

# Aula 2

## DIAGRAMAS DE FASE DE SUBSTÂNCIAS PURAS

### **META**

Capacitar o aluno sobre a importância dos diagramas de fase, a interpretação das informações contidas nele, e os meios pelos quais pode ser obtido.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá: aprender sobre os possíveis meios para obtenção de um diagrama de fase e sobre a sua importância para as diversas áreas do conhecimento. Deverá também aprender como retirar informações de diagramas de fases de substâncias puras, também conhecidos como diagrama de fases unário.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Condição de estabilidade; dependência da energia de Gibbs com a temperatura e a pressão.

**Glauber Silva Godoi**

## INTRODUÇÃO

Agora que você está familiarizado com o critério relacionado com a condição de equilíbrio ( $\Delta G = 0$ ) e a força motriz das transformações de estado ( $\Delta G < 0$ ) iremos agora estudar os diagramas de fase. Inicialmente falaremos sobre o mais simples dos diagramas de fase conhecido como diagrama unário, isto é, diagrama de um componente. Neste caso você verá dois exemplos importantes relacionados com sistemas envolvendo equilíbrio líquido + vapor como também para o equilíbrio sólido + líquido. Por fim falaremos sobre a regra de Gibbs, proposta pelo célebre cientista norte-americano Josiah Willard Gibbs na década de 1870.

## DIAGRAMAS DE FASE

Os diagramas de fase são representações gráficas que nos permitem identificar a fase mais estável em função da condição de temperatura e pressão em que o sistema se encontra. A figura 2.1 ilustra um exemplo de diagrama de fase de um componente (diagrama unário). Neste diagrama podemos identificar ainda três curvas de equilíbrio que delimitam as fases sólida, líquida e gasosa.

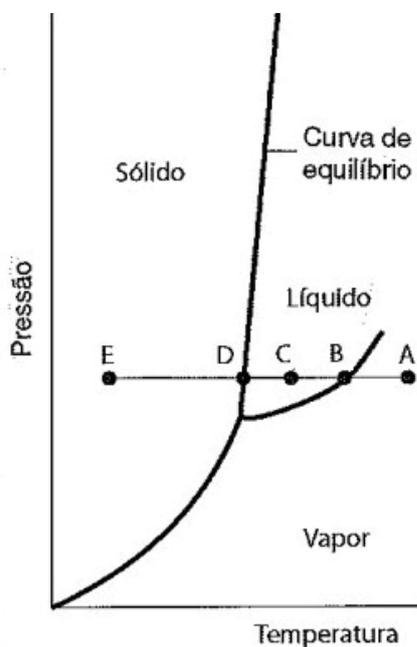


Figura 2.1: Exemplo de diagrama de fase típico.

Outro aspecto ilustrativo deste gráfico são os pontos A, B, C, D e E que designam condições específicas de temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ) e as correspondentes fases termodinamicamente mais estáveis. Como exemplo, tomemos o ponto E. Para esta condição de temperatura e pressão a fase mais estável é a fase sólida. Se o sistema sofrer aquecimento constante chegaremos ao ponto D que se situa exatamente sobre a curva de equilíbrio sólido-líquido. Neste caso o sistema apresentará duas fases: sólido e líquido. Isto significa dizer que nesta condição os valores de energia de Gibbs molar para a fase sólida e líquida são iguais, e por isso nenhuma mudança de fase ocorrerá. No entanto, se o sistema continuar sendo aquecido, ou seja, se continuarmos caminhando sobre o segmento EA, atingiremos uma nova condição de estabilidade onde a fase líquida será a mais estável (ponto C). O contínuo aquecimento do sistema levará ao ponto A, onde neste caso é a fase gasosa a mais estável. Analisando este tipo de diagrama e comparando com o gráfico da figura 1.3 de nossa aula anterior, o que seriam as temperaturas correspondentes aos pontos B e D? E qual seria o procedimento que você sugeriria para a obtenção do diagrama unário da figura 2.1 a partir de diagramas  $G_m$  contra  $T$  (aula 01)?

Vamos ver agora um pouco mais sobre estas linhas divisórias de cada campo monofásico (líquido, sólido ou gasoso) denominadas curvas de equilíbrio.

