou a concentração permitem ter em conta variações de composição associadas a mudanças de fase ou a reações químicas. No caso de substâncias puras, há vários modelos que podem ser utilizados para representar o comportamento de sólidos, líquidos, gases e misturas. A equação de partida para explicitar o potencial químico de acordo com esse modelos é, mais uma vez:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (9.41)$$

e, em particular, como T é constante:

$$d\mu = V_m dp \quad (10.5)$$

A variação do potencial químico com a pressão para os três modelos acima mencionados pode ser encontrada integrando a equação (10.5):

$$\int_{\mu^o}^{\mu} d\mu = \int_{p^o}^p V_m dp \quad (10.6)$$

Com se verá seguidamente, na resolução da equação (10.6), a distinção entre sólido incompressível, líquido incompressível ou gás perfeito, decorre apenas do modo como em cada um dos casos V_m varia com a pressão.

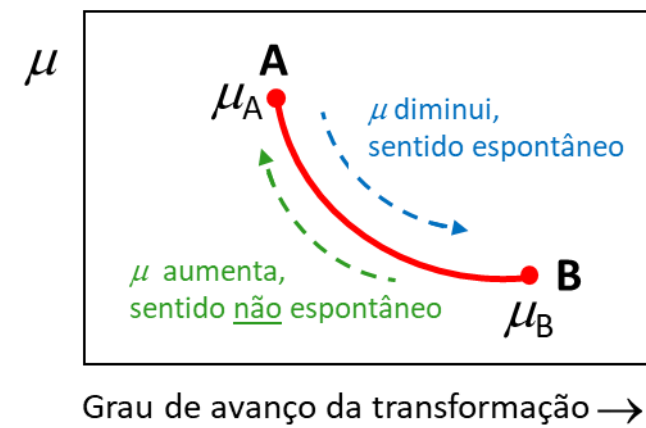


Figura 17.3. A evolução espontânea de um sistema em direção a um estado de equilíbrio ocorre no sentido correspondente a uma diminuição de potencial químico

10.3.1 Sólido e líquido incompressível

O volume molar de um sólido ou líquido incompressível, é constante, não variando com a pressão. Nessas condições a equação (10.6) pode escrever-se na forma:

$$\int_{\mu^*}^{\mu} d\mu = V_m \int_{p^*}^p dp$$

onde μ^* representa o valor de potencial químico à pressão de referência p^* que deve ser conhecido para possibilitar o cálculo de μ a qualquer pressão. Da integração resulta:

$$\mu - \mu^* = V_m (p - p^*)$$

$$\mu = \underbrace{\mu^* - V_m p^*}_{\mu^{\circ}} + V_m p$$

$$\boxed{\mu = \mu^{\circ} + V_m p} \quad (10.7)$$

Normalmente toma-se como referência $p^{\circ} = 1 \text{ bar}$. O termo μ° pode está associado a esta escolha.

10.3.2 Gás perfeito

No caso de um gás perfeito:

$$V_m = \frac{RT}{p} \quad (10.8)$$

Substituindo a equação (10.8) na equação (10.6) e atendendo a que R e T são constantes, obtém-se:

$$\int_{\mu^*}^{\mu} d\mu = \int_{p^*}^p \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p^*}^p \frac{1}{p} dp$$

onde μ^* representa o valor de potencial químico à pressão de referência p^* que deve ser conhecido para possibilitar o cálculo de μ a qualquer pressão. Da integração resulta:

$$\mu - \mu^* = RT \ln \frac{p}{p^*}$$

$$\mu = \mu^* + RT \ln \frac{p}{p^*}$$

O potencial químico de um gás perfeito pode assim ser dado por:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (10.9)$$

Tal com referido para o caso de sólidos ou líquidos incompressíveis, normalmente toma-se como referência $p^\circ = 1$ bar. O termo μ° está associado a esta escolha.

10.4 Diagramas de fase p - T para substâncias puras

Tal como o ilustrado na Figura 17.4a, um diagrama de fases p - T para uma substância pura, é um mapa que mostra as condições de temperatura e pressão às quais cada uma das fases é mais estável do que as restantes ou, em que há fases em equilíbrio.

