

A hand is shown holding a circular graphic. Inside the circle, there are icons of a beaker, test tubes, and a flask. The text 'Pro-Ensino' is at the top and 'Físico-Química' is at the bottom of the circle.

Pro-Ensino
Físico-Química

Pro-Ensino

UNIDADE III
TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS E
SUBSTÂNCIAS PURAS

Físico-Química



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PRÓ-ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA**

Unidade III - TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS E SUBSTÂNCIAS PURAS

São Mateus, ES

2024

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	4
1. DIAGRAMA DE FASES.....	5
1.1. A estabilidade das fases.....	5
1.1.1. Número de Fases.....	5
1.1.2. Transição de fase.....	6
1.2. Curvas de equilíbrio.....	8
1.2.1. Propriedades características relacionadas com a transição de fases.....	9
1.2.2. A regra das fases.....	12
1.3. Curvas de equilíbrio.....	14
1.3.1. Dióxido de carbono.....	14
1.3.2. Água.....	15
1.3.3. Hélio.....	17
2. ESTABILIDADE E TRANSIÇÕES DE FASE.....	18
2.1. Critério termodinâmico do equilíbrio.....	18
2.2. A dependência entre a estabilidade e as condições do sistema.....	19
2.2.1. Dependência da estabilidade de fase com a temperatura.....	19
2.2.2. A resposta da fusão à pressão aplicada.....	20
2.2.3. O efeito da pressão aplicada sobre a pressão de vapor.....	22
2.3. A localização das curvas de equilíbrio.....	23
2.3.1. Coeficiente angular das curvas de equilíbrio.....	23
2.3.2. A curva de equilíbrio sólido - líquido.....	24
2.3.3. A curva de equilíbrio líquido-vapor.....	26
2.3.4. A curva de equilíbrio sólido-vapor.....	28
2.4. Classificação de Ehrenfest para as transições de fase.....	29
2.4.1. A base termodinâmica.....	30
2.4.2. Interpretação molecular.....	31
BIBLIOGRAFIA.....	33

INTRODUÇÃO

O estudo das transições de fase de substâncias puras representa uma das aplicações mais básicas da termodinâmica na química. Um diagrama de fases funciona como um gráfico que mostra as pressões e temperaturas nas quais cada fase de uma substância é mais estável. Primeiramente, será apresentada a interpretação dos diagramas de fases obtidos empiricamente para diferentes substâncias.

Em seguida, serão examinados os fatores que determinam as posições e as formas das fronteiras entre as diversas regiões de um diagrama de fases. A importância prática das expressões deduzidas está em demonstrar como a pressão de vapor de uma substância pura varia com a temperatura e como o ponto de fusão se modifica com a pressão. Também será mostrado como as transições entre fases podem ser classificadas de acordo com as variações das funções termodinâmicas durante a transição.

Neste contexto, o potencial químico será definido como uma propriedade termodinâmica essencial para a discussão das transições de fase e o estudo das reações químicas. A vaporização, a fusão e a conversão de grafita em diamante são exemplos de mudanças de fase que ocorrem sem alterar a composição química. A termodinâmica desses processos será descrita, com base no princípio de que os sistemas mantidos a temperatura e pressão constantes tendem a minimizar sua energia de Gibbs.

1. DIAGRAMA DE FASES

Um diagrama de fases é uma representação gráfica que indica as fases mais estáveis em diferentes pressões e temperaturas. Amplamente utilizados na descrição dos estados da matéria, os diagramas de fase são muito úteis quando a amostra é uma mistura e suas propriedades dependem da composição dela.

1.1. A estabilidade das fases

1.1.1. Número de Fases

A fase de uma de uma substância é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico. Portanto, podemos identificar as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância, além de suas diversas fases sólidas, como as formas alotrópicas branca e vermelha do fósforo, ou os polimorfos do carbonato de cálcio, como a calcita e a aragonita.

Agora você deve estar se perguntando. O que são formas alotrópicas e polimorfos?

Um alótropo é uma forma particular de um elemento, tal como O_2 e O_3 , e pode ser sólido, líquido ou gás. Um polimorfo é uma das várias fases sólidas de um elemento ou composto.

Exemplo: Alótropo.

Figura 1: Formas alotrópicas branca e vermelha do fósforo.



Fonte: Imagens do Google.
Link: <https://pt.dreamstime.com>

Exemplo: Polimorfo.

Figura 2: Formas polimorfos do carbonato de cálcio, como a calcita e a aragonita.

a) Calcita



b) Aragonita



Fonte: Imagens do Google.

Link: <https://didatico.igc.usp.br/minerais/carbonatos/calcita-10/>
<https://didatico.igc.usp.br/minerais/carbonatos/aragonita/>

O número de fases de um sistema, representado por P, varia de acordo com sua composição e estrutura. Um sistema gasoso ou uma mistura gasosa é sempre monofásico ($P=1$). Da mesma forma, um cristal ou dois líquidos completamente miscíveis também constituem uma única fase.

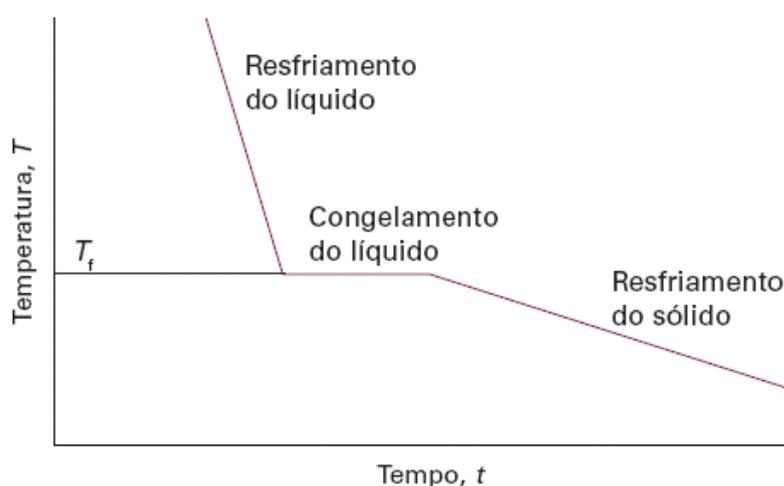
Dois metais formam um sistema bifásico ($P=2$) se forem imiscíveis, mas são monofásicos ($P=1$) se forem miscíveis, como é o caso de uma liga. A distinção entre uma e duas fases nem sempre é óbvia. Em uma solução, como uma mistura homogênea de dois sólidos, a composição é uniforme em escala molecular.

1.1.2. Transição de fase

É a conversão espontânea de uma fase em outra e ocorre numa temperatura característica para uma dada pressão. A temperatura de transição, T_{trs} , é a temperatura em que as duas fases estão em equilíbrio e a energia de Gibbs é mínima na pressão prevalecente.

Para a detecção de uma transição de fase foram desenvolvidas técnicas especiais. Uma dessas técnicas é a análise térmica, que se baseia no calor liberado ou absorvido durante uma transição. A transição é detectada observando-se que a temperatura não se altera mesmo que o calor seja fornecido ou retirado da amostra. Como mostra a figura 3, que representa uma curva de resfriamento a pressão constante.

Figura 3: O patamar representa uma pausa na queda de temperatura durante a transição exotérmica de primeira ordem, como o congelamento. Essa pausa permite identificar o ponto de fusão (T_f) mesmo que a transição não possa ser observada visualmente.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

É importante diferenciar a descrição termodinâmica de um processo e a velocidade com que ele ocorre. Uma transição prevista como espontânea pela termodinâmica pode ser muito lenta para ter importância prática.

Por exemplo, embora a grafita seja termodinamicamente mais estável que o diamante nas condições ambientes, a transformação do diamante em grafita é extremamente lenta devido à necessidade de rearranjo dos átomos de carbono, um processo que ocorre muito lentamente em sólidos.

Esse é um problema cinético, não termodinâmico. Nos gases e líquidos, as transições de fase são rápidas devido à alta mobilidade das moléculas, mas nos sólidos, a instabilidade termodinâmica pode permanecer indefinidamente. Fases

termodinamicamente instáveis que persistem devido a barreiras cinéticas são chamadas de **fases metaestáveis**, como é o caso do diamante.

1.2. Curvas de equilíbrio

Um diagrama de fases de uma substância indica as regiões de pressão e temperatura onde as diferentes fases são termodinamicamente estáveis. As curvas que separam as regiões são denominadas curvas de equilíbrio (ou curvas de coexistência) e mostram os valores de p e de T nos quais duas fases coexistem em equilíbrio e seus potenciais químicos são iguais.

