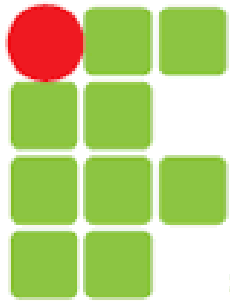


Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



Transição de Fase de uma Substância Pura

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Termodinâmicas das Substâncias Puras

- **Fase:** é uma região homogênea que possui as mesmas propriedades físicas em todos os seus pontos e que é separada de outras regiões do sistema por meio de uma fronteira.
- Os sistemas termodinâmicos podem abranger uma substância pura ou mais de uma substância pura.
- As misturas são sistemas que contêm mais de uma substância pura. Podem envolver diversas fases.
- As soluções são sistemas multicomponentes que em geral envolvem apenas uma fase.

Substâncias Puras

- **C**: número de componentes de um sistema e corresponde ao número de espécies químicas independentes contidas no sistema suficientes para descrever a composição esse sistema. Em geral é o número de substâncias puras contidas em cada mistura em que as fases não formam soluções. No caso de soluções o valor de **C** engloba não só as substâncias contidas como também outras espécies químicas (íons).
- **V**: variância ou número de graus de liberdade de um sistema em equilíbrio termodinâmico. É o menor número de variáveis (pressão, temperatura,...) necessária para especificar completamente o equilíbrio termodinâmico de um sistema.
- **F**: número de fases do sistema.

Termodinâmicas das Substâncias Puras

➤ **Regra de Fase** – deduzida por Gibbs

$$V = C - F + 2$$

Exemplo 1: Considere um recipiente contendo vapor de água.

$$C = 1 \quad V = C - F + 2$$

$$F = 1 \quad V = 1 - 1 + 2 \rightarrow V = 2$$

Significa que precisamos de duas variáveis intensivas, a pressão e a temperatura, para especificar corretamente o equilíbrio desse sistema.

Termodinâmicas das Substâncias Puras

Exemplo 2: Considere agora um recipiente contendo gelo e água em equilíbrio termodinâmico.

$C = 1 \rightarrow$ só existe uma substância pura presente (água).

$F = 2 \rightarrow$ existem duas fases, líquida e sólida.

$$V = C - F + 2$$

$$V = 1 - 2 + 2 \rightarrow V = 1$$

Significa que precisamos de uma variável intensiva, ou a pressão ou a temperatura, para especificar corretamente o equilíbrio desse sistema.

Termodinâmicas das Substâncias Puras

- Como veremos em seguida, usando a curva de equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida da água, basta especificar uma variável intensiva (por exemplo, temperatura) para se obter o valor da outra variável intensiva (nesse exemplo, a pressão).
- No equilíbrio termodinâmico entre duas fases de uma mesma substância pura, para cada pressão só existe uma única temperatura de equilíbrio entre as fases consideradas.
- Quando você diz que a temperatura de ebulição da água é igual a 100°C , você sabe que isso só ocorre se a pressão for igual a 1 atm.

Equilíbrio de fase de uma Substância Pura

- **Transição de fase:** é o processo no qual ocorre uma transformação reversível de uma fase de certa substância para outra fase da mesma substância.
- O potencial termodinâmico (**Potencial de Gibbs**) é a função adequada para estudar o equilíbrio termodinâmico no qual P e T permanecem constantes durante a transição.
- Considerando a relação entre o potencial de Gibbs e a Entalpia:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Equilíbrio de fase de uma Substância Pura

- Considerando a relação entre o potencial de Gibbs e a Entalpia: $dG = -SdT + Vdp$
- Considerando o índice I para uma fase e o índice II para a outra fase

$$dG_I = dG_{II}$$

$$-S_I dT + V_I dp = -S_{II} dT + V_{II} dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Equilíbrio de fase de uma Substância Pura

- **Equação de Clausius-Clapeyron** – É uma equação diferencial que serve para determinar como a pressão depende da temperatura ao longo da curva de equilíbrio entre duas fases.

ΔS → Diferença entre a entropia da substância na fase II e a entropia na fase I (mesma P e mesma T).

ΔV → Diferença entre do volume da substância na fase II e o volume na fase I (mesma P e mesma T).