Por exemplo, no ponto A da Figura 17.4b, a fase termodinamicamente mais estável é fase vapor; em C a fase líquida é a mais estável e em E é a fase sólida que possui maior estabilidade. Os limites entre as regiões, são chamados de limites de fase, e mostram os valores de p e T em que os duas fases vizinhas estão em equilíbrio. Por exemplo, no ponto B o líquido e seu vapor estão em equilíbrio (e.g. como acontece com a água líquida e o vapor de água a 100 °C e 1 atm). Se a temperatura for reduzida a pressão constante, o sistema move-se para o ponto C, onde o líquido é a única fase estável (como no caso da água a 1 atm e a temperaturas entre 0 °C e 100 °C). Reduzindo ainda mais a temperatura até ao ponto D atinge-se uma situação em que as fases sólida e líquida estão em equilíbrio (como gelo e água a 1 atm e 0 °C). Uma redução adicional da temperatura leva o sistema para a região onde o sólido é a fase estável.

Por outro lado aumentando a pressão entre o ponto H, em que o gás é a fase estável, até ao ponto F, o sistema entra na zona do fluido supercrítico. Baixando posteriormente a temperatura até ao ponto F o sistema torna-se líquido. Porém, ao longo deste percurso nunca se atravessa a linha de vaporização em que líquido e gás estão em equilíbrio.

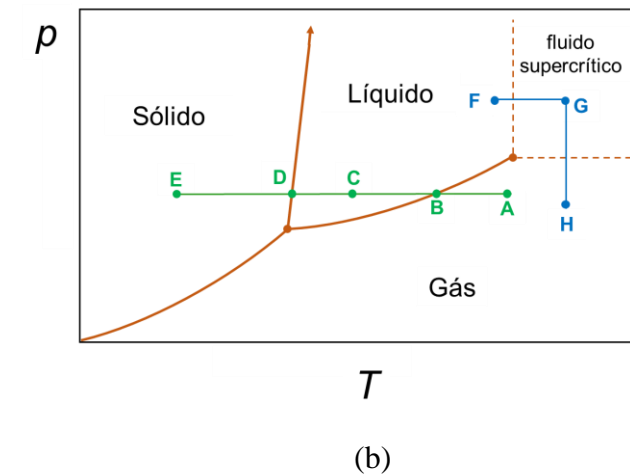
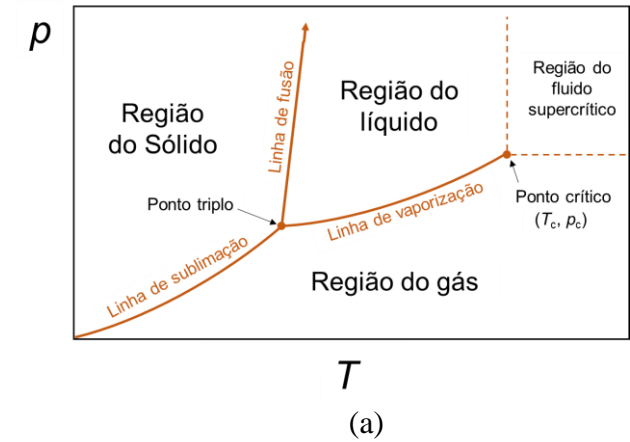


Figura 17.4. (a) Exemplo de um diagrama de fases p - T típico, mostrando as regiões de pressão e temperatura em que cada fase é mais estável. As linhas que delimitam as várias regiões correspondem aos valores de pressão e temperatura a que duas fases estão em equilíbrio. No ponto triplo há três fases em equilíbrio. O ponto crítico marca o início do domínio do fluido supercrítico. (b) O significado das sequências A, B, C, D, E e F, G, H é explicado no texto.