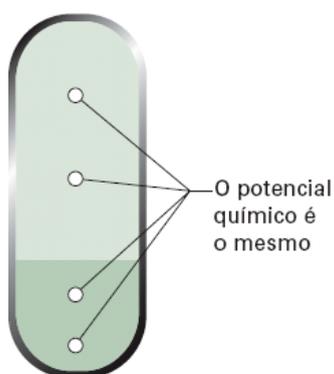
OBSERVAÇÃO

Para seguir o critério para o equilíbrio de fases, é preciso utilizar a **Segunda Lei da Termodinâmica**:

Quando duas ou mais fases estão em equilíbrio, o potencial químico de uma substância (e, numa mistura, o potencial químico de um componente) é o mesmo em cada fase e o mesmo em todos os pontos em cada fase.

Como pode ser observado na seguinte figura 4,

Figura 4: O potencial químico de uma substância é o mesmo em toda a amostra.

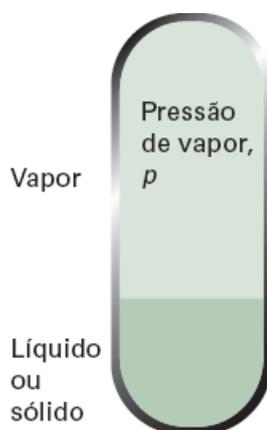


Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

1.2.1. Propriedades características relacionadas com a transição de fases

A pressão exercida pelo vapor de uma substância em equilíbrio com sua fase líquida a uma determinada temperatura é denominada **pressão de vapor**. De maneira similar, a curva de equilíbrio entre as fases sólida e vapor indica a variação da **pressão de vapor na sublimação** com a temperatura. A pressão de vapor de uma substância aumenta com a temperatura devido ao maior número de moléculas capazes de escapar das interações com as moléculas vizinhas.

Figura 5: A pressão de vapor de um líquido ou de um sólido é a pressão exercida pelo vapor em equilíbrio com a fase condensada.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

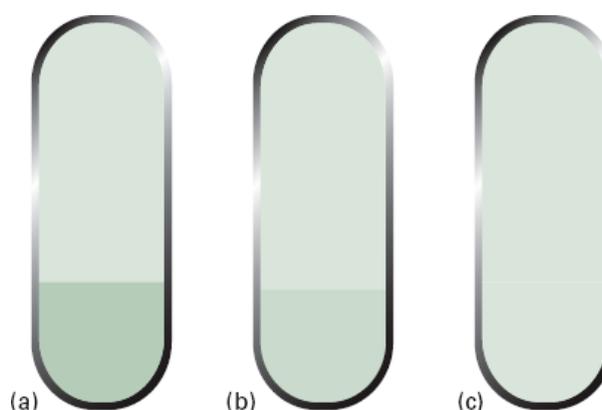
Quando um líquido é aquecido em um recipiente aberto, ele vaporiza a partir da superfície. A vaporização ocorre em toda a massa do líquido quando sua pressão de vapor iguala a pressão externa, caracterizando a **ebulição**. A temperatura na qual isso acontece é chamada de **temperatura de ebulição**. Se a pressão externa for de 1 atm, essa temperatura é o **ponto de ebulição normal**, T_{eb} . Com a adoção de 1 bar como pressão padrão, usa-se o **ponto de ebulição padrão**, que é a temperatura em que a pressão de vapor alcança 1 bar. Como 1 bar é um pouco menor que 1 atm (1,00 bar = 0,987 atm), o ponto de ebulição padrão é ligeiramente inferior ao ponto de ebulição normal.

Por exemplo, para a água, o ponto de ebulição normal é 100,0 °C, enquanto o ponto de ebulição padrão é 99,6 °C. Em termodinâmica, a distinção entre propriedades normais e padrão é relevante apenas em trabalhos de precisão, pois todas as propriedades devem se referir às mesmas condições.

Quando um líquido é aquecido em um recipiente fechado a ebulição não ocorre. Neste caso, a pressão de vapor e a densidade do vapor aumentam com a temperatura, enquanto a densidade do líquido diminui ligeiramente. Em determinado ponto, a densidade do vapor iguala a do líquido, e a interface entre as fases desaparece. A temperatura em que isso ocorre é a **temperatura crítica**, T_c e a pressão correspondente é a **pressão crítica**, p_c . Acima da temperatura crítica, não há distinção entre as fases líquida e gasosa, formando um **fluido supercrítico** uniforme, e a fase líquida não existe mais.

A temperatura em que as fases sólido e líquido de uma substância coexistem em equilíbrio é a **temperatura de fusão**, que coincide com a **temperatura de congelamento**. Quando a pressão é de 1 atm, essa temperatura é chamada de **ponto de congelamento normal**, T_f , e quando a pressão é de 1 bar, é chamada de **ponto de congelamento padrão**. A diferença entre esses pontos é geralmente desprezível. O ponto de congelamento normal também é conhecido também como **ponto de fusão normal**.

Figura 6: (a) Um líquido em equilíbrio com seu vapor. (b) Ao aquecer um líquido em um recipiente fechado, a densidade do vapor aumenta e a do líquido diminui ligeiramente. (c) A um certo ponto, as densidades se igualam e a interface desaparece, ocorrendo na temperatura crítica. O recipiente deve ter paredes resistentes. A temperatura crítica da água é 374 °C, com uma pressão de vapor de 218 atm.

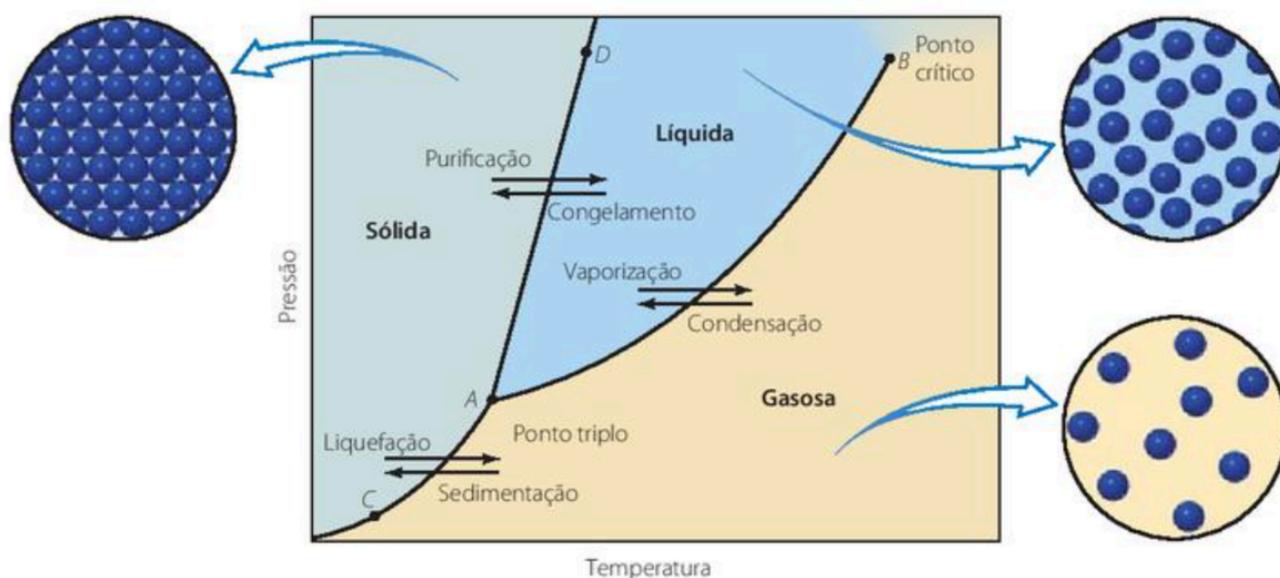


Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017).
Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

O **ponto triplo** de uma substância é a condição única de pressão e temperatura em que suas fases sólida, líquida e vapor coexistem em equilíbrio. A temperatura no ponto triplo é representado por T_3 , o ponto triplo é onde as três curvas de equilíbrio se encontram e ocorre a uma pressão e temperatura específicas e imutáveis para cada substância.

Como pode ser observado na figura 7, o ponto triplo marca a menor pressão em que a fase líquida de uma substância pode existir. Se a curva de equilíbrio sólido-líquido inclina-se para a direita, o ponto triplo também indica a menor temperatura em que a fase líquida pode existir, enquanto a temperatura crítica é o limite superior para a fase líquida.