## CURVAS DE EQUILÍBRIO

Em um diagrama de fase as curvas de equilíbrio são lugares geométricos definidos por um conjunto de condições de temperatura e pressão específicos. As fases que são delimitadas pelos mesmos coexistem em uma condição de equilíbrio termodinâmico. Com base na definição de equilíbrio termodinâmico, já discutido em Fundamentos de Físico-Química ( $\Delta G = 0$ ), podemos afirmar também que para cada condição física determinada ( $P$  e  $T$ ) as fases coexistentes possuirão o mesmo valor de energia de Gibbs molar (potencial químico). Outro aspecto importante é que esta é uma condição de equilíbrio dinâmico, ou seja, embora microscopicamente o sistema esteja em uma condição de grande atividade em nível molecular, em termos macroscópicos não há alteração líquida das propriedades do sistema. No caso do equilíbrio líquido-vapor, por exemplo, isto se deve à igualdade na velocidade dos processos de evaporação e de condensação, que resultam na aparente condição estática do sistema em termos macroscópicos.

Voltando para o assunto das curvas de equilíbrio, vamos comentar um pouco sobre a curva líquido-vapor. Esta curva representa a pressão de vapor do líquido em função da temperatura e pode ser obtida a partir de medições consecutivas da pressão de vapor de um determinado líquido em várias temperaturas (figura 2.2). Conceitualmente a pressão de vapor

de um líquido pode ser determinada a partir da análise da coluna líquida de mercúrio deslocada após introdução do líquido em estudo na extremidade superior, previamente evacuada, de um barômetro de mercúrio (figura 2.3). É importante ressaltar que a quantidade de líquido adicionada deve ser suficiente para garantir que haja líquido residual após evaporação de uma fração do mesmo. A mesma pressão é observada independente da quantidade de líquido presente.

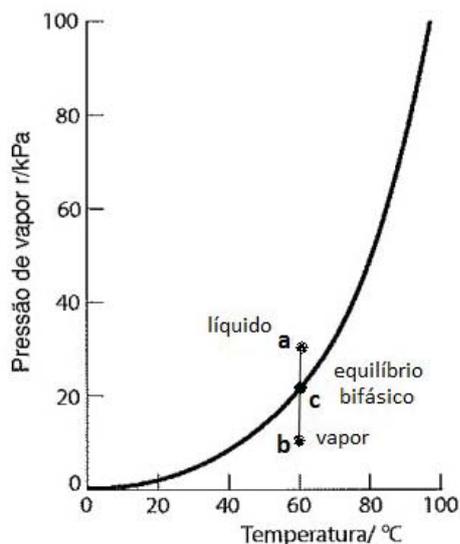


Figura 2.2: Variação da pressão de vapor da água com a temperatura.

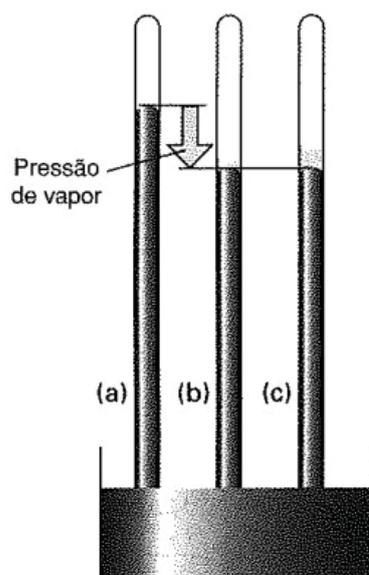


Figura 2.3: (a) Barômetro antes da adição de líquido; (b) barômetro após adição de líquido. O vapor gerado desloca parte da coluna de mercúrio (indicado pela seta); (c) A região mais clara acima da coluna de mercúrio representa o líquido residual, isto é, o líquido restante após parte do mesmo ter evaporado.