Na transição $\Delta S \neq 0$ e $\Delta V \neq 0$

Equilíbrio de fase de uma Substância Pura

- Quando a fase de vapor está presente (vaporização e sublimação) a equação de Clapeyron pode ser integrada de maneira aproximada. Admitimos 1 mol de um gás ideal:

$$pV = nRT, \text{ como } n = 1 \rightarrow \Delta V = V = \frac{RT}{p}$$

$$S = \frac{Q}{T} \rightarrow S = \frac{L}{T}, L \text{ é o calor latente (entalpia molar de transição)}$$

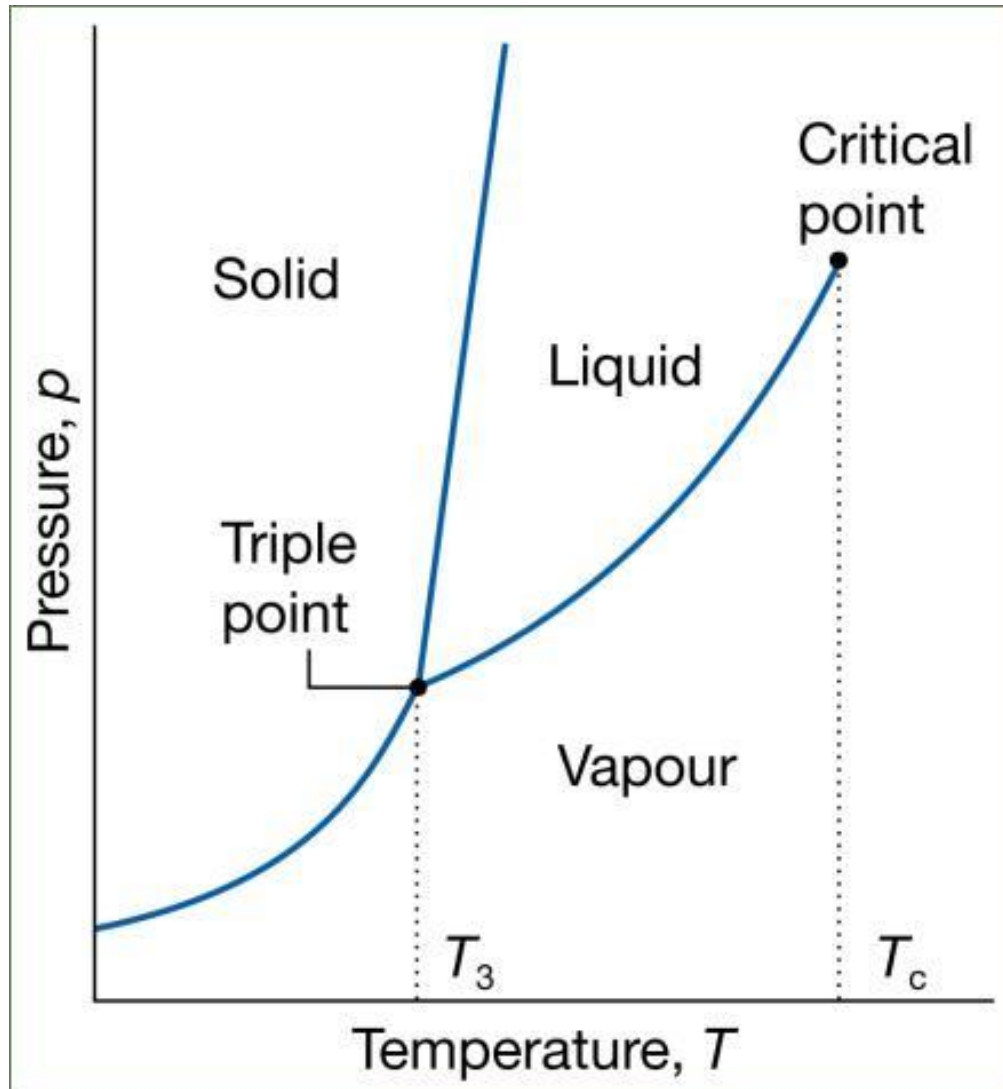
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\frac{L}{T}}{\frac{RT}{p}} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