10.4.1 Pontos especiais

(i) Ponto de ebulição. Num vaso aberto, a certa temperatura, a pressão de vapor de um líquido torna-se igual à pressão exteriora. A esta temperatura o vapor pode difundir-se através da atmosfera que constitui a sua vizinhança e expandir-se indefinidamente. Para além disso, como não há restrições à expansão, podem formar-se bolhas de vapor em qualquer parte do líquido. Esta condição é conhecida por ebulição e **a temperatura à qual a pressão de vapor do líquido iguala a pressão exterior designa-se por ponto de ebulição.**

(ii) Ponto crítico. Se o líquido for aquecido num vaso fechado, uma vez que o vapor não se pode escapar, a sua densidade aumenta à medida que a pressão de vapor vai aumentando, até que a dada altura torna-se igual à densidade do líquido. Neste ponto, a superfície de separação entre o líquido e o gás desaparece, atingindo-se a temperatura e a pressão críticas (T_c e p_c), ou seja o **ponto crítico**. A aplicação de um aumento de pressão a uma amostra que atingiu o ponto crítico produz um fluido mais denso, mas continua a não aparecer um menisco de separação entre duas fases. O vaso apenas contém uma fase uniforme designada por **fluido supercrítico**. Assim:

- Não é possível produzir um líquido pressionando uma substância que se encontra acima do seu ponto crítico.
- A linha de equilíbrio líquido-vapor termina no ponto crítico.
- A entalpia de vaporização vai diminuindo com o aumento de temperatura tornando-se nula no ponto crítico.

(iii) Temperatura de fusão. É a temperatura à qual as fases sólida e líquida coexistem em equilíbrio a uma dada pressão externa.

(iv) Ponto triplo. Corresponde às condições de pressão e temperatura às quais coexistem três fases em equilíbrio. Marca a temperatura mais baixa à qual a fase líquida pode existir.

10.4.2 Detecção das fronteiras entre fases

A pressão do vapor em equilíbrio com uma fase condensada (líquida ou sólida) denomina-se pressão de vapor da substância. A linha de equilíbrio líquido-vapor num diagrama de fases p - T pode ser obtida medindo a pressão de vapor do líquido a diferentes temperaturas, tal como ilustrado no trabalho de laboratório *Entalpia de Vaporização de um Líquido Puro*. Existem métodos específicos para determinar pressões de vapor de sólidos em função da temperatura, como o método de efusão de Knudsen, cuja discussão está fora do âmbito do curso. A pressão de vapor aumenta com a temperatura porque, à medida que esta aumenta, aumenta também o número de moléculas que possui energia suficiente para escapar à atração das moléculas vizinhas na fase condensada. A linha de equilíbrio sólido-líquido pode ser obtida determinando a temperatura de fusão de um sólido a diferentes pressões.

Conforme a seguir discutido, a Termodinâmica permite obter equações a partir das quais é possível prever a localização das fronteiras de fase num diagrama p - T e entender as suas formas.

Suponhamos então que duas fases estão em equilíbrio a uma dada pressão e temperatura. Se a pressão for alterada, a temperatura deve, necessariamente variar para um valor diferente de forma a garantir que as duas fases permanecem em equilíbrio. Por outras palavras, deve haver uma relação entre a variação de pressão e a variação de temperatura. Essa relação corresponde à equação de Clapeyron. Esta pode ser obtida com base na noção de que quando duas fases estão em equilíbrio os respectivos potenciais químicos devem ser iguais.

(i) Linha de equilíbrio líquido-vapor

Para obter a equação que descreve a **linha de vaporização**, admitamos que um líquido puro (l) e o seu vapor (g) estão em equilíbrio a uma dada pressão, p , e temperatura, T . Nessas condições:

$$\mu(l) = \mu(g) \tag{10.10}$$

Mudando p e T de um infinitésimo as variações de μ para cada uma das fases serão:

$$d\mu(l) = -S_m(l)dT + V_m(l)dp \tag{10.11}$$

$$d\mu(g) = -S_m(g)dT + V_m(g)dp \tag{10.12}$$

As duas fases estavam em equilíbrio antes (i) da transformação e, nessas condições, $\mu_i(l) = \mu_i(g)$. As fases mantêm-se em equilíbrio após (f) a transformação, pelo que, $\mu_f(l) = \mu_f(g)$. Logo:

$$d\mu(l) = d\mu(g) \tag{10.13}$$

Combinando as equações (10.11), (10.12) e (10.13) conclui-se que:

$$-S_m(l)dT + V_m(l)dp = -S_m(g)dT + V_m(g)dp \tag{10.14}$$

$$[S_m(g) - S_m(l)]dT = [V_m(g) - V_m(l)]dp \tag{10.15}$$

Rearranjando a equação (10.15) obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(g) - S_m(l)}{V_m(g) - V_m(l)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}S_m}{V_m(g) - V_m(l)} \tag{10.16}$$

e, tendo em conta que $\Delta_{\text{vap}}S_m = \Delta_{\text{vap}}H_m/T$ obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T[V_m(g) - V_m(l)]} \tag{10.17}$$

que é a **equação de Clapeyron** para o equilíbrio líquido-vapor. Esta equação dá o declive da curva de equilíbrio líquido-vapor no diagrama p - T a uma dada temperatura T . Para encontrar a função $p = f(T)$ que descreve essa curva é necessário integrar a equação (10.17). É costume usar três aproximações no processo, admitindo que:

- $V_m(g) \gg V_m(l)$
- O gás comporta-se com perfeito ou seja: $V_m(g) = RT/p$
- $\Delta_{\text{vap}}H_m$ é constante, não variando com a temperatura

Com base nas duas primeiras hipóteses é possível transformar a equação (10.17) d seguinte forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T[V_m(g) - V_m(l)]} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{TV_m(g)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} \tag{10.18}$$

Da equação (10.18) resulta:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (10.19)$$

e, separando variáveis vem:

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} dT \quad (10.20)$$

Integrando o primeiro membro entre os limites p^* e p e o segundo membro entre T^* e T , onde (p^*, T^*) representam as coordenadas de um ponto de referência na linha de equilíbrio, conclui-se que:

$$\int_{p^*}^p \frac{1}{p} dp = \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} dT \quad (10.21)$$

e tendo em conta a aproximação que $\Delta_{\text{vap}} H_m$ é constante, não variando com a temperatura, obtém-se:

$$\int_{p^*}^p \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT$$
$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^*} \quad (10.22)$$

Uma vez que p^* e T^* são constantes a equação (10.22) pode ser rearranjada:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^*} + \ln p^* \quad (10.23)$$

Constante = a

Constante = b

Conclui-se assim que a equação (10.23) corresponde à equação de uma reta do tipo:

$$\ln p = -\frac{a}{T} + b \quad (10.24)$$

tal que:

$$\text{Declive } a = \Delta_{\text{vap}} H_m / R \quad (10.25)$$

$$\text{Ordenada na origem: } b = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^*} + \ln p^* \quad (10.26)$$

A equação (10.24) é conhecida por **equação de Clausius-Clapeyron**. Prevê que a representação de $\ln p$ em função de $1/T$ conduza a uma reta cujo declive permite determinar a entalpia de vaporização através da equação (10.25). Uma vez que se admite que $\Delta_{\text{vap}} H_m$ não varia com a temperatura é costume atribuir o valor de $\Delta_{\text{vap}} H_m$ à temperatura média do intervalo coberto pelas determinações experimentais de pressão de vapor.

Da equação (10.18) resulta:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (10.19)$$

e, separando variáveis vem:

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} dT \quad (10.20)$$

Integrando o primeiro membro entre os limites p^* e p e o segundo membro entre T^* e T , onde (p^*, T^*) representam as coordenadas de um ponto de referência na linha de equilíbrio, conclui-se que:

$$\int_{p^*}^p \frac{1}{p} dp = \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} dT \quad (10.21)$$

e tendo em conta a aproximação que $\Delta_{\text{vap}} H_m$ é constante, não variando com a temperatura, obtém-se:

$$\int_{p^*}^p \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT$$
$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^*} \quad (10.22)$$

Uma vez que p^* e T^* são constantes a equação (10.22) pode ser rearranjada:

$$\ln p = -\underbrace{\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT}}_{\text{Constante} = a} + \underbrace{\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^*}}_{\text{Constante} = b} + \ln p^* \quad (10.23)$$

Conclui-se assim que a equação (10.23) corresponde à equação de uma reta do tipo:

$$\ln p = -\frac{a}{T} + b \quad (10.24)$$

tal que:

$$\text{Declive } a = \Delta_{\text{vap}} H_m / R \quad (10.25)$$

$$\text{Ordenada na origem: } b = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^*} + \ln p^* \quad (10.26)$$

A equação (10.24) é conhecida por **equação de Clausius-Clapeyron**. Prevê que a representação de $\ln p$ em função de $1/T$ conduza a uma reta cujo declive permite determinar a entalpia de vaporização através da equação (10.25). Uma vez que se admite que $\Delta_{\text{vap}} H_m$ não varia com a temperatura é costume atribuir o valor de $\Delta_{\text{vap}} H_m$ à temperatura média, T_m , do intervalo coberto pelas determinações experimentais de pressão de vapor.