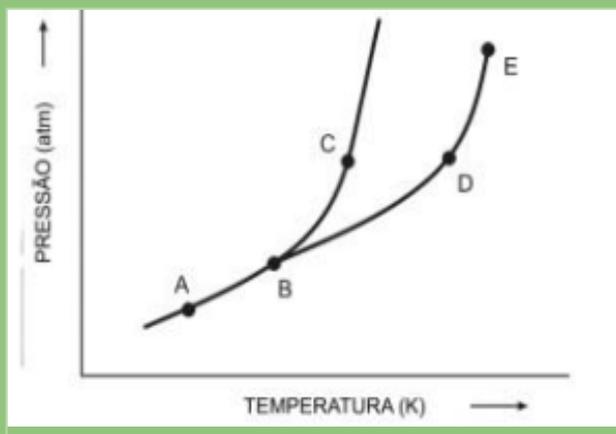
Figura 7: Forma geral de um diagrama de fase para um sistema que exibe três fases: gasosa, líquida e sólida.



Fonte: Brown, LeMay e Bursten (2005, p.394).

PARA FIXAR

- 1) Considere o diagrama de fase hipotético representado esquematicamente na figura ao lado:



O que representam os pontos A, B, C, D e E?

Para ver a resolução do problema ...

1.2.2. A regra das fases

Gibbs deduziu a regra das fases, uma relação fundamental na termodinâmica química. Ela determina o número de parâmetros que podem ser ajustados independentemente para manter um número fixo de fases em equilíbrio. A regra das fases relaciona a variância (F), o número de componentes (C) e o número de fases em equilíbrio (P) em um sistema de qualquer composição:

$$F = C - P + 2$$

Um componente é uma substância quimicamente independente no sistema. O número de componentes, C , é o número mínimo de espécies independentes necessárias para definir a composição de todas as fases do sistema. Neste capítulo, abordaremos apenas sistemas com um componente ($C = 1$).

A variância (número de graus de liberdade) de um sistema é o número de variáveis intensivas que podem ser alteradas sem mudar o número de fases em equilíbrio.

Exemplificando:

- Em sistemas com um único componente, se há uma fase, a variância é 2 (bivariante). Ou seja, utilizando a equação da regra das fases,

$$F = C - P + 2$$

Onde,

$$C = 1$$

$$P = 1$$

Logo,

$$F = 1 - 1 + 2$$

$$F = 2$$

- Se há duas fases, por exemplo, um líquido em equilíbrio com seu vapor, a variância é 1 (univariante).

$$F = C - P + 2$$

Onde,

$$C = 1$$

$$P = 2$$

Logo,

$$F = 1 - 2 + 2$$

$$F = 1$$

Dessa forma, podemos afirmar que:

Se $C = 1$,

$F = 0$, sistema invariante (sem grau de liberdade) (com 3 fases) ;

$F = 1$, sistema univariante (um grau de liberdade) (com 2 fases) ;

$F = 2$, sistema bivariante (dois graus de liberdade) (com 1 fase).

Isso significa que as mudanças na temperatura e na pressão podem ser independentes em sistemas com uma fase, mas em sistemas com duas fases, mudanças em uma variável implica uma mudança na outra para manter o equilíbrio.

PARA FIXAR

2) Explique por que quatro fases não podem estar em equilíbrio mútuo em um sistema com um componente.

Para ver a resolução do problema ...

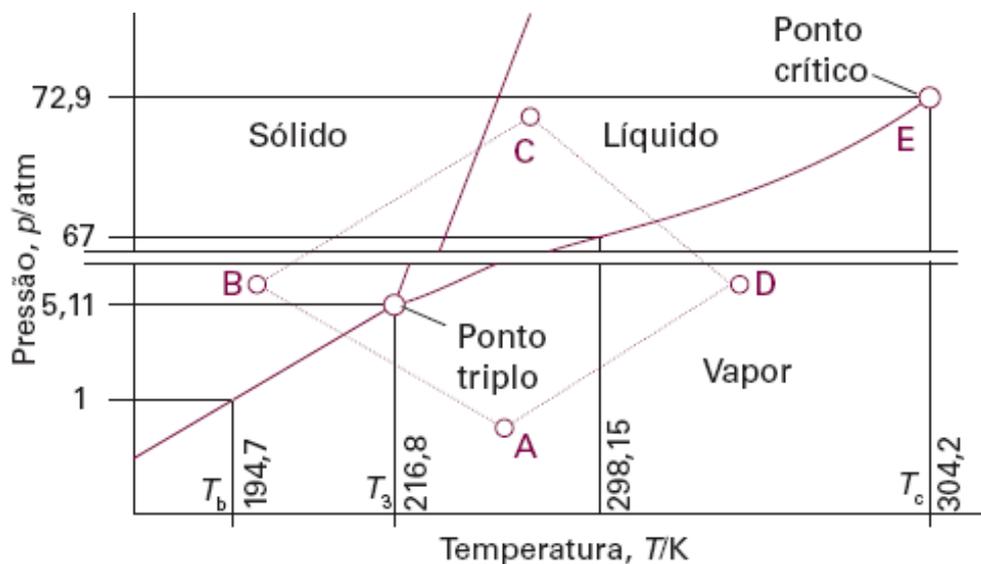
1.3. Curvas de equilíbrio

1.3.1. Dióxido de carbono

O diagrama de fases do dióxido de carbono mostra que sua curva de equilíbrio sólido-líquido tem uma inclinação positiva, o que indica que a temperatura de fusão do CO₂ sólido aumenta com a pressão. O ponto triplo ocorre a uma pressão acima de 1 atm, o que significa que o CO₂ líquido não pode existir em condições atmosféricas comuns; em vez disso, o sólido sublima diretamente para o gás (conhecido como "gelo seco"). Para liquefazer o CO₂, a pressão deve ser de pelo menos 5,11 atm.

Quando o gás CO₂ é liberado através de uma válvula, ele se resfria e se condensa em um sólido semelhante à neve quando atinge 1 atm de pressão. Isso ocorre devido ao efeito Joule-Thomson. O CO₂ não pode ser liquefeito facilmente devido às fracas forças intermoleculares entre suas moléculas apolares.

Figura 8: O diagrama experimental de fases do dióxido de carbono mostra que o ponto triplo está a uma pressão muito acima da atmosférica. Isso explica por que o dióxido de carbono não existe na fase líquida em condições normais; o líquido só ocorre quando a pressão é pelo menos igual a 5,11 atm.



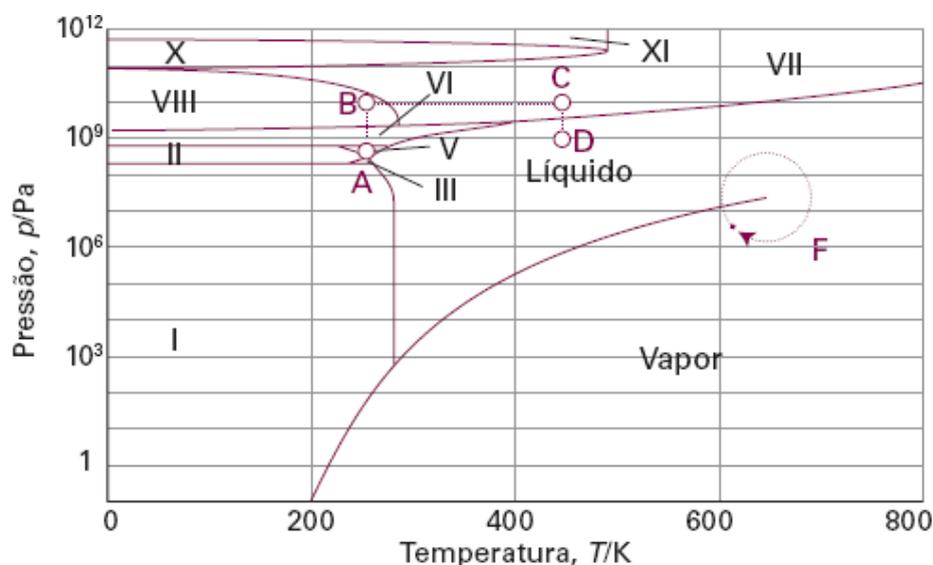
Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

1.3.2. Água

O diagrama de fases da água mostra como a pressão de vapor e a temperatura de ebulição variam com a pressão, enquanto a curva de fusão indica como a temperatura de fusão é afetada pela pressão. A curva de fusão é quase vertical, indicando que são necessárias pressões muito altas para mudar significativamente a temperatura de fusão.