$$\ln p = B - \frac{L}{RT}$$

B é a constante de integração

Curvas e equilíbrio

Curvas e equilíbrio entre fases de uma substância pura no plano PT

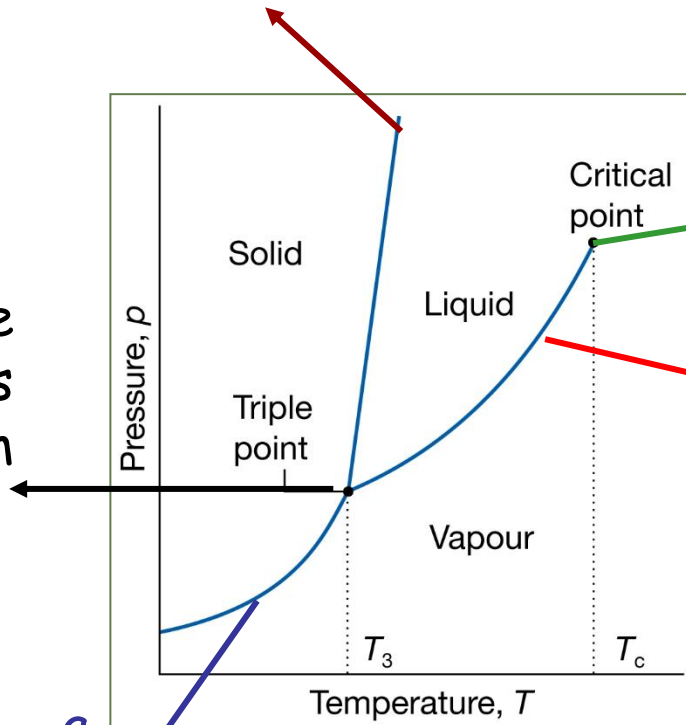


Curvas e equilíbrio

Descreve o comportamento de fusão - condição em que pressão de vapor = pressão externa