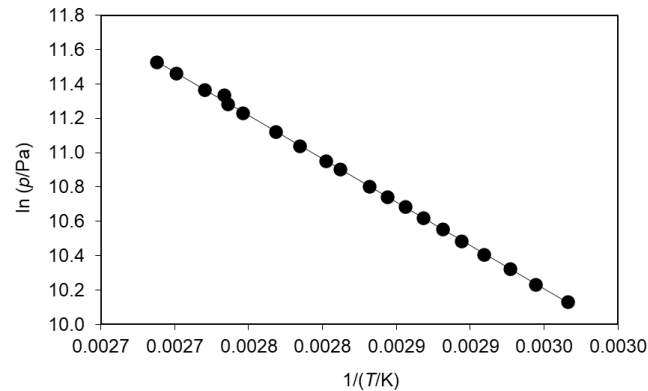
A correção do valor obtido a T_m para qualquer outra temperatura, T , pode ser realizada através da equação:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_m) + \int_{T_m}^T \Delta_{\text{vap}} C_{p,m} dT$$

$$\text{onde } \Delta_{\text{vap}} C_{p,m} = C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{l})$$

Exemplo: Determinação da entalpia de vaporização da água por medidas de pressão de vapor em função da temperatura no intervalo 337.15 K a 372.05 K.

T/K	p/Pa	1/T	ln p
337.15	25186.3	0.002966	10.13406
339.65	27812.7	0.002944	10.23325
341.65	30479.2	0.002927	10.32480
343.75	33145.6	0.002909	10.40867
345.55	35812.1	0.002894	10.48604
347.05	38345.2	0.002881	10.55438
348.65	41011.6	0.002868	10.62161
350.15	43678.1	0.002856	10.68460
351.65	46344.5	0.002844	10.74386
353.15	49144.3	0.002832	10.80252
355.65	54343.9	0.002812	10.90309
356.85	57010.3	0.002802	10.95099
359.15	62343.2	0.002784	11.04041
361.25	67676.1	0.002768	11.12249
364.15	75408.8	0.002746	11.23068
365.55	79541.8	0.002736	11.28404
365.85	83674.8	0.002733	11.33469
367.65	86341.3	0.00272	11.36606
370.25	94873.9	0.002701	11.46030
372.05	101540	0.002688	11.52821



$$\ln p = -\frac{a}{T} + b$$

$$a = \Delta_{\text{vap}}H_m/R$$

$$\ln p = -\frac{5050.5}{T} + 25.106$$

$$R^2 = 0.9996$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H_m &= 5050.5 \times 8.3145 \\ &= 41990 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\equiv 42.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

A temperatura de referência é:

$$T_m = \frac{(337.15 + 372.05)}{2} = 354.6 \text{ K}$$

Correção de $\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)$ para 298.15 K

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(T) = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_m) + \int_{T_m}^T \Delta_{\text{vap}}C_{p,m} dT$$

onde $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}^{\text{Tm}}(\text{l})$.

Com base na equação de Shomate

$$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = a + bT + cT^2 + dT^3 + e/T^2$$

E nos respetivos coeficientes para a água líquida e vapor dados na Tabela 1, conclui-se que:

$$\int_{354.6 \text{ K}}^T \Delta_{\text{vap}}C_{p,m} dT = 2.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Logo:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) = 42.0 + 2.4 = 44.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 1. Coeficientes Equação de Shomate

	(g)	(l)
a	30.092	-203.606
b	0.006832514	1.52329
c	6.79344E-06	-0.003196
d	-2.53448E-09	2.47E-06
e	82139	3855326