Isso ocorre devido à diminuição de volume na fusão do gelo, devido à estrutura molecular aberta do gelo, que é parcialmente desfeita na fusão. As extensivas ligações de hidrogênio na água também resultam em um ponto de ebulição elevado para sua massa molar, bem como valores elevados de pressão e temperatura crítica.

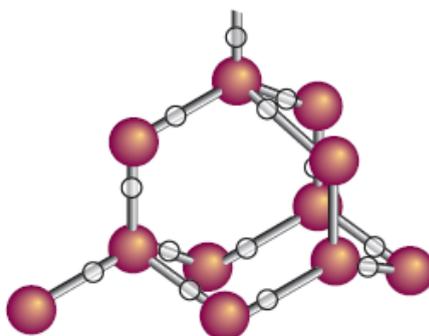
Figura 9: Diagrama de fases da água



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

Além do gelo comum ("gelo I"), a água possui várias outras fases sólidas, como o gelo VII, que funde a 100 °C acima de 25 kbar, e os gelos XIII e XIV, descobertos em 2006 a -160 °C. O diagrama de fases também mostra diversos pontos triplos, cada um com pressões e temperaturas específicas. As diferentes fases sólidas do gelo resultam de arranjos moleculares variados sob alta pressão, influenciando fenômenos como o avanço das geleiras devido às pressões elevadas nas suas bases.

Figura 10: No gelo (gelo-I), cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de hidrogênio por ligações covalentes e a dois átomos de oxigênio vizinhos por ligações de hidrogênio, formando um arranjo tetraédrico.



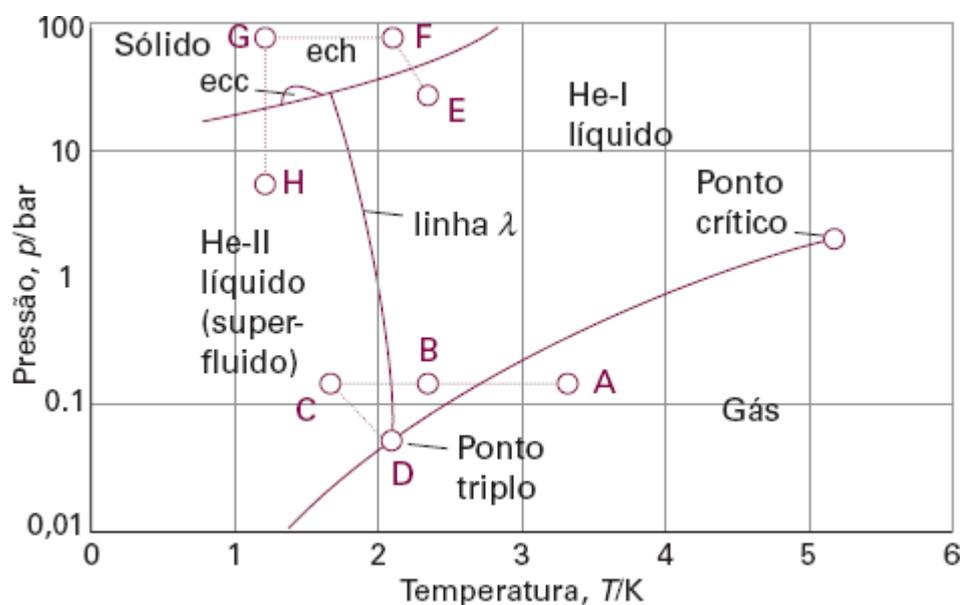
Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

1.3.3. Hélio

O hélio, especialmente o hélio-4, tem um comportamento incomum em baixas temperaturas devido à sua massa extremamente pequena e à interação limitada entre seus átomos devido ao seu baixo número de elétrons. Em temperaturas muito baixas, as fases sólida e vapor nunca estão em equilíbrio porque os átomos de hélio são tão leves que vibram com amplitude tão grande que o sólido não consegue manter sua estrutura.

O hélio sólido só pode ser obtido sob alta pressão externa. Os isótopos de hélio, como ^3He e ^4He , se comportam de maneira diferente devido a diferenças na mecânica quântica, especialmente em relação aos seus spins nucleares e ao princípio de exclusão de Pauli.

Figura 11: O diagrama de fases do hélio-4 mostra as condições em que suas duas fases líquidas estão em equilíbrio, marcadas pela linha λ . O hélio-II é um superfluido. Para formar hélio sólido, a pressão deve ser superior a 20 bar. As identificações "ech" e "ecc" referem-se a fases sólidas distintas com estruturas de empacotamento dos átomos diferentes: uma é o empacotamento compacto hexagonal e a outra, o empacotamento compacto cúbico.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

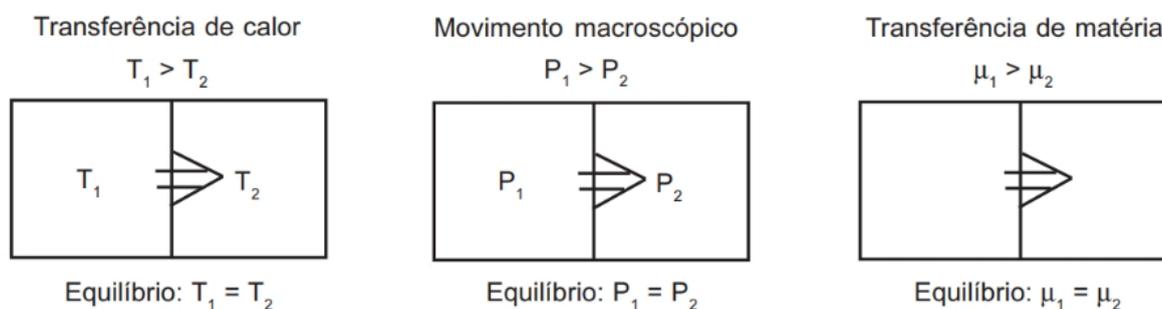
2. ESTABILIDADE E TRANSIÇÕES DE FASE

A análise termodinâmica explica as características dos diagramas de fases com base na **energia de Gibbs**. O **potencial químico**, representado por μ (mi), é essencial para entender as mudanças nas substâncias em um sistema.

Mas o que é o potencial químico?

O potencial químico é uma grandeza, sendo análogo à temperatura no equilíbrio térmico e à pressão no equilíbrio mecânico (*Pressão, temperatura e potencial químico são as propriedades intensivas que controlam os equilíbrios mecânico, térmico e químico, respectivamente*), como representado na Figura 12.

Figura 12: Equilíbrio mecânico, térmico e químico.



Fonte: Netz, P.A. N., & Ortega, G. G. (2014). Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas

Para sistemas com um componente apenas, a '**energia de Gibbs molar**' e o '**potencial químico**' são equivalentes, ou seja, $\mu = G_m$.

Quando duas fases de um material estão em contato, a diferença de potencial químico entre elas resulta em um fluxo de matéria da fase com maior potencial químico para a fase com menor potencial químico.

2.1. Critério termodinâmico do equilíbrio

No equilíbrio termodinâmico, o potencial químico de uma substância é constante em toda a amostra, independentemente do número de fases presentes. Quando as fases líquida e sólida de uma substância estão em equilíbrio, o potencial químico é o mesmo em todos os pontos do sistema, (voltar na Figura 4).

Entendendo melhor...

Para tornar evidente a validade dessa observação, imaginemos um sistema em que o potencial químico de uma substância seja μ_1 num certo ponto e μ_2 em outro ponto. Os pontos estão no interior de uma fase ou em duas fases diferentes. Quando uma quantidade diferencial dn da substância é transferida do primeiro para o segundo ponto, a energia de Gibbs do sistema varia $-\mu_1 dn$, quando a substância é removida do ponto 1, e varia de $+\mu_2 dn$, quando a substância é adicionada ao ponto 2. A variação total da energia é então $dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$. Se μ_2 for maior do que μ_1 por mais elevado que o ponto 2 esteja, a transferência da substância é acompanhada por uma diminuição de G e, por isso, tem tendência a ocorrer espontaneamente. Somente se $\mu_1 = \mu_2$ não há mudança de G e somente então o sistema estará em equilíbrio. A partir desse resultado concluímos que a temperatura de transição, $T(\text{trs})$, é a temperatura em que os potenciais químicos das duas fases são iguais.

Retirado do livro Físico Química ATKINS V1 8ed

2.2. A dependência entre a estabilidade e as condições do sistema

2.2.1. Dependência da estabilidade de fase com a temperatura

A relação da energia de Gibbs com a temperatura é expressa através da variação da entropia do sistema, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$. Como o potencial químico de uma substância pura é a energia de Gibbs molar da substância, temos que...