Condição em que as três fases coexistem em equilíbrio

Mostra como a pressão de vapor na sublimação varia com a temperatura

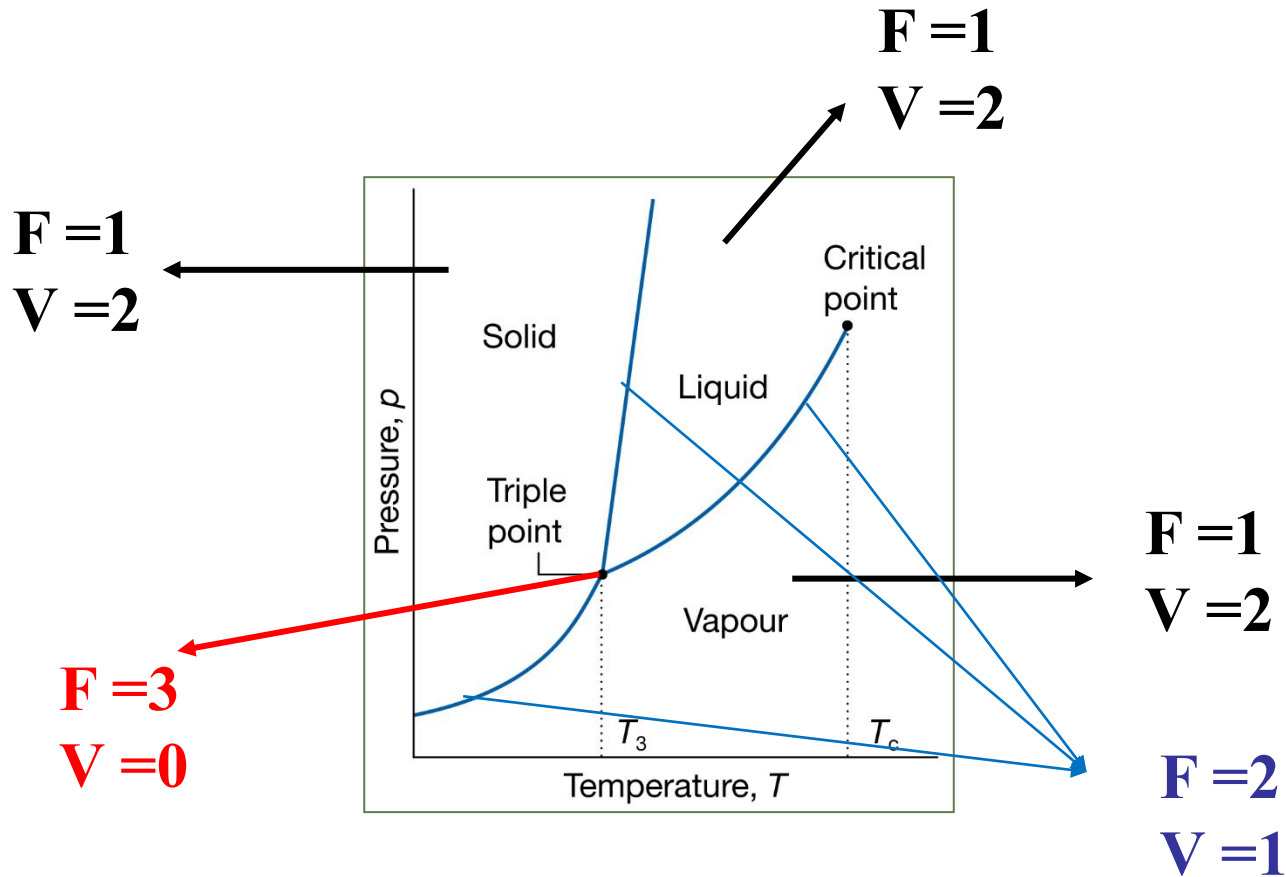


Ponto Crítico

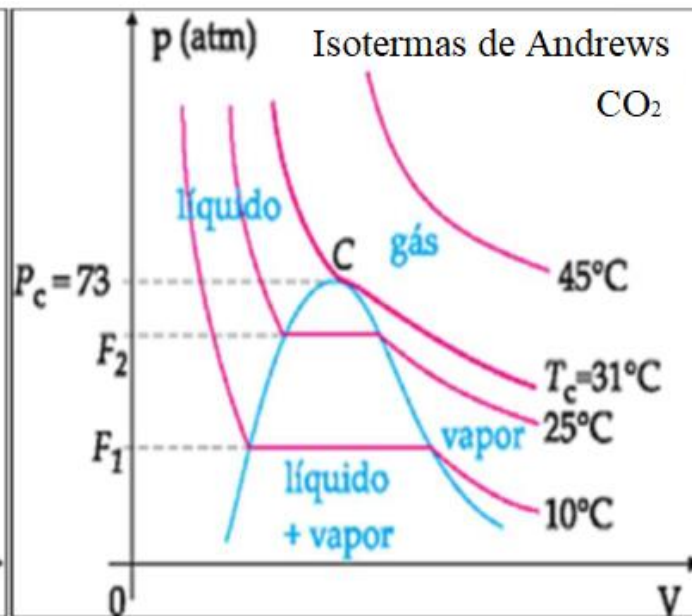
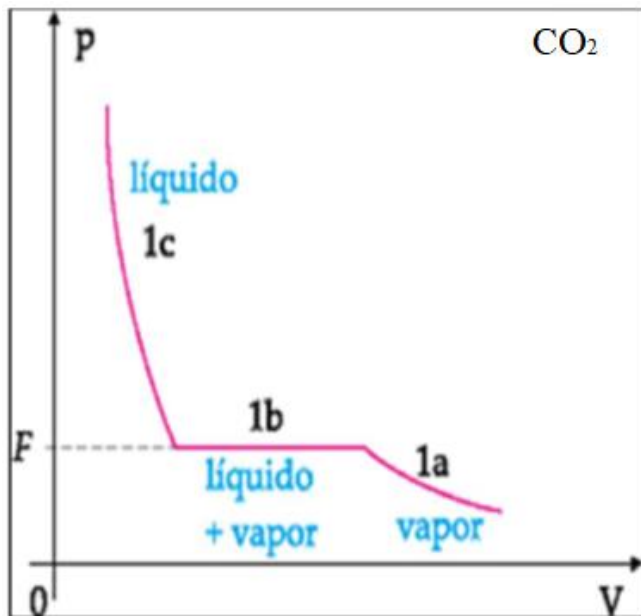
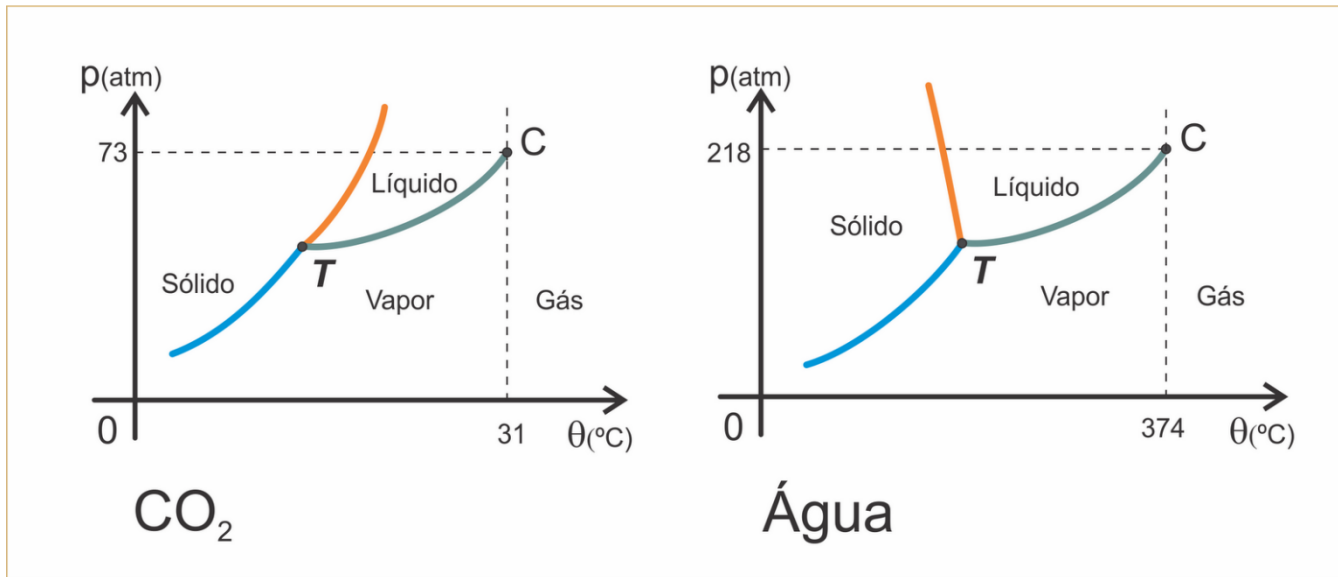
Mostra como a pressão de vapor do líquido varia com a temperatura

Curvas e equilíbrio

Uma substância pura $C = 1 \rightarrow V = C - F + 2 \rightarrow V = -F + 3$



Curvas e equilíbrio



Ponto crítico de algumas substâncias

	Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Volume (m³/kg)
<i>Água</i>	374,14	22,09	0,003155
<i>Dióxido de carbono</i>	31,05	7,39	0,002143
<i>Oxigênio</i>	-118,35	5,08	0,002438
<i>Hidrogênio</i>	-239,85	1,30	0,032192

Ponto triplo de algumas substâncias

	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)
Água	0,01	0,6113
Dióxido de carbono	-56,4	520,8
Oxigênio	-219	0,15
Hidrogênio	-259	7,194

Exemplo 3

A entropia de um líquido na temperatura de ebulição é 21 cal/Kmol. (a) Represente a equação de Clausius-Clapeyron. (b) Qual é a relação entre $\Delta p/p$ e $\Delta T/T$ nas vizinhanças dessa temperatura de ebulição?