Com base ainda na figura 2.2, podemos discutir alguns aspectos importantes com relação ao efeito da pressão sobre o equilíbrio de fases. Vamos considerar inicialmente que o sistema se encontre em uma condição de equilíbrio bifásico (ponto c). Mantendo a temperatura constante, o aumento da pressão sobre o sistema para um valor superior ao valor da pressão de vapor característica para aquela temperatura produzirá como efeito a completa conversão do vapor presente em líquido (ponto a). Isto poderia ser feito a partir da compressão do sistema usando, por exemplo, um pistão. Caso fosse efetuada uma descompressão a partir da condição de equilíbrio bifásico, o efeito seria o contrário e todo o sistema se converteria em vapor (ponto b). De mesmo modo poderíamos obter efeito similar em relação ao equilíbrio sólido-vapor, porém neste caso seria necessário que o sistema estivesse em condições de temperatura e pressão bastante inferiores. Para a análise do equilíbrio sólido-sólido é necessário um procedimento mais sofisticado envolvendo análise térmica onde é possível medir o calor liberado ou absorvido durante uma transição de fase e, deste modo, determinar a temperatura em que ocorre a transição. Este ensaio pode ser realizado em uma condição de resfriamento como mostrado no gráfico da figura 2.4.

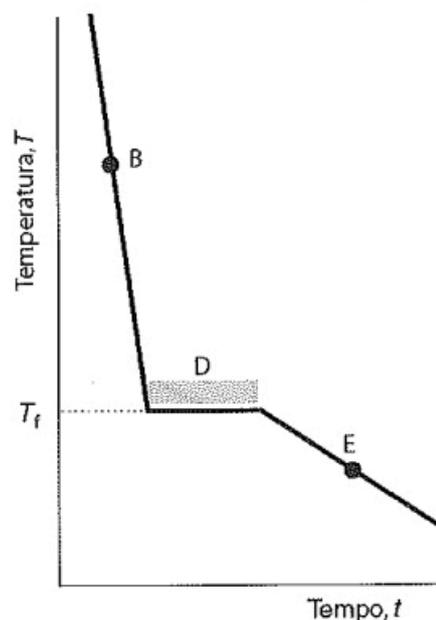


Figura 2.4: Curva de resfriamento para a seção B-E da reta horizontal da figura 2.1.

No entanto, o gráfico da fig. 2.4 é um exemplo de curva de resfriamento para o segmento B-D-E apresentado na fig. 2.1. É facilmente perceptível o patamar isotérmico associado à transição líquido-sólido da substância. A obtenção de várias curvas de resfriamento para diferentes condições de pressão permite a obtenção da curva de equilíbrio sólido-líquido mostrada na fig. 2.1.

Outra possibilidade que temos para determinar a localização e o comportamento destas curvas de equilíbrio é através de cálculos termodinâmicos. A equação de Clapeyron tem a importância de nos fornecer o coeficiente angular da curva de equilíbrio e deste modo permite avaliar a dependência existente entre a pressão e a temperatura de equilíbrio.

### A EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

Considere a situação em que duas fases se encontram em uma condição de equilíbrio, por exemplo, um líquido (1) com seu respectivo vapor (2). Para este caso podemos escrever a dependência de  $G_m$  para cada fase em função de T e P como mostras as equações 2.1 (a) e (b):

$$dG_m(1) = V_m(1)dp - S_m(1)dT \quad (2.1a)$$

$$dG_m(2) = V_m(2)dp - S_m(2)dT \quad (2.1b)$$

Como as fases se encontram em equilíbrio  $G_m(1) = G_m(2)$  como ilustrado na figura 2.5, de modo que após rearranjo obtemos a equação 2.2:

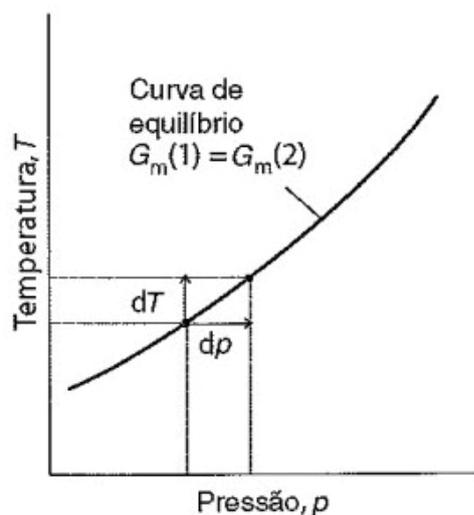


Figura 2.5: Quando em equilíbrio, duas fases devem possuir o mesmo valor de energia de Gibbs.