(ii) Linha de equilíbrio sólido-vapor

A obtenção da equação que descreve a linha de equilíbrio sólido-vapor (**linha de sublimação**) segue uma via em tudo idêntica à utilizada para a linha de vaporização. Basta na dedução substituir (l) por (s). A equação de partida é:

$$\mu(s) = \mu(g) \quad (10.27)$$

sendo que:

$$d\mu(s) = -S_m(s)dT + V_m(s)dp \quad (10.28)$$

$$d\mu(g) = -S_m(g)dT + V_m(g)dp \quad (10.29)$$

$$d\mu(s) = d\mu(g) \quad (10.30)$$

Combinando as equações (10.28), (10.29) e (10.30) conclui-se que:

$$-S_m(s)dT + V_m(s)dp = -S_m(g)dT + V_m(g)dp \quad (10.31)$$

$$[S_m(g) - S_m(s)]dT = [V_m(g) - V_m(s)]dp \quad (10.32)$$

Rearranjando a equação (10.32) obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(g) - S_m(s)}{V_m(g) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{\text{sub}}S_m}{V_m(g) - V_m(s)} \quad (10.33)$$

e, tendo em conta que $\Delta_{\text{sub}}S_m = \Delta_{\text{sub}}H_m/T$ obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{T[V_m(g) - V_m(s)]} \quad (10.34)$$

A equação (10.34) é a **equação de Clapeyron** para o equilíbrio sólido-vapor e, a respetiva integração, é normalmente baseada nas mesmas aproximações usadas caso da linha de vaporização :

- $V_m(g) \gg V_m(s)$
- O gás comporta-se com perfeito ou seja: $V_m(g) = RT/p$
- $\Delta_{\text{sub}}H_m$ é constante, não variando com a temperatura

Convém notar que as duas primeiras aproximações são ainda mais válidas do que para o caso da linha de vaporização. De facto, os volumes molares dos sólidos são normalmente menores do que os dos líquidos e, conforme se pode concluir da Figura 17.4, as pressões de vapor de sólidos são menores do que as dos líquidos. Isso torna as hipóteses de, desprezar o volume do sólido face ao volume do gás e admitir que o vapor se comporta como um gás perfeito mais favoráveis do que no caso da vaporização.

Assim, tal como anteriormente, a integração da equação (10.34) conduz a uma equação linear do tipo:

$$\boxed{\ln p = -\frac{a}{T} + b} \quad \begin{aligned} a &= \Delta_{\text{sub}}H_m/R \\ b &= \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{RT^*} + \ln p^* \end{aligned} \quad (10.35)$$

de cujo declive é possível obter a entalpia de sublimação. O processo é em tudo idêntico ao exemplificado para a vaporização da água

(iii) Linha de equilíbrio sólido-líquido

A obtenção da equação que descreve a **linha de fusão**, segue inicialmente a um processo idêntico ao utilizado para as linhas de vaporização e sublimação. A fase de integração obedece, no entanto, a aproximações diferentes, uma vez que neste caso a fase gasosa não está presente. Neste caso:

$$\mu(s) = \mu(l) \quad (10.36)$$

sendo que:

$$d\mu(s) = -S_m(s)dT + V_m(s)dp \quad (10.37)$$

$$d\mu(l) = -S_m(l)dT + V_m(l)dp \quad (10.38)$$

$$d\mu(s) = d\mu(l) \quad (10.39)$$

Combinando as equações (10.37), (10.38) e (10.39) conclui-se que:

$$-S_m(s)dT + V_m(s)dp = -S_m(l)dT + V_m(l)dp \quad (10.40)$$

$$[S_m(g) - S_m(s)]dT = [V_m(l) - V_m(s)]dp \quad (10.41)$$

Rearranjando a equação (10.32) obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(l) - S_m(s)}{V_m(l) - V_m(s)} = \frac{\Delta_{fus} S_m}{V_m(l) - V_m(s)} \quad (10.42)$$

e, tendo em conta que $\Delta_{fus} S_m = \Delta_{fus} H_m / T$ obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m}{T \Delta_{fus} V_m} \quad (10.43)$$

A equação (10.34) é a **equação de Clapeyron** para o equilíbrio sólido-líquido. Separando variáveis vem:

$$dp = \frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \frac{1}{T} dT \quad (10.44)$$