Solução:

$$\Delta S = \frac{L_V}{T} \quad \Delta V \cong V_V \rightarrow \text{volume molar do vapor}$$

$$pV = nRT \rightarrow \text{para } n = 1 \text{ mol} \rightarrow \Delta V = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\frac{L_V}{T}}{\frac{RT}{p}} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L_V \cdot p}{R \cdot T^2}$$

Exemplo 3

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_V \cdot p}{R \cdot T^2} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{p} dp = \frac{L_V \cdot T^{-2}}{R} dT$$

Integrando a equação entre o estado inicial $P_i = 1 \text{ atm}$ e o estado final $P_f = P$, $T_f = T$, temos:

$$\ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = \frac{L_V}{R} \left[\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right] \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{p}{1 \text{ atm}}\right) = \frac{L_V}{R} \left[\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right]$$

Colocando em evidência T_{eb}

$$\ln(p) = \frac{L_V}{RT_{eb}} \left[1 - \frac{T_{eb}}{T} \right]$$

$$\Delta S = \frac{L_V}{T} = 21 \text{ cal}/K \cdot \text{mol} \quad e \quad R = 2 \text{ cal}/K \cdot \text{mol}$$

Logo

$$\frac{L_V}{RT_{eb}} = \frac{S}{R} = \frac{21}{2} = 10,5$$

Exemplo 3

$$\ln p = \frac{L_V}{RT_{eb}} \left[1 - \frac{T_{eb}}{T} \right] \rightarrow \ln p = 10,5 \left[1 - \frac{T_{eb}}{T} \right]$$

Utilizando as informações contidas na equação acima na equação de Clausius-Clapeyron, encontramos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \rightarrow \frac{dp}{dT} = 10,5 \frac{dT}{T}$$

Quando T está nas vizinhanças da temperatura normal de ebulição T_{eb} , obtemos:

$$\frac{dp}{dT} = 10,5 \frac{\Delta T}{T}$$

Conhecida como *regra de Craft*, fornece uma estimativa preliminar sobre a variação da temperatura de ebulição provocada por pequenas variações na pressão

Observação

A entropia de vaporização de muitos líquidos, na temperatura normal de ebulição, é aproximadamente igual a $21 \text{ cal}/\text{K}\cdot\text{mol}$. Essa regularidade é conhecida como regra de *Trouton*. Contudo, líquidos com agrupamento polares (álcoois, ácidos carboxílicos) ou com ligação de hidrogênio (água) não seguem a regra de Trouton. Chama-se líquido normal aquele que segue a regra de Trouton.

Exemplo 4

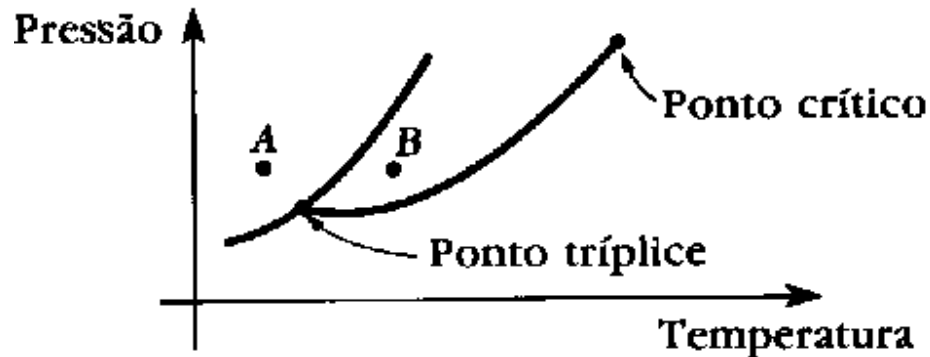
A temperatura normal de ebulição do benzeno é aproximadamente igual a 80°C. Estime a pressão de vapor do benzeno para 50°C.

$$\ln p = 10,5 \left[1 - \frac{T_{eb}}{T} \right] \rightarrow \ln p = 10,5 \left[1 - \frac{353 \text{ K}}{323 \text{ K}} \right] = -0,975$$

$$\ln p = -0,975 \rightarrow p = 0,377 \text{ Pa} = 286,6 \text{ atm}$$

Exemplo 5

A figura representa o diagrama de fase de uma substância simples.



- Se a substância simples for expandida isotermicamente a partir do estado B, qual a mudança de fase que ela sofre?
- Qual a mudança de fase que ocorre na transição de A para o estado B?

Exemplo 6

O bismuto aumenta de volume ao solidificar-se. Um aumento de pressão sobre uma amostra de bismuto:

- a) faz com que diminua sua temperatura de fusão;
- b) faz com que aumente sua temperatura de fusão;
- c) não altera sua temperatura de fusão;
- d) pode alterar sua temperatura de fusão, dependendo da geometria da amostra.