$$V_m(1)dp - S_m(1)dT = V_m(2)dp - S_m(2)dT \quad (2.2)$$

Reescrevendo a entropia de transição,  $\Delta_{trs}S$ , e o volume molar de transição,  $\Delta_{trs}V$ , conforme a equação 2.3:

$$\Delta_{trs}S = S_m(2) - S_m(1) \quad \Delta_{trs}V = V_m(2) - V_m(1) \quad (2.3)$$

Podemos simplificar a equação 2.2, obtendo a equação de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} \quad (2.4)$$

A importância desta equação está no fato de podermos avaliar o coeficiente angular da curva de equilíbrio em termos da entropia e do volume molar de transição. Em outras palavras, podemos também estimar qual a variação na temperatura de equilíbrio em função da pressão e vice-versa, sendo conhecido os valores de entropia e volume molar de transição.

Outra equação bastante útil, derivada da equação de Clapeyron, é a equação de Clausius-Clapeyron. Esta equação nos permite avaliar como varia a pressão de vapor com a temperatura. Neste caso o equilíbrio será o líquido-vapor e por isso temos que  $\Delta_{trs} S = \Delta_{vap} S = \Delta_{vap} H / T$ . Portanto a equação 2.4 pode ser escrita sob a forma:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} V}{\Delta_{vap} H} \quad (2.5)$$

Outro detalhe importante é que para este tipo de transição de fase o volume molar da fase gasosa é bastante superior ao da fase líquida, de maneira que  $\Delta_{vap} V = V_m(g) - V_m(l) \sim V_m(g)$ , portanto:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{TV_m(g)} \quad (2.6)$$

Se considerarmos ainda o comportamento do vapor como sendo ideal, temos que  $V_m = RT / p$ . Logo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T(RT/p)} = \frac{p\Delta_{vap} H}{RT^2} \quad (2.7)$$

Do cálculo sabemos que  $dp/p = \ln p$ , e, portanto podemos finalmente, após dividir ambos os lados por  $p$ , obter a equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2} \quad (2.8)$$

Como podemos notar a equação de Clausius-Clapeyron nos fornece o coeficiente angular da curva  $\ln p$  em função da temperatura  $T$ , onde  $p$  é a pressão de vapor da substância (figura 2.6)

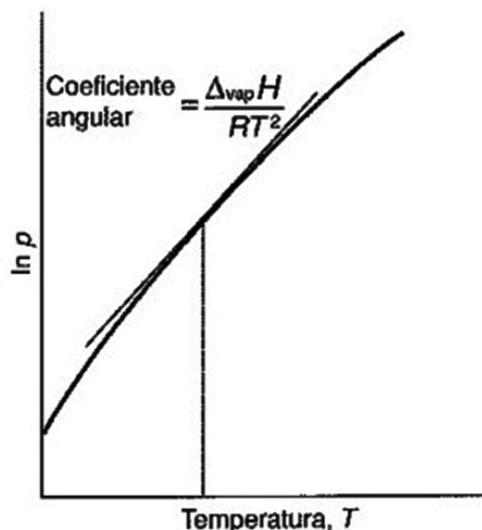


Figura 2.6: A equação de Clausius-Clapeyron fornece o coeficiente angular da curva do logaritmo da pressão de vapor de uma substância em função da temperatura.

Na forma integrada, a equação de Clausius-Clapeyron nos permite o cálculo da pressão de vapor a uma determinada temperatura. Para isso vamos inicialmente escrever a equação 2.8 sob a forma abaixo:

$$d \ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT \quad (2.9)$$

Integrando agora ambos os lados e admitindo que a pressão de vapor seja  $p$  na temperatura  $T$  e que seja  $p'$  na temperatura  $T'$ :

$$\int_p^{p'} d \ln p = \int_T^{T'} -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT \quad (2.10)$$

Esta integral é mais facilmente resolvida se considerarmos que a entalpia de transição,  $\Delta_{\text{vap}}H$ , é praticamente constante no intervalo de temperatura considerado, de modo que a equação resultante fica:

$$\ln \frac{p'}{p} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \int_T^{T'} \frac{1}{T^2} dT = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (2.11)$$

A análise da equação 2.11 nos mostra que a variação da pressão de vapor com a temperatura é proporcional à entalpia de vaporização da substância. A figura 2.7 ilustra esta dependência para varias substâncias.