Para integrar a equação (10.44) admite-se normalmente que a razão $\Delta_{fus} H_m / \Delta_{fus} V_m$ é constante. Desse modo:

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \int_{T^*}^T \frac{1}{T} dT$$
$$p - p^* = \frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \ln T - \frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \ln T^*$$
$$p = \frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \ln T - \frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \ln T^* + p^* \quad (10.45)$$

Constante = a

Constante = b

A equação anterior traduz uma relação linear do tipo:

$$p = a \ln T + b$$

em que:

$$a = \Delta_{fus} H_m / R \quad b = -\frac{\Delta_{fus} H_m}{\Delta_{fus} V_m} \ln T^* + p^* \quad (10.46)$$

Conclui-se, assim, que conhecendo $\Delta_{fus} V_m$ (com base por exemplo nas densidades do sólido e do líquido) pode obter-se entalpia de fusão de uma substância com base em medidas de temperatura de fusão a diferentes pressões. Inversamente, sabendo $\Delta_{fus} H_m$ pode obter-se $\Delta_{fus} V_m$.

10.5 Regra das Fases

Neste ponto, podemos perguntar se no caso de uma substância pura podem existir quatro fases em equilíbrio (e.g. duas formas sólidas de estanho metálico, estanho líquido e vapor de estanho). A Regra das Fases permite responder a esta questão. Esta regra é traduzida pela equação:

$$F = C - P + 2 \quad (10.47)$$

onde:

- F é o número de **graus de liberdade** de um sistema, isto é o número de variáveis intensivas (como a pressão, temperatura ou frações molares) que podem ser alteradas de forma independente sem perturbar o número de fases em equilíbrio.
- C , é o **número de componentes**, isto é o mínimo número de espécies independentes necessárias para definir a composição de todas as fases presentes no sistema.
- P é o número de fases presentes em equilíbrio.

Esta regra é fácil de aplicar quando as espécies presentes num sistema não reagem entre si. Por exemplo, no caso da água pura há apenas um componente ($C = 1$). Da equação (10.47) conclui-se que se houvesse 4 fases em equilíbrio, $F = -1$. Ora não pode haver um número de graus de liberdade negativo. Portanto o equilíbrio entre 4 fases é impossível. É no entanto possível existirem 3 fases em equilíbrio ($F = 0$) correspondendo isto a um ponto invariante, o ponto triplo. A regra das fases prevê, assim, que para uma substância pura (um componente, $C = 1$) nas várias regiões do diagrama p - T :

- 1 fase: $P = 1, F = 2$ → Isto implica que p e T podem variar independentemente. Por outras palavras, uma fase única é representada por uma área num diagrama p - T .
- 2 fases: $P = 2, F = 1$ → Nas linhas de equilíbrio, uma vez fixada p , T fica automaticamente determinada, e vice-versa.
- 3 fases: $P = 3, F = 0$ → 3 fases em equilíbrio são representadas por um ponto no diagrama – o ponto triplo.

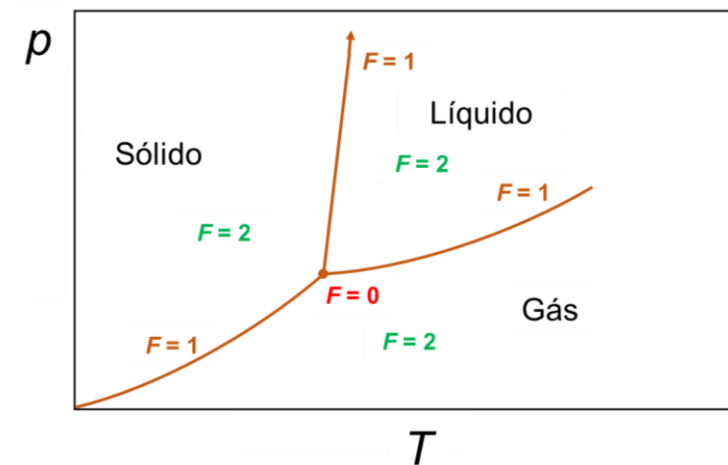


Figura 17.4. Graus de liberdade em diferentes zonas de um diagrama de fases de uma substância pura.