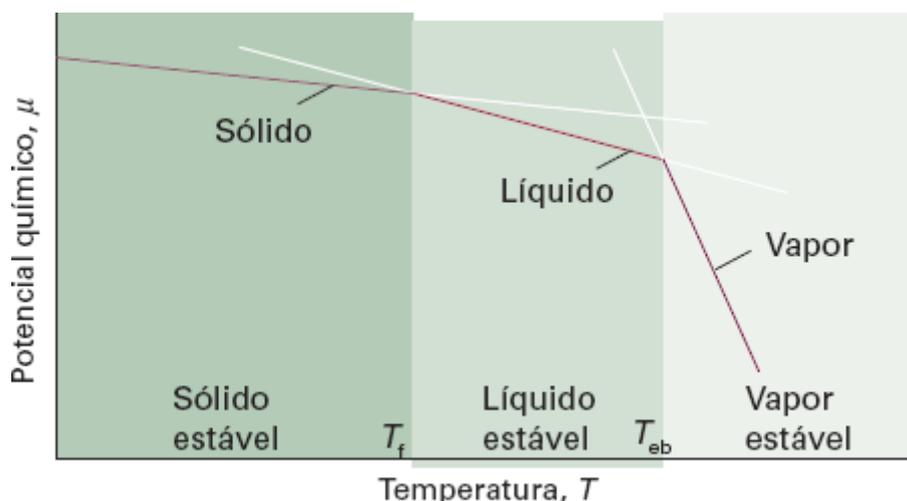
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

Quando a temperatura aumenta, o potencial químico de uma substância pura diminui devido à **entropia molar positiva** ($S_m > 0$) para todas as substâncias, o que resulta em um **coeficiente angular negativo** na curva de μ em relação à temperatura. Para gases, o coeficiente angular é maior do que para líquidos devido à entropia molar do gás ser maior do que a do líquido ($S_m(\text{g}) > S_m(\text{l})$). Da mesma forma, o coeficiente angular para líquidos é maior do que para sólidos, já que geralmente a entropia molar do líquido é maior do que a do sólido ($S_m(\text{l}) > S_m(\text{s})$).

Essas relações são melhores ilustradas na Figura 13, em que o coeficiente angular negativo maior da curva do $\mu(\text{l})$ do que do $\mu(\text{s})$ resulta na fase líquida se tornando mais

estável que a fase sólida em temperaturas suficientemente elevadas, levando à fusão do sólido. Para o gás, o potencial químico apresenta uma curva acentuadamente inclinada para baixo quando a temperatura aumenta devido à alta entropia molar do vapor, podendo atingir um ponto onde é o menor de todos. Isso torna o gás a fase estável e provoca a vaporização de forma espontânea.

Figura 13: Dependência esquemática do potencial químico das fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura com a temperatura. A fase que tiver o menor potencial químico, numa certa temperatura, é a mais estável nesta temperatura. As temperaturas de transição, as de fusão e de ebulição (T_f e T_{eb} , respectivamente), são as temperaturas em que os potenciais químicos de duas fases são iguais.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

2.2.2. A resposta da fusão à pressão aplicada

A aplicação de pressão leva a um aumento da temperatura de fusão na maioria das substâncias, já que a pressão mais alta impede a formação da fase líquida menos densa. Uma exceção é a água, em que o líquido é mais denso que o sólido, de modo que a aplicação de pressão favorece a formação da fase líquida. Sob pressão, a água congela a uma temperatura mais baixa, enquanto o gelo derrete a uma temperatura mais alta.

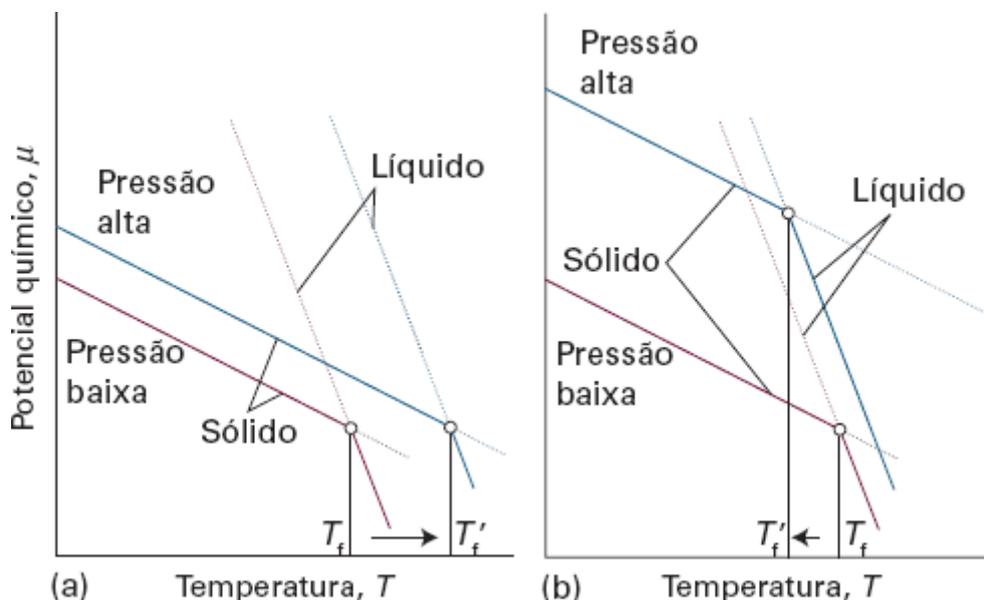
A resposta das temperaturas de fusão à pressão pode ser explicada pela variação do potencial químico com a pressão, expressa a partir da equação $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$, como...

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

A equação demonstra que o coeficiente angular da curva do potencial químico em relação à pressão é igual ao volume molar da substância. Um aumento na pressão aumenta o potencial químico de qualquer substância pura ($V_m > 0$). Geralmente, o volume molar do líquido é maior do que o do sólido ($V_m(l) > V_m(s)$), resultando em um aumento maior do potencial químico do líquido do que do sólido ao aumentar a pressão, o que leva a um pequeno aumento na temperatura de fusão, conforme ilustrado na Figura 14.

No entanto, no caso da água, onde $V_m(l) < V_m(s)$, um aumento de pressão resulta em um aumento maior do potencial químico do sólido do que do líquido. Nesse caso, a temperatura de fusão diminui ligeiramente.

Figura 14: A dependência entre o potencial químico de uma substância e a pressão varia em função do volume molar da fase. As curvas mostram, esquematicamente, o efeito da elevação da pressão sobre o potencial químico das fases sólida e líquida e os efeitos correspondentes sobre o ponto de fusão. (a) Neste caso o volume molar do sólido é menor do que o do líquido e $\mu(s)$ aumenta menos do que $\mu(l)$. Como consequência, a temperatura de fusão se eleva. (b) Agora o volume molar do sólido é maior do que o do líquido (como na água), e $\mu(s)$ aumenta mais do que $\mu(l)$. Neste caso, a temperatura de fusão abaixa.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

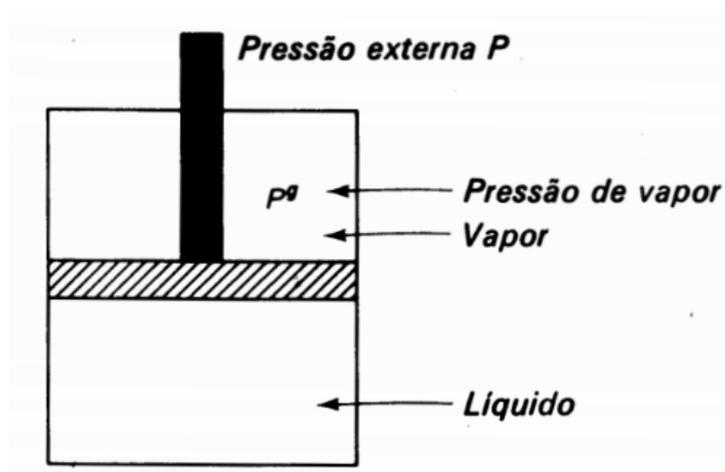
2.2.3. O efeito da pressão aplicada sobre a pressão de vapor

Quando aplicamos pressão a um líquido, sua pressão de vapor aumenta. Isso acontece porque as moléculas do líquido são liberadas e se transformam em gás (Figura 15). A pressão de vapor sob pressão é a pressão total do vapor em equilíbrio com o líquido, e é chamada de pressão parcial de vapor da substância.