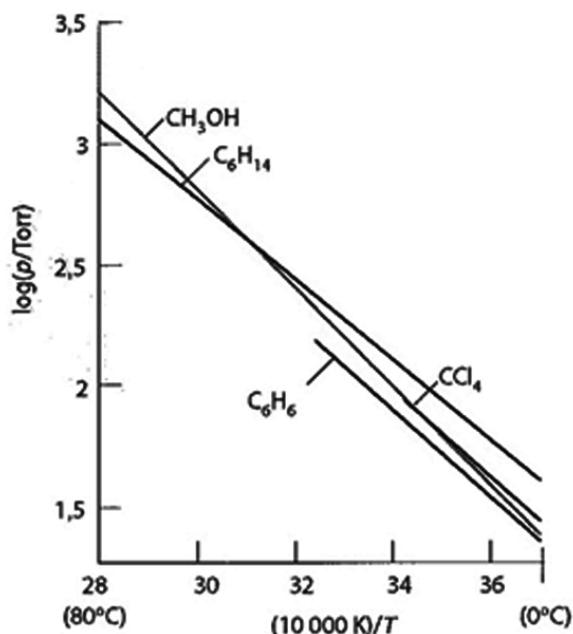


Figura 2.7: Dependência da pressão de vapor de algumas substâncias com a temperatura com base em alguns dados da tabela 2.1.

Outro aspecto digno de nota é que a equação 2.11 pode ser escrita sob a forma abaixo:

$$\log p = A - \frac{B}{T} \tag{2.12}$$

Onde A e B são constantes. Esta é uma forma usual em que encontramos dados sobre pressão de vapor em função da temperatura (ver tabela 2.1):

Tabela 2.1: Parâmetros para determinação da pressão de vapor de algumas substâncias.

Substância	A	B/K	Intervalo de temperatura °C
P <sub>4</sub> (s, branco)	9,6511	3297	20 a 44
SO <sub>3</sub> (l)	10,022	2269	24 a 48
CH <sub>3</sub> OH(l)	8,8017	2002	-10 a +80
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	7,9622	1785	0 a +42
CCl <sub>4</sub> (l)	8,004	1771	-19 a +20
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l)	7,724	1655	-10 a +90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (l)	8,330	2047	-92 a +15

\* A e B são as constantes na expressão  $\log(p/Torr) = A - B/T$ .

## PONTOS SIGNIFICATIVOS DE UM DIAGRAMA DE FASE

Agora que você está familiarizado com alguns aspectos relacionados ao diagrama de fase (unário), vamos agora discutir alguns de seus pontos significativos, como ilustrados na figura 2.8.

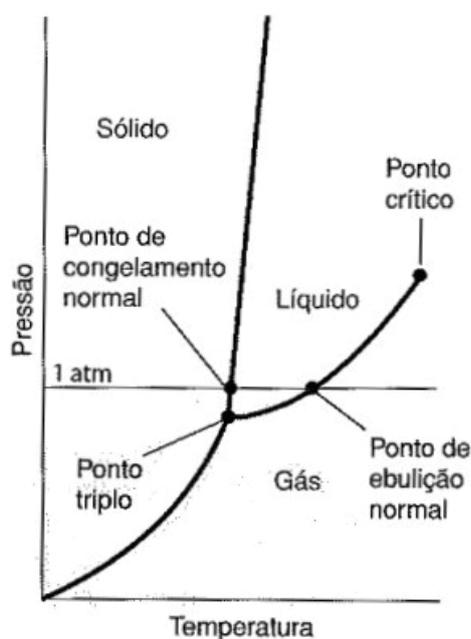


Figura 2.8: Pontos significativos de um diagrama de fase.