Exemplo 7

A água aumenta seu volume quando é solidificada a partir do estado líquido. O CO_2 diminui seu volume quando é solidificado a partir do estado líquido. Podemos dizer sobre os pontos de fusão dessas substâncias que:

- a) os pontos de fusão de ambas aumentam com o aumento de pressão.
- b) o ponto de fusão da água aumenta enquanto o do CO_2 diminui com o aumento da pressão.
- c) o ponto de fusão da água diminui enquanto o do CO_2 aumenta com o aumento da pressão
- d) os pontos de fusão de ambas permanecem constantes com a pressão.

Exemplo 8

A água aumenta seu volume quando é solidificada a partir do estado líquido. O CO_2 diminui seu volume quando é solidificado a partir do estado líquido. Podemos dizer sobre os pontos de fusão dessas substâncias que:

- a) os pontos de fusão de ambas aumentam com o aumento de pressão.
- b) o ponto de fusão da água aumenta enquanto o do CO_2 diminui com o aumento da pressão.
- c) o ponto de fusão da água diminui enquanto o do CO_2 aumenta com o aumento da pressão
- d) os pontos de fusão de ambas permanecem constantes com a pressão.

Exemplo 9

Considerando as proposições relativas à fusão, diga se são verdadeiras ou falsas e justifique.

I. A temperatura em que se dá a fusão depende exclusivamente da natureza da substância e da pressão.

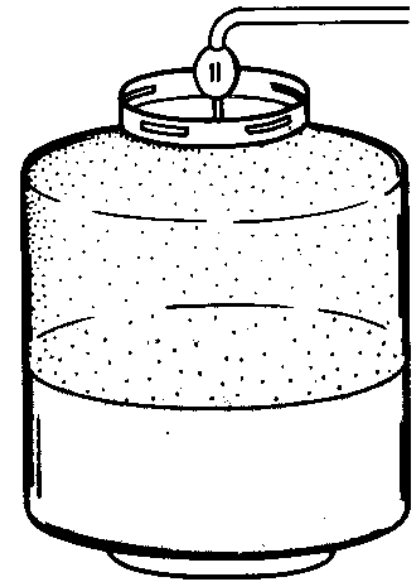
II. Enquanto se processa a fusão, a temperatura do sistema se mantém constante, quaisquer que sejam as demais condições.

III. Para a maioria das substâncias, a fusão se dá com aumento de volume.

Exemplo 10

Dentro de um bujão de gás de cozinha, o que existe realmente é:

- a) gás
- b) liquido na presença do seu gás
- c) vapor
- d) liquido na presença de seu vapor
- e) liquido



Exemplo 11

O ponto triplo do dióxido de carbono (CO_2) corresponde à temperatura de -57°C e à pressão de 5,2 atm.

a) Se a temperatura do CO_2 for menor que -57°C , em qual estado físico ele certamente não se encontra?

b) Qual é o estado físico do CO_2 quando sua temperatura for maior que -57°C e sua pressão menor que 5,2 atm?

Exemplo 12

O suor, ao se evaporar, retira calor do corpo. Esse fato é um processo para manter constante a temperatura do nosso organismo. A concentração de vapor d'água na atmosfera, que caracteriza a umidade do ar, tem influência na evaporação, responda:

- a) Por que o desconforto é maior em localidades de clima quente e úmido quando comparadas com as de clima quente e seco?
- b) Por que o uso de ventilador diminui o desconforto causado nas regiões quentes e úmidas?

Exemplo 13

A principal função dos aparelhos de ar refrigerado é diminuir a umidade do ar no ambiente (você já reparou como pinga água desses aparelhos, pelo lado de fora do local que eles refrigeram?). Isso faz com que, quase sempre, a diferença de temperatura entre duas salas, uma refrigerada e outra não, seja bem menor do que aquela que nosso corpo parece sugerir. Você pode explicar?

Exemplo 14

Quando se patina no gelo, desliza-se facilmente sobre a pista. Isso acontece porque o gelo, imediatamente abaixo da lâmina dos patins, se funde, mesmo estando abaixo de 0°C .