A relação entre a pressão de vapor (p) quando aplicamos uma pressão adicional (ΔP) ao líquido e a pressão de vapor normal do líquido (p^*) é simples:

$$p = p^* e^{v_m(l) \frac{\Delta p}{RT}}$$

Figura 15: Um arranjo idealizado para aplicar pressão a um líquido através de um pistão permeável ao vapor



Fonte: Moore, W. (1976). Físico Química, vol. 1

Saiba mais: A pressão de vapor de um líquido pressurizado

Para calcular a pressão de vapor de um líquido pressurizado, precisamos considerar que, no equilíbrio, os potenciais químicos do líquido e do seu vapor são iguais. Isso nos permite relacionar as variações de pressão com os volumes molares do líquido e do vapor. A expressão final, que relaciona a pressão de vapor do líquido pressurizado com a pressão de vapor normal, é dada por uma equação que pode ser simplificada e interpretada como a diferença de pressão igual a variação de pressão, ou seja, a diferença entre a pressão atual e a pressão normal do vapor.

$$\ln(p/p^*) = (V_m(l)/RT) dp$$

2.3. A localização das curvas de equilíbrio

Quando duas fases diferentes estão em equilíbrio, suas pressões e temperaturas exatas podem ser determinadas porque seus potenciais químicos são iguais. Isso significa que, quando as fases α e β estão em equilíbrio, seus potenciais químicos são iguais. Essa igualdade dos potenciais químicos é usada para encontrar os pontos exatos onde duas fases coexistem em equilíbrio.

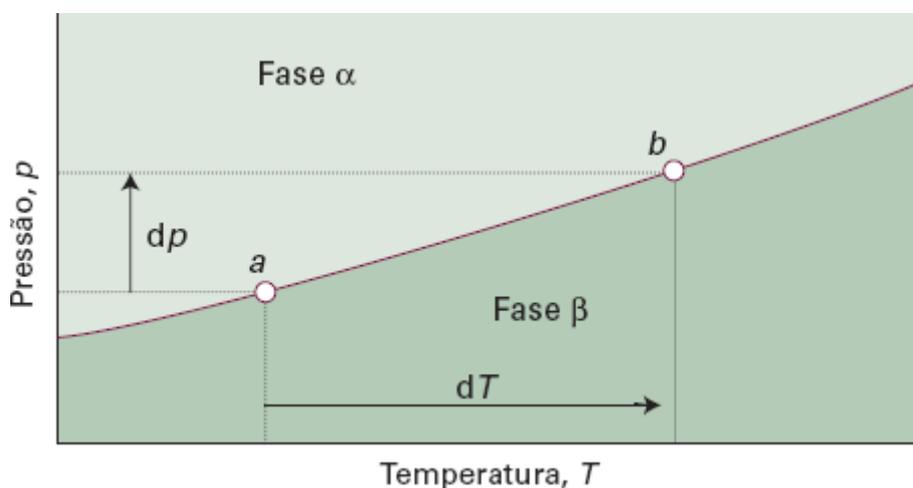
$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$$

A resolução dessa equação para p em função de T leva à equação da curva de equilíbrio.

2.3.1. Coeficiente angular das curvas de equilíbrio

Para discutir as curvas de equilíbrio de maneira mais fácil, olhamos para a mudança infinitesimal na pressão (dp) em relação à mudança infinitesimal na temperatura (dT). Quando as fases α e β estão em equilíbrio, seus potenciais químicos são iguais, mesmo quando as condições mudam para um ponto vizinho nas curvas de equilíbrio (Figura 16).

Figura 16: Quando se aplica pressão a um sistema com duas fases em equilíbrio (em a), o equilíbrio é perturbado. Para que seja restabelecido é preciso alterar a temperatura, fazendo o sistema deslocar-se para o ponto b . Então há uma relação entre dp e dT que assegura que o sistema permanece em equilíbrio quando uma das duas variáveis se altera.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

Ao usar a relação entre o potencial químico ($d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$; $d\mu = -S_m dT + V_m dp$), a entropia molar (S_m), o volume molar (V_m) e as mudanças de entropia e volume na transição entre as fases ($\Delta_{trs} S dT = \Delta_{trs} V dp$), chegamos à equação de Clapeyron:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_{trs} V}{\Delta_{trs} S}$$

A equação de Clapeyron é uma expressão precisa para o coeficiente angular das curvas de equilíbrio e é aplicável a qualquer curva de equilíbrio de duas fases de uma substância pura. De forma prática, podemos usar a equação de Clapeyron para prever como os pontos de fusão e ebulição de uma substância pura mudam com a aplicação de pressão. Ao inverter e rearranjar a equação, podemos prever como as mudanças de pressão afetam os pontos de fusão e ebulição.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V}$$

2.3.2. A curva de equilíbrio sólido - líquido

Se a fusão é acompanhada por uma variação de entalpia molar $\Delta_{fus} H$ e ocorre a uma temperatura T , então a entropia molar de fusão em T é $\Delta_{fus} \frac{H}{T}$. A equação de Clapeyron pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \Delta_{fus} V}$$

Saiba mais

A entalpia de fusão é geralmente positiva (com exceção do hélio-3) e a variação de volume associada à fusão é predominantemente positiva e de pequena magnitude. Isso resulta em um coeficiente angular dp/dT grande e, geralmente, positivo.

Ao integrar a expressão $\frac{dp}{dT}$ para obter a curva de equilíbrio, assumimos que $\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{fus}V$ variam muito pouco com a temperatura e pressão, sendo considerados constantes. Se T^* for a temperatura de fusão na pressão p^* e T a temperatura de fusão na pressão p , a integração resulta em:

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

Essa integração nos permite encontrar a expressão da curva de equilíbrio, assumindo que as variações de entalpia de fusão e volume de fusão são constantes ao longo da transição de fase. Resolvendo temos:

$$p = p^* \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \ln \frac{T}{T^*}$$

Observação

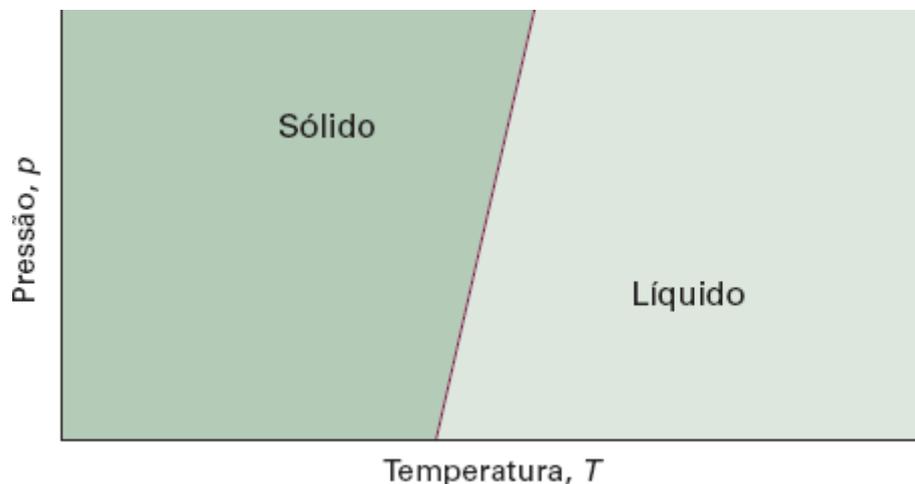
Essa equação foi deduzida, pela primeira vez, por um Thomson, James Thomson, irmão de William Thomson, lorde Kelvin.

Quando T não é muito diferente de T^* , o logaritmo pode ser aproximado em que utilizamos a expansão $\ln(1 + x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$ (*Fundamentos de matemática 1*) truncada no primeiro termo; portanto,

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{T^* \Delta_{fus}V} (T - T^*)$$

Essa é a equação de uma reta com coeficiente angular muito grande, no plano de p contra T , como na Figura 17.

Figura 17: Uma curva de equilíbrio típica entre as regiões de sólido e líquido é fortemente inclinada. Esta inclinação implica que, quando a pressão se eleva, a temperatura de fusão também se eleva. A maioria das substâncias exibe esse comportamento.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

2.3.3. A curva de equilíbrio líquido-vapor

A entropia de vaporização na temperatura T é igual a $\Delta_{\text{vap}} \frac{H}{T}$. Portanto, a equação de Clapeyron para a curva de equilíbrio líquido-vapor pode ser expressa...

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$

A entalpia de vaporização é positiva e a variação de volume molar de vaporização ($\Delta_{\text{vap}} V$) é grande e positiva. Isso resulta em um coeficiente $\frac{dp}{dT}$ também positivo, mas de valor menor do que na curva de equilíbrio sólido-líquido. Portanto, o coeficiente $\frac{dT}{dp}$ é grande, tornando a temperatura de ebulição mais sensível à pressão do que a temperatura de fusão.