Primeiramente, observe que no diagrama da fig. 2.8 é traçada uma linha horizontal que corta as curvas de equilíbrio sólido-líquido e líquido-vapor definindo dois pontos distintos denominados respectivamente de ponto de congelamento normal e ponto de ebulição normal. Em ambos os casos o termo normal está relacionado com uma transição de fase que ocorre sob a pressão de  $1 \text{ atm}$ . Outro detalhe importante é que a ebulição é definida para uma condição física ( $p$  e  $T$ ) em que a pressão de vapor se iguala a pressão externa. Por exemplo, em uma condição atmosférica normal, isto é,  $p = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ , a água irá entrar em ebulição quando a sua pressão de vapor for de  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ . Isto ocorre na temperatura de  $373,16 \text{ K} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que define este valor de temperatura como sendo o ponto de ebulição normal da água. Além destes pontos significativos, temos também o ponto crítico e o ponto triplo.

O termo crítico se deve ao fato de que a partir deste ponto não é possível fazer distinção entre o líquido e seu vapor correspondente. Podemos entender melhor esse conceito se imaginarmos um recipiente fechado contendo certa quantidade de líquido e sob constante aquecimento. Neste sistema a pressão de vapor aumenta gradualmente, e conseqüentemente a

densidade do vapor também. Em uma temperatura característica, a temperatura crítica, a densidade do vapor se torna igual à densidade do líquido, tornando-se impossível fazer uma distinção das fases em equilíbrio. Esta ausência de interface é o que caracteriza este novo estado em que o sistema se comporta como uma única fase. Este fluido acima da temperatura crítica é denominado de fluido supercrítico.

Já o termo ponto triplo esta relacionado com o fato do sistema nesta condição apresentar um equilíbrio trifásico, isto é, em que três fases coexistem: sólido, líquido e gasoso. Lembre-se que embora em termos macroscópicos o sistema pareça estar em uma condição estática, ele se encontra de fato em uma condição de equilíbrio dinâmico. Para a água o ponto triplo é  $273,16\text{ K}$  e  $611\text{ Pa}$ .

É importante ressaltar que estes dois pontos definem a região em que a fase líquida pode existir, como mostra a figura 2.9 (a).

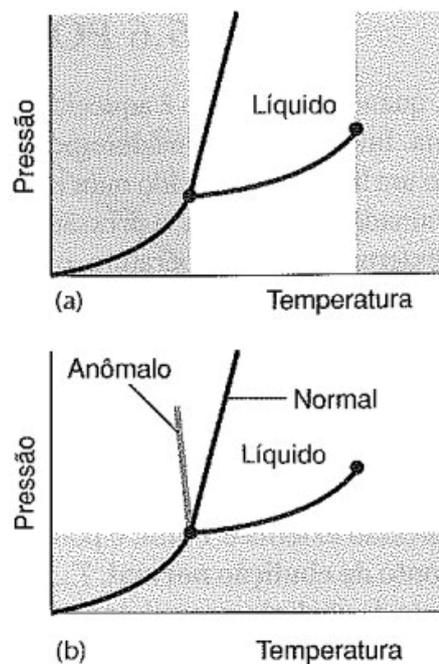


Figura 2.9: (a) Para a maioria das substâncias (exceto a água) o ponto triplo e o ponto crítico definem a faixa de temperatura em que a substância pode existir como líquido; (b) abaixo da pressão crítica não é possível a existência da substância no estado líquido.

Sendo assim, o ponto triplo define a mínima temperatura e o ponto crítico a máxima temperatura em que a fase líquida pode existir. Um detalhe interessante com relação ao diagrama de fase da água diz respeito a inclinação negativa da curva de equilíbrio sólido-líquido. Isto significa que o ponto de congelamento diminui à medida que a pressão aumenta, ou seja, se torna cada vez mais fácil fundir o gelo. Você consegue imaginar

uma atividade esportiva que se beneficia desta característica ímpar da água? Com base no que vimos na equação da Clapeyron como você justifica este comportamento?

Outro questionamento interessante sobre a condição de equilíbrio de fases nos remete a questão da regra das fases de Gibbs. Você acha que seria possível uma nova condição de equilíbrio para uma substância qualquer, por exemplo a água, de apresentar um equilíbrio quaternário, isto é, onde quatro fases coexistem? Para auxiliar em sua resposta observe o diagrama de fase da água mostrado na figura 2.10.

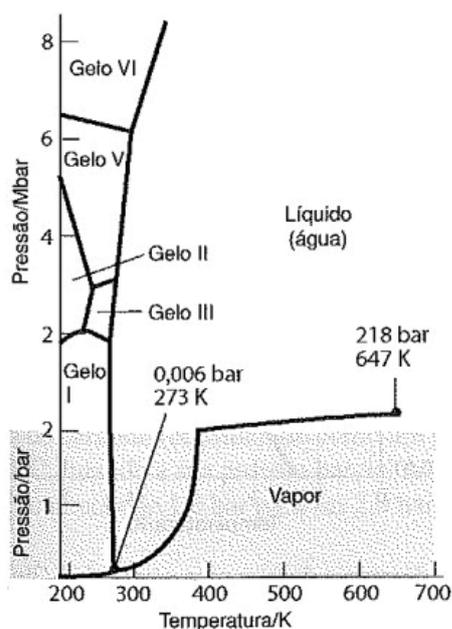


Figura 2.10: Diagrama de fase para a água mostrando as fases sólidas diferentes

Você talvez tenha notado sobre o aspecto pouco prático deste procedimento. Este é um aspecto muito útil da regra das fases de Gibbs em que ela se mostra bastante útil, pois nos permite avaliar para uma infinidade de sistemas, sem a necessidade de avaliar o diagrama de fase, qual o número máximo de fases coexistentes.

## REGRA DAS FASES DE GIBBS

Antes de discutir a questão do equilíbrio de fases a partir da regra das fases vamos inicialmente explorá-la a partir do critério termodinâmico, isto é, da condição necessária para a coexistência de quatro fases em equilíbrio como mostra a equação 2.13:

$$G_m(1) = G_m(2) = G_m(3) = G_m(4) \quad (2.13)$$

Cada uma das energias de Gibbs possui como variáveis apenas  $p$  e  $T$  de modo que após estruturar as equações teremos três equações e apenas duas variáveis. Podemos concluir, portanto que este sistema de equações não tem solução, ou seja, quatro fases de uma substância pura não podem coexistir em equilíbrio mútuo. Esta conclusão é um caso específico relacionado com um dos estudos mais importantes da termodinâmica, a regra das fases de Gibbs.

Josiah Willard Gibbs, célebre físico, químico e matemático norte-americano, deduziu a equação para esta regra, equação 2.14, estabelecendo que para um sistema em equilíbrio:

$$F = C - P + 2 \quad (2.14)$$

Onde  $F$  é o número de graus de liberdade ( $F = \text{Freedom}$ ),  $C$  é o número de componentes ( $C = \text{Component}$ ) e  $P$  é o número de fases do sistema ( $P = \text{Phase}$ ). É importante destacar que o conceito de componente pode parecer simples, mas ele representa de fato o número mínimo de espécies independentes necessárias para definir a composição de todas as espécies no sistema. Para um sistema em que as espécies químicas presentes não reagem entre si basta contar o número de espécies. Caso contrário, temos que estabelecer relações entre estas variáveis utilizando, por exemplo, a constante de equilíbrio como ferramenta. O número de graus de liberdade,  $F$ , é o número de variáveis intensivas (como pressão, temperatura ou frações molares) que podem variar independentemente sem perturbar o número de fases em equilíbrio. A figura 2.11 ilustra o número de graus de liberdade em um diagrama de fase unário.

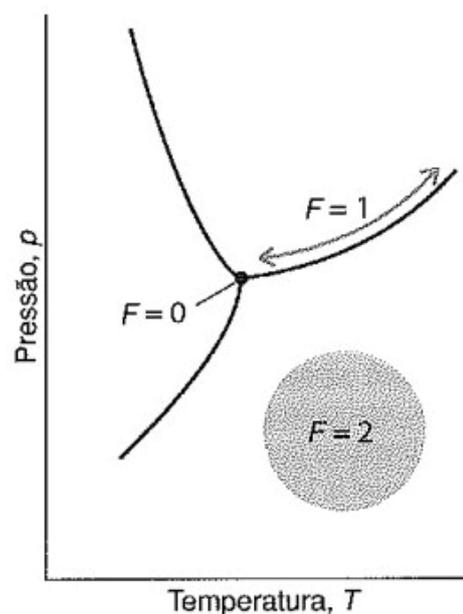


Figura 2.11: As diferentes regiões de um diagrama de fase apresentam graus de liberdade diferentes.