Com as aproximações $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_m(g)$ e $V_m(g) = \frac{RT}{p}$ para um gás perfeito, transformam a equação exata de Clapeyron, para

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \frac{RT}{p}} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

pode ser simplificada sabendo que $\frac{dx}{x} = d \ln x$, resultando na equação de *Clausius-Clapeyron* para a variação da pressão de vapor com a temperatura:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$$

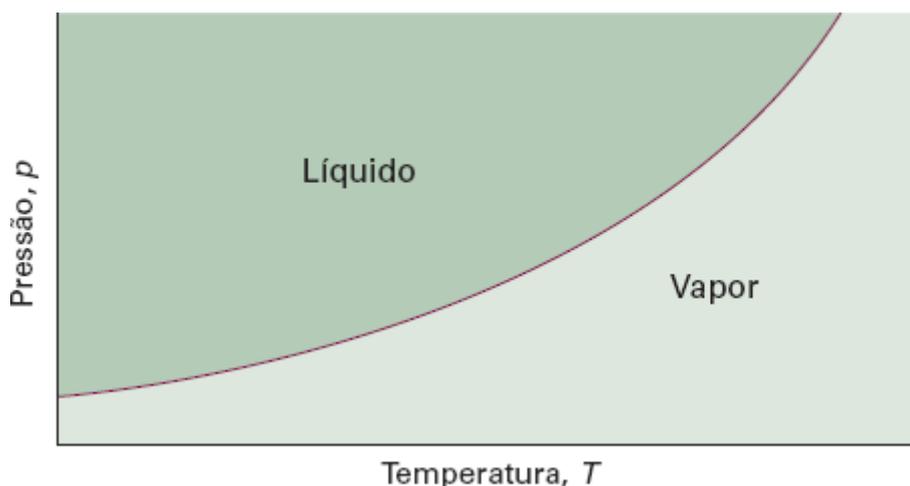
A equação de **Clausius-Clapeyron**, uma versão aproximada da equação de **Clapeyron**, desempenha um papel fundamental na compreensão dos diagramas de fases. Ela fornece informações essenciais sobre como a pressão de vapor varia com a temperatura e como a temperatura de ebulição responde a variações na pressão.

Se admitirmos, também, que a entalpia de vaporização é independente da temperatura, podemos integrar a equação anterior, obtendo:

$$p = p^* e^{-x} \quad \text{onde} \quad x = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

em que p^* é a pressão de vapor na temperatura T^* e p é a pressão de vapor na temperatura T . Uma forma de visualizar essa equação é na Figura 18.

Figura 18: Uma curva de equilíbrio típica entre as regiões de líquido e vapor. A fronteira pode ser considerada o gráfico da pressão de vapor contra a temperatura.

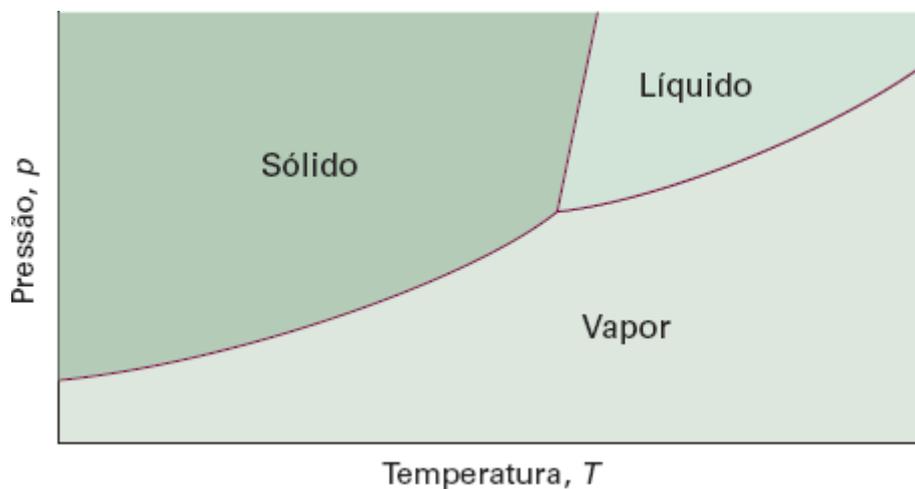


Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

2.3.4. A curva de equilíbrio sólido-vapor

A equação nesse caso segue a mesma que a anterior, trocando somente a entalpia de vaporização pela de sublimação, $\Delta_{\text{sub}} H$. Lembrando que, $\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H$, a entalpia de sublimação será maior que a de vaporização, assim o uso da equação nos permite prever um coeficiente angular positivo maior para a curva de sublimação do que para a curva de vaporização em temperaturas próximas, especialmente nas vizinhanças do ponto triplo, onde essas curvas se encontram (Figura 19).

Figura 19: Nas vizinhanças do ponto onde as três curvas se encontram (o ponto triplo), a curva de equilíbrio sólido-vapor tem um coeficiente angular maior do que a curva de equilíbrio líquido-vapor, pois a entalpia de sublimação é maior do que a de vaporização, e as temperaturas que aparecem na equação de Clausius-Clapeyron, que dá o coeficiente angular das curvas, T_A 26,1 oC a pressão de vapor do benzeno é de 100 mmHg e a 60,6 oC, é de 400 mmHg. Calcule a entalpia molar de vaporização do benzeno e estime a sua temperatura normal de ebulição em valores próximos.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

Para fixar:

- 3) Calcule o efeito da elevação da pressão de 1,00 bar a 2,00 bar, a 0 °C, sobre o potencial químico do gelo e sobre o da água. A massa específica do gelo é 0,917 g cm⁻³ e a da água líquida, 0,999 g cm⁻³, nas condições mencionadas.
- 4) O volume e a entropia padrão de transição da água líquida para vapor, a 100 °C, são, respectivamente, +30 dm³ mol⁻¹ e +109 J K⁻¹ mol⁻¹. Qual é a variação da temperatura de ebulição quando a pressão é reduzida de 1,0 bar para 0,8 bar?
- 5) A 26,1 oC a pressão de vapor do benzeno é de 100 mmHg e a 60,6 oC, é de 400 mmHg. Calcule a entalpia molar de vaporização do benzeno e estime a sua temperatura normal de ebulição

Para ver a resolução do problema ...

2.4. Classificação de Ehrenfest para as transições de fase

A classificação de Ehrenfest é um esquema utilizado para classificar as diferentes transições de fase, com base nas propriedades termodinâmicas das substâncias, especialmente o comportamento do potencial químico. Essa classificação permite identificar as características comuns entre as diferentes transições e pode auxiliar na explicação em nível molecular dos fenômenos observados. Alguns exemplos de transições de fase incluem fusão, vaporização, transições sólido-sólido, condutor-supercondutor e fluido-superfluido.

Quem era?

Paul Ehrenfest foi um renomado físico teórico austro-húngaro, considerado um dos fundadores da física estatística. Ele nasceu em 1880 e faleceu em 1933. Ehrenfest é conhecido por suas contribuições para a teoria do calor específico, a equação de Ehrenfest para transições de fase em sistemas termodinâmicos e suas colaborações com Albert Einstein e Niels Bohr.