Agora que você está familiarizado com este novo conceito, use a regra das fases de Gibbs para mostrar que quatro fases de uma mesma substância não podem coexistir em uma condição de equilíbrio. Observe no diagrama da figura 2.11 que o valor de  $F$  é sempre positivo ou nulo!

### DIAGRAMAS DE FASE DE SUBSTÂNCIAS TÍPICAS

Vamos agora observar alguns exemplos típicos de diagrama de fase. Na figura 2.10 da seção anterior vimos o diagrama de fase da água. Observe que existe uma mudança de ordem de grandeza na escala de pressão. A partir de 2 bar ( $\sim 2$  atm) a escala muda para Mbar (106 bar), o que nos mostra que estruturas alotrópicas do gelo, isto é, formas de gelo com estruturas diferentes, existem apenas em condições de pressão extremas. Mesmo assim, como já vimos com base na regra de Gibbs, é impossível que haja uma condição de equilíbrio em que coexistam pelo menos duas destas estruturas sólidas juntamente com o estado líquido e gasoso. Outro diagrama de fase importante é o do dióxido de carbono mostrado na figura 2.12.

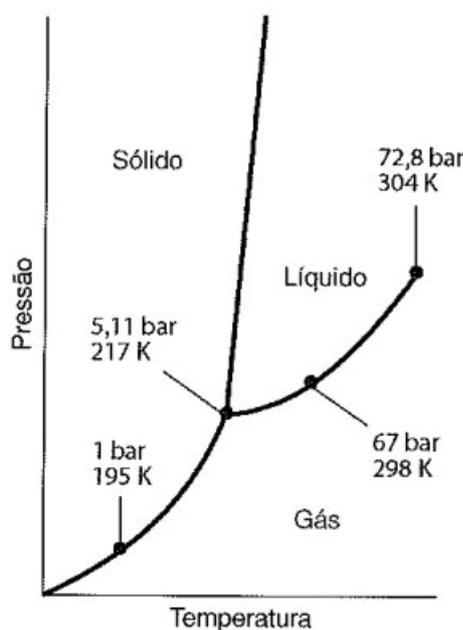


Figura 2.12: Diagrama de fase do dióxido de carbono.

### CONCLUSÃO

Outros aspectos importantes sobre os diagramas de fase de substâncias puras e diferentes aplicações das equações serão abordados ao longo de nosso curso e na nossa página.



## RESUMO

Nesta aula você aprendeu que os diagramas de fase unários podem ser obtidos a partir de dados experimentais ou utilizando dados termodinâmicos (equação de Clapeyron). Viu também como calcular a pressão de vapor em diferentes temperaturas (equação de Clausius-Clapeyron) e qual o significado de alguns dos pontos mais significativos em um diagrama de fase de uma substância pura (unário) tais como: ponto de congelamento normal, ponto de ebulição normal, ponto triplo e ponto crítico. Posteriormente você aprendeu sobre a importante regra das fases de Gibbs e como utilizá-la com o propósito de determinar, por exemplo, o número máximo de fases que podem coexistir em equilíbrio para uma substância pura. Como exemplo de diagramas de fase unário foi apresentado o diagrama de fase da água e do dióxido de carbono.



## PRÓXIMA AULA

Na próxima aula você irá aprender sobre alguns conceitos importantes envolvendo soluções, isto é, sistemas compostos por mais de uma substância. As soluções desta aula são denominadas não-eletrolíticas, isto é, soluções em que o soluto não está presente na forma de íons. Até a próxima aula!

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; **Físico-Química - Fundamentos**, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
- CASTELLAN, G.; **Fundamentos de físico-química**, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MOORE, W. J.; **Físico-química**, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.