2.4.1. A base termodinâmica

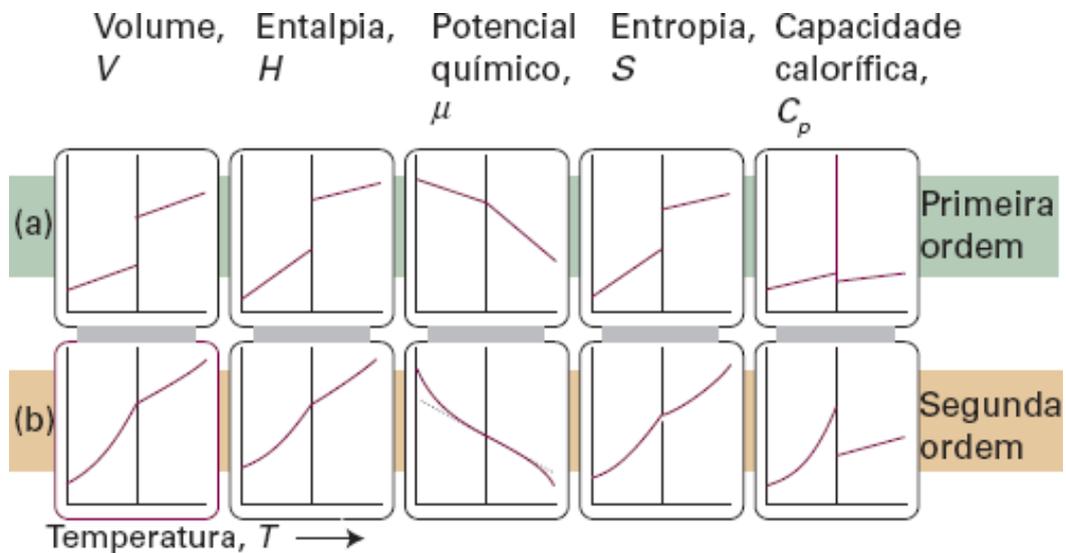
Muitas transições de fase comuns, como a fusão e a vaporização, envolvem variações de entalpia e volume. Essas variações afetam os coeficientes angulares das curvas dos potenciais químicos das fases. Na transição de uma fase α para outra fase β , temos:

$$\left(\frac{\partial\mu(\beta)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu(\alpha)}{\partial p}\right)_T = V_m(\beta) - V_m(\alpha) = \Delta_{trs}V$$

$$\left(\frac{\partial\mu(\beta)}{\partial p}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu(\alpha)}{\partial p}\right)_p = -S_m(\beta) + S_m(\alpha) = -\Delta_{trs}S = -\frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$$

Como $\Delta_{trs}V$ e $\Delta_{trs}H$ são diferentes de zero na fusão e na vaporização, os coeficientes angulares das curvas dos potenciais químicos variam, resultando em diferentes comportamentos nas transições (Figura 20).

Figura 20: Variações das grandezas termodinâmicas que acompanham (a) uma transição de fase de primeira ordem e (b) uma transição de fase de segunda ordem.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

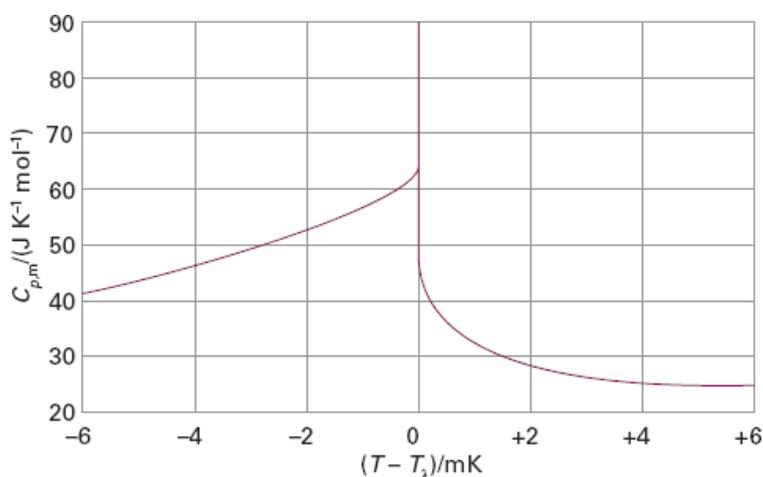
Para as diferentes ordens de transição de fase temos:

- **Transição de Fase de Primeira Ordem:** Caracterizada pela descontinuidade da derivada primeira do potencial químico em relação à temperatura. Nesse

tipo de transição, a capacidade calorífica a pressão constante, C_p , é infinitamente grande devido à variação finita da entalpia durante uma variação infinitesimal de temperatura. Exemplo: Água em ebulição.

- **Transição de Fase de Segunda Ordem:** Na classificação de Ehrenfest, a derivada primeira do potencial químico em relação à temperatura é contínua, mas a derivada segunda é descontínua. A capacidade calorífica é descontínua nesse tipo de transição, mas não é infinitamente grande (Figura 20). Exemplo: Transição condutor-supercondutor em metais.
- **Transição Lambda (λ):** é aquela em que a capacidade calorífica se torna infinita na temperatura da transição, embora não seja uma transição de primeira ordem. Características típicas incluem o aumento da capacidade calorífica antes da transição e uma curva semelhante à letra grega lambda na capacidade calorífica contra a temperatura (Figura 21). Exemplos incluem transição ordem-desordem em ligas e surgimento do ferromagnetismo.

Figura 18: A curva λ do hélio, onde a capacidade calorífica tende ao infinito. A forma da curva é a origem da denominação transição λ .



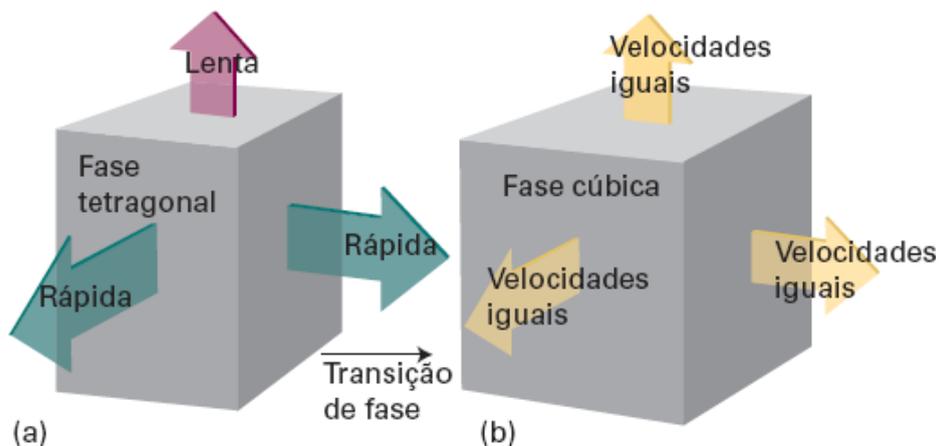
Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

2.4.2. Interpretação molecular

As transições de primeira ordem envolvem a realocação de átomos, moléculas ou íons, causando mudanças nas energias de interações, como na vaporização. Já as

transições de segunda ordem estão ligadas à mudança na simetria da estrutura cristalina, sem descontinuidade nas energias de interação. Um exemplo é a transição tetragonal para cúbica (Figura 22), e, em temperaturas mais altas, a expansão será uniforme nas três dimensões (pois deixa de haver diferença entre elas).

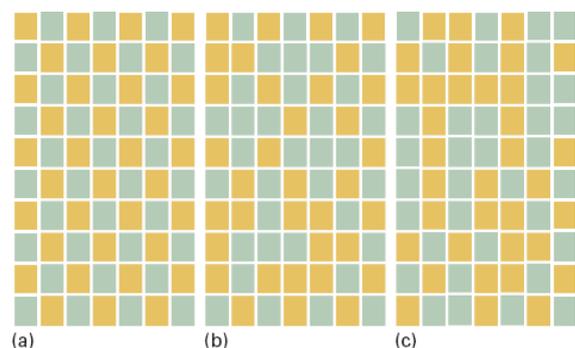
Figura 22: Uma versão de uma transição de fase de segunda ordem em que (a) uma fase tetragonal se expande mais rapidamente em duas direções do que numa terceira e, conseqüentemente, atinge uma configuração cúbica, (b) a expansão passa a ser uniforme nas três dimensões com a elevação da temperatura. Não há reestruturação dos átomos na temperatura de transição e, por isso, a entalpia da transição é nula.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

A transição ordem-desordem no latão β (CuZn) é um exemplo de transição λ , onde a fase ordenada a baixas temperaturas se torna aleatória em altas temperaturas, devido à natureza cooperativa da transição (Figura 23).

Figura 23: Transição ordem-desordem. (a) Em $T = 0$, há ordem perfeita, com átomos diferentes ocupando alternadamente os sítios da estrutura. (b) Quando a temperatura se eleva, os átomos trocam de posição e formam-se ilhas de cada espécie na estrutura do sólido. Parte da ordem original, porém, sobrevive. (c) Na temperatura de transição e acima dela, as ilhas distribuem-se aleatoriamente por toda a estrutura da amostra.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

BIBLIOGRAFIA

Atkins, Peter e Julio de Paula. Físico-Química - Volume 1 . Disponível em: Minha Biblioteca, (10ª edição). Grupo GEN, 2017.

Atkins, Peter. Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição. Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo GEN, 2017.

LIMA, Andreia Alves de (org.). **Físico-química**. 1. ed. São Paulo: Pearson, 2014. *E-book*. Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br>. Acesso em: 28 maio 2024.

Netz, Paulo A., N. e George G. Ortega. Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo A, 2014.

Moore, Walter J. Físico Química, vol. 1. Disponível em: Minha Biblioteca, Editora Blucher, 